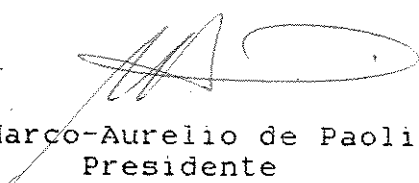


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA.

Este exemplar corresponde a redação final da Tese defendida por Nazmy Rodrigo Reyes Velásquez e aprovado pela comissão julgadora.



Dr. Marco-Aurelio de Paoli
Presidente

Campinas, 19 de Abril de 1989.

DEGRADAÇÃO TERMICA DO POLI (Cloro de Vinila) PVC.

Tese de Mestrado
~~Nazmy Rodrigo Reyes Velásquez~~

Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio de Paoli ^{ht}
Campinas
1988

A minha Companheira Jeysse
e nosso filho Kevin

e; Maria, Blanca, Nazmy, Norman
Oriana in memoriam.

Calles de Asfalto

Basura de Plástico

Edificios de Vidrios

Seres Hambrientos

Estamos sin Dios

AGRADECIMENTOS

Ao Marco pelo apoio e confiança em mim para a realização deste trabalho, também pela sua amizade e convívio.

Ao José Salinas Miranda, Gerente Geral de "Interamericana de Plásticos S.A.", Quilpué, Chile, pelo interesse demonstrado no meu desenvolvimento profissional.

A Jeysse e o Kevin pela sua paciência.

Ao Valmir pelo desenvolvimento de Programas de Computação e convívio.

A Prof. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars pelo aparelho para fazer Cinética Degradativa "In Situ".

A Márcia pela ajuda no Laboratório, amizade e convívio.

Aos amigos; Marcinha, Cida, Eliana Tassi, Genaro, Eliana Rezende, Rosa, Milena, Marilê, Bete, Juca, João, Marcelo, Luiz, Adilson, Ricardo e demais colegas do laboratório pela amizade, convívio e bons momentos vividos.

A Indústrias Químicas Eletrocloro S.A. pelo fornecimento das amostras de PVC.

A Direção e aos funcionários do Instituto de Química.

A Capes e CNPq pelas bolsas concedidas.

DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO POLI (CLORETO DE VINILA)

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a degradação térmica do Poli (Cloroeto de Vinila), PVC, em atmosfera inerte e na presença de ar, utilizou-se amostras de PVC obtidas pelos métodos de emulsão e suspensão e correspondentes a oito massas moleculares médias diferentes. As amostras foram estudadas na forma de filme (no caso da Cinética Termo-oxidativa), em pó (no caso da degradação em atmosfera inerte) e solução (para o estudo de modificações estruturais e de massa molecular produzidas pela degradação).

A degradação térmica não-oxidativa foi feita num aparelho especialmente desenvolvido para esta finalidade. A cinética termo-oxidativa foi acompanhada por Espectrofotometria de Infravermelho, com um sistema especial que permite o estudo "in situ" do processo degradativo. Para caracterizar os produtos formados pela degradação térmica foram utilizados métodos físicos, tais como; Espectrofotometria UV/visível e IV. Mudanças estruturais foram analisadas por viscosimetria. Além disso, Análises Termogravimétricas (TGA) foram realizadas para todas as amostras.

A reticulação foi detetada nos PVC obtidos por emulsão a uma porcentagem de deshidrocloração de 4%. No caso dos

PVC obtidos por suspensão não foi detectada reticulação a um grau de 4,5% de deshidrocloração.

A massa molecular influencia a degradação térmica. O comportamento de todos os PVC indicam um aumento da estabilidade térmica na medida que a Massa Molecular aumenta.

Os resultados indicam que os PVC obtidos por Emulsão são menos estáveis à degradação térmica que os PVC obtidos por suspensão. Assim, o processo de obtenção tem influencia na degradação térmica do PVC.

SYNOPSIS

THERMAL DEGRADATION OF POLY(VINYL CHLORIDE)

The thermal degradation of poly(vinyl chloride), PVC, was studied in this work in an inert and a oxygen containing atmospheres, using samples obtained by emulsion and suspension polymerization and with eight different average molecular weight ranges. The samples were studied in the form of films (for the thermo-oxidative kinetics), powder (inert atmosphere degradation) and solution (for studying structural changes and molecular weight changes produced by degradation).

The non-oxidative thermal degradation was done in an equipment specially developed for these experiments. The thermo-oxidative kinetics was followed by infrared spectrophotometry using a system permitting "in situ" study of degradation processes. The products formed were characterized by physical methods, such as: UV/visible and infrared spectrophotometry. Structural changes were detected by viscosimetry. Thermogravimetric analysis (TGA) was also performed for all samples.

Cross-linking was observed in emulsion PVC at 4 % of dehydrochlorination. No cross-linking was observed in suspension PVC at 4.5 % dehydrochlorination.

The molecular weight affects the thermal degradation. The behaviour of all PVC samples analyzed show a stability increase with the molecular weight increase.

Our results indicate that emulsion PVC is less stable to thermal degradation than suspension PVC, thus evidencing the effect of the polymerization method on the thermal degradation of PVC.

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

A	=	Area
C. V.	=	Cloreto de Vinila
a	=	Constante obtida do Gráfico log PM e log η
K	=	Constante obtido do Gráfico log PM e log η
σ	=	Condutividade
ρ	=	Densidade da solução polimérica
ρ_0	=	Densidade do solvente puro
γ	=	Esforço de Estiramento
τ	=	Esforço de Torsão
F	=	Força
$^{\circ}\text{C}$	=	Grau Celsius
DP	=	Grau de polimerização
h	=	Hora
K	=	Índice de Massa Molecular segundo Fikentcher
M	=	Massa Molecular do Monômero
PM	=	Massa Molecular do Polímero
M_n	=	Massa Molecular, Número-médio do polímero
Mw	=	Massa Molecular, Massa-média do polímero
M_v	=	Massa Molecular, Viscosidade-média do polímero
ν	=	Número de Onda (cm^{-1})
P. I.	=	Período de Indução
PVC	=	Poli (Cloreto de Vinila)
s	=	Segundo
T. D.	=	Taxa de Degradação
t	=	Tempo de Escoamento da solução polimérica

t_0	=	Tempo de Escoamento para o solvente puro
TG	=	Termogravimetria
THF	=	Tetrahidrofurano
μS	=	Unidade de condutividade, micro Siemens
MPa	=	Unidade de Pressão, mega Pascal
ξ	=	Velocidade de absorção, Abs/h
ρ_{sp}	=	Viscosidade Especifica
$[\rho]$	=	Viscosidade Intrinseca
ρ_{red}	=	Viscosidade Reduzida
ρ_{rel}	=	Viscosidade Relativa
ρ	=	Viscosidade da Solução polimérica
ρ_0	=	Viscosidade do solvente puro

Índice

Capítulo I.- Introdução

1.1.- Mecanismo da Polimerização Vinílica Radicalar.....	1
1.2.- Técnicas de Polimerização	
1.2.1. Polimerização em Suspensão.....	5
1.2.1. Polimerização em Emulsão.....	6
1.2.3. Características das partículas de PVC	8
1.3.- Estrutura do PVC	9
1.4.- Massa Molecular.....	13
1.5.- Degradação Térmica do PVC.....	16
1.6.- Filosofia de nosso Estudo.....	21
1.6.1. Medida da Estabilidade Térmica do PVC por deshidrocloração.....	23
1.6.2. Análise Estrutural do PVC Degradado.....	25
1.6.3. Análise da Massa Molecular do PVC.....	27
1.6.4. Análise Termogravimétrica (TGA).....	32
1.6.5. Cinética Degradativa.....	34
1.7.- Objetivos de Nosso Estudo.....	39

Capítulo II.- Parte Experimental

2.1.- Materiais Utilizados.....	41
2.2.- Equipamento.....	43
2.3.- Características das Amostras de PVC	44

2.4.- Degradação Térmica do PVC.....	45
2.4.1. Curva Padrão de Nitrogênio.....	48
2.4.2. Curva Padrão de HCl.....	49
2.4.3. Análise das curvas Variação da Conductividade em Função do Tempo.....	50
2.5.- Análise de Mudanças Estruturais no PVC Degradado.....	53
2.6.- Medições de Viscosidade.....	59
2.7.- Pirólise do PVC.....	60
2.8.- Cinética Degradativa.....	62
Capítulo III.- Resultados e Discussões	
3.1.- Desidrocloração.....	70
3.2.- Mudanças Estruturais.....	75
3.3.- Modificação na Massa Molecular.....	80
3.4.- Análise Termogravimétrico.....	83
3.5.- Cinética Degradativa.....	84
Capítulo IV.- Conclusão Final.....	88
Capítulo V .- Bibliografia.....	89

CAPITULO I

Introdução.

O poli (cloreto de vinila), PVC, é um termoplástico que teve sua primeira aplicação industrial antes da Segunda Guerra Mundial adquirindo uma grande importancia na industria de plásticos nos últimos quarenta anos. Novas investigações estão sendo feitas para compreender e melhorar os processos degradativos e de estabilização refletindo assim o interesse científico e tecnológico que este polímero ainda tem.

A grande variedade de transformações e aplicações do PVC deriva da combinação de propriedades únicas deste polímero. A estrutura do PVC com um átomo de cloro situado em cada átomo alternado de carbono produz um plástico rígido e tenaz (PVC rígido). Na presença de um plastificante as ligações tipo dipolo-dipolo entre as cadeias poliméricas são enfraquecidas aumentando sua a liberdade de movimento e produzindo um material flexível (PVC plastificado). Somente modificando o tipo e quantidade de plastificante no PVC se tem uma ampla faixa de produtos flexíveis (1).

1.1.- Mecanismo da polimerização Vinílica Radicalar.

O PVC é obtido por polimerização a partir do cloreto de vinila que é um gás incolor e pode ser liquefeito por resfriamento a -14°C ou por compressão a 3 ou 4 atmosferas à temperatura ambiente (2).

O cloreto de vinila pode polimerizar via radical livre. A geração de radicais livres, que podem ser úteis na iniciação da polimerização, é obtida por decomposição térmica ou fotoquímica de peróxidos ou hidroperóxidos orgânicos, como também de azo ou diazo composto. Quando radicais livres são gerados na presença de cloreto de vinila o radical se adiciona à dupla ligação com a geração de outro radical (Etapa de Iniciação). Adições sucessivas de monômero ao radical vão gerando o polímero (Etapa de Propagação), ver Figura 1.1.

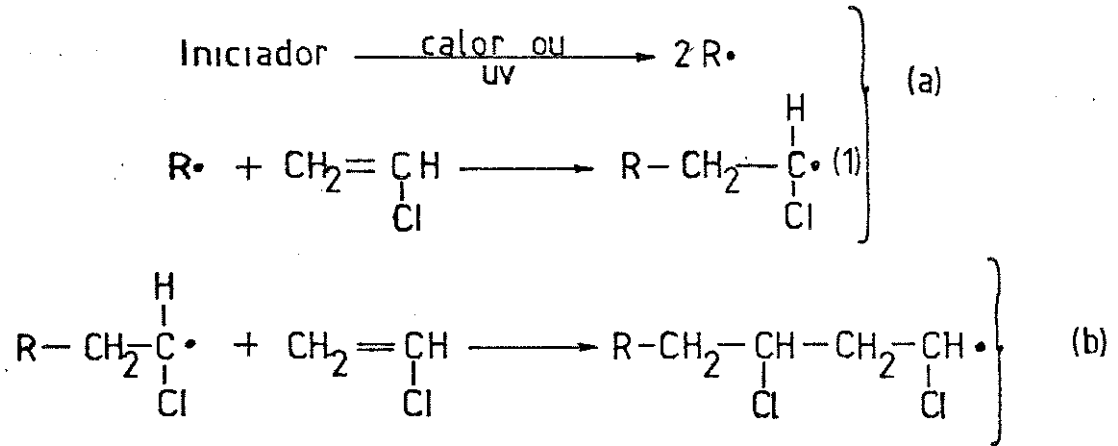
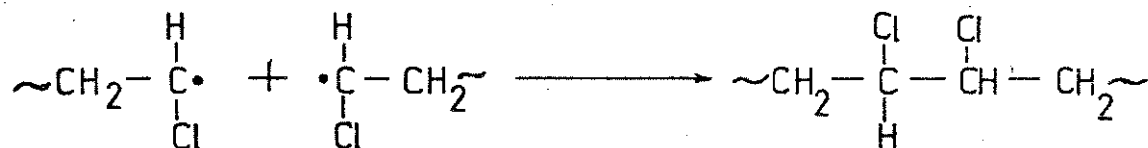


Fig. 1.1.- Etapa de Iniciação (a) e Propagação (b) da polimerização via radical livre do Cloreto de Vinila.

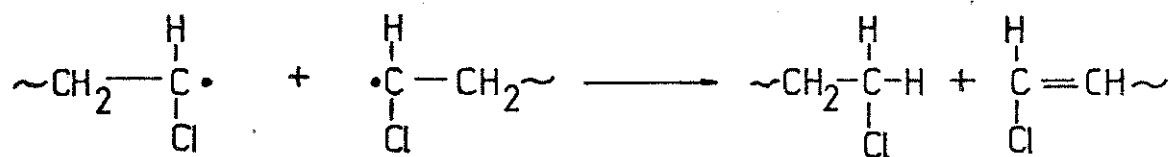
Na etapa de propagação o cloreto de vinila reage com o radical (ou macroradical) formando o produto mais estável. Neste processo o radical 1 é o mais favorecido pois o eletrão não emparelhado é compartilhado por ressonância com o cloro (efeito

eletrostático). Além disso, esta reação é favorecida por fatores estéricos. Assim, o crescimento do polímero ocorre só pela conformação cabeça-cauda, na qual o cloro fica em átomos de carbono alternados. A etapa de propagação continua até que o monômero é consumido totalmente, assim a tendência dos radicais para reagir entre eles é maior com a consequente perda da atividade radical (Etapa de terminação). Esta etapa pode ocorrer de duas formas:

a) Combinação, na qual dois macrorradicais reagem para formar uma ligação covalente com elétrons emparelhados.



b) Desproporcionamento, nesta reação a transferência de hidrogênio entre duas macromoléculas acontece, formando uma com grupo extremo saturado e outra com grupo extremo insaturado.



A massa molecular do polímero depende do tipo de terminação pois estas reações controlam o comprimento da cadeia. Em

geral estas três etapas (Iniciação, Propagação e Terminação) são suficientes para explicar a polimerização via radical. Mas, outras etapas podem acontecer na polimerização, que implicam reações entre radicais e outra molécula transferindo a atividade radical e oferecendo variações na estrutura do polímero. Estas etapas são conhecidas como transferência de cadeia (ver item 1.3) e inibição ou retardação (3) que não serão analisadas neste trabalho.

A cadeia do polímero apresenta estruturas na qual a disposição espacial dos átomos de cloro é irregular. Este tipo de arranjo é conhecido com o nome de configuração "Atática" (2), ver Figura 1.2.

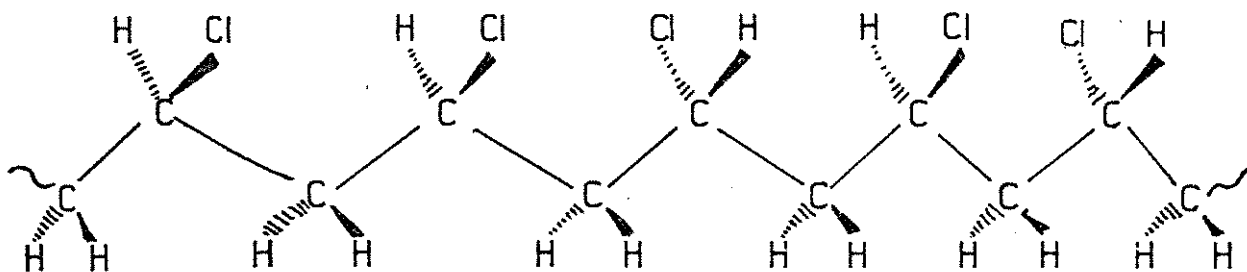


FIG. 1.2.- Configuração Atática do PVC.

Devido a esta configuração o PVC é um polímero amorfo. Um certo grau de cristalinidade (10-15 %) na estrutura total é causado pela presença de estruturas sindiotáticas (4). Desta maneira a elevada rigidez e solidez do PVC deve ser atribuída à

acumulação de intensas forças bipolares de união entre as cadeias, o que faz com que sua temperatura de transição vítrea seja elevada, 80 °C aproximadamente (5).

1.2.- Técnicas de Polimerização.

As técnicas de polimerização usadas para produzir PVC, em ordem de importância comercial mundial, são: Polimerização em suspensão (aproximadamente 80% da produção total), polimerização em emulsão (aproximadamente 10-15 %) , polimerização em massa (aproximadamente 10%) e polimerização em solução (aproximadamente 3%). Estas técnicas são classificadas em Heterogêneas (emulsão e suspensão) e Homogêneas (Massa e Solução) (6). Os polímeros que nós analisaremos correspondem aos PVC obtidos pelas técnicas de suspensão e emulsão, por tanto, estas técnicas serão discutidas a seguir.

1.2.1.- Polimerização em Suspensão.

Este sistema consiste de água como dispersante estabilizadores da suspensão, monômero e iniciadores solúveis no monômero. O monômero é dispersado como gota na água, mantendo-se a dispersão pela agitação mecânica e adição de estabilizadores numa autoclave a baixa pressão. O iniciador da polimerização é solúvel no monômero podendo considerar-se cada uma destas gotas como uma polimerização em massa.

A temperatura de polimerização é levemente alta, 80 °C, e a pressão do monômero é de 1,5 MPa. Quando 80-90 % do monômero é convertido em polímero a reação é interrompida pela expulsão do excesso de monômero do reator. O monômero residual é eliminado por evaporação. O polímero resultante é lavado e secado por centrifugação ou ar quente. Neste sistema o calor de polimerização é facilmente controlado e a suspensão ou polímero granular obtido pode ser utilizado diretamente (7, 8 e 9).

1.2.2.- Polimerização em Emulsão.

Este sistema de polimerização consiste de monômero, água, emulsificantes e iniciadores solúveis em água e é feito em autoclaves que suportam uma pressão de 1,0 MPa a 40-60 °C.

O agente emulsificante é um surfactante que atua devido a seus segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos presentes na sua estrutura molecular. Uma pequena parte deste agente é dissolvido pela água mas uma grande parte forma micelas ou "clusters" coloidais, existindo um equilíbrio dinâmico entre o emulsificante em solução e o da micela. As micelas têm o formato de um bastão onde a parte hidrocarbônica não está orientada para o interior da micela e a sua parte iônica para o água. Quando monômero insolúvel ou levemente solúvel na água é adicionado no sistema uma pequena fração é solubilizada e a maior parte entra no interior da parte hidrocarbônica da micela.

O iniciador está presente na água onde os radicais livres são produzidos. A polimerização acontece quase exclusivamente no interior da micela devido à grande concentração de monômero presente nela. Na Figura 1.3 está apresentado o sistema de polimerização em emulsão onde as moléculas de emulsificante estão indicadas como \bullet — para representar um extremo polar ou iônico e o outro não-polar respectivamente.

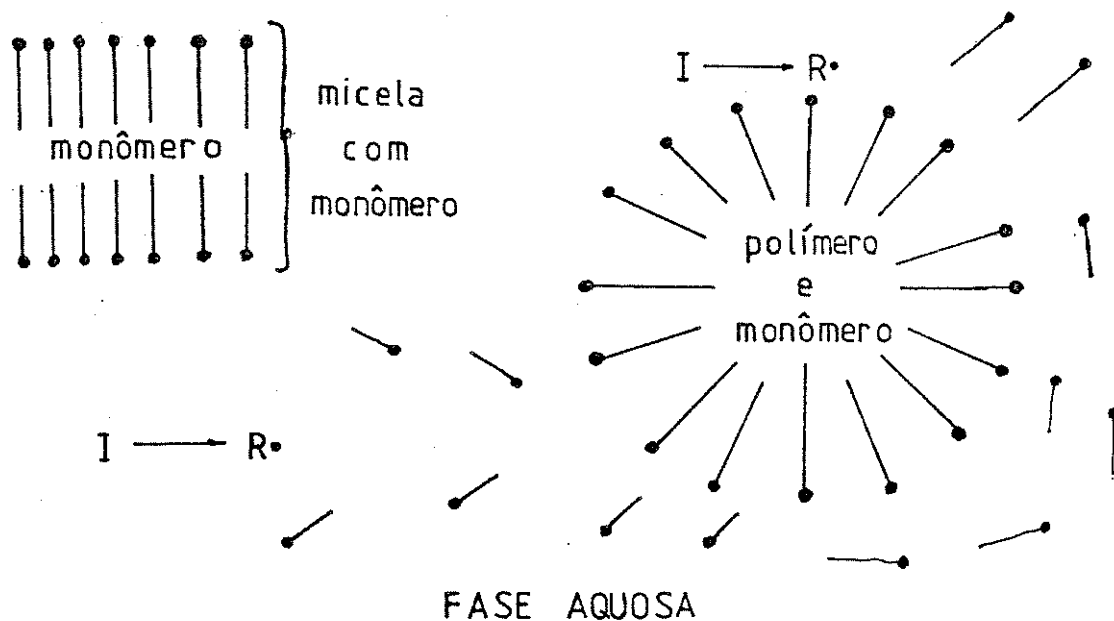


Fig. 1.3.- Representação da polimerização em Emulsão.

A reação é interrompida quando aproximadamente 90 % do monômero é convertido em polímero. O excesso de monômero é eliminado por evaporação. Neste sistema se obtém polímero rapidamente com uma distribuição estreita de massa molecular alta sendo fácil o controle do calor. Este polímero pode ser direta-

mente utilizável. A contaminação com emulsificante e outras impurezas é inevitável produzindo uma coloração não aceitável. Lavagem, secagem e compactação podem ser requeridos (7, 8 e 9).

1.2.3.- Características das partículas de PVC.

O método de obtenção determina a estrutura das partículas do polímero. Em geral, os polímeros obtidos por suspensão apresentam estruturas irregulares e os polímeros obtidos por emulsão apresentam estruturas bastantes esféricas. As características da partícula determinam, por exemplo, a Massa Volumétrica Aparente que é um parâmetro importante para o processador. A Figura 1.4 mostra estas características.

