



**Joana Filipa  
Moreira Pinto**

**Caracterização de poli(cloreto de vinilo) de elevado  
peso molecular**





**Joana Filipa  
Moreira Pinto**

## **Caracterização de poli(cloreto de vinilo) de elevado peso molecular**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Ana Margarida Madeira Viegas de Barros Timmons, Professora auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e do Doutor Arnaldo José Carvalho Tomás, Engenheiro Químico da Companhia Industrial de Resinas Sintéticas, Lda.



Dedico este trabalho aos meus pais e ao meu irmão.



## **o júri**

presidente

**Prof. Doutor Dmitry Victorovitch Evtyugin**

Professor associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutora Maria Elisabete Jorge Vieira da Costa**

Professora auxiliar do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

**Doutor Arnaldo José Carvalho Tomás**

Chefe da Divisão de Desenvolvimento da Companhia Industrial de Resinas Sintéticas, CIREs, Lda.





## **agradecimentos**

Ao meu Orientador Doutor Arnaldo José Carvalho Tomás, pela oportunidade que me deu em desenvolver este trabalho. Pelos seus conhecimentos e experiência transmitidos, pelo entusiasmo e disponibilidade prestados e ainda pela boa disposição revelada ao longo desta etapa.

À Professora Doutora Ana Margarida Madeira Viegas de Barros Timmons, pela orientação, pelo incentivo e ensinamentos transmitidos ao longo deste trabalho.

Ao Professor Doutor Dmitry Victorovitch Evtuyugin e à Eng.<sup>a</sup> Ana Caço pela colaboração na execução de alguns ensaios.

A todos os analistas do laboratório da CIRES, pela disponibilidade sempre demonstrada e pela boa disposição com que me receberam.

À Lusmay, pela disponibilidade e ensinamentos transmitidos.

À Irina Veloso, pela ajuda e disponibilidade prestadas, pela amizade e fundamentalmente pela constante boa disposição.

Ao João Carvalhais, pela colaboração na execução de alguns ensaios.

À Doutora Ana Cristina Costa pelos ensinamentos transmitidos, pela simpatia e constante boa disposição.

A todos os colegas Estagiários da CIRES que de alguma forma me apoiaram durante esta etapa, especialmente a Lucy Henriques.

Ao Miguel Leitão, pela amizade e motivação demonstradas ao longo desta etapa, pela pronta disponibilidade, colaboração e ensinamentos transmitidos.

Aos meus pais, pelo carinho e apoio incondicional.

Por fim, mas não menos importante, ao Bruno Moreira, pelo apoio e compreensão, especialmente durante esta etapa.



## palavras-chave

Poli(cloreto de vinilo), elevado peso molecular, formulação, estabilidade térmica, comportamento mecânico.

## resumo

O presente trabalho teve como objetivo a caracterização de homopolímeros de cloreto de vinilo de elevado peso molecular, obtidos pelo processo de polimerização em suspensão. A utilização destes tipos de poli(cloreto de vinilo) (PVC) confere uma melhoria das propriedades dos produtos finais, designadamente em aplicações flexíveis com maior exigência termomecânica. A CIREs, sendo a única empresa produtora de PVC em Portugal, dispõe de uma determinada gama de produtos de suspensão, que obriga a uma constante atualização do grau de conhecimento sobre o comportamento e desempenho desses mesmos produtos nas diversas aplicações finais no mercado.

Neste estudo foram utilizados cinco tipos de PVC comerciais de elevado peso molecular. De modo a estabelecer uma comparação, foi também incluído um tipo de PVC comercial de menor peso molecular.

Numa primeira fase caracterizaram-se os polímeros virgens, isto é, na sua forma final após o processo de polimerização. Foram determinados os seguintes parâmetros: viscosidade relativa (valor  $K$ ), distribuição granulométrica, densidade aparente, absorção de plastificante a frio, matérias voláteis, cor da resina e tempo de mistura seca. Adicionalmente, foi determinada a distribuição de pesos moleculares através de cromatografia de permeação de gel (GPC). Uma segunda fase consistiu na etapa de processamento de cada amostra de acordo com duas formulações (mistura de aditivos ao polímero) representativas de ensaios laboratoriais e industriais.

Após esta fase foram determinadas a estabilidade térmica e a cor inicial através dos métodos internos da CIREs e, paralelamente, foram efetuadas análises termogravimétricas (TGA) em atmosfera de  $O_2$ .

Numa fase final do estudo, as amostras processadas foram sujeitas a alguns ensaios para caracterização do comportamento mecânico, nomeadamente a determinação da dureza *shore* e através de ensaios de tração, alongamento e tensão até à rotura do material.

Este estudo demonstrou que os tipos de PVC de elevado peso molecular podem proporcionar uma melhoria nas propriedades térmicas e mecânicas comparativamente com a amostra de menor peso molecular.

No entanto, foi possível verificar que estas mesmas propriedades são afetadas pela formulação utilizada, na medida em que a utilização de certos aditivos, nomeadamente a carga (*filler*), conferem menor flexibilidade e maior dureza *shore* ao material. Ou seja, o tipo de formulação é indissociável do desempenho requerido pela aplicação final.



**keywords**

Poly(vinyl chloride), high molecular weight, formulation, thermal stability, mechanical behaviour.

**abstract**

The present study aimed to characterize high molecular weight vinyl chloride homopolymers, obtained by the suspension polymerization process. The uses of these polymers improve the properties of final products, especially in applications with higher thermo and mechanical requirements.

In Portugal, CIRES is only producer of poly(vinyl chloride) (PVC) that offers a specific range of suspension products which constantly demands an upgrade on the knowledge of their behavior and performance for final market applications.

In this study, five commercial grades of high molecular weight PVC were used. In order to establish a comparison, a grade of lower molecular weight was used.

In a first stage, the so called virgin polymers in its final form (obtained after the polymerization process), were characterized. The following parameters were determined: relative viscosity (*K* value), particle size distribution, bulk density, cold plasticizer absorption, volatile matter and color of the resin and *dry-up-time*. Additionally, it was also determined the distribution of molecular weights by gel permeation chromatography. Following to the processing stage of each polymer sample, two formulations (polymer additives) were adopted from lab and industrial standards.

In this stage several items were studied using industrial standards (from CIRES), namely: the thermal stability and initial color. Simultaneously, thermogravimetric analysis (TGA) were carried out under an atmosphere of O<sub>2</sub>. Furthermore, some mechanical properties were also determined as the *Shore* hardness and, through tensile tests, the elongation and stress at break.

This study demonstrated that the high molecular weight PVC grades can provide an improvement in thermal and mechanical properties comparing with the lower molecular weight grade used as reference.

It was also possible to conclude that these same properties are affected by the formulation used, to the extent that the use of certain additives such as fillers gives less flexibility and greater *shore* hardness to the final article. In fact, the type of formulation adopted can correlate directly with the final performance aimed for the polymer application.



