

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais - PPGEM

Avaliação de Poli (cloreto de vinila) livre de estabilizantes térmicos à base de chumbo.

Emerson Adriano Guarda

Dissertação para obtenção do título
Mestre em Engenharia

Porto Alegre
2002

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais - PPGEM

Avaliação de Poli (cloreto de vinila) livre de estabilizantes térmicos à base de chumbo.

Emerson Adriano Guarda
Químico Industrial

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre
2002

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Profa. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Roni Fábio Dalla Costa
ULBRA/Engenharia de Plásticos

Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa
UFRGS/IQ

Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo
UFRGS/EQ

Prof. Dr. Jair Carlos Koppe
Coordenador do PPGEM

À Patrícia e Rafaela.

À meus pais.

AGRADECIMENTOS

A todos aqueles que acreditaram na minha capacidade e de alguma forma contribuíram para o término deste trabalho, muito obrigado.

A Doutora Maria Madalena de Camargo Forte, do Laboratório de Materiais Poliméricos – LAPOL – UFRGS, pela confiança e orientação, sem os quais este trabalho não se realizaria, o meu profundo agradecimento.

Aos órgãos públicos de financiamento, em especial a Capes, que deram apoio financeiro a este trabalho e a este estudante.

A UFRGS e ao PPGEM que propiciam as condições de trabalho e ensino de alta qualidade.

Aos sinceros amigos do LAPOL pelo companheirismo, respeito e colaboração neste trabalho, em especial aos colegas Rigon, Giovane, Miguel, Vinícius e Franco.

Ao Doutor Álvaro Meneguzzi pelo apoio e ajuda na confecção desta dissertação.

Aos Doutores Ricardo Baumhardt Neto e Ronilson Barbosa por permitir os ensaios de reometria de torque em seu laboratório no Instituto de Química da UFRGS.

A minha esposa Patrícia pela colaboração, compreensão e apoio em todos os momentos deste período.

Aos meus pais e aos meus tios Gelson e Larissa sem os quais a concretização deste sonho não seria possível.

A todos MUITO OBRIGADO!

SUMÁRIO

SUMÁRIO	I
ÍNDICE DE FIGURAS	III
ÍNDICE DE ESQUEMAS	V
ÍNDICE DE TABELAS	VI
RESUMO	VII
ABSTRACT	VIII
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVO	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 Processos de Obtenção do PVC	5
3.2 Tipos e aplicações do PVC	5
3.3 Microestrutura do PVC	6
3.4 Mecanismos de Degradação	8
3.5 Aditivação do PVC	15
3.5.1 Estabilizantes	16
3.5.2 Plastificantes	16
3.5.3 Lubrificantes	17
3.5.4 Auxiliares de Processamento	17
3.5.5 Modificadores de Impacto	17
3.5.6 Cargas.....	18
3.5.7 Pigmentos	18
3.5.8 Agentes de Expansão	18
3.5.9 Retardadores de Chama e Supressores de Fumaça	18
3.6 Estabilizantes Térmicos	19
3.6.1 Estabilizantes Organometálicos de Estanho	20
3.6.2 Estabilizantes Organometálicos de Antimônio	23
3.6.3 Misturas de estabilizantes metálicos	23
3.6.4 Outros compostos Orgânicos	29
3.6.5 Estabilizantes à base de Chumbo	29
3.6.6 Novos Estabilizantes para o PVC.....	32

3.7	Análise da Degradação do PVC	33
3.7.1	Análise Termogravimétrica (TGA)	34
3.7.2	Reometria de Torque.....	34
3.7.3	Espectroscopia de Infra-Vermelho (FT-IR).....	35
3.7.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	35
3.7.5	Outras Técnicas de Análise Aplicadas ao PVC.....	35
4	MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1	Matérias Primas e Formulações	36
4.2	Análise Termogravimétrica (TGA)	38
4.3	Infra vermelho (FT-IR).....	38
4.4	Reometria de Torque	38
4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	39
4.6	Reometria Capilar	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1	Avaliação da estabilidade térmica dos compostos de PVC.....	40
5.2	Comportamento reológico dos compostos de PVC	50
5.3	Análise Morfológica dos Compostos de PVC	58
6	CONCLUSÕES	65
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Consumo de PVC, em milhares de toneladas, nos principais mercados.	1
Figura 2: Principais aplicações do PVC.	2
Figura 3: Estrutura do estabilizante térmico maleato de dioctilestanho.....	21
Figura 4: Estrutura do estabilizante bis(2-mercaptoetil oleato) de dibutilestanho.....	22
Figura 5: Estrutura do estabilizante tris(isooctil mercaptoacetato) de antimônio.....	23
Figura 6: Estruturas formadas entre os estabilizantes e o cloro lábil.	26
Figura 7: Estrutura de alguns compostos orgânicos utilizados como auxiliares na estabilização do PVC.	29
Figura 8: Termograma da resina de PVC, mostrando as temperaturas e perdas da massa utilizadas na análise.	42
Figura 9: Avaliação da estabilidade térmica dos compostos de PVC a 195°C.....	47
Figura 10: Espectro de FT-IR do composto I (Pb) antes e após a degradação a 195°C por 60 minutos no TGA.	49
Figura 11: Espectro de FT-IR do composto III 2,0% (Ca-Zn tipo 1) antes e após a degradação a 195°C por 60 minutos no TGA.	49
Figura 12: Espectro de FT-IR do composto III com 4,2% (Ca-Zn tipo 1) antes e após a degradação a 195°C por 60 minutos no TGA.	50
Figura 13: Curvas de reometria de torque dos compostos I e II com estabilizante de Pb.....	51
Figura 14: Curvas de reometria de torque dos compostos: (a) V (Ca-Zn/Pb); (b) III 2,0%, (c) III 4,2%, (Ca-Zn tipo 1); (d) VI 2,0, (e) VI 4,2% (Ca-Zn tipo 2).	52
Figura 15: Curvas de reometria de torque dos compostos IV com 2,0% e 4,2% de estabilizante de Ba-Cd.	53
Figura 16: Curvas de Viscosidade dos compostos de PVC: (a) I, (b) II (Pb) e (c) V (mistura Ca-Zn/Pb).....	56
Figura 17: Curvas de Viscosidade dos compostos de PVC: (a) III 2,0%, (b) III 4,2% (Ca-Zn tipo 1); (c) IV 2,0% , (d) IV 4,2% (Ba-Cd); (e) VI 2,0%, (f) VI 4,2% (Ca-Zn tipo 2).	57

Figura 18: Fotomicrografias dos compostos de PVC: (a) resina pura, (b) comp. I (Pb), (c) comp. I após 60 min. a 195°C, (d) comp. II (Pb), (e) comp. II após 60 min. a 195°C.	59
Figura 19: Fotomicrografias dos compostos: (a) III 2,0% (Ca-Zn tipo 1), (b) III 2,0% após TGA, (c) III 4,2%, (d) III 4,2% após TGA.	60
Figura 20: Fotomicrografias dos compostos: (a) IV 2,0% (Ba-Cd)., (b) IV 2,0% após TGA, (c) IV 4,2%, (d) IV 4,2% após TGA	61
Figura 21: Fotomicrografias dos compostos: (a) V (Ca-Zn/Pb), (b) V após TGA; (c) VI 2,0% (Ca-Zn tipo1), (d) VI 2,0% após TGA, (e) VI 4,2%, (f) VI 4,2% após TGA.	62

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1: Defeito estrutural da cadeia de PVC originado de uma adição cabeça-cabeça ²	7
Esquema 2: Reação genérica da degradação do PVC	8
Esquema 3: Mecanismo radicalar para a degradação do PVC ⁷	9
Esquema 4: Mecanismo radicalar alternativo para a degradação do PVC ¹⁰	10
Esquema 5: Mecanismo de par iônico para a degradação do PVC ³⁴	11
Esquema 6: Mecanismo molecular não iônico para a degradação do PVC ³¹	12
Esquema 7: Degradação do PVC sob condições de cisalhamento e em presença de oxigênio ³³	13
Esquema 8: Mecanismo geral de ação de estabilizantes térmicos metálicos ⁴²	24
Esquema 9: Mecanismo de ação da mistura de estabilizantes de Cádmio e Bário em dois passos ³³	25
Esquema 10: Equilíbrio entre estrutura monomérica e interligada nos carboxilatos metálicos ⁴⁷	25
Esquema 11: Formação da estrutura interligada entre estabilizantes de cádmio e bário ⁴⁷	25

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Aplicações do PVC obtido por polimerização em massa e suspensão.	6
Tabela 2: Composição e forma física de alguns estabilizantes térmicos para PVC. .	28
Tabela 3: Principais tipos de estabilizantes térmicos à base de chumbo.	32
Tabela 4: Formulações relativas dos compostos de PVC avaliados.	37
Tabela 5: Temperaturas de decomposição e massa relativa ao 1º evento da degradação dos compostos de PVC com diferentes estabilizantes térmicos. ...	43
Tabela 6: Temperaturas nas quais ocorrem perdas de massa de 1, 5, 10, 30 e 50%.	45
Tabela 7: Ponto T e faixa de plasticidade ou trabalho dos compostos de.....	54
Tabela 8: Percentual mássico do elemento metálico do estabilizante térmico na superfície dos compostos de PVC.	63

RESUMO

Diferentes tipos de estabilizantes térmicos para PVC rígido foram avaliados comparativamente para determinação da sua eficácia. Estabilizantes à base de cálcio-zinco, bário-cádmio, e cálcio-zinco-chumbo foram testados em comparação com estabilizantes de chumbo, já utilizados comercialmente, empregando-se técnicas de termogravimetria e reometria de torque, além de técnicas auxiliares de infra-vermelho, reometria capilar e microscopia eletrônica de varredura. Todas as técnicas se mostraram úteis na determinação da estabilidade térmica do PVC. Os estabilizantes térmicos à base de cálcio-zinco mostraram bom comportamento, mas nenhuma das formulações teve desempenho superior àquela contendo chumbo, mostrando a dificuldade da substituição deste metal como estabilizante térmico para o PVC rígido.

ABSTRACT

Different thermal stabilizers for rigid PVC had been evaluated comparatively for determination of its effectiveness. Stabilizers based on calcium-zinc, barium-cadmium, and calcium-zinc-lead had been compared with one based on lead, already used commercially. The PVC formulations were analysed by thermogravimetry, torque and capillary rheometry, infra-red spectroscopy and scanning electron microscopy. All the techniques were very useful in the PVC compounds thermal stability evaluation. None of the lead free PVC compounds had upper performance to that containing lead, showing the difficulty of the lead stabilizers substitution for rigid PVC.

1 INTRODUÇÃO

O Poli(cloreto de vinila), PVC, é um dos polímeros mais populares do mundo, e está entre os mais produzidos. Suas propriedades, preço e versatilidade fazem com que seja o segundo plástico de maior consumo mundial, em torno de 23 milhões de toneladas por ano. A Figura 1 mostra o consumo mundial de PVC no ano de 1997 em países de maior demanda¹.

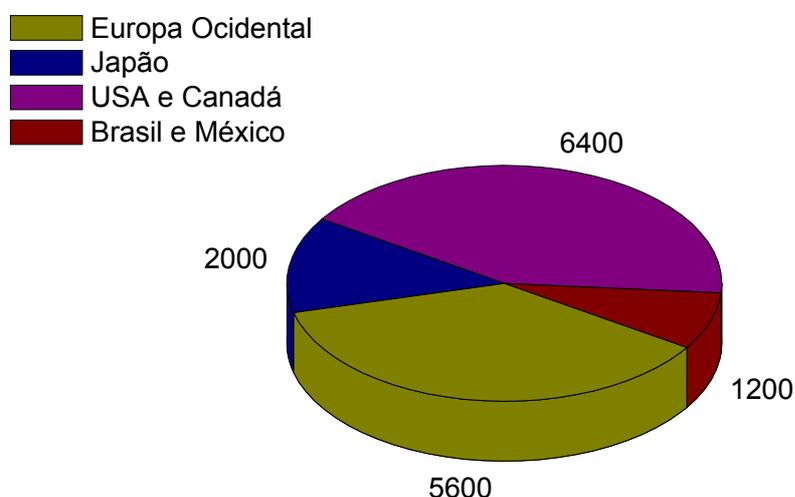


Figura 1: Consumo de PVC, em milhares de toneladas, nos principais mercados.

O polímero deve sua popularidade à sua versatilidade. O PVC é um polímero inerte, impermeável, isolante térmico, elétrico e acústico, não inflamável, queimando somente em presença de uma fonte de ignição. É compatível com muitos aditivos, que tornam o polímero facilmente processável, por um variado número de técnicas sem que este degrade, obtendo-se produtos com uma variada gama de propriedades mecânicas. Os artigos obtidos podem ser rígidos ou flexíveis, transparentes ou não. Além disto, o PVC é uma das resinas de menor custo do mercado de plásticos.

Outra propriedade do PVC é sua longevidade. Dados Europeus de 2000¹ apontam que cerca de 65% do PVC é utilizado em aplicações de grande vida útil, entre 15 a 100 anos, como na construção civil na forma de tubos, janelas, portas, forros e divisórias. Outros 24% são utilizados como materiais de vida útil média,

entre 2 a 15 anos, em eletrodomésticos, peças de automóveis, mangueiras, etc. O restante, cerca de 12%, é utilizado em aplicações de curta duração, como garrafas, recipientes, filmes para embalagens, etc. Apenas metade desta percentagem (cerca de 6%) é utilizado como embalagens, razão pela qual o PVC se encontra em quantidades muito pequenas nos Resíduos Sólidos Urbanos (RSU). A Figura 2 mostra as principais aplicações do PVC a nível mundial¹.

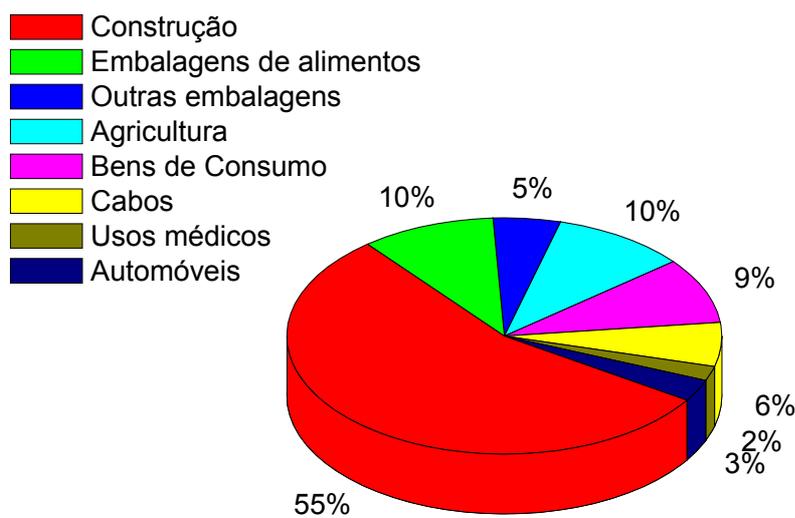


Figura 2: Principais aplicações do PVC.

Uma das principais dificuldades na utilização do PVC é sua instabilidade a altas temperaturas. Nas temperaturas de processamento usadas para o PVC, na faixa de 130 a 200°C, pode ocorrer degradação suficiente do material inviabilizando a utilização do produto. Isto torna essencial a utilização de estabilizantes térmicos que impeçam ou retardem esta degradação.

Diferentes tipos de estabilizantes térmicos são utilizados para o PVC, de acordo com a aplicação a que se propõe o material. Os principais estabilizantes utilizados são compostos orgânicos (estearatos, lauratos, ftalatos) ou sais (carbonatos, fosfitos, sulfatos) contendo íons metálicos como chumbo, zinco, cálcio, bário, cádmio e estanho. Normalmente estas substâncias são utilizadas em conjunto, apresentando um efeito sinérgico melhorando significativamente a estabilidade térmica do PVC.

Em PVC rígido, ou seja, sem plastificante, o principal estabilizante térmico utilizado é o que contém o metal chumbo. Sua toxicidade, porém, é significativa e a tendência é sua substituição por substâncias não tóxicas, o que já vem ocorrendo em alguns países europeus para alguns tipos de aplicações.

Devido ao grande interesse na substituição de estabilizantes térmicos contendo chumbo, neste trabalho foi feito um estudo comparativo entre compostos de PVC contendo diferentes estabilizantes térmicos comerciais. Esses foram avaliados quanto à capacidade de estabilização do PVC.

Este trabalho teve o apoio financeiro da empresa Medabil Tessengerlo S.A. produtora de perfis rígidos de PVC, com vistas à busca de novas tecnologias com estabilizantes livres de chumbo e preocupação ambiental.

2 OBJETIVO

O objetivo dessa dissertação foi avaliar o potencial de utilização de estabilizantes térmicos livres de chumbo, a fim de propor a substituição dos estabilizantes que contém chumbo, observando-se o comportamento dos compostos de PVC em condições semelhantes às aquelas do processamento industrial.

Neste trabalho foram avaliados vários tipos de estabilizantes térmicos livres de chumbo em formulações de PVC rígido, em comparação com estabilizantes exclusivamente à base de chumbo, todos já utilizados comercialmente. Dentre os estabilizantes, foram selecionados os com bário-cádmio, cálcio-zinco e uma mistura cálcio-zinco-chumbo.

Estes estabilizantes foram escolhidos, por um lado, por serem utilizados em formulações de PVC rígido, no interesse da fabricação de perfis rígidos, e por outro lado, para averiguar a possibilidade de substituição de um por outro em formulações comerciais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Processos de Obtenção do PVC

O PVC é um polímero obtido através da polimerização via radical livre em processos de polimerização em suspensão, massa e emulsão.

Aproximadamente 75% do PVC é produzido pelo processo de polimerização em suspensão. Gotas de cloreto de vinila líquido são dispersadas em água, usando-se um colóide protetor em um reator sob agitação. A polimerização ocorre dentro das gotas como resultado do uso de um iniciador solúvel em óleo. O produto tem forma de grãos porosos de diâmetro entre 100 e 150 μm .

Na tentativa de baixar o custo do processo por eliminação da água, foi desenvolvida a polimerização em massa, que corresponde a 10% da produção mundial. As aplicações para ambos os tipos de PVC produzidos é semelhante.

Outro método de produção é a polimerização por emulsão, onde o monômero é disperso em água sob forte agitação na presença de poderosos surfactantes. A polimerização é iniciada na fase aquosa com um iniciador hidrosolúvel. Aproximadamente 15% do PVC é produzido por este processo, e o produto obtido tem a forma de um látex, com partículas de PVC suspensas, com diâmetro entre 0,1 a 2,0 μm . Após secagem na forma de grandes aglomerados, estes são moídos e dispersos em solventes e plastificantes, formando os plastisols².

3.2 Tipos e aplicações do PVC

Uma grande variedade de tipos de resinas de PVC são encontradas no mercado. De acordo com o tipo de polimerização (massa , suspensão e emulsão) o

PVC terá uma utilização diferente. As aplicações do PVC produzido por massa e suspensão são as mesmas, mas diferem das do PVC produzido por emulsão.

A Tabela 1 mostra as áreas de aplicação do PVC produzido por massa e suspensão, além das técnicas de processamento utilizadas.

Tabela 1: Aplicações do PVC obtido por polimerização em massa e suspensão.

Técnica de Processamento	Aplicação	
	Rígido	Flexível
Injeção	Juntas hidráulicas e elétricos.	Solas de calçados
Calandragem	Placas, filmes, lâminas Laminados decorativos	Linhas de piscinas de natação
		Membranas impermeáveis Brinquedos
Extrusão	Perfis, pisos e divisórias	Mangueiras
	Perfis de janelas	Tubos
	Tubos hidráulicos	Filmes
	Conduítes	Cabos
	Puxadores	Correias
	Trilhos de cortinas Placas de espuma	

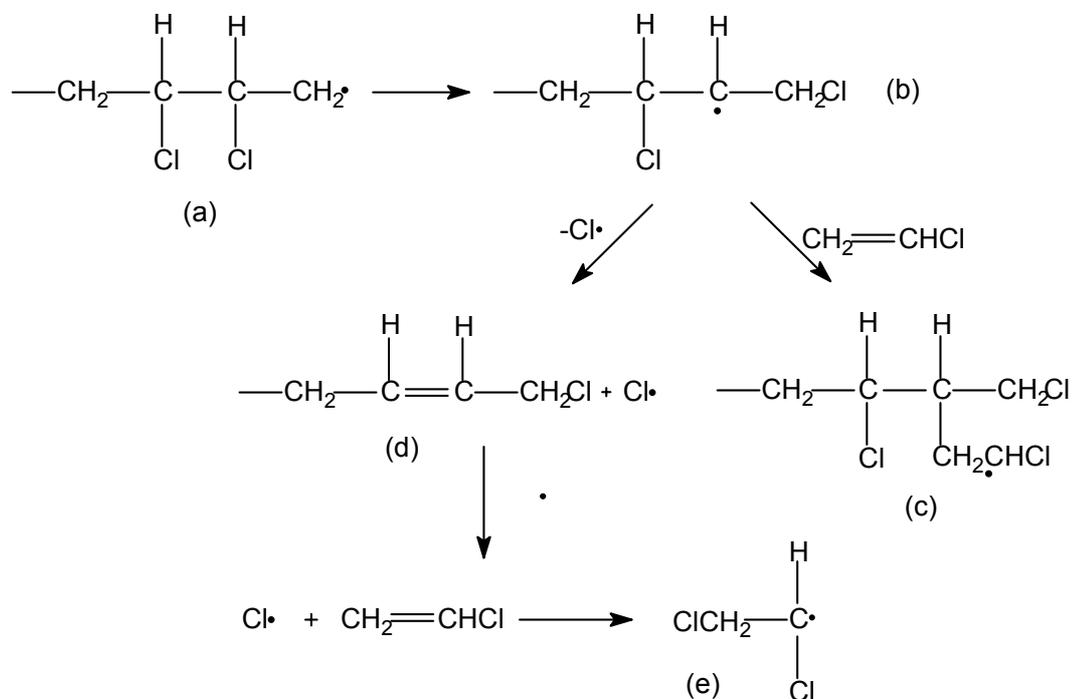
3.3 Microestrutura do PVC

A polimerização do cloreto de vinila pode resultar em macromoléculas com um variado número de formas isoméricas e defeitos estruturais resultantes do mecanismo de polimerização. As cadeias de PVC são compostas, em média, de 1000 unidades monoméricas de cloreto de vinileno (-CH₂—CHCl-), predominantemente ligadas cabeça-cauda.