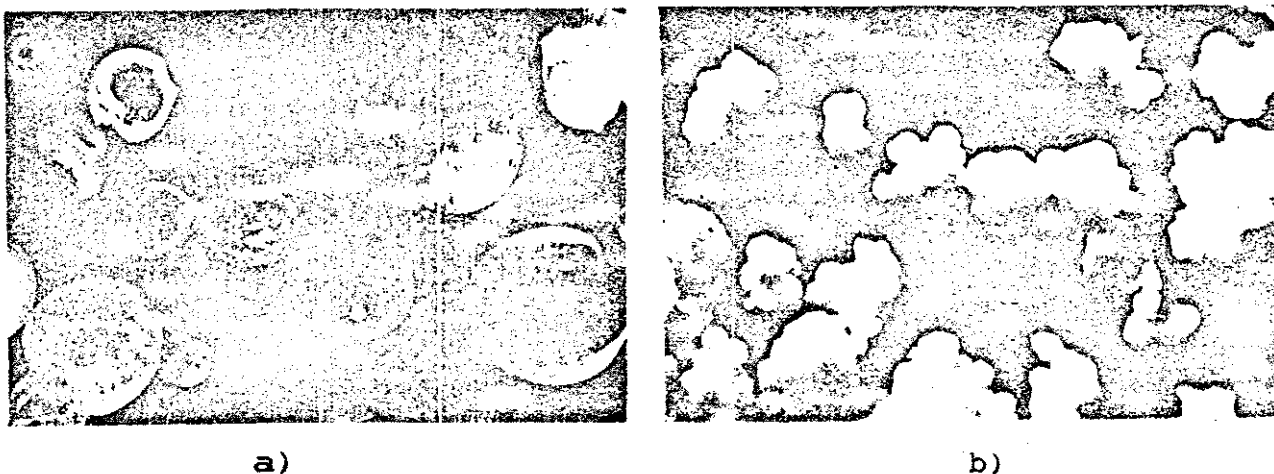
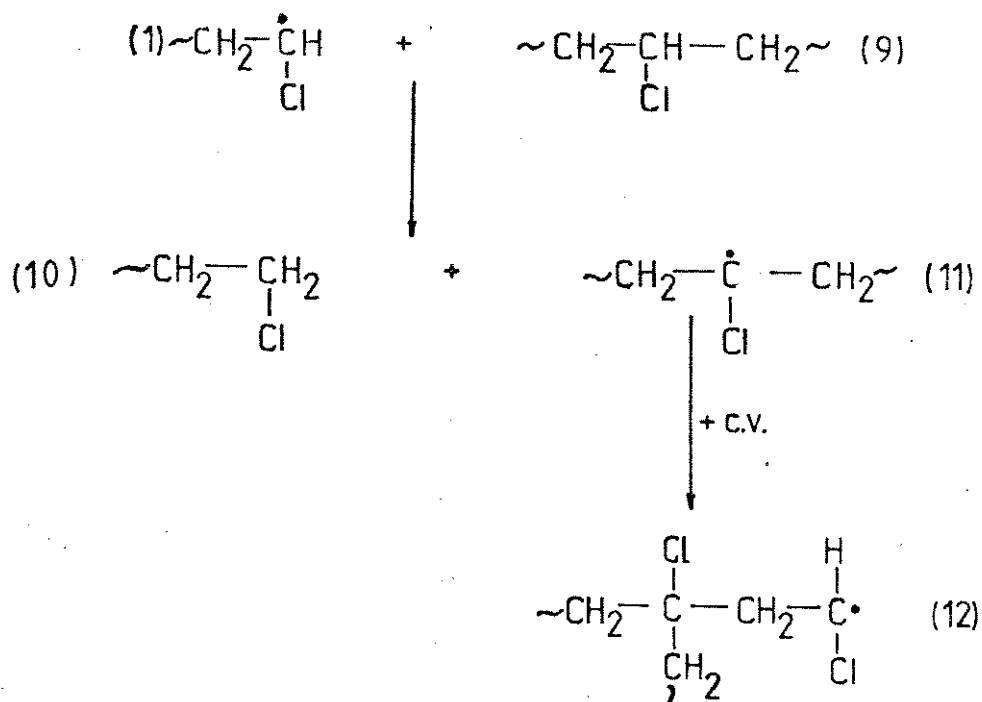


FIG. 1.4.- Partículas, ampliadas 80 vezes, de PVC obtido por (a) Emulsão; (b) Suspensão (10).

O macroradical 1 em crescimento reage com uma molécula de cloreto de vinila para formar o macroradical 2, o qual tem confor-
mação cabeça-cabeça. Este macroradical pode reagir com clo-
reto de vinila para formar a estrutura 4, a qual possui confor-
mações cabeça-cabeça e cauda-cauda. O macroradical 1 pode rea-
gir formando um macroradical tipo cabeça-cauda que por sua vez
pode sofrer um rearranjo formando o macroradical 3, o qual tem
um grupo terminal CH_2Cl . Este macroradical 3 pode sofrer uma
descloração, formando uma dupla ligação adjacente ao grupo ter-
minal, estrutura 5. Também o macroradical 3 pode reagir com
cloreto de vinila para formar a estrutura 6 com ramificações e
hidrogênio ligado a carbono terciário. O radical cloro produ-
zido pela descloração da estrutura 3 pode reagir com uma molé-
cula de cloreto de vinila para formar o macroradical 7 o qual
pode reagir com cloreto de vinila para formar a estrutura 8. As
extremidades das estruturas 5 e 8 são os grupos terminais mais
frequentes no PVC.

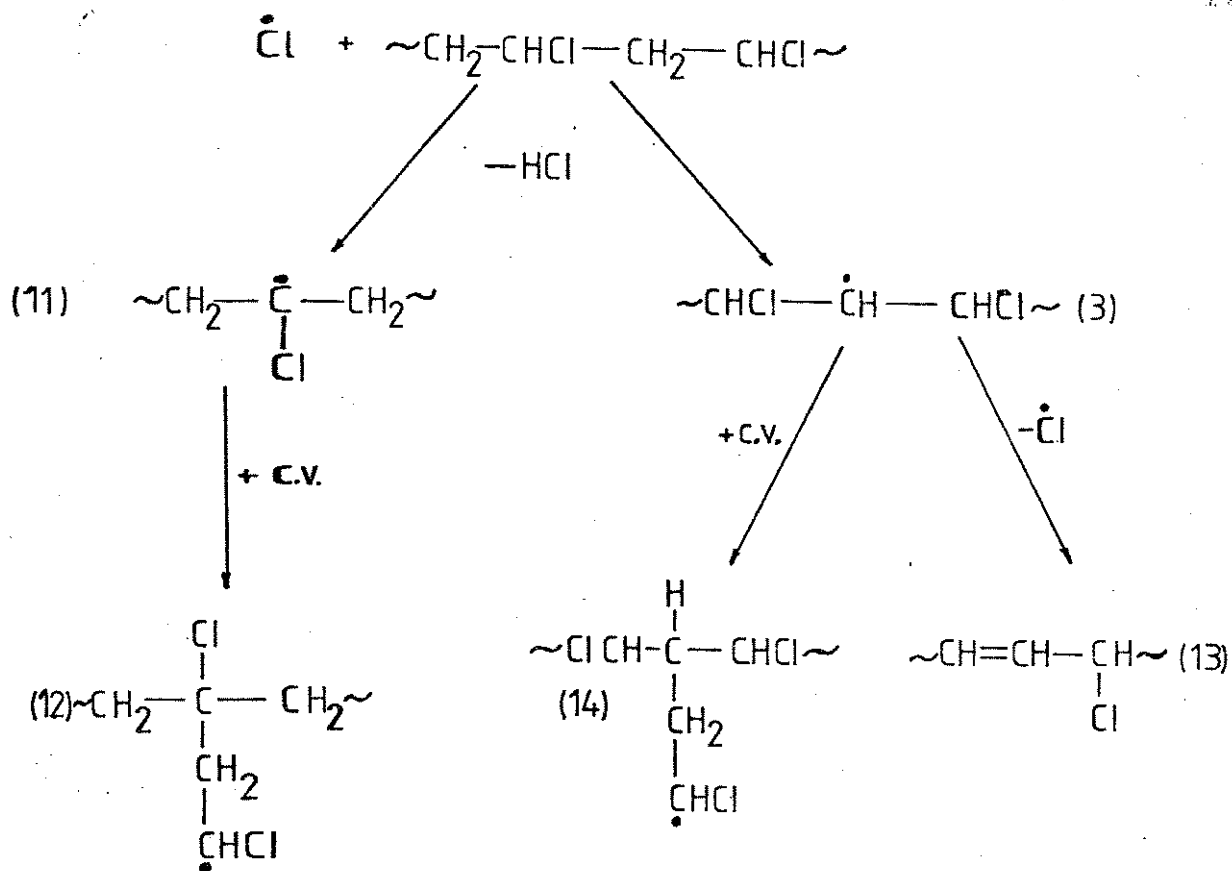
Outra estrutura presente também no PVC contém átomos de
cloro em carbono terciário, os quais sempre estão associados
com pontos de ramificação na cadeia polimérica. O Esquema 2
apresenta a possível rota de formação desta estrutura (13).



ESQUEMA 2.- Formação de Cloro ligado a carbono terciário no PVC

O macroradical 1 em crescimento pode reagir com uma macromolécula, 9, (reação de transferência) para formar a macromolécula 10, com grupo terminal CH_2Cl , e o macroradical 11. Este macroradical 11, pode reagir com uma molécula de cloréto de vinila formando ramificações na cadeia polimérica, estrutura 12, e com cloro ligado a carbono terciário.

Durante a polimerização podem ocorrer processos de deshidrocloração, onde a espécie inicial e mais reativa é o radical cloro. Este radical reage com a macromolécula formando ácido clorídrico. O tipo de cadeia polimérica resultante dependerá do tipo de hidrogênio que reagiu com o radical cloro. Os macroradicais 11 e 3 do Esquema 3 são possivelmente formados (13).



ESQUEMA 3.- Processo de Deshidrocloração e seu efeito na estrutura do PVC.

A macrorradical 11, formado por deshidrocloração, pode reagir com cloreto de vinila produzindo cloro ligado a carbono terciário e ramificações. Por sua vez, a estrutura 3 pode sofrer deshidrocloração formando duplas ligações internas, estrutura 13. Além disso, a estrutura 3 pode reagir com cloreto de vinila formando hidrogênio ligado a carbono terciário e ramificações, estrutura 14.

Todas as estruturas apresentadas e determinadas no PVC são produtos de reações que se formam durante a polimerização do cloreto de vinila. A Tabela 1.1 resume o conteúdo das estruturas irregulares presentes no PVC.

Estrutura	Conteúdo
$\sim\text{CH}_2\text{-CHCl-CH}_2\text{Cl}$	0.8-0.9 / Molécula
$\sim\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{Cl}$	0.7 / Molécula
Resíduo de Iniciador	0.2 / Molécula
Insaturações Totais	1 / Molécula
Duplas Ligações Internas	0.1-0.2 / 1000 C.V.
Polidienos	< 5-4 / 1000 C.V.
Cloro terciário	0.5-1.5 / 1000 C.V.
Grupos Cabeça-Cabeça	< 0.2 / 1000 C.V.
Ramificações	
Cloro Metil	4/ 1000 C.V.
2- Cloro Etil	< 0.5 / 1000 C.V.
2,4-Diclorobutil	1/1000 C.V.
Ramificações grandes	< 0.5 / 1000 C.V.

Tabela 1.1.- Estruturas determinadas no PVC comercial (14).

Tem-se tentado relacionar a baixa estabilidade térmica do PVC com as diferentes estruturas presentes. No entanto, esta relação não foi demonstrada experimentalmente e sabe-se que cloro ligado a carbono terciário, estrutura 12, e insaturações internas, estruturas 5 e 13, são as estruturas mais labéis presentes no PVC e consideradas as principais causas da baixa estabilidade térmica deste polímero.

1.4.- Massa Molecular.

O número de moléculas de monômero unidas numa cadeia de polímero é expresso pelo grau de polimerização (DP) que representa uma medida da massa molecular do polímero (PM). Como as cadeias tem sempre diferentes comprimentos se fala de um grau de polimerização médio (\overline{DP}) que representa uma massa molecular

média (\overline{PM}). Assim, a massa molecular de um polímero é dada pela expressão;

$$\overline{PM} = M \times \overline{DP} \quad \text{Equação 1}$$

onde:

M = Massa molecular do monômero
 \overline{DP} = Grau de polimerização médio

Mas, tem-se diferentes maneiras de expressar a massa molecular de um polímero dependendo da forma experimental como é feita a medida. Assim, a massa molecular do polímero pode ser denominada como, Massa Molecular Número-médio (M_n), Massa Molecular Massa-média (M_w), Massa Molecular Viscosidade-média (M_v) (15), etc .

A massa molecular do PVC é usualmente designada pelo "Número de Viscosidade" ou valor "K". Onde estas grandezas são calculadas a partir da viscosidade de uma solução diluída do polímero (16). Todos os métodos de determinação têm o mesmo princípio, mas diferem em alguns aspectos (solvente utilizado, concentração da solução, etc) devido às diferentes normas utilizadas nos diferentes países. O "Número de Viscosidade" é normalmente conhecido como "Viscosidade Reduzida". O conceito "K" foi introduzido por Fikentscher (17) como um índice da massa molecular de polímeros celulósicos sendo independente da natureza do solvente, pouco influenciado pela concentração (em soluções diluídas) e a temperatura de determinação. Esta grandeza é obtida por uma expressão do tipo:

$$\log \eta_{rel} = C \times \left[\frac{75 K^2}{1 + 1.5 \times KC} + K \right] \quad \text{Equação 2}$$

onde:

C = Concentração em g/100ml

$\eta_{rel} = \eta/\eta_0$ = razão de viscosidade

η = Viscosidade da solução de polímero

η_0 = Viscosidade do solvente puro

O uso do valor K como uma medida da massa molecular se deve à relação linear entre este e a massa molecular (Massa-média e Número-Médio). ver Figura 1.5.

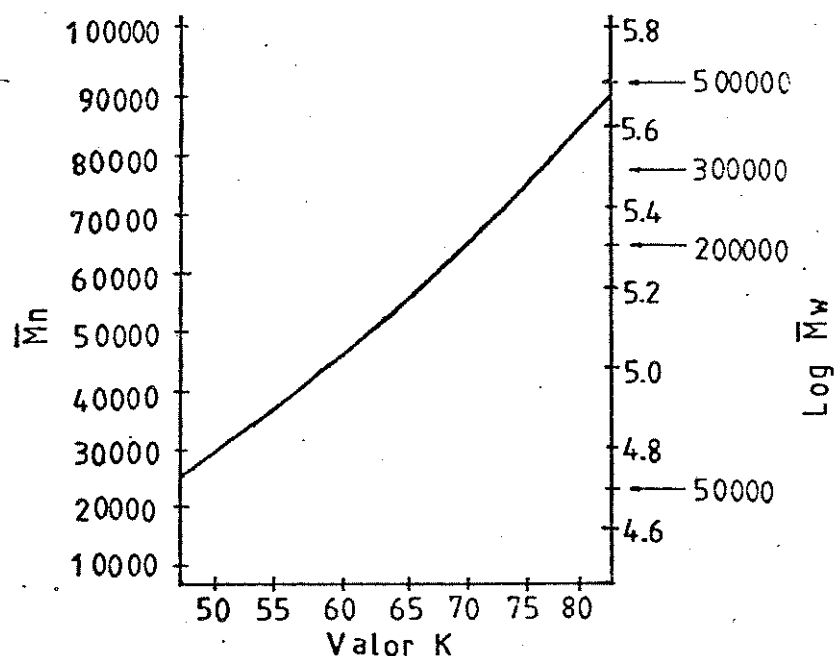


FIG. 1.5.- Relação entre Massa Molecular e o valor K (16).

A temperatura de polimerização é o principal parâmetro para influenciar na massa molecular do polímero. Para esta mesma finalidade podem ser utilizados agentes transferidores de cadeias (18).

A viscosidade pode ser expressa em termos da Massa molecular do polímero pela relação de Mark-Houwink-Sakurada (19).

$$[\eta] = K \times M_w^a \quad (\text{cm}^3/\text{g}) \quad \text{Equação 3}$$

onde ; $K = 1.63 \times 10^{-2}$
 $a = 0.760$

Esta relação é válida para medidas feitas a 25 °C utilizando THF como solvente e para PVC com massa moleculares compreendidas entre 6.400 a 650.000.

1.5.- Degradação Térmica do PVC.

Por vários anos o PVC têm sido um dos mais importantes polímeros. A grande desvantagem do PVC é a sua baixa estabilidade térmica que se inicia aos 100 °C aproximadamente. Neste processo, e até os 220 °C, o único produto volátil pertencente a macromolécula é o HCl que tem um efeito catalítico no processo degradativo, seja em atmosfera inerte ou em oxigênio (20). A degradação térmica afeta as propriedades físico-químicas do polímero mudando a cor deste, o que é explicado pela formação de ligações duplas C=C conjugadas na cadeia linear do polímero (21). É assumido que a degradação térmica do PVC se inicia em estruturas irregulares presentes nas cadeias poliméricas, (ver seção 1.3, estruturas 5, 12 e 13) onde a ligação C-Cl é ativada, mas eliminação aleatória de HCl desde unidades monoméricas

também pode estar presente (22).

A etapa mais importante do processo degradativo do PVC é a etapa inicial a qual precisa de uma energia de ativação relativamente alta. Pesquisas feitas com modelos de PVC com cadeias sem defeitos têm comprovado que estas não são muito sensíveis ao calor. Portanto, muitas estruturas irregulares presente no polímero podem ser responsáveis pelo início do processo degradativo, entre estas (23):

- Grupos terminais com resíduos de iniciadores
- Grupos terminais insaturados
- Insaturações internas com átomos de cloro alílico
- Pontos de ramificação com átomos de cloro em carbono terciário
- Estrutura Cabeça-Cabeça
- Estruturas Oxidadas .

Diferentes mecanismos têm sido formulados para explicar o processo degradativo. Baseados em medidas de Ressonância de Spin Eletrônico (ESR) o mecanismo radical é o mais provável (24), ver Figura 1.6.

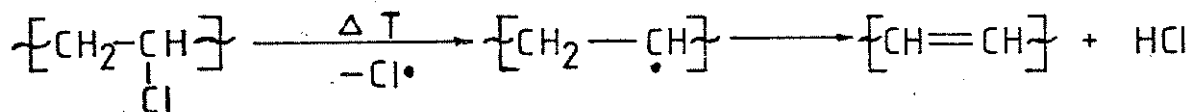
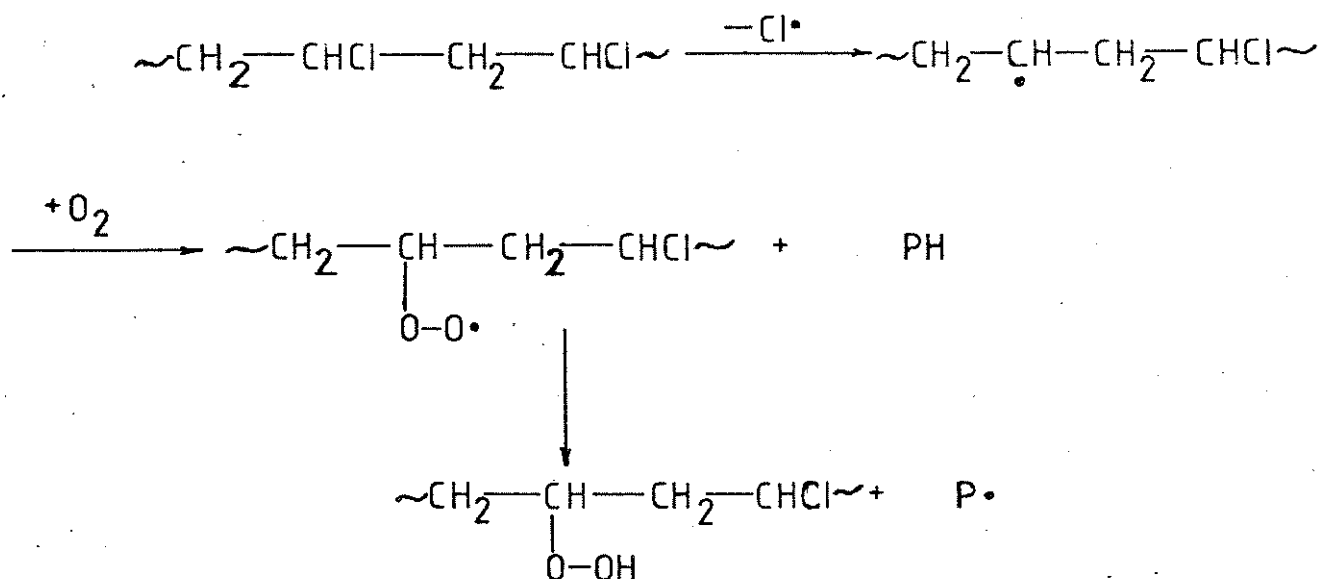


FIG. 1.6.- Desidrocloração Térmica do PVC via Radical Livre.

A iniciação, ao contrario da propagação é independente das condições atmosféricas. Em geral, a propagação é acelerada numa atmosfera não inerte. Na deshidrocloração termo-oxidativa temos a formação de estruturas oxidadas as quais aceleram o processo degradativo, ver Esquema 4.



(onde, P• = Macroradical e PH = Macromolecula)

ESQUEMA 4.- Deshidrocloração Termo-Oxidativa do PVC.

Independente da natureza do ponto inicial da deshidrocloração a estrutura 13 (seção 1.3), alílica, é produzida depois da primeira eliminação de HCl intracadeia, onde a unidade monomérica adjacente ao átomo de cloro alílico é muito mais reativa que a unidade monomérica normal da cadeia de PVC .

O ácido clorídrico produzido tem um efeito catalítico sobre o processo degradativo. O mecanismo iônico é o mais provável, devido especialmente que o HCl não pode dissociar-se em radicais livres abaixo dos 200 °C. Assim, a formação de íons Cl^- ou HCl_2^- (atuando como bases) pode explicar o efeito catalítico do HCl (25), ver Figura 1.7.

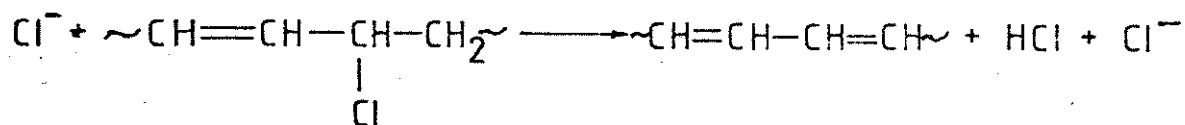


FIG. 1.7.- Efeito Catalítico do HCl na degradação Termica do PVC.

Segundo Morikawa (26), o HCl pode reagir com as duplas ligações no PVC degradado influenciando o processo degradativo devido à formação de cloro lábil na cadeia, ver Figura 1.8.

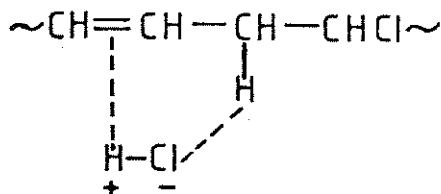


FIG. 1.8.- Reação do HCl com duplas ligações no PVC degradado.

O mecanismo da catálise do HCl na degradação do PVC não é muito claro, mas a aceleração do processo degradativo na presença de HCl tem sido observado.

A etapa de deshidrocloração se propaga rapidamente formando sequências de polienos pela reação de "Zipper". O processo de crescimento de duplas ligações conjugadas (sequências de polienos) pode ser interrompido por reações intermoleculares, formando reticulações no polímero. Também deve-se considerar que a energia suficiente para ativar as estruturas alílicas (a um certo grau de deshidrocloração) é quase a mesma que a contida no sistema conjugado, portanto a formação de polienos é interrompida (27).

Também deve-se considerar que as duplas conjugadas podem favorecer outras reações, tais como; ciclização, reticulação e outras. Os seguintes esquemas apresentam estas possibilidades;

Ciclização



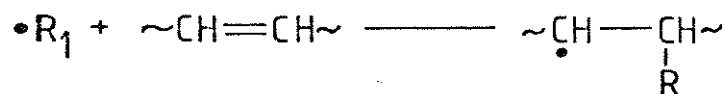
Cisao na cadeia



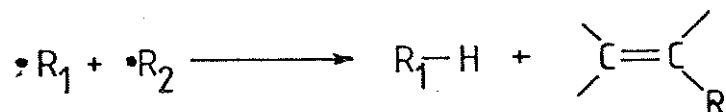
Combinação



Reticulação



Desproporcionamento



Devido à variedade das reações secundárias, nenhuma destas tem sido completamente comprovadas (28).

Contudo, só nos últimos 8 anos tem-se progredido no estudo da degradação térmica do PVC, devido especialmente à utilização de novas técnicas na caracterização da estrutura de PVC e métodos de análise do processo degradativo. Mas, conhecimento sobre a propagação de polienos, reações secundárias, influencia da massa molecular e métodos de obtenção não tem progredido em função do processo degradativo (29).

1.6.- Filosofia de Nosso Estudo.

Num processo degradativo, seja na presença de ar ou atmosfera inerte, os fenômenos que podem acontecer e provocar efeitos na macromolécula são (30):

- Evolução de compostos de baixa massa molecular
- Reticulação
- Modificação da estrutura linear do polímero
- Mudança na massa molecular do polímero, etc.

Cada um destes fenômenos pode estar relacionado com o tipo, massa molecular, processo de obtenção do polímero, etc.