# Índice

<b>Lista de Figuras .....</b>	<b>xv</b>
<b>Lista de Tabelas .....</b>	<b>xvii</b>
<b>Lista de Abreviaturas.....</b>	<b>xix</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1 Poli(cloreto de vinilo).....	1
1.2 CIREs .....	5
1.3 Âmbito e objetivos.....	6
<b>2. POLIMERIZAÇÃO DO CLORETO DE VINILO .....</b>	<b>9</b>
2.1 Polimerização do cloreto de vinilo em suspensão .....	9
2.1.1 Formação de partículas .....	12
2.2 Processamento do poli(cloreto de vinilo) de suspensão .....	14
2.2.1 Aditivos .....	15
2.3 Polímeros de PVC de suspensão “Especiais” .....	21
<b>3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>23</b>
3.1 Caracterização do PVC virgem .....	23
3.1.1 Distribuição de pesos moleculares (MWD).....	23
3.1.2 Distribuição granulométrica (DTG) .....	26
3.1.3 Densidade aparente (DA) .....	26
3.1.4 Interação com plastificante .....	27
3.1.4.1 Absorção de plastificante a frio (AP) .....	27
3.1.4.2 Tempo de mistura seca ( <i>dry-up-time</i> ).....	28
3.1.5 Cor da resina (CR).....	30
3.1.6 Matérias voláteis (MV).....	31
3.2 Caracterização do PVC processado .....	32
3.2.1 Propriedades térmicas .....	33
3.2.1.1 Estabilidade térmica .....	33
3.2.1.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	34
3.2.1.3 Cor inicial .....	35
3.2.2 Propriedades mecânicas.....	36
3.2.2.1 Dureza <i>shore</i> .....	36
3.2.2.2 Ensaio de tração .....	37

<b>4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....</b>	<b>39</b>
4.1 Caracterização do PVC virgem .....	39
4.2 Caracterização do PVC processado .....	47
4.2.1 Propriedades térmicas .....	47
4.2.2 Propriedades mecânicas.....	53
<b>CONCLUSÃO E SUGESTÕES DE TRABALHO FUTURO.....</b>	<b>59</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>61</b>
<b>APÊNDICES .....</b>	<b>65</b>
Apêndice A - Gráficos auxiliares.....	65



## Lista de Figuras

<b>Figura 1.1:</b> Representação genérica da reação de polimerização do cloreto de vinilo.....	1
<b>Figura 1.2:</b> Consumo mundial das aplicações genéricas de PVC em 2012. ....	3
<b>Figura 1.3:</b> Exemplos de aplicações finais de PVC: a) cabos elétricos; b) perfis de janelas; c) acessórios para tubagens; d) aplicações médicas. ....	3
<b>Figura 1.4:</b> Vista aérea da área fabril da CIRES. ....	5
<b>Figura 2.1:</b> Representação esquemática do processo de produção de PVC em suspensão.11	
<b>Figura 3.1:</b> Viscosímetro automático <i>Rheotek RPV-1 RSS</i> . ....	24
<b>Figura 3.2:</b> Cromatógrafo <i>PL-GPC 110</i> . ....	25
<b>Figura 3.3:</b> Analisador de partículas <i>Coulter LS 13 320</i> . ....	26
<b>Figura 3.4:</b> Dispositivo para determinação de densidade aparente. ....	27
<b>Figura 3.5:</b> Centrífuga <i>Centurion K40</i> . ....	28
<b>Figura 3.6:</b> Reómetro <i>Plasticorder 331</i> e misturadora <i>Planetary Mixer P600</i> . ....	29
<b>Figura 3.7:</b> Curvas típicas de variação da temperatura e do torque. ....	29
<b>Figura 3.8:</b> Representação esquemática das coordenadas de medição de cor CIE L* a* b*. .....	30
<b>Figura 3.9:</b> Espectrofotómetro <i>Minolta CM-3610d</i> . ....	31
<b>Figura 3.10:</b> Analisador <i>Sartorius MA100H</i> . ....	32
<b>Figura 3.11:</b> Evolução da cor dos provetes para avaliação da estabilidade térmica de uma composição de PVC. ....	34
<b>Figura 3.12:</b> Analisador termogravimétrico <i>Setsys Evolution 1750</i> . ....	34
<b>Figura 3.13:</b> Durómetro <i>shore</i> . ....	36
<b>Figura 3.14:</b> Máquina de tração <i>H10KT</i> . ....	37
<b>Figura 3.15:</b> Dimensões dos provetes para os ensaios de tração. ....	38
<b>Figura 4.1:</b> Representação das curvas de distribuição de pesos moleculares, obtidas por GPC de cada tipo de PVC. ....	41
<b>Figura 4.2:</b> Representação gráfica dos resultados da densidade aparente de todos os tipos de PVC. ....	42
<b>Figura 4.3:</b> Representação gráfica dos resultados da interação dos polímeros com o plastificante (DINP e TOTM): a) Absorção de plastificante a frio; b) Tempo de mistura seca (DUT). ....	43

<b>Figura 4.4:</b> Evolução da cor dos provetes para avaliação da estabilidade térmica dos tipos de PVC com formulação F1 ( $T_{estufa}= 190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).....	48
<b>Figura 4.5:</b> Representação gráfica dos resultados obtidos pela TGA sob atmosfera de $\text{O}_2$ , com uma velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .....	49
<b>Figura 4.6:</b> Evolução da cor dos provetes para avaliação da estabilidade térmica de todos os tipos de PVC com formulação F2 ( $T_{estufa}= 190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).....	50
<b>Figura 4.7:</b> Evolução da cor dos provetes para avaliação da estabilidade térmica de todos os tipos de PVC com formulação F2 ( $T_{estufa}= 215\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).....	51
<b>Figura 4.8:</b> Provetes utilizados para a determinação da cor inicial: a) Formulação F1; b) Formulação F2.....	52
<b>Figura 4.9:</b> Provetes utilizados para a determinação da dureza: a) Formulação F1; b) Formulação F2.....	54
<b>Figura 4.10:</b> Representação gráfica dos resultados da dureza <i>shore</i> A para todos os tipos de PVC com F1 e F2 .....	55
<b>Figura 4.11:</b> Provetes utilizados para os ensaios de tração: a) Formulação F1; b) Formulação F2.....	55
<b>Figura 4.12:</b> Representação gráfica das curvas tensão-alongamento médias obtidas pelos ensaios de tração de todos os tipos de PVC: a) Formulação F1; b) Formulação F2. ....	55
<b>Figura 4.13:</b> Representação gráfica do procedimento utilizado para a determinação do módulo de elasticidade de uma das amostras. ....	56
<b>Figura 4.14:</b> Representação gráfica dos resultados dos ensaios de tração de todos os tipos de PVC com F1 e F2: a) Tensão na rotura; b) Alongamento na rotura; c) Módulo de elasticidade; d) Tenacidade. ....	57
<b>Figura A.1:</b> Representação gráfica do procedimento para determinação do módulo de elasticidade para todas as amostras processadas com F1: a) K70; b) K74; c) K80; d) K84; e) K88; f) K99. ....	65
<b>Figura A.2:</b> Representação gráfica do procedimento para determinação do módulo de elasticidade para todas as amostras processadas com F2: a) K70; b) K74; c) K80; d) K84; e) K88; f) K99. ....	66