Devido a rotação da ligação C-C da unidade monomérica terminal, segmentos da cadeia macromolecular podem assumir tanto configuração atática, isotática e ou sindiotática. Vários métodos espectroscópicos tem sido utilizados para estudo da isomeria do PVC³. Tem-se verificado que a diminuição da temperatura de polimerização aumenta a sindiotaticidade da cadeia^{4,5}.

Além da cadeia assumir diferentes configurações, podem ocorrer defeitos nesta, ou a adição de impurezas, que afetarão diretamente o comportamento do PVC no seu processamento, a cor e a estabilidade térmica do polímero, bem como, as propriedades mecânicas do produto acabado. Esses defeitos variam conforme as diferentes condições de preparação do PVC⁶. O Esquema 1 mostra a ramificação da cadeia do PVC, o principal defeito estrutural que pode ocorrer na cadeia em crescimento, durante a polimerização. Esse defeito origina-se de uma adição cabeça-cabeça do monômero (estruturas a e b), que pode levar à formação da ramificação (estrutura c), à terminação da cadeia com grupos funcionais (estrutura d) e à iniciação de uma nova cadeia pelo cloro radical(estrutura e).

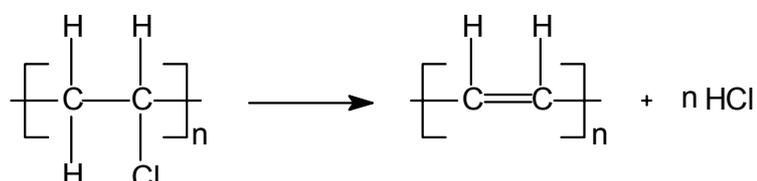
O íon cloreto, por ser muito ativo, pode também reagir com a cadeia e formar outras ramificações ou insaturações, pelo ataque ao hidrogênio metilênico, formando ácido clorídrico (HCl), responsável pela degradação térmica do PVC.



Esquema 1: Defeito estrutural da cadeia de PVC originado de uma adição cabeça-cabeça².

3.4 Mecanismos de Degradação

Sabe-se que nas temperaturas de processamento usadas para o PVC, na faixa de 130°C (PVC plastificado) a 200°C (PVC rígido), pode ocorrer degradação suficiente do material inviabilizando a utilização do produto. Na reação de degradação ocorre a liberação de HCl, que catalisa a eliminação de cloros adjacentes, formando mais HCl, numa reação chamada “unzipping”. A reação de degradação genérica é representada no Esquema 2.

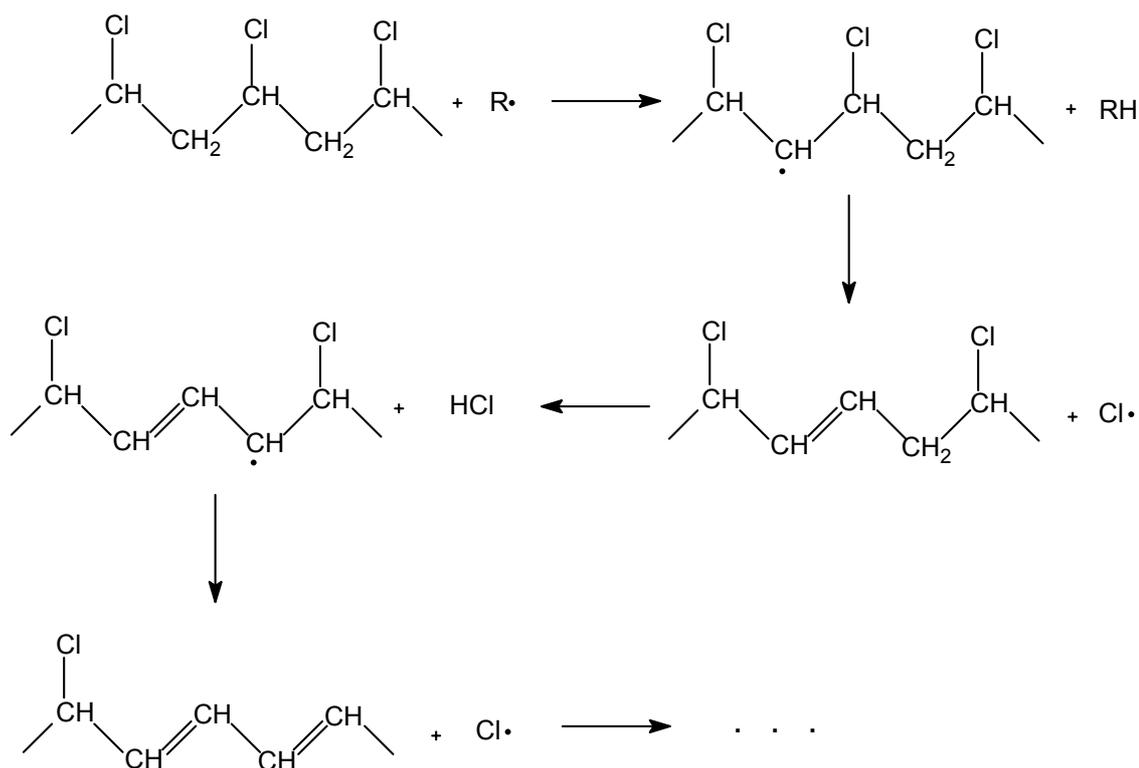


Esquema 2: Reação genérica da degradação do PVC.

O mecanismo pelo qual ocorre a degradação do PVC, e as etapas até que o HCl seja eliminado, não estão ainda totalmente esclarecidos. Mecanismos via radical livre, iônico e molecular são propostos com base em diferentes observações experimentais.

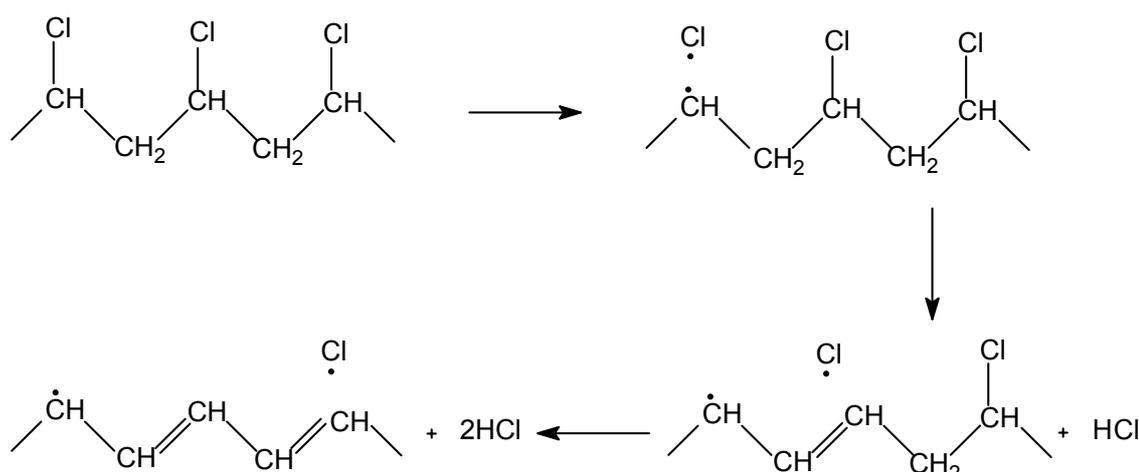
Dois tipos de mecanismos via radical livre são propostos. Em um primeiro caso um radical é formado de um resíduo catalítico ou de um ataque oxidativo ao hidrogênio metilênico. Este macroradical elimina um cloreto lábil para formar uma dupla ligação. O átomo de cloro livre abstrai outro hidrogênio de um grupo metilênico adjacente gerando um novo radical continuando a reação^{7,8} como mostrado esquematicamente no Esquema 3.

Neste mecanismo espera-se que o átomo de cloro não seja seletivo, podendo reagir com qualquer hidrogênio da cadeia, o que não ocorre. Análises em compostos modelo⁹ indicam que o hidrogênio alílico tem reatividade menor que o hidrogênio do carbono secundário, ocorrendo a abstração deste pelo átomo de cloro ao longo da cadeia polimérica.

Esquema 3: Mecanismo radicalar para a degradação do PVC⁷.

A seletividade do átomo de cloro, representa uma dificuldade em se propor o mecanismo via radical livre. Esta dificuldade é diminuída se o mecanismo iniciado por cisão da ligação C-Cl e a propagação por abstração do hidrogênio do carbono adjacente ocorrerem simultaneamente, com formação de um outro átomo de cloro livre e outro macro-radical^{10,11} (Esquema 4). O processo intramolecular pode ser interrompido pela abstração de um átomo de cloro ou hidrogênio de outra cadeia de PVC, formando outro radical (transferência de cadeia), ou a reação do macro-radical com outro macro-radical (ramificação da cadeia)^{6,7,12,13}.

Uma série de observações experimentais confirmam este mecanismo, como por exemplo a confirmação destes radicais por espectroscopia ESR^{14,15,16,17}, entretanto estes só são detectados a temperaturas relativamente altas, acima de 200°C.



Esquema 4: Mecanismo radicalar alternativo para a degradação do PVC¹⁰.

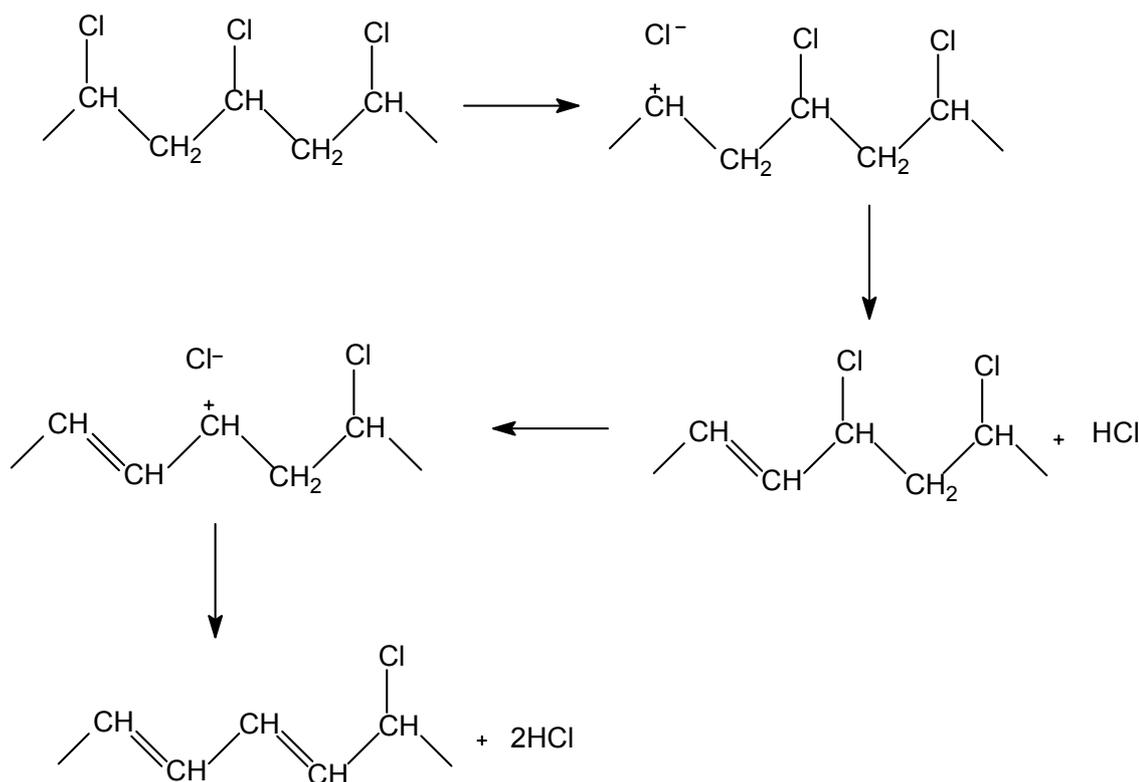
Um mecanismo de formação de par iônico tem sido considerado para o passo inicial da reação de degradação do PVC, onde há uma ionização do cloro seguida de uma rápida eliminação de hidrogênio, conforme mostrado no Esquema 5.

Uma evidência deste mecanismo é o aumento da taxa de degradação em solução com o aumento da polaridade do solvente, que estabiliza o carbocátion e o íon cloreto¹⁸. Este aumento, porém, é muito pequeno, podendo ser explicado através da formação de um estado de transição polar. Cloretos alílicos ou terciários ionizam-se somente em solventes muito polares como etanol e água, e não se conhecem reações monomoleculares em solventes de baixa polaridade como cloroalcanos^{19,20}.

Ácidos de Lewis^{21,22,23,24}, ácidos orgânicos e minerais, fenóis^{25,26}, assim como bases orgânicas ou inorgânicas^{27,28} aumentam a taxa de dehidrocloração do PVC pela ionização do cloreto. Esta ionização ocorre por formação de um complexo ou por substituição nucleofílica bimolecular. Contudo, as substâncias citadas acima podem influenciar uma mudança no mecanismo.

O mecanismo iônico não possibilita uma explicação satisfatória quanto ao comprimento da sequência poliênica conjugada, formada na degradação do PVC. A ressonância de estabilização das sequências poliênicas e/ou cátions alílicos, devido a um aumento do número de ligações duplas é um fator limitante para os cálculos de orbitais moleculares^{7,25,30}. Estes mostram que o aumento na energia de conjugação da adição de cada nova ligação dupla não é condizente com o aumento no tamanho

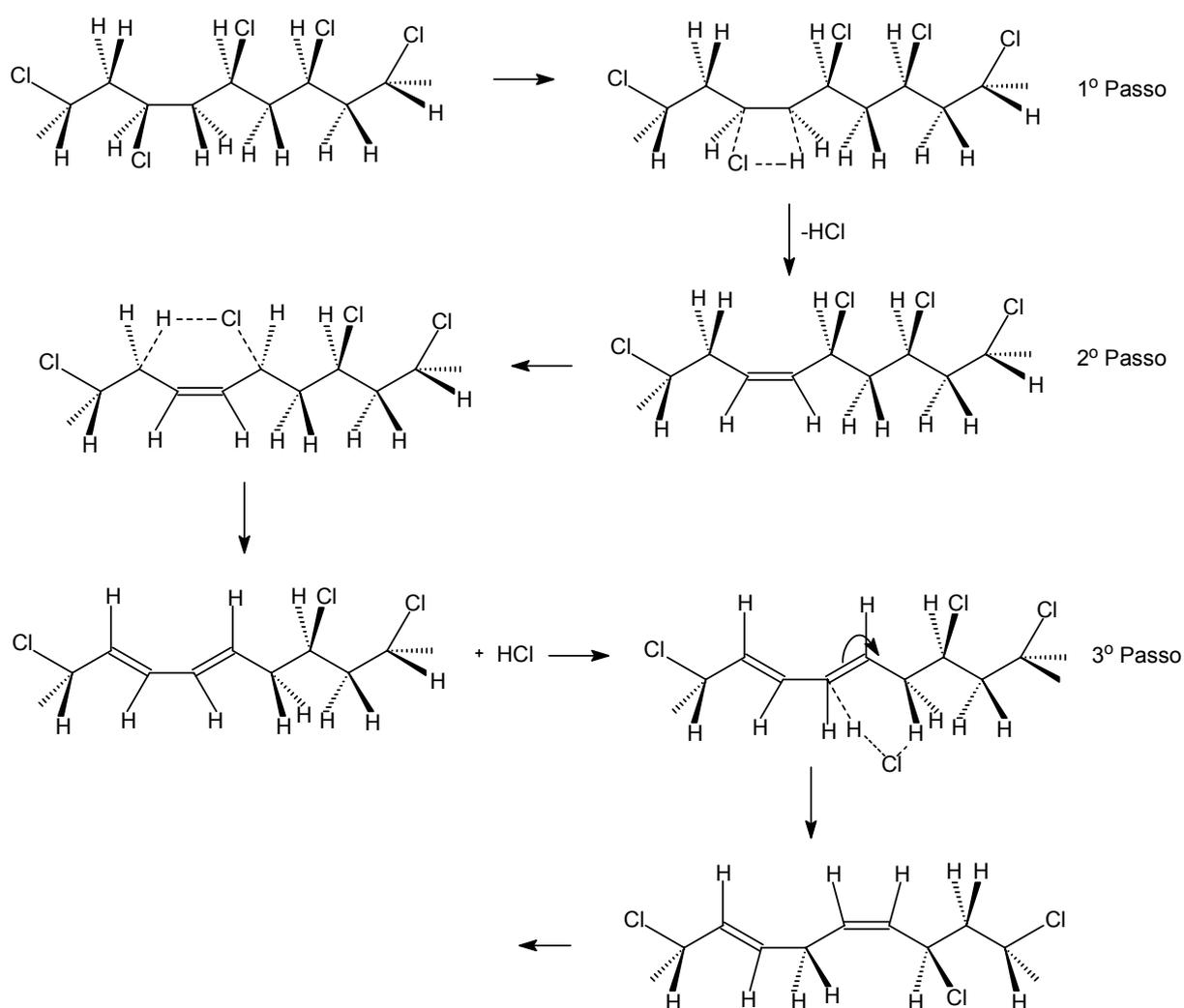
da seqüência poliênica. Conseqüentemente o tamanho da seqüência poliênica não é limitado por este mecanismo²⁹. Outro limitante deste mecanismo é a migração do ânion cloreto em direção ao centro da cadeia, onde a maioria das cargas positivas está localizada, dificultando a abstração dos prótons pelo ânions cloretos. Contudo isto não evidencia a formação de ânions cloretos livres.



Esquema 5: Mecanismo de par iônico para a degradação do PVC³⁴.

A terminação da seqüência poliênica pode envolver reações laterais, como alquilações de Friedel-Crafts³⁰, ciclizações intra e intermoleculares Diels-Alder e outras. Não há provas experimentais de que cada polieno conjugado termina com uma estrutura cíclica como esperado num processo intramolecular. Além do que, a taxa de dehidrocloração não diminui como esperado para um processo de terminação bimolecular. Assim as reações de terminação propostas para racionalizar as limitações das seqüências poliênicas, no mecanismo iônico não são suportadas ou são contraditas pelos fatos.

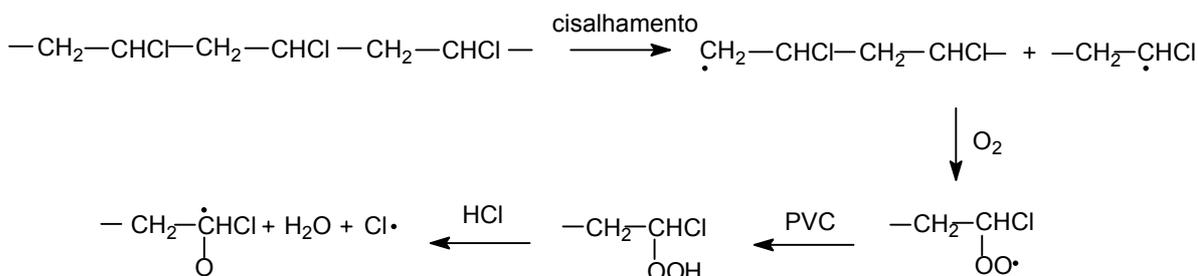
Outro mecanismo proposto³¹ para a degradação do PVC é o mecanismo molecular não iônico, mostrado no Esquema 6. Num primeiro passo há a formação de uma ligação dupla, ou via radical livre ou por eliminação 1,2 de HCl. Em um segundo passo uma molécula de HCl é eliminada do cloreto de cis- γ -alquila-alila, através de um estado de transição onde aparece um intermediário de seis centros gerando um dieno ou polieno conjugado. Em um terceiro passo, ocorre o rearranjo do próton catalisado pelo HCl, gerando um novo cloreto de cis- γ -alquila-alila a partir do polieno. O segundo e o terceiro passos podem continuar ao longo da cadeia polimérica que possui conformação sindiotática ou defeitos estruturais.



Esquema 6: Mecanismo molecular não iônico para a degradação do PVC³¹.

Uma analogia com os cloroalcenos é o mais importante suporte a este mecanismo. O parâmetro de ativação para a iniciação da degradação do PVC é correlacionado com o parâmetro para a eliminação de cloroalcenos secundários em fase gasosa³². Isto sugere que ambos os processos podem ter o mesmo mecanismo: uma eliminação 1,2 de HCl de uma conformação synperiplanar envolvendo um estado de transição de quatro centros. Similarmente pode ocorrer um mecanismo de eliminação 1,4 do HCl a partir de um cloreto de cis- γ -alquila-alila, através de um estado de transição de seis átomos. Este mecanismo também explica o papel do HCl na degradação do PVC. O HCl catalisa o rearranjo 1,3 do próton para gerar um cloreto de cis- γ -alquila-alila a partir de um sistema de duplas ligações conjugadas. Este cloreto de cis- γ -alquila-alila libera HCl muito rapidamente.

Em condições de processamento, outros fatores como cisalhamento e presença de oxigênio podem alterar o mecanismo de degradação do PVC. Sob estas condições ocorre uma competição entre a eliminação de HCl, com a formação de duplas ligações e a formação de peróxidos, devida à presença de oxigênio (Esquema 7). O HCl, presente nestas condições, induz a quebra dos hidroperóxidos e a formação de novos macrorradicais, aumentando a taxa de degradação³³.



Esquema 7: Degradação do PVC sob condições de cisalhamento e em presença de oxigênio³³.

