

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

Ívi Martins de Carvalho

Reticulação de Plastissóis: Síntese e Caracterização

Campinas
2012

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

Reticulação de Plastissóis: Síntese e Caracterização

Ívi Martins de Carvalho
Prof. Dr.^a Lucia Helena Innocentini Mei

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo

2012

Carvalho, Ívi Martins de

C253p Reticulação de Plastissóis : síntese e caracterização
/ Ívi Martins de Carvalho. --Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Lucia Helena Innocentinni Mei .

Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. PVC. 2. Plastissois. 3. Resinas epóxi. 4.
Reticulação. I. Mei, Lucia Helena Innocentinni . II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Plastisol crosslinking: synthesis and characterization

Palavras-chave em Inglês: PVC, Plastisols, Epoxy resins, Crosslinking

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Antonio Rodolfo Júnior, José Donato Ambrósio

Data da defesa: 13-04-2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

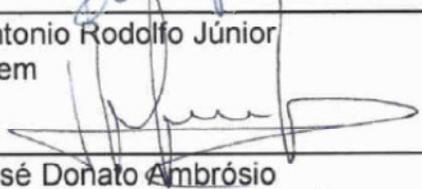
Dissertação de Mestrado defendida por Ívi Martins de Carvalho e aprovada em 13 de Abril de 2012 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof.ª Dr.ª Lucia Helena Innocentinni Mei –
UNICAMP (Orientadora)



Dr. Antonio Rodolfo Júnior
Braskem



Dr. José Donato Ambrósio
UFSCAR

Campinas
2012

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.

A handwritten signature in blue ink, consisting of a large, stylized initial 'P' followed by the letters 'er'.

Orientador

Para Lucas Pereira Neves,
que, deixando o seu porto,
tornou-se o meu.

Agradecimentos

À Prof.^a Lucia H. I. Mei, pelo apoio, orientação e estrutura. Por ter me acolhido e acreditado em meu potencial e continuar acreditando.

A Antonio Rodolfo Jr., meu co-orientador extra-oficial, pelas idéias inovadoras e foco.

À CAPES pelo suporte financeiro.

À Braskem, que em Parceria com o Lab. de Processamento de Polímeros (LAPOL) forneceu a estrutura primária para os experimentos realizados nesta dissertação. E ao pessoal do “Centro de desenvolvimento” extremamente solícito para a parte do treinamento, processamento e análises realizados em duas dependências.

À Germano Possani, amigo e colega, que incentivou a minha inscrição no programa de pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, condição primeira para a realização desta dissertação.

Whatever the mind of man can conceive and believe, it can achieve.

O que quer que seja que a mente do homem possa conceber e acreditar pode, também, alcançar.

William Clement Stone

Resumo

Plastissois de PVC reticulados na presença de resina epóxi polifuncional foram obtidos através de espalmagem. Foi possível inferir que a presença de um acelerador tipo amina, ao menos nas condições de processamento utilizadas neste estudo, mostrou-se imprescindível para a ocorrência do processo de reticulação. Resultados de grau de reticulação mostraram que só houve formação de gel nas amostras onde o acelerador foi utilizado concomitantemente com a resina epóxi. Apesar da comprovação da reação química ser dificultada pelo grande número de diferentes sinais de FTIR presentes na formulação, resultados de teor de gel e módulo de Young parecem confirmar a hipótese de formação de uma rede tridimensional entre as moléculas do PVC e a resina epóxi, porém serão necessários estudos mais aprofundados no futuro para identificação do polímero hiper-ramificado formado.

Palavras-chave: PVC, poli(cloreto de vinila), plastissol, epóxi, polímeros hiper-ramificados, reticulação

Abstract

Plastisol crosslinking: Synthesis and Characterization

Crosslinked PVC plastisols in the presence of polyfunctional epoxy resin were obtained from spreadcoating. It was possible to infer that the presence of an amine type accelerator, at least in the conditions used in this study proved to be essential for the occurrence of the crosslinking process. The results of reticulation degree showed that gel formation only happened in samples where the amine has been used concomitantly with the epoxy resin. Despite the evidence of chemical reaction is complicated by the large number of molecules present in the formulation, Young's modulus results seem to confirm the hypothesis of the formation of a three-dimensional network between the molecules of PVC and epoxy resin, but further studies are needed in the future to identify the hyperbranched polymer formed.

Keywords: PVC; poly(vinyl chloride); plastisol; epoxy; hyperbranched polymers; crosslinking

Sumário

Agradecimentos.....	7
Epígrafe.....	8
Resumo.....	9
Abstract.....	10
Sumário.....	11
Índice de Figuras.....	13
Índice de Tabelas.....	15
Índice de Quadros.....	16
1. Introdução.....	17
2. Revisão Bibliográfica.....	19
2.1. Resina de PVC.....	19
2.2. Plastissol.....	21
2.3. Mecanismo de plastificação do PVC.....	21
2.4. Mecanismo de degradação do PVC.....	24
2.5. Polímeros hiper-ramificados.....	25
2.6. Aditivos.....	27
2.6.1. Plastificante.....	27
2.6.2. Óleo de Soja Epoxidado (ESO, ESBO, OSE).....	30
2.6.3. Estabilizantes.....	32
2.6.4. Resinas epóxi.....	35
3. Materiais e Métodos.....	36
3.1. Preparação dos plastissois e processamento.....	37
3.2. Planejamentos Experimentais.....	38
3.3. Determinação do grau de reticulação.....	40
3.4. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).....	40
3.5. Propriedades mecânicas de tração.....	41
4. Resultados e Discussão.....	42
4.1. Planejamento Experimental Epóxi-Acelerador.....	42
4.1.1. Grau de reticulação.....	42

4.1.2.	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)	43
4.1.3.	Propriedades mecânicas.....	49
4.2.	Planejamento Experimental Tempo-Temperatura.....	54
4.2.1.	Grau de reticulação.....	54
4.2.2.	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)	55
4.2.3.	Propriedades mecânicas.....	57
4.3.	Planejamento Experimental de Estabilizantes Térmicos.....	59
4.3.1.	Grau de reticulação.....	60
4.3.2.	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)	61
4.3.3.	Propriedades mecânicas.....	63
5.	Conclusões.....	65
5.1.	Sugestões para Trabalhos Futuros.....	65
	Bibliografia.....	66
	Apêndice.....	69

Índice de Figuras

Figura 1: Micrografia de uma resina de PVC obtida pelo processo de polimerização em emulsão, observada através do Microscópio Eletrônico de Varredura. Aumento de 16.000x (RODOLFO JR., et al., 2006).....	20
Figura 2: Representação esquemática do mecanismo de plastificação de misturas de PVC com plastificantes (RODOLFO JR., et al., 2006).....	24
Fig. 3: Descrição esquemática de polímeros dendríticos (GAO, C., YAN, D., 2004).....	25
Figura 4: Grupo químico Epóxi ou Oxirana.....	31
Figura 5: Neutralização do HCl por óleos de soja epoxidados (RODOLFO JR.; MEI, 2007).....	32
Figura 6: Neutralização de HCl através da reação com sabões de zinco (RODOLFO JR., A.; MEI, L. H. I. 2007).....	33
Figura 7: Estabilização de HCl através do deslocamento nucleofílico de cloretos lábeis por sabões de zinco (RODOLFO JR., A.; MEI, L. H. I. 2007).....	33
Figura 8: Estabilização do PVC por compostos de estanho, através da substituição de cloretos lábeis (RODOLFO JR.; MEI, 2007).....	34
Figura 9: Neutralização do HCl formado na desidrocloração do PVC através da formação de mercaptanas (RODOLFO JR.; MEI, 2007).....	34
Figura 10: a) Decomposição de hidroperóxidos por mercaptanas; e b) adição de mercaptanas em seqüências poliênicas (RODOLFO JR.; MEI, 2007).....	34
Figura 11: Estrutura química da resina epóxi tipo tetraglicidilmetilenodianilina.....	37
Figura 12: Espectros de FT-IR dos componentes-base utilizados na formulação dos plastisóis de PVC estudados.....	44
Figura 13: Espectros de FT-IR dos estabilizantes térmicos utilizados na formulação dos plastisóis de PVC estudados.....	45
Figura 14: Espectros de FT-IR da resina epóxi e endurecedor utilizados na formulação dos plastisóis de PVC estudados.....	47
Figura 15: Comparação fotográfica das amostras geradas no Plano Experimental Epóxi-Endurecedor.....	47

Figura 16: Espectros de FT-IR dos filmes espalmados para o Plano Experimental Epóxi-Endurecedor.....	48
Figura 17: Tensão de ruptura das formulações avaliadas.....	50
Figura 18: Alongamento na Ruptura das formulações avaliadas.....	51
Figura 19: Módulo de Young das formulações avaliadas.....	51
Figura 20: Gráfico, gerado pelo software Minitab 16, para os efeitos das variáveis estudadas: (a) tensão de ruptura; (b) alongamento na ruptura; e (c) módulo de Young....	53
Figura 21: Comparação fotográfica das amostras geradas no Plano Experimental Tempo-Temperatura.....	53
Figura 22: Espectros de FT-IR dos filmes espalmados para o Plano Experimental Tempo-Temperatura.....	56
Figura 23: Efeitos Principais para Alongamento na Ruptura (%) no planejamento fatorial Tempo-Temperatura.....	57
Figura 24: Efeitos de Interação para Alongamento na Ruptura(%) no planejamento fatorial Tempo-Temperatura.....	58
Figura 25: Efeitos Principais para Módulo de Young (Mpa) no planejamento fatorial Tempo-Temperatura.....	58
Figura 26: Efeitos de Interação para Módulo de Young (MPa) no planejamento fatorial Tempo-Temperatura.....	59
Figura 27: Comparação fotográfica das amostras geradas no Plano Experimental de Estabilizantes Térmicos	60
Figura 28: Espectros de FT-IR dos filmes espalmados para o Plano Experimental de Estabilizantes Térmicos.....	62
Figura 29: Efeitos Principais para Alongamento na Ruptura (%) no planejamento fatorial de Estabilizantes Térmicos.....	63
Figura 30: Efeitos de Interação para Alongamento na Ruptura (%) no planejamento fatorial de Estabilizantes Térmicos.....	64

Índice de Tabelas

Tabela 1: Propriedades comparativas dos compostos de PVC com diferentes graus de plastificação. (RODOLFO JR., et al., 2006)	28
Tabela 2: Teor de Gel para planejamento experimental Epóxi-Acelerador	43
Tabela 3: Propriedades mecânicas para o plano Experimental Epóxi-Acelerador	50
Tabela 4: Teor de Gel para planejamento Tempo-Temperatura	55
Tabela 5: Teor de Gel para planejamento de Estabilizantes Térmicos	60

Índice de Quadros

Quadro 1: Formulação do plastissol utilizado nos experimentos	36
Quadro 2: Planejamento experimental para efeitos da adição de epóxi e endurecedor.....	38
Quadro 3: Planejamento experimental para efeitos do tempo e temperatura	39
Quadro 4: Planejamento experimental para efeitos do tipo de estabilizante térmico.....	39

1. Introdução

O PVC, ou poli(cloreto de vinila), é o segundo termoplástico mais consumido em todo o mundo, com uma demanda mundial de resina superior a 36 milhões de toneladas no ano 2011, sendo a capacidade mundial de produção de resinas de PVC estimada em cerca de 50 milhões t/ano (SMITH, 2012). Desta demanda total, aproximadamente 70% foram consumidos na China, América do Norte e nos países da Europa Ocidental. Na América do Sul foram consumidos cerca de 5% do total, sendo o Brasil responsável pelo consumo de cerca de um milhão de toneladas anuais, ou cerca de pouco mais de 2% da demanda mundial de resinas de PVC. Estes dados mostram o potencial de crescimento da demanda de resinas de PVC no Brasil, uma vez que o consumo per capita, da ordem de 5 kg/hab./ano, ainda é baixo comparado a outros países.

O PVC pode ser considerado um dos mais versáteis dentre os plásticos. Devido à necessidade da resina ser formulada mediante a incorporação de aditivos, o PVC pode ter suas características alteradas dentro de um amplo espectro de propriedades, em função da aplicação final, variando desde o rígido ao extremamente flexível (RODOLFO JR., NUNES, & ORMANJI, 2006).

Fritz Klatte descobriu, em 1912, o procedimento básico para a produção comercial do PVC. Em 1926, W. Semon, pesquisador da B. F. Goodrich, descobriu que, misturando-se o PVC com tricresil fosfato ou dibutil ftalato – hoje conhecidos como plastificantes – era possível processá-lo e torná-lo altamente flexível, com aspecto borrachoso. Desse modo, Semon inventou o primeiro elastômero termoplástico, de extrema importância para o recobrimento de fios e cabos elétricos durante a crise da borracha ocorrida ao longo da Segunda Guerra Mundial, com aplicação nesse segmento até os dias de hoje. No Brasil, a produção comercial teve início em 1954, em uma associação da B. F. Goodrich (EUA) e das Indústrias Químicas Matarazzo (RODOLFO JR., NUNES, & ORMANJI, 2006).

Dentre os vários tipos de compostos de PVC, plastissois e organossois estão entre os mais versáteis, pois oferecem várias possibilidades de se obter novos produtos. A tecnologia utilizada para se obter esses materiais torna possível o uso de uma grande variedade de processos de moldagem e recobrimento (espalmagem ou *spread coating*), e, além disso, podem ser feitos produtos variando o grau de flexibilidade, desde aqueles relativamente duros e rígidos (rigissois) até muito macios e flexíveis (WICKSON, 1993).

LÓPEZ e colaboradores (1998), por sua vez, avaliaram misturas de resina epóxi com plastissois de PVC, em diferentes proporções. Materiais diferentes, com

propriedades desde a rigidez de uma resina termoendurecível, até a flexibilidade de um plastissol convencional, foram desta maneira obtidos. Dependendo da proporção entre a resina epóxi e o plastissol, observou-se um comportamento semelhante ao de materiais termoplásticos.

Polímeros hiper-ramificados, bem como dendrímeros, constituem-se de uma importante área de estudo da Ciência dos Polímeros, e deverão encontrar utilidade em aplicações onde a especificidade estrutural desses polímeros tem grande potencial. Embora já se tenha alcançado muito progresso no entendimento estrutural e dos métodos de síntese destes polímeros, a compreensão de seus derivados funcionais e utilidades dos mesmos estão ainda, relativamente, na infância (KIM, 1998).

KARMALM e colaboradores (2009) relatam que a formação de uma estrutura reticulada contribui para a melhora da estabilidade térmica do PVC, o que ampliaria em muito sua faixa de aplicações. Em uma das alternativas, esta estabilidade seria conferida pela reação de abertura do anel epoxídico e consequente estabilização do átomo de cloro lábil, evitando a geração de HCl originado durante a degradação da cadeia. Este PVC reticulado é denominado por MOULAY (2010) de “XPVC”.

O objetivo desse trabalho, de cunho inédito, é a preparação de plastissois de PVC modificados pela incorporação de uma resina epóxi polifuncional, e o estudo de seu processo de reticulação durante o processamento, visando a obtenção de um polímero hiper-ramificado, em última instância.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Resina de PVC

As resinas que são empregadas em compostos líquidos são obtidas pelos processos de polimerização em emulsão e micro-suspensão (10 a 15% dos processos utilizados para a produção do PVC). Outras técnicas também empregadas na obtenção do PVC são a polimerização em suspensão (aproximadamente 80% do PVC consumido no mundo), e a polimerização em massa e em solução que possuem pouca representatividade no consumo total dessa resina (RODOLFO JR., NUNES, & ORMANJI, 2006).

No processo de polimerização em emulsão, o MVC (monômero cloreto de vinila) liquefeito é disperso na forma de gotas extremamente pequenas, com diâmetro normalmente entre 0,1 e 1 μm (o que resulta em partículas esféricas na mesma faixa), em meio a uma fase aquosa contínua, por meio de agitação vigorosa e da presença de um agente emulsificante. Um iniciador solúvel em água é utilizado, de modo que a reação de polimerização ocorra preferencialmente no monômero emulsificado, por um mecanismo de reações em cadeia via radicais livres (RODOLFO JR., NUNES, & ORMANJI, 2006).

Resinas obtidas pelos processos de polimerização em emulsão e micro-suspensão apresentam estruturas morfológicas bastante distintas das resinas obtidas pelos processos de polimerização em suspensão e massa. Essas partículas são vítreas, sem sinais de porosidade ou subestruturas, e bastante semelhantes às partículas primárias presentes nas partículas de resinas obtidas por polimerização em suspensão e massa¹, conforme podemos observar na Figura 1.

Tanto o processo de polimerização em emulsão quanto o de micro-suspensão demandam a remoção do MVC remanescente no meio reacional. O mesmo ocorre para a polimerização em suspensão. A remoção do monômero não reagido é realizada por meio da aplicação de calor sobre o látex, com o cuidado adicional de manter a estabilidade do mesmo (RODOLFO JR., NUNES, & ORMANJI, 2006).

¹ Na polimerização em suspensão e em massa são obtidas partículas maiores e porosas que resultam do aglomerado de partículas menores, e vítreas. As primeiras são chamadas partículas secundárias e as últimas partículas primárias.