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 2.1:</b> Receita típica do processo de produção de PVC em suspensão.....	10
<b>Tabela 2.2:</b> Etapas de formação de partículas de PVC em suspensão.....	13
<b>Tabela 2.3:</b> Características de alguns plastificantes. ....	17
<b>Tabela 3.1:</b> Condições operatórias dos ensaios de <i>dry-up-time</i> . ....	29
<b>Tabela 3.2:</b> Formulação F1 utilizada para todos os tipos de PVC.....	32
<b>Tabela 3.3:</b> Formulação F2 utilizada para todos os tipos de PVC.....	32
<b>Tabela 3.4:</b> Condições operatórias da máquina de rolos para o processamento dos vários tipos de PVC com formulação F1. ....	33
<b>Tabela 3.5:</b> Condições operatórias da máquina de rolos para o processamento dos vários tipos de PVC com formulação F2. ....	33
<b>Tabela 3.6:</b> Condições de ensaio das análises termogravimétricas sob as diferentes atmosferas.....	35
<b>Tabela 3.7:</b> Condições de prensagem para preparação dos provetes para avaliação da cor inicial dos tipos de PVC com formulação F1 e F2. ....	35
<b>Tabela 3.8:</b> Condições de prensagem para preparação dos provetes para determinação da dureza dos tipos de PVC com formulação F1 e F2. ....	37
<b>Tabela 3.9:</b> Condições operatórias da máquina de rolos para processamento dos tipos de PVC com formulação F1 e F2 para os ensaios de tração. ....	38
<b>Tabela 3.10:</b> Condições de prensagem para preparação dos provetes para os ensaios de tração dos tipos de PVC com formulação F1 e F2. ....	38
<b>Tabela 4.1:</b> Resultados do valor <i>K</i> e distribuição de pesos moleculares dos vários tipos de PVC. ....	40
<b>Tabela 4.2:</b> Resultados da distribuição granulométrica dos vários tipos de PVC. ....	41
<b>Tabela 4.3:</b> Resultados das coordenadas e índices de brancura e de amarelecimento dos vários tipos de PVC. ....	46
<b>Tabela 4.4:</b> Resultados do conteúdo de matérias voláteis dos vários tipos de PVC. ....	46
<b>Tabela 4.5:</b> Coordenadas de medição de cor CIE L* a* b* de todos os tipos de PVC com F1 e F2.....	52



## Lista de Abreviaturas

AP	Absorção de plastificante (%)
$c$	Concentração da solução (g/mL)
CIRES	Companhia Industrial de Resinas Sintéticas
CR	Cor da resina
CI	Cor inicial
D	Diâmetro de partícula ( $\mu\text{m}$ )
D <sub>10</sub>	Diâmetro correspondente a uma frequência cumulativa de 10% em volume
D <sub>50</sub>	Diâmetro correspondente a uma frequência cumulativa de 50% em volume
D <sub>90</sub>	Diâmetro correspondente a uma frequência cumulativa de 90% em volume
$(D_{90}-D_{10})/D_{50}$	“Largura” da distribuição
DA	Densidade aparente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
DIDP	Ftalato de di-isodecilo
DINA	Adipato de di-isononilo
DINP	Ftalato de di-isononilo
DOA	Adipato de di-2-etilo-hexilo
DOP	Ftalato de di-2-etil-hexilo
DTG	Distribuição do tamanho dos grãos
DUT	<i>Dry-up-time</i> (s)
$E$	Módulo de elasticidade (MPa)
ET	Estabilidade térmica
E-PVC	Poli(cloreto de vinilo) de emulsão
GPC	Cromatografia de permeação de gel
HMW	Elevado peso molecular
$m$	Massa para determinação da densidade aparente (g)
$m_{amostra}$	Massa da amostra (g)
ME	Matérias estranhas
Mn	Peso molecular médio em número (Da)

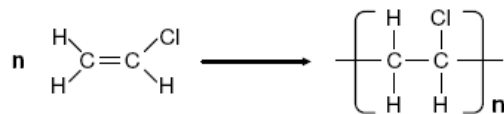
$m_{\text{plastificante}}$	Massa de plastificante (g)
$m_{\text{total},f}$	Massa total final (g)
$m_{\text{total},i}$	Massa total inicial (g)
MV	Matérias voláteis (%)
Mw	Peso molecular médio em massa (Da)
MWD	Distribuição de pesos moleculares
PVA	Álcool polivinílico
PVC	Poli(cloreto de vinilo)
S-PVC	Poli(cloreto de vinilo) de suspensão
$t$	Tempo de escoamento do solvente (s)
$t_0$	Tempo de escoamento da solução (s)
$T_{\text{estufa}}$	Temperatura da estufa rotativa (°C)
$T_g$	Temperatura de transição vítrea (°C)
TGA	Análise termogravimétrica
TOTM	Trimelitato de tri-octilo
THF	Tetrahidrofurano
$V$	Volume do recipiente (cm <sup>3</sup> )
VCM	Monómero de cloreto de vinilo
WI	Índice de brancura
YI	Índice de amarelecimento
$\varepsilon$	Deformação (alongamento do material) (%)
$\sigma$	Tensão (MPa)
$\eta_r$	Viscosidade relativa

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 Poli(cloreto de vinilo)

O poli(cloreto de vinilo), vulgarmente designado pelas iniciais da língua inglesa - PVC (poly(vinylchloride)), resulta da reação de polimerização do 2-cloroeteno, usado assim como monómero. Da mesma maneira é designado de forma corrente por cloreto de vinilo (VCM).<sup>[1]</sup>

A Figura 1.1 representa de forma genérica a reação de polimerização do cloreto de vinilo.