No caso do PVC temos que o produto primário da degradação térmica é o HCl, este produto primário será analisado por técnica condutivimétrica (31) onde será quantificado o aumento ou variação na condutividade de uma determinada solução na qual está sendo coletado o HCl que evolui como produto primário do processo degradativo.

A evolução de HCl provoca modificações na estrutura linear do polímero causando a formação de duplas ligações Carbono-Carbono, ver Figura 1.6. Esta modificação estrutural será analisada por técnicas de espectroscopia ultravioleta identificando e quantificando o tipo de duplas ligações C=C conjugadas formadas no polímero degradado (32-33).

Ambos fenômenos, evolução de HCl e formação de duplas ligações C=C na macromolécula, causam modificação na massa molecular a qual será quantificada por viscosimetria, onde as soluções diluídas de polímero podem dar informações sobre o tamanho, forma e estrutura da macromolécula dissolvida (34).

Contudo, qualquer tendência indicada por estas análises deverão ser confirmadas por Análises Termogravimétricas (TGA) na qual analizaremos a Taxa de Degradação (35). Este tipo de análise será feito em amostras não-degradadas.

Também realizaremos uma cinética degradativa na presença de ar com a finalidade de confirmar as possíveis tendências e formação de produto deste tipo de processo degradativo.

1.6.1.- Medida da Estabilidade Térmica do PVC por Deshidroclo- ração.

A medida da quantidade de HCl produzido durante uma degradação térmica pode dar informações úteis, tais como; período de indução, razão na evolução de HCl e porcentagem de deshidroclo-
ração.

Muitos métodos têm sido desenvolvidos para quantificar o HCl evoluído de um processo de degradação, existindo uma Norma Internacional a ISO/R 182-1970 na qual dois métodos são propostos. Num deles é utilizado o Teste do "Congo Vermelho" e no outro utiliza-se a medida de pH da solução onde é absorvido o HCl evoluído.

Métodos baseados na variação da condutividade de uma solução onde é absorvido o HCl produzido têm sido desenvolvidos por Vymazal e cols. (36), Taubinger e cols. (37), Sorvik e cols. (38). Estes métodos apresentam mais precisão devido a relação linear entre a concentração de HCl e a variação na conduti-

vidade da solução absorvedora, ao contrario dos métodos baseados na medida do pH na qual existe uma relação logarítmica entre pH e concentração de HCl. O método que nós utilizamos está baseado na variação da condutividade da solução absorvedora em função do Tempo. A Figura 1.9 mostra o tipo de gráfico obtido por esta técnica.

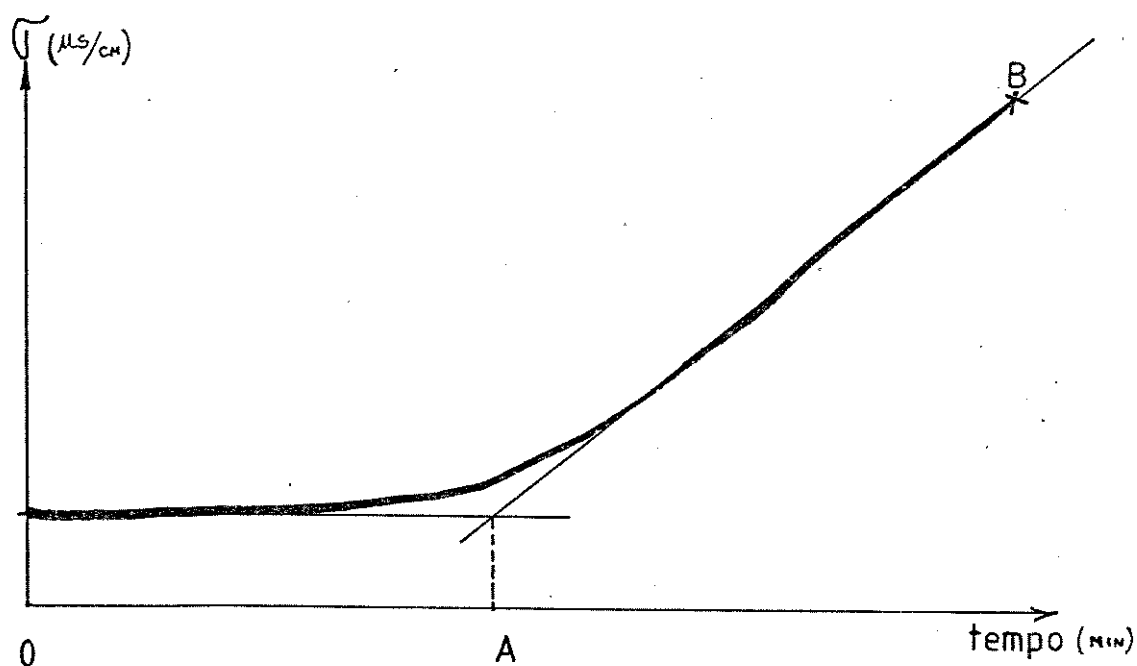


FIG. 1.9.- Gráfico da variação da Condutividade em função do Tempo.

Deste gráfico pode-se obter grandezas, que serão definidas para nosso estudo como:

a) Período de indução: Que é o tempo, em minutos, necessário para produzir um aumento constante na condutividade da so-

lução absorvedora. Ou seja, o tempo no qual a velocidade de evolução do HCl é constante, segmento OA da Figura 1.9.

b) Razão de deshidrocloração: é a razão na evolução de ácido clorídrico. Pode ser expressa em $\mu\text{S/cm min}$ ou gramas de HCl evoluído/min. Inclinação da curva na Figura 1.9.

c) Porcentagem de deshidrocloração: é a quantidade de ácido clorídrico evoluído num tempo de 20 minutos. Esta grandeza é obtida através de uma curva padrão entre concentração de HCl e condutividade, devido ao fato que as medidas obtidas do gráfico estão expressas em $\mu\text{S/cm}$. Ponto B na Figura 1.9.

1.6.2.- Análise Estrutural do PVC Degradado.

A degradação térmica do PVC resulta na perda de propriedades mecânicas e elétricas, mas a principal característica é a descoloração da amostra. Esta mudança na cor é atribuída à existência de um número diferente de espécies absorvedoras de luz. A explicação mais comum para este fenômeno é que a descoloração resulta da formação de polienos conjugados (39-40).

A espectroscopia ultravioleta-visível dá informações sobre ligações múltiplas devido à transição eletrônica $\pi \longrightarrow \pi^*$ que é produzida pela absorção de luz ultravioleta ou visível de uma energia particular pela macromolécula. Havendo um deslocamento do comprimento de onda do máximo de absorção na direção do vi-

sível a medida que aumenta o comprimento da cadeia (41). A Figura 1.10, apresenta um espectro Ultravioleta-visível para PVC degradado.

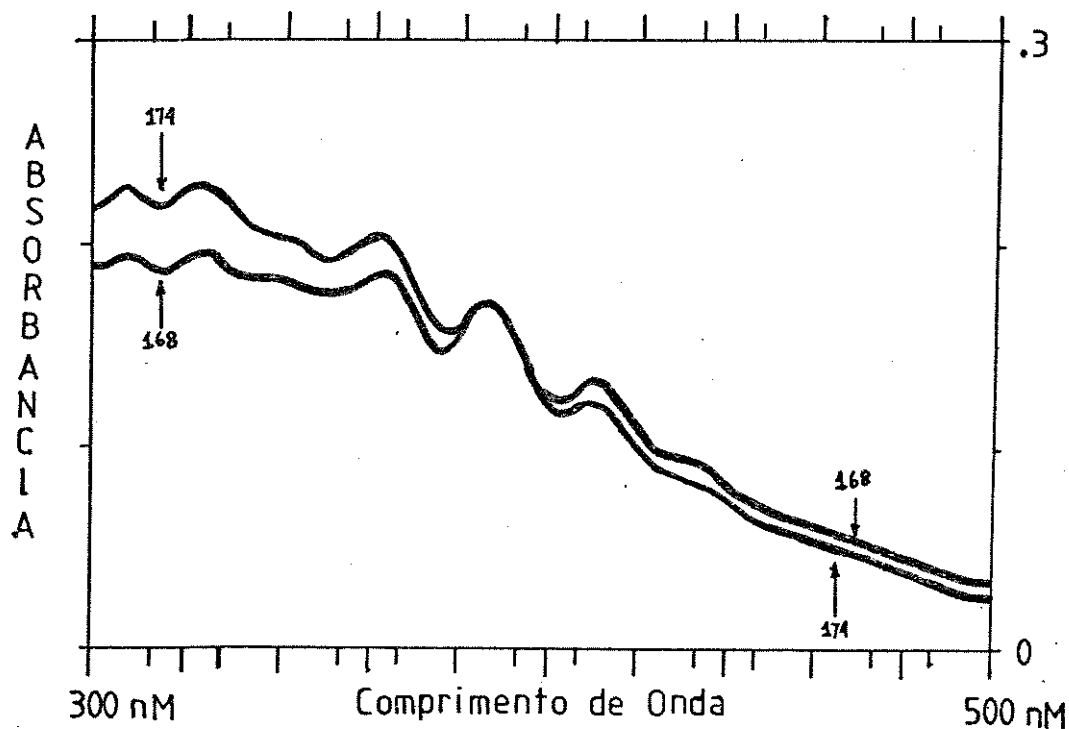


FIG. 1.10.- Espectro UV/Visível de PVC degradado com Mw 92.000 e 110.000 obtidos por emulsão.

A atribuição do comprimento de onda a um número determinado de carbonos na sequência de polieno está baseada nos trabalhos de Daniels e cols. (32) e Braun e cols. (42), os quais têm tentado relacionar os diferentes comprimentos de onda com o número de carbonos da sequência de polienos. Com o comprimento de onda, absorção máxima e coeficiente de extinção (32-43) e utilizando a lei de Lambert-Beer, pode-se calcular a concentração das diferentes espécies de polienos formadas no processo degradativo do PVC.

1.6.3.- Análise da Massa Molecular do PVC.

A deformação de uma amostra de polímero acontece quando uma força aplicada muda a forma e o tamanho deste. Estas deformações podem ser reversíveis ou irreversíveis.

Temos uma deformação reversível quando a força aplicada produz uma deformação finita na amostra e após tirar a força a amostra volta a seu tamanho e forma original. Tem-se uma deformação irreversível quando a deformação muda com o tempo e a amostra flui.

Vários polímeros apresentam uma deformação reversível por curtos períodos de tempo e uma deformação irreversível se a força aplicada permanece por um grande período de tempo.

O esforço de tensão (\mathcal{T}) para uma deformação reversível é dado pela relação:

$$\mathcal{T} = F/A \quad \text{Equação 4}$$

onde F = é a força aplicada
 A = área na qual a força é aplicada.

A lei de Hook para deformações irreversíveis dá a relação de estiramento (\mathcal{Y}) e esforço de torsão (\mathcal{T}) pela relação:

$$\mathcal{T} = F/A = \eta \, dv/dy \quad \text{Equação 5}$$

onde

$$dv/dy = d(dx/dt)/dy = d(dx/dy)/dt \quad \text{Equação 6}$$

Mas o esforço de estiramento (γ) é a quantidade de deformação e dada pela relação:

$$\gamma = dx/dy \quad \text{Equação 7}$$

por tanto, a equação 5 pode ficar:

$$\tau = [d(dx/dy)/dt] * \eta = d\gamma/dt * \eta \quad \text{Equação 8}$$

ou

$$\tau = \dot{\gamma} * \eta \quad \text{Equação 9}$$

onde η = viscosidade
 $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$ que é denominada razão de esforços ou gradiente de velocidade.

Desta maneira a viscosidade, η , é definida para um esforço de tensão (τ) e gradiente de velocidade $[d(dx/dy)/dt]$ pela relação

$$\eta = \tau / \dot{\gamma} \quad \text{Equação 10}$$

Assim, a medida de viscosidade em sistemas poliméricos é basicamente uma medida do tamanho ou extensão da macromolécula no espaço oferecendo informações, tais como (44):

- Massa Molecular Viscosidade- médio (Mv)
- Dimensão de cadeias não perturbadas
- Características de viscosidades para fluídos e polímeros fundidos .

As medidas de viscosidade de uma solução são feitas usualmente pela comparação entre o tempo de escoamento "t", para que um volume específico de solução do polímero escoe através de um capilar, com o tempo de escoamento "t₀" para o solvente. Da relação entre "t", "t₀" e "concentração da solução" vários resultados viscosimétricos podem ser obtidos, estes são conhecidos pelos nomes comuns de (45):

a) Viscosidade relativa (η_{rel}), que é a razão entre a viscosidade da solução e a viscosidade do solvente puro

$$\eta_{rel} = \eta_{sol.} / \eta_{solv.} \quad \text{Equação 11}$$

ou

$$\eta = \rho [t(1-B/At^2)] / \rho_0 [t_0(1-B/At_0^2)] \quad \text{Equação 12}$$

onde ρ = densidade da solução de polímero
 ρ_0 = densidade do solvente
 A e B são constante para o viscosímetro usado.

Em soluções diluídas a razão ρ / ρ_0 é praticamente a unidade, assim;

$$\eta = [t(1-B/At)] / [t_0(1-B/At_0^2)] \quad \text{Equação 13}$$

Se o viscosímetro tem um tempo de escoamento maior que 100 segundos para o solvente puro, as correções de energia cinética B/At são insignificantes comparado à unidade então;

$$\eta_{rel} = t/t_0. \quad \text{Equação 14}$$

b) Viscosidade específica (η_{SP}); é o aumento da viscosidade devido à presença de um polímero no solvente dividido pela viscosidade do solvente puro (adimensional).

$$\eta_{SP} = \eta_{REL} - 1 \quad \text{Equação 15}$$

c) Viscosidade reduzida (η_{RED}); é a razão entre a viscosidade específica por unidade de concentração (c), (em decilitros por gramas) .

$$\eta_{RED} = \eta_{SP}/c \quad \text{Equação 16}$$

d) Viscosidade intrínseca [η] é a viscosidade reduzida extrapolada a concentração zero (C=0).

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{SP}/c) \quad \text{Equação 17}$$

Para extrapolar a diluição infinita se precisa medidas da viscosidade em várias concentrações, por ex: 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 g/100 ml. A concentração da amostra não deve ser muito grande devido aos efeitos adicionais de forças intermoleculares e cadeias emaranhadas.

A viscosidade intrínseca pode ser obtida através de equações empíricas do tipo;

$$[\eta] = A_1 + A_2C \quad \text{Equação 18}$$

onde o valor da expressão " A_2C " é zero (extrapolação a $C=0$) e A_1 a interseção da reta com a ordenada. Esta grandeza pode ser obtida a partir do gráfico de dados experimentais, ver Figura 1.11, (46-47).

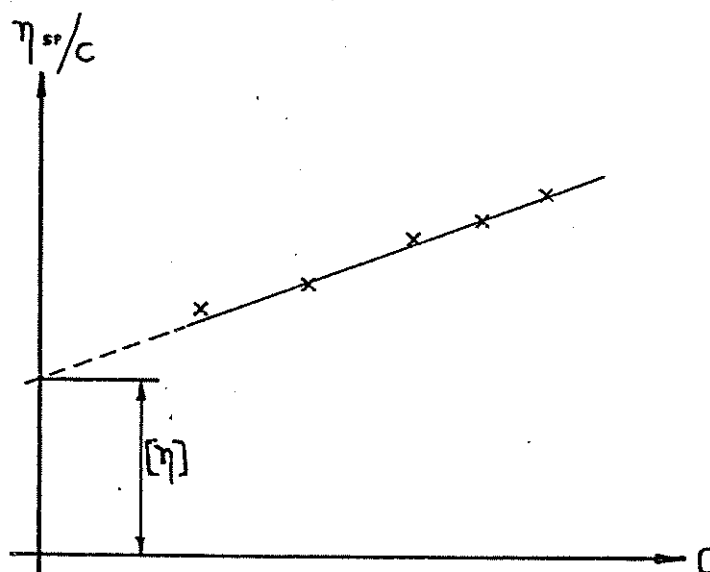


FIG. 1.11.- Gráfico de Viscosidade Reduzida em função da Concentração.

A viscosidade intrínseca $[\eta]$, está relacionada diretamente com a massa molecular massa-média, conforme discutido na seção 1.4.

1.6.4.- Análise Termogravimétrica (TGA).

A Termogravimetria (TG) é um método dinâmico de análise da mudança de massa numa amostra que está sendo aquecida a uma taxa controlada de aumento de temperatura. A correspondente perda de massa pode ser representada em função da temperatura oferecendo uma curva TG. A Figura 1.12, apresenta uma curva TG típica para a pirólise do PVC até uma temperatura de 850 °C, em atmosfera de N₂.

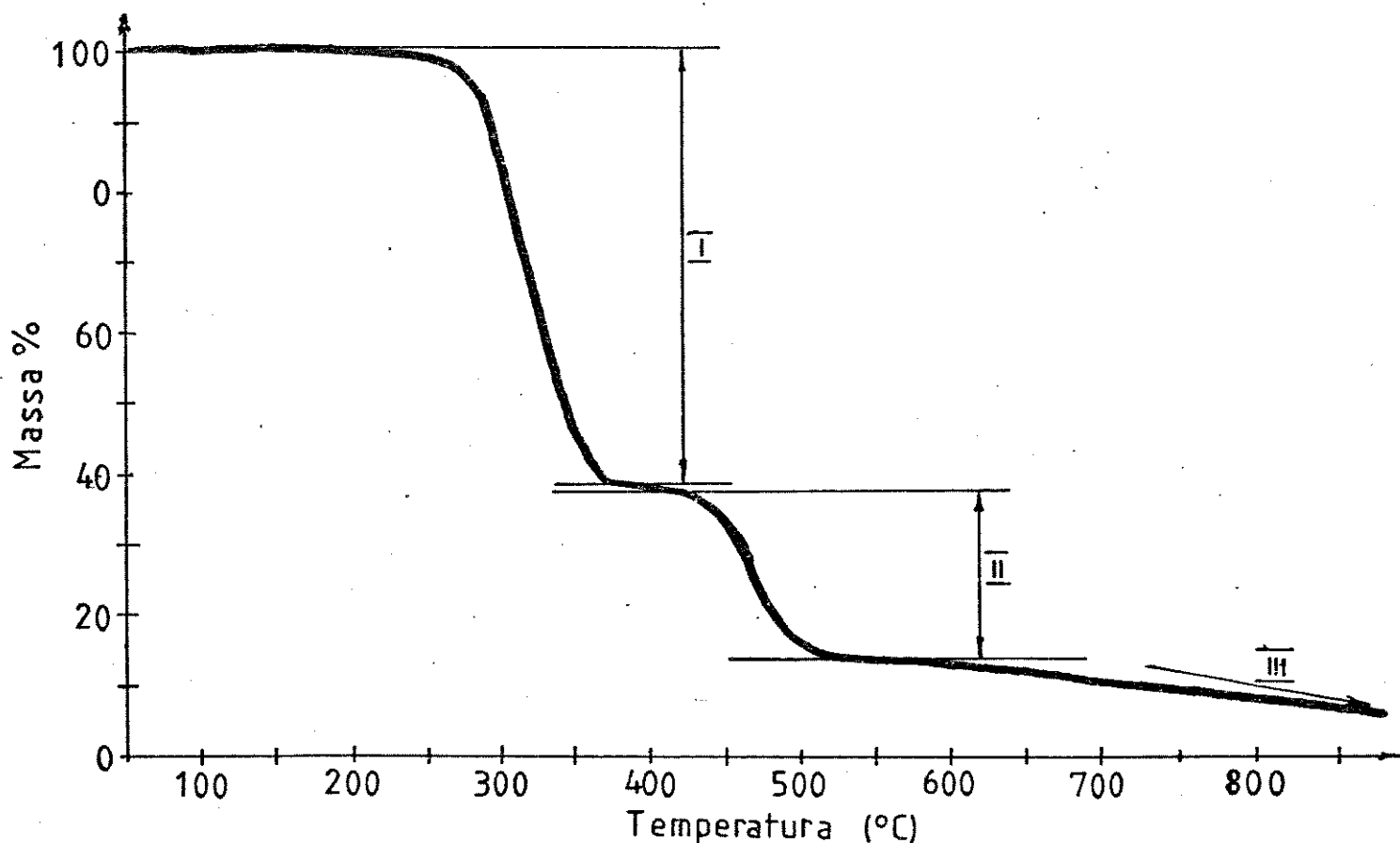


FIG. 1.12.- Curva de TGA para a Pirólise total do PVC.

O aquecimento da amostra é acompanhado pela evolução de produtos voláteis e pode acontecer em vários estágios sucessivos. Devido ao caráter heterogêneo deste processo, a presença de ligações fracas e a possível cisão de diferentes fragmentos de cadeias oferecem estágios estacionários de reação. Assim, da Figura 1.12, podemos visualizar três estágios. No primeiro, I, está representada a evolução de HCl do PVC. O segundo II, corresponde à evolução de produtos olefínicos de baixa massa molecular correspondente à cisão de cadeias. O terceiro III, corresponde aos produtos da pirólise formados por reações intramoleculares na qual benzeno tem sido detetado (48).

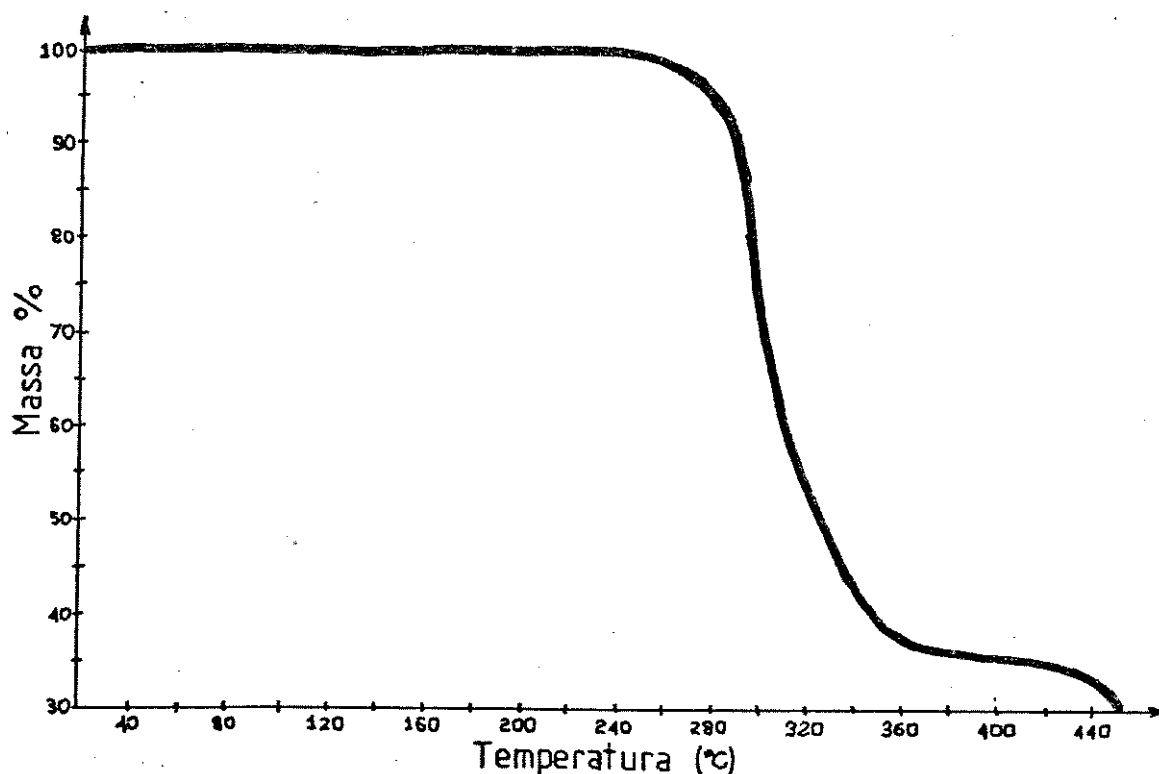


FIG. 1.13.- Curva de TGA para a Pirólise parcial do PVC.