Durante o processo de secagem ou coagulação do látex (feita normalmente em sistema de *spray dryer*) essas partículas aglomeram-se em estruturas com tamanho médio da ordem de 40 a 50 μm , porém com distribuição de tamanho bastante larga, desde partículas isoladas até estruturas com tamanho da ordem de 100 μm . Esses aglomerados são normalmente reduzidos pelo controle das condições de secagem (velocidade, tempo e temperatura) e depois disto, por meio de moagem (em moinhos de pinos ou de martelos) ao final do processo, de modo a controlar o comportamento reológico da resina obtida. Essa etapa é de extrema importância na formação da resina, uma vez que as características das partículas da resina produzida serão responsáveis pelo comportamento de viscosidade e estabilidade do plastissol (RODOLFO JR., NUNES, & ORMANJI, 2006).

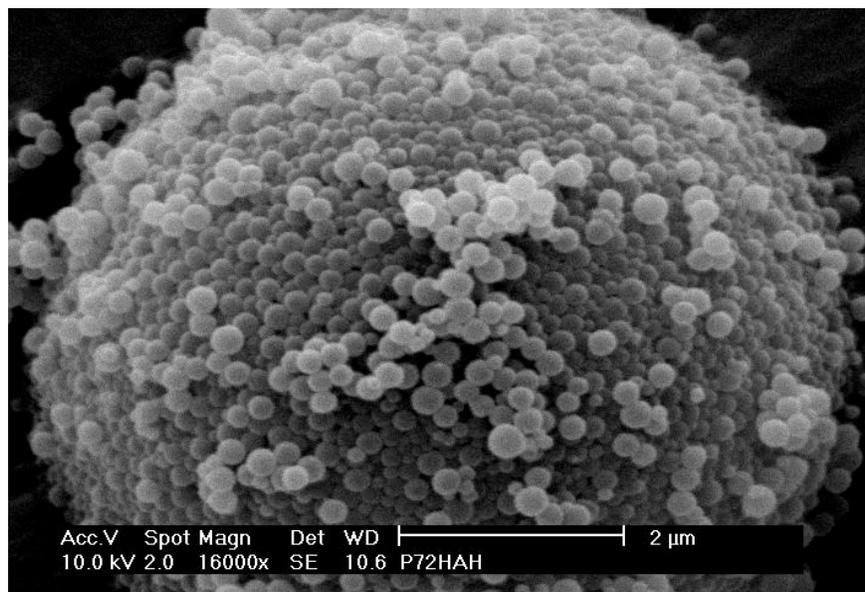


Figura 1: Micrografia de uma resina de PVC obtida pelo processo de polimerização em emulsão, observada através do Microscópio Eletrônico de Varredura. Aumento de 16.000x Fonte: (RODOLFO JR., et al., 2006).

Pode-se afirmar que a porosidade e a capacidade de absorção de plastificantes têm a mesma importância para as resinas de aplicações em produtos flexíveis que a densidade aparente possui para as resinas de aplicação em produtos rígidos. Porosidade uniforme e capacidade de rápida absorção de plastificantes e outros aditivos são

imprescindíveis para que se obtenha produtividade e qualidade nos compostos de PVC flexível (RODOLFO JR., NUNES, & ORMANJI, 2006).

2.2. Plastissol

Plastissol é um composto derivado de resinas de PVC, diversos tipos de plastificantes, pigmentos e cargas (se necessários), além de aditivos para melhorar a qualidade do produto final. Plastisóis têm, tipicamente, de zero a 5% de solventes (diluente) em sua composição mássica total (WICKSON, 1993).

Como é líquido, o plastissol pode ser moldado à temperatura ambiente sob vácuo. O plastissol funde ou gelifica quando aquecido, transformando-se numa massa homogênea, e quando resfriado transforma-se em sólido que se mantém com a forma do suporte em que este foi aplicado.

Uma ampla variedade de viscosidades durante a moldagem, bem como, de dureza dos produtos finais, é possível, não só primariamente pelo controle do tipo da resina, plastificante e solvente, mas também pela seleção de outros ingredientes que são adicionados a estes compostos (WICKSON, 1993).

2.3. Mecanismo de plastificação do PVC

A plastificação “externa” efetiva do homopolímero de PVC pela incorporação de plastificantes ocorreu nos anos 1930. Vários pesquisadores simultaneamente descobriram que a composição com dibutil ftalato (DBP) e outros ésteres converteriam o polímero “intratável” (por ser rígido e de difícil processamento) em um material de menor ponto de amolecimento, que poderia ser processado satisfatoriamente em menores temperaturas e era relativamente macio e similar à borracha em alguns aspectos, quando em temperatura ambiente (TITOW, 1984). Pode-se dizer, inclusive, que esta descoberta viabilizou a utilização industrial do PVC, uma vez que sua limitada estabilidade térmica dificultava muito seu processamento nos primórdios da indústria do plástico.

Quando não plastificada, a molécula de PVC possui polaridade fortemente negativa nos átomos de cloro e positiva nos átomos de hidrogênio, ligados ao mesmo átomo de carbono. Esse mecanismo de atração intermolecular é conhecido como *ligação secundária ou de van der Waals do tipo dipolo-dipolo*. Devido à presença desses dipolos

ao longo das cadeias, as moléculas de PVC sofrem forte atração eletrostática umas pelas outras, resultando em um polímero rígido (RODOLFO JR., NUNES, & ORMANJI, 2006).

Existem duas teorias principais que procuram explicar a ação do plastificante sobre o PVC, conferindo-lhe flexibilidade (RODOLFO JR., NUNES, & ORMANJI, 2006):

- teoria da lubrificação: desenvolvida a partir do trabalho de Kirkpatrick e outros, propõe que o plastificante atua como um lubrificante, reduzindo o atrito intermolecular existente entre as cadeias poliméricas ou entre os segmentos das mesmas;
- teoria do gel: desenvolvida a partir do trabalho de Doolittle, propõe que os plastificantes atuam sobre as ligações de van der Waals, atenuando-as, e, conseqüentemente, reduzindo a rigidez do polímero. A atenuação das ligações de Van der Waals ocorre uma vez que as moléculas de plastificante, ao se posicionarem entre as cadeias de PVC, aumentam a distância entre as mesmas e criando novos dipolos entre o PVC e o plastificante. A força de atração eletrostática é inversamente proporcional à distância entre as cargas elétricas; portanto, o aumento da distância intermolecular atenua a força de atração entre as cadeias, flexibilizando o polímero.

É interessante distinguir entre plastificação “interna” e “externa”. A plastificação externa do PVC é obtida quando se faz um composto com plastificante, já a plastificação interna é obtida através da copolimerização, com o objetivo de obter uma estrutura menos uniforme, e portanto menos coesiva. Neste caso, a flexibilidade da cadeia deveria aumentar, gerando propriedades semelhantes ao PVC plastificado externamente (TITOW, 1984).

Toda e qualquer mistura PVC/plastificante, quando aquecida, apresenta o mesmo mecanismo de plastificação, representado esquematicamente na Figura 2, que pode ser resumido em cinco etapas principais:

- Adsorção: o plastificante é incorporado à resina de PVC por simples adsorção à superfície das partículas, preenchendo também os espaços livres entre elas. Nessa etapa, o plastificante adsorvido pode ser retirado por centrifugação.
- Absorção: sob efeito da temperatura gerada no processo de mistura, geralmente entre 80 e 110 °C, as partículas de PVC obtidas pelo processo de polimerização em suspensão permitem a difusão do plastificante através de seus poros; a mistura torna-se, então, homogênea e seca, constituindo o chamado *dry blend*. Resinas de PVC obtidas pelos processos de polimerização em emulsão e micro-

suspensão não absorvem o plastificante, pois apresentam partículas de limitada porosidade e película de emulsificante na superfície das partículas.

- **Gelificação:** o processo de gelificação se dá nas etapas iniciais do processamento. A gelificação consiste na solvatação das moléculas de PVC pelo plastificante, por meio da difusão intermolecular desse último no polímero, pelo efeito da temperatura. No caso de compostos na forma de *dry blend*, característicos de resinas de PVC do tipo suspensão, o estado de gel toma a forma de uma massa de partículas agregadas, sem resistência mecânica e sensível à ação de solventes; já no caso dos plastisóis o estado de gel é facilmente identificado por meio da completa difusão do plastificante para dentro das partículas de resina, formando também uma massa de baixa resistência mecânica ou, simplificada, fazendo com que o plastissol passe do estado de pasta para um estado parcialmente sólido. Temperaturas típicas de gelificação, tanto de compostos na forma de *dry blend* quanto na forma de plastisóis, situam-se entre 120 e 150 °C. Pela utilização de plastificantes de alto poder de solvatação, ou ainda por meio da mistura de homopolímeros com copolímeros de cloreto de vinila/acetato de vinila, é possível conseguir temperaturas de gelificação substancialmente mais baixas, podendo atingir 50 °C.
- **“Fusão”:** com o progresso do processamento, normalmente em temperaturas mais altas que as necessárias para a gelificação, o estado de gel dá lugar a uma massa homogênea de resina e plastificante, na qual não é mais possível distinguir as partículas originais de resina de PVC. Nesse caso diz-se que o composto de PVC está “fundido”, ou seja, apresenta as características de resistência mecânica e química necessárias à finalização da conformação do produto final. O termo “fundido” é amplamente utilizado, mas deve ser considerado errado, uma vez que o PVC é um polímero quase totalmente amorfo (cristalinidade inferior a 3%), não apresentando fusão cristalina propriamente dita, mas sim uma faixa de temperatura de amolecimento, entretanto mantém-se o termo fundido para designar o composto de PVC que passou pelo processo de plastificação de suas moléculas. De maneira análoga à gelificação, a faixa de temperatura de fusão do composto de PVC pode ser reduzida a valores inferiores a 100 °C pela utilização de plastificantes de alto poder de solvatação ou mistura de homopolímeros com copolímeros de cloreto de vinila/acetato de vinila.

- **Endurecimento:** após o resfriamento, há um aumento da atuação das forças de van der Waals, aumentando a resistência mecânica e química do produto final. O composto de PVC plastificado pode ser considerado uma mistura de plastificante solvatando as moléculas do PVC.

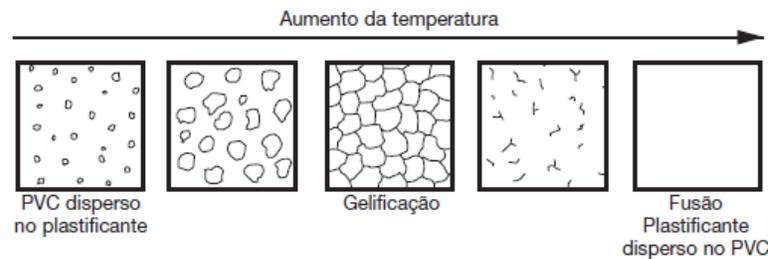


Figura 2: Representação esquemática do mecanismo de plastificação de misturas de PVC com plastificantes (RODOLFO JR. et al., 2006)

2.4. Mecanismo de degradação do PVC

A exposição do PVC sem a adição de estabilizantes ao calor, radiação ultravioleta ou, ainda, à radiação gama, pode, dependendo da intensidade e do tempo de exposição, causar a desidrocloração do polímero, que envolve uma reação progressiva entre átomos de cloro e hidrogênio vizinhos ao longo da cadeia polimérica.

Conseqüentemente é formada uma ligação dupla entre os átomos de carbono, constituindo uma estrutura de cloro alílico, com o próximo átomo de cloro da cadeia polimérica altamente ativado, resultando em um rápido processo de degradação, revelado normalmente pela mudança de coloração de branco para amarelo, chegando até o marrom escuro. O desenvolvimento da coloração é atribuído ao conjunto de ligações duplas conjugadas formadas nesse processo.

2.5. Polímeros hiper-ramificados

O termo “polímero hiper-ramificado” (hyperbranched polymer) foi primeiramente usado por Kim e Webster em 1988, quando os autores intencionalmente sintetizaram polifenileno hiper-ramificado solúvel. Desde então, os polímeros hiper-ramificados tem atraído atenção crescente devido às suas propriedades únicas e maior disponibilidade quando comparados com dendrímeros. (GAO & YAN, 2004)

Polímeros hiper-ramificados, assim como dendrímeros, encontram utilidade nas áreas onde a singularidade estrutural desses polímeros permite aplicações especiais. Tem havido muito progresso no entendimento estrutural e dos métodos de síntese destes polímeros. No entanto, a compreensão das funcionalidades e utilidades destes polímeros está ainda no seu início (KIM, 1998).

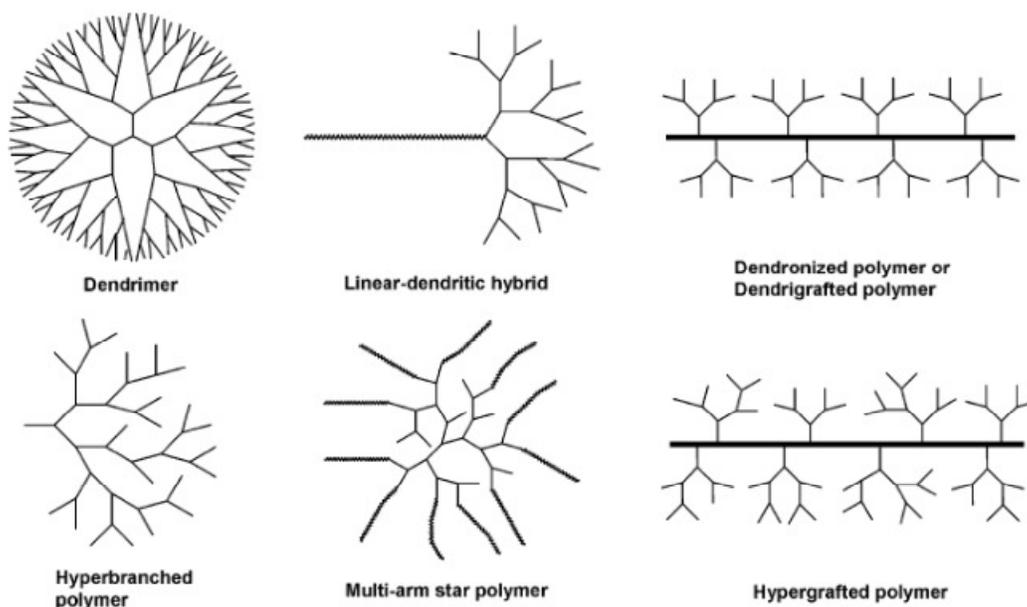


Figura 3: Descrição esquemática de polímeros dendríticos (GAO & YAN, 2004)

Polímeros hiper-ramificados normalmente são preparados por polimerização de monômeros do tipo AB_x . Quando x é 2 ou maior, a polimerização de tais monômeros resulta em polímeros altamente ramificados enquanto a funcionalidade A só reage com a funcionalidade B de outra molécula (KIM, 1998).

De maneira similar, a copolimerização de monômeros tipo A_2 e B_3 , ou outros monômeros multifuncionais, também pode gerar polímeros hiperramificados, se a polimerização é mantida abaixo do ponto de gel de polímero, limitando a conversão ou pela manipulação da estequiometria do monômero multifuncional (KIM, 1998).

Muitos polímeros não lineares consistem principalmente de sequências lineares de unidades que são interrompidas somente em longos intervalos por unidades de maior funcionalidade. Não deve ser concluído, no entanto, que a fração relativamente pequena de unidades polifuncionais seja de pequena consequência. Elas podem trazer mudanças profundas em certas propriedades físicas, assim como são capazes de alterar o plano estrutural do polímero de uma cadeia linear finita para uma estrutura de “rede espacial infinita”. Em certos polímeros altamente ramificados, o conceito de unidade estrutural é necessariamente mais explícito (FLORY, 1953).

Polímeros hiper-ramificados têm elementos de polímeros convencionais, ou seja, distribuição de massa molecular, isomeria e formas geométricas. No entanto, a singularidade arquitetônica desses polímeros é tal que é necessária uma nova terminologia para geometricamente descrevê-los.

Por exemplo, o termo convencional para ramificação polimérica, o *grau de ramificação* α , não descreve adequadamente polímeros altamente ramificados. Para descrever esse grau de ramificação com perfeição, um fator de ramificação normalizado foi introduzido: o *fator de ramificação* f_{br} . Este fator equivale à fração molar dos monômeros completamente ramificados, relativa a todos os sítios de ramificação possíveis. Em outras palavras, pode ser também descrito como a razão entre a soma de todos os monômeros que são completamente ramificados e terminais, *versus* o total de unidades monoméricas (KIM, 1998).

$$f_{br} = \frac{T + B}{N_0}$$

Onde

T = monômeros em posição terminal

L = unidades monoméricas lineares (*unbranched*)

B = unidades monoméricas totalmente ramificadas (*fully branched*)

Assim, o fator de ramificação f_{br} de um polímero totalmente ramificado, como um dendrímero, é 1, enquanto que para um isômero linear de alto peso molecular é 0.

As propriedades únicas de polímeros hiper-ramificados se manifestam principalmente por sua estrutura globular intrínseca e grande número de grupos funcionais terminais (KIM, 1998).