**Figura 1.1:** Representação genérica da reação de polimerização do cloreto de vinilo.<sup>[2]</sup>

A existência do monómero de cloreto de vinilo foi reportada pela primeira vez em 1835 na Alemanha pelos cientistas *Justus von Liebig* e *Henri Victor Regnault*. A capacidade de polimerizar este monómero era desconhecida até que *Eugen Baumann*, em 1872, observou a formação de uma substância branca através da exposição de cloreto de vinilo à luz solar.<sup>[3]</sup>

Entre 1912 e 1916, *Friedrich Klatte*, descobriu a base do método de produção do VCM a partir do etino e do cloreto de hidrogénio.<sup>[1, 3]</sup>

O avanço mais significativo na história do PVC ocorreu em 1926 na empresa BF Goodrich, conduzido pelo cientista *Waldo Semon* cujo seu objetivo era criar um material que substituísse a borracha natural, tendo esta um custo cada vez mais elevado. Assim, descobriu que a mistura de PVC com determinados aditivos era processável e podia ser altamente flexível, muito semelhante à borracha natural. Desta forma, *Semon* inventou o primeiro elastómero termoplástico, de extrema importância para as mais diversas

aplicações, sendo que a forte procura mundial e a escassez da borracha natural durante a II Guerra Mundial, levaram à utilização do PVC como material substituto.<sup>[3]</sup>

As propriedades e versatilidade deste novo polímero juntamente com o interesse de produção do respetivo monómero levaram à primeira produção industrial de PVC na Alemanha, pela empresa *I. G. Farbenindustrie*, em 1937. Seguiram-se os EUA, em 1940 e o Reino Unido, em 1942.<sup>[4]</sup>

Durante a década de 50, mais empresas começaram a produzir PVC, aumentando o volume de produção a nível mundial. Rapidamente foram desenvolvidas técnicas de processamento e aditivação, criando mercado para aplicações na área da construção civil. Propriedades como a resistência à luz e à corrosão fizeram deste plástico a melhor opção para aplicações nesta área.<sup>[5]</sup>

Em 1974, detetou-se que o VCM representava sérios riscos de saúde para os operadores das fábricas de PVC, o que gerou grandes problemas na indústria do mesmo. Vários operadores, ligados a tarefas que envolviam a exposição a elevadas concentrações de VCM, foram diagnosticados com um tipo particular de cancro do fígado (angiosarcoma), o que levou a indústria de PVC a agir de forma a assegurar a saúde dos operadores. Sendo assim, foi desenvolvida uma tecnologia que permitiu diminuir a exposição do VCM de uma concentração de 500 ppm para 1 ppm durante um período de 8 horas por dia.<sup>[3]</sup>

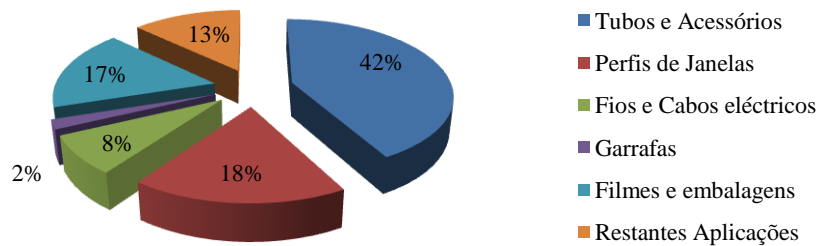
As características de resistência ao fogo e às intempéries, a baixa permeabilidade, o isolamento térmico, elétrico e acústico, a elevada transparência, a boa relação preço/qualidade, a facilidade de transformação, a reciclabilidade e a versatilidade, tornam o PVC num polímero de vasta gama de aplicações. Estas aplicações envolvem o recurso a diferentes tipos de processamento, tais como, a calandragem ou extrusão de filmes rígidos ou flexíveis, a extrusão de perfis e tubos flexíveis ou rígidos, isolamentos de condutores e revestimento de cabos e a moldação por injeção de componentes para múltiplas aplicações.<sup>[4]</sup>

Atualmente é o segundo polímero mais consumido a nível mundial, sendo que o poli(propileno) (PP) detém a primeira posição, considerando que o poli(etileno) (PE) é subdividido em diferentes tipos (LDPE, LLDPE, HDPE, etc.).<sup>[1]</sup> Em 2012, o consumo de PVC, a nível mundial, era de 37,4 milhões de toneladas encontrando-se em crescimento, principalmente nos países em desenvolvimento, devido às infraestruturas. Na Europa, o



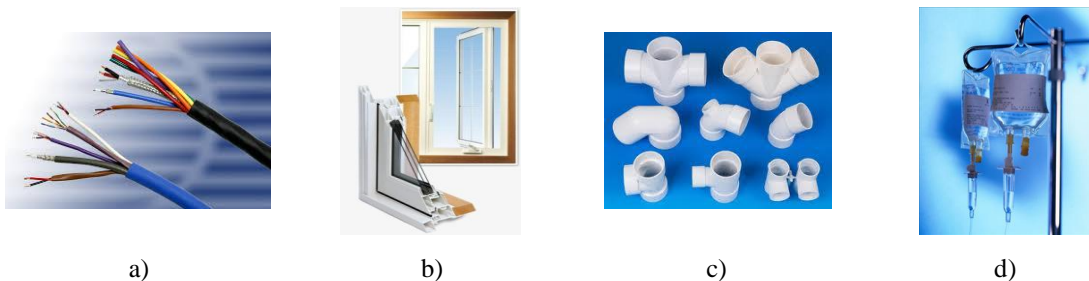
consumo de PVC, é de 7,1 milhões de toneladas por ano, com uma média de crescimento de 2-3% por ano. <sup>[6]</sup>

Como é possível verificar na Figura 1.2, cerca de 50% das aplicações são relacionadas com o sector da construção civil, na qual estão incluídos perfis de janelas, tubagens e acessórios.



**Figura 1.2:** Consumo mundial das aplicações genéricas de PVC em 2012. <sup>[6]</sup>

O PVC presente nos artigos finais é classificado como flexível e rígido, ambos duráveis e leves, possuindo ainda a capacidade de serem corados e moldados. <sup>[7]</sup> A Figura 1.3 ilustra algumas aplicações finais do poli(cloreto de vinilo).



**Figura 1.3:** Exemplos de aplicações finais de PVC: a) cabos eléctricos; b) perfis de janelas; c) acessórios para tubagens; d) aplicações médicas.