Nós utilizaremos curvas como a apresentada na Figura 1.13, na qual só visualiza-se o estágio inicial da pirólise do PVC, que corresponde à perda de HCl. Desta curva podemos determinar, a razão na perda de massa da amostra, grandeza que pode ser utilizada como uma medida da estabilidade térmica do PVC. Dito cálculo será feito para uma perda de massa de 59% o qual corresponde à porcentagem de HCl presente no PVC e considerando que o HCl é o único produto da degradação nas etapas iniciais da pirólise do PVC (49-50).

1.6.5.- Cinética Degradativa.

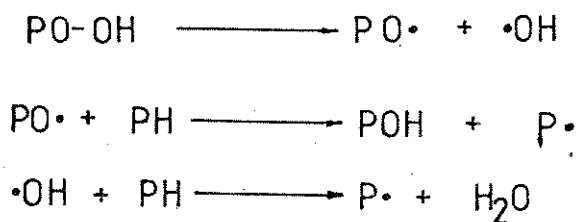
A formação e evolução de produtos da macromolécula através do tempo numa atmosfera escassa de ar pode oferecer dados importantes no estudo de sistemas poliméricos. Numa degradação termo-oxidativa se formam grupos carbonílicos como também duplas ligações Carbono-Carbono. A formação destes produtos é reflexo de espécies que estão evoluindo ou participando de reações intra ou intermoleculares no polímero, entre elas, cisão ou reticulação, respectivamente.

Mas, a competição na formação dos grupos carbonílicos pode estar relacionada com a presença de ar, evolução de uma determinada espécie ou reações entre as espécies produzidas. De modo geral, a degradação térmica na presença de ar forma estruturas oxidadas no polímero, propagando o processo degradativo e influenciando na cinética da degradação de acordo às seguintes rea-

ções (51);

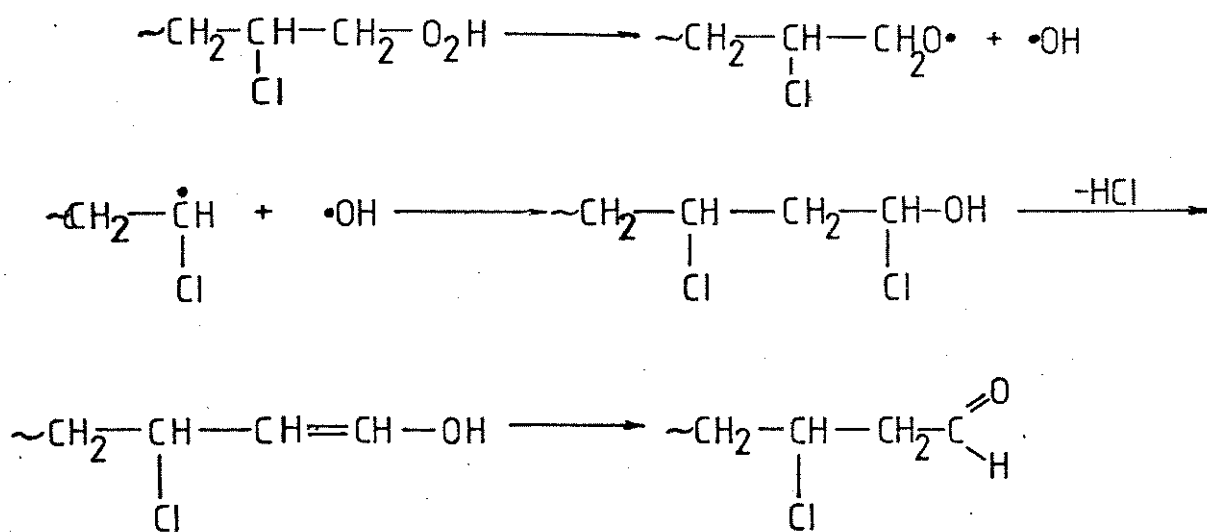


e ainda,

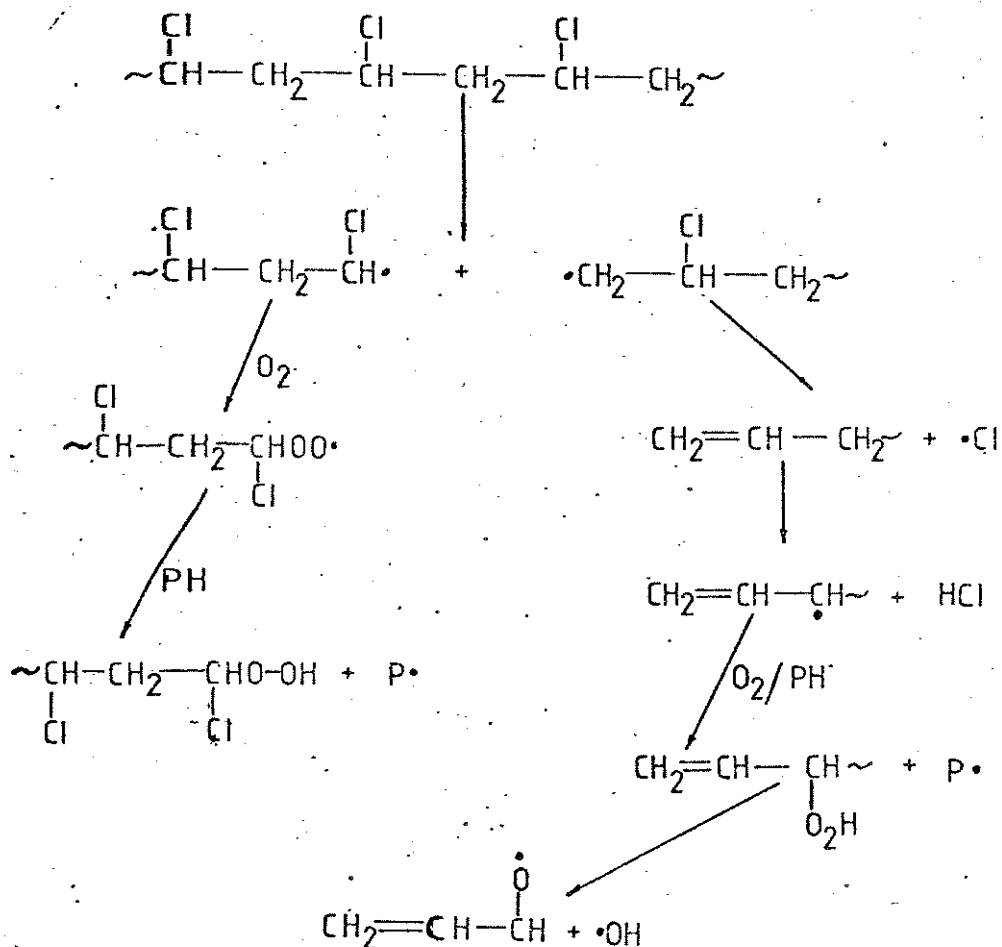


(onde $P\cdot$ = Macroradical)

A formação de espécies pode-se dar por várias reações, por ex. a decomposição de espécies já produzidas que podem reagir com radicais macromoleculares, de acordo às seguintes reações (52);



O efeito mais pronunciado da degradação termo-oxidativa é a cisão de cadeias que acelera o processo degradativo, e pode ser representada pelas seguintes reações (53);



(onde P• = Macroradical)

Devido ao caráter heterogêneo das reações que acontecem numa degradação termo-oxidativa é importante visualizar a velocidade de formação e evolução de espécies no polímero. Esta velocidade pode ser utilizada como um parâmetro para analisar a

estabilidade térmica do PVC, especialmente quando a degradação é levada a grandes períodos de tempo. A Figura 1.14, apresenta um espectro Infravermelho para o PVC não-degradado (a) e degradado (b) na presença de ar, com Mw 79.000 obtido por suspensão.

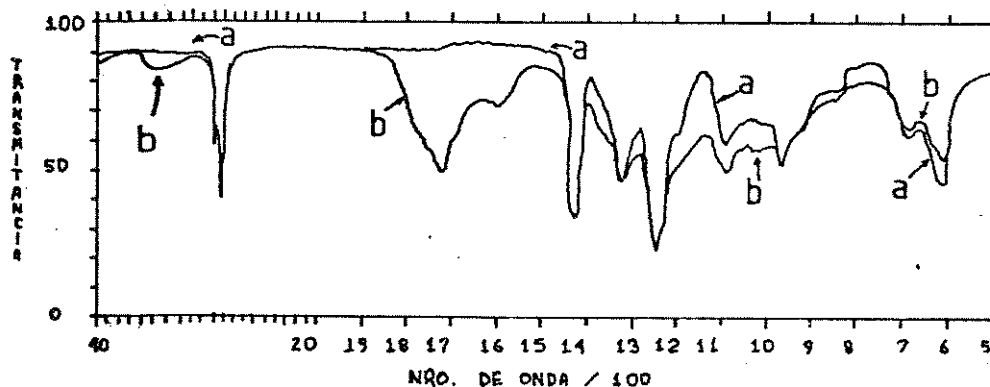


Fig. 1.14.- Espectro IV para PVC não degradado (a) e degradado (b) a 180 °C por 10 horas em presença de ar.

O aparecimento de novas bandas de absorção no espectro vai indicando a formação de novas espécies no polímero, especialmente contendo oxigênio. Além disso, bandas que estão sumindo pela evolução de compostos da macromolécula. Desta maneira a Espectroscopia na região do Infravermelho é uma ferramenta importante para o estudo "in situ" destas reações, devido que as espécies formadas podem ser identificadas e quantificadas por esta técnica. Por isso é importante caracterizar cada banda de

absorção com algum tipo de ligação presente no polímero.

A Tabela 1.2, apresenta as bandas de absorção para os diferentes grupos presentes e sua posição num PVC não degradado (54). ver espectro a) da Figura 1.14.

Grupo	Tipo de vibração	Número de Onda (cm^{-1}) Banda Aproximada
-CH ₂ - e -CH-		2940
-CH ₂ -	deformação δ	1430
-CH em -CHCl-	deformação δ	1330-1250
-C-C-		1099
-CH ₂ -		962
C-Cl	estiramento ν	690

Tabela 1.2.- Bandas de absorção para diferentes estruturas presentes no PVC comercial não degradado.

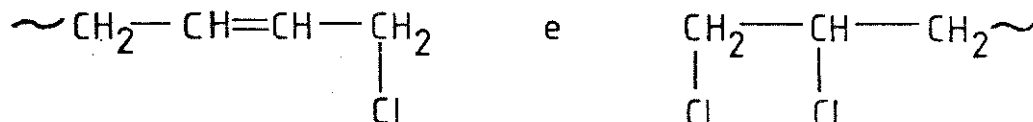
A Tabela 1.3, apresenta as diferentes bandas de absorção produzidas num PVC degradado, em geral correspondentes a grupos carbonílicos (55). Ver espectro b) da Figura 1.14.

Compostos	Tipo de Vibração	Número de onda (cm^{-1}) Banda Aproximada
Alcoois, ácidos e hidroperóxidos	-OH estiramento ν	3700-3150
Ácidos alifáticos	C=O estiramento ν	1710
Ácidos	C-O estiramento ν	1280
Cetonas	C=O estiramento ν	1825-1550
Aldeído	C-H estiramento ν	2720
Duplas Ligações	-C=C- estiramento ν	1600

Tabela 1.3.- Banda de Absorção para as diferentes estruturas que aparecem num PVC degradado.

1.7.- Objetivos de Nosso Trabalho.

Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos para tentar compreender o processo da degradação térmica no PVC, estes trabalhos incluem; defeitos e mudanças estruturais, efeito catalítico do HCl, processos de obtenção, massa molecular, etc. Mas pouco sucesso se têm tido devido ao fato que a maioria destes trabalhos são feitos na base de modelos de baixa massa molecular e estes não incluem todas as estruturas irregulares contidas no PVC comercial, especialmente os grupos terminais (54);



Neste trabalho estamos analisando e comparando o comportamento de oitos tipos diferentes de PVC comerciais produzidos no Brasil (correspondente a dois processos de obtenção e oito massas moleculares) com respeito a sua degradação térmica não-oxidativa. Analizamos a influencia da Massa Molecular e Método de Obtenção sobre a degradação térmica, comparando os diferentes efeitos do processo degradativo.

Esta comparação nos dará informações respeito de:

- Estabilidade térmica relativa dos diferentes PVC.
- Efeito do método de polimerização na estabilidade térmica do PVC.
- Efeito da Massa molecular na estabilidade térmica do PVC.
- Tipos de modificações estruturais nos diferentes PVC.

Estas informações podem ser úteis para elaborar, num estudo posterior, sistemas de estabilizadores térmicos a serem utilizados nos compostos de PVC, os quais beneficiariam o polímero na sua transformação e posterior utilização.

As amostras de PVC serão degradadas a 180°C na forma de pó e sem nenhum tratamento prévio por um tempo de 20 minutos. A temperatura usada para degradar as amostras é a faixa Termoe-lástica de transformação para os PVC rígidos e plastificados. Também nesta temperatura é adicionado ao PVC diferentes aditivos, tais como; Estabilizadores ao calor e luz solar, Plastificantes, Cargas, etc, para formar os denominados Compostos de PVC (1-2).

CAPITULO 2.

PARTE EXPERIMENTAL.

2.1.- Materiais Utilizados.

Tetrahidrofurano (THF), (Riedel-de Haen) com grau de pureza P.A. e préviamente tratado para eliminar peróxidos foi utilizado para a análise e dissolução das amostras não-degradadas e degradadas.

Acido Clorídrico (Riedel-de Haen) com grau de pureza P.A. foi utilizado para a construção de curvas padrão entre Variação da Condutividade e Concentração de HCl.

Verde de Bromocresol ao 2% e Carbonato de Sodio P.A. foram utilizado para padronizar as soluções de HCl utilizadas na construção de curvas padrão entre Variação da Condutividade e Concentração de HCl.

Água deionizada com uma condutividade de aproximadamente 50 μ S/cm foi utilizada como solução absorvedora do HCl evoluído do processo degradativo.

Nitrogênio gasoso (White Martins) com grau de pureza cromatográfico e previamente tratado para eliminar humidade (em peneira molecular) e oxigênio (por meio de um sistema catalítico) foi utilizado para transportar os produtos da degradação.

Como transferidor do calor para que amostra atinja a temperatura de degradação foi utilizado óleo de silicone com grau de pureza comercial.

Utilizou-se Poli (cloreto de vinila), PVC, na forma de pó fornecido pela Indústrias Químicas Eletrocloro S.A. As principais características deste material estão apresentadas na Tabela 2.1. e correspondem à referência (57).

Resina	Série 100		Série 200					
	Emulsão		Suspensão					
Característica	168	174	250	258	264	266	271	275
Índice de Viscosidade *	116	144	61	82	102	110	128	145
Nº K correspondente a 25°C	68	74	50	58	64	66	71	75

Tabela 2.1.- Principais Características dos PVC analisados em nosso estudo. (* o índice de viscosidade é dado em ml/g e o método utilizado para análise é o ISO 174).

2.2.-Equipamento.

Aquecedor elétrico Fisatom de 750 W com agitador, modificado para ser termostatizado com termômetro de contato, foi utilizado para atingir a temperatura de 180 ± 5 °C, temperatura que foi utilizada para degradar as amostras.

Cela condutivimétrica de platina de constante 0,88, marca Metrohm, foi utilizada para medir a condutividade da solução absorvedora de HCl. A leitura da condutividade foi feita através de um condutivímetro digital Micronal B-330.

Os gráficos de Variação da Condutividade em função do tempo foram obtidos por um registrador ECB modelo RB 101, com uma velocidade do papel de 60 cm/h e uma sensibilidade de 500 mv.

Os espectros de absorção na região do Ultravioleta-Visível foram medidos num Espectrofotômetro Bausch & Lomb Spectronic 2000. Celas Hellma de quartzo de 1,000 cm de caminho óptico foram utilizadas para medir os espectros.

Viscosímetro do tipo Cannon-Ubelholde NQ75 foi utilizado para a análise da massa molecular dos PVC não-degradados e degradados. Um banho termostático Quimis Q-303 com cronômetro incorporado foi utilizado para manter a temperatura do viscosímetro e da solução de PVC não-degradado e degradado durante a análise viscosimétrica das amostras a $25,0 \pm 0,5$ °C.

A pirólise do PVC foi realizada num Analizador Termogravimétrico Dupont modelo 951, a construção das curvas foram feitas

por um Analizador Térmico Dupont 1090 B.

Os espectros de absorção na região do Infravermelho foram medidos num espectrofotômetro Jasco modelo A-202, utilizando como calibração um filme de poliestireno.

Um microcomputador Microtec PCPAQ foi utilizado para monitorar todas as medidas e analisar os dados obtidos por espectroscopia Infravermelho e Ultravioleta/Visível.

Aquecedor elétrico, especialmente desenvolvido para trabalhar "in situ" em espectrofotometria, Perkin-Elmer modelo 124. Acondicionado para trabalhar com janelas circulares de KBr com 13 mm de diâmetro. O espectrofotômetro de IV foi controlado pelo Microcomputador de modo a fazer varreduras a intervalos regulares de tempo armazenando os espectros em disquete para posterior tratamento de dados.

2.3.- Caracterização das amostras de PVC.

Os PVC foram caracterizados com respeito a sua massa molecular. A técnica utilizada foi a viscosimétrica obtendo o valor K a partir da Equação 2 (pág. 15) e a massa Molecular Massa-Média, a partir da Equação 3 (Pág. 16) utilizando THF como solvente. Nenhuma correção cinética foi feita para as medidas viscosimétrica. A Tabela 2.2, apresenta os diferentes parâmetros caracterizados.

PVC série	η_{red}	K	$ \eta $ cm ³ /g	Mw
168	1,21	68	96,7	92.000
174	1,24	73	106,7	110.000
250	1,11	49	51,9	46.000
258	1,15	57	70,1	63.000
264	1,18	63	83,8	79.000
266	1,19	65	86,6	87.000
271	1,22	70	97,0	100.000
275	1,25	74	111,5	120.000

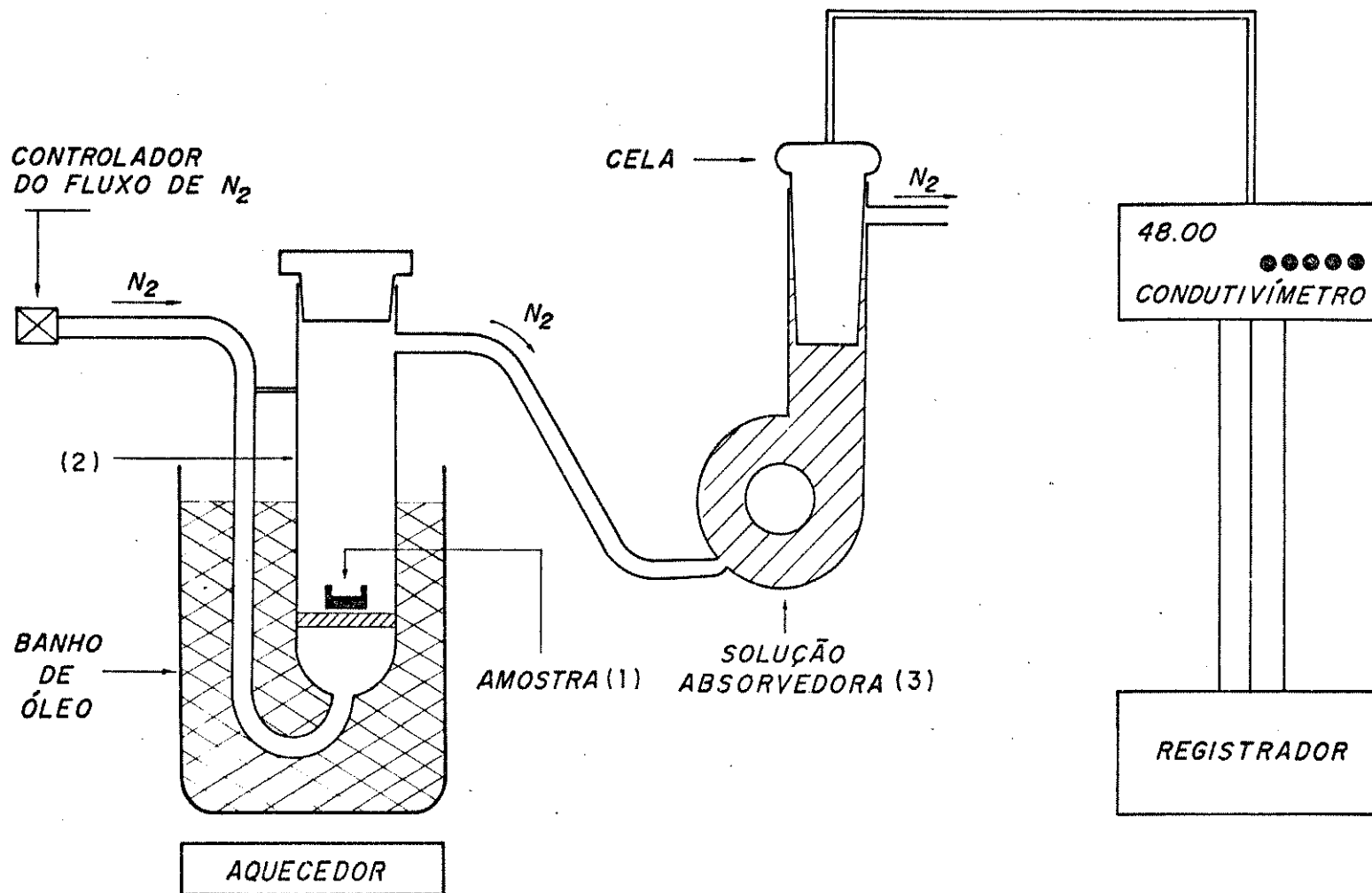
Tabela 2.2.- Valor K e Mw para os PVC em estudo.

Os valores K obtidos a partir de soluções de THF apresentam uma desviação de 1,5 % com respeito aos valores K obtidos a partir de soluções de ciclohexanona fornecidos pela Industria.

2.4.- Degradação Térmica do PVC.

No método desenvolvido por nós, ver Figura 2.1, a amostra na forma de pó e massa de 0,20g é colocada num recipiente de vidro, 1, dentro de um aparato, 2, que fica submerso num banho de óleo de silicone a 180 ± 5 °C. Os vapores produzidos pela degradação da amostra são transportados através de um tubo de vidro de 8 mm de diâmetro por nitrogênio gasoso, o qual é previamente passado por peneira molecular de 4 Å (para eliminar humidade) e por um sistema catalítico (para eliminar oxigênio, o qual reage com as duplas ligações na sua etapa de formação (23)). O fluxo de nitrogênio foi mantido a $5,7 \pm 0,3$ l/h, e foi controlado por um fluxómetro.

FIG. 2.1 - SISTEMA PARA O ESTUDO DA DESHIDROCLORAÇÃO
TÉRMICA DO PVC.



O nitrogênio com os produtos da degradação térmica é borbulhado num outro recipiente, 3, que contém água deionizada (100 ml) com uma condutividade inicial de aproximadamente 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Esta condutividade é atingida pela adição de algumas gotas de HCl 0,1 M. Este ácido é adicionado para atingir um pH ácido pois a água deionizada tem um pH básico (pH= 7-8) oferecendo períodos de indução maiores. Assim, a adição de umas gotas de HCl fazem com que o pH caia para 3 atingindo uma condutividade de 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ aproximadamente. A temperatura deste recipiente se manteve constante a $30,0 \pm 1,0$ °C sendo influenciada pelo fluxo de nitrogênio. O HCl produzido pela degradação é solubilizado na água e o nitrogênio é eliminado do sistema.

A variação na condutividade é detectada por um eletrodo de platina de constante 0,88 que fica submerso na solução absorvedora de HCl, recipiente 3. Este eletrodo está conectado a um condutivímetro que lê as variações da condutividade. O condutivímetro está ligado a um registrador que desenha o gráfico Variação da Condutividade em função do Tempo, ver Figura 2.3.