Os mecanismos de reações de degradação para o PVC são uma seqüência de reações. Muito raramente se conhecem todos os aspectos do processo. Todos os mecanismos de reações descritos, e outros possíveis, são representados como hipóteses, mas não permitem uma explicação razoável para

todos os fatos experimentais observados na degradação do PVC. Muitos autores consideram uma parte das evidências experimentais e desconsideram outras que não validam seus mecanismos. Sabe-se que a degradação do PVC ocorre por vários processos complexos que dependem das condições do experimento. As seguintes observações já foram detectadas ou verificadas durante a degradação do PVC³⁴:

-A degradação do PVC envolve a dehidrocloração, ou seja a perda de hidrogênio e cloro, que gera ligações duplas isoladas e seqüências poliênicas contendo de 2 a 30 ligações duplas;

-As seqüências poliênicas são formadas em um processo paralelo nas várias cadeias, todas as seqüências são formadas em um mesmo momento de degradação. O aumento do número de ligações duplas é linear com o tempo em cada cadeia;

-As seqüências de ligações duplas não serão longas se o HCl é removido do sistema, porém em altas concentrações de HCl o aumento do comprimento das seqüências poliênicas é possível;

-A reação de eliminação do HCl ocorre através de um mecanismo onde há iniciação, propagação e terminação;

-Irregularidades estruturais na cadeia, como cloros alílicos ou cetoalílicos, aumentam a taxa de degradação no início do processo. Após a eliminação dos defeitos a degradação cai a uma taxa constante;

-Nem todos os cloros alílicos já existentes ou formados no processo de degradação aceleram este processo;

-O HCl formado na degradação aumenta a taxa de degradação e o número de duplas ligações das seqüências poliênicas;

-Ácidos de Lewis, presentes como impurezas e/ou formados pela reação de aditivos com o HCl catalisam a degradação e geram seqüências poliênicas muito longas;

-Radicais formados por impurezas do PVC aceleram a degradação;

-Em temperaturas relativamente baixas, benzeno pode ser formado em pequenas quantidades, como produto secundário. Anéis aromáticos são identificados no PVC degradado³⁵;

-Também a baixas temperaturas ligações cruzadas entre as cadeias podem ser formadas, tornando-se muito numerosas em temperaturas mais altas.

A degradação do PVC é um processo complexo, muito específico deste polímero, devido a existência de uma série de grupos alternados de CHCl e CH₂ na cadeia polimérica, podendo dar múltiplas eliminações consecutivas. Porém a existência de seqüências de 1 a 30 duplas ligações não pode ser explicada por eliminações simples consecutivas. Esta aparente contradição tem sido explicada da seguinte forma^{36,37}: a primeira eliminação originada de monômeros terminais da cadeia ou irregularidades estruturais, geram uma ligação dupla estável e/ou um intermediário ativo. O intermediário ativo gera uma seqüência de duas ligações duplas conjugadas estáveis e de um novo intermediário ativo. O segundo intermediário ativo continua o processo dando origem às seqüência poliênicas. A concentração de cada intermediário cai em relação ao anterior. As constantes de formação destas seqüências de reações (iniciação, propagação e interrupção) podem ser calculadas, assim como a dependência do tempo para o aumento da seqüência de ligações duplas, evolução de HCl e a formação de benzeno também podem ser simuladas^{36,37}.

3.5 Aditivação do PVC

O PVC contém, em sua composição, um certo número de aditivos que aumentam a sua performance e melhoram suas características de processamento e custo. A escolha dos aditivos é feita de acordo com a função ao qual se destinará o composto e o custo. Qualidade, disponibilidade dos aditivos e regulações da lei, também devem ser levadas em conta.

Os principais aditivos utilizados para o PVC são:

- Estabilizantes;
- Plastificantes;
- Lubrificantes (internos e externos);
- Auxiliares de processamento;
- Modificadores de impacto;
- Cargas;
- Pigmentos;

- Agentes de expansão;
- Retardadores de chama e supressores de fumaça;

3.5.1 Estabilizantes

Os estabilizantes são incorporados à resina de PVC com a finalidade de evitar ou retardar a degradação do polímero, durante seu processamento ou utilização do produto final. Existem antioxidantes, absorvedores de radiação ultravioleta, mas o principal estabilizante utilizado para o PVC é o estabilizante térmico.

Os estabilizantes térmicos são essenciais em polímeros processados em temperaturas elevadas, principalmente o PVC, bastante suscetível à degradação.

3.5.2 Plastificantes

Os plastificantes são aditivos que adicionados ao PVC reduzem as forças intermoleculares próprias das cadeias poliméricas, diminuindo sua temperatura de transição vítrea, modificando assim, as características do produto final e as condições de processamento. O PVC sem plastificante é rígido, duro, e de difícil processamento, enquanto o PVC com plastificante é mole, flexível e de fácil processamento.

A principal classe de plastificantes é a dos ftalatos (ftalato de dioctila). O comprimento e as ramificações da cadeia destes plastificantes influencia nas propriedades do composto e do produto final. Os plastificantes são classificados como primários, de alta compatibilidade com o PVC, e secundários, de menor compatibilidade, e geralmente utilizados em conjunto com os primários. Os ftalatos são o principal exemplo de plastificantes primários, e os ésteres aromáticos são exemplos de plastificantes secundários.

3.5.3 Lubrificantes

São aditivos utilizados para melhorar o processamento do PVC, evitando sua aderência nas diversas partes do equipamento. Reduzem as forças de cisalhamento sobre o material, enquanto este é processado.

Normalmente são classificados como externos e internos. Os lubrificantes externos evitam o atrito entre o material e a superfície do equipamento quando este é processado. Os lubrificantes internos atuam na estrutura do material aumentando o deslizamento entre as cadeias do polímero, diminuindo sua viscosidade e melhorando seu fluxo.

Estearatos metálicos em geral são utilizados como lubrificantes para o PVC, com a vantagem de atuarem também como estabilizantes térmicos. Além destes, ceras também são utilizadas.

3.5.4 Auxiliares de Processamento

São aditivos utilizados com a finalidade de melhorar as características de processamento do PVC. São polímeros amorfos como polímeros acrílicos e copolímero estireno-acrilonitrila que modificam a viscosidade do fundido. Auxiliares de processamento promovem um colapso mais rápido dos grão de PVC nos estágios de fusão³⁸, melhorando sua processabilidade.

3.5.5 Modificadores de Impacto

Aumentam a resistência mecânica do PVC em algumas aplicações onde alta resistência ao impacto é requerida. Para isto utilizam-se modificadores de impacto que são materiais borrachosos e formam uma fase dispersa quando misturados com o PVC. Para este fim utilizam-se copolímeros metil metacrilato-butadieno-estireno (MBS) ou acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), borrachas acrílicas, polietileno clorado e vinil acetato de etileno (EVA).

3.5.6 Cargas

São utilizadas com a finalidade de reduzir o custo das formulações, mas em muitos casos servem como material de reforço, melhorando as propriedades do produto acabado. Um exemplo é o carbonato de cálcio que aumenta a resistência ao impacto³⁹ do PVC.

As principais cargas utilizadas no PVC são o carbonato de cálcio, talco e fibra de vidro. Em PVC rígido são utilizadas menores quantidades de cargas que no PVC com plastificante.

3.5.7 Pigmentos

Dão cor aos compostos de PVC. Deve-se considerar a interação entre o pigmento e os outros aditivos utilizados nas formulações. O principal pigmento utilizado nas formulações do PVC é o dióxido de titânio de coloração branca.

3.5.8 Agentes de Expansão

São utilizados em todos os tipos de formulações de PVC para gerar espumas. Geralmente são utilizados azo compostos ou bicarbonato de sódio.

3.5.9 Retardadores de Chama e Supressores de Fumaça

Utilizados em formulações de PVC flexível. As substâncias utilizadas para este fim são óxido de antimônio, alumina trihidratada, borato de zinco ou parafinas cloradas.

3.6 Estabilizantes Térmicos

Um estabilizante térmico efetivo para PVC deve inibir a degradação, interferindo em uma das etapas de reação dos mecanismos discutidos no item 3.4. O estabilizante deve reagir com o HCl liberado impedindo que este catalise a reação de degradação, ou agir no sítio reativo transferindo ou convertendo o cloro lábil a um estado inerte onde este cloro seja menos facilmente removido por efeito de calor, luz, cisalhamento, etc. Devido a isto o estabilizante deve ter habilidade para coordenar-se rapidamente com a ligação polar carbono-cloro e ter alta mobilidade. Isto implica em que o mesmo seja uma molécula polar-apolar. A maioria dos estabilizantes tem esta característica. Um exemplo típico é um alquil carboxilato de cadeia média (8 a 18 carbonos) tendo como cátion um metal, o qual é hábil suficiente para se coordenar com a ligação C-Cl através de seus orbitais e deslocar o cloro lábil. Ele pode ainda se coordenar com um carboxilato de um segundo metal mais ativo que recebe o cloro, formando um cloreto metálico com pouco ou nenhum caráter ácido.

Os requisitos de reatividade, compatibilidade e mobilidade são essenciais para que uma substância seja um estabilizante. Além disto este não pode sofrer com o efeito da temperatura utilizada no processamento e deve ser, no mínimo, mais estável que o polímero. A sua eficácia não deve ser diminuída por outros compostos da mistura ou quando em contato com traços de impurezas, como água. Não pode evaporar ou migrar para outros materiais da mistura. Além disto não deve ter custo exagerado, ser de natureza tóxica, ou comprometer as outras propriedades do material.

Alguns estabilizantes são, também, lubrificantes e com isto, deve ser levado em conta seu uso, pois baixa a viscosidade do PVC e altera as propriedades mecânicas do produto final. Além das propriedades reológicas e mecânicas, a escolha do estabilizante tem grande influência nas propriedades ópticas, elétricas, toxicológicas, assim como em sua resistência à radiação e ataques químicos.

A formulação do composto de PVC influencia na estabilidade térmica do polímero, e conseqüentemente na eficácia do estabilizante térmico utilizado. Um exemplo é o aumento do conteúdo de plastificante, que beneficia a estabilidade

térmica dinâmica, pela diminuição da viscosidade e aumenta a estabilidade estática do composto se o plastificante é não volátil e inerte. O aumento do conteúdo de carga, mantendo-se outros fatores constantes, tende a aumentar a viscosidade do material aumentando a demanda de estabilizante. Altas quantidades de carga formam uma barreira à mobilidade do estabilizante. A estabilidade também é fortemente influenciada pela escolha do lubrificante. Lubrificantes externos melhoram dramaticamente o processamento e os lubrificantes internos aumentam a mobilidade dos segmentos da cadeia; ambos os efeitos aumentam a estabilidade dinâmica. Os estabilizantes podem atuar como lubrificantes internos, e lubrificantes internos podem agir como estabilizantes secundários. Por exemplo, a combinação de estearato de cálcio em compostos de PVC rígido estabilizado com compostos de estanho.

Para a escolha do estabilizante é necessário que sejam especificadas as propriedades desejáveis na aplicação do composto de PVC. Pode-se considerar, também que certas propriedades menos importantes podem ser sacrificadas em maior ou menor extensão maximizando os atributos essenciais para o composto. Para a escolha do tipo de estabilizante de acordo com o tipo de aplicação do composto de PVC, é necessário um prévio conhecimento da aplicabilidade de cada tipo de estabilizante térmico.

3.6.1 Estabilizantes Organometálicos de Estanho

É conhecido que compostos contendo ligações metal-carbono podem ser altamente compatíveis com polímeros polares. Porém, muitos compostos organometálicos têm desvantagens significativas, como, alta toxidez, tendência a reagir violentamente com ar ou água, ou alta reatividade com substratos polares. A exceção é encontrada no caso dos derivados de alquil-estanho. Nestes casos o estanho tem estado de oxidação +4, e está ligado covalentemente a dois grupos alquila e a dois grupos capazes de deslocar os cloros lábeis, tornando-se um estabilizante térmico muito efetivo para o PVC⁴⁰.

A fórmula geral destes compostos é R_2SnX_2 . Devido ao estanho não ser fortemente eletropositivo, os estabilizantes de estanho não são fortemente polares e

geralmente não são lubrificantes efetivos. Esses podem ser combinados com outros estabilizantes (estearato de cálcio) funcionando como estabilizantes secundários.

Na primeira geração de estabilizantes de estanho o grupo alquila “R” era o n-butila. Atualmente os estabilizantes a base de estanho podem ter como “R” n-butila, n-octila, metil ou grupos esteres acrílicos. Todos têm alta compatibilidade com o PVC. A natureza do grupo alquila altera algumas propriedades dos estabilizantes à base de estanho. O comprimento do grupo “R” limita sua extração pela água e também altera a volatilidade do composto alquil-estanho. Ao contrário, a diminuição do seu comprimento, aumenta a volatilidade. Na prática este efeito pode ser compensado pela escolha apropriada dos grupos restantes. A adição de grupos esteres em vez de grupos alquilas e o aumento do tamanho da cadeia deste, implica em um aumento da estabilidade à oxidação e à luz, devido ao efeito protetor dos grupos carbonilas sobre o estanho, particularmente quando mercaptanas são utilizadas como ligantes⁴¹.

Os primeiros estabilizantes à base de estanho eram dicarboxilatos de di-n-butilestanho, principalmente dilauratos. Dilauratos têm excelente compatibilidade com o PVC e bom poder de estabilização, apesar do seu alto custo. Este tipo de estabilizante foi totalmente substituído por estabilizantes de estanho mais modernos, ou seja, com maior poder estabilizante e menor custo. A utilização de ligantes lauratos e sua posterior substituição por maleatos insaturados (Figura 3) aumentou significativamente a eficiência desses estabilizantes. Como o ácido maleico é bifuncional, produtos poliméricos podem ser formados. Combinações de lauratos-maleatos também são usadas para aumentar, ainda que pouco, seu poder lubrificante. Maleatos e lauratos são comercialmente importantes nas aplicações onde a transparência e a ausência de odores é necessária.

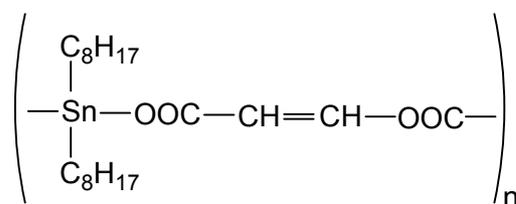


Figura 3: Estrutura do estabilizante térmico maleato de dioctilestanho

Um aumento da eficiência dos estabilizantes térmicos à base de estanho também foi obtido com a substituição dos ligantes carboxilatos por ligantes mercaptanas. Esses não são somente melhores nucleófilos no deslocamento do cloro lábil, como também têm atividade antioxidante reconhecida. Estes compostos, porém, têm duas características indesejáveis típicas de produtos sulfurados, a saber, o odor e a baixa resistência ao ultra violeta (UV). Estes problemas podem ser minimizados pela eliminação de traços desses materiais no produto final e adição de absorvedores de UV, respectivamente.

O processamento em alta velocidade do PVC rígido extrudado levou ao desenvolvimento de estabilizantes de estanho com maior poder lubrificante. Os representantes deste tipo de composto são ésteres mercaptoetil oleatos produzidos a partir de ésteres de ácidos graxos, como mostrado na Figura 4. A inclusão de cadeias laterais longas aumenta o poder lubrificante e o custo destes compostos foi otimizado, por exemplo, pela adição de outros estabilizantes de estanho. Estes estabilizantes são aplicados em compostos de PVC rígido, principalmente para canos hidráulicos.

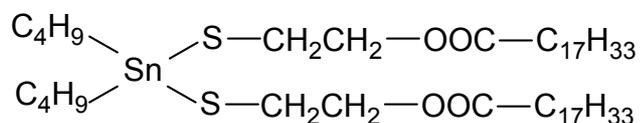


Figura 4: Estrutura do estabilizante bis(2-mercaptoetil oleato) de dibutilestanho.

Uma inovação satisfatória foi o desenvolvimento de combinações de estabilizantes térmicos de estanho compostas por um estabilizante de estanho mais um estearato, normalmente de cálcio, e lubrificantes. O estearato de cálcio funciona como um estabilizante secundário que desloca o cloro lábil do estanho, recuperando-o.

3.6.2 Estabilizantes Organometálicos de Antimônio

Apesar dos carboxilatos de antimônio não serem estáveis para o uso prático, sabe-se que mercaptanas de antimônio têm propriedades muito semelhantes aos compostos análogos de estanho⁴². Um exemplo é o tris(isooctil mercaptoacetato) de antimônio mostrado na Figura 5.

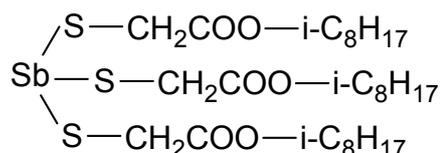


Figura 5: Estrutura do estabilizante tris(isooctil mercaptoacetato) de antimônio

Estes estabilizantes podem acomodar três grupos R. O antimônio tem configuração tetraédrica com um par de elétrons desemparelhado. Um importante aspecto desses estabilizantes é o custo do antimônio que é menor que o do estanho e permite a obtenção de um estabilizante mais econômico. Além disto, os compostos de antimônio, assim como os de estanho, têm grande compatibilidade com o PVC, porém, em muitos compostos de PVC, o antimônio se mostrou menos efetivo na estabilização que o composto análogo de estanho⁴³. Isto é explicado pela oxidação do antimônio, maior que a do estanho, e pelo fato do primeiro ser um ácido de Lewis menos efetivo.

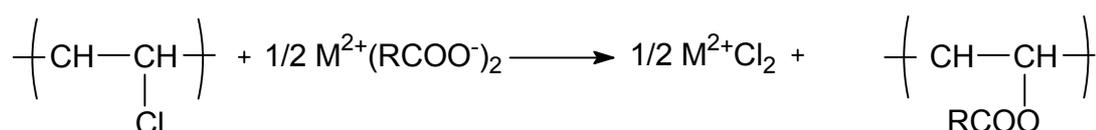
3.6.3 Misturas de estabilizantes metálicos

Misturas de estabilizantes para estabilização do PVC são misturas de sais com polaridade apropriada para se coordenarem ao polímero, tendo um ânion particular que permite um nível de mobilidade e um cátion que tem boa afinidade pelo cloro lábil. O segundo sal metálico presente, tendo um cátion com menor acidez de Lewis que o primeiro e um ânion que permite a movimentação e coordenação dos dois sais. Após o primeiro sal deslocar o cloro lábil, este se coordena com o segundo

sal que substitui o cloro pelo seu ânion recuperando o primeiro sal. O sal que primeiro irá agir na abstração do cloro lábil é chamado estabilizante primário, o e segundo sal que recuperará o primeiro é chamado estabilizante secundário.

Um sinergismo entre os sais deve ocorrer, pois o cloreto metálico primário formado é um ácido de Lewis forte, que não deve ficar no meio, pois continuaria catalisando a dehidrocloração da molécula do PVC. Com isto é necessário que o estabilizante secundário recupere o estabilizante primário pela abstração do cloro formando um cloreto metálico estável e com menor caráter de ácido de Lewis.

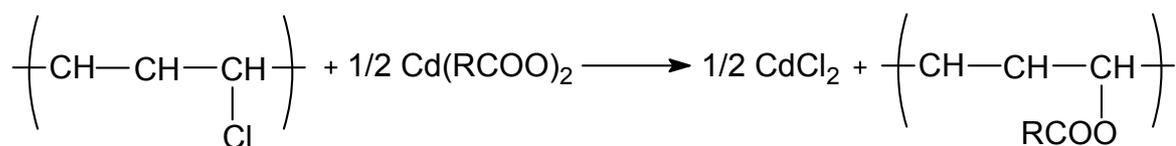
O primeiro mecanismo proposto para a ação das misturas de estabilizantes considera o deslocamento do cloro lábil da cadeia polimérica pelos ligantes do metal. Os principais ligantes são os carboxilatos e o Esquema 8 mostra o mecanismo geral desta reação⁴².



Esquema 8: Mecanismo geral de ação de estabilizantes térmicos metálicos⁴².

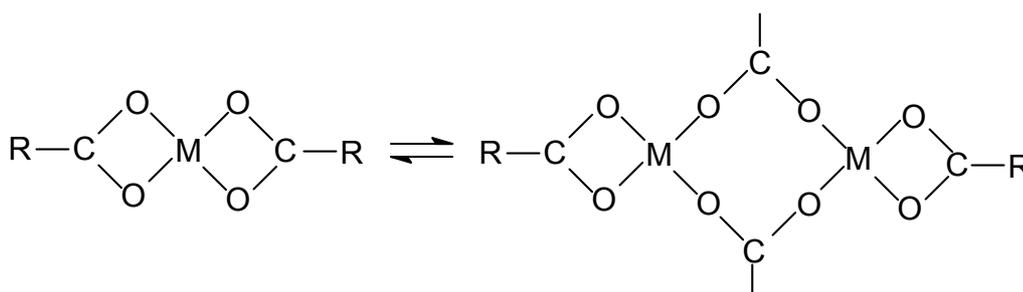
Esta reação é fortemente deslocada para a direita se o metal utilizado tem caráter de ácido de Lewis^{44,45}. Em misturas metálicas a reação do estabilizante primário e a substituição do ligante pelo estabilizante secundário podem ocorrer em passos independentes ou em um único passo, de maneira concertada. O Esquema 9 mostra o mecanismo em passos individuais para a ação da mistura estabilizante entre cádmio e bário.

O fato de misturas de cloretos-sais carboxilatos nunca terem sido encontradas em estudos de compostos modelo, indica que o mecanismo concertado é mais efetivo para explicar esta reação⁴⁶.

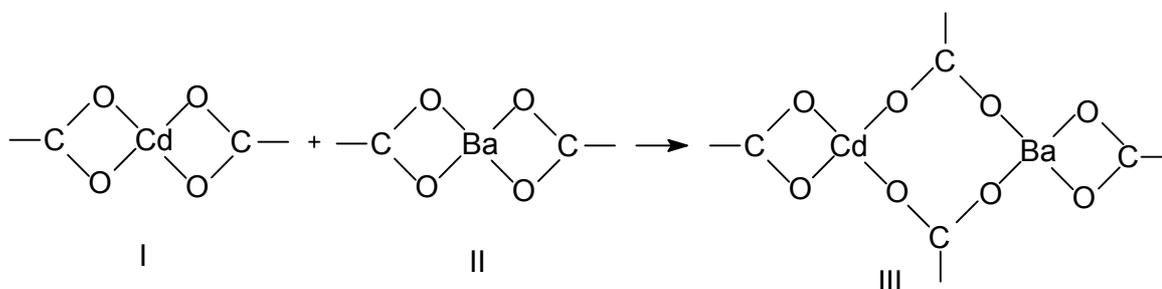


Esquema 9: Mecanismo de ação da mistura de estabilizantes de Cádmio e Bário em dois passos³³.