O PVC é um polímero termoplástico, ou seja, apresenta a capacidade de ser repetidamente moldado através do aumento de temperatura e endurecido aquando do arrefecimento, sem sofrer qualquer alteração química apreciável. <sup>[3]</sup>

A nível molecular, o PVC possui maioritariamente uma estrutura amorfa (com átomos polares de cloro presentes na estrutura molecular), isto é, não apresenta uma estrutura definida à escala molecular e além da boa transparência, exhibe características típicas de estabilidade dimensional, acima da temperatura de transição vítrea, ( $T_g=80^\circ\text{C}$ ), tais como:

resistência à deformação e ao impacto e boa transparência. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é a temperatura acima da qual os segmentos das cadeias ganham mobilidade, havendo desta forma transição de um comportamento rígido para um flexível. Uma vez que é maioritariamente amorfo, o PVC não apresenta um ponto de fusão bem definido, mas no intervalo de temperaturas entre 170-180 °C o polímero sofre alterações significativas. Apesar de a sua estrutura ser considerada amorfa, o PVC possui um grau de cristalinidade reduzido de cerca de 5-10%.<sup>[1]</sup>

Devido à presença de cloro na estrutura molecular do PVC, este polímero possui boas propriedades de retardamento de incêndio, sendo a temperatura de ignição do PVC bastante elevada (455 °C), pelo que é um material dificilmente inflamável. Para além disso, o calor libertado na combustão do PVC é consideravelmente inferior quando comparado com o do PE e PP. Sendo assim, o PVC é bastante adequado, por razões de segurança, para produtos presentes no quotidiano das pessoas.<sup>[7]</sup>

O fator mais importante que influencia a durabilidade de um material, sob condições normais de uso, é a resistência à oxidação. Uma vez que o PVC possui uma estrutura molecular em que o cloro está ligado à cadeia de carbono, é bastante resistente a reações oxidativas, mantendo o seu desempenho por muito tempo. Outros plásticos de uso comum, como por exemplo o PE e o PP, com estrutura molecular apenas de carbono e hidrogénio são mais suscetíveis à deterioração pela oxidação em condições de uso a longo prazo, como é o caso da reciclagem repetida.<sup>[7]</sup>

O PVC é resistente aos ácidos e a quase todos os químicos inorgânicos. Embora o PVC seja solúvel em hidrocarbonetos aromáticos, cetonas e éteres cíclicos, dificilmente se dissolve noutros solventes orgânicos.<sup>[7]</sup>

Para que este polímero possua uma vasta gama de propriedades de forma a satisfazer as diversas aplicações de utilização final, é necessário combinar o PVC com aditivos adequados. Desta forma, gera-se uma ampla gama de propriedades, segundo uma determinada formulação que faz com que as aplicações do PVC sejam únicas em relação a qualquer outro polímero termoplástico.<sup>[1]</sup>

## 1.2 CIRES

A Companhia Industrial de Resinas Sintéticas, CIRES, empresa pioneira no fabrico de poli(cloreto de vinilo), foi fundada em 1960 e encontra-se sediada em Estarreja.

A atividade da empresa consiste na produção de polímeros de PVC através dos processos de polimerização em suspensão (S-PVC) e emulsão (E-PVC). Em cada gama de PVC (suspensão e emulsão) existem vários tipos, industrialmente designados por *grades*, que são definidos consoante um conjunto de propriedades do polímero.

O cloreto de vinilo é encaminhado para a CIRES através de um *pipeline*, cujo início se situa nas Instalações Portuárias de Receção (IPR) de VCM no porto de Aveiro onde este chega por via marítima.

A CIRES possui uma capacidade de produção de 200 kt/ano de S-PVC e de 15 kt/ano de E-PVC. A área de implantação industrial é de 28.2 ha sendo a área da fábrica de 13.5 ha. Na Figura 1.4 encontra-se a vista aérea da área fabril da CIRES.

O mercado preferencial da empresa é o mercado Ibérico, onde vende cerca de 80% da sua produção, mantendo a sua presença regular noutros países da União Europeia.



**Figura 1.4:** Vista aérea da área fabril da CIRES. <sup>[8]</sup>

Desde o início da sua atividade, a CIRES manteve elevados padrões de qualidade e segurança, assim como um serviço personalizado de assistência técnica a clientes. Entre meados da década de 80 e princípios dos anos 2000, a CIRES protagonizou o desenvolvimento empresarial mais significativo de toda a sua história, triplicando a capacidade da fábrica em Estarreja e desenvolvendo o potencial de negócio através da aquisição da Previnil em Portugal e da Cygsa em Espanha, duas das mais importantes empresas Ibéricas a nível de produção de composições termoplásticas.

Entre os investimentos mais significativos destacam-se a instalação do *pipeline*, eliminando por completo o tradicional transporte rodoviário, a construção de uma unidade de cogeração de energia, permitindo atingir objetivos específicos de competitividade na produção de utilidades (energia elétrica e vapor) e a introdução da melhor tecnologia disponível (MTD) no fabrico de PVC, sendo esta a tecnologia de reator fechado.

A existência de uma instalação piloto contribui de forma decisiva na área de desenvolvimento e investigação, estando equipada com dois reatores de diferentes dimensões consoante o processo de polimerização utilizado. Nesta instalação, bastante automatizada, são efetuados estudos em pequena/média escala, com o objetivo de otimizar os processos industriais existentes.

Os principais marcos na atividade da empresa foram a Certificação do Sistema de Qualidade para o fabrico e comercialização de PVC em conformidade com as normas internacionais: ISO 9002 (1993); ISO 9001 (1999); ISO 9001:2000 (2003), a Certificação Ambiental da empresa, segundo a norma ISO 14001 e a certificação de Segurança e Saúde Ocupacional OHSAS 18001 em 2008. <sup>[8]</sup>

### 1.3 Âmbito e objetivos

Dada a introdução acerca da história e propriedades do poli(cloreto de vinilo), fica bem patente a versatilidade deste polímero, uma vez que o mesmo é utilizado em diversas aplicações.

A CIRES, sendo a única empresa produtora de PVC, em Portugal, possui uma gama completa de produtos de suspensão e de emulsão, cuja permanente evolução tecnológica permite o desenvolvimento de produtos para novas aplicações e otimização das existentes. Cerca de 90% dos polímeros de PVC têm aplicações de uso comum, sendo que os restantes 10% são classificados como “Especialidades”. <sup>[9]</sup> Uma vez que não existe definição clara do termo, *Shah e Poledna* classificaram os produtos “especiais” da seguinte forma:

- Dispersão: PVC de emulsão ou de microsuspensão para dispersão num plastificante (pasta ou plastisol);
- Revestimento a seco (*powder coating*): PVC produzido normalmente pelo processo de massa;

- Produtos especiais do processo de suspensão:
  - Elevado peso molecular: PVC utilizado em aplicações em que a elevada flexibilidade e resistência térmica são requeridas;
  - Elevada absorção: PVC com partículas capazes de absorver rapidamente grandes quantidades de plastificante, garantindo um processamento rápido e simples, assim como um bom acabamento final;
  - Efeito mate (anti-brilho): Efeito conseguido através de PVC com algum grau de reticulação ou com recurso a diferentes aditivos;
- Copolímeros: Apresentam, geralmente menor  $T_g$  e menor viscosidade durante o processo de fusão. Tendem a melhorar o processamento e as características do produto final.