KARMALM e colaboradores (2009) indicam que a formação de uma rede (*crosslinked network*) contribuiria para a melhora da estabilidade térmica do PVC. Esta estabilidade seria conferida pela reação de abertura do anel epoxídico estabilizando o átomo de cloro lábil, devolvendo-o à cadeia polimérica e evitando o efeito da geração de HCl causado na degradação (BUENO-FERRER, GARRIGÓS, & JIMÉNEZ, 2010).

2.6. Aditivos

2.6.1. Plastificante

Em termos da extensão de seus efeitos nas propriedades do PVC, os plastificantes são o grupo mais importante de aditivos. Composições de PVC que incorporam plastificantes (e os materiais e produtos feitos a partir destes compostos) são conhecidos como PVC plastificado (abreviado como pPVC ou PVC-P), PVC flexível ou *soft PVC*, podendo conter plastificantes em quantidades tão altas quanto as necessárias para fornecer tais propriedades para o material (TITOW, 1984).

É praticamente impossível prever os efeitos da ação de um plastificante em um composto de PVC simplesmente pela análise da estrutura química ou das propriedades físicas do mesmo. Mas é possível, com certo grau de segurança, prever sua influência baseando-se em substâncias da mesma família química cujo desempenho é conhecido.

O tipo e quantidade de plastificante incorporado ao composto de PVC interferem significativamente nas propriedades finais do mesmo. A tabela 1 apresenta algumas propriedades de compostos com diferentes graus de plastificação para comparação.

A IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*, ou União Internacional de Química Pura e Aplicada), define os plastificantes como “*substâncias incorporadas a plásticos ou elastômeros com a finalidade de aumentar sua flexibilidade, processabilidade ou capacidade de alongamento. Um plastificante pode reduzir a viscosidade do fundido, abaixar sua temperatura de transição de segunda ordem*”

(*temperatura de transição vítrea ou T_g*) ou diminuir seu módulo de elasticidade”. Para fins práticos, podemos definir os plastificantes como toda e qualquer substância que, incorporada ao PVC, reduz sua dureza e aumenta sua flexibilidade. Os plastificantes comerciais são, de maneira geral, líquidos inodoros, incolores, insolúveis em água e de baixa volatilidade. São em sua grande maioria ésteres ou poliésteres, incluindo outros com base em ácidos adípicos, fosfóricos, sebáceos, trimetilícos ou azeláticos (RODOLFO JR., NUNES, & ORMANJI, 2006)

Tabela 1: Propriedades comparativas dos compostos de PVC com diferentes graus de plastificação. (RODOLFO JR., NUNES, & ORMANJI, 2006)

	Norma ASTM	Rígido	Semi- rígido	Flexível	Muito Flexível	Altamente Flexível
Quantidade de plastificante (pcr)	-	0	34	50	80	600
Quantidade de plastificante (%)	-	0	25	33	44	86
Peso específico (20°C) (g/cm³)	D-792	1,40	1,26	1,22	1,17	1,02
Resistência à Tração (MPa)	D-882	>40	25	20	15	-
Alongamento na Ruptura (%)	D-882	<15	285	330	385	-
Módulo de Rigidez (MPa)	D-747	>9000	70	12	3	<1
Dureza Shore A	D-2240	>100	95	83	66	<10
Dureza Shore D	D-2240	80	49	<35	<20	-
Temperatura de Fragilização (°C)	D-746	>23	-16	-32	-46	-

A norma ASTM D-3596 define géis ou *fish-eyes* em resinas de PVC como sendo partículas duras que não se plastificam quando submetidas a condições específicas de processamento. A presença de géis, além de ser sensível às condições de processamento (tempo, temperatura e cisalhamento imposto), nas aplicações técnicas, é também sensível ao tipo de plastificante empregado. Plastificantes de alto poder de solvatação, ou seja, alta compatibilidade e capacidade de interação com as moléculas de PVC, geralmente permitem a redução do nível de géis em relação a plastificantes de menor poder de solvatação (RODOLFO JR., NUNES, & ORMANJI, 2006).

Para que uma substância seja considerada um bom plastificante, ela deve apresentar algumas propriedades que podem ser classificadas, de maneira geral, como:

Características essenciais

- Permanência: relacionada com a volatilidade e com a resistência à extração por água, óleos, solventes, graxas e combustíveis, dentre outros. Relaciona-se ainda com a resistência à exsudação, ou seja, à migração para a superfície;
- Compatibilidade: depende da polaridade da molécula do plastificante e de sua configuração molecular;
- Eficiência: relacionada com o poder de solvatação do plastificante; quanto maior o poder de solvatação, maior a capacidade de flexibilização do polímero PVC, ou seja, para se alcançar determinada dureza, tanto menor será a quantidade de plastificante necessária quanto maior sua eficiência ou poder de solvatação.

Características desejáveis

- Baixa inflamabilidade;
- Baixa toxicidade;
- Ausência de odor e cor. Pequenas diferenças de cor não provocam grandes alterações no composto final; entretanto, mudanças de cor significativas podem indicar contaminações presentes no plastificante, o que pode fazer com que certas propriedades como a resistência térmica ou aos raios UV sejam afetadas de maneira negativa;
- Baixa migração: perda de plastificante para a superfície do produto quando em contato com meios altamente compatíveis com o plastificante;
- Alta resistência térmica e aos raios UV;
- Boas características de processamento;
- Baixo custo.

Algumas características aqui classificadas como desejáveis podem ser essenciais, dependendo da aplicação (RODOLFO JR., NUNES, & ORMANJI, 2006).

Em certo nível esses requerimentos podem ser conflitantes, e não há um plastificante que sozinho possa satisfazer todos completamente. Por essa razão misturas de plastificantes são usadas. Na prática, a escolha do plastificante, ou mesmo mistura de plastificantes, geralmente envolve alguma forma de compromisso (TITOW, 1984).

A característica mais importante de um plastificante é sua compatibilidade (que deve ser entendida como “miscibilidade”, porém o termo compatibilidade é mais utilizado na tecnologia do PVC) com o PVC, o que leva à seguinte classificação:

- Plastificantes primários: são os que possuem alta compatibilidade com o PVC, promovendo sua rápida gelificação²; não há necessidade de que sejam misturados com outros plastificantes, e podem ser utilizados em grandes quantidades (geralmente até acima de 150 pcr³) sem problemas de separação da resina de PVC;
- Plastificantes secundários: Possuem em média boa compatibilidade com o PVC e exercem menor influência em sua gelificação. São geralmente utilizados em mistura com plastificantes primários, visando à obtenção de propriedades específicas ou substituição de parte do plastificante primário, reduzindo o custo da formulação (RODOLFO JR., NUNES, & ORMANJI, 2006).

2.6.2. Óleo de Soja Epoxidado (ESO, ESBO, OSE)

É considerado um plastificante polimérico, termo que faz referência a seu alto peso molecular, apesar de não possuir uma unidade de repetição bem definida (RODOLFO JR., NUNES, & ORMANJI, 2006).

Pertence ao grupo de plastificantes que contém em suas moléculas o grupo químico epóxi ou oxirana (figura 4). São obtidos a partir da reação de triglicerídeos (tri-ésteres de glicerol misturados a ácidos graxos insaturados), normalmente de ocorrência natural, tais como os óleos de soja e linhaça, com perácidos.

² Vide “O mecanismo de plastificação” pág. 19

³ pcr: por cento de resina ou *phr: parts per hundred resin*. Unidade que expressa a proporção entre algum componente da formulação e cem unidades de medida da resina base, no caso, PVC.

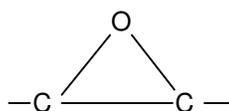


Figura 4: Grupo químico Epóxi ou Oxirana

É utilizado para melhora da estabilidade térmica, porém em altas concentrações podem apresentar problemas de migração, por isso em geral é utilizado em conjunto com um plastificante primário.

As características de resistência à migração e extração são comparáveis às exibidas pelos plastificantes primários de menor peso molecular. O aspecto mais importante a ser considerado nos óleos epoxidados é o teor de oxirana: quanto maior seu valor, maior a compatibilidade com a resina de PVC, melhor a permanência e melhores as características de estabilização térmica conferidas ao composto (RODOLFO JR., NUNES, & ORMANJI, 2006).

Compostos epoxidados, tais como o óleo de soja epoxidado e alguns ésteres de epóxi, são utilizados como co-estabilizantes em sinergia com compostos metálicos e alguns estabilizantes orgânicos. Em geral, melhoram tanto as características de estabilidade ao calor quanto à luz, com a vantagem de muitos compostos epoxidados possuírem aprovação para uso em contato com alimentos. As limitações de seu uso se devem à suscetibilidade ao ataque microbiológico e possibilidade de exsudação (RODOLFO JR., NUNES, & ORMANJI, 2006).

O próprio óleo de soja epoxidado foi relatado como estabilizante, sendo que suas propriedades de estabilização envolveriam, segundo BUENO-FERRER e colaboradores (2010), uma reação entre o anel epóxido do óleo de soja epoxidado (OSE) e o cloreto de hidrogênio gerado durante a degradação do PVC, restaurando os átomos de cloro lábil de volta para as cadeias poliméricas. Esta reação impede que haja mais desidrocloração do PVC, preserva a sua cor e limita a perda de propriedades no PVC plastificado em altas temperaturas.

Já RODOLFO JR. e MEI, L. H. I. (2007) relatam que acredita-se também que estes grupos participem dos processos de transferência de HCl para o estabilizante térmico principal, e da troca de cloretos lábeis da estrutura do polímero por grupos do estabilizante como representado na figura 5.

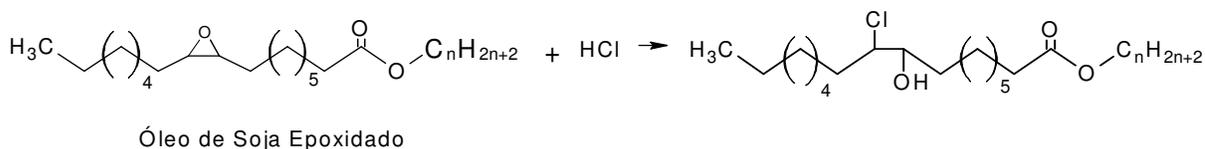


Figura 5: Neutralização do HCl por óleos de soja epoxidados (RODOLFO JR., A; MEI, L.H.I., 2007)

2.6.3. Estabilizantes

Alguns dos aditivos usuais em uma formulação de PVC são os estabilizantes, indispensáveis para contrabalançar a instabilidade térmica que é inerente às resinas de PVC, especialmente em altas temperaturas de processamento (TITOW, 1984).

A estabilidade térmica das resinas de PVC é uma preocupação evidente tanto para o produtor da mesma quanto para o transformador. A estabilidade térmica da resina é função tanto dos aditivos incorporados à batelada na polimerização quanto da história térmica à qual a mesma foi submetida (RODOLFO JR., NUNES, & ORMANJI, 2006).

Compostos de estanho são usualmente utilizados em sinergia com óleos epoxidados, os quais aumentam a efetividade dos mesmos. Compostos típicos de cálcio e zinco (estearatos e lauratos), e também moléculas mais complexas como octoatos, são largamente utilizados em compostos comerciais, muitas vezes em combinação com esses. Sistemas baseados em bário/cádmio, bário/cádmio/zinco e bário/zinco são normalmente utilizados em combinação com óleos epoxidados, ou, ainda, em conjunto com fosfitos orgânicos, com a ressalva de que compostos baseados em cádmio têm sido progressivamente abandonados (RODOLFO JR., NUNES, & ORMANJI, 2006). Gradativamente os sistemas baseados em bário e zinco têm predominado nas aplicações flexíveis, com conseqüente redução da participação dos sistemas que empregam sais de

cádmio, substituídos por efeito da legislação cada vez mais restritiva a esse metal pesado de elevada toxicidade (RODOLFO JR., A.; MEI, L. H. I. 2007).

Sabões de metais alcalino-terrosos, tais como bário e cálcio, possuem caráter iônico, o que faz com que estes metais ajam como estabilizantes do PVC principalmente através de neutralização do HCl. Estes sabões metálicos, porém, não possuem a capacidade de substituir cloretos lábeis. Os sabões de metais do grupo IIB, tais como cádmio e zinco, podem neutralizar o HCl (Figura 6), em reações parecidas com as do bário e cálcio, ou ainda substituir cloretos lábeis, como mostrado na Figura 7 (RODOLFO JR., A.; MEI, L. H. I. 2007).

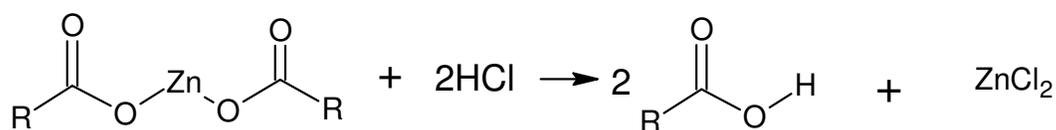


Figura 6: Neutralização de HCl através da reação com sabões de zinco (RODOLFO JR., A.; MEI, L. H. I. 2007).

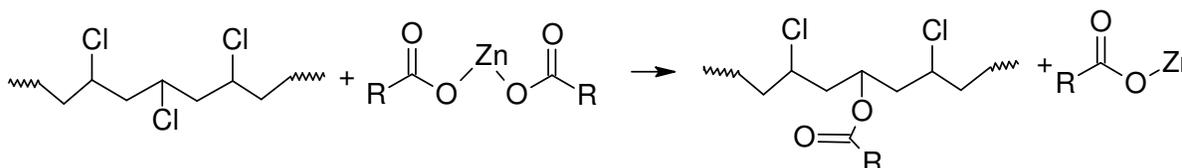


Figura 7: Estabilização de HCl através do deslocamento nucleofílico de cloretos lábeis por sabões de zinco (RODOLFO JR., A.; MEI, L. H. I. 2007).

Os estabilizantes à base de estanho estão dentre os mais eficientes na proteção do PVC, uma vez que em níveis tão baixos quanto 0,5% podem estabilizar compostos rígidos. Isto se deve tanto à elevada compatibilidade química com a resina de PVC quanto à sua forma física, usualmente líquida, o que facilita a rápida absorção do mesmo para dentro dos grãos de PVC (RODOLFO JR., A.; MEI, L. H. I. 2007).

Estabilizantes baseados em estanho, tais como o bis(isooctilmercaptoacetato) de dibutilestanho, podem estabilizar o PVC através de uma série de mecanismos, tais como através da substituição de cloretos lábeis, como mostrado na Figura 8. Podem, ainda, neutralizar o HCl formado durante o processo de desidrocloração do PVC, gerando mercaptanas, como mostrado na Figura 9, e as mercaptanas, por sua vez, podem

subseqüentemente decompor hidroperóxidos (reação importante em processos de proteção à degradação fotolítica, Figura 10a), ou mesmo sofrer adição a seqüências poliênicas (Figura 10b), reduzindo a incidência de coloração no composto (RODOLFO JR.; MEI, 2007).

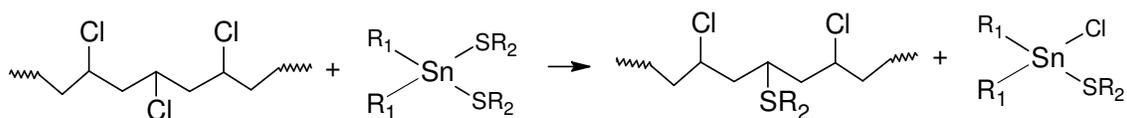


Figura 8: Estabilização do PVC por compostos de estanho, através da substituição de cloretos lábeis (RODOLFO JR.; MEI, 2007).

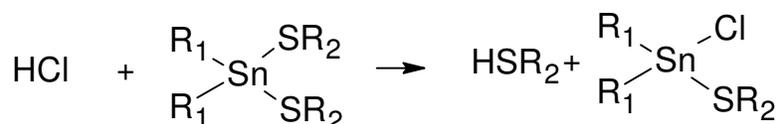


Figura 9: Neutralização do HCl formado na desidrocloreção do PVC através da formação de mercaptanas (RODOLFO JR.; MEI, 2007).

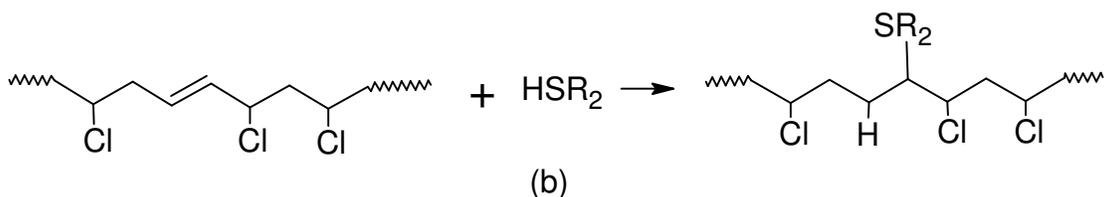
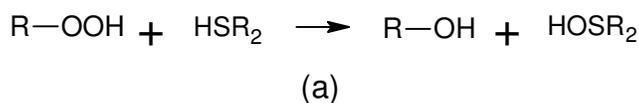


Figura 10: a) Decomposição de hidroperóxidos por mercaptanas; e b) adição de mercaptanas em seqüências poliênicas (RODOLFO JR.; MEI, 2007).