Estudos recentes sugerem que os carboxilatos metálicos divalentes existem, em solução, em um equilíbrio entre estruturas monomérica e interligada, como mostra o Esquema 10, e a mistura dos estabilizantes metálicos envolve a formação rápida destas estruturas interligadas (Esquema 11)⁴⁷.



Esquema 10: Equilíbrio entre estrutura monomérica e interligada nos carboxilatos metálicos⁴⁷.



Esquema 11: Formação da estrutura interligada entre estabilizantes de cádmio e bário⁴⁷.

A estrutura interligada III, mostrada no Esquema 11, é a responsável pela reação com o cloro lábil, formando a estrutura IV, mostrada na Figura 6. Esta, por sua vez, por ser um ácido de Lewis forte reage rapidamente com o íon cloreto formando a estrutura V (Figura 6), que quebra formando o cloreto de bário e regenerando o estabilizante de cádmio. Uma reação secundária indesejável é a que ocorre quando o composto I (Esquema 11) age diretamente sobre os cloros lábeis formando o ácido de Lewis cloreto de cádmio.

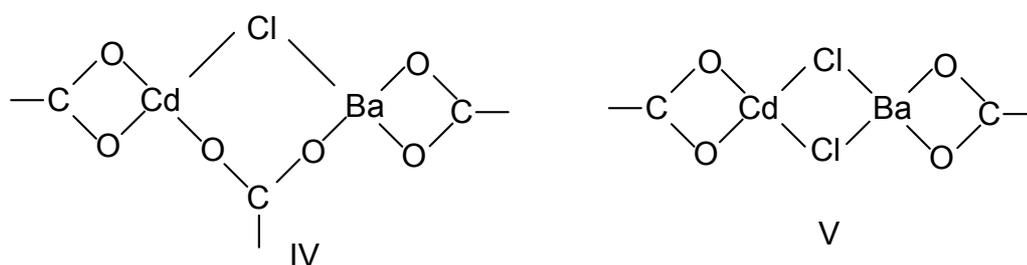


Figura 6: Estruturas formadas entre os estabilizantes e o cloro lábil.

Em compostos modelo, complexos de cádmio-bário reagem na mesma velocidade que o carboxilato de cádmio puro, porém, com excesso de bário, somente cloreto de bário é formado. Observou-se também que se a extensão da degradação (concentração de cloros reativos) passar de um certo ponto, a mistura metálica não suprime a reação secundária com a estrutura I⁴⁷. Este ponto varia dependendo do metal utilizado no estabilizante primário, entre outros fatores. No caso da utilização de zinco, por exemplo, a reação secundária indesejável pode ocorrer muito mais facilmente, já que este metal é melhor ácido de Lewis que o cádmio. Este problema é minimizado com a utilização de ligantes que auxiliam o deslocamento da direção da reação do Esquema 10 para a direita⁴⁸. Estes ligantes são, principalmente beta-dicetonas, que na forma enólica agem como ligantes bidentados capazes de se associar com os cátions metálicos, aumentando a capacidade de estabilização das misturas.

3.6.3.1. Estabilizantes primários

Os metais utilizados nos estabilizantes primários, são além do estanho, principalmente cádmio e zinco.

Sais de cádmio têm maior polaridade que os compostos orgânicos de estanho e antimônio. Alguns sais de cádmio tem baixa mobilidade e poder de penetração no PVC, principalmente o rígido, mas esta característica pode ser mudada pela escolha de um ligante apropriado.

Os sais de zinco têm alta atividade como estabilizantes térmicos, principalmente em composições com plastificantes. A proteção UV é aumentada com a utilização deste tipo de estabilizante primário, e o perigo de manchas relativa à presença de sulfetos também é eliminada, pois o sulfeto de zinco é um pigmento branco. O cloreto de zinco, porém, é um forte ácido de Lewis, e após sua concentração chegar a um certo ponto, menor que o do cádmio, a degradação ocorre muito rápido. Este ponto varia com a concentração do cloreto de zinco, da concentração do segundo metal, temperatura e taxa de cisalhamento.

Em alguns casos são utilizadas combinações de cádmio e zinco como estabilizantes primários.

3.6.3.2. Estabilizantes secundários

Os principais metais utilizados em estabilizantes secundários são bário e cálcio.

Os estabilizantes secundários devem ser hábeis a se coordenar com os estabilizantes primários deslocando o cloro destes. Caracteristicamente o estabilizante secundário deve ser mais polar que o primário. O metal mais eletropositivo ganha a competição pelo cloro formando um cloreto metálico com menor caráter ácido que o primeiro.

Os estabilizantes secundários normalmente têm menor poder de estabilização, e dão pouca ou nenhuma proteção ao UV. Alguns estabilizantes secundários, como sais de bário, têm baixa solubilidade podendo originar problemas de migração durante o processamento. O desenvolvimento de sais de bário líquidos na forma de alquilfenatos diminui este problema em relação aos sais carboxilatos⁴⁹.

3.6.3.3. Ânions dos estabilizantes

Os ânions presentes nos estabilizantes primários e secundários normalmente são carboxilatos de cadeia longa, como lauratos, estearatos e ricinoleatos, que originam sais sólidos. À medida que a cadeia aumenta, aumenta o poder lubrificante do composto. Estabilizantes não lubrificantes podem ser obtidos pela adição de grupos metilênicos adjacente à cadeia. Exemplos deste tipo de lubrificante são os tereftalatos de cálcio e zinco⁵⁰. Estabilizantes líquidos podem ser obtidos pela utilização de ânions de pequena cadeia como octoatos ou naftenatos alquilados.

A escolha do estabilizante térmico é altamente dependente de sua aplicação. A Tabela 2 mostra a composição de alguns sais metálicos que são utilizados como estabilizantes para o PVC.

Tabela 2: Composição e forma física de alguns estabilizantes térmicos para PVC.

Nome do Estabilizante	Fórmula Molecular	Forma Física
Estearato de Cálcio	$\text{Ca}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$	pó fino branco
Laurato de cálcio	$\text{Ca}(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO})_2$	pó fino branco
Ricinoleato de cálcio	$\text{Ca}(\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{OHCOO})_2$	Pó amarelo
Estearato de zinco	$\text{Zn}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$	pó fino branco
Laurato de zinco	$\text{Zn}(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO})_2$	pó fino branco
Octoato de zinco	$\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$	Líquido incolor
Estearato de Cádmi	$\text{Cd}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$	pó fino branco
Laurato de cádmio	$\text{Cd}(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO})_2$	pó fino branco
Ricinoleato de cádmio	$\text{Cd}(\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{OHCOO})_2$	Pó branco
Naftenato de cádmio	$\text{Cd}(\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{OO})_2$	Sólido amarelo
Octoato de cádmio	$\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$	Sólido acastanhado
Estearato de bário	$\text{Ba}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$	pó fino branco
Laurato de bário	$\text{Ba}(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO})_2$	pó fino branco
Naftenato de bário	$\text{Ba}(\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{OO})_2$	Líquido amarelo
Octoato de bário	$\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$	Sólido amarelo
Estearato de estanho	$\text{Sn}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$	Pó branco
Octoato de estanho	$\text{Sn}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$	Líquido amarelo

3.6.4 Outros compostos Orgânicos

Alguns compostos orgânicos com baixo poder de estabilização são utilizados como auxiliares aos estabilizantes primários e/ou secundários, agindo na abstração do HCl do meio. Muitos são epóxidos, como óleo de soja epoxidado, ésteres fosfatados, α fenil-indóis, dicetonas, entre outros⁵¹. Algumas destas substância são mostradas na Figura 7. O mecanismo de ação destas substâncias não é totalmente esclarecido, mas sabe-se que alguns reagem com o HCl e/ou tem habilidade de remover grupos responsáveis pela coloração do polímero.

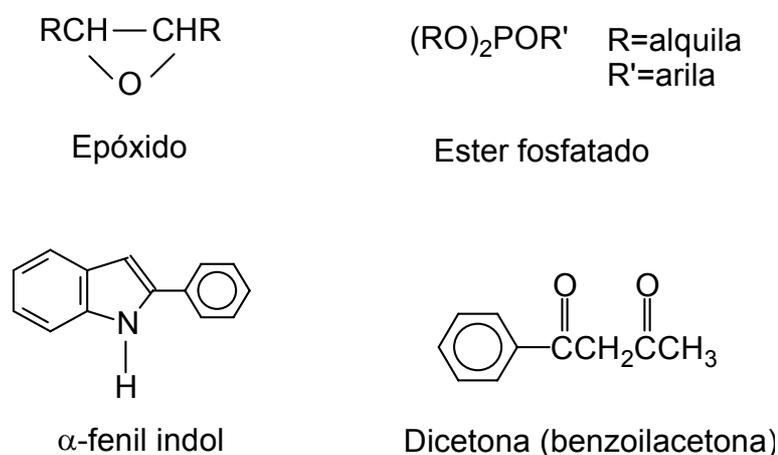


Figura 7: Estrutura de alguns compostos orgânicos utilizados como auxiliares na estabilização do PVC.

3.6.5 Estabilizantes à base de Chumbo

Estabilizantes à base de chumbo têm sido os mais empregados em compostos vinílicos desde 1950. Hoje em dia tem-se procurado diminuir sua utilização em alguns tipos de aplicações, mas em outras como PVC rígido e isolantes elétricos seu uso ainda é considerável.

Os compostos estabilizantes à base de chumbo são caracterizados por ter um ou mais grupos de óxido de chumbo ligados a um composto de chumbo primário.

Este tipo de estrutura fornece altos níveis de reatividade do óxido de chumbo para a reação de estabilização.

Quando utilizados como estabilizantes para o PVC estes compostos têm características específicas que o tornam ou não adequados para determinadas aplicações. Suas principais vantagens são: baixo custo; boas propriedades elétricas para utilização em cabos e fios; boa estabilidade às intempéries em geral, sendo usado em aplicações externas e têm relação custo-desempenho igual ou superior a outros estabilizantes térmicos. As características que limitam o uso dos estabilizantes de chumbo são: produção de brilho em produtos opacos; em PVC flexível podem formar sulfeto de chumbo; o chumbo é um metal pesado e tóxico e, por serem compostos bastante reativos podem interagir com outros aditivos. Este problema não é relevante, pois o conhecimento da formulação utilizada e das interações entre as substâncias nela contida, pode solucionar o problema.

Os vários tipos de estabilizantes de chumbo são utilizados de acordo com a área de aplicação do PVC. Em muitos casos a escolha do estabilizante envolve um balanço entre custo, desempenho desejado e compatibilidade com os outros aditivos da formulação. Os principais tipos de estabilizantes térmicos à base de chumbo são descritos a seguir e estão mostrados na Tabela 3.

- Sulfato Tribásico de Chumbo: É um estabilizante bastante eficiente de baixo custo. É utilizado em apenas certos tipos de compostos flexíveis, pois apresenta problemas de interação com alguns plastificantes. É utilizado principalmente em formulações de fios e cabos elétricos. Sua utilização em PVC rígido é possível.

- Sulfato Tetrabásico de Chumbo: Tem maior basicidade que o anterior e tem a desvantagem de conferir uma cor amarelada ao composto e torná-lo fotosensível. É utilizado na Europa em PVC rígido e compostos elétricos, onde a fotosensibilidade não é um problema. Nos Estados Unidos seu uso é limitado.

- Ftalato Dibásico de Chumbo: Este estabilizante é bastante versátil, podendo ser utilizado com quase todos os tipos de plastificantes. É utilizado em processamentos a altas temperaturas. Pelo baixo custo do sulfato tribásico de chumbo, esse não é muito utilizado, pois ambos têm as mesmas vantagens.

- Fosfito Dibásico de Chumbo: É também um excelente estabilizante que confere ao plástico estabilidade à luz e às intempéries. Por esta razão é utilizado em PVC rígido e flexível. O custo em algumas aplicações pode ser reduzido pela diminuição do nível de estabilizante de ultravioleta (UV) e luz, e/ou pela diminuição do nível de TiO_2 , sem perda de resistência às intempéries. É o estabilizante de chumbo de maior custo.

- Estearato Dibásico de Chumbo: É um lubrificante externo que funciona como estabilizante. É utilizado em conjunto com outro estabilizante em formulações onde lubrificação e extra estabilidade é desejada.

- Estearato de Chumbo: Similar ao estearato dibásico, mas com maior poder lubrificante e menor poder de estabilização. Devido a isto e à limitada compatibilidade nunca é utilizado como único estabilizante.

- Carbonato básico de chumbo ou chumbo branco: Estabilizante pioneiro que encontra utilização limitada hoje em dia. Sob condições de processamento pode formar dióxido de carbono, causando liberação de gás e originando um produto poroso. Seu custo porém é baixo.

Para aumentar o poder de estabilização dos compostos à base de chumbo, estes são fornecidos comercialmente na forma de blendas especiais ou compósitos com outras substâncias estabilizantes. Composições como as obtidas entre sulfatos e ftalatos de chumbo (sulfoftalatos) e outros aditivos especiais são comercializadas com diferentes nomes por diferentes indústrias químicas. Estas indústrias em conjunto com o transformador, também desenvolveram formulações com estabilizantes combinados com lubrificantes, retardantes de chama, e supressores de fumaça, utilizados em aplicações específicas.

Outros estabilizantes térmicos à base de chumbo são os que combinam os sulfoftalatos de chumbo com complexos como clorosilicatos e silicatos-sulfatos. O fumarato tetrabásico de chumbo ($4PbO \cdot Pb(OOC)_2C_2H_2 \cdot 2H_2O$), o maleato tribásico de chumbo ($3PbO \cdot Pb(OOC)_2C_2H_2 \cdot 2H_2O$) e o sulfato monobásico de chumbo ($PbO \cdot PbSO_4$) são efetivos na estabilização térmica no PVC, mas são pouco utilizados devido ao alto custo e às aplicações muito específicas destes compostos.

O desempenho dos estabilizantes de chumbo pode ainda ser aumentado pela adição de outros aditivos como estearatos metálicos, antioxidantes, polióis e pequenas quantidades de plastificante epóxico.

Tabela 3: Principais tipos de estabilizantes térmicos à base de chumbo.

Tipo	Fórmula	Aplicação
Sulfato Tribásico de Chumbo	$3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Compostos rígidos e flexíveis. Isolante para cabos elétricos
Sulfato Tetrabásico de Chumbo	$4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Compostos rígidos e flexíveis.
Ftalato Dibásico de Chumbo	$2\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_4$	Compostos flexíveis. Alta versatilidade
Fosfito Dibásico de Chumbo	$2\text{PbO} \cdot \text{PbHPO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	Compostos rígidos e flexíveis. Estabilidade a luz
Estearato Dibásico de Chumbo	$2\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{OOC}_{17}\text{H}_{35})_2$	Baixo PF. Utilizado como lubrificante.
Estearato de Chumbo	$\text{Pb}(\text{OOC}_{17}\text{H}_{35})_2$	Compatibilidade limitada.
Chumbo Branco, (carbonato básico de chumbo branco)	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	Compostos rígidos e flexíveis. Pouca utilização atual.

3.6.6 Novos Estabilizantes para o PVC

Atualmente, o objetivo principal das pesquisas em estabilizantes térmicos para PVC é a obtenção de estabilizantes livres de metais como chumbo e cádmio, devido à toxicidade desses e estanho devido ao seu alto custo. Poucas ou nenhuma alternativa tem se mostrado eficaz, ou pelo baixo poder de estabilização ou pelo alto custo, que inviabiliza a utilização comercial do estabilizante.

Alguns estabilizantes alternativos têm mostrado bom desempenho na estabilização do PVC. Estabilizantes à base de argilas em camadas, chamadas hidrotalcitas já foram testados e inclusive industrializados no Japão com nome

comercial de Alcamizer^{52,53}. Estas argilas adsorvem o HCl entre suas camadas com boa capacidade de absorção⁵⁴. Seu uso não é muito difundido pois seu custo e sua compatibilidade com alguns compostos das formulações ainda devem ser otimizados.

Óleos vegetais não comestíveis, são usados na forma pura, epoxidados e como sais metálicos de cádmio, chumbo, bário e zinco, apresentando resultados razoáveis⁵⁵.

Além dos óleos vegetais, outros novos compostos orgânicos tem sido sintetizados e testados como estabilizantes térmicos para PVC. Hidrazinas⁵⁶ e oxodiazóis⁵⁷ ambos aromáticos, devido ao seu número de grupos funcionais reativos, são capazes de estabilizar o PVC absorvendo o HCl do meio. O composto 1-cianoetanoil-4-acrilóil tiosemicarbazida complexado com metais como estanho, cádmio e cobalto tem boa eficiência como co-estabilizante do PVC⁵⁸. Ácidos barbitúrico e tiobarbitúrico⁵⁹ e alguns de seus derivados⁶⁰ têm sido investigados como estabilizantes para o PVC, pois são não tóxicos, têm alta estabilidade térmica e têm grupos doadores de hidrogênio, que podem intervir nas espécies radicalares responsáveis pela degradação.

3.7 Análise da Degradação do PVC

Várias técnicas têm sido utilizadas para determinação da degradação do PVC. A análise pode ser do polímero ou dos subprodutos liberados por este após a degradação. Estas, além de mostrarem a taxa de degradação podem indicar o melhor tipo de estabilizante a ser utilizado, o comportamento do polímero sob condições extremas e a avaliação da eficácia dos estabilizantes utilizados.

Muitos métodos exigem técnicas e aparelhagens sofisticadas, só podendo ser realizadas em laboratórios especializados. Entretanto outras são de maior praticidade e podem ser aplicadas rotineiramente em laboratórios menos especializados. A seguir estão apresentadas e discutidas as principais técnicas utilizadas na avaliação da degradação do PVC.

3.7.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é uma das principais técnicas utilizadas para avaliação da degradação térmica do PVC. Ela pode ser utilizada individualmente ou em conjunto com outras técnicas como Infra Vermelho (IR), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Cromatografia Gasosa (CG), Espectroscopia de Massa (MS) ou outros métodos de avaliação de degradação.

Individualmente a TGA é utilizada em alguns trabalhos para avaliação da cinética da degradação^{61,62} e comparação entre formulações e taxas de decomposição⁶³.

Sua aplicação é maior, porém, em conjunto com outras técnicas. Desse modo pode ser utilizada para identificação dos compostos liberados na degradação⁶⁴, e principalmente para avaliação comparativa da ação de novos estabilizantes^{55,65}, composições e condições de análise⁶⁶.

A sua grande importância está no fato de que a primeira perda de massa característica da análise termogravimétrica do PVC é devida praticamente à perda de HCl⁶⁴, podendo esta perda ser utilizada como determinante na avaliação da degradação do polímero.

3.7.2 Reometria de Torque

A reometria de torque é utilizada em alguns trabalhos para avaliar o comportamento dos compostos com diferentes formulações sob condições de altas temperaturas e cisalhamento. Podem ser avaliadas as mudanças de viscosidade relativas ao torque assim como o tempo até a degradação do composto^{67,68}.

A avaliação dos compostos de PVC por reometria de torque é normatizada pela Sociedade Americana de Medidas Técnicas (ASTM)⁶⁹, e é utilizada largamente na indústria para avaliação de formulações de PVC.

3.7.3 Espectroscopia de Infra-Vermelho (FT-IR)

A técnica de espectroscopia de infra vermelho com transformada de Fourie (FT-IR) é de grande aplicação no estudo do PVC. Utilizada para determinação da estrutura do PVC não degradado⁷⁰, principalmente na avaliação da presença ou não de ligações duplas que podem ser relacionadas à degradação do polímero.

A espectroscopia FT-IR tem sido utilizada para avaliar o deslocamento de bandas durante a pirólise do PVC⁷¹, e para acompanhamento do desaparecimento dos estabilizantes do PVC, o que é um indicativo do seu consumo no processo de degradação e eficácia⁶⁶.

3.7.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura tem sido utilizada na análise da mudança morfológica de resinas de PVC de acordo com o processo de polimerização⁷². A distribuição e a avaliação de aditivos, inclusive estabilizantes, também é avaliada por esta técnica^{73,74}, assim como a morfologia na fotodegradação⁷⁵.

3.7.5 Outras Técnicas de Análise Aplicadas ao PVC

Além das técnicas citadas acima outros tipos podem ser utilizadas na análise do PVC. As mais comuns são espectroscopia de Ultra Violeta (UV)⁷⁶, Ressonância Magnética Nuclear (RMN)⁷⁷, Espectroscopia de Emissão Fluorescente⁷⁸, e técnicas específicas para avaliação do HCl desprendido na degradação como avaliação do tempo de indução (tempo até o início da degradação)^{66,79}.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Matérias Primas e Formulações

Os compostos de PVC rígido utilizados neste trabalho foram gentilmente fornecidos pela empresa Medabil Tessenderlo S.A..

A resina PVC utilizada na preparação de todos os compostos de PVC foi fornecida pela Solvay S.A.

Todas as formulações foram feitas do mesmo modo, e com as mesmas proporções dos aditivos. Utilizou-se para isto um misturador em escala reduzida, com capacidade de 1,5Kg, desenvolvido pela própria empresa Medabil Tessenderlo S.A.

Foram avaliados estabilizantes térmicos à base de chumbo (Pb), na forma de sulfato tetrabásico, cálcio-zinco (Ca-Zn), bário-cádmio (Ba-Cd), na forma de estearatos, e uma mistura proposta de cálcio-zinco e chumbo na proporção de 1:1 (Ca-Zn/Pb), com a finalidade de reduzir a quantidade de chumbo no estabilizante térmico. Os estabilizantes de Ca-Zn testados foram de dois fabricantes diferentes identificados como estabilizante Ca-Zn do tipo 1 e estabilizante Ca-Zn do tipo 2.

Todos os compostos foram analisados com 4,2% de estabilizante térmico em massa sobre a resina, pois esta é a concentração normalmente utilizada industrialmente. Os compostos contendo Ca-Zn, de ambos os tipos, e Ba-Cd foram testados também com 2,0% de estabilizante sobre a resina, uma vez que para o composto Ca-Zn tipo 1 é recomendada esta concentração.

Nos estabilizantes térmicos testados o cálcio e o cádmio agem como estabilizantes primários e o zinco e o bário agem como estabilizantes térmicos secundários.

O composto V, uma mistura de estabilizantes CaZn/Pb, foi testado somente com 4,2% de estabilizante térmico, pois desejava-se comparar com os compostos à base de chumbo. Este composto foi incluído no estudo como uma

sugestão de formulação visando a utilização de menor quantidade daqueles à base de chumbo.