2.4.1.- Curva Padrão de Nitrogênio.

Devido à possível influencia do nitrogênio nas medidas de condutividade se fez um branco que consistiu em borbulhar nitrogênio em água deionizada com $50 \mu\text{S}/\text{cm}$ de condutividade, utilizando o mesmo sistema e condições utilizadas para degradar as amostras de PVC. A Figura 2.2, apresenta um gráfico obtido entre variação da condutividade em função do tempo para o nitrogênio.

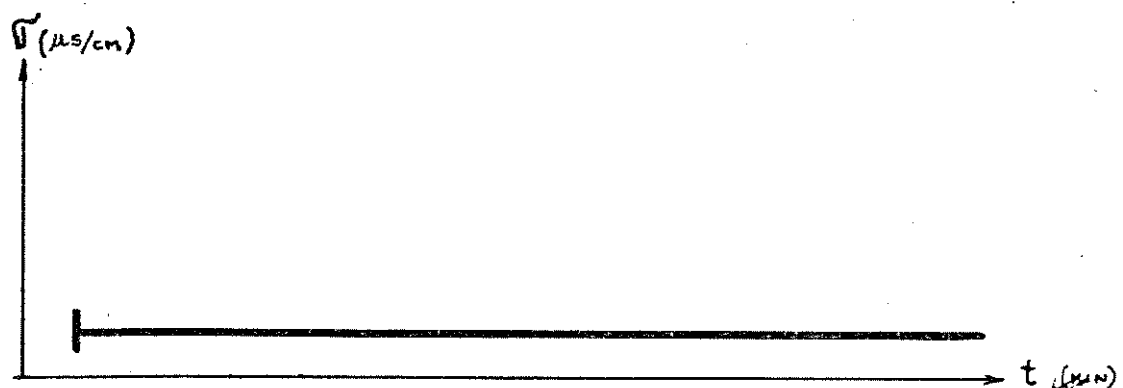


Fig. 2.2.- Efeito do Nitrogênio nas medidas de condutividade na degradação térmica do PVC.

Da Figura 2.2 podemos deduzir que o fluxo de nitrogênio não tem nenhuma influência na variação da condutividade, significando que o aumento da condutividade na água deionizada, na degradação do PVC, é devido a produtos que estão evoluindo da amostra degradada.

2.4.2.- Curva Padrão de HCl

As grandezas obtidas a partir da análise das curvas de condutividade, Razão de deshidrocloração e % de deshidrocloração estão em unidades tais como; $\mu\text{S}/\text{cm} \times \text{min}$ e $\mu\text{S}/\text{cm}$ respectivamente, estas unidades são pouco representativas em função, por exemplo, da massa de material evoluído. Por isso, uma curva de calibração entre concentração de HCl e condutividade foi construída para relacionar massa com condutividade.

O HCl utilizado para a construção desta curva tinha uma concentração 0,1 M aproximadamente e foi preparado a partir de um HCl P.A., e padronizado segundo o método proposto por Skoog e West (32). Em um bequer contendo 100 ml de água deionizada com uma condutividade de 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ aproximadamente se adiciona 0,1 ml do HCl de concentração 0,1 M e lê-se a variação na condutividade com o volume de HCl adicionado. A temperatura da água se manteve a $30,5 \pm 0,5$ °C. Fizeram-se duas curvas, às quais apresentaram uma dispersão de 4%. A relação linear utilizada é a média das duas curvas, tendo a forma de :

$$y = Ax + B$$

Equação 19

onde; $A = 1,6598 \times 10^4$ g de HCl x $\text{cm}/\mu\text{S}$

$B = 2,12 \times 10^5$ g de HCl

para um coeficiente de correlação de 0,999175.

Desta maneira, a razão e % de deshidrocloração podem ser expressadas em unidades, tais como; g de HCl/min ou % de HCl evoluído. Substituindo na Equação 19 os respectivos valores em $\mu S/cm$.

2.4.3.-Procedimento para o Análise das curvas Variação da Condutividade em função do Tempo.

A Figura 2.3, apresenta uma curva Variação da Condutividade em função do Tempo para o PVC obtido por emulsão e Mw 92.000.

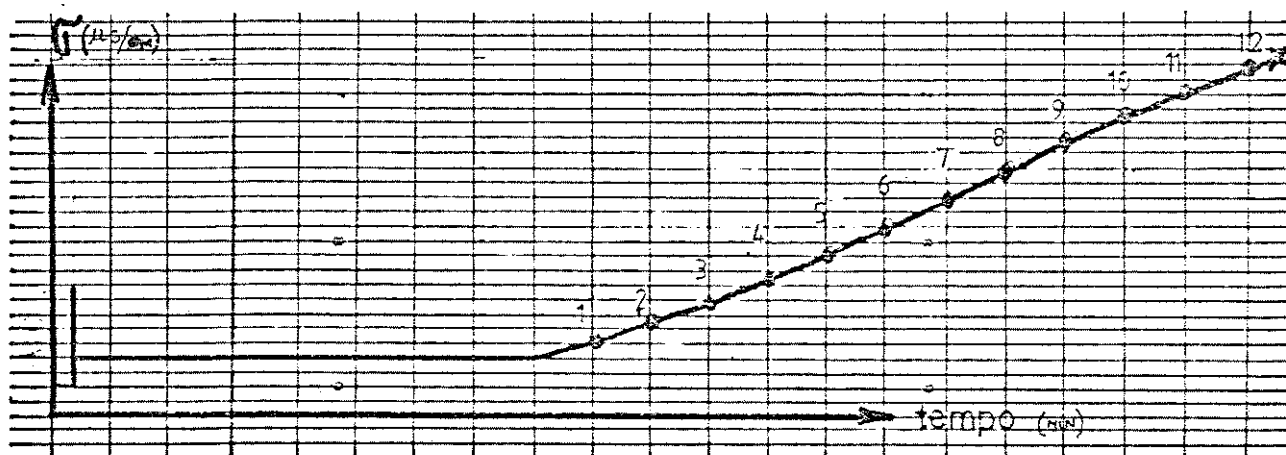


Figura 2.3.- Variação da condutividade em função do Tempo para PVC obtido por emulsão e Mw 92.000.

Desta curva foram tomados uma série de pontos (de 1 a 12 na Figura 2.3) por meio de medições feitas com régua. A Tabela 2.3, mostra estes pares de pontos os quais representam Tempo e Condutividade (σ).

t (min)	d (mm)	(μ S/cm)
8,7	3	2,48
9,7	6	4,96
10,7	9	7,45
11,7	13,5	11,17
12,7	18,0	14,89
13,7	22,5	18,62
14,7	27,0	22,34
15,7	32,0	26,48
16,7	37,0	30,62
17,7	41,5	34,34
18,7	45,5	37,65
19,7	49,5	40,96

Tabela 2.1.- Dados obtidos a partir da Figura 2.3.

Os valores (μ S/cm) foram obtidos da seguinte maneira: no tempo final da experiência (20 min) é lido o valor da condutividade no condutivímetro. A variação na condutividade, que é a condutividade apresentada pela evolução de HCl, é obtida por uma subtração entre a condutividade inicial da água menos a condutividade final desta após de 20 min. de experiência. Neste exemplo seria: σ inicial = 47,7 μ S/cm e σ final = 89,9 μ S/cm, assim, a variação na condutividade (σ) provocada pela degradação é de 42,2 μ S/cm. Logo é medido no gráfico da Figura 2.3, a distância (d) entre a abscissa e o último ponto da curva (Ponto B da Figura 2.3). Esta distância foi de 51 mm (diferente para todas as análises), resolvendo a expressão;

$$(\mu\text{S/cm}) \times d \text{ (mm)} / Y \text{ (mm)}$$

oferece o valor apresentado na columna (μ S/cm) da Tabela 2.3.

Depois disso, calcula-se uma regressão linear do tipo $y = Ax + B$ a partir dos 12 pares de pontos. Desta regressão se obtém diretamente a razão de deshidrocloração (inclinação da reta) em unidades $\mu\text{S}/\text{cm} \times \text{min}$ a qual é transformada em gramas de HCl/min mediante o uso de uma curva Padrão da concentração de HCl em função da condutividade (Equação 19). O período de indução é obtido a partir da extrapolação da curva. A porcentagem de deshidrocloração é obtida pela condutividade máxima alcançada durante 20 min. de degradação térmica. As grandezas obtidas a partir destas curvas são:

Período de Indução : 9,8 min

Razão de deshidrocloração: $3,641 \mu\text{S}/\text{cm} \times \text{min}$

% de deshidrocloração: $42,2 \mu\text{S}/\text{cm}$

Substituindo a Razão de deshidrocloração na Equação 19 temos esta grandeza representadas como $6,26 \times 10^4$ g de HCl/min.

O HCl evoluído é de $7,02 \times 10^3$ g, o qual transformado em % de HCl evoluído daría 3,3 %, onde a massa média de PVC utilizada nas análises foi de 0,21176 g.

2.5.- Análise de Mudanças Estruturais no PVC Degradado.

O PVC degradado foi esfriado num dessecador com sílica gel, sendo em seguida dissolvido em THF previamente tratado. O tratamento consistiu em refluxá-lo sobre sódio metálico até que oxigênio não fosse detectado e logo destilá-lo numa atmosfera inerte (Argônio).

A solução obtida foi filtrada através de uma placa porosa de 10 μ m para eliminar partículas em suspensão. Esta solução foi colocada numa cela de 1,000 cm de caminho óptico medindo-se o espectro (solução degradada x THF) na região entre 500 e 300 nm. O espectro não foi medido abaixo dos 300 nm devido à absorbância provocada pelo solvente (58) e acima dos 500 nm devido à interferência e superposições dos picos correspondente a polidienos com duplas conjugadas maiores que 12 (59). A análise espectroscópica da amostra foi feita o mais rápido possível devido ao branqueamento da solução, fato que é atribuído à reação do oxigênio com as duplas ligações, causando desta maneira medidas erradas da concentração de polienos. A Figura 2.3, apresenta a variação do espectro UV através do Tempo para PVC obtido por suspensão e Mw 52.000.

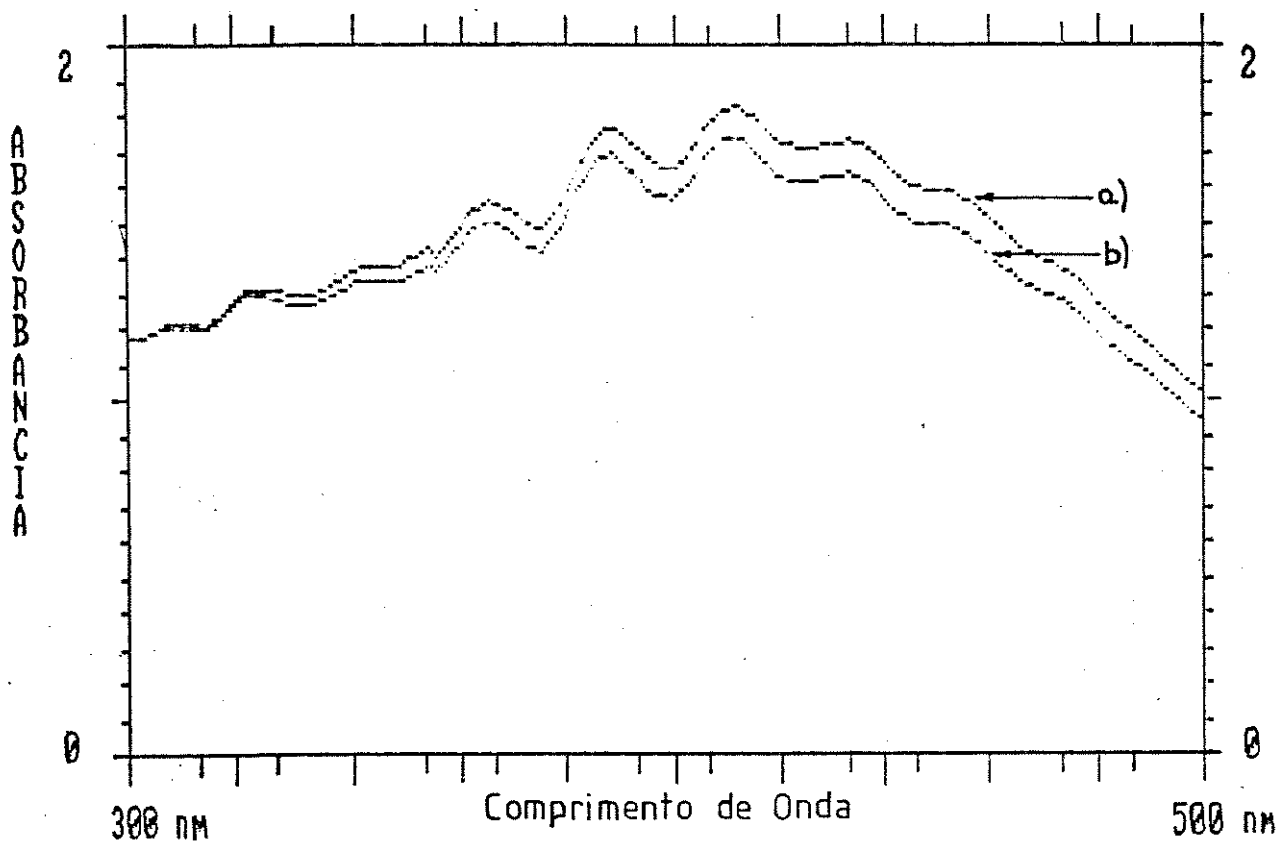


Figura 2.3.- Espectro UV indicando o efeito do Oxigênio nas soluções de PVC degradado.

Os espectros a) e b) correspondem à mesma amostra onde o espectro b) indica os efeitos do oxigênio após de 2 dias de exposição no ar das soluções de amostras degradadas. Podemos dizer, que o oxigênio reage com as duplas ligações diminuindo a absorção de polienos com $n > 5$ e com isso variando sua concentração na amostra degradada. Por isso, as análises espectroscópicas se realizaram o mais rápido possível, visando eliminar o efeito do oxigênio nas soluções da amostra degradadas.

A Figura 2.4, apresenta uma curva de absorção para PVC degradado com Mw 110.000 e obtido por emulsão, a solução analisada foi preparada utilizando 0,19945 g de PVC degradado em 15 ml de THF. A velocidade de varredura utilizada em todas as análises foi de 50 nm/min e a expansão de 20 nm/div.

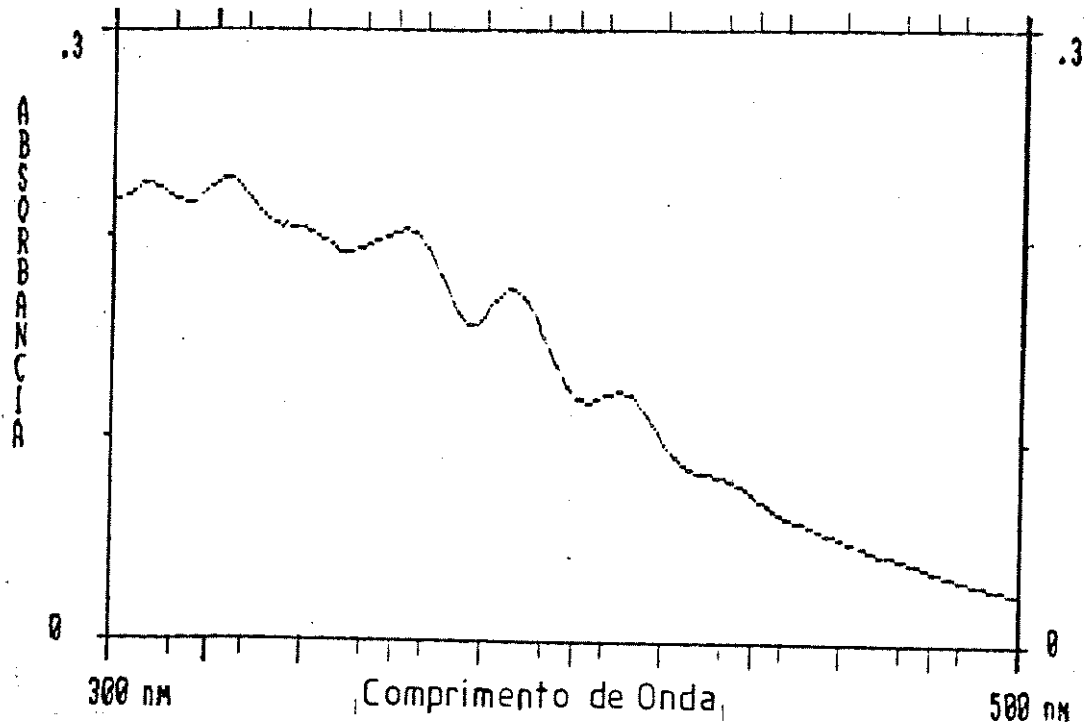


Fig. 2.4.- Curva de absorção UV/visível para PVC degradado com Mw 110.000 obtidos por emulsão.

Depois de obter os espectros e com o uso da primeira derivada obtem-se os diferentes comprimentos de onda na qual a amostra absorve com maior intensidade. Para cada um destes com-

primentos de onda se determina a que sequência de polidienos pertence. A Figura 2.5, apresenta a primeira derivada da curva para o PVC obtido por emulsão e Mw 110.000.

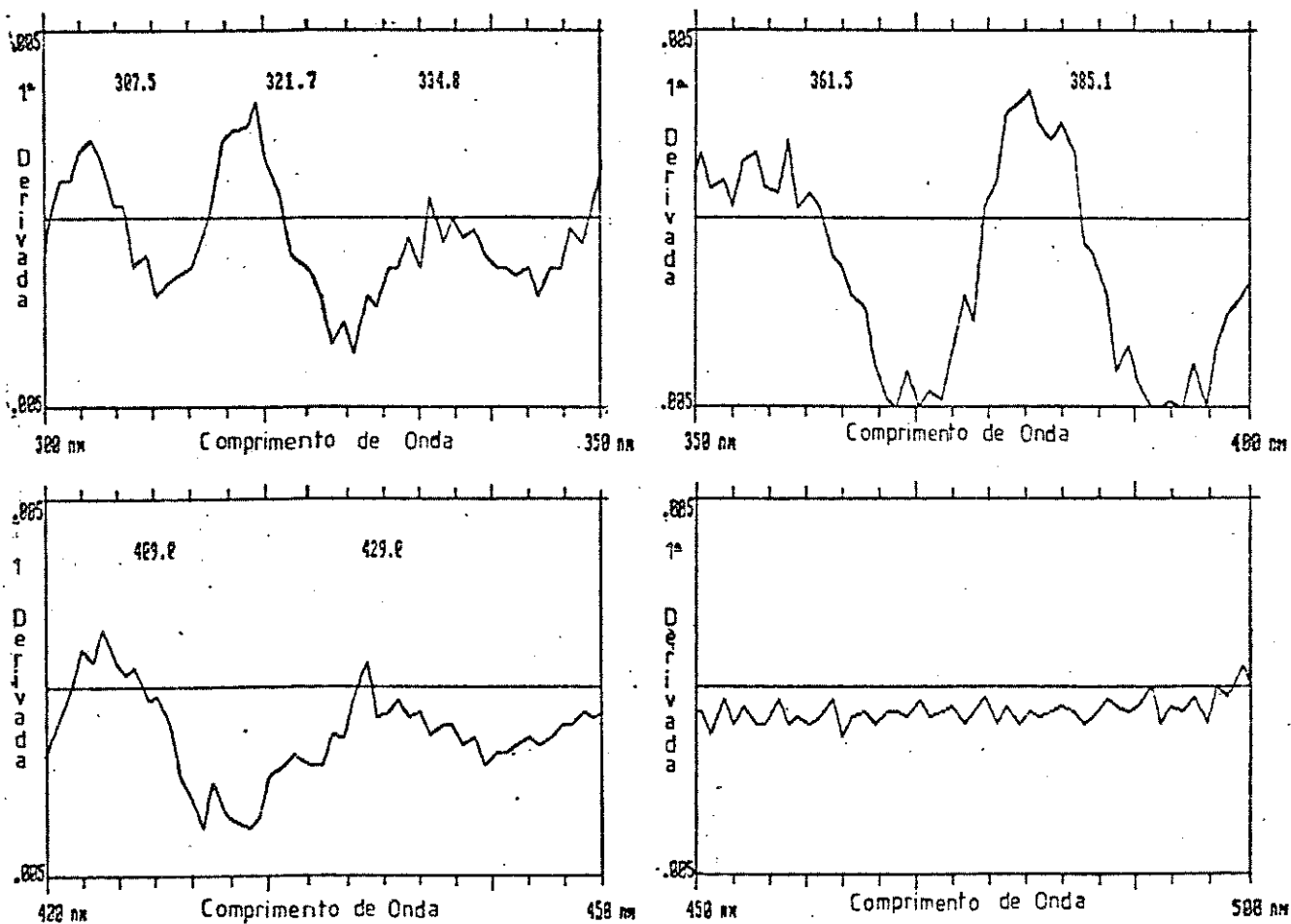


Fig. 2.5.- Primeira derivada para Espectro UV/visível de PVC degradado com Mw 110.000 entre 500 e 300 nm.

Usando o microcomputador determinamos em seguida as absorvâncias que correspondem a cada comprimento de onda, a Figura 2.6, apresenta uma curva típica com os dados de comprimento de onda e absorvância.

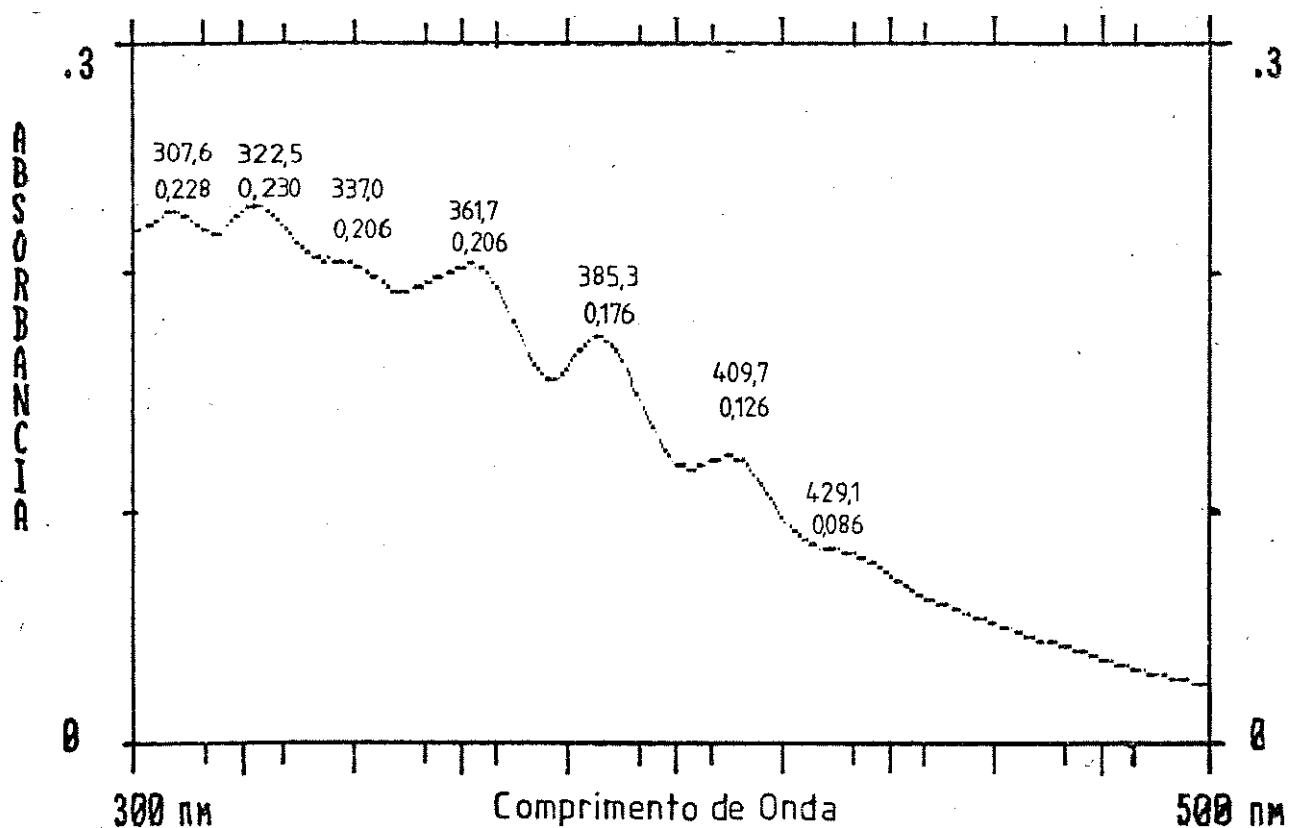


Fig. 2.6.- Espectro de Absorção para PVC degradado, com Mw 110.000 indicando absorvância e comprimento de onda.