A avaliação da estabilidade térmica de resinas de PVC na forma de compostos é mais complexa, uma vez que os efeitos da formulação utilizada são sentidos imediatamente nos resultados dos ensaios. De qualquer modo, os ensaios realizados em formulações são válidos para comparação de amostras com diferenças em estabilidade térmica por meio de alterações na coloração do composto (RODOLFO JR., NUNES, & ORMANJI, 2006).

2.6.4. Resinas epóxi

Resinas epóxi são essencialmente pré-polímeros que contém, em média, dois ou mais grupos epóxi por molécula. Elas têm sido usadas em muitas áreas, como pisos compósitos, tintas automotivas e aeroespaciais, mas um de seus usos mais comuns é como matriz para outros materiais pela modificação de alguma de suas propriedades (condutividade térmica ou elétrica, dureza, etc.) (LÓPEZ, J. *et al*, 1998).

Na ausência de agentes de cura, as resinas epóxi são úteis, também, como plastificantes e estabilizantes para resinas vinílicas. A capacidade desse grupo de sofrer uma grande variedade de reações de adição e polimerização leva às numerosas formas de resinas epóxi, termoplásticas e termofixas (MAY, 1988).

Entretanto, ao contrário dos materiais reforçados com borracha feitos de epóxi, há pouco conhecimento sobre a relação detalhada entre a quantidade de termoplástico adicionado na resina e as propriedades do produto final (LÓPEZ, J. *et al*, 1998).

3. Materiais e Métodos

A formulação do composto de PVC tomada como referência e resumida no Quadro 1, baseou-se nas práticas comuns utilizadas nos transformadores de espalmados de PVC.

Componente	Teor (pcr)
Norvic P78LM	100
Estabilizante Térmico	0,5
DOP	60
OSE	2

Quadro 1: Formulação do plastissol utilizado nos experimentos.

Uma resina de PVC com valor $K=78 \pm 1$ (Norvic P78LM, fornecida pela Braskem S/A) foi utilizada como matriz polimérica principal. A resina Norvic® P78LM é um homopolímero de PVC para produção de plastissois que possui peso molecular elevado. Os plastissois elaborados com esta resina, com um nível médio de plastificante, apresentam baixa viscosidade e desenvolvem um comportamento pseudoplástico a baixas taxas de cisalhamento e dilatante a altas taxas de cisalhamento. A resina NORVIC® P78LM se dispersa facilmente nos plastificantes, permitindo desta forma uma eficiente desaeração durante o processo de mistura, e é recomendada especialmente para a produção de produtos de alto brilho, transparência e elevadas propriedades mecânicas (BRASKEM, 2010).

A estabilização térmica da formulação foi efetuada através da incorporação de um sal de Ba/Zn comercial (Baerostab UBZ 790 V) ou de Sn (QM 710N), ambos fornecidos pela Baerlocher do Brasil S/A.

Como plastificantes foram utilizados tanto o dioctilftalato (DOP) (Scandiflex do Brasil S/A Indústrias Químicas), quanto o óleo de soja epoxidado (OSE) (Celuflex, Resypar Indústria e Comércio Ltda.), respectivamente, plastificantes primário e secundário.

O agente de reticulação estudado foi uma resina epóxi tetrafuncional tipo

3.2. Planejamentos Experimentais

De forma a otimizar a avaliação dos efeitos do teor de resina epóxi, e acelerador tipo amina, no processo de reticulação do plastissol de PVC, um planeamento fatorial do tipo 3^2 , completo, foi realizado. O fator resina epóxi foi avaliado nos teores de 0, 5 e 10 pcr, enquanto que o fator acelerador tipo amina foi avaliado nos teores de 0, 1 e 10 pcr. Tempo e temperatura foram mantidos constantes em 180°C e 1,5min, respectivamente. Desta maneira, os nove experimentos resultantes, apresentados no Quadro 2, permitiram a avaliação dos efeitos dos fatores estudados, bem como eventuais interações, com um nível de significância estatística adequado. Para auxiliar na análise estatística dos resultados, particularmente na construção das tabelas de análise de variância (ANOVA) e gráficos de efeitos e interações, empregou-se o *software* Minitab 16.

Teste #	Epoxi	Endurecedor
F1	0	0
F2	0	1
F3	0	10
F4	5	0
F5	5	1
F6	5	10
F7	10	0
F8	10	1
F9	10	10

Quadro 2: Planejamento experimental para efeitos da adição de epóxi e endurecedor

Um planeamento fatorial complementar aos demais, para estudo das interações entre duas variáveis (tempo e temperatura) em dois níveis, resultando em 8 experimentos, conforme o quadro 3, foi realizado. Nesse estudo, variou-se a temperatura em dois níveis (180 e 200°C), bem como o tempo de espalmagem (1,5 e 3min). O principal objetivo,

neste caso, foi verificar quanto os fatores tempo e temperatura afetam não somente a reticulação, mas também favorecem a degradação do plastissol.

Um terceiro planejamento experimental (quadro 4) foi realizado, visando a comparação dos efeitos do tipo de estabilizante térmico utilizado na formulação do plastissol (Ba/Zn e Sn). Nesta situação, tempo e temperatura foram mantidos fixos, permitindo avaliar se o estabilizante térmico, de alguma forma, afeta o processo de reticulação. A temperatura e o tempo de processamento foram mantidos constantes em 180°C e 1,5 min, respectivamente.

Teste #	Epoxi	Endurecedor	Temperatura	Tempo
F1	0	0	180	1,5
F10	0	10	180	3
F11	0	0	200	3
F12	0	10	200	1,5
F13	10	0	180	3
F9	10	10	180	1,5
F14	10	0	200	1,5
F15	10	10	200	3

Quadro 3: Planejamento experimental para efeitos do tempo e temperatura.

Teste #	Estabilizante Térmico	Epóxi	Endurecedor
F1	Ba/Zn	0	0
F16	Sn	0	0
F7	Ba/Zn	10	0
F17	Sn	10	0
F9	Ba/Zn	10	10
F18	Sn	10	10

Quadro 4: Planejamento experimental para efeitos do tipo de estabilizante térmico.

3.3. Determinação do grau de reticulação

O grau de reticulação pós-processamento, para cada uma das formulações estudadas, foi determinado através do teor de gel, via extração com solvente em extrator tipo Soxhlet.

O teor de gel é a porcentagem em massa do polímero insolúvel em um solvente específico depois da extração em condições específicas. Essa insolubilidade é causada pelo grau de reticulação do polímero. (ASTM D2765-11, 2011)

Amostras das folhas espalmadas foram cortadas em pequenos pedaços e submetidas à extração com tetrahidrofurano (THF, um solvente forte para o PVC), em refluxo, por 24 horas. O material resultante foi então seco em estufa a 70°C, até atingir peso constante, e o teor de gel foi obtido através da Equação 1:

$$\text{Teor de gel (\%)} = \frac{W_s}{W_i} \times 100 \quad [1]$$

Onde W_s é a massa da amostra não solúvel (g), e W_i é a massa inicial da amostra (g). Os ensaios foram realizados em duplicata.

3.4. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

A técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) é um dos métodos mais importantes de análise instrumental. Por exemplo, a presença ou ausência de grupos funcionais como carbonila, hidroxila, amino e nitrílicos, mas também de duplas ligações, aromáticos e muitos outros elementos estruturais podem ser reconhecidos numa análise do espectro de infravermelho (GÜNZLER & GREMLICH, 2002).

O espectro de infravermelho é altamente característico de uma substância e pode ser usado para identificá-la. Neste trabalho, o FT-IR foi empregado para identificar os compostos iniciais e finais obtidos, além de acompanhar possíveis alterações químicas decorrentes da adição da resina epóxi na composição do plastissol de PVC. Neste último

caso, em função da amostra ter sido retirada das folhas espalmadas, a técnica empregada foi uma modificação chamada espectroscopia de refletância total atenuada (ATR).

O que torna a técnica de ATR uma poderosa técnica é o fato de que a intensidade da onda evanescente decai exponencialmente com a distância da superfície do elemento de reflexão interna, ou seja, é geralmente insensível à espessura da amostra, já que a profundidade de penetração efetiva é geralmente uma fração de um comprimento de onda permitindo que amostras grossas ou muito absorventes sejam analisadas (GÜNZLER & GREMLICH, 2002).

Muitos materiais como pós, filmes espessos, graxas e líquidos viscosos apresentam problemas de análise com outros métodos rotineiros, porém com a utilização do ATR espectros de boa qualidade são obtidos (GÜNZLER & GREMLICH, 2002). Uma vez que os materiais analisados neste trabalho encontram-se neste grupo, a utilização desta técnica mostrou-se a mais adequada.

Espectros no infravermelho foram obtidos em um equipamento Nicolet 6700, com resolução de 4 cm^{-1} , equipado com um acessório de reflexão total atenuada (ATR) tipo Smart Omni-Sampler. Um total de 32 varreduras por amostra foi tomada para garantir a resolução adequada dos espectros.

3.5. Propriedades mecânicas de tração

Propriedades de tração (módulo de Young, tensão de ruptura e alongamento na ruptura) foram determinadas em cinco corpos de prova ASTM D638-10 tipo V, para cada formulação, em uma máquina universal de ensaios MTS modelo Alliance 5/RT, na velocidade de 50 mm/min. Os ensaios foram realizados na temperatura de $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Os corpos de prova foram estampados a partir das folhas produzidas por espalmagem.

4. Resultados e Discussão

4.1. Planejamento Experimental Epóxi-Acelerador

4.1.1. Grau de reticulação

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos na caracterização do grau de reticulação das amostras preparadas. Observa-se que, para a ocorrência de reticulação nas condições de processamento empregadas, a presença do endurecedor foi imprescindível. Observa-se ainda que as amostras contendo somente resina epóxi, ao contrário da expectativa inicial, não apresentaram indício de reticulação nas condições de processamento empregadas.

O mecanismo de estabilização da molécula do PVC através de óleos epoxidados é bem conhecido (TITOW, 1984; RODOLFO JR., *et al.*, 2006; RODOLFO JR.; MEI, 2007). Acredita-se que o grupo oxirana, presente nos óleos epoxidados, participe dos processos de transferência de HCl para o estabilizante térmico principal, e da troca de cloretos lábeis da estrutura do polímero por grupos do estabilizante. A expectativa inicial era que a simples presença da resina epóxi tetrafuncional, em meio às cadeias de PVC, poderia ser suficiente para que se promovesse a reticulação dessas últimas. Porém, os resultados mostram que este processo ocorreu somente na presença do endurecedor.

É também conhecido (TITOW, 1984) que aminas, quando presentes nas formulações de PVC, atuam como fortes promotores da reação de desidrocloração. As amostras preparadas apresentaram forte alteração da coloração do filme espalmado, com a presença e o aumento do teor de amina. Entretanto, os resultados da Tabela 2, em função da ausência de gel ao final do processo de extração no Soxhlet, também mostram que a simples presença do endurecedor não promoveu a formação de ligações cruzadas, nas condições de processamento empregadas, entre as cadeias do PVC; aparentemente, os resultados obtidos indicam que a reação de reticulação ocorreu entre as moléculas da resina epóxi e do PVC. A resina epóxi, em função de sua funcionalidade igual a 4, atuou como um ponto de amarração entre diferentes cadeias do PVC, promovendo sua reticulação.

Tabela 2: Teor de Gel para planejamento experimental Epóxi-Acelerador, tempo e temperatura de processamento são mantidos constantes em 1,5 min e 180 °C.

	Epoxi (pcr)	Amina (pcr)	Teor de Gel (%)
F1	0	0	0,0±0,0
F2	0	1	0,0±0,0
F3	0	10	0,0±0,0
F4	5	0	0,0±0,0
F5	5	1	0,0±0,0
F6	5	10	57,8±0,0
F7	10	0	0,0±0,0
F8	10	1	0,0±0,0
F9	10	10	37,9±0,1

4.1.2. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Segundo GÜNZLER e colaboradores (2002), a tarefa de interpretar um espectro de infravermelho é facilitada quando esta se inicia a partir de uma fórmula estrutural previamente conhecida, e que o caminho inverso é muito mais difícil. Porém, quando se trata da análise qualitativa de misturas, surgem dificuldades inerentes à tarefa. O espectro de uma mistura é composto pela soma dos componentes individuais do espectro de cada componente da mistura analisada, porém estas misturas podem ser identificadas desde que as frações dos componentes estejam presentes em uma concentração tal que permitam que estes sejam identificados com confiança.

Assim sendo, para facilitar uma análise qualitativa, os componentes básicos da formulação (figura 12), os aditivos (figura 13) e os componentes usados na modificação do plastissol (figura 14) foram analisados, a fim de identificar os principais picos característicos de cada um dos componentes.

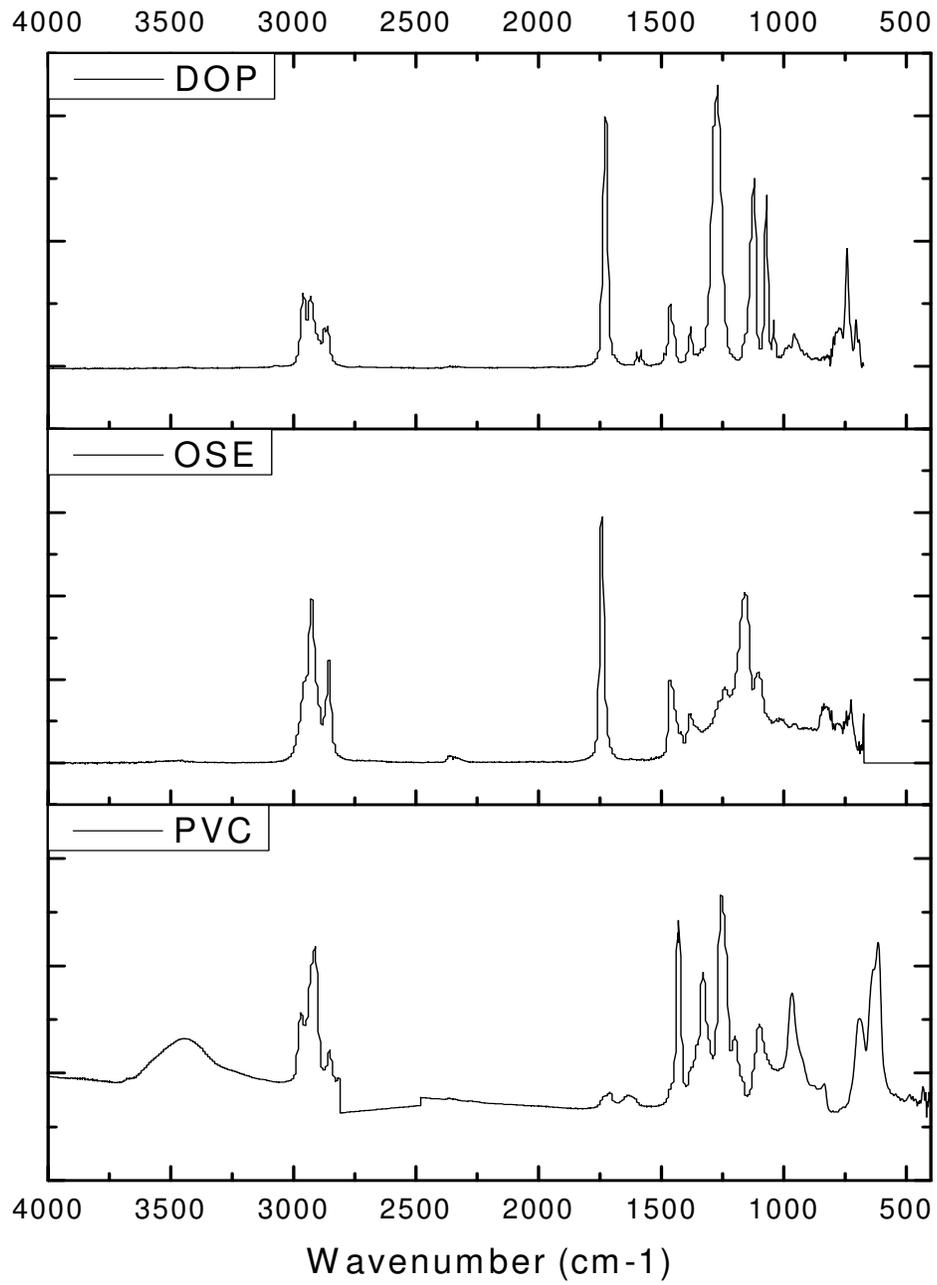


Figura 12: Espectros de FT-IR dos componentes-base utilizados na formulação dos plastisóis de PVC estudados

No espectro na região do infravermelho do óleo de soja epoxidado (OSE) (figura 12), podem ser identificados diversos picos correspondentes às características estruturais deste plastificante secundário (ADHVARYU, A.; ERHAN, S. Z., 2002), sendo notório o pico na região de 1740 cm^{-1} , correspondente ao grupo éster, responsável pela polaridade necessária à compatibilização com a resina de PVC. Importante notar que, embora visíveis, os picos relativos ao anel epóxi entre 800 e 830 cm^{-1} são bastante discretos e, mais importante, não prejudicam a possibilidade de visualização dos picos correspondentes na resina epóxi e seu acompanhamento nas diferentes formulações de plastissol avaliadas neste trabalho. Em função da elevada concentração na resina epóxi, estes picos são muito mais intensos que no caso do OSE, uma vez que nesta substância a concentração de epóxi é muito menor, em função de sua estrutura. (RODOLFO Jr., A.; MEI, L.H.I., 2007)