A Tabela 4 mostra o tipo de formulação dos compostos de PVC avaliados, os quais diferem entre si quanto ao tipo de estabilizante empregado. Os compostos I e II com 4,2% de estabilizante térmico de chumbo, diferem entre si em relação a utilização ou não de um auxiliar de fluxo.

Deve-se salientar que todos os estabilizantes térmicos utilizados neste trabalho foram obtidos na sua forma comercial, ou seja, como um “masterbach” fornecido pelos fabricantes.

A composição percentual e os detalhes das formulações utilizadas foram aqui omitidas por se tratar de formulações comerciais e por motivo de proteção à propriedade industrial.

Tabela 4: Formulações relativas dos compostos de PVC avaliados.

Composto I⁽¹⁾	Composto II⁽¹⁾	Composto III⁽²⁾	Composto IV⁽²⁾	Composto V	Composto VI⁽²⁾
Resina PVC	Resina PVC	Resina PVC	Resina PVC	Resina PVC	Resina PVC
Estabilizante Pb	Estabilizante Pb	Estabilizante Ca-Zn (tipo 1)	Estabilizante Ba-Cd	Mistura de estabilizantes Pb e Ca-Zn	Estabilizante Ca-Zn (tipo 2)
TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂
CaCO ₃	CaCO ₃	CaCO ₃	CaCO ₃	CaCO ₃	CaCO ₃
Auxiliar K120	-	Auxiliar K120	Auxiliar K120	Auxiliar K120	Auxiliar K120
Estearina	Estearina	Estearina	Estearina	Estearina	Estearina
Pigmento cinza	Pigmento cinza	Pigmento cinza	Pigmento cinza	Pigmento cinza	Pigmento cinza

(1)O composto I e o composto II diferem entre si pela presença ou não do auxiliar K-120 e nas proporções dos componentes.

(2)Composto testado com 2,0 e 4,2% de estabilizante.

4.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA foram feitas em um equipamento da TA Instruments TA 2050, na faixa de temperatura de 25°C a 1000°C com taxa de aquecimento de 20°C/minuto. Amostras dos compostos também foram analisadas isotermicamente a 195°C, por 60 minutos. Ambas análises foram feitas sob fluxo de nitrogênio.

4.3 Infra vermelho (FT-IR)

Para as análises de infravermelho foi utilizado um aparelho do tipo Perkin Elmer 1000. As amostras de PVC foram analisadas sob forma de pó em pastilhas de KBr. Procurou-se utilizar sempre uma quantidade de amostra semelhante para todos os compostos, em torno de 2mg.

4.4 Reometria de Torque

Neste trabalho foi utilizado um reômetro tipo Haake Reomix. As análises foram feitas à temperatura de 197°C e 60 rpm segundo norma ASTM D2396-94. O tempo de mistura foi de 25 minutos (tempo da degradação dos compostos I e II) ou até a degradação total do composto, observada pela queda brusca do torque. Utilizou-se 55g de PVC de acordo com o volume da câmara de mistura. As amostras foram avaliadas em duplicata.

4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para análise por MEV, utilizou-se um microscópio Philips modelo XL20, com microsonda para análise de espectroscopia por difração de elétrons (EDS). Além da análise morfológica dos compostos a análise por EDS possibilitou uma observação semi quantitativa dos constituintes da superfície dos grãos dos compostos de PVC.

4.6 Reometria Capilar

A reometria capilar foi feita em um reômetro Kayeness modelo 9052, nas temperaturas de 180, 190 e 195°C. Para que a reometria capilar pudesse ser realizada foi adicionado a todos os compostos analisados uma quantidade igual de plastificante DOP (dioctil ftalato). A quantidade de DOP adicionada foi de 20% em massa sobre o composto de PVC.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os compostos de PVC com diferentes tipos de estabilizantes térmicos foram avaliados quanto à sua estabilidade térmica através da TGA e FT-IR.

A estabilidade destes compostos foi medida a partir da comparação de dados de temperaturas de decomposição de perda de massa relativas e formação ou não de duplas ligações na cadeia polimérica devido à liberação de cloretos.

Uma vez que os compostos de PVC são altamente suscetíveis às temperaturas de processamento e taxas de cisalhamento, estes foram avaliados por reometria de torque e capilar.

Os compostos de PVC são misturas particuladas, sendo somente extrudadas durante o seu processamento. Para avaliar a incorporação dos aditivos e a modificação do PVC sob efeito do calor, estes foram avaliados através de microscopia eletrônica de varredura.

Nesta dissertação foram utilizados os estabilizantes à base de chumbo (item 3.6.5) e à base de misturas de estabilizantes metálicos (3.6.3). Além destes foi utilizada uma mistura entre eles, como sugestão do trabalho.

5.1 Avaliação da estabilidade térmica dos compostos de PVC

Pela análise de TGA foram observadas as temperaturas de degradação, percentual de perda de massa e resíduo dos compostos de PVC preparados com os diferentes tipos de estabilizantes térmicos a saber: Pb, Ca-Zn, Ba-Cd e uma mistura teste de Ca-Zn/Pb.

Sabe-se que no primeiro estágio da degradação do PVC, o principal produto liberado é o HCl, como mostrado genericamente no Esquema 2, sendo este estágio significativo na degradação do produto. Outros produtos, como benzeno, também são liberados neste estágio. Este estágio foi considerado para a avaliação

da estabilidade dos compostos de PVC estudados. Após este estágio ocorre ainda um segundo estágio de perda de massa para todos os compostos de PVC, devido a degradação do esqueleto polimérico. Este estágio não foi considerado para a análise da estabilidade. O resíduo, também não é significativo na avaliação da estabilidade, uma vez que todos os compostos tem a mesma quantidade de carga.

A avaliação relativa do poder de estabilização dos diferentes estabilizantes térmicos, foi feita pela análise da temperatura na qual inicia o primeiro estágio de perda de massa, representada por T_i , da temperatura onde a degradação é máxima representada por T_{max} e pelo intervalo de temperatura entre a temperatura final (T_f) do primeiro evento e a inicial ($T_f - T_i$). As temperaturas citadas e as respectivas perdas de massa estão mostradas no termograma da resina de PVC pura na Figura 8. Deste modo pode-se avaliar comparativamente a eficácia dos estabilizantes nas formulações utilizadas, verificando-se que os compostos de PVC menos estáveis termicamente apresentam perdas de massa em temperaturas menores.

O segundo estágio relativo à degradação do esqueleto polimérico ocorre entre 380 a 580°C, com temperatura máxima de degradação em torno de 470°C. Esta observação foi similar para todos os compostos de PVC. A perda de massa neste evento foi em geral, da ordem de 22%. O percentual de resíduo de todos os compostos variou de 15 a 22%, sendo que cerca de 8% corresponde à quantidade de carga adicionada, e o restante devido à carbonização da resina de PVC e dos aditivos.

Os compostos de PVC também foram analisados isotermicamente a 195°C com avaliação da perda de massa em função do tempo, uma vez que esta temperatura é a utilizada no processamento do composto de PVC rígido.

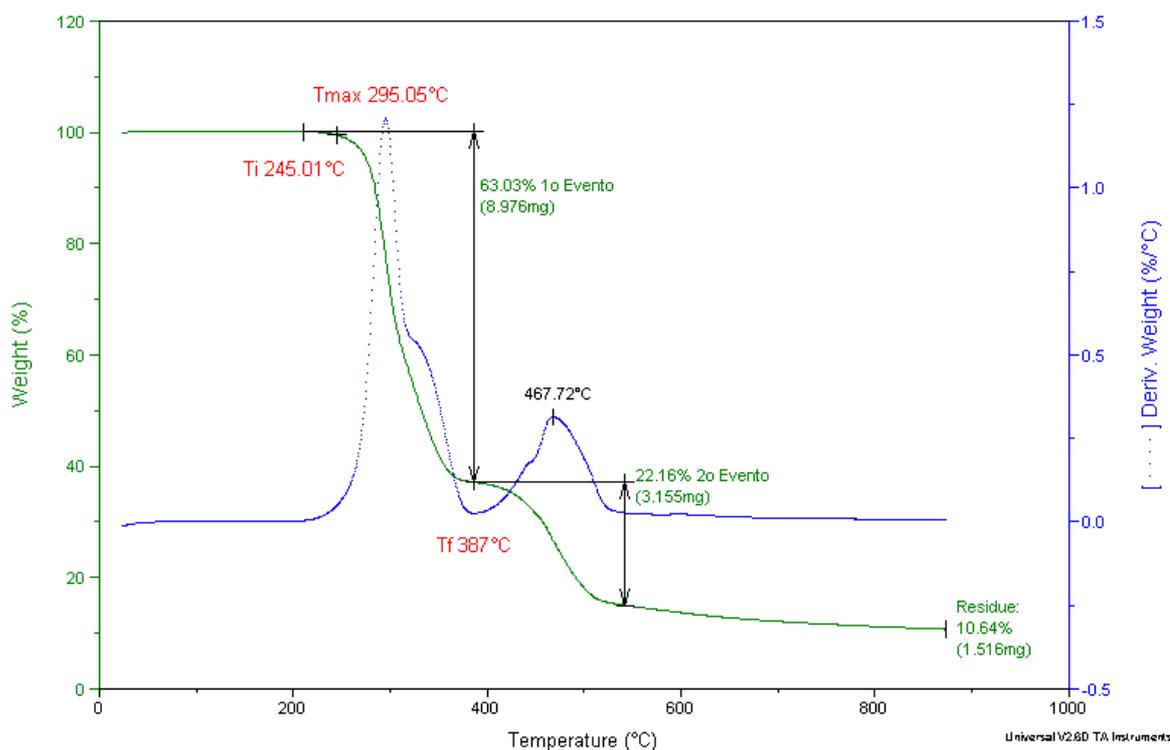


Figura 8: Termograma da resina de PVC, mostrando as temperaturas e perdas da massa utilizadas na análise.

A Tabela 5 mostra os dados de TGA de todos os compostos de PVC, referentes às temperaturas inicial (T_i) e final (T_f), temperatura de decomposição máxima (T_{max}) e o intervalo de temperatura ($T_f - T_i$) relativo ao primeiro evento ou estágio, devido principalmente à liberação do cloro durante a degradação do PVC. A perda de massa neste evento também é mostrada, sendo a temperatura inicial do evento aquela em que a perda de massa foi de 0,05%. Todos os dados foram obtidos em triplicata e o erro foi menor que 1,0%.

Os compostos de PVC com T_{max} superior, como os compostos I e II, com estabilizante térmico à base de chumbo, apresentam maior resistência à degradação a qual só inicia a cerca de 262°C (T_i), ou seja, em torno de 30°C acima da resina pura. Os compostos III 2,0% e VI 4,2%, com Ca-Zn do tipo 1 e 2 respectivamente, apresentaram temperatura inicial de degradação (T_i), próximas de 249°C e 232°C. Estes compostos são os únicos com T_i maior que a da resina pura. Os demais compostos apresentaram T_i inferiores à da resina pura. Uma influência semelhante dos estabilizantes pode ser observada na T_f da decomposição. Pela T_{max} verifica-se que todos os compostos com estabilizantes decompõe-se em temperaturas mais

elevadas, sendo mais estáveis que a resina pura. Deve-se observar que a T_{\max} é tomada pela curva derivada da perda de massa e a T_i é tomada onde a perda já é de 0,05%, como mostra a Figura 8. Pelas temperaturas T_i e T_{\max} e faixa de decomposição pode-se verificar que os compostos com estabilizante à base de Pb são os de melhor desempenho, o que justifica a sua preferência na transformação do PVC.

Tabela 5: Temperaturas de decomposição e massa relativa ao 1º evento da degradação dos compostos de PVC com diferentes estabilizantes térmicos.

Composto	1º Evento				Perda de Massa ^(c) (%)
	$T_i^{(a)}$	$T_f^{(b)}$	$T_f - T_i$	T_{\max}	
Resina	231	382	151	295.0	63.03
Composto I 4,2%	262	394	132	334.4	53.44
Composto II 4,2%	262	393	131	339.2	51.93
Composto III 2,0%	249	376	127	319.9	52.25
Composto III 4,2%	225	375	150	305.5	51.63
Composto IV 2,0%	183	380	197	319.8	51.73
Composto IV 4,2%	181	375	194	311.7	51.71
Composto V 4,2%	229	379	150	316.5	51.74
Composto VI 2,0%	190	382	192	319.5	52.72
Composto VI 4,2%	232	384	152	322.2	50.89

a) T_i , temperatura inicial da degradação.

b) T_f , temperatura final da degradação.

c) Perda de massa no primeiro evento, ou seja, na degradação do PVC.

O composto III com estabilizante Ca-Zn do tipo 1 teve melhor desempenho com concentração de 2,0%, enquanto o composto VI com Ca-Zn do tipo 2 o melhor resultado observado foi com 4,2% de estabilizante. Isto pode ser devido a interações com outros aditivos adicionados no “masterbatch” do estabilizante de Ca-Zn, como lubrificantes específicos ou co-estabilizantes. As

proporções de estabilizantes que obtiveram melhor resultado foram as proporções sugeridas pelos fabricantes.

Em geral, observou-se temperaturas máximas de degradação mais altas para os compostos com 2,0% de estabilizante em relação aos com 4,2%. Isto pode ser avaliado com relação à interação entre estabilizante e resina. Uma maior quantidade de estabilizante não significa maior eficácia deste na prevenção da degradação. Pode haver pouca interação pela baixa compatibilidade química estabilizante-resina ou devido à saturação da resina pelo estabilizante, ocorrendo segregação deste. Este último parece ser o que realmente ocorre. No processo de mistura do composto de PVC rígido ocorre a adesão dos aditivos na superfície do grão da resina. Como o grão é poroso, os aditivos ocupam preferencialmente os poros, e quando estes estão completamente preenchidos, uma maior quantidade de estabilizante térmico ou outro aditivo, pode não aderir ao grão, perdendo sua eficácia, pela baixa interação a nível molecular.

A eficiência dos estabilizantes, segundo T_{max} cresce na seguinte ordem: compostos III e IV com 4,2% (Ca-Zn tipo 1 e Ba-Cd), composto V (Ca-Zn/Pb), compostos VI e IV com 2,0%, (Ca-Zn tipo 2 e Ba-Cd) composto III com 2,0% (Ca-Zn tipo 1), composto VI com 4,2% (Ca-Zn tipo 2) e finalmente compostos I e II (Pb).

A Tabela 6 mostra as temperaturas nas quais ocorreram as perdas de massa dos compostos, correspondentes a 1, 5, 10, 30 e 50%. Nota-se, que a perda de 5% da massa dos compostos I e II com estabilizante de Pb, ocorre em torno de 300°C, cerca de 25°C acima daquela da resina. As diferença de temperatura na qual ocorrem as perdas de massa dos compostos se mantém em todas as percentagens de perda, sendo os compostos com estabilizantes à base de Pb (I e II) sempre mais estáveis. Este fato evidencia o menor poder estabilizante dos compostos livres de Pb.

Deve-se salientar, que a ordem de estabilidade observada pelos valores de T_{max} , já mencionada e mostrada na Tabela 5, é mantida com relação aos valores de temperatura relacionadas na Tabela 6, com algumas excessões. Estas excessões podem ser devidas à velocidade da perda de massa. Algumas amostras iniciam a perda de massa em temperatura mais alta, entretanto como possuem velocidade de perda de massa maior, apresentam temperaturas máxima (T_{max}) menores. Estas variações ocorrem principalmente em percentagens de perda mais alta como 30% e 50%.

Tabela 6: Temperaturas nas quais ocorrem perdas de massa de 1, 5, 10, 30 e 50%.

Perda de Massa (%)	Temperatura de degradação (°C)				
	1	5	10	30	50
Resina	253.6	275.7	284.2	301.2	332.1
Composto I	275.4	300.1	312.0	336.5	363.2
Composto II	275.5	300.3	312.4	337.9	367.5
Composto III (2,0%)	257.3	273.6	287.8	319.3	353.9
Composto III (4,2%)	231.4	250.7	265.4	302.0	340.1
Composto IV (2,0%)	257.0	283.1	294.9	320.8	353.7
Composto IV (4,2%)	250.7	278.7	288.2	314.5	351.0
Composto V	254.7	280.0	291.9	317.3	350.7
Composto VI (2,0%)	256.7	284.2	296.0	321.4	351.0
Composto I (4,2%)	258.3	289.8	300.9	325.5	364.2

A estabilidade térmica dos compostos de PVC também foi avaliada em condições isotérmicas a 195°C, temperatura esta muito próxima à utilizada no seu processamento, que é de 195 a 200°C. A Figura 9 mostra a perda de massa no intervalo entre 0 e 50 minutos, após a temperatura ter alcançado 195°C.

Os compostos que perderam menos massa durante a exposição a alta temperatura foram os compostos I e II 4,2% (ambos com Pb), o composto V 4,2% (Ca-Zn/Pb), o composto VI 2,0%, (Ca-Zn tipo 2) e o composto IV 2,0% (Ba-Cd), todos mostrando um comportamento de decomposição muito semelhante no intervalo de tempo avaliado.

Os compostos IV (Ba-Cd) e VI (Ca-Zn tipo 2), ambos com 4,2% de estabilizante térmico, apresentaram um comportamento intermediário entre os primeiros citados e os compostos III (Ca-Zn tipo 1) 2,0% e 4,2%, que apresentaram o pior comportamento, perdendo maior quantidade de massa. Esta massa chegou a cerca de 4,5% antes dos 15 minutos para o composto III com 4,2% de estabilizante.

Enquanto na análise termogravimétrica comum, mostrada na Tabela 5, temos um aumento de temperatura gradual, nesta análise os compostos são

submetidos a uma exposição prolongada a uma temperatura fixa, por isto um comparativo não é apropriado. O fator determinante para a degradação é o tempo em que os compostos ficam submetidos a temperatura de 195°C. Para todos os compostos analisados a degradação se torna mais significativa com o passar do tempo, sendo que o composto III, nos 10 minutos iniciais, sofre grande degradação.

Na Figura 9 podemos notar claramente que até aproximadamente 35 minutos a 195°C o composto com melhor estabilidade, ou seja, com menor perda de massa é o composto I contendo estabilizante de Pb. Com perda de massa muito semelhante observa-se o composto V, contendo a mistura proposta Ca-Zn/Pb. Por esta observação pode-se afirmar que a mistura de Ca-Zn/Pb é uma alternativa para a diminuição do conteúdo de estabilizantes à base de Pb em compostos de PVC

Deve-se ter cuidado ao se analisar dados relativos à degradação do PVC obtidos a partir da análise termogravimétrica. Este tipo de análise é útil para uma comparação entre compostos de PVC com diferentes estabilizantes térmicos, entretanto não dá uma informação sobre o comportamento real dos compostos durante o seu processamento. As amostras submetidas a análise por TGA sofrem degradação pelo efeito somente da temperatura ou do tempo, sob condições estáticas, sem interferência de forças de cisalhamento e contato mais íntimo com outros aditivos do composto.

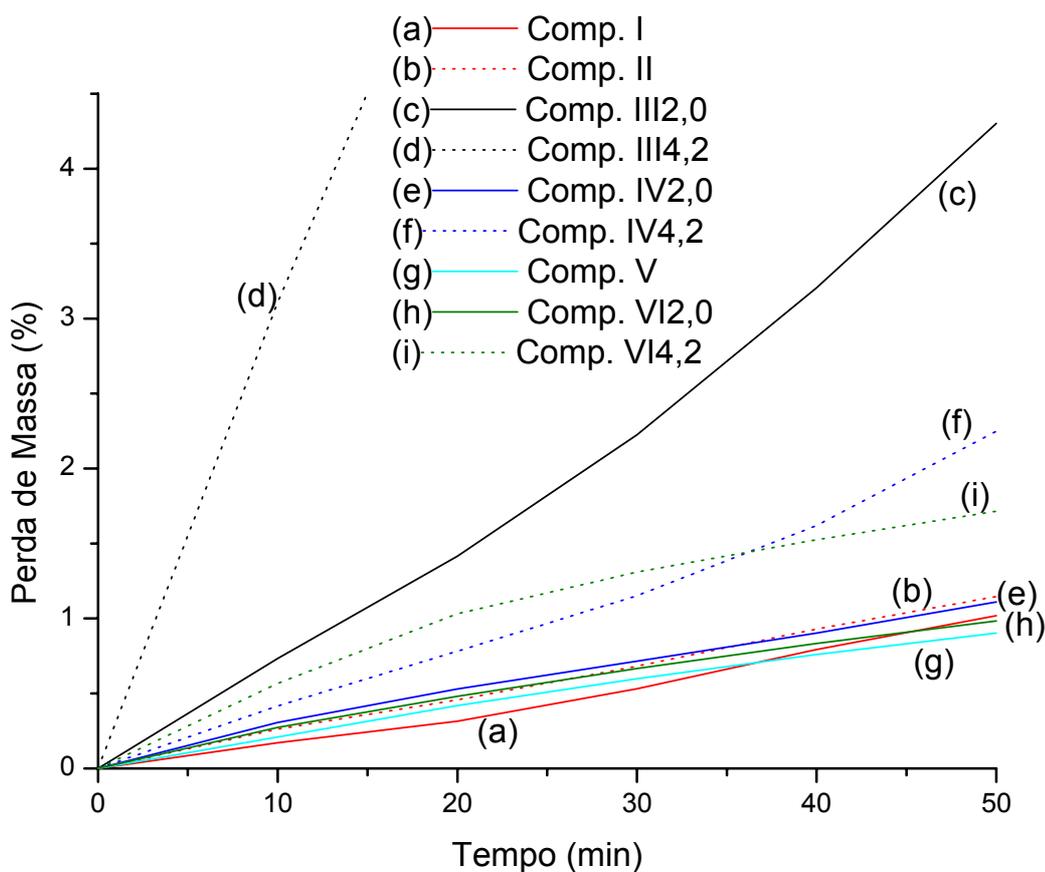


Figura 9: Avaliação da estabilidade térmica dos compostos de PVC a 195°C.