Existem vários aspetos interessantes na utilização do poli(cloreto de vinilo) de suspensão de elevado peso molecular, nomeadamente a elevada flexibilidade e a resistência mecânica, de forma a melhorar as propriedades do produto final de maior exigência.<sup>[9]</sup>

Este trabalho visa a caracterização de *grades* de S-PVC de elevado peso molecular, tendo como objetivo a avaliação das propriedades físicas dos polímeros virgens, ou seja, obtidos no final do processo de polimerização, e posterior avaliação do comportamento térmico e mecânico desses mesmos tipos de PVC após condições de processamento.



## 2. POLIMERIZAÇÃO DO CLORETO DE VINILO

Para a obtenção de poli(cloreto de vinilo) é utilizado um mecanismo de polimerização de adição do monómero de cloreto de vinilo por radicais livres. Este mecanismo consiste, de uma forma simplificada, numa sequência de quatro etapas fundamentais: iniciação, propagação, transferência de cadeia e terminação. <sup>[4]</sup>

Relativamente à produção de PVC, estão referenciados quatro processos distintos: suspensão, emulsão, massa e solução. <sup>[4]</sup> O PVC é produzido, predominantemente, a partir dos processos de suspensão e emulsão, representando cada um cerca de 80% e 12% da produção mundial, respetivamente. <sup>[3]</sup>

Como já foi referido anteriormente, neste trabalho vai ser tratado apenas o poli(cloreto de vinilo) produzido pelo processo de polimerização em suspensão (S-PVC).

### 2.1 Polimerização do cloreto de vinilo em suspensão

O processo de polimerização do cloreto de vinilo em suspensão representa cerca de 80% da produção mundial, dado que é bastante económico comparativamente aos outros processos e oferece maior flexibilidade no processo em termos das propriedades do produto e da produtividade alcançada. <sup>[4, 10]</sup> Neste processo, o VCM é polimerizado na presença de água, iniciadores e agentes de suspensão. A água representa a fase contínua do meio reacional, na qual o VCM é adicionado ficando disperso em gotículas sob a ação de forte agitação. Os agentes de suspensão, geralmente álcoois polivinílicos (PVA), são utilizados para estabilizar as gotículas de monómero, de forma a existir um controlo na distribuição granulométrica e na morfologia das partículas. Existem duas classes de agentes de suspensão: primários e secundários. Os agentes primários possuem como função o controlo da distribuição do tamanho das partículas. Os secundários conferem a porosidade dos

grãos, de forma a permitir uma fácil remoção do monómero residual e posteriormente a absorção de aditivos na fase de processamento. Quanto aos iniciadores utilizados, são normalmente peróxidos orgânicos e ao decompor-se através de dissociação térmica, dão origem a radicais livres, os quais darão início à reação de polimerização aquando da sua reação com o monómero cloreto de vinilo. <sup>[4]</sup>

Na Tabela 2.1 encontram-se as condições base de polimerização presentes na “receita de polimerização”, termo vulgarmente aplicado a nível industrial.

**Tabela 2.1:** Receita típica do processo de produção de PVC em suspensão. <sup>[2]</sup>

Item	Quant. (relativamente ao VCM) (m/m)
VCM	100%
Água (Desionizada)	100 - 120%
Agentes de suspensão	0,05 - 0,10%
Iniciadores	0,03 - 0,16%
Temperatura de reacção	45 - 75 °C
Conversão final (PVC/VCM)	85 - 95%

Como já foi referido anteriormente, as propriedades requeridas no polímero dependem da sua aplicação final. Sendo assim, poderão ser utilizados outros aditivos (controladores de pH, antioxidantes, agentes de transferência de cadeia, inibidores de reação, etc.) na *receita* de polimerização, consoante a utilização final do produto. <sup>[10]</sup>

Após a carga no reator de todas as matérias-primas (água, agentes de suspensão, monómero e iniciadores) dá-se início ao processo de polimerização do VCM. A utilização de um agitador leva a cabo a mistura de todas as matérias-primas. Inicialmente, o reator é aquecido até à temperatura de polimerização definida na *receita*. Devido à dissociação térmica dos iniciadores e consequente reação de iniciação e propagação, há libertação de calor ( $\Delta H = 1540$  kJ/kg), sendo este removido através da circulação de água refrigerada na camisa que envolve o reator ou de outros dispositivos de transferência de calor, tais como condensadores de refluxo, chicanas interiores arrefecidas, serpentinas internas e permutadores externos. <sup>[10]</sup> A polimerização ocorre normalmente a uma temperatura constante, também definida na receita. Quando o monómero, existente na fase líquida, é praticamente consumido, verifica-se uma diminuição na tensão de vapor. Neste momento, é normalmente alcançada a denominada conversão crítica. Para além deste ponto, a reacção



prossegue com uma diminuição mais acentuada da tensão de vapor até à introdução de um inibidor reacional. [4, 10]

Segue-se a recuperação do monómero não convertido na reacção para um gasómetro (à pressão atmosférica). A suspensão (PVC+água) é descarregada do reator e segue por uma unidade de desabsorção (*stripping*), de forma a remover VCM residual existente nas partículas. Seguidamente passa por uma etapa de centrifugação, de forma a aumentar o conteúdo em sólidos e finalmente procede-se à secagem do polímero, que posteriormente será armazenado. [10]

Nesta fase final, o poli(cloreto de vinilo) é designado por polímero virgem, pois encontra-se no seu estado final de polimerização e não possui aditivos necessários ao processamento do mesmo.

Quanto ao VCM recuperado no processo, após recolha e tratamento será reutilizado na carga posterior do reator. Na Figura 2.1 está representado o processo de produção de PVC em suspensão. [10]