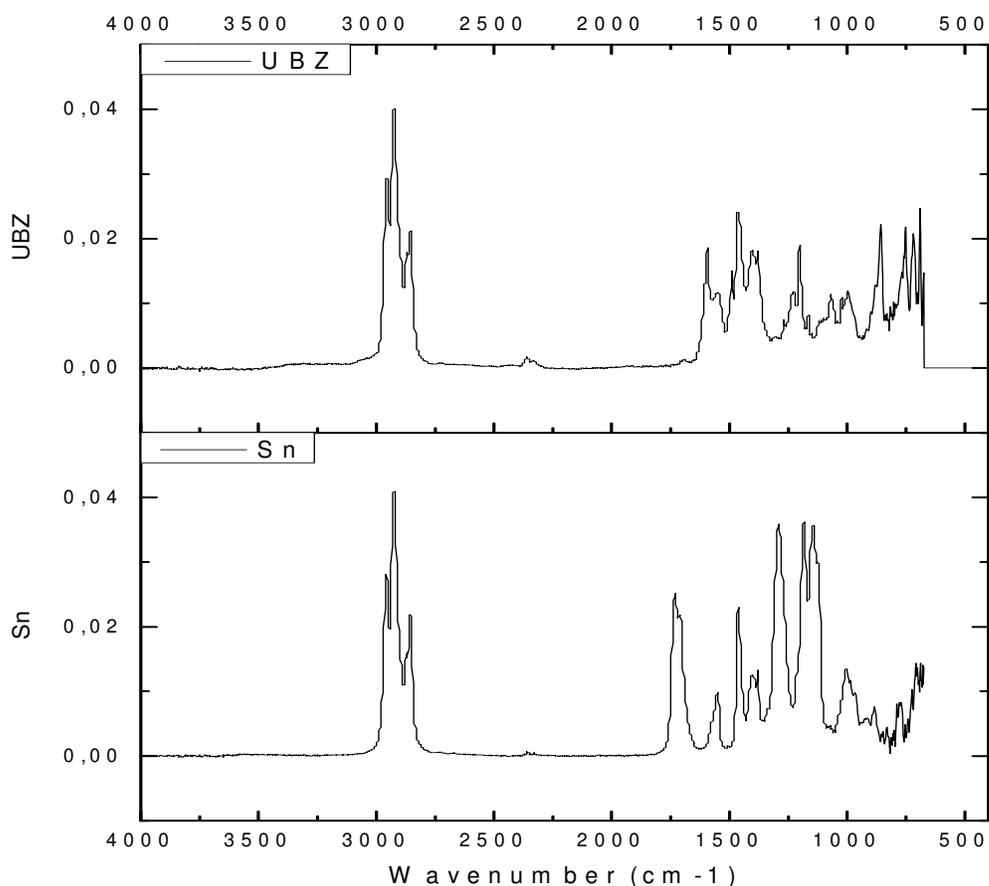


Figura 13: Espectros de FT-IR dos estabilizantes térmicos utilizados na formulação dos plastissóis de PVC estudados

A Figura 14 apresenta, como referência da posição dos picos de absorção na região do infravermelho, os espectros de FT-IR da resina epóxi e endurecedor amina utilizados na formulação dos plastisóis de PVC estudados. A Figura 15, por sua vez, apresenta os espectros de FT-IR dos filmes espalmados. Nestes espectros observa-se o fortalecimento da banda de 1500 cm^{-1} , indicando o aumento da concentração do endurecedor na formulação.

Sendo assim, a banda característica ao grupo amida, uma banda larga na região de 3350 cm^{-1} decorrente da ressonância do grupo NH_2 , é somente bem definida nas amostras de plastissol com 10 pcr de acelerador, mas pode ser facilmente identificada no espectro do acelerador (3270 cm^{-1}) (GÜNZLER, *et al.*, 2002; NIKOLIC, *et al.*, 2010).

As bandas características ao epóxi (1191 cm^{-1} para o estiramento C-C-O-C, 1016 cm^{-1} para o estiramento C-O-C, 880 cm^{-1} para a curvatura $\text{CH}_2\text{-O-CH-epóxi}$, 836 cm^{-1} para o anel arila 1,3-substituído e C-O-C da oxirana) (GÜNZLER, *et al.*, 2002; NIKOLIC, *et al.*, 2010), embora tenham intensidade menor em relação ao pico em 1274 cm^{-1} (cadeia principal da amida e estiramento C-C-O-C), são facilmente identificáveis nas amostras, já que a composição base do plastissol contém adição de óleo de soja epoxidado.

Embora a banda característica do endurecedor sofra atenuação devido à baixa concentração final nas amostras, o mesmo não ocorre na região de 1400 cm^{-1} , sendo que esta região em particular é uma das que é particularmente afetada pela soma dos espectros dos componentes, correspondendo à cadeia principal da amida primária ($1440 - 1400\text{ cm}^{-1}$) e dobra CH_2 (1455 cm^{-1}). É interessante notar a grande alteração causada nesta região na amostra com 10 pcr de acelerador, diminuindo sua importância com a concentração do mesmo e também com a adição de resina epóxi. Neste caso, porém, é significativo o fato de que nas amostras com 10 pcr de epóxi + 10 pcr de acelerador, e 5 pcr de epóxi + 10 pcr de acelerador, a intensidade da banda é reduzida e, no caso da amostra 5 pcr de epóxi + 10 pcr de acelerador, é semelhante às amostras com teor zero e 1 pcr de acelerador, sugerindo a confirmação da reação de reticulação.

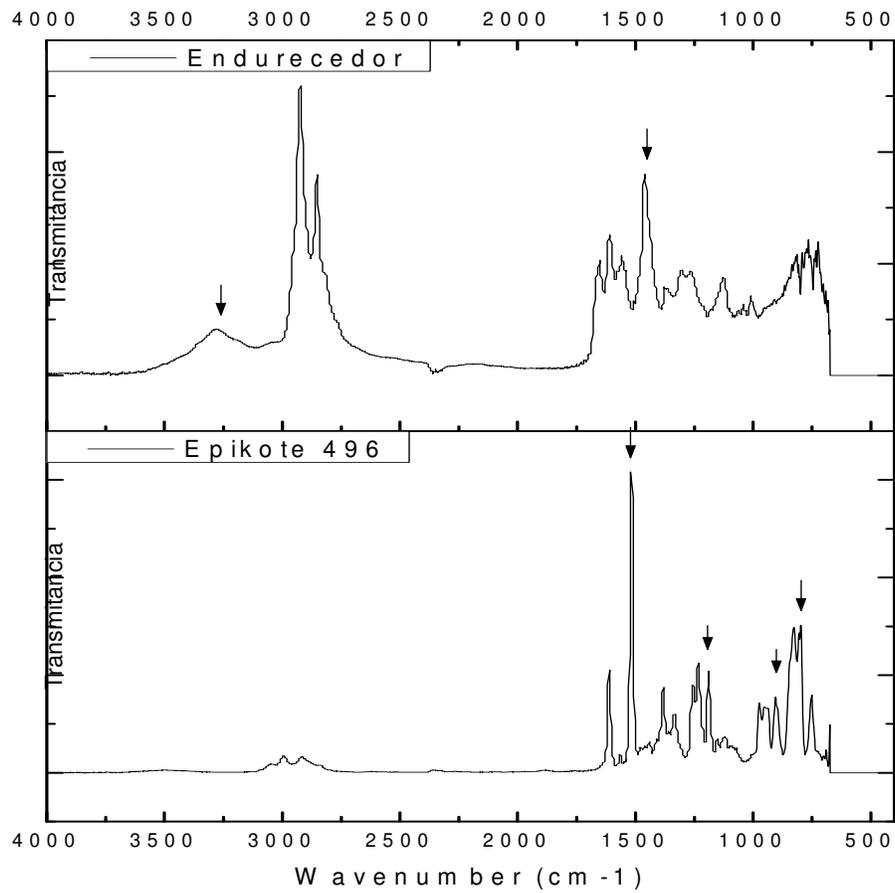


Figura 14: Espectros de FT-IR da resina epóxi e endurecedor utilizados na formulação dos plastisóis de PVC estudados

Endurecedor \ Epóxi	0	5	10
0			
1			
10			

Figura 15: Comparação fotográfica das amostras geradas no Plano Experimental Epóxi-Endurecedor

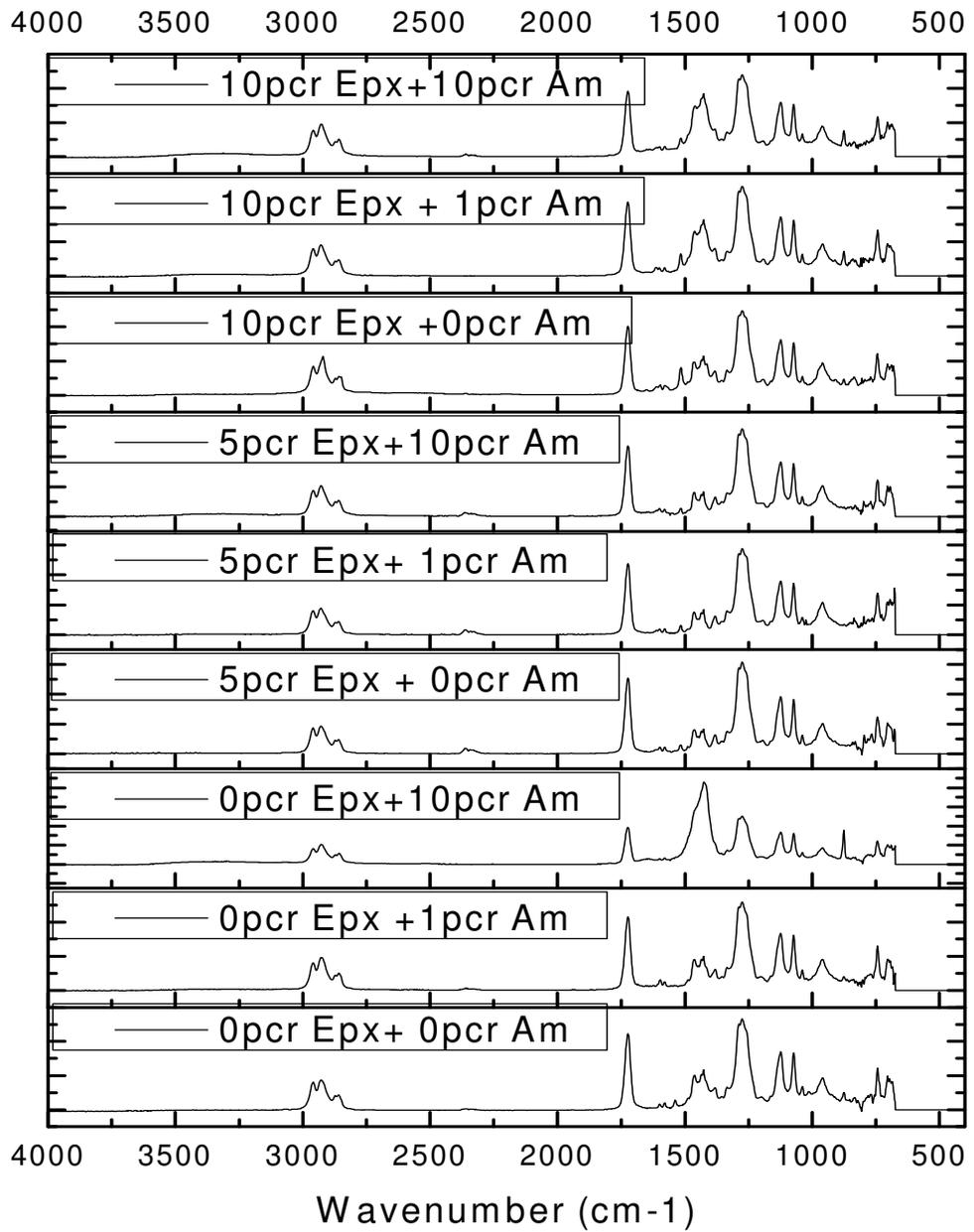


Figura 16: Espectros de FT-IR dos filmes espalmados para o Plano Experimental Epóxi-Endurecedor

4.1.3. Propriedades mecânicas

A comparação através de ANOVA mostrou que a presença do endurecedor afeta de maneira estatisticamente significativa o Módulo de Young (valor $p = 0,000$), promovendo um progressivo aumento dos valores deste com o aumento do teor de amida incorporada ao plastissol de PVC. Esse aumento, porém, ocorre somente na presença da resina epóxi, uma vez que o parâmetro relativo à interação entre os dois fatores estudados se mostrou também estatisticamente significativo (valor $p = 0,000$). Tal como a tensão de ruptura, o teor de resina epóxi incorporado não afeta de maneira estatisticamente significativa os valores do módulo de Young das amostras (valor $p = 0,877$).

As Figuras 17, 18 e 19 apresentam, respectivamente, os resultados de tensão de ruptura, alongamento na ruptura e módulo de Young, das diferentes formulações estudadas, resultados esses sumarizados na Tabela 3. No caso da tensão de ruptura, a comparação através de ANOVA mostrou que a presença do endurecedor afeta de maneira estatisticamente significativa essa propriedade (valor $p = 0,000$), promovendo uma progressiva redução de seus valores com o aumento do teor de amida incorporada ao plastissol de PVC. Já o teor de resina epóxi incorporado, por sua vez, não afeta de maneira estatisticamente significativa os valores de tensão de ruptura das amostras (valor $p = 0,223$). O efeito da interação entre os fatores estudados também não afeta de maneira estatisticamente significativa a tensão de ruptura das amostras (valor $p = 0,342$).

Tabela 3: Propriedades mecânicas para o plano Experimental Epoxi-Acelerador

Formulação #	Epóxi (pcr)	Endurecedor (pcr)	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo de Young (MPa)
1	0	0	15,9 ± 1,4	634 ± 111	6,6 ± 0,5
2	0	1	15,0 ± 1,4	335 ± 27	8,2 ± 2,2
3	0	10	10,7 ± 1,6	267 ± 33	6,0 ± 0,2
4	5	0	16,3 ± 1,2	354 ± 27	6,6 ± 0,3
5	5	1	15,1 ± 2,0	358 ± 44	6,1 ± 0,1
6	5	10	9,5 ± 1,8	179 ± 40	8,1 ± 0,1
7	10	0	16,5 ± 2,3	663 ± 128	6,0 ± 0,0
8	10	1	12,8 ± 1,7	320 ± 50	5,6 ± 0,3
9	10	10	9,8 ± 1,1	172 ± 30	8,8 ± 0,4