A Tabela 2.4, apresenta o cálculo da concentração de políenos no PVC degradado com Mw 110.000.

n	λ (nm)	A	E (l/mol x cm)	C (M)
4	307,6	0,228	78,6	29,01
5	322,5	0,230	121	19,00
6	337,0	0,206	138,0	14,93
7	361,7	0,206	177,1	11,63
8	385,3	0,176	210,0	8,38
9	409,7	0,126	242,8	5,19
10	429,1	0,086	275,6	3,12

Tabela 2.4.- Cálculo da concentração de políenos para PVC de degradado com Mw 110.000 obtido por emulsão. Caminho óptico da cela 0,100 cm. Valores de E x 10³.

Dados de E (coeficiente de Extinção Molar) fornecidos pela referência 43, a atribuição do comprimento de onda a um máximo determinado na sequência de políenos é de acordo com as referências 32 e 42. O cálculo da concentração de políenos é feito segundo o explicado na página 26, utilizando a relação;

$$A = C \times E \times L$$

Equação 20

onde; A é a absorvância
E o coeficiente de Extinção Molar
C a concentração
L o caminho óptico

2.6.- Medidas de Viscosidade.

As medidas de viscosidades foram feitas em THF que segundo Adelman e cols. (55) é o melhor solvente para o PVC obtendo-se resultados muito reprodutíveis e representativos na faixa de temperatura dos 25-40 °C (56).

A amostra dissolvida foi filtrada através de um funil com placa porosa (10 μ m) e colocada no viscosímetro Cannon-Ubbelohde N^o75 adaptado para soluções. No início e nas diluições foi esperado um tempo de 15 minutos para que o viscosímetro atingisse a temperatura do banho $25,0 \pm 0,1$ °C.

As viscosidades intrínsecas foram obtidas na faixa de concentração de 2-5 g/l. As medidas de viscosidades foram feitas no mínimo três vezes por diluição e, para cada PVC não-degradado e degradado foram analisadas duas amostras no mínimo. O tempo de escoamento médio para o THF puro a $25,0 \pm 0,5$ °C foi de $78,9 \pm 0,6$ s. A Figura 2.7, apresenta a relação entre viscosidade e concentração para PVC obtidos por emulsão e com Mw 92.000 para amostras não-degradadas e degradadas.

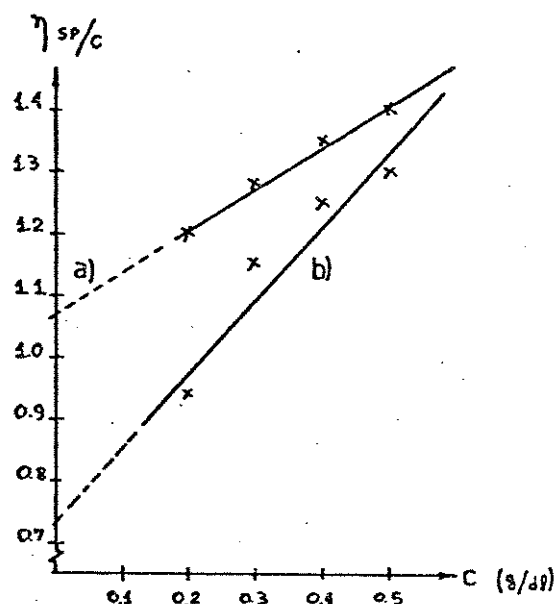


Fig. 2.7.- Viscosidade Intrínseca em função da concentração para PVC não-degradado a) e degradado b).

2.7.- Pirólise do PVC.

A amostra de PVC na forma de pó e de massa 7 ± 2 mg foi colocada na panela da termobalança iniciando-se o processo de aquecimento desde os 20°C até 500°C a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

O desenvolvimento de uma expressão que possa representar a Taxa de Degradação (T.D.) vai ser apresentada a partir da Figura 2.8 e é válida para todas as amostras, o raciocínio usado para o estudo do gráfico é o seguinte; a estrutura do PVC tem 59 % de HCl, que seria a massa de material evoluído, no início do processo degradativo e que estaria representada na ordenada. Cada centímetro na absissa representa 20°C de temperatura. Estes parâmetros em conjunto com a Taxa de Aquecimento são constantes em todas as análises feitas por nós. Desta maneira

relacionando estas medidas com as condições variáveis de trabalho numa relação do tipo;

$$T.D. = 0,295 \text{ (l/min)} \times \text{Massa (mg)} \times \frac{\sum_{i=1}^{i=n} \Delta M}{\Delta T} \quad \text{Equação 21}$$

onde a constante 0,295 depende da Taxa de Aquecimento, porcentagem de massa evoluída e a variação de Temperatura por cada centímetro na absissa. Utilizando o método de triangulação da curva podemos obter a Taxa de Degradação em mg HCl/min.

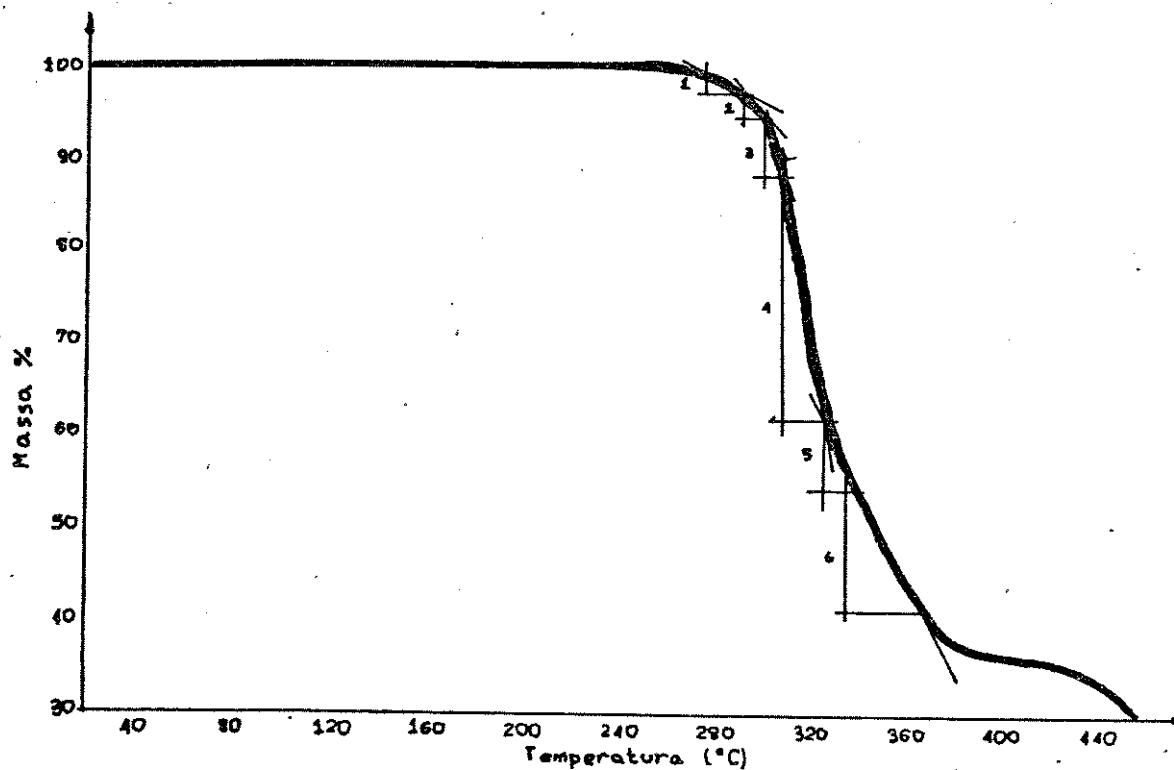


Fig.2.8.- Termograma para a pirólise parcial do PVC.

2.8.- Cinética Degradativa do PVC.

A amostra de PVC foi degradada na forma de filme o qual se obteve por evaporação do solvente a 80 °C, seguida de vácuo por 40 minutos, à mesma temperatura. Este foi o melhor tratamento obtido para a remoção do THF. Numa degradação termo-oxidativa o THF residual pode formar produtos, tais como Butirolactama por exemplo, apresentando bandas no espectro de Infravermelho nas regiões da carbonila (1770 e 1725 cm^{-1}). Estas absorções superpoem-se à banda em estudo levando a resultados errôneos (62).

A remoção do THF residual (absorção em 278 nm) nos filmes de PVC foi acompanhada por espectroscopia UV. A Figura 2.8, apresenta um espectro UV para a obtenção de filmes por dois diferentes métodos estudados. Onde a) é o espectro UV de filme obtido por evaporação do solvente à temperatura ambiente seguido de vácuo a 80°C e, b) é o espectro UV de filme de PVC obtido por evaporação do solvente a 80°C seguido de vácuo à mesma temperatura. A concentração da solução utilizada para a obtenção de filmes foi de 13,0 gramas de PVC/l de THF, 3 ml desta solução foram depositadas em placas de vidro de 50 x 50 mm a 80°C, obtendo-se filmes com espessura de $14 \pm 1 \mu\text{m}$.

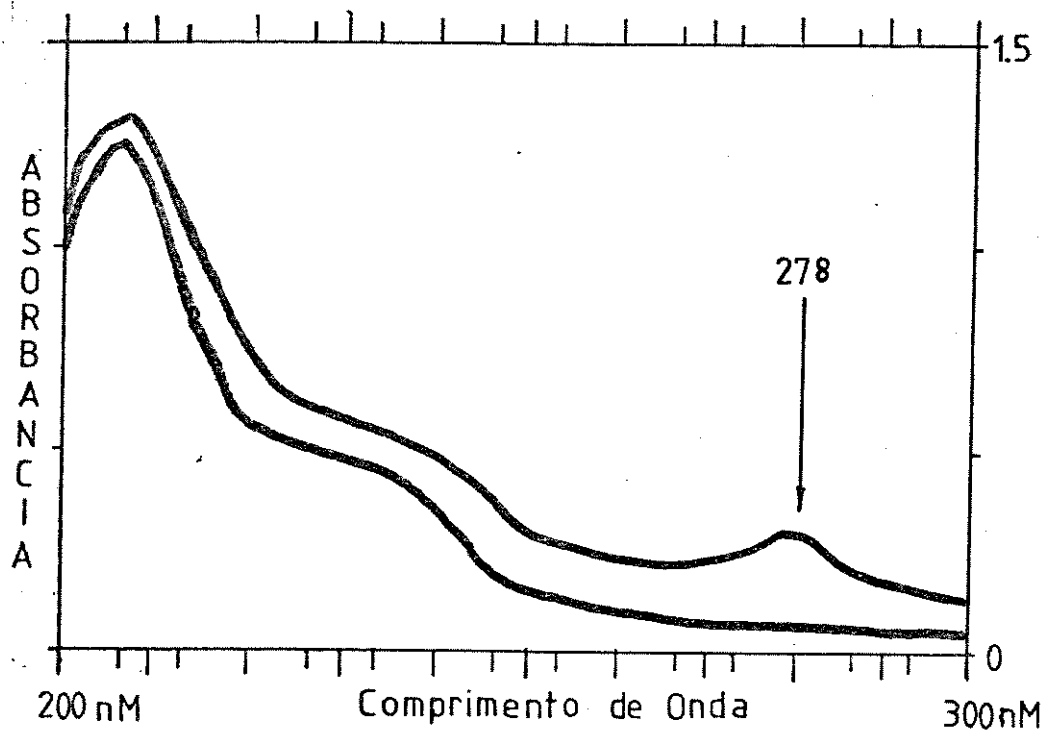


Figura 2.8.- Espectros UV de filmes de PVC.

A Figura 2.9, apresenta o dispositivo e montagem do filme para o estudo da degradação térmica do PVC na presença de ar. O volume de ar nas análises foi de aproximadamente 2 cm^3 .

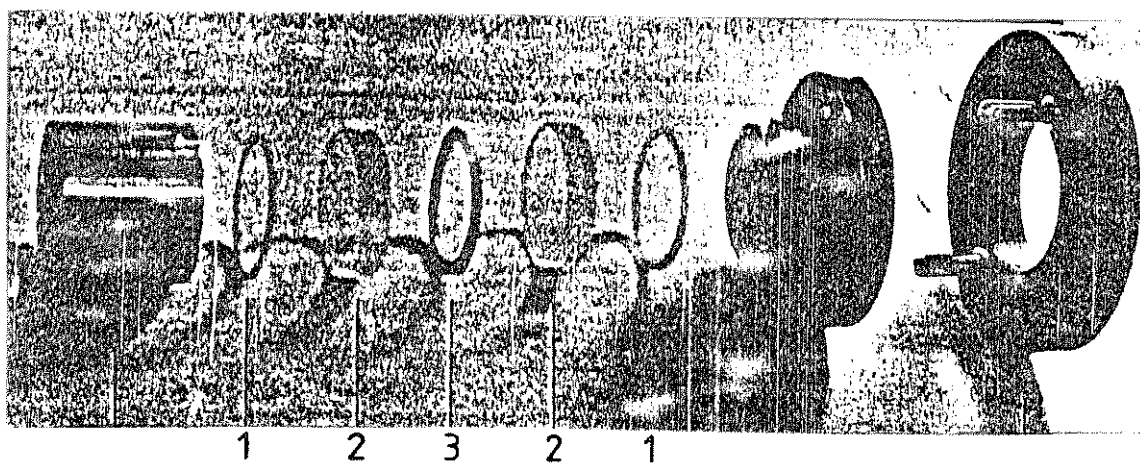


Fig. 2.9.- Sistema para o estudo "in situ" da Degradação Térmica do PVC em ar.

onde os números indicam;

- 1) Seladores "O'ring" de Teflon
- 2) Janelas de KBr com 13 mm de diametro
- 3) Espaçador metálico de 20 m de espessura utilizado em todas as análises

A amostra fica entre duas janelas de KBr separadas por um espaçador metálico de espessura maior que o filme. Os seladores "O'ring" de Teflon são utilizados para dar um fechamento seguro sem causar prejuizo nas janelas de KBr. Todo este sistema é instalado no compartimento da amostra do espectrofotômetro. A Figura 2.10, apresenta uma sequência de espectro típica para a degradação termo-oxidativa do PVC com Mw 92.000 obtido por emulsão durante 10 horas a 180 °C.

Na Figura 2.10:

- a) Indica o espectro inicial do filme de PVC.
- b) Espectro do filme de PVC após 5 horas de degradação a $180 \pm 5^\circ\text{C}$.
- c) Espectro do filme de PVC após 10 horas de degradação a $180 \pm 5^\circ\text{C}$.

Podemos perceber que novas bandas, correspondentes à formação de novos grupos aparecem no espectro IV. Por sua vez, bandas características vão sumindo, o que indica a formação de produtos volatéis.

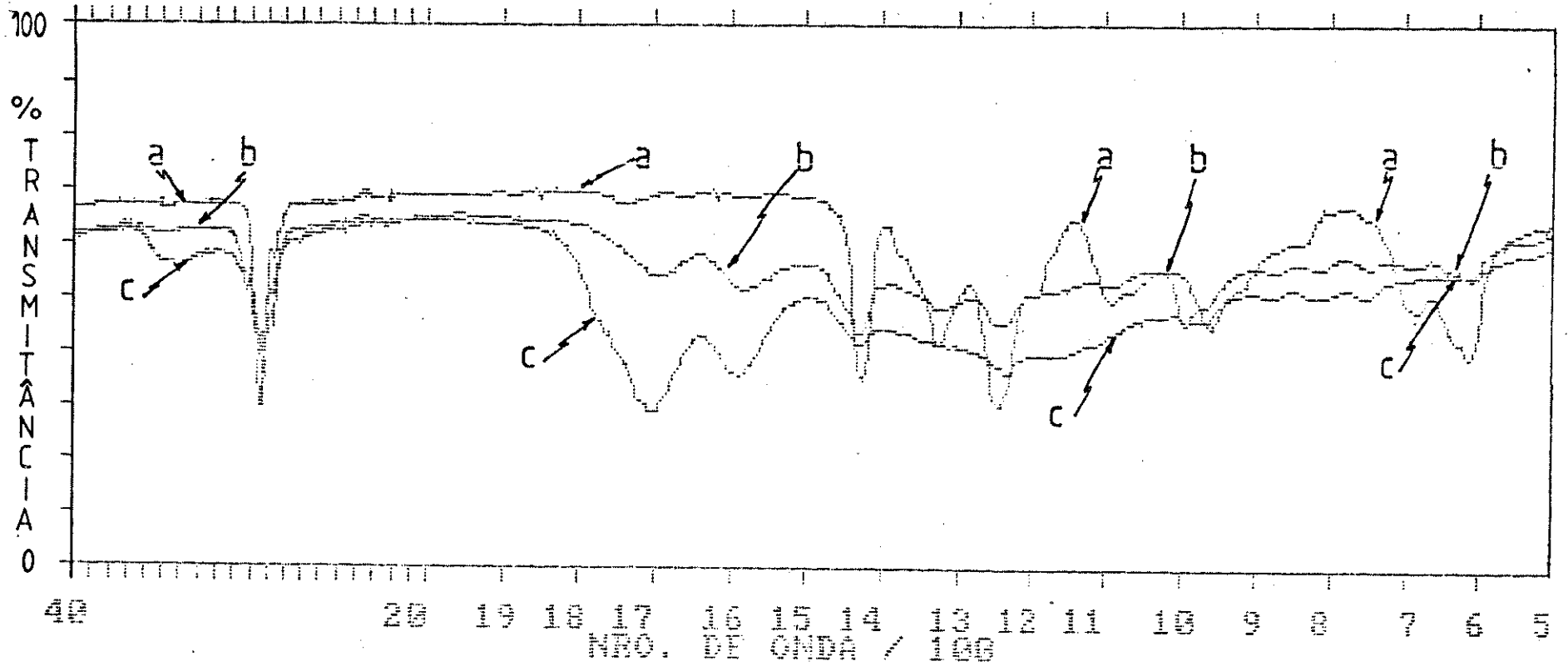


FIG. 2.10.- Espectro IV para PVC degradado a 180°C, na presença de ar.
Explicação, ler texto.

Para medir as Absorbâncias, após a escolha de linhas bases convenientes em cada região do espectro, foi utilizada a relação de Lambert-Beer, que é dada por:

$$A = \log (I_0/I) = E \times C \times L \quad \text{Equação 22}$$

onde :

- A é a Absorbância
- I_0 é a Intensidade da radiação Infravermelha incidente (ou a intensidade da Radiação que passa através da cela de referência).
- I é a Radiação Infravermelha Transmitida através da amostra
- E, C e L foram definidos na página 58 do Capítulo 2.

Devido aos erros produzidos pela superposição de absorções vizinhas, uma linha base (DE) deve ser definida, determinando I_0 como a Intensidade Transmitida, ver Figura 2.11.

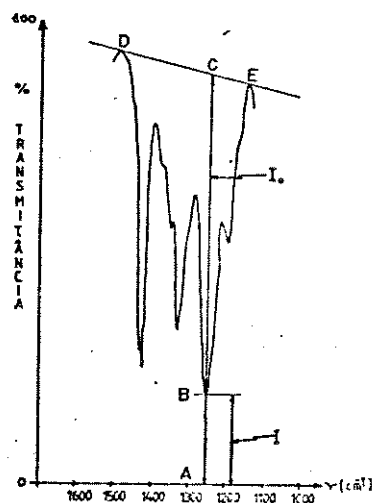


FIGURA 2.11.- Cálculo da Absorbância a partir de linha Base.

Dessa maneira a absorbância podem ser obtida pela relação;

$$A = \log I_0/I = AC/AB \quad \text{Equação 22}$$

Para cada espécie produzida na degradação Termo-oxidativa foi medida a Variação da Absorbância em função do Tempo. Ver Figuras 2.12, 2.13 e 2.14. Os gráficos correspondem ao PVC obtido por suspensão e Mw 120.000. As bandas analisadas correspondem ao explicado na Tabela 1.3 da página 38 do Capítulo I.

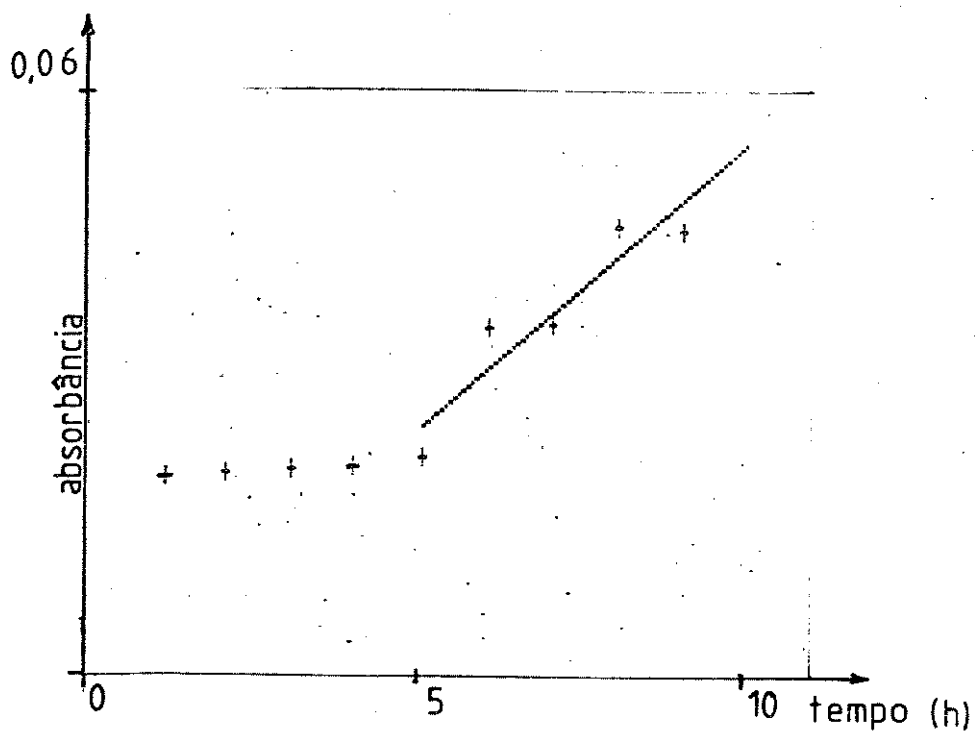


Fig. 2.12.- Gráfico para a formação de grupos OH em função do Tempo a um $\nu = 3400 \text{ cm}^{-1}$.