Quanto maior for o tempo de exposição dos compostos de PVC a altas temperaturas maior será a sua degradação, mesmo contendo estabilizantes térmicos muito eficazes. O processamento, por este motivo, deve ser o mais curto possível, já que mesmo com bons estabilizantes uma exposição prolongada a altas temperaturas pode favorecer alguma degradação.

A degradação dos compostos de PVC também foi acompanhada através de FT-IR das amostras antes e após o aquecimento isotérmico no TGA a 195°C durante 60 minutos. Após este tempo de aquecimento, apesar das amostras não estarem totalmente degradadas, apresentam coloração marrom escura devido ao tipo de estrutura formada com a liberação do cloro.

Pelo espectro de FT-IR foi possível a comprovação da degradação do PVC através da banda em torno de 1623 cm^{-1} , relativa às duplas ligações formadas

durante o 1º evento ou estágio de decomposição do esqueleto polimérico, formadas durante a degradação do PVC (ver Esq. 2).

Esta banda pode ser utilizada para quantificação⁷⁰ de ligações duplas e ser associada com o grau de extensão da degradação que ocorre no composto de PVC durante o primeiro estágio. A principal dificuldade de quantificação desta banda é a falta de padrões adequados e que muito próximo a ela, em torno de 1460cm^{-1} , ocorre o aparecimento de uma outra banda relativa, provavelmente, à aditivos presentes no composto de PVC. Entretanto esta pode ser utilizada para uma comparação relativa ou qualitativa. A banda mais pronunciada pode ser relacionada a uma maior quantidade de ligações duplas e conseqüentemente com a degradação do composto de PVC, já que as amostras para a análise de FT-IR foram preparadas com igual quantidade de composto nas mesmas condições.

A banda relativa ao aparecimento de ligações duplas no composto de PVC degradado pode ser observada na Figura 10, relativa ao espectro do composto I, que é um dos compostos que se mostrou mais resistente a degradação térmica no TGA, após os 60 minutos a 195°C . Nas Figuras 11 e 12, são mostrados os espectros de FT-IR dos compostos III com 2,0% e 4,2% de estabilizante térmico de Ca-Zn tipo 1, que apresentaram maiores perdas de massa após a degradação isotérmica no TGA. Apesar da não quantificação desta banda ficou evidenciado que sua grandeza é maior nestes compostos que perderam mais massa após a degradação a 195°C . Esta banda característica, a cerca de 1623 cm^{-1} foi verificada para todos os compostos estudados em menor ou maior grau.

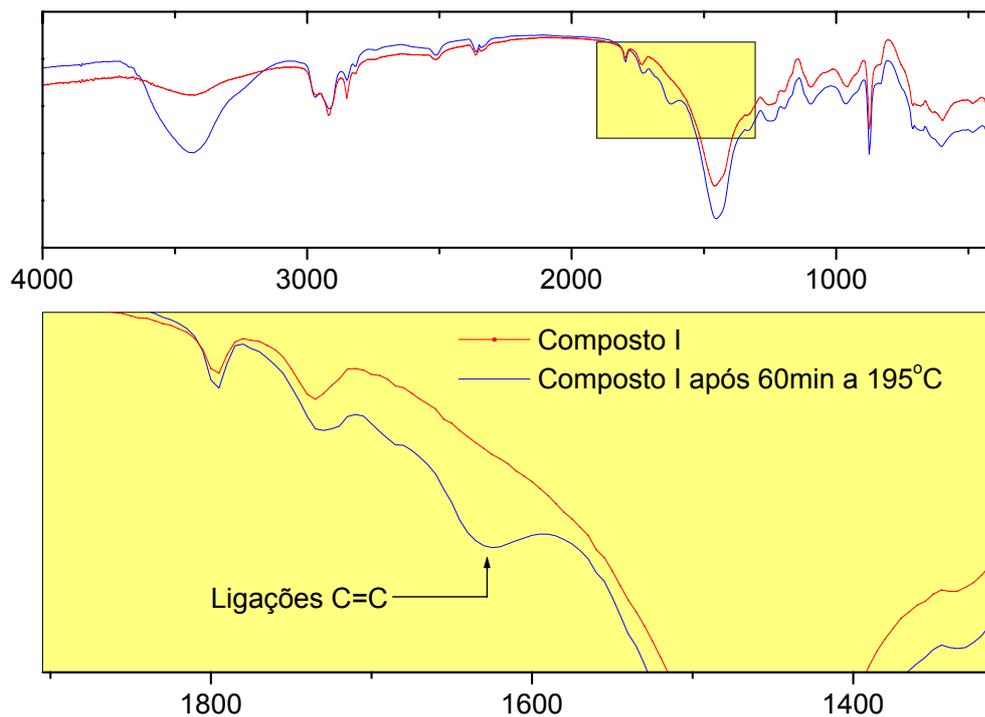


Figura 10: Espectro de FT-IR do composto I (Pb) antes e após a degradação a 195°C por 60 minutos no TGA.

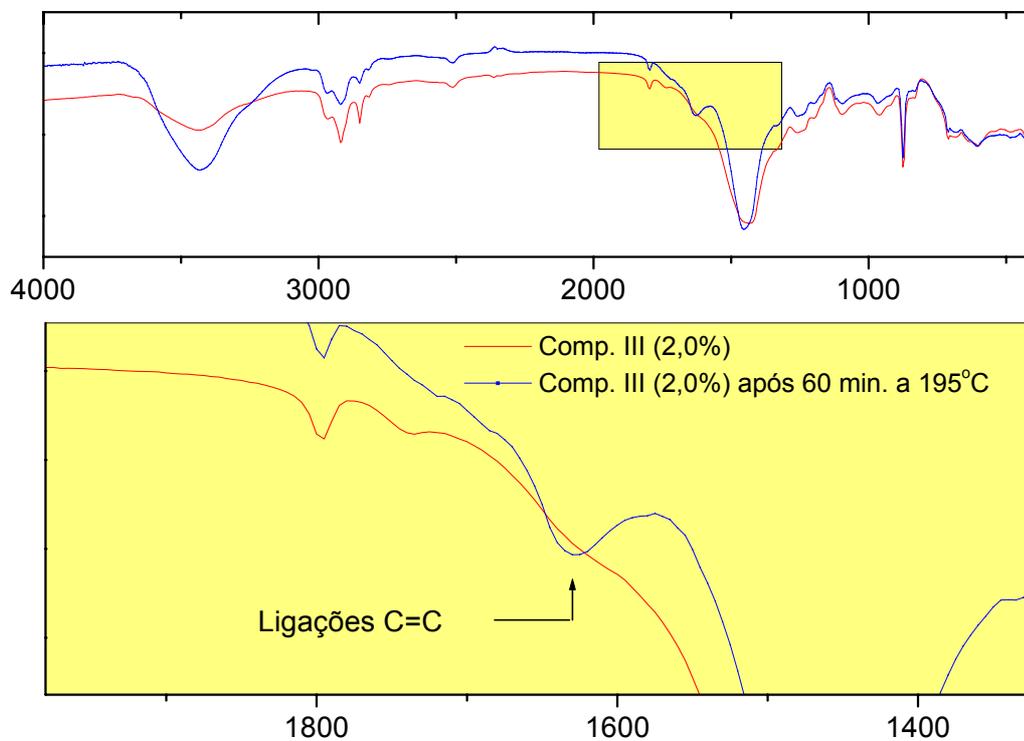


Figura 11: Espectro de FT-IR do composto III 2,0% (Ca-Zn tipo 1) antes e após a degradação a 195°C por 60 minutos no TGA.

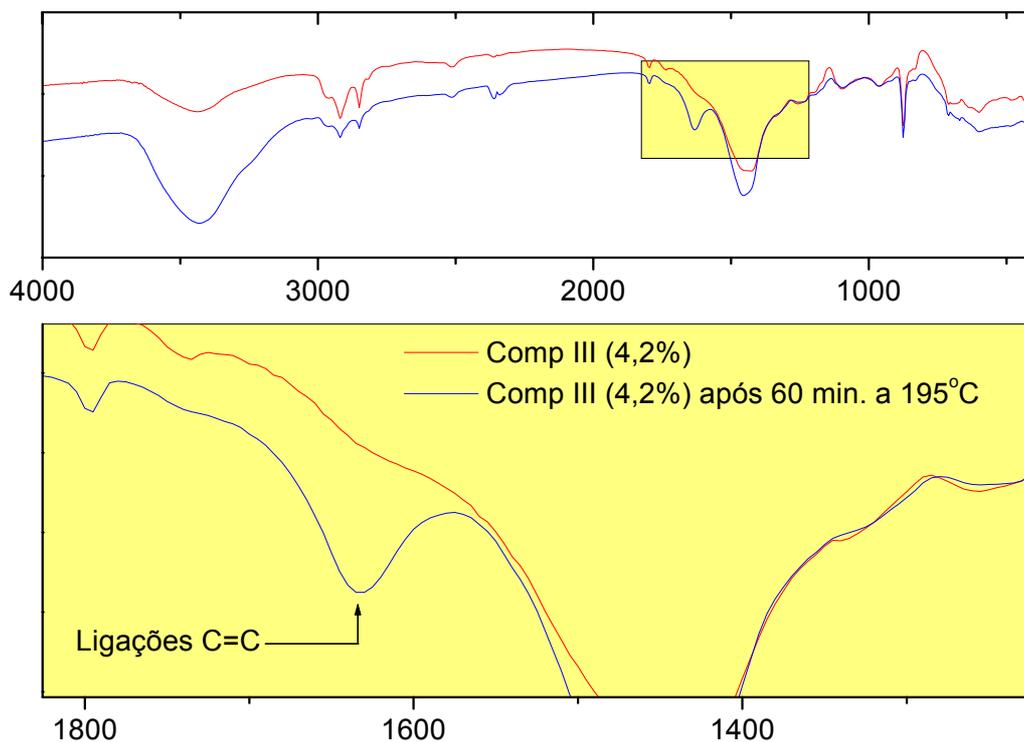


Figura 12: Espectro de FT-IR do composto III com 4,2% (Ca-Zn tipo 1) antes e após a degradação a 195°C por 60 minutos no TGA.

5.2 Comportamento reológico dos compostos de PVC

A estabilidade dos compostos de PVC sob condições de processamento, ou seja, sob cisalhamento, ao ar e alta temperatura foi avaliada através de reometria de torque. As Figura 13 a 15 mostram as curvas de reometria de torque relativas aos compostos estudados à temperatura de 197°C, muito próxima a utilizada no processamento industrial. Pela análise das curvas de torque (Nm) versus tempo (min) pode-se verificar o tempo a partir do qual inicia o amolecimento do composto, e posteriormente a degradação do PVC.

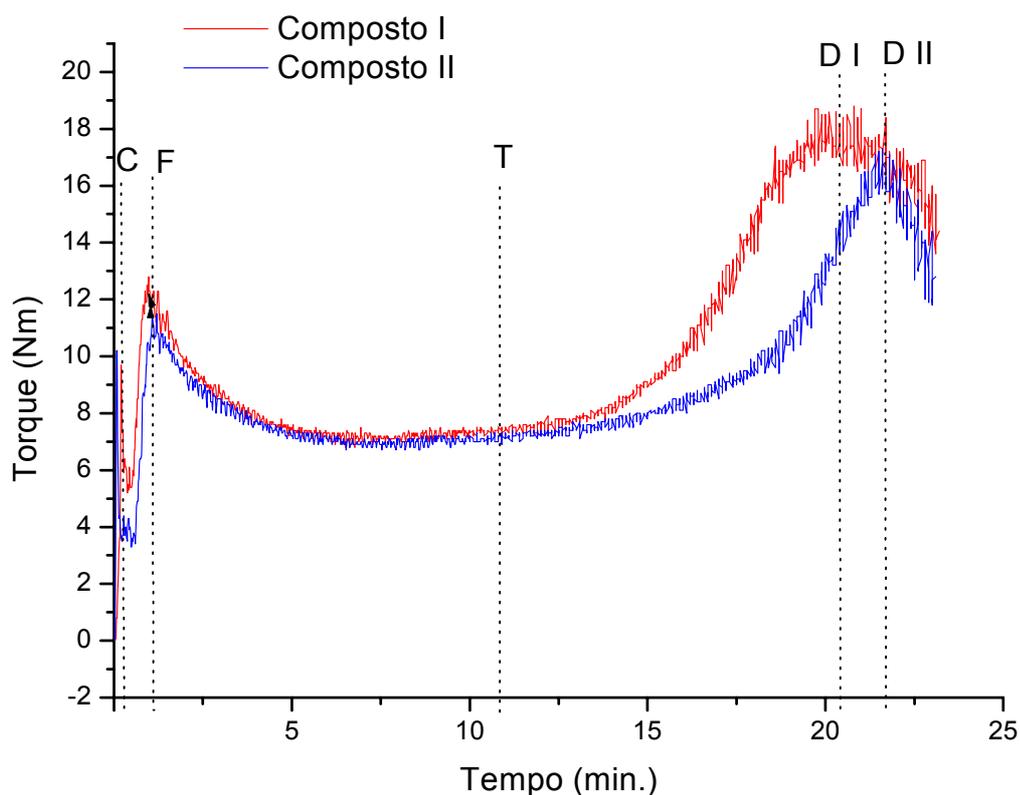


Figura 13: Curvas de reometria de torque dos compostos I e II com estabilizante de Pb.

Na Figura 13, relativa à curva de torque versus tempo dos compostos I e II (ambos com Pb), verifica-se no gráfico os pontos relativos ao carregamento, ao amolecimento, ao início e máximo da degradação. O pico inicial da curva, identificado como C, é o ponto relativo ao carregamento ou adição na câmara de mistura do composto de PVC. O segundo pico na curva de torque, chamado pico F, é o ponto onde ocorre o amolecimento do composto de PVC. O torque de amolecimento para ambos os compostos, I e II, foi em torno de 13Nm e ocorre em torno de 1 minuto após o início do teste. Após este pico ou máximo de torque, na faixa de tempo que pode variar de 4 a 11 min, o torque torna-se aproximadamente constante. Nesta faixa o composto de PVC torna-se plástico ou maleável podendo ser trabalhado. Deve-se observar que o ponto T foi tomado de forma visual, já que uma inflexão não poderia ser calculada devido a forma da curva, com muito ruído. No final desta faixa de torque constante observa-se um rápido aumento do mesmo a partir do ponto identificado como T, até um valor máximo, denominado de pico de degradação identificado como D, a partir do qual ocorre a degradação total do

composto. Neste momento ocorre a perda total das propriedades físicas e mecânicas do composto. A partir do ponto T inicia-se a decomposição do polímero. Esta decomposição em condições cisalhantes ocorre por mecanismos competitivos de formação das seqüências poliênicas e/ou com formação de radicais livres, que podem originar ramificações e ligações cruzadas nas cadeias do polímero (ver Esq. 8). Esta modificação na estrutura física do PVC faz com que o mesmo perca sua plasticidade progressivamente, havendo um aumento rápido do torque. Após o pico D o composto sofre degradação tornando-se um pó de coloração marrom.

As curvas de torque versus tempo, também dão informação quanto ao tempo em que o composto pode ser trabalhado. Esta faixa de trabalho fica entre os pontos F e T e o tempo é dado pela diferença entre estes dois pontos.

A Figura 14 mostra as curvas de torque versus tempo, dos compostos III, V e VI, com o ponto T assinalado em todos os casos (linha pontilhada), o qual representa o tempo a partir do qual inicia-se o processo competitivo de decomposição do PVC. Verifica-se que o tipo de estabilizante afeta significativamente o início do processo de decomposição, sendo o ponto T maior quanto mais eficiente o estabilizante, e conseqüentemente maior a faixa de trabalho ou maleabilidade do composto.

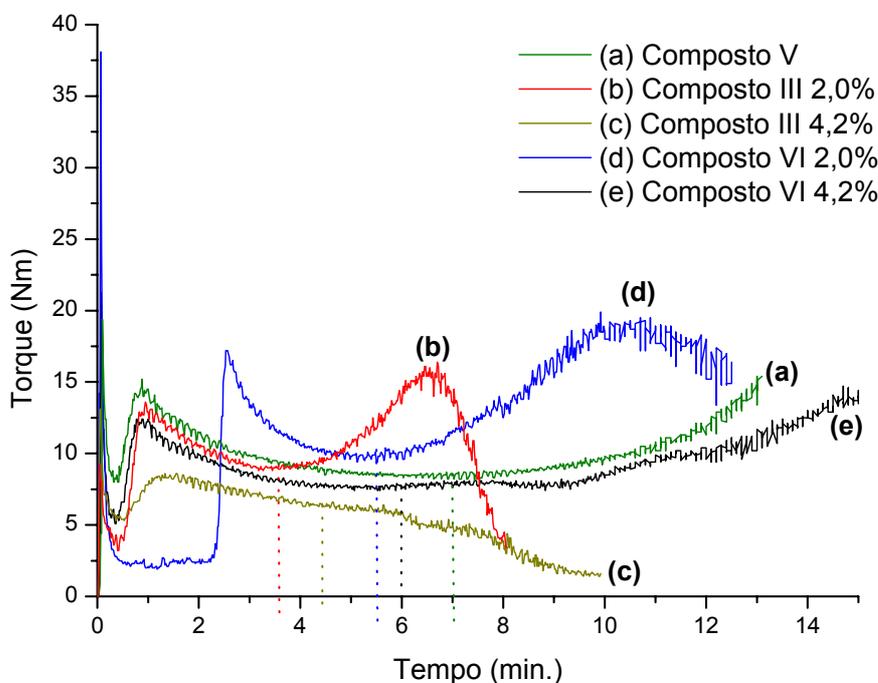


Figura 14: Curvas de reometria de torque dos compostos: (a) V (Ca-Zn/Pb); (b) III 2,0%, (c) III 4,2%, (Ca-Zn tipo 1); (d) VI 2,0, (e) VI 4,2% (Ca-Zn tipo 2).

A Figura 15 mostra as curvas de torque versus tempo e o ponto T do composto de PVC VI com estabilizante de Ba-Cd em diferentes concentrações deste. Assim como observado para os outros compostos uma maior quantidade de estabilizante desloca o ponto T para tempos maiores. Este comportamento é o contrário do observado no TGA onde os compostos com menor proporção (2,0%) apresentam-se mais estáveis que os com mais estabilizantes (4,2%).

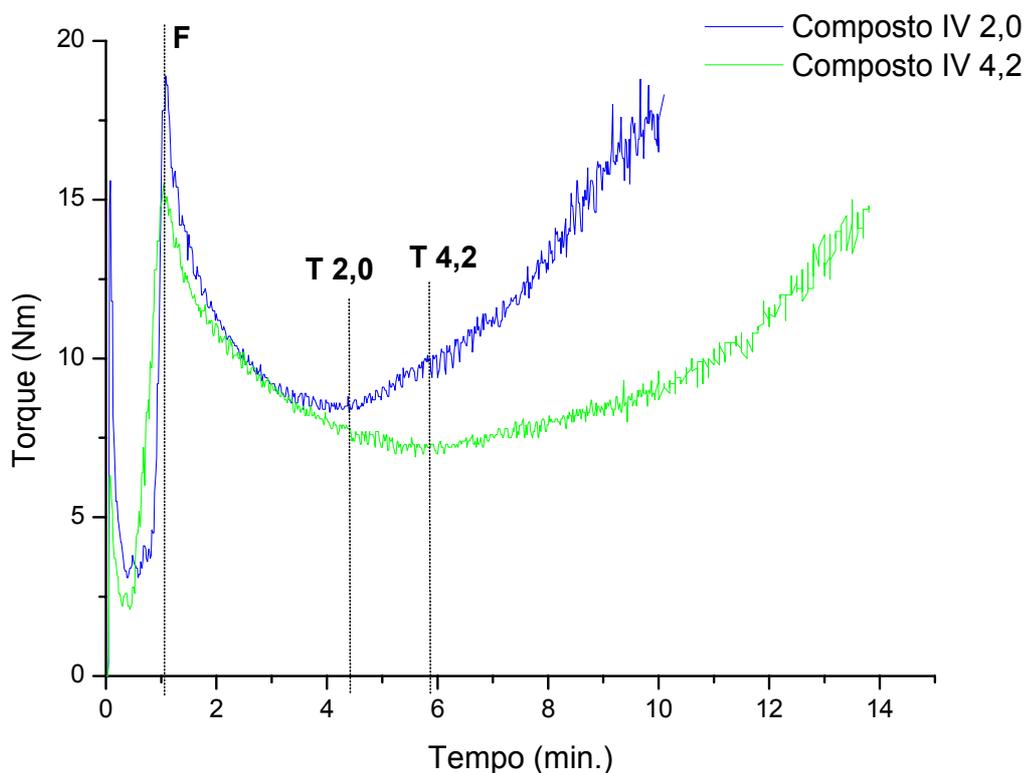


Figura 15: Curvas de reometria de torque dos compostos IV com 2,0% e 4,2% de estabilizante de Ba-Cd.

Pela comparação das curvas de torque das Figura 14 e 16, verifica-se que o torque e o tempo até o amolecimento (pico F) é bastante semelhante para todas amostras e independe do tipo de estabilizante térmico. Estes são característicos da resina do PVC, e portanto pouco afetados pelos aditivos. O que difere principalmente nas curvas de torque é o tempo do início da perda de plasticidade do composto (ponto T). Este tempo é de cerca de 3,5 min para o composto III 2,0% e de aproximadamente 4,5 min para o composto III 4,2%, ambos a base de Ca-Zn tipo 1.

Para o composto III 4,2% (Figura 14) não é observado o pico de degradação (D), devido a rápida quebra das cadeias, indicativo da baixa estabilidade e da rápida degradação destas, não havendo tempo para a formação de ramificações e ligações cruzadas, que elevam o torque. Devido a isto, não é observado também um aumento do torque onde possa ser marcado com exatidão o ponto T. Para este composto, então, o ponto T é aproximado. Para o composto IV 2,0%, (Figura 15) o ponto T situa-se em torno de 4,5min e quase a 6min para a formulação com 4,2% de estabilizante.