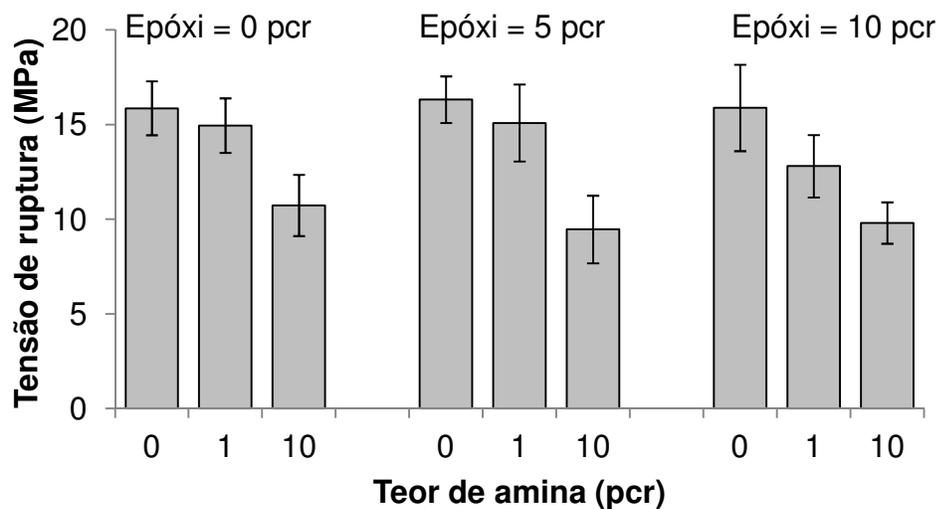


Figura 17: Tensão de ruptura das formulações avaliadas

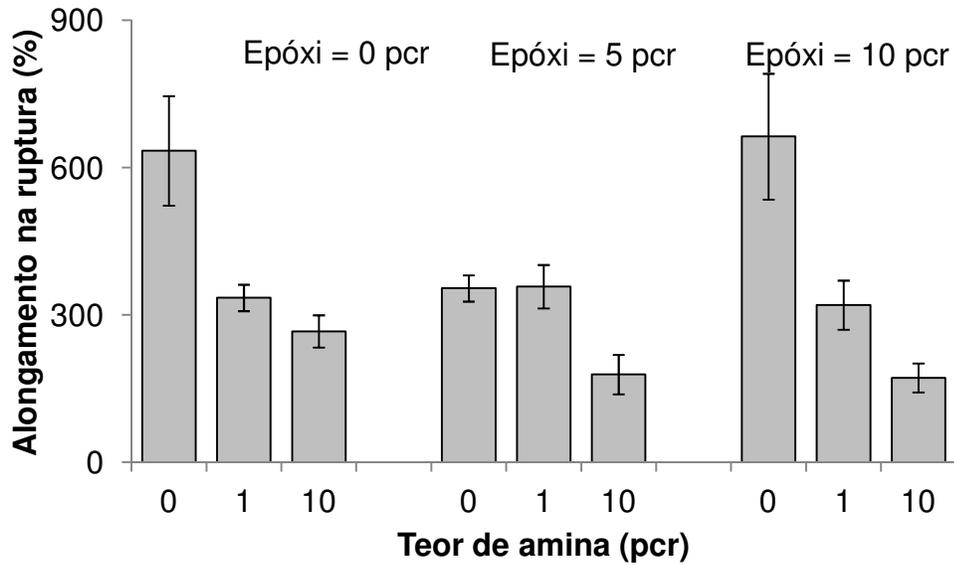


Figura 18: Alongamento na Ruptura das formulações avaliadas

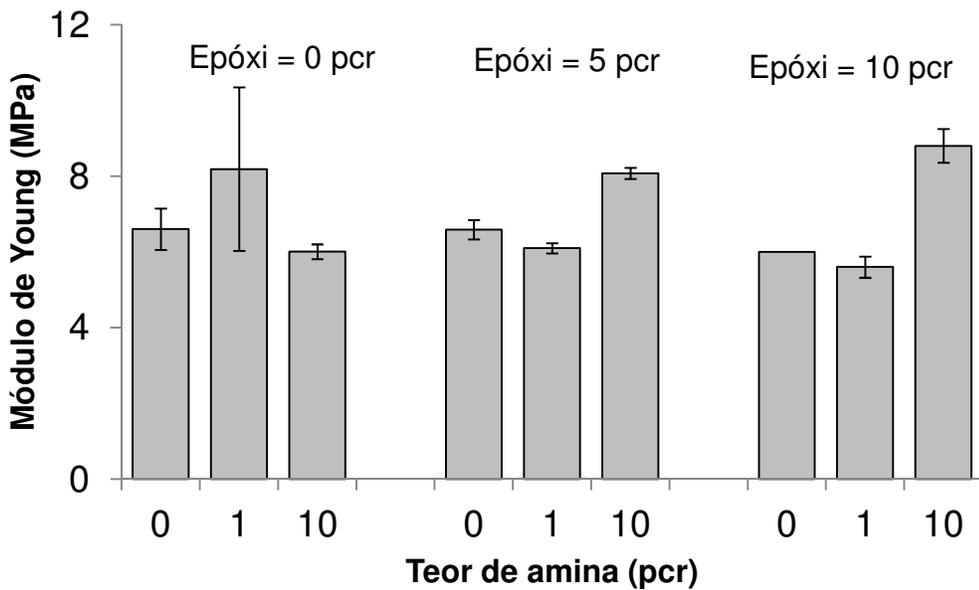
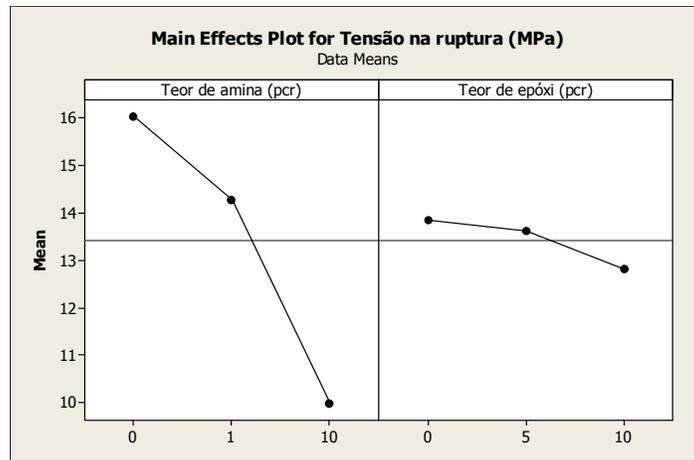


Figura 19: Módulo de Young das formulações avaliadas

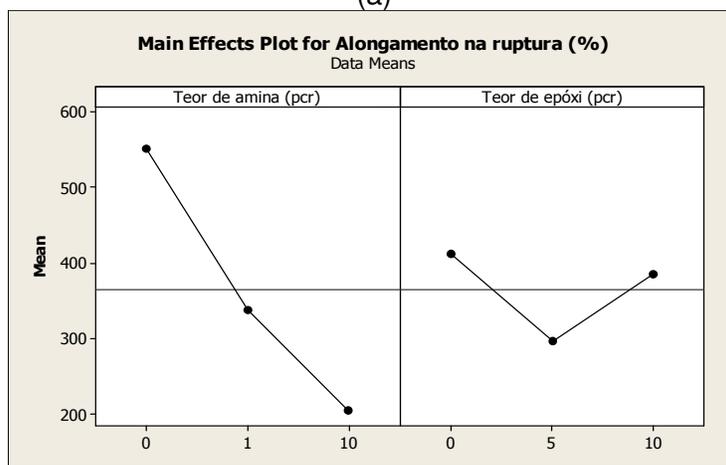
A Figura 20a apresenta o gráfico, gerado pelo software Minitab 16, para os efeitos das variáveis estudadas no valor da tensão de ruptura das amostras. No caso do alongamento na ruptura, por sua vez, a comparação através de ANOVA mostrou que

tanto a presença do endurecedor, quanto o teor de epóxi, bem como a interação entre esses dois fatores, afetam de maneira estatisticamente significativa essa propriedade (valor $p = 0,000$). Tal como a tensão de ruptura, observa-se uma progressiva redução nos valores do alongamento na ruptura com o aumento do teor de epóxi e endurecedor incorporados ao plastissol de PVC. A Figura 20b apresenta o gráfico, gerado pelo software Minitab 16, para os efeitos das variáveis estudadas no valor do alongamento na ruptura das amostras.

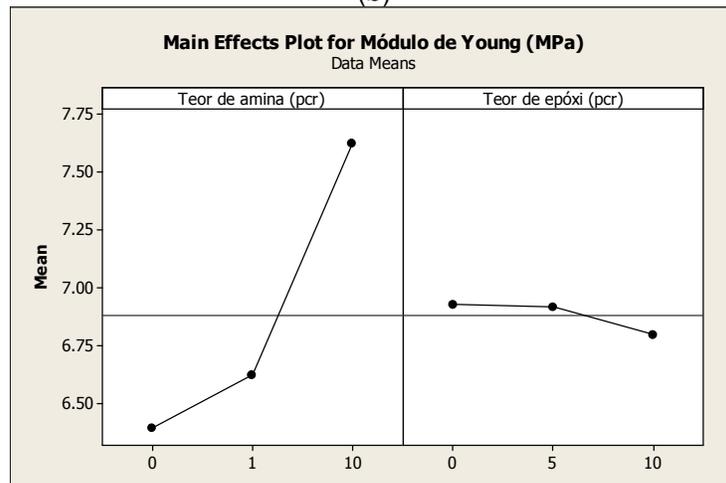
Os resultados de módulo de Young corroboram os resultados de teor de gel, indicando que aparentemente uma rede tridimensional, reticulada, é formada no PVC quando na presença da resina epóxi e do endurecedor. A comparação através de ANOVA mostrou que a presença do endurecedor afeta de maneira estatisticamente significativa essa propriedade (valor $p = 0,000$), promovendo um progressivo aumento dos valores do módulo de Young com o aumento do teor de amida incorporada ao plastissol de PVC. Esse aumento, porém, ocorre somente na presença da resina epóxi, uma vez que o parâmetro relativo à interação entre os dois fatores estudados se mostrou também estatisticamente significativo (valor $p = 0,000$). Tal como a tensão de ruptura, o teor de resina epóxi incorporada não afeta de maneira estatisticamente significativa os valores do módulo de Young das amostras (valor $p = 0,877$). A Figura 20c apresenta o gráfico, gerado pelo software Minitab 16, para os efeitos das variáveis estudadas no valor do módulo de Young das amostras.



(a)



(b)



(c)

Figura 20: Gráfico, gerado pelo software Minitab 16, para os efeitos das variáveis estudadas: (a) tensão de ruptura; (b) alongamento na ruptura; e (c) módulo de Young

4.2. Planejamento Experimental Tempo-Temperatura

Na figura 21 é possível a comparação visual das amostras geradas no planejamento experimental Tempo-Temperatura. Este planejamento, complementar ao planejamento principal Epóxi-Amina, tem por objetivo a observação dos efeitos das condições de processamento na reticulação dos diferentes plastissois. Sabe-se que condições mais severas de processamento induzem a degradação dos plastissois, alterando não só seu aspecto visual, mas também as propriedades físicas finais do material. Ao mesmo tempo condições mais severas poderiam ser necessárias para causar a iniciação das reações de reticulação.

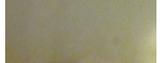
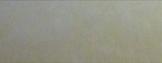
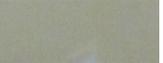
Endurecedor \ Epóxi	0		10	
	180 °C/ 1,5 min	200 °C / 3min	180 °C/ 3min	200 °C/1,5 min
0				
10				

Figura 21: Comparação fotográfica das amostras geradas no Plano Experimental Tempo-Temperatura

4.2.1. Grau de reticulação

Na tabela 4 observa-se a formação de gel em amostras sem a adição de epóxi (F10 e F12). Porém, este teor de gel é um indicador da degradação do PVC. O processo de degradação do PVC envolve a reticulação das cadeias após a desidrocloração. Isso é observado, não só pela alteração de cor do esalmado, mas também pela deterioração das propriedades de tração. Ao mesmo tempo a adição de epóxi (F13 e F14) resulta em um teor de gel inexpressivo, embora não haja indução de degradação da cor.

Tabela 4: Teor de Gel para planejamento Tempo-Temperatura

	Epoxi (pcr)	Amina (pcr)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Teor de Gel (%)
F1	0	0	180	1,5	0,0±0,0
F10	0	10	180	3	46,1±0,2
F11	0	0	200	3	0,0±0,0
F12	0	10	200	1,5	31,6±0,3
F13	10	0	180	3	5,0±0,1
F9	10	10	180	1,5	37,8±0,1
F14	10	0	200	1,5	5,4±0,1
F15	10	10	200	3	-

4.2.2. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

A análise por infravermelho das amostras do Plano Experimental Tempo-Temperatura segue um padrão semelhante a plano experimental Epóxi-Endurecedor: observa-se o pico na região de 1400 cm^{-1} (soma dos espectros dos componentes), correspondendo à cadeia principal da amida primária ($1440 - 1400\text{ cm}^{-1}$) e dobra CH_2 (1455 cm^{-1}).

A banda característica ao grupo amida (larga, na região de 3350 cm^{-1}) pela ressonância do grupo NH_2 , é percebida somente nas amostras de plastissol com adição de acelerador (GÜNZLER, et al., 2002; NIKOLIC, et al., 2010)

É possível perceber visualmente na figura 21 o alto grau de degradação da amostra F15 com 10 pcr de epóxi e 10 pcr de endurecedor, processada a 200°C por 3min, de fato, esta amostra demonstrou severa degradação, não permitindo a realização nem de análises físicas nem por infra-vermelho.

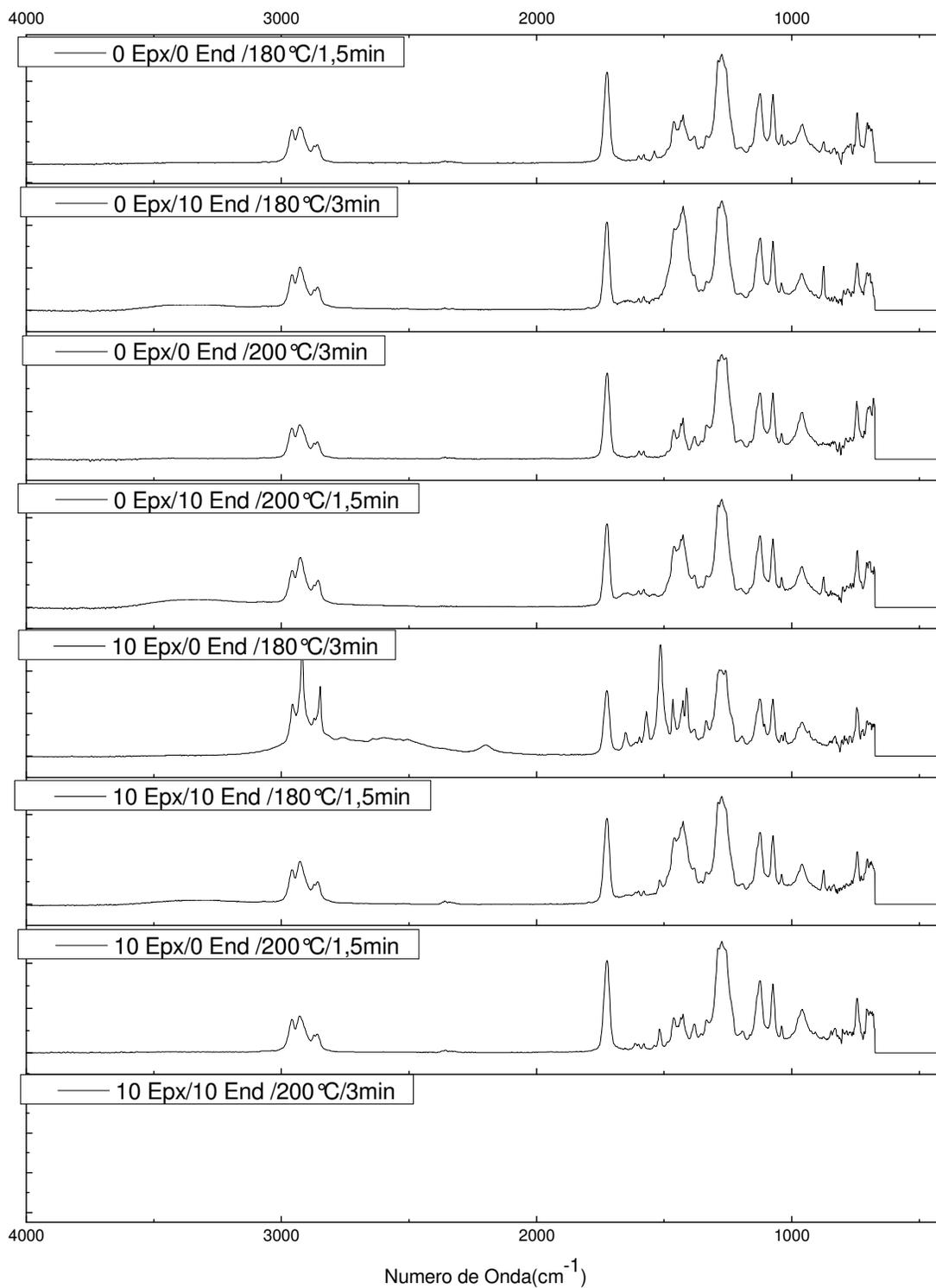


Figura 22: Espectros de FT-IR dos filmes espalmados para o Plano Experimental Tempo-Temperatura

4.2.3. Propriedades mecânicas

As variáveis tempo e temperatura somente tem efeito significativo no Alongamento na Ruptura ($p=0,000$) e Módulo de Young ($p=0,000$), um aumento em ambas as variáveis (de 1,5 min para 3,0 min e de 180°C para 200°C) causa uma queda no alongamento e um aumento no módulo de Young o que pode ser uma consequência da formação de uma cadeia ramificada e aumento da rigidez do plastissol. Estes efeitos, e suas interações, podem ser avaliados graficamente nas figuras de 23 a 26.