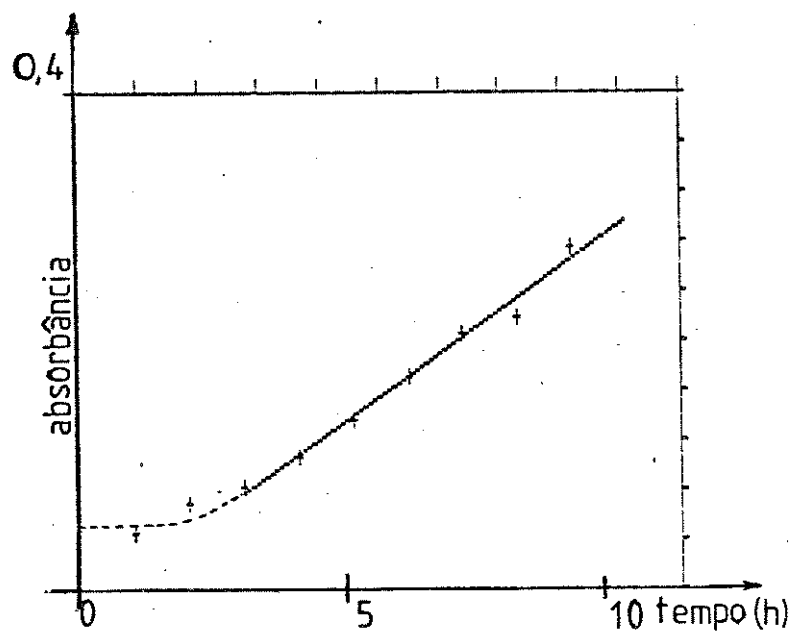


Fig.2.13.- Gráfico da formação de grupos Carbonílicos em função do Tempo a um $\nu = 1720 \text{ cm}^{-1}$.

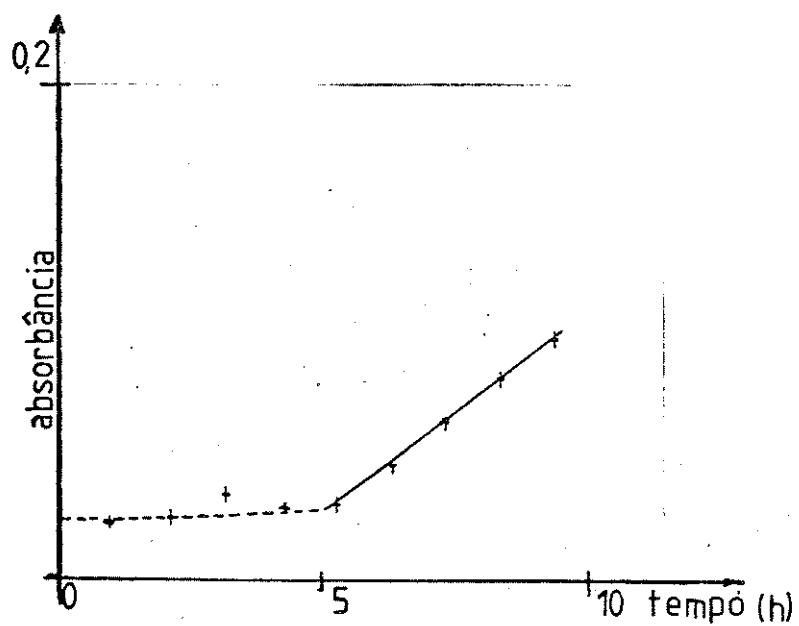


Fig. 2.14.- Gráfico da formação de Duplas ligações em função do Tempo $\nu = 1600 \text{ cm}^{-1}$.

Como dado comparativo para as diferentes amostras analisadas foi utilizada a inclinação das curvas obtendo-se uma grandeza que representa a Variação das Absorbâncias em função do Tempo. Sendo uma medida da velocidade na formação dos diferentes grupos.

A inclinação das curvas foi obtida a partir do tempo em que a velocidade do Aumento da Absorções é constante. Isto, devido ao fato que a formação dos novos grupos passa por um Período de Indução (P.I.). A Tabela 2.5, apresenta a inclinação destas curvas para os diversos grupos em formação e correspondem aos gráficos da Figura 2.12, 2.13 e 2.14.

Grupo	f (Abs./h)
~OH	7.3×10^3
~CO	3.1×10^2
~C=C~	1.0×10^2

Tabela 2.5.- Velocidades na formação de grupos OH, CO e C=C na degradação termo-oxidativa de PVC de Mw 120000.

CAPÍTULO III.

Resultados e Discussões.

3.1.- Desidrocloração.

As grandezas pelas quais se comparam os diferentes PVC foram definidas nas páginas 24 e 25 do Capítulo I. A Figura 3.1, apresenta o Período de Indução (P.I.) em função da Massa Molecular Massa-média.

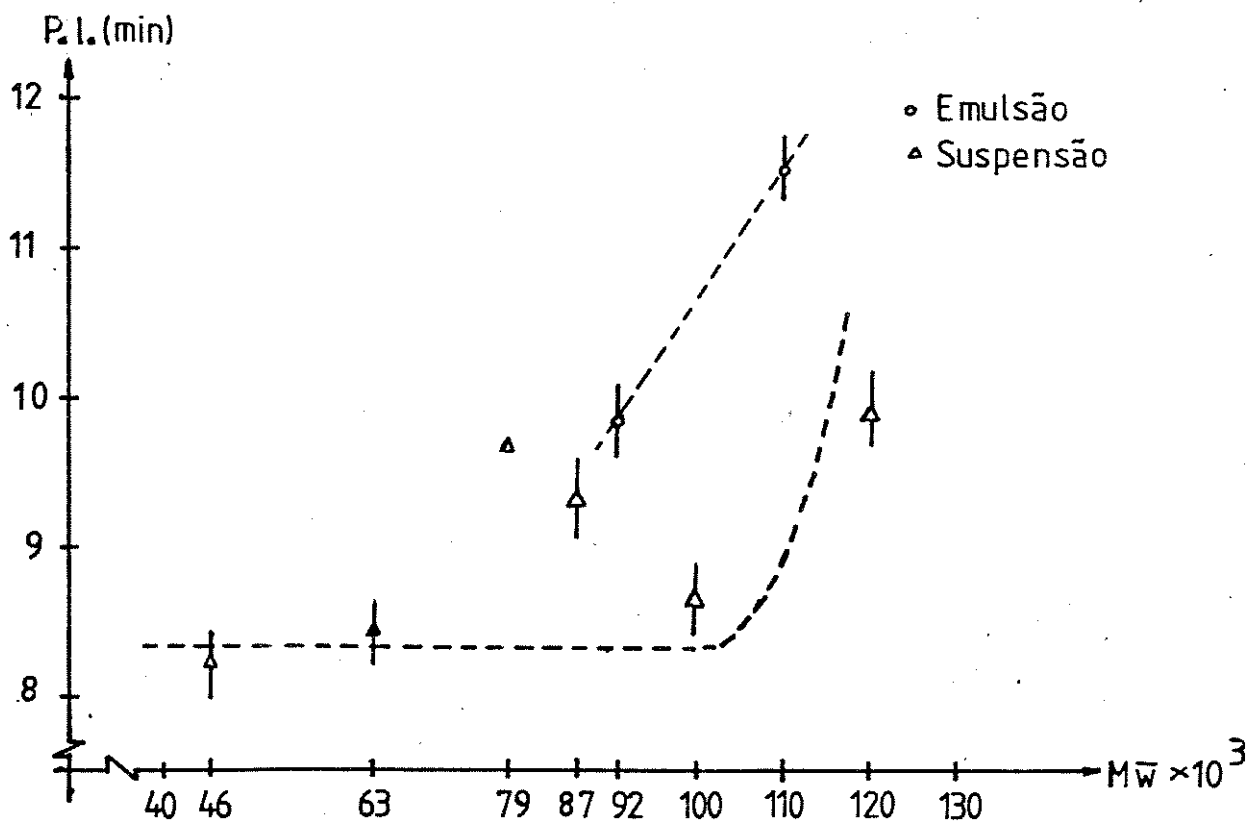


Figura 3.1.- Período de indução em função da Massa Molecular.

Podemos visualizar que os PVC obtidos por emulsão apresentam P.I. maiores que os PVC obtidos por suspensão. Isto indicaria uma certa estabilidade térmica dos PVC obtidos por emulsão frente aos PVC obtidos por suspensão, já que esta grandeza estaria representando uma certa estabilidade ao processo degradativo, mas nenhuma conclusão definitiva pode ser tirada sem antes analisar-se outras grandezas.

Nos PVC obtidos por emulsão temos P.I. maiores na medida em que aumenta a massa molecular. Esta tendência não é conclusiva devido às poucas amostras de diferentes massas moleculares que foram analisadas. No caso dos PVC obtidos por suspensão o P.I. aumenta com o aumento da massa molecular, mas os PVC com massa molecular 79.000 e 87.000 fogem de uma certa tendência apresentando ainda P.I. maiores. Uma possível causa desta estabilidade pode ser a distribuição de massas moleculares que, neste caso, teria que ser mais estreita. Contudo uma certa relação existe entre o P.I. e a Massa Molecular. A Figura 3.2, apresenta a Porcentagem de HCl evoluído em função da Massa Molecular.

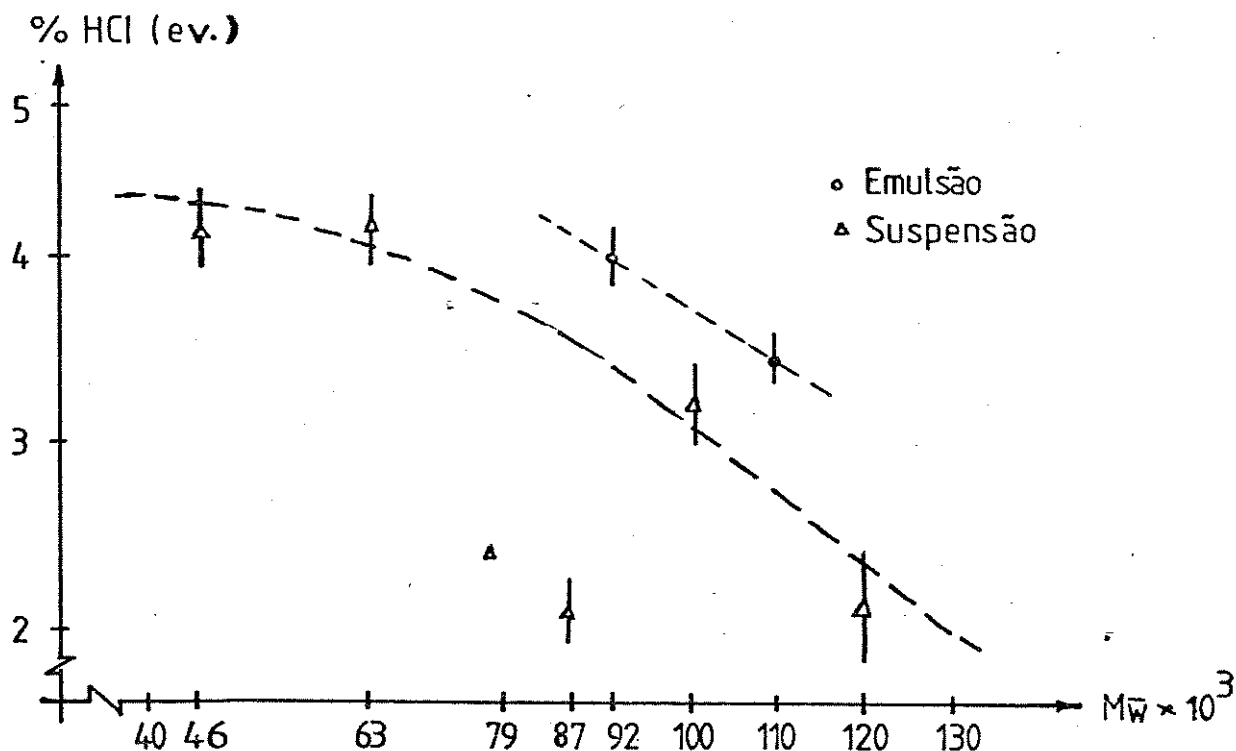


Figura 3.2.- Porcentagem de HCl em função da Massa Molecular.

Da Figura 3.2, podemos dizer que a porcentagem de HCl evoluído, depois de 20 min. de degradação a 180 °C, é maior nos PVC obtidos por emulsão que nos PVC obtidos por suspensão. Isto indica que uma vez iniciada a degradação, a evolução de HCl é maior nos PVC obtidos por emulsão. Na medida que aumenta a massa molecular, menos HCl evolui das amostras analisadas. No caso dos PVC obtidos por suspensão uma certa tendência pode-se visualizar, onde na medida que aumenta a massa molecular menos HCl evolui. Os PVC com Massas Moleculares 79.000 e 87.000 apresentam um índice menor de HCl evoluído seguindo a tendência apresentada na Figura 3.1 na qual estes PVC fogem de uma certa linearidade. A Figura 3.3, apresenta a razão de deshidrocloração em função da Massa Molecular.

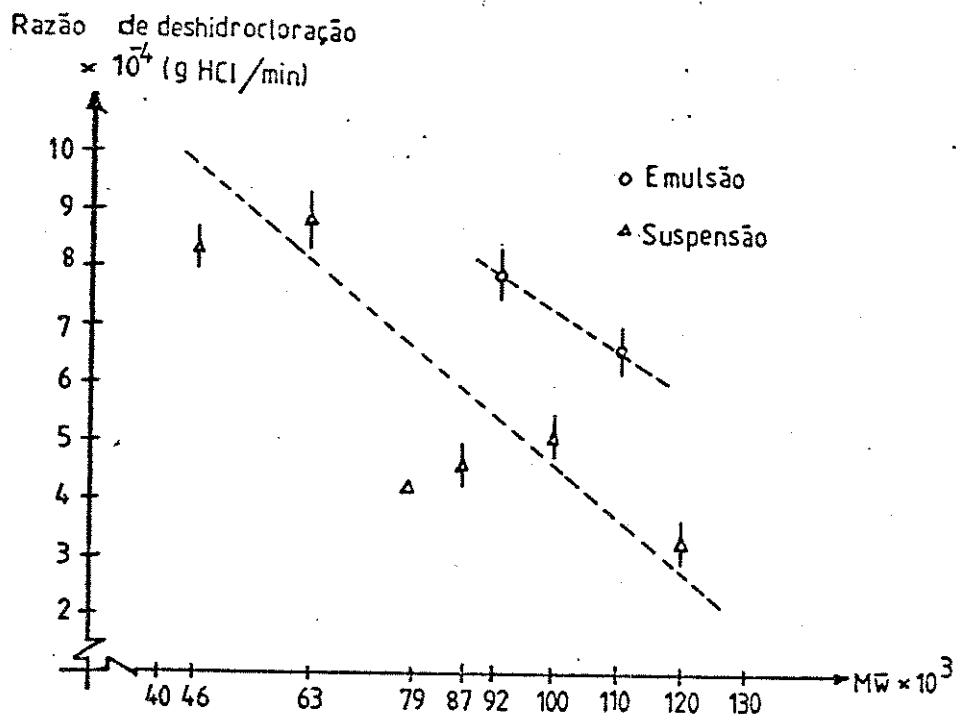


Figura 3.3.- Razão de deshidrocloração em função da Massa Molecular.

Da Figura 3.3 podemos deduzir que na medida que aumenta a Massa Molecular há uma tendência para diminuir a Razão de deshidrocloração. Mas os PVC obtidos por emulsão possuem uma razão maior de deshidrocloração que os PVC obtidos por suspensão. Também os PVC com Massas Moleculares 79.000 e 87.000 obtidos por suspensão apresentam uma tendência menor na razão de deshidrocloração indicando uma estabilidade térmica maior.

Em função das grandezas analisadas podemos deduzir que os PVC obtidos por emulsão apresentam uma menor estabilidade térmica comparada aos PVC obtidos por suspensão. Desta maneira o processo de obtenção do PVC têm uma certa influência no processo degradativo. O maior P.I. apresentado pelos PVC obtidos por emulsão representa uma cinética degradativa complexa e que pode estar influenciada pela estrutura e forma do grão. Pode-se pen-

sar que a produção de HCl num processo degradativo pode ser representada por Etapas, isto devido ao fato que P.I. grandes teriam que apresentar Razão de deshidrocloração e porcentagem de HCl evoluído menores. Isto não acontece para os PVC obtidos por emulsão. Assim, nas etapas iniciais do processo degradativo as moléculas de HCl produzidas pela degradação difundem pouco na massa polimérica atuando como catalisador do processo degradativo, ver página 19 do Capítulo I, efeito que pode-se apreciar pelos valores de porcentagem e razão de deshidrocloração, os quais são maiores que os apresentados nos PVC obtidos por suspensão.

Em geral, se têm uma certa relação entre estabilidade térmica e Massa Molecular, sendo maior na medida que aumenta a Massa Molecular. Mas a distribuição de Massas Moleculares pode ser um bom parâmetro para analisar certas tendências, já que a polidispersividade depende do comprimento de cadeia e em comprimentos de cadeias curtos temos mais grupos extremos que podem ser lábeis ao processo degradativo. Este efeito pode influenciar o processo degradativo nos PVC obtidos por suspensão com Massas Moleculares 79.000 e 87.000.

A diferença básica entre os PVC obtidos pelos diferentes métodos é o seu grão (forma e estrutura), ver Figura 1.4 da página 8, onde por exemplo um grão redondo e compacto, como o obtido nos PVC de emulsão, implica uma maior densidade aparente, ou seja, a distribuição de tamanhos permite a máxima aproximação dos grãos, ou seja, o mínimo volume. Onde os espaços que

formam os grãos esféricos maiores devem encher-se com pó de grão fino.

No caso dos PVC obtidos por suspensão teríamos uma baixa densidade aparente devido ao aglomerado de matéria constituída por partículas porosas e irregulares.

3.2.- Mudanças Estruturais.

De acordo com o explicado no Capítulo I, Item 1.7, o processo degradativo provoca mudanças estruturais, onde a formação de duplas conjugadas é o principal efeito do processo degradativo. A Tabela 3.1, apresenta a concentração de polienos, após 20 min. de degradação a 180°C, e a concentração das soluções de PVC degradados utilizadas para o cálculo.

Mw	C sol. g PVC degr./15 ml THF	C polienos (M)
Emulsão		
92.000	$0,20802 \pm 1,0 \times 10^{-3}$	$56,3 \pm 1,5$
110.000	$0,19978 \pm 6,7 \times 10^{-4}$	$62,2 \pm 2,1$
Suspensão		
46.000	$0,20119 \pm 4,2 \times 10^{-4}$	$77,1 \pm 3,0$
63.000	$0,19955 \pm 4,1 \times 10^{-3}$	$74,0 \pm 2,0$
79.000	$0,21000 \pm 2,4 \times 10^{-2}$	$45,7 \pm 3,0$
87.000	$0,20232 \pm 2,0 \times 10^{-3}$	$42,8 \pm 2,0$
100.000	$0,20300 \pm 2,2 \times 10^{-2}$	$48,8 \pm 4,0$
120.000	$0,20200 \pm 1,0 \times 10^{-2}$	$34,6 \pm 4,0$

Tabela 3.1.- Concentração de polienos para os diferentes PVC em estudo.

A Figura 3.4, apresenta graficamente os dados da Tabela 3.1. Neste gráfico não se apresenta as variações das medidas representando só os valores médios.

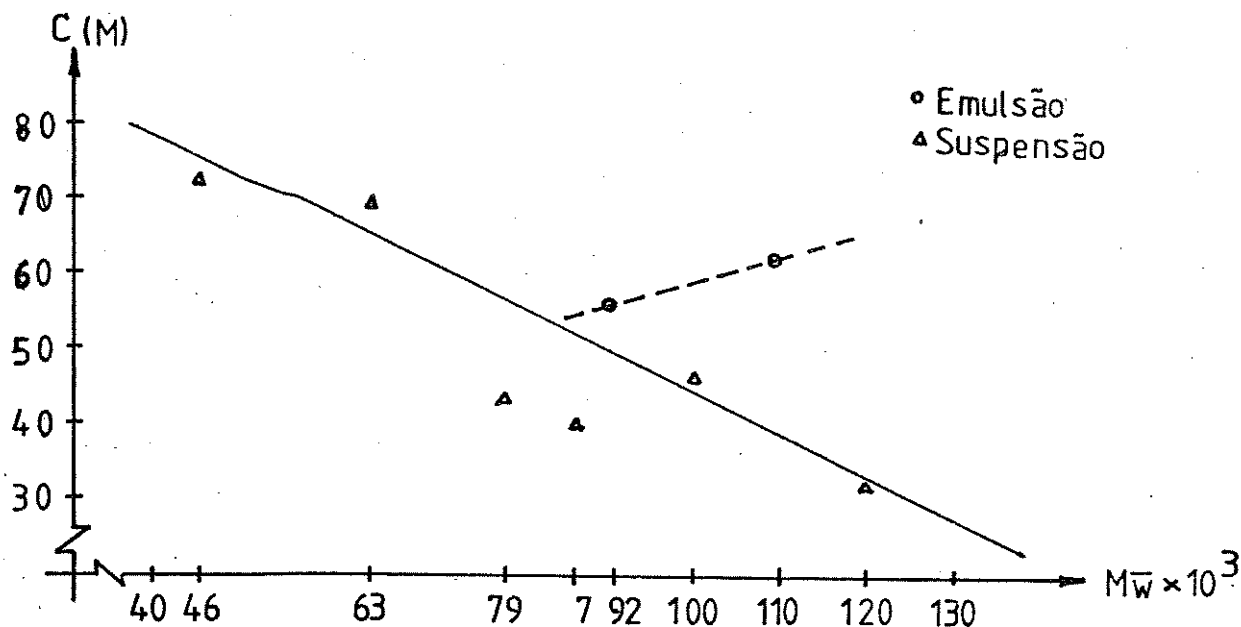


Figura 3.4.- Gráfico dos dados da Tabela 3.1.

Podemos visualizar que nos PVC obtidos por emulsão, quanto maior a massa molecular maior a concentração total de polienos, o qual representaria uma maior degradação por parte dos PVC de maior massa molecular. No entanto, os resultados do Item 3.1, diferem desta análise devido que, para maior massa molecular temos menor deshidrocloração. Portanto, podemos supor que alguma reação secundária esteja ocorrendo, onde os sítios de formação e propagação de polienos estão sendo consumidos. Os polienos podem estar sendo consumidos por reações intermoleculares,

entre elas reticulação. Este tipo de reação é a única que pode explicar a baixa concentração de políenos encontrada no PVC de menor Massa Molecular.

No caso dos PVC obtidos por suspensão podemos visualizar, que para a maior massa molecular temos menor concentração de políenos. O que estaria em concordância com os dados do processo de deshidrocloração analisados no Item 3.1. Os PVC de suspensão com massa molecular 79.000 e 87.000 fogem de uma certa tendência geral concordando com os dados de deshidrocloração, onde o processo degradativo provoca menos mudanças estruturais.

A Figura 3.5, apresenta a distribuição das seqüências de políenos nos PVC obtidos por emulsão.

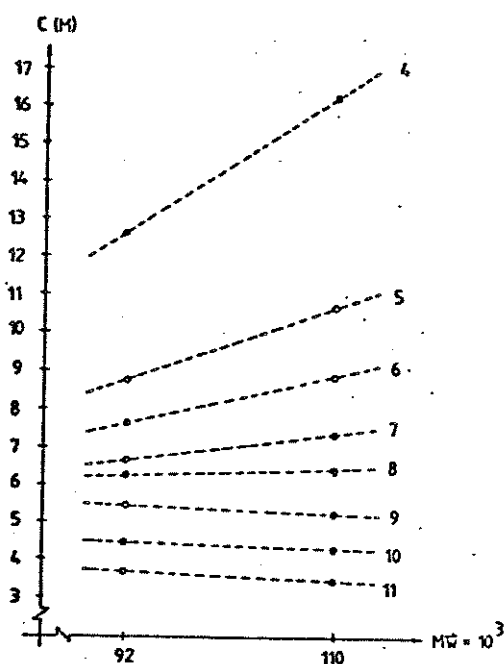


Figura 3.5.- Variação na concentração de políenos para PVC obtidos por emulsão.

Da Figura 3.5, podemos ver que a concentração de polienos até uma sequência de 8 carbonos é maior no PVC de maior Massa Molecular. Para sequências de polienos maiores que 8 a concentração é praticamente constante nos dois PVC de emulsão. De acordo com o discutido anteriormente com referência à Tabela 3.1, podemos pensar que nas reações secundárias estão sendo consumidas as sequências de polienos com $n < 8$, causando a menor concentração destes polienos nos PVC.