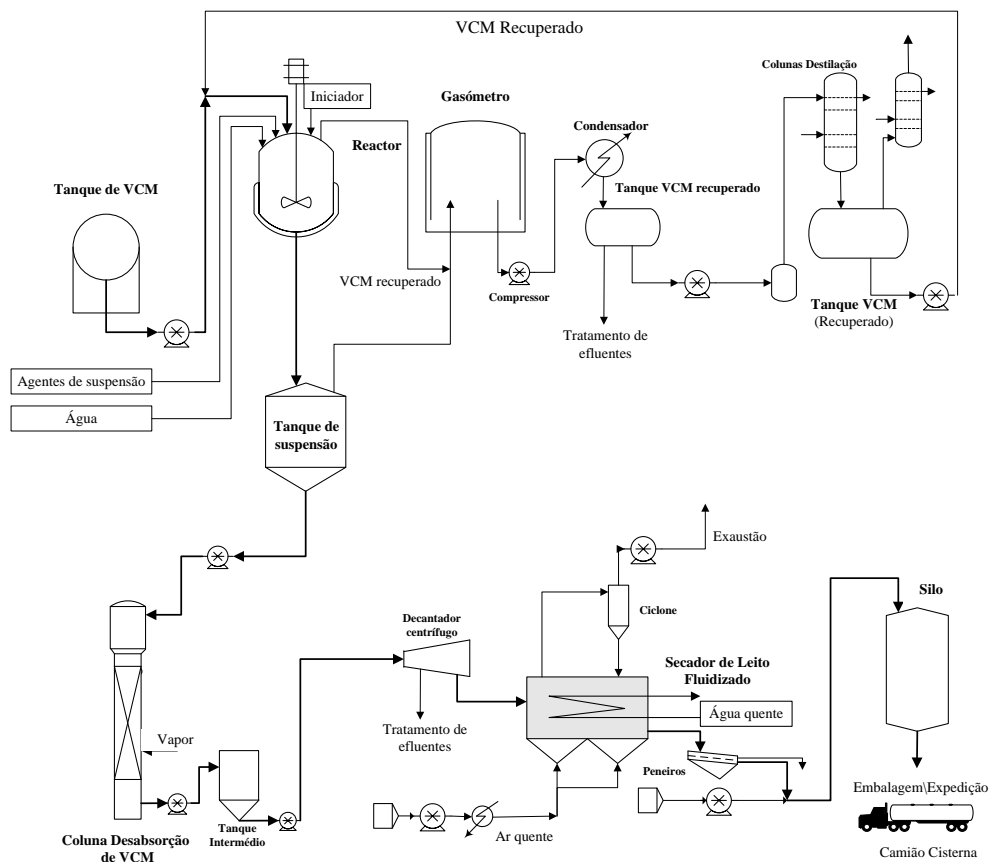


Figura 2.1: Representação esquemática do processo de produção de PVC em suspensão. [2]



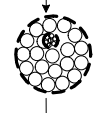


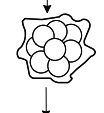

O sistema de agitação desempenha um papel fundamental, pois garante a dispersão do VCM em gotículas no seio da fase aquosa e promove a transferência de calor entre o meio reacional e os meios de permuta instalados no reator e, simultaneamente, exerce um controlo sobre a granulometria e a morfologia das partículas. A temperatura regula o peso molecular médio do polímero final, de acordo com a cinética da reacção de polimerização, na medida em que o aumento da temperatura de polimerização diminui o peso molecular médio. A conversão é também um fator importante presente na *receita* de polimerização pois condiciona a morfologia, nomeadamente a porosidade das partículas finais assim como a produtividade da etapa reacional. [4, 10]

### 2.1.1 Formação de partículas

A estrutura final das partículas de PVC é muito importante na determinação da qualidade do produto final, uma vez que aliado à aplicação final está o processo de formulação, que por sua vez depende bastante de características morfológicas, texturais e da distribuição do tamanho das partículas. [11]

A polimerização de VCM em suspensão apresenta uma característica exclusiva que é a insolubilidade do polímero no monómero, ou seja, as cadeias de polímero com cerca de 20-30 unidades de monómero precipitam imediatamente (conversão inferior a 0,1%) originando uma nova fase, rica em polímero, no interior das gotículas de monómero. [11] As partículas primárias de PVC resultam da formação e crescimento de domínios, cuja origem provém da agregação de micro-domínios, que por sua vez são formados a partir da agregação das cadeias de polímero. À medida que o volume da fase de polímero aumenta, assim como o tamanho das partículas primárias, aumentam os contactos entre partículas, originando um novo processo de agregação das partículas primárias em aglomerados, até que a fase de monómero se esgote. O crescimento dos aglomerados e a agregação dos mesmos dão origem ao grão final de PVC. [11, 12] Este modelo descritivo da formação das partículas de PVC está representado na Tabela 2.2.

**Tabela 2.2:** Etapas de formação de partículas de PVC em suspensão. <sup>[2]</sup>

Etapa	Descrição	Tamanho (µm)	Conversão (%)	Esquema
<b>Macro-radicaís</b>	Crescimento e precipitação das cadeias de polímero		< 0,01	
<b>Micro-domínio</b>	Agregação dos macro-radicaís e macro-moléculas precipitados	0,01 – 0,02	< 0,1	
<b>Domínio</b>	Agregação de micro-domínios (Núcleo da partícula primária)	0,1 – 0,2	< 1 > 5 - 10	
<b>Partícula Primária</b>	Formada pelo crescimento contínuo dos domínios	0,6 – 0,8	> 5 > 15 – 30	
<b>Aglomerado</b>	Coalescência das partículas primárias	1 - 2	> 50 - 70	
<b>Junção de Aglomerados</b>	Junção gradual de partículas primárias	2 – 10	>70	
<b>Grão</b>	Partícula Final	50 - 250		

O arranjo espacial dos aglomerados é determinante da morfologia e textura final do grão, nomeadamente na porosidade das partículas e na densidade aparente do produto final. A tecnologia de polimerização de VCM em suspensão engloba uma série de variáveis na determinação das propriedades finais do polímero, que, conseqüentemente determinam as aplicações finais, devido à elevada complexidade da formação das partículas assim como aos vários fatores condicionantes da morfologia e tamanho das partículas, tais como, a temperatura de polimerização, tipo de agitação, tipo e concentração de agentes de suspensão, conversão final. <sup>[2, 12]</sup>

Como referido anteriormente, o PVC de suspensão é o mais utilizado, tanto em aplicações rígidas como flexíveis, sendo dividido em vários tipos, designados industrialmente por *grades*, mediante um conjunto de propriedades, das quais o valor *K*, parâmetro discutido no Capítulo 3, tem especial relevância. Desta forma, cada *grade* de PVC é definido e produzido consoante um conjunto de requisitos da aplicação final, como por exemplo, elevada absorção de plastificante no caso de produtos flexíveis.

## 2.2 Processamento do poli(cloreto de vinilo) de suspensão

O PVC é considerado um polímero versátil devido à capacidade de incorporação de diferentes aditivos antes da sua transformação em produtos finais. A obtenção de produtos de PVC com determinadas características necessárias a cada aplicação é possível através da aditivção. Para tal, existe uma ampla gama de substâncias químicas que podem ser seleccionadas. O desempenho do produto final é fortemente dependente do tipo de PVC utilizado.<sup>[13]</sup>

Uma formulação típica de um produto de PVC geralmente compreende os seguintes aditivos: plastificante, estabilizante térmico, lubrificante, modificador de impacto, carga e outros aditivos.<sup>[13]</sup>

O polímero base é seleccionado de acordo com o processo de fabrico e o valor  $K$ . Geralmente os polímeros com valor  $K$  da ordem de 57-60, são utilizados em aplicações rígidas através de processos de injeção. Os polímeros com valor  $K$  médio, da ordem de 66-68, são dedicados a produtos rígidos obtidos através do processo de extrusão. Polímeros com valor  $K$  superior a 70 são usados em aplicações flexíveis através de processos de extrusão.<sup>[4, 14]</sup> Esta seleção está relacionada com as condições de polimerização, ou seja, para se obter um polímero com elevado peso molecular (maior valor  $K$ ), a temperatura de polimerização terá de ser reduzida e desta forma a porosidade das partículas será mais elevada, logo terá maior capacidade de absorção de plastificante, conferindo flexibilidade ao produto final. Contrariamente, os polímeros com valor  $K$  baixo são obtidos a temperaturas de polimerização superiores, obtendo-se partículas com menor capacidade de absorção de plastificante e consequentemente produtos finais rígidos.