Nas curvas de torque versus tempo para os compostos V e VI (2,0% e 4,2%) (Figura 14), pode-se observar um comportamento anormal do composto VI 2,0%, que possui uma zona estável de torque antes do amolecimento (pico F) que não está presente em nenhum dos outros compostos. Tal comportamento pode ser atribuído à presença de aditivos, como lubrificantes ou plastificantes, na composição do “masterbatch” do estabilizante térmico. Apesar disto observa-se que o tempo até o ponto T é coerente com os demais e fica em torno de 5,5 min. Para o composto VI 4,2% o tempo até o ponto T é de 6 minutos. Já o composto V (Ca-Zn/Pb) apresenta melhor desempenho com um tempo até o início da decomposição próximo de 7 minutos, comprovando seu bom desempenho também pela reometria de torque, assim como já visto na análise isotérmica de TGA.

A Tabela 7 compara os diversos tempos no chamado ponto T onde se inicia-se o aumento do torque dos diversos compostos de PVC estudados.

Tabela 7: Ponto T e faixa de plasticidade ou trabalho dos compostos de PVC (pontoT-pontoF).

Composto	I	II	III 2,0%	III 4,2% ^(a)	IV 2,0%	IV 4,2%	V	VI 2,0%	VI 4,2%
	Tempo no Ponto T (min)	13	13	3,5	4,5	4,5	6	7	5,5
Faixa de amolecimento (T-F) (min)	12	12	3	3,0	3,5	5	6	2,0	5

(a) Valores para o ponto T estimados.

Os compostos I e II, apresentam o ponto T em tempos bem superiores aos demais, sendo de aproximadamente 13 minutos. Isto demonstra que os compostos de PVC com estabilizantes de Pb têm maior tempo de estabilidade sob condições de alto cisalhamento, sendo mais um indicativo da maior eficiência dos estabilizantes térmicos compostos à base de Pb. Os compostos V 4,2%, IV 4,2% e VI 4,2% foram os segundos melhores e mesmo assim apresentam uma queda de cerca de 65% nos valores de T.

Além da reometria de torque, os compostos de PVC foram avaliados por reometria capilar na qual pode-se avaliar a estabilidade destes pela variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento. A análise foi realizada em uma faixa de taxas de cisalhamento semelhantes àquelas que o polímero experimenta no processo de extrusão. Foi também observada a variação da viscosidade de cisalhamento em diferentes temperaturas, próximas a de processamento do PVC rígido, já que esta é determinante na degradação.

Para realizar os experimentos de reometria capilar, porém, o PVC não é um polímero adequado, já que o tempo ao qual é submetido a altas temperaturas durante o ensaio é o suficiente para promover a sua degradação. Afim de viabilizar a análise de reometria capilar, adicionou-se às amostras dos compostos de PVC uma quantidade do plastificante dioctilftalato (DOP) igual a 20% em massa. A quantidade utilizada foi a mínima possível para tornar os compostos de PVC capazes de fluir ou de serem submetidos à análise de reometria capilar. Deste modo a avaliação do comportamento dos compostos de PVC em diversas taxas de cisalhamento foi possível, tendo-se como variável o tipo e a concentração de estabilizante térmico.

As Figura 16 e 18 mostram as curvas de viscosidade dos compostos estudados. O comportamento esperado para um polímero termoplástico é a diminuição da viscosidade para patamares inferiores com o aumento da taxa de cisalhamento, sendo este comportamento observado para todos os compostos. Os compostos I e II, (Pb) e o composto V (Ca-Zn/Pb), apresentam curvas de viscosidade muito próximas nas temperatura de 180, 190 e 195°C (Figura 16). Para o composto I, que possui auxiliar de fluxo, as curvas a 190 e 195°C foram levemente inferiores às demais, devido à sua formulação. Os compostos IV (2,0 e 4,2%) à base de Ca-Zn tipo 2 e VI (2,0 e 4,2%) à base de Ba-Cd apresentaram o comportamento previsto, ou seja, com diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura (Figura 17).

O composto III, à base de Ca-Zn tipo 1, com 2,0% de estabilizante, mostrou uma maior viscosidade na temperatura de 195°C que nas temperaturas de 180 e 190°C. Isto indica que a esta temperatura ocorrem reticulações com conseqüente perda de mobilidade das cadeias e da massa levando a um aumento da viscosidade. Para o composto III com 4,2% de estabilizante não foi possível a determinação das curvas de viscosidade nas temperaturas de 190 e 195°C, devido à degradação dos mesmos. Este só pode ser analisado a 180°C, o que demonstra a ineficiência deste estabilizante em concentração de 4,2%.

As curvas obtidas na reometria capilar dos compostos de PVC, mostram também, que a variação da queda da viscosidade no intervalo de taxa de cisalhamento foi igual para todos os compostos, sendo esta da ordem de 10 para todos os compostos.

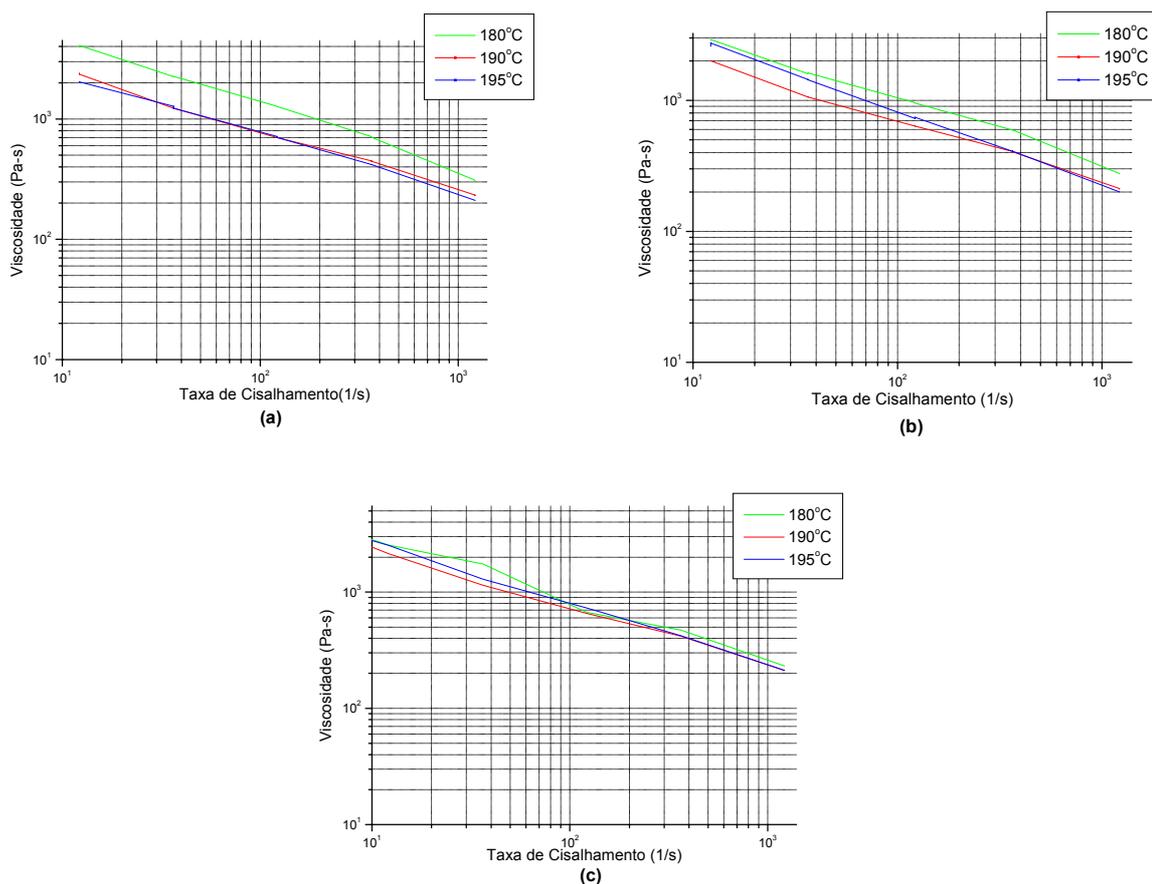


Figura 16: Curvas de Viscosidade dos compostos de PVC: (a) I, (b) II (Pb) e (c) V (mistura Ca-Zn/Pb).

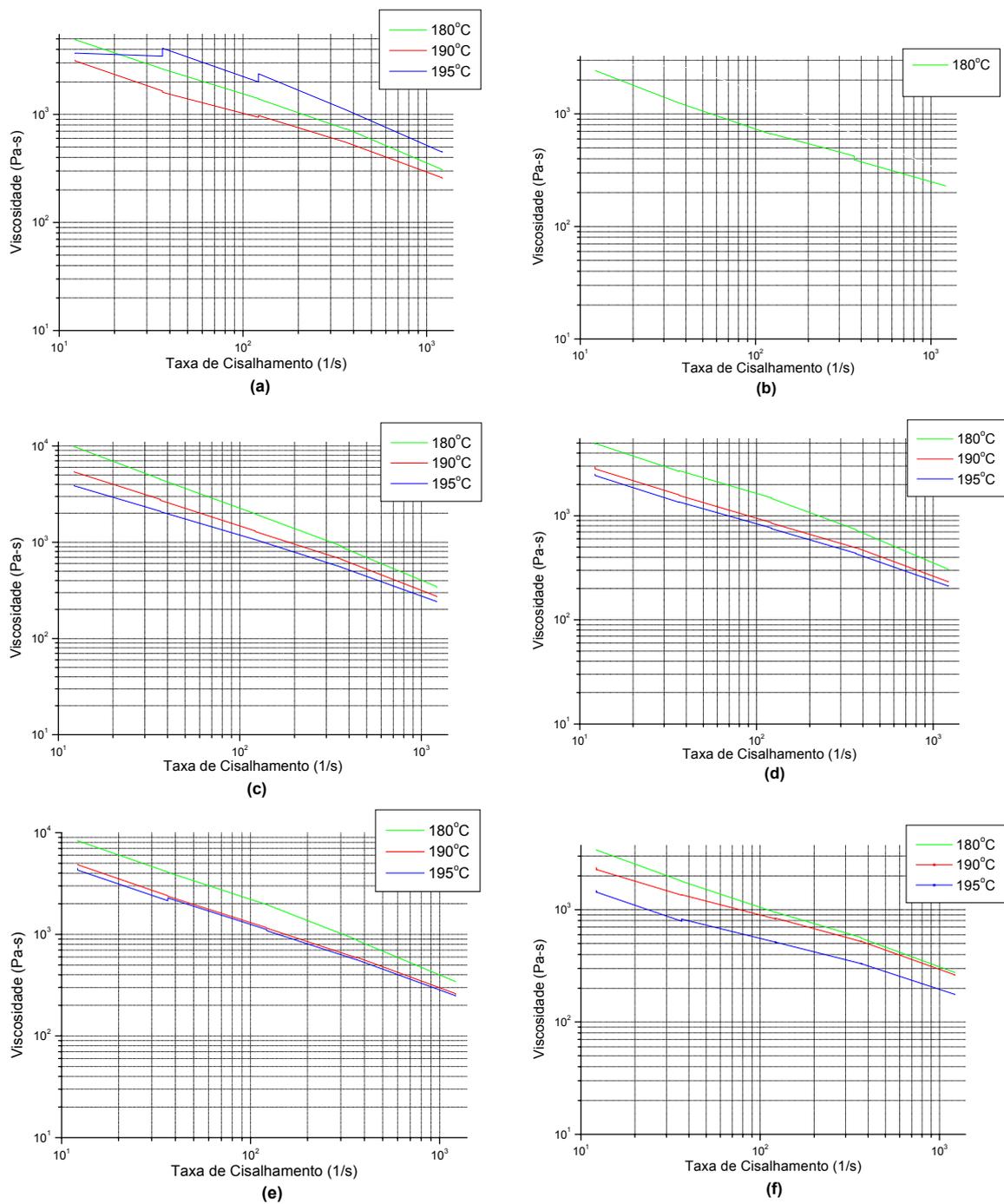


Figura 17: Curvas de Viscosidade dos compostos de PVC: (a) III 2,0%, (b) III 4,2% (Ca-Zn tipo 1); (c) IV 2,0% , (d) IV 4,2% (Ba-Cd); (e) VI 2,0%, (f) VI 4,2% (Ca-Zn tipo 2).

5.3 Análise Morfológica dos Compostos de PVC

A análise por microscopia eletrônica de varredura dos compostos de PVC foi feita em amostras antes e após análise de TGA em condições isotérmicas a 195°C por 60 minutos. Nesta procurou-se observar as transformações físicas dos grão de PVC e principalmente, a distribuição e adesão dos aditivos na superfície do grão de PVC.

As Figura 18 a 21 mostram as fotomicrografias dos grãos dos compostos de PVC, mostrando sua eventual porosidade e a presença e distribuição dos aditivos em sua superfície, antes e após 60 minutos a 195°C.

Na Figura 18 (a) observa-se a fotomicrografia do grão da resina de PVC pura, antes da mistura com os aditivos. Nesta se observa que este é formado por um aglomerado de partículas e a porosidade do grão é proveniente destas. A Figura 18 mostra ainda os compostos I e II com Pb antes (b e d) e após o 60 minutos a 195°C (c e e). Pode-se observar nestes a adesão de aditivos nos grãos antes e após o aquecimento, não havendo nenhum indicativo determinante do início da degradação do composto. Isto pode ser devido ao baixo grau de degradação que estes compostos apresentam, havendo somente uma pequena perda de massa não visível ao microscópio. A observação das fotomicrografias dos outros compostos, discutidas adiante, são todas comparáveis às dos compostos I e II, que tiveram melhor desempenho na estabilização dos compostos de PVC.

As Figura 19 e 20, mostram as fotomicrografias dos compostos III e IV, sendo que inicialmente deve-se observar a baixa concentração de aditivos nos grãos destes compostos em comparação com os compostos I e II (Fig 18), mesmo antes dos compostos serem submetidos a análise no TGA. Isto indica que a adesão dos aditivos não tem a mesma eficácia nos diferentes compostos. Após a degradação observa-se uma diferença ainda maior na distribuição dos aditivos com relação aos compostos I e II. Os grãos dos compostos III e IV estão completamente desprovidos de aditivos a eles aderidos, indicando que estes podem ter sido completamente destruídos durante a degradação.

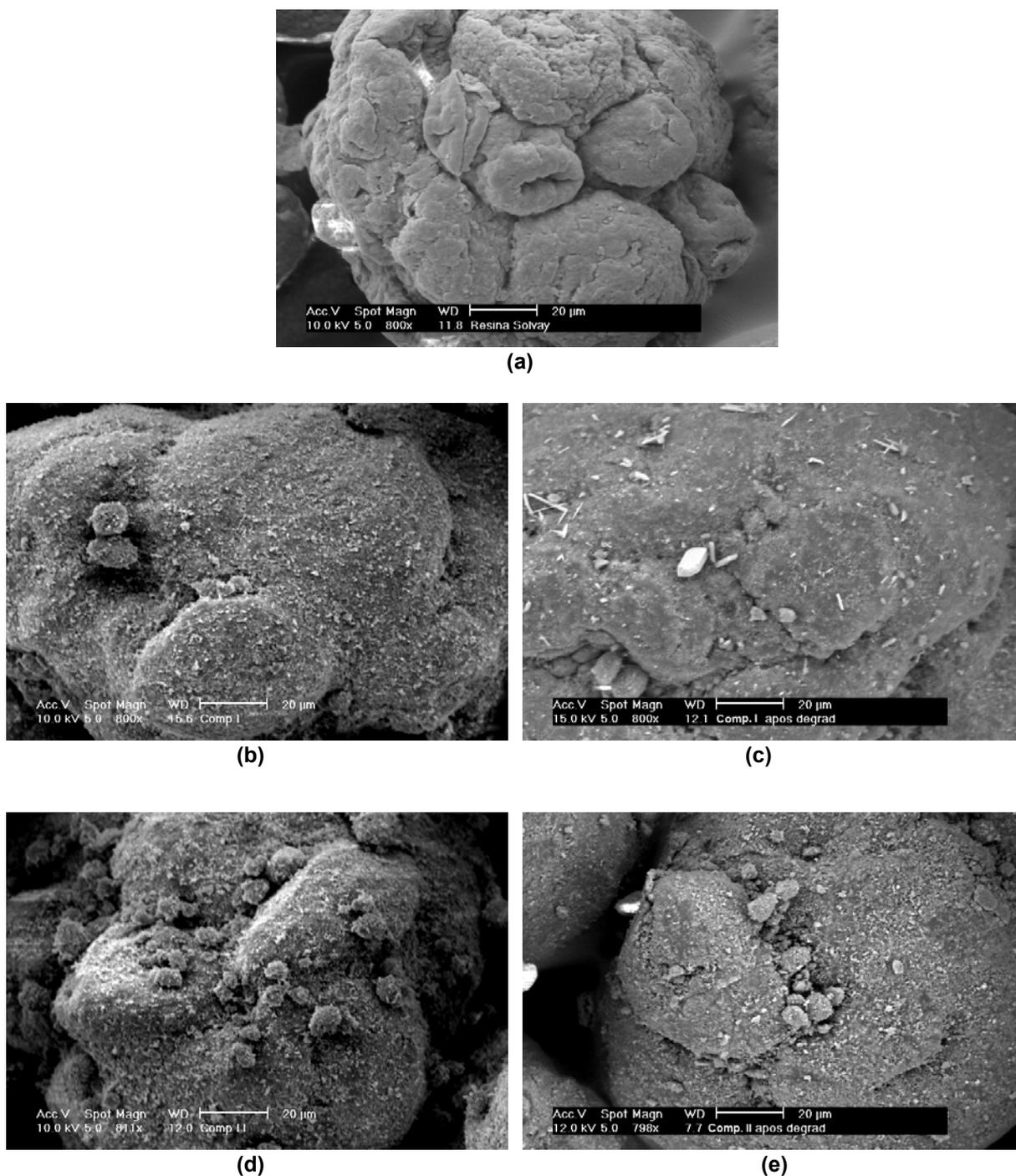


Figura 18: Fotomicrografias dos compostos de PVC: (a) resina pura, (b) comp. I (Pb), (c) comp. I após 60 min. a 195°C, (d) comp. II (Pb), (e) comp. II após 60 min. a 195°C.

A Figura 21, mostra as fotomicrografias dos compostos V e VI, antes e após a análise no TGA a 195°C por 60 minutos. Assim como nos compostos anteriores observa-se pouca aderência de aditivos aos grão da resina. Uma

observação especial deve ser feita ao composto VI com 2,0% de estabilizante (Figura 21-c). Este composto, antes do TGA, apresenta uma morfologia peculiar, pois os aditivos coalesceram em grãos maiores e não ficaram finamente aderidos à superfície do grão. Este pode ser o motivo principal da baixa estabilidade térmica destes compostos.

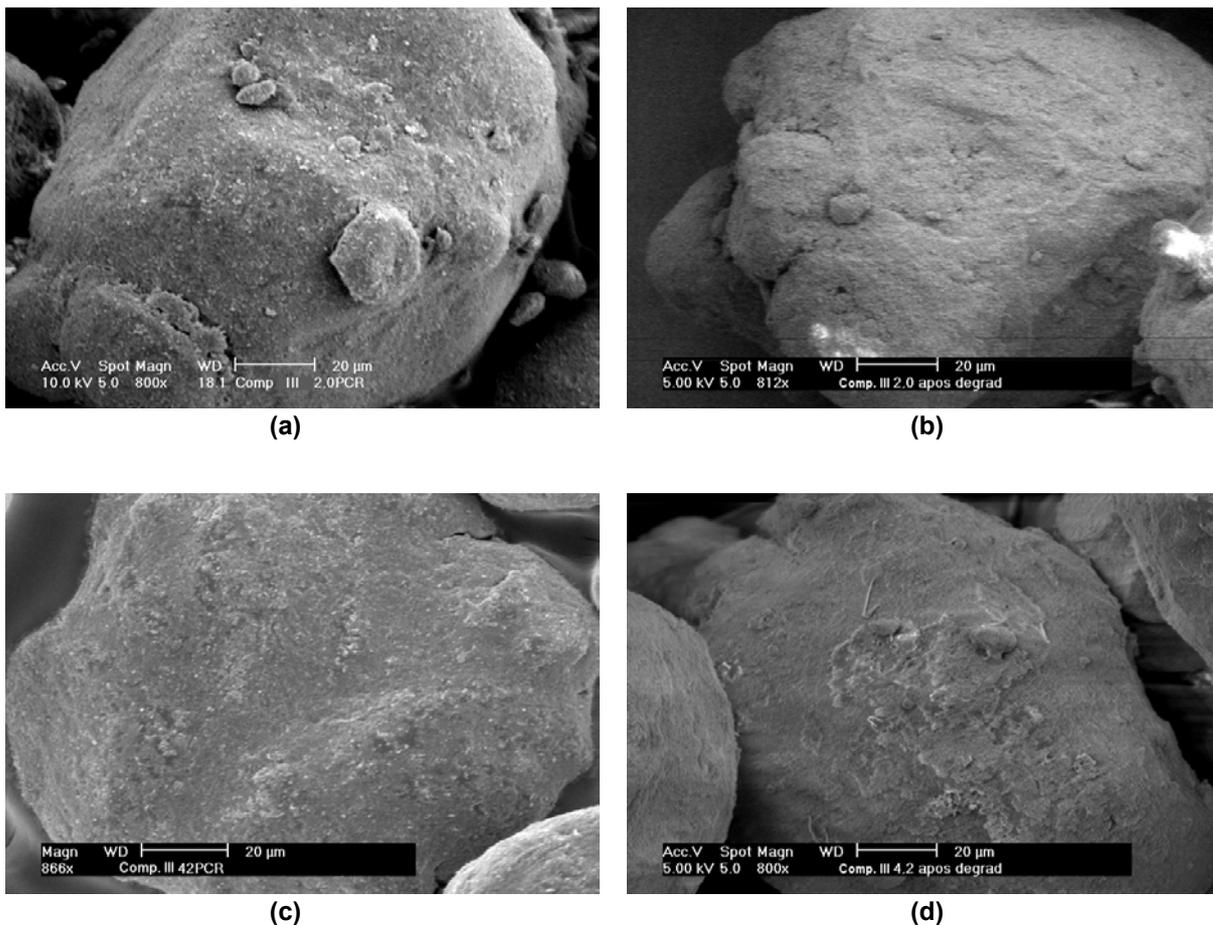


Figura 19: Fotomicrografias dos compostos: (a) III 2,0% (Ca-Zn tipo 1), (b) III 2,0% após TGA, (c) III 4,2%, (d) III 4,2% após TGA.