Analizando a Figura 3.2 e 3.5, para os PVC obtidos por emulsão, observamos que para uma porcentagem de 4,0% de deshidrocloração estão ocorrendo reações secundárias que consomem as sequências de polienos formados.

A Figura 3.6, apresenta a distribuição das sequências de polienos para os PVC obtidos por suspensão.

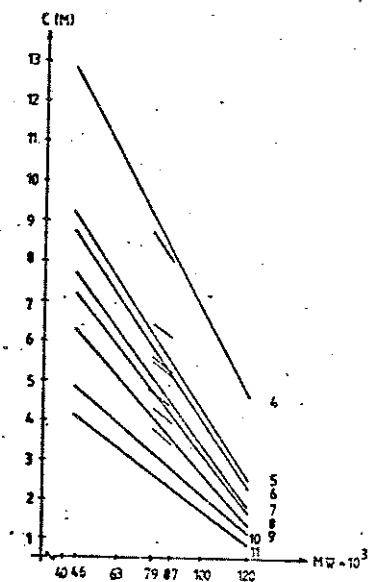


Figura 3.6.- Variação na concentração de polienos para PVC obtidos por suspensão.

A medida que aumenta a massa molecular temos que a concentração das diferentes sequências de políenos vai diminuindo, concordando com os resultados da Figura 3.4, e indicando que não acontecem reações secundárias nestes PVC. Os PVC com massas moleculares 79.000 e 87.000 fogem de uma certa tendência segundo o discutido na Tabela 3.1.

Analizando a Figura 3.2 e 3.6 para os PVC de suspensão, observamos que para uma porcentagem de 4% de deshidrocloração não há indicação de nenhuma reação secundária.

3.3.- Modificação na Massa Molecular.

Os efeitos do processo degradativo teriam que refletir alguma mudança na Massa Molecular, segundo o explicado no Item 1.7 do Capítulo I. A Tabela 3.2, apresenta as viscosidades intrínsecas de PVC não-degradado e degradado.

Massa Molecular Mw	$[\eta]$ não-degradado	$[\eta]$, degradado	$\Delta[\eta]$
Emulsão			
92.000	0,97	0,78	0,19
110.000	1,13	0,72	0,41
Suspensão			
46.000	0,57	0,46	0,11
63.000	0,73	0,79	-0,06
79.000	0,86	0,73	0,13
87.000	0,93	0,76	0,17
100.000	1,04	1,05	-0,01
120.000	1,17	1,18	-0,01

Tabela 3.2.- Viscosidade Intrínseca para PVC não-degradados e degradados.

Dos valores de $\Delta[\eta]$ podemos deduzir que os efeitos do processo degradativo influenciam a Massa Molecular. Tendo uma maior variação da viscosidade intrínseca nos PVC obtidos por emulsão (refletindo a maior degradação provocada nestes PVC) que nos PVC obtidos por suspensão.

Nos PVC obtidos por suspensão a variação na viscosidade intrínseca é menos pronunciada na medida que aumenta a Massa Molecular, deduzindo-se que os efeitos do processo degradativo são menores nos PVC de maior Massa Molecular.

De acordo à relação $[\eta] = K \times M^a$ a viscosidade intrínseca aumenta com o aumento da massa molecular. Analisando os dados da viscosidade intrínseca para os PVC degradados obtidos por emulsão, podemos deduzir que o PVC com massa molecular 92.000 aumenta a viscosidade intrínseca com respeito ao PVC de Massa Molecular 110.000, significando um aumento na massa molecular após da degradação. O único fenômeno que pode explicar este aumento na massa molecular é a reticulação, explicando também a baixa concentração de polienos com $n < 8$ encontrada na análises das sequências de polienos do Item 3.2. Assim, podemos concluir que a uma porcentagem de 4% de evolução de HCl têm início reações secundárias, neste caso específico, reticulação.

Nos PVC obtidos por suspensão os dados são mais complexos de analisar, mas os efeitos do processo degradativo são menores na medida que a massa molecular aumenta.

Em geral, a $[\eta]$ dos PVC degradados diminui com relação aos PVC não-degradados o que estaria indicando, de acordo com a relação $[\eta] = K \times M^a$, que ocorrem cisão de cadeias no polímero. Outros tipos de análises teriam que ser feitos para concluir o tipo de reação secundária que ocorrem durante a degradação nos PVC, e a "Gel Permeation Chromatography" (GPC) seria uma boa ferramenta para visualizar melhor a polidispersividade das amostras antes e após a degradação. Dessa maneira, se poderia, verificar o tipo de efeito do processo degradativo na distribuição de massas moleculares. Contudo, podemos concluir

que as medidas viscosimétricas do PVC degradado não refletem em forma direta os efeitos do processo degradativo.

3.4.- Análises Termogravimétricas.

A perda de massa através do Tempo (Taxa de degradação), a uma Taxa de Aquecimento constante, é uma grandeza que pode representar a estabilidade térmica das diferentes amostras analisadas e foi obtida segundo o explicado na página 60-61 do Capítulo II. A Tabela 3.3, apresenta a Taxa de degradação para as diferentes amostras analisadas.

Serie *	Massa Molecular ¹	Taxa de Degradação (mg/min)
Emulsão		
168	92.000	0,37 ± 0,04
174	110.000	0,30 ± 0,04
Suspensão		
250	46.000	0,47 ± 0,04
258	63.000	0,35 ± 0,07
264	79.000	0,49 ± 0,04
266	87.000	0,38 ± 0,04
271	100.000	0,46 ± 0,04
275	120.000	0,37 ± 0,04

Tabela 3.3.- Taxa de degradação para PVC obtido por suspensão e emulsão.

* Classificação dada pelo fornecedor das amostras.

¹ Dado obtido da Tabela 2.1, e calculado segundo o explicado nela.

Da Tabela 3.3, podemos dizer que não existe relação entre Massa Molecular e Taxa de Degradação no conjunto total das amostras analisadas, ou seja, não existe diferença significativa entre os diferentes valores médios obtidos. Cálculo feito para a Análise das Médias (Test T) oferecem uma variação entre

as medidas de 2% a qual é pouco significativa. Mas se consideramos a análise das médias para as séries de PVC (por Ex; 50-58, 64-66, 71-77) a diferença é significativa, da ordem de 91%, oferecendo uma diferença real entre os PVC de cada série.

Deduzimos que existe uma certa relação entre degradação térmica e massa molecular, na qual o PVC de menor Massa Molecular apresenta a maior Taxa de Degradação refletindo menos estabilidade térmica.

3.5.- Cinética Degradativa.

A análise dos dados esta baseada no explicado no Item 2.8, do Capítulo 2, e representa as bandas que aparecem no Espectro IV durante o processo termo-oxidativo. A Tabela 3.4, apresenta os dados obtidos para os diferentes PVC analisados.

Mw	$\% = \text{OH}$	$\% = \text{CO}$	$\% = \text{CC}$
Emulsão			
92000	$7.6 \times 10^4 \pm 17\%$	$8.9 \times 10^3 \pm 13\%$	$2.6 \times 10^3 \pm 18\%$
110000	$2.2 \times 10^3 \pm 16\%$	$1.8 \times 10^2 \pm 15\%$	$1.2 \times 10^2 \pm 7\%$
Suspensão			
46000	$1.0 \times 10^3 \pm 17\%$	$1.3 \times 10^2 \pm 18\%$	$5.3 \times 10^3 \pm 13\%$
63000	$1.3 \times 10^2 \pm 11\%$	$2.3 \times 10^2 \pm 13\%$	$7.4 \times 10^3 \pm 15\%$
79000	$2.5 \times 10^3 \pm 11\%$	$2.0 \times 10^2 \pm 5\%$	$5.0 \times 10^3 \pm 20\%$
87000	$5.0 \times 10^3 \pm 18\%$	$2.6 \times 10^2 \pm 7\%$	$3.0 \times 10^3 \pm 15\%$
100000	$4.0 \times 10^3 \pm 13\%$	$2.0 \times 10^2 \pm 8\%$	$2.0 \times 10^2 \pm 7\%$
120000	$5.8 \times 10^3 \pm 21\%$	$3.0 \times 10^2 \pm 5\%$	$2.4 \times 10^2 \pm 18\%$

Tabela 3.4.- Velocidades de formação de compostos nos PVC degradados Térmicamente na presença de ar.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 3.4, podemos dizer que o processo de degradação Termo-oxidativa é um fenômeno heterogêneo em que grupos Carbonílicos e Insaturados formam-se.

Em geral, a velocidade de formação de bandas é maior nos PVC obtidos por suspensão que nos PVC obtidos por emulsão.

Uma possível explicação para este fato é que nos PVC obtidos por Emulsão a difusão do oxigênio no polímero é menor, e os pontos de formação de radicais livres são consumidos em reações intermoleculares. Em que ligações simples são formadas.

Ao contrário, os PVC obtidos por suspensão apresentam maior velocidade na formação de produtos carbonílicos o que estaria indicando, uma maior difusão de oxigênio no polímero.

Mas os PVC obtidos por emulsão apresentam uma estabilidade térmica menor. Isto pode ser visto analisando os espectros IV para os PVC com Mw 110.000 e 120.000 obtidos por emulsão e suspensão respectivamente, ver Figuras 3.7 e 3.8.

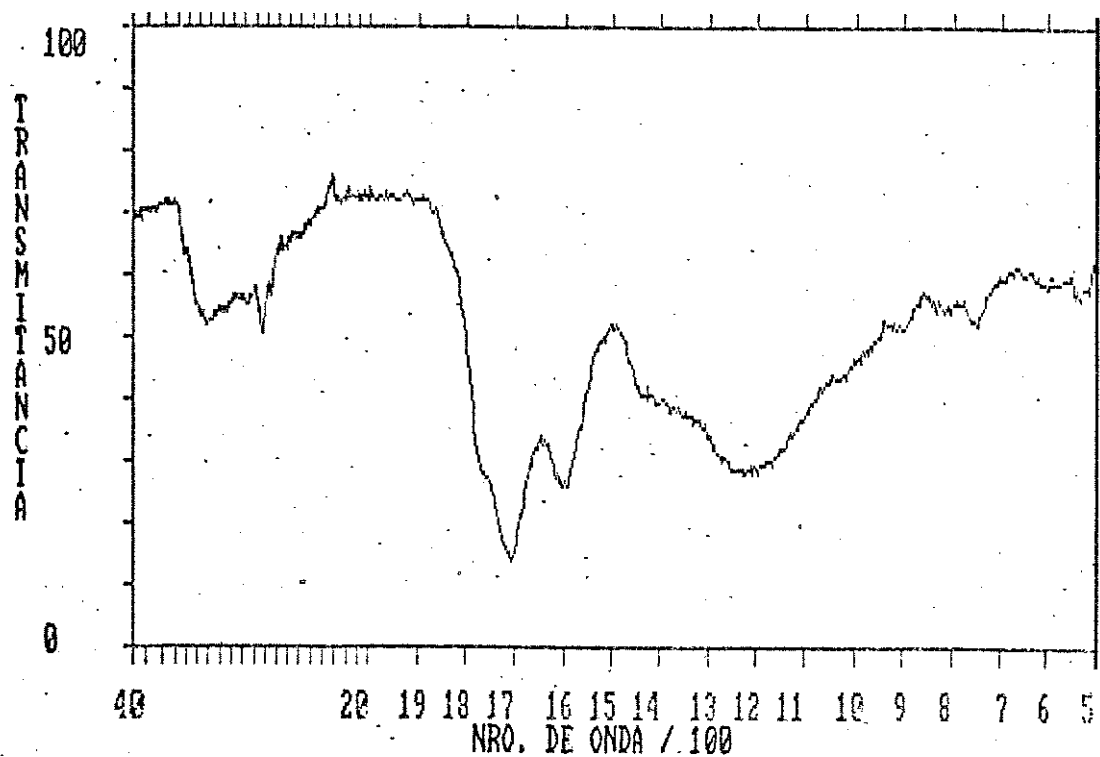


Figura 3.7.- Espectro IV para PVC degradado obtido por emulsão e MW 110.000. Tempo de degradação 10 horas.

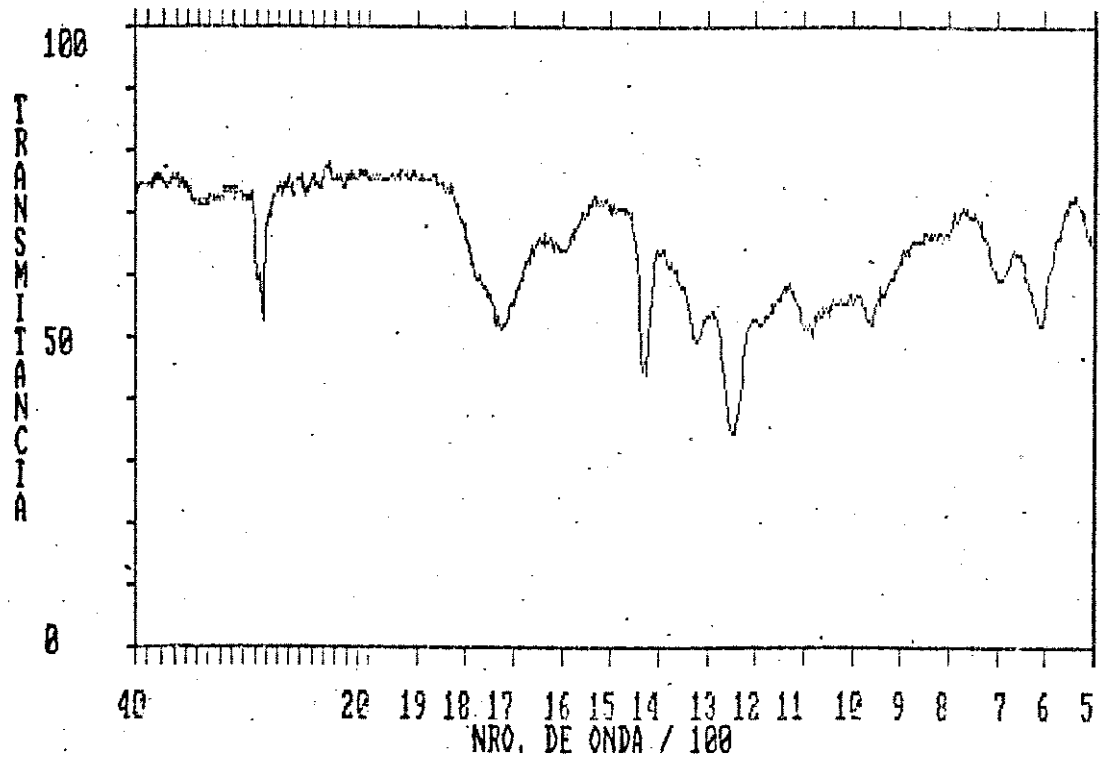


Figura 3.8.- Espectro IV para PVC degradado obtido por suspensão e Mw 120.000. Tempo de degradação 10 horas.

Os espectros correspondem ao mesmo tempo de degradação e indicam que os efeitos do processo degradativo são maiores nos PVC obtidos por emulsão onde as absorções características diminuem de forma mais acentuada. Assim, a tendência dos PVC obtidos por emulsão é a mesma que a visualizada na degradação térmica não-oxidativa. Isto indica que os PVC obtidos por emulsão são termicamente menos estáveis que os obtidos por suspensão.

Na medida que aumenta a massa molecular nas séries de PVC a velocidade na formação de produtos também aumenta. Indicando que os vários pontos de formação de radicais livres são consumidos por reações com oxigênio. Assim, no polímero de maior massa molecular (maior comprimento de cadeia) a quantidade de sítios de formação de radicais livres é maior, portanto, a velocidade na formação de produtos é maior, tendo presente a difusão de oxigênio.

CAPÍTULO IV.- CONCLUSÃO FINAL.

O método de obtenção do polímero influencia fortemente o processo degradativo. A diferença básica entre os dois PVC estudados é a forma do grão, por tanto, esta característica influencia o processo degradativo. Os PVC obtidos por emulsão apresentam uma menor estabilidade térmica que os PVC obtidos por suspensão.

O PVC obtido por emulsão e Mw 92000 apresentou reações secundárias (reticulação) a uma porcentagem de deshidrocloração de 4.0%. Uma maior quantificação dessas reações secundárias seria possível se métodos mais precisos fossem utilizados para conhecer as mudanças na distribuição de massas moleculares antes e após do processo degradativo.

A massa molecular do PVC influencia o processo degradativo, onde a menor massa molecular implica em uma maior degradação. Isto indica que os PVC s de menor massa molecular apresentam maior número de grupos terminais lábeis (defeitos estruturais), devido a que, para controlar o comprimento da cadeia é preciso aumentar as reações de terminação para deter o crescimento da macromolécula.

CAPÍTULO V.- BIBLIOGRAFÍA.

- 1.- Plastificantes - En la industria de los Plásticos. Chemische Werke Huls AG, RFA, Publicação interna, 1970.
- 2.- Plásticos Hoechst-Hostalit. RFA, Publicação interna, 1972.
- 3.- Odian, G., "Principles of Polimerization", McGraw Hill Book Co., New York, 1970. pag 203-230.
- 4.- Liu, N-I., Tong, S.N. e Koening, J.L., J. Appl. Polym. Sci., 25, 2205 (1980).
- 5.- Merz, E.H., Claver, G.C. e Baer, M., J. Polym. Sci., 22, 325 (1956).
- 6.- Titow, W. V., "PVC Technology", Elsevier Applied Science Publishers. London, 1984. pag. 38-39.
- 7.- Referência 6, pag. 40.
- 8.- Billmeyer F.W. Jr., "Textbook of Polymer Science", Willey-Interscience, New York, 1972, pag. 358-359.
- 9.- Referência 3. Pág. 270.
- 10.- Allsopp, M.W., Pure & Appl. Chem., 53, 445 (1981).
- 11.- Abdel-Alim, A.H. e Hamilec, A.E., J. Appl. Polym. Sci., 16, 783 (1971).
- 12.- Russo, S. e Stannet, V., Makromol. Chem. 47, 143 (1971).
- 13.- Hjertberg, T. e Sorvik, E.M., em: "Degradation and Stabilization of PVC". E.D. Owen, Ed., Elsevier Applied Science Publishers, London, 1984. Pág. 24-32.
- 14.- Caraculacu, A.A., Pure & Appl. Chem., 53, 385 (1981).
- 15.- Rabek, F.J., "Experiments Methods in Polymer Chemistry". John Willey & Sons, 1980. Pág. 57.
- 16.- Referência 6. Pág. 43-46.
- 17.- Fikentscher, H., Cellulosechemie, 13, 58 (1932).
- 18.- Ravey, M., Waterman, J.A., Shorr, L.M. e Kramer, M., J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 12, 2821 (1974).

- 19.- de Vries, A.J., Bonnebat, C. e Carrega, M., Pure Appl. Chem., 26, 209 (1971).
- 20.- Nagy, T.T., Kelen, T., Turcsányi, B. e Tudos, F., Polym. Bull., 2, 77 (1980).
- 21.- Geddes, W.C., Eur. Polym. J., 3, 747 (1967).
- 22.- Hjertgerb, T. e Sorvik, E.M., J. Appl. Polym. Sci., 22, 2415 (1978).
- 23.- Braun, D., Pure Appl. Chem., 26, 173 (1971).
- 24.- Gupta, V.P. e Pierre, L.E. St., J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 11, 1841 (1973).
- 25.- Van der Ven, S. e de Wit, W.F., Angew. Makromol. Chem., 8, 143 (1969).
- 26.- Morikawa, J., Chem. High Polymers (Japan), 25, 505 (1968).
- 27.- Asahima, M. e Onozuka, M., J. Polymer Sci. A2, 3505 (1964).
- 28.- Lattimer, R.P. e Kroenke, W.J., J. Appl. Polym. Sci., 25, 101 (1980).
- 29.- Matsusaka, K., J. Sci. Hiroshima University, Serie A, 48, 3 (1984).
- 30.- Schnabel, W., "Polymer Degradation, Principles and Practical Applications". Hanser International, Munchen, 1981.
- 31.- Skoog, D. e West, D., "Fundamentals of Analytical Chemistry", Edited by Holt, Rinehart and Winston, New York, 1979. Pág. 587-678.
- 32.- Daniels, V.D. e Rees, N.H., J. Poly. Sci., Polym. Chem. Ed., 12, 2115 (1974).
- 33.- Abbas, K., J. Macromol. Sci. Chem., A12, 3 (1978).
- 34.- Druessedow, D. e Gibbs, C.G., Nat. Bur. Stand. 525, 69 (1953).
- 35.- Barton, J. M., Lee, W.A. e Wright W.W., J. Thermal Anal., 13, 85 (1978).
- 36.- Vymazal, Z., Vymazalová, Z. e Stepek, J., Scientific Papers of The Prague Institute of Chemical Technology. S7/1982.

- 37.- Taubinger, R.P., Allsop, M.W., Van der Loo, H.J.M. e Mooij, J.J., *Polymer Testing*, 6, 337 (1986).
- 38.- Sorvik, E.M. e Abbas, B., *J. Appl., Polym. Sci.*, 17, 3577 (1973).
- 39.- Asahima, M., e Onozuka, M., *J. Macromol. Sci.*, C3, 235 (1969).
- 40.- Bengough, W.I., e Varma, I.K., *Eur. Polym. J.*, 2, 61 (1966).
- 41.- Baughman, R.H., *J. Polym. Sci.*, A2, 14, 2034 (1976).
- 42.- Braun, D. e Sonderhof, D., *Polym. Bull.*, 14, 39 (1985).
- 43.- Sondheimer, F., Ben- Efraim, D.A. e Wolovsky, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 1675 (1961).
- 44.- Ref. 15. Pág. 123-125.
- 45.- Tager, A., "Physical Chemistry of Polymer". Mir Publishers, Moscou, 1978. Pág. 456-457.
- 46.- Chang, E.P., e Saloveg, R., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 12, 2927 (1974).
- 47.- Suzuki, M., Tsuge, S. e Tsuchi, T., *J. Polym. Sci., Part. A1*, 10, 1051 (1972).
- 48.- Van, B.T., e Bartaille, P., *J. Polym. Sci. Part A1*, 10, 1097 (1972).
- 49.- Gupta, V.P. e St. Pierre, L.E., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 17, 797 (1979).
- 50.- Schneider, H.A., *Thermochim. Acta*, 83, 59 (1985).
- 51.- Madorsky, S.L., "Thermal Degradation of Organic Polymer", *Polym. Rev.* 7, Interscience, New York, 1964.
- 52.- Bonnas-Plaisance, C., Gressier, J.C. e Levesque, G., *Makromol. Chem., Rapid. Commun.*, 4, 387 (1983).
- 53.- Scott, G., Tahan, M. e Vyvoda, J., *J. Chem. Ind.*, 903 (1976).
- 54.- Haslam, J., Willis, H.A. e Squirrel, D.C.M., "Identification and Analysis of Plastics". Heyden & Son Ltd., London, 1981. Pág. 177.

- 55.- Referência 54. Pág. 118.
- 56.- Rigo, A., Palma, G. e Talamini, G., Makromol. Chem., 153, 219 (1972).
- 57.- Catálogo do Policloreto de vinila "Solvic" publicado pelas Indústrias Químicas Eletrocloro S.A. 1986.
- 58.- Reagents Merck. "Uvasol, solvents and auxiliaries for spectroscopy". E. Merck, Darmstadt, 1970.
- 59.- Maddams, W.F., Macromolecules, 8, 54 (1975).
- 60.- Adelman, R.L., e Klein, I.M., J. Polym. Sci., 31, 77 (1958).
- 61.- Kratochvíl, P., Bohdanecky, M., Sólč, K., Kolínsky, M., Ryska, M., e Lím, D., J. Polym. Sci., Part. C, 16, 1257 (1967).
- 62.- Ozawa, Z. e Aiba, M., Polym. Photochem., 2, 339 (1982).