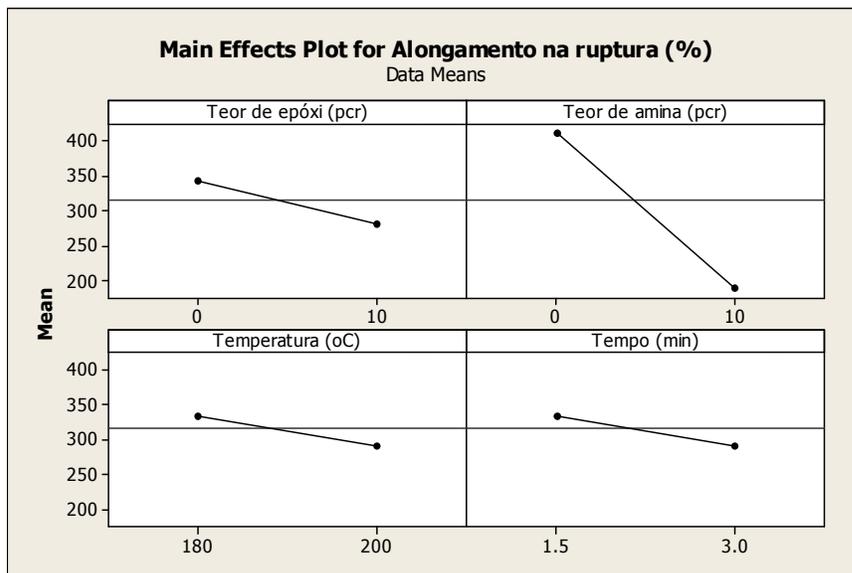


Figura 23: Efeitos Principais para Alongamento na Ruptura (%) no planejamento fatorial Tempo-Temperatura

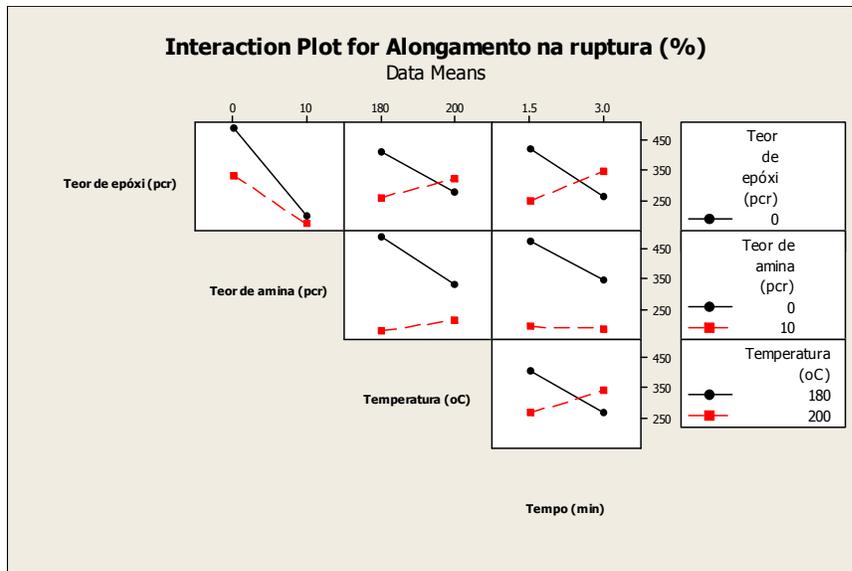


Figura 24: Efeitos de Interação para Alongamento na Ruptura(%) no planejamento fatorial Tempo-Temperatura

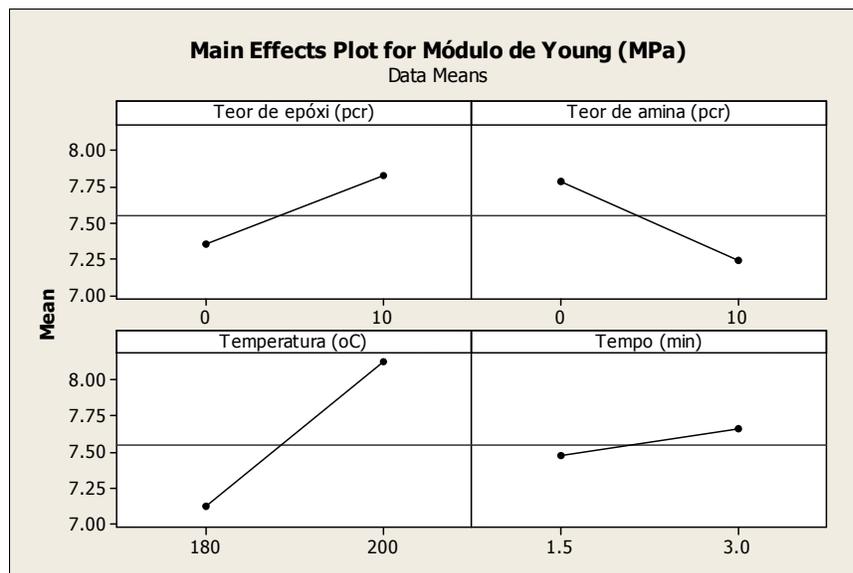


Figura 25: Efeitos Principais para Módulo de Young (Mpa) no planejamento fatorial Tempo-Temperatura

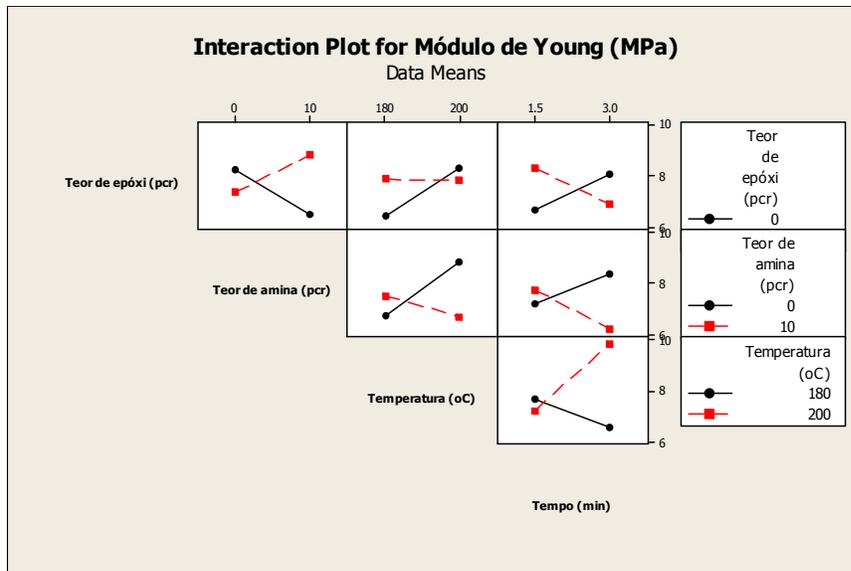


Figura 26: Efeitos de Interação para Módulo de Young (MPa) no planejamento fatorial Tempo-Temperatura

4.3. Planejamento Experimental de Estabilizantes Térmicos

No planejamento de Estabilizantes Térmicos a intenção é analisar a influência destes na reação de reticulação. Estabilizantes a base de estanho são mais utilizados para resinas de suspensão, enquanto que os estabilizantes a base de sais de bário e zinco são mais indicados para resinas de emulsão. (RODOLFO JR., NUNES, & ORMANJI, 2006) A forma como ambos interagem com a resina (e suas reações com os cloretos lábeis) poderia influenciar na reação de reticulação, e daí a complementariedade deste planejamento com os demais.

É possível observar na figura 27 que os plastissois processados com adição do estabilizante a base de estanho apresentam coloração mais amarelada que os que utilizam bário e zinco, um indício de uma possível degradação.

Endurecedor \ Epóxi	0		10	
	Ba/Zn	Sn	Ba/Zn	Sn
0				
10	*	*	Ba/Zn	Sn
				

Figura 27: Comparação fotográfica das amostras geradas no Plano Experimental de Estabilizantes Térmicos (*não pertencem ao plano experimental, adicionado para efeito de comparação visual)

4.3.1. Grau de reticulação

Na tabela 5 observamos um pequeno teor de gel nas amostras com estabilizante a base de estanho (F16 e F17) em relação às mesmas formulações com estabilizantes a base de bário e zinco (F1 e F7), que junto a inspeção visual corroboram a hipótese de leve degradação. Esta, porém, não tem importância significativa para a maioria das propriedades físicas como demonstrado mais adiante.

Neste planejamento é possível observar, também, que a adição de epóxi somente não altera o teor de gel das amostras, e que é necessária a adição do reagente tipo amina (endurecedor) para que haja um grau de reticulação significativo.

Tabela 5: Teor de Gel para planejamento de Estabilizantes Térmicos, tempo e temperatura de processamento são mantidos constantes em 1,5 min e 180 °C

	Estabilizante	Epoxi	Amina	Teor de Gel
	Térmico	(pcr)	(pcr)	(%)
F1	BaZn	0	0	0,0±0,0
F16	Sn	0	0	0,9±0,0
F7	BaZn	10	0	0,0±0,0
F17	Sn	10	0	0,9±0,0
F9	BaZn	10	10	37,9±0,1
F18	Sn	10	10	50,5±0,1

4.3.2. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

As análises de FT-IR do plano experimental de estabilizantes térmicos seguem o mesmo padrão dos demais espalmados, demonstrando os picos principais característicos aos reagentes epóxi e amina. Nota-se, porém, na amostra F9 (BaZn/10 pcr epóxi/ 10 pcr acelerador/180°C/1,5min) um pico diferenciado na região de 1430cm^{-1} que pode ser atribuído ao estabilizante térmico a base de Ba e Zn, como pode-se observar na figura 28.

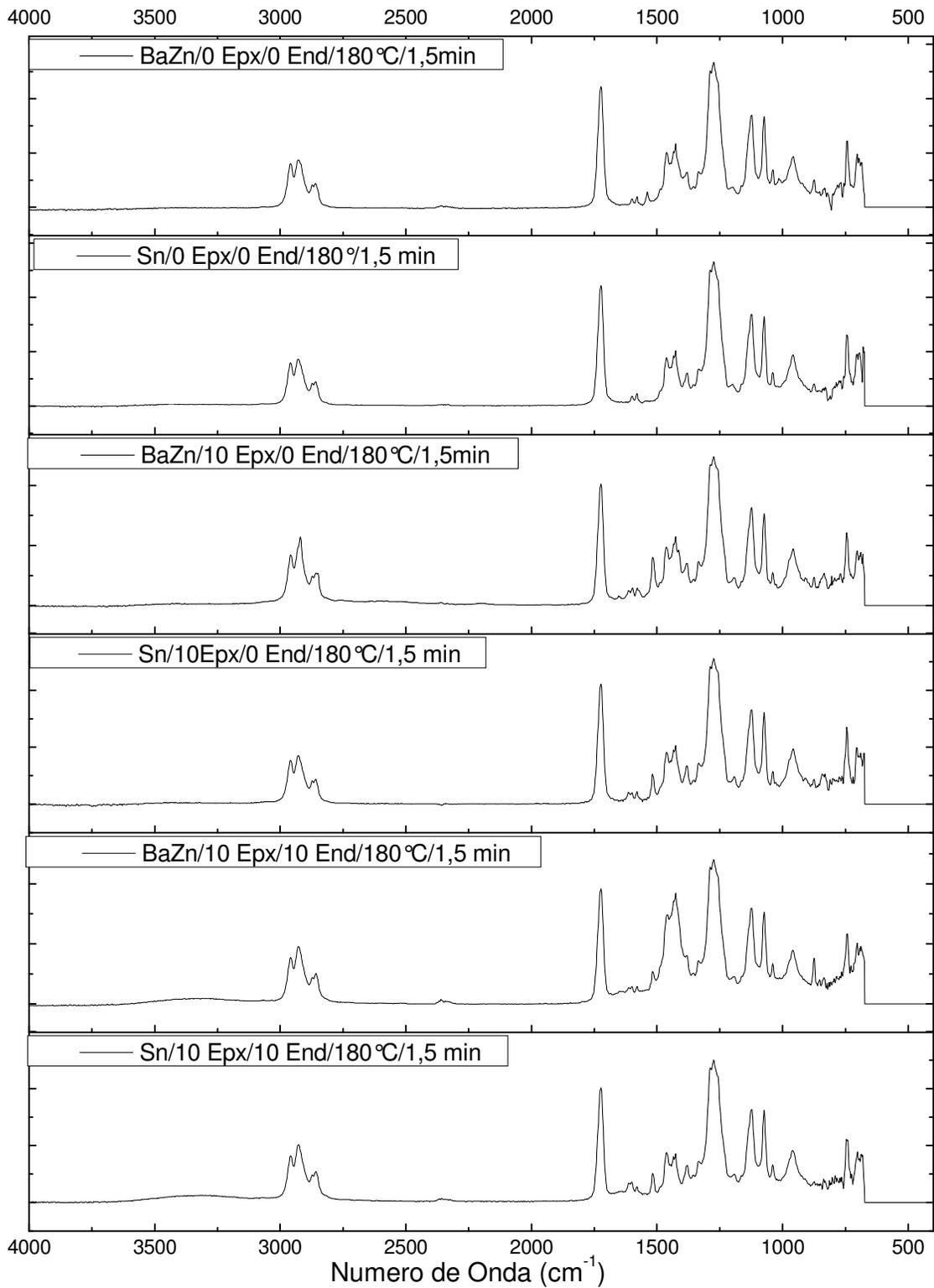


Figura 28: Espectros de FT-IR dos filmes espalmados para o Plano Experimental de Estabilizantes Térmicos

4.3.3. Propriedades mecânicas

O tipo de estabilizante térmico afeta significativamente somente o Alongamento na ruptura ($p=0,003$), ao alterarmos a base do composto de Ba/Zn para Sn ocorre uma diminuição do alongamento na Ruptura, conforme pode ser apreciado nas figuras 29 e 30. Sendo assim, para análise do efeito da adição de epóxi e acelerador no plastissol foram fixados o estabilizante térmico a base de Ba/Zn, a temperatura em 180°C e o tempo de processamento em 1,5min.

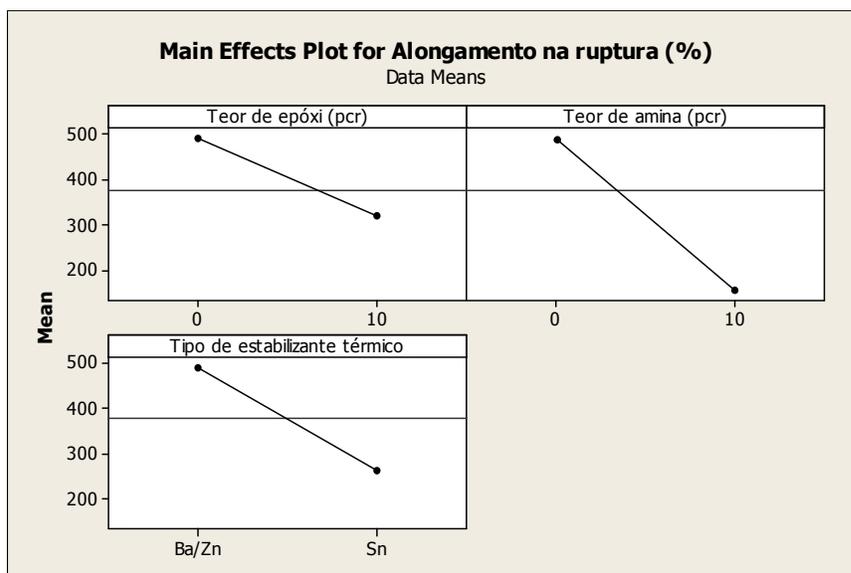


Figura 29: Efeitos Principais para Alongamento na Ruptura (%) no planejamento fatorial de Estabilizantes Térmicos

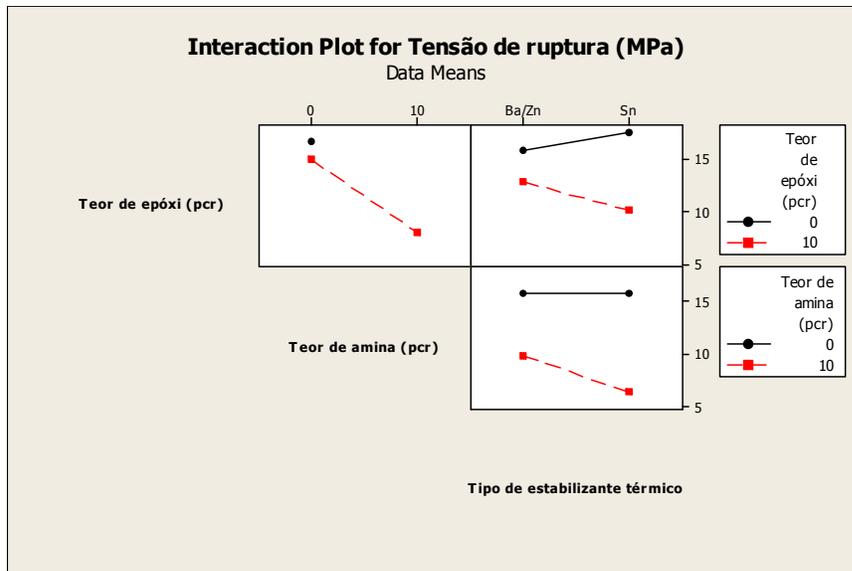


Figura 30: Efeitos de Interação para Alongamento na Ruptura (%) no planejamento fatorial de Estabilizantes Térmicos

5. Conclusões

Os planejamentos experimentais dedicados a verificar as melhores condições de processamento confirmaram as condições geralmente usadas pelos processadores (180°C e 1,5min), além da escolha pelo estabilizante térmico à base de Ba/Zn.

A partir da análise do planejamento experimental Epóxi-Acelerador foi possível inferir que a presença da amina, ao menos nas condições de processamento utilizadas, mostrou-se imprescindível para a ocorrência do processo de reticulação do PVC na presença de uma resina epóxi tetrafuncional.

Resultados de grau de reticulação confirmam tal conclusão, uma vez que só houve formação de gel nas amostras onde uma amina foi utilizada concomitantemente à resina epóxi. A comprovação da reação química foi dificultada pelo grande número de espécies químicas presentes na formulação, além do grau de deslocamento dos picos no espectro de FT-IR, causado pela interação entre estas. De qualquer maneira, os resultados de módulo de Young obtidos parecem confirmar a hipótese de formação de uma rede tridimensional entre as moléculas do PVC e a resina epóxi, porém são necessários estudos mais aprofundados, no futuro, para identificação do polímero hiper-ramificado formado.