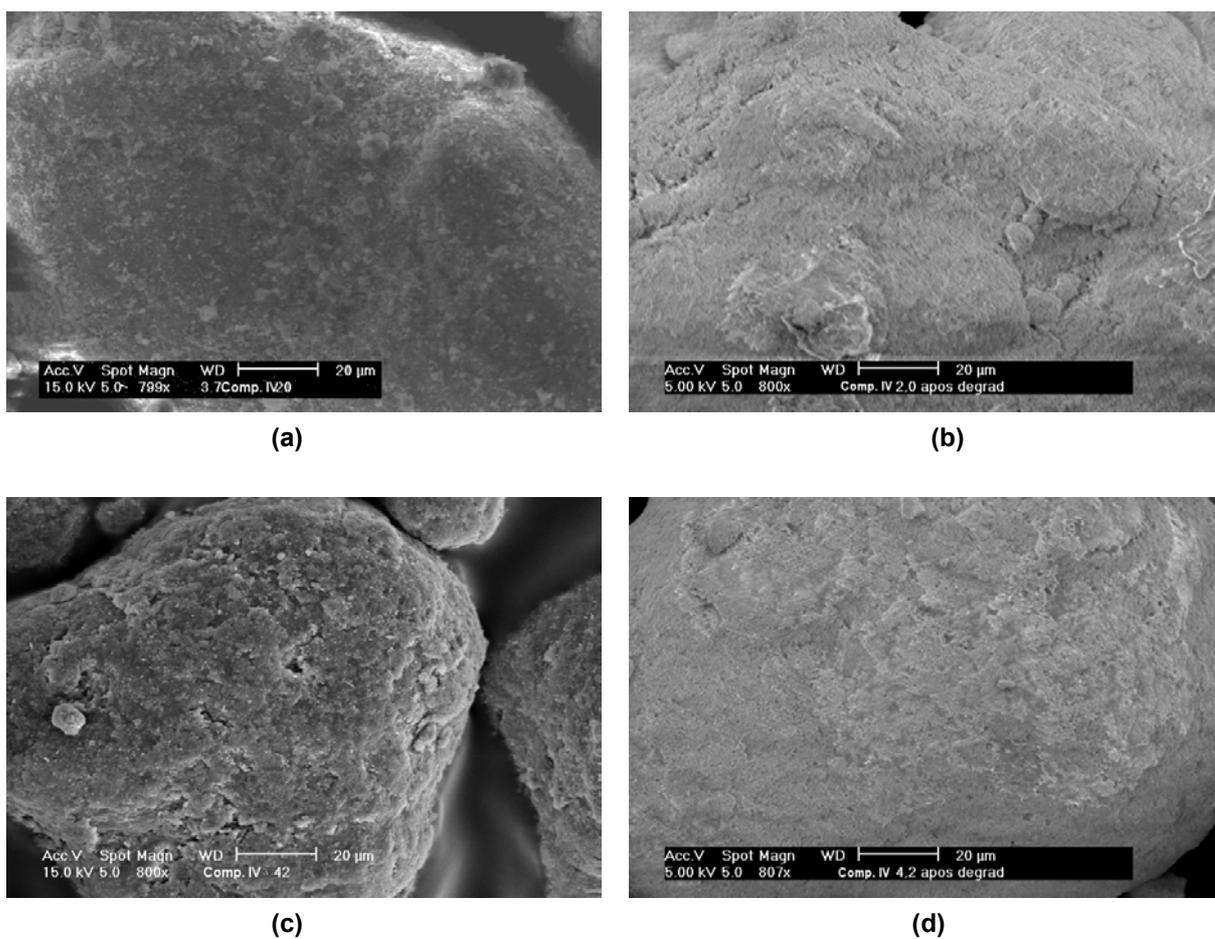


Figura 20: Fotomicrografias dos compostos: (a) IV 2,0% (Ba-Cd)., (b) IV 2,0% após TGA, (c) IV 4,2%, (d) IV 4,2% após TGA

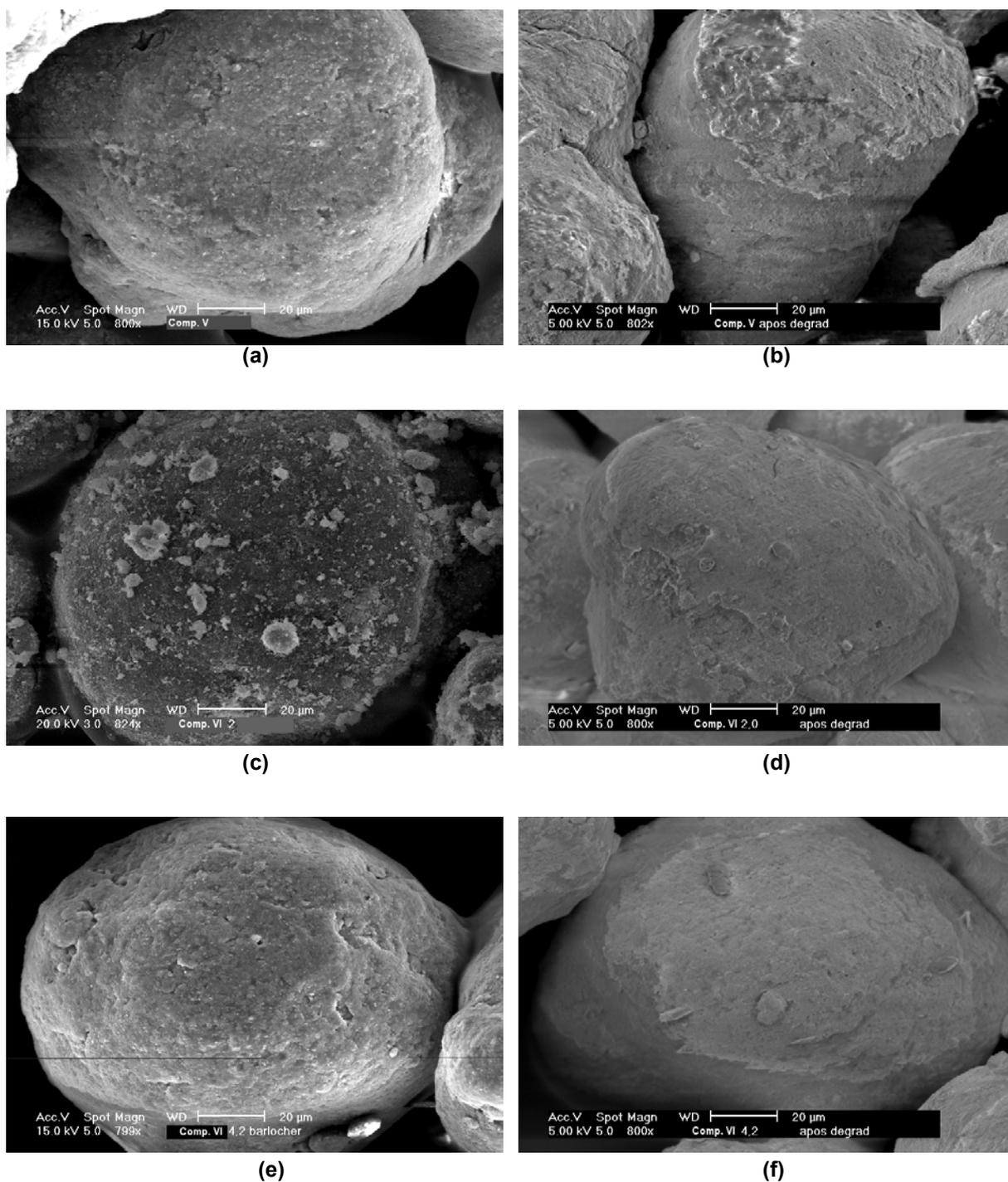


Figura 21: Fotomicrografias dos compostos: (a) V (Ca-Zn/Pb), (b) V após TGA; (c) VI 2,0% (Ca-Zn tipo1), (d) VI 2,0% após TGA, (e) VI 4,2%, (f) VI 4,2% após TGA.

Pela observação das fotomicrografias de MEV, pode-se dizer que a distribuição mais uniforme dos aditivos na superfície do grão da resina é um dos fatores responsáveis para se ter boa resistência do composto de PVC à degradação

térmica, como se observa para os compostos I e II. Deve-se salientar que nenhum dos outros compostos de PVC apresentam morfologia semelhante à dos compostos I e II a base Pb e igual estabilidade térmica.

Através da espectroscopia por difração de elétrons (EDS), acoplada a MEV, foi possível se fazer uma análise semi-quantitativa dos estabilizantes nos compostos de PVC antes de sofrerem qualquer tratamento térmico. A quantificação dos elementos metálicos presentes na superfície dos grãos, dá um indicativo da presença e quantidade dos estabilizantes térmicos no composto de PVC. Para os compostos I, II, e V identificou-se o elemento Pb, para os compostos III e VI o elemento Zn e para o composto IV, Ba. Esta análise foi realizada apenas nos compostos antes do tratamento a 195°C por 60 minutos.

A Tabela 8 mostra o percentual dos elementos metálicos presentes nos compostos de PVC e o percentual de metal no estabilizante térmico.

Tabela 8: Percentual mássico do elemento metálico do estabilizante térmico na superfície dos compostos de PVC.

	I (4,2%)	II (4,2%)	III (2,0%)	III (4,2%)	IV (2,0%)	IV (4,2%)	V (4,2%)	VI (2,0%)	VI (4,2%)
Pb	15,82	12,45	-	-	-	-	4,86	-	-
Zn	-	-	3,64	2,48	-	-	-	1,73	2,15
Ba	-	-	-	-	-	0,62	-	-	-
(a) (%)	Pb: 83		Ca: 7,0 Zn: 11,0		Ba: 20,0 Cd: 17,0		Pb: 83 Ca: 7,0 Zn: 11,0		Ca: 7,0 Zn: 11,0

(a) Quantidade do metal no estabilizante⁸⁰.

Deve-se salientar que a quantidade de Pb presente na superfície dos grãos dos compostos I e II em relação aos outros elementos presentes nos demais compostos foi extremamente superior. Isto é devido ao maior teor de Pb presente no estabilizante térmico. Enquanto há 83% de Pb nos estabilizantes dos compostos I e II (sulfato tetrabásico de chumbo), nos demais o teor de metal é de 11% para o Zn, 7,0% para o Ca, 17% para o Cd e 20% par o Ba. A quantidade de Pb aderido aos grãos do polímero é muito maior que para os outros estabilizantes utilizados.

No compostos III, observa-se que a formulação com menos estabilizante térmico é a que mais tem elemento Zn na superfície do grão. Este fato é condizente com a ordem de estabilidade destes compostos, segundo a análise de TGA e reometria de torque, que é maior para o composto III com 2,0% de estabilizante. Como já comentado anteriormente, uma maior quantidade de estabilizante não significa maior estabilização do composto de PVC, pois este pode coalescer, formando partículas grandes que não ficam dispersas na superfície do grão, ou a resina pode ficar saturada, não permitindo a adesão de mais estabilizante, diminuindo a eficiência.

Deve-se ter claro que as observações feitas por EDS referem-se apenas a uma análise percentual da superfície do grão do composto de PVC, e não representam todos os aspectos da distribuição dos aditivos no grão da resina. Entretanto pode-se inferir que a quantidade efetiva de estabilizante aderida ao grão da resina é determinante na sua eficiência em prevenir a degradação do PVC.

6 CONCLUSÕES

A análise de TGA dá um bom indicativo da estabilidade dos composto de PVC, porém não leva em consideração as condições de processamento dos mesmos. A reometria de torque fornece dados de estabilidade mais reais, pois é feita nas condições em que o composto é processado. Ambos os tipos de análise foram muito úteis na avaliação comparativa da eficiência de estabilizantes térmicos.

Através da técnica de TGA, observou-se que compostos de PVC contendo menor concentração de estabilizante (2,0%) foram mais estáveis quando comparados àqueles contendo 4,2%. Esta mesma observação não foi verificada na avaliação dos compostos de PVC por reometria de torque.

Através do FT-IR como técnica auxiliar, pode-se confirmar a ocorrência da degradação nos compostos de PVC, através do aparecimento de bandas características da formação de duplas ligações.

Através da MEV verificou-se que uma maior concentração de estabilizantes não implica na maior eficiência ou dispersão destes nos grão da resina. Observou-se também a grande adesão dos aditivos ao grão nos compostos I e II em relação aos demais.

Os compostos de PVC com estabilizantes à base de Ca-Zn (III e VI), Ba-Cd (IV) e Ca-Zn/Pb (V) apresentaram poder de estabilização muito semelhante, destacando-se entre estes o composto VI com 4,2% de estabilizante e a mistura proposta de Ca-Zn/Pb (composto V), ambos com excelente desempenho.

O poder de estabilização superior do estabilizante com Pb, observada por todas as técnicas utilizadas, explica a sua utilização em grande escala e a dificuldade em substituí-lo por outros contendo metais de menor toxicidade.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ECVM, European Council of Vinyl Manufactures, <http://www.borak.es/pvc/ficha.htm>.
2. Mark, A. B. et al, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2a ed. 17 (1989).
3. W.F. Maddams in E.D. Owen, Degradation and Stabilization of PVC, Elsevier Applied Science Publishers Ltd., Barking, UK, 1984.
4. Germar, H., Hellwege, H. K. H. and Johnson, U., Makromolekular Chemistry, 60, 106 (1963).
5. Nakajima, A., Hamada, H. and Hayashi, S., Makromolekular Chemistry 95, 40 (1966).
6. Hjertberg, T. and Sörvik, E. M., Degradation and Stabilization of PVC, Elsevier Applied Science Publishers Ltd., Barking, UK, 1984.
7. Winkler, D. E., Journal of Polymer Science 35, 3 (1959).
8. Stromberg, R. R., Straus, S. And Achhammer, B. G., Journal of Polymer Science 35, 355 (1959).
9. Hendry, D. G., Mill, T. Piszewicz, L., Howard, J. A. and Eigenmann, H. K., Journal of Physical Chemistry Ref. Data, 3, 937 (1974).
10. Bengough, W. H., Onozuka, M., Polymer 6, 625 (1965).
11. Salovey, R. And Blair, H. E., Journal Applied Polymer Science 14, 713 (1970).
12. Yassin, A. A., and Sabaa, M. W., Journal Macromolekular Science, Rev. Macromol. Chem. Phys. C30, 491 (1990).
13. Mukherjee, A. K. And Gupta, A., Journal Makromolekular Science, Rev. Macromol. Chem. C20, 309 (1981).
14. Geddes, W. C., European Polymer Journal 3, 747 (1967).
15. Gupta, V. P. And St Pierre, L. E., Journal of Polymer Science A1 8, 37 (1970).

-
16. Guyot, A., Bert, M., Michel, A. and Spitz, R., *Journal of Polymer Science A1* 8, 1596 (1970).
 17. Lieberman, A., Reuwer, J. F., Gollatz, K. A. and Nauman, C. D., *Journal of Polymer Science A1* 9 1823 (1971).
 18. DeWolfe, R. H. and Young, W. G., *Chem. Rev.*, 56 755 (1956).
 19. Streitwieser, A., *Chem Rev.*, 56 573 (1956).
 20. Robertson, R. E., In *Progress in Physical Organic Chemistry*, Vol.4, ed. A. Streitweiser and R. W. Taft Interscience, New York, 1967.
 21. Myakov, V. N., Troitskii, B. B. and Razuvaev, G. A., *Vysokomol. Soedin. Ser. B*, 18 267 (1976).
 22. Troitskaia, L. S. And Troitskii, V. V., *Plast. Massy*, 7 46 (1966).
 23. Van Hong, T., Michel, A. And Guyot, A., *Polym. Deg. Stab.*, 4 213 (1982).
 24. Rubek, J. F., Lucki, J., Kereszti, H., Hjertberg, T. and Qu Bao Jun, *J. Appl. Polym. Sci.*, 39 1569 (1990).
 25. Troitskaia, L. S. Myakov, V.N., Troitskii, B. B. and Razuvaev, G. A., *Vysokomol. Soedin. Ser. A*, 9 2119 (1967).
 26. Mayer, Z., *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. C*, 10 263 (1974).
 27. Bruschini, C., Godon, C., Lefrant, S., Perichaud, A. and Roucherol, F., *J. Chim. Phys.*, 89 1227 (1992).
 28. Shindo, Y. And Hirai, T., *Makromol. Chem.*, 155 1 (1972).
 29. Harmon, K. M., In *Carbonium Ions*, Vol 4, ed. G. A. Olah and P. R. von Schleier. John Wiley, New York, 1973, p 1579.
 30. Braun, D., *Pure Appl. Chem.*, 26 173 (1971).
 31. Amer, A. R. And Shapiro, J. S., *J. Macromol. Sci. Chem. A*, 14 185 (1980).
 32. Bacaloglu, R. And Fisch, M., *Polym. Deg. Stab.*, 45 325 (1994).
 33. Grassie, N., Scott, G., *Polymer Degradation and Stabilisation*, Cambridge University Press (1985).

-
34. Bacaloglu, R. and Fisch, M., *Polym. Deg. Stab.*, 47 33 (1995).
 35. Anthony, G.M., *Polym. Deg. Stab.* 64 353 (1994).
 36. Bacaloglu, R. And Fisch, M., *Polym. Deg. Stab.*, 45 301 (1994).
 37. Bacaloglu, R. and Fisch, M., *Polym. Deg. Stab.*, 45 315 (1994).
 38. Kosior, E. I., and Stachurski, Z. H., *Br. Polym. J.*, 18(2), 94 (1986).
 39. Mathur, K., Rodgers, L., Tapper, M., *J. Vinyl Tech.* 8, 120 (1986).
 40. Smith, H.V., *Development of the Organotin Stabilizers*, Tin Research Institute, London, (1953).
 41. Dworkin, R. D., *Organotin PVC Stabilizers*, PVC Primer, Society of Plastics Engineers, Brookfield, 147, (1985).
 42. Frye, A. H. Horst, R. W., and Paliobagis, M. A., *Journal of Polymer Science A*, 2 1765 (1964).
 43. Dieckmann, D.J. ANTEC Proceedings, XXII, Society of Plastics Engineers, Brookfield, 507, (1976).
 44. Ayrey, G., *Journal of Polymer Science B*, 8,1 (1970).
 45. Anderson, D.F. and McKenzie, D. A., *Journal of Polymer Science*, A-1, 8, 2905 (1970).
 46. Prochaska, K. and Wypych, J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 23, 2031 (1979).
 47. Grossman, R. F., *Journal Vynil Technology*, 12, 34 (1990).
 48. Grossman, R. F., *Journal Vynil Technology*, 12, 142 (1990)
 49. Clark, D. L., *Mixed Metal Stabilizers*, PVC Primer, Society of Plastics Engineers, Brookfield, 161 (1985).
 50. Baker, P. And Grossman, R. F., *Journal Vynil Technology*, 11, 59 (1989).
 51. Anderson, D., McKenzie, D., *Jounal Polymer Science*, A1, 8 (1970).
 52. Miyata, S., *US Patent 4,299,759* (1981).
 53. Kyowa, Chem. Ind., *EP-B 0.189.899* (1986); *EP-B 0.256.872* (1987).
 54. Van der Ven, L., et al, *Applied Clay Science*, 17, 25 (2000).

-
55. Okieimen, F. E., Eromonsele, O. C., *European Polymer Journal*, 36, 525 (2000).
 56. Mohamed, N. A., *Polymer Degradation and Stability*, 56, 317 (1997).
 57. Mohamed, N. A., Al-afaleq, E.I., *Polymer*, 40, 617 (1999).
 58. Sabaa, M. W., Abdel-Naby, A. S., *Polymer Degradation and Stability*, 64, 185 (1999).
 59. Mohamed, N. A., Yassin, A. A., Khalil, K. D., Sabaa, M. W., *Polymer Degradation and Stability*, 70, 5 (2000).
 60. Sabaa, M. W., Mohamed, N. A., Khalil, K. D., Yassin, A. A., *Polymer Degradation and Stability*, 70, 121 (2000).
 61. Petre, A. L., Budrugaec, P., Segal, E., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 56, 1065 (1999).
 62. Jimenez, A., Berenguer, V., Lopez, J., Sanchez, A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 50, 1565 (1993).
 63. Hirschler, M. M., *European Polymer journal*, 22, 153 (1986).
 64. Anthony, G. M., *Polymer Degradation and Stability*, 64, 353 (1999).
 65. Pielichowski, K. And Hamerton, I., *Polymer*, 39, 241 (1998).
 66. Benavides, R., Edge, M., Allen, N. S., *Polymer Degradation and Stability*, 49, 205 (1995).
 67. Chen, C. H., Wesson, R.D., Collier, J. R., Lo, Y. W., *Journal of Applied Polymer Science*, 58, 1107 (1995).
 68. Rosales-Jasso, A., Arias, G., Rodriguez, O. S., Allen, N. S., *Polymer Degradation and Stability*, 68, 253 (2000).
 69. ASTM D 2538-95, *Annual Book of ASTM Standards*, vol 08.01 (1995).
 70. Simak, P., *Journal Macromolecular Science-Chemistry*, 17(6), 923 (1982).
 71. Beltrán, M., Marcilla, A., *European Polymer Journal*, 33, 1135 (1997).
 72. Yamamoto, K., Maehara, T., Mitani, K., Mizutani, Y., *Journal of Applied Polymer Science*, 51, 555 (1994).

73. Grobe-Asschhoff, M., *Plástico industrial*, fev, 50 (2000).
74. Johansson, L., Törnell, B., *Polymer Testing*, 6, 313 (1986).
75. Gesenhues, U., *Polymer Degradation and Stability*, 68, 185 (2000).
76. Benavides, R., Edge, M., Shah, A. M., Tellez, M. M., *Polymer Degradation and Stability*, 48, 377 (1995).
77. Rao, P. V. C., Kaushik, V. K., Bhardwaj, I. S., *European Polymer Journal*, 31, 341 (1995).
78. Benavides, R., Edge, M., Shah, A. M., Tellez, M. M., *Polymer Degradation and Stability*, 57, 25 (1997).
79. Rosales, A., Berlanga, M. L., Allen, N. S., *Polymer Degradation and Stability*, 63, 359 (1999).
80. Miki A., *Estabilizantes para Plásticos*, Koseisha Publisher Co. Ltd., Japan (1991).