5.1. Sugestões para Trabalhos Futuros

Um estudo aprofundado das propriedades dinâmicas (DMA ou DMTA) poderia reforçar percepção de sucesso no processo de reticulação do PVC com a resina epóxi tetrafuncional, assim como a avaliação dos efeitos de outros tipos de agentes endurecedores e outros tipos de resinas epóxi, por exemplo, resinas trifuncionais.

A avaliação dos mecanismos de reticulação de resinas de PVC do tipo suspensão, utilizando-se do conhecimento adquirido, em reômetro de torque poderia também trazer uma noção do efeito do emulsificante na resina de emulsão para a reação, como indicam KARMALM e colaboradores (2009).

Estudos de envelhecimento também poderiam trazer uma noção da estabilidade das formulações reticuladas quanto à interação com o plastificante, além de estudos utilizando outros plastificantes (bioplastificantes, DINP, etc.) para melhor percepção da interação destes com a fórmula.

Bibliografia

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM D638 - 10 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, 2010. 16p

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, D2765 – 11 Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics, 2011. 7p

ADHVARYU, A.; ERHAN, S. Z. Epoxidized soybean oil as a potential source of high-temperature lubricants. **Industrial Crops and Products**, v.15, p.247-254, 2002. BICAK, N., KARAGOZ, B. Merrifield-like resin beads by acid catalyzed incorporation of benzyl chloride into dehydrochlorinated PVC, *European Polymer Journal*, v. 43, p. 4719–4725, 2007.

BUENO-FERRER, C., GARRIGÓS, M., & JIMÉNEZ, C. Characterization and thermal stability of poly(vinyl chloride) plasticized with epoxidized soybean oil for food packaging. *Polymer Degradation and Stability*, v. 95 ,n. p. 2207-2212, 2010.

ENDO, K.; EMORI, N. Dechlorination of Poly(vinyl chloride) Without Anomalous Units Under High Pressure and a High Temperature in Water. *Polymer Degradation and Stability*, v. 74, p. 113-117, 2001.

FLORY, P. J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca: Cornell Univ., 1953, 672p.

GAO, C., YAN, D. Hyperbranched polymers: from synthesis to applications. *Progress in Polymer Science*, n. 29, p. 183-275, 2004

GHOSH, P. et al. Studies on the Kinetics of the Dehydrochlorination of Poly(vinyl chloride) in Solution Induced by a Weak Base. *European Polymer Journal*, v. 23, p. 493-496, 1987.

GUO, L.; SHI, G.; LIANG, Y. Poly(ethylene glycol)s Catalyzed Homogeneous Dehydrochlorination of Poly(vinyl chloride) with Potassium Hydroxide. *Polymer*, v. 42, p. 5581- 5587, 2001.

GÜNZLER, H., GREMLICH, H.-U. IR Spectroscopy: An Introduction. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2002, 361p.

HOLLÄNDER, A.; ZIMMERMANN, H.; BEHNISCH, J. Chemical Dehydrochlorination of Poly(vinyl chloride). Dehydrochlorination by Alkaly Alkoxides. *European Polymer Journal*, v. 27, p. 959-963, 1991.

KARMALM, P., HJERTBERG, T., JANSSON, A., DAHL, R., ANKNER, K., Network formation by epoxidised soybean oil in plastisol poly(vinyl chloride), *Polymer Degradation and Stability*, v. 94, n. 11, p. 1986-1990, 2009

KARMALM, P., HJERTBERG, T., JANSSON, A., DAHL, R., ANKNER, K., Thermal stability of poly(vinyl chloride) with epoxidised soybean oil as primary plasticizer , *Polymer Degradation and Stability*, v. 94, p. 2275-2281, 2009

KIM, Y. H. Hyperbranched Polymers 10 Years After. *Journal of Polymer Science: Part A polymer Chemistry*, v. 36, p. 1685-1698, 1998

KIM, Y.H.; WEBSTER O.W. Hyperbranched polyphenylenes. *Polymer Preprints*, v.29, n.2, p. 310–311, 1988.

KIM Y.H., WEBSTER O.W., Water-soluble hyperbranched polyphenylene: a unimolecular micelle? *Journal of the American Chemical Society* , v.112, p. 4592–4593, 1990

LÓPEZ, J., GISBERT, S., FERRÁNDIZ, S., VILAPANA, J., JIMÉNEZ, A., Modification of Epoxy Resins by the Addition of PVC Plastisols. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 67, p. 1769-1777, 1998

MAY, C. A. Epoxy resins: Chemistry and technology ,New York: M. Dekker., 2 ed, 1988, 1224p.

MOULAY, S. Chemical modification of poly(vinyl chloride) - Still on the run, *Progress in Polymer Science*, v. 35, n. 3, p. 303–33, 2010

NIKOLIC, G., et al. Fast Fourier transfor IR Characterization of Epoxy GY Systems Crosslinked with Aliphatic and Cycloaliphatic EH polyamine Adducts. *Sensors*, n. 10, p. 684-696, 2010.

NORVIC® P78LM, São Paulo: Braskem S.A., 2010. Folha de Dados.

RODOLFO JR., A., & MEI, L., Mecanismos de Degradação e Estabilização Térmica do PVC, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 17, n. 3, p. 263-275, 2007

RODOLFO JR., A., NUNES, L., ORMANJI, W. Tecnologia do PVC. São Paulo: ProEditores / Braskem, 2006, 447p.

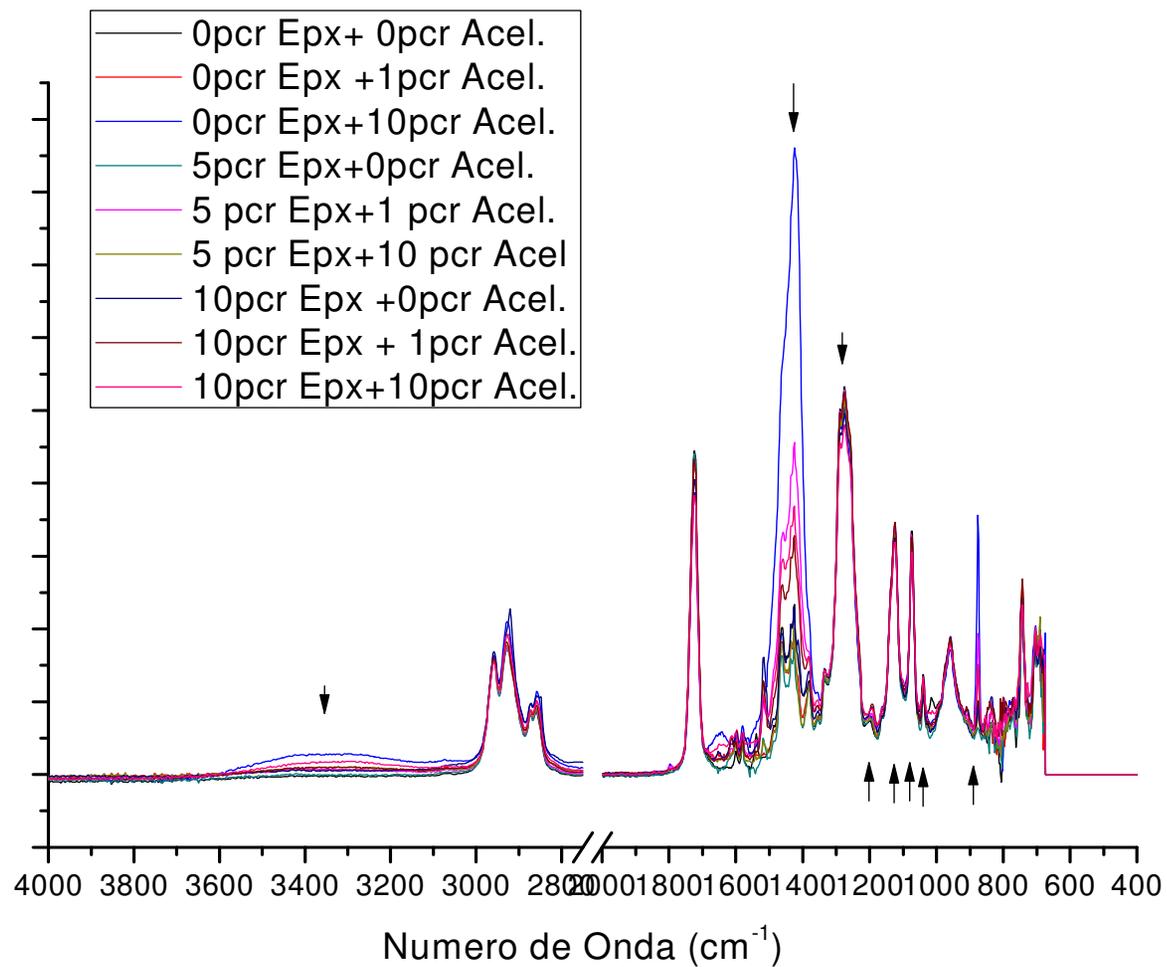
SHIN, S.-M.; YOSHIOKA, T.; OKUWAKI, A. Dehydrochlorination behavior of rigid PVC pellet in NaOH solutions at elevated temperature. *Polymer Degradation and Stability*, v. 61, p. 349- 353, 1998.

SMITH, M. Global vinyls 2012: Charting the course through choppy waters. In WORLD PETROCHEMICAL CONFERENCE, 2012. *Proceedings...* Houston: Chemical Market Associates, 2012, v.1, p.1-20

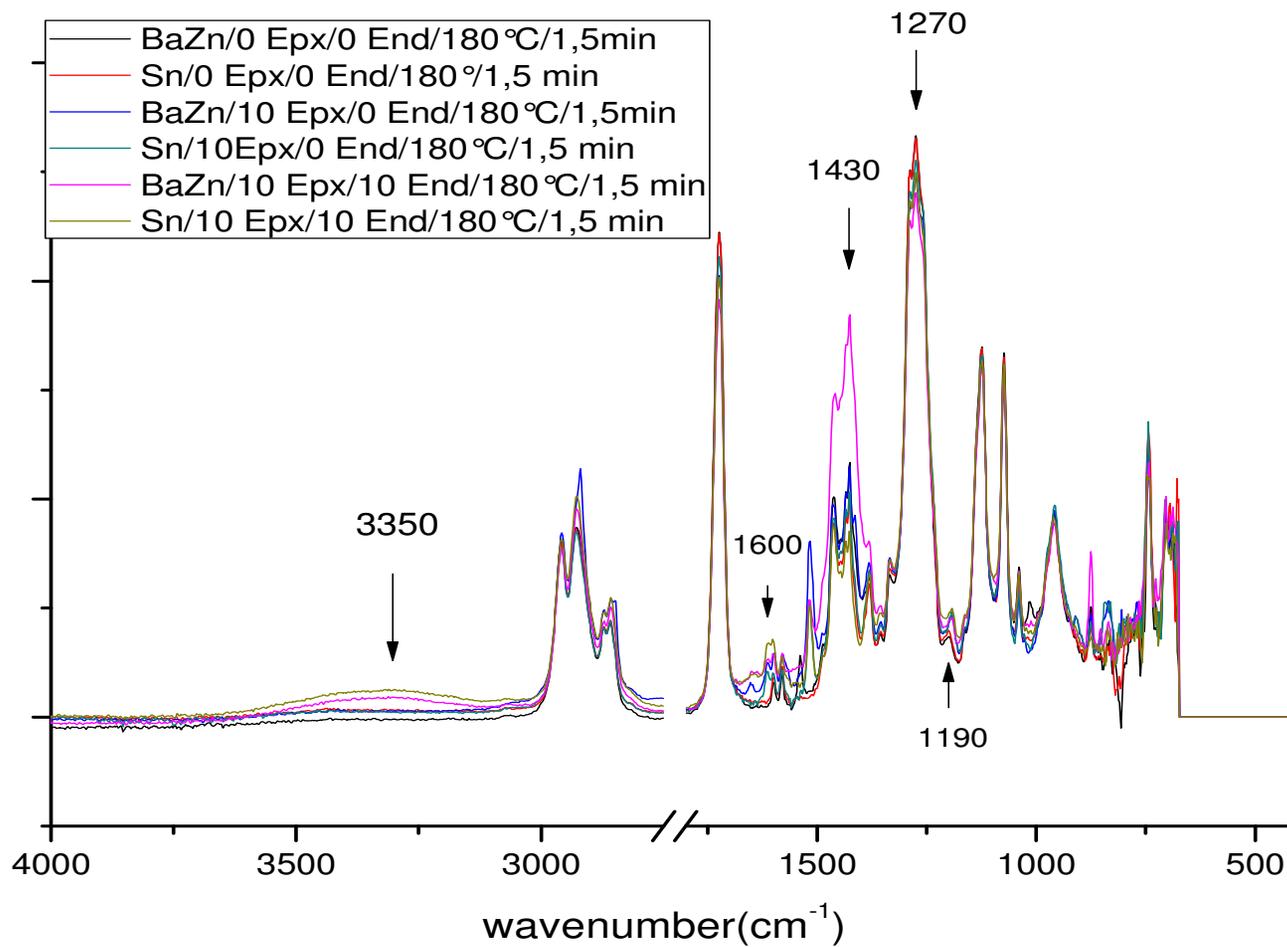
TITOW, W. PVC Technology. London: Elsevier Applied Science Publishers LTD. 4ed, 1984, 1233p.

WICKSON, E. J. (Ed.). Handbook of polyvnyl chloride formulating. New York: J. Wiley. 1993, 935p.

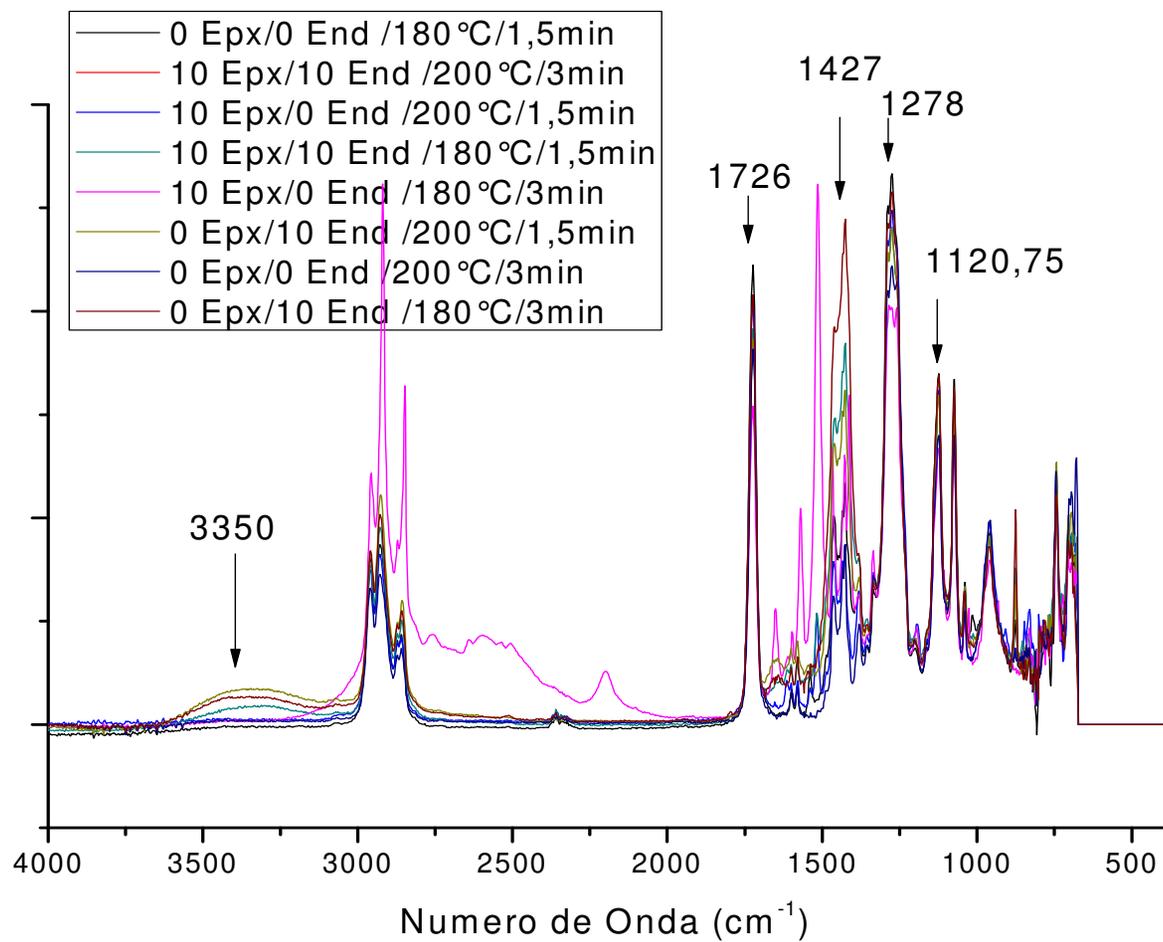
Apêndice



Apêndice I: Análise dos espectros de FT-IR dos filmes espalmados para o Plano Experimental Epóxi-Endurecedor



Apêndice II: Análise dos espectros de FT-IR dos filmes espalmados para o Plano Experimental de Estabilizantes Térmicos



Apêndice III: Análise dos espectros de FT-IR dos filmes espalmados para o Plano Experimental Tempo-Temperatura