Tal como referido, a preparação de um produto de PVC envolve um procedimento de mistura intensiva do PVC com os diversos aditivos necessários à obtenção das propriedades finais desejadas.

Os produtos de PVC são normalmente classificados como rígidos ou flexíveis. O PVC rígido possui uma quantidade reduzida de aditivos, nomeadamente plastificante e lubrificante. Contrariamente, o PVC flexível é distinguido pela forte componente de plastificante(s) e outros aditivos, cuja aplicação final é de baixa dureza ou exige essencialmente flexibilidade.<sup>[2]</sup>

Independentemente do tipo de formulação, um produto de PVC deve apresentar homogeneidade no fim do processo de mistura e arrefecimento.<sup>[13]</sup>

Durante a transformação do produto de PVC, através de extrusão, calandragem, moldagem por injeção, etc., ocorre um processo de gelificação seguido da fusão quando é aplicado calor e tensão de corte. Este processo de gelificação ocorre imediatamente antes da fusão completa do polímero, e é fundamental para que o PVC se torne numa massa fundida e processável. Desta forma, as partículas primárias, assim como a região cristalina são destruídas e conseqüentemente a estrutura dos grãos de PVC é modificada.<sup>[15]</sup>

Uma composição de PVC pode ser obtida através de máquinas de rolos (*two roll mill*) ou de extrusoras de fuso simples ou duplo. As máquinas de rolos são extensivamente utilizadas a nível laboratorial para examinar o comportamento da composição formulada.<sup>[13]</sup>

### 2.2.1 Aditivos

#### Plastificante

Os plastificantes são substâncias orgânicas que quando adicionados ao PVC facilitam o processamento e aumentam a flexibilidade do produto final. Tratam-se de compostos que têm parâmetros de solubilidade semelhantes aos do polímero, normalmente ésteres com cadeia C4-C12, como por exemplo: ftalatos, adipatos, trimelitatos e e fosfatos.<sup>[1],[2,3]</sup>

Os plastificantes atuam de forma a reduzir a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do PVC. Quando o polímero é aquecido na presença de plastificante, este penetra e “incha” as partículas do polímero, resultando na interação entre os grupos polares do plastificante e do polímero. O plastificante é absorvido no polímero, tornando o produto flexível, enquanto existe compatibilidade entre ambos, não havendo ligações químicas. Os plastificantes contribuem também para a diminuição da viscosidade do polímero aquando da sua fusão assim como na redução do módulo elástico do produto final.

No PVC rígido, o conteúdo de plastificante é reduzido, contrariamente ao PVC flexível cuja constituição pode variar entre 10 a 50% de plastificante. Os plastificantes podem ser divididos em dois grupos: primários e secundários. Os primários possuem uma elevada compatibilidade com o PVC, sendo desnecessária a mistura com outros plastificantes. Os

plastificantes secundários são menos compatíveis com o PVC, sendo utilizados juntamente com plastificantes primários de forma a conferir propriedades específicas ao polímero.<sup>[13]</sup>

A escolha do plastificante ou mistura de plastificantes determina as características do produto final, tais como, flexibilidade *versus* rigidez, resistência ao fogo e compatibilidade com a utilização final. Desta forma, a escolha do plastificante depende de fatores tais como, os custos de fabrico, incluindo a formulação e o processamento, a viscosidade, a compatibilidade, que garante que o material flexível permanece estável e livre da separação dos componentes, a eficiência e a permanência, incluindo a resistência à migração e a volatilidade sob certas condições de utilização.<sup>[1, 3]</sup> Uma vez que entre o plastificante e o polímero não há reação química mas sim ligações intermoleculares polares, relativamente fracas, existe o risco de migração do plastificante para a superfície do artigo final.<sup>[3]</sup> Este comportamento levantou várias preocupações a nível ambientais e de saúde. A transmissão de resíduos plastificante para a atmosfera, à temperatura ambiente, num espaço fechado também resultou numa preocupação relativamente à qualidade do ar em ambientes fechados.<sup>[1]</sup>

Uma forma de comparação entre os plastificantes consiste na separação de todos eles em três subgrupos relativamente às suas características e desempenho no polímero:

- Plastificantes de utilização geral: apresentam e conferem ao polímero propriedades *standard*, isto é, têm alta solubilidade e baixa volatilidade e conferem ao polímero flexibilidade, e são geralmente de baixo custo. Exemplos destes plastificantes são os ftalatos de dialquilo, nomeadamente, o ftalato de di-2-etilo-hexilo (DOP), o ftalato de di-isodecilo (DIDP) e o ftalato de di-isononilo (DINP). Durante muitos anos, o DOP foi considerado como plastificante de utilização geral do PVC, devido à sua simples estrutura química assim como à sua compatibilidade com o polímero. Atualmente esta substância tem sido afastada, uma vez que sendo um ftalato de baixo peso molecular, foi considerado como eventual agente tóxico. Desta forma, o plastificante substituto do DOP é o DINP cujas características e desempenho são as que mais se aproximam às do DOP.

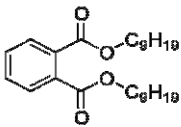
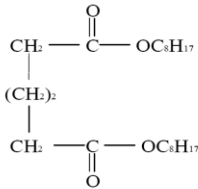
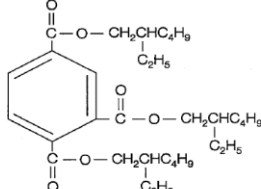
- Plastificantes de desempenho superior: apresentam propriedades adicionais às já demonstradas pelos plastificantes de utilização geral, nomeadamente, maior solubilidade mesmo a baixas temperaturas de processamento e baixa volatilidade. Neste domínio destacam-se os plastificantes da família dos adipatos, nomeadamente, o adipato de di-2-etilo-hexilo (DOA) e o adipato de di-isononilo (DINA). Os plastificantes do tipo

trimelitato, tais como o trimelitato de trioctilo (TOTM), inserem-se neste tipo de plastificantes, sendo geralmente utilizados em aplicações que requerem elevado desempenho térmico.

- Plastificantes especiais: apresentam propriedades excepcionais, tais como baixa difusão, baixa volatilidade e elevada resistência ao fogo. Como por exemplo, os plastificantes do tipo poliéster apresentam uma baixa volatilidade e baixa difusão, enquanto os do tipo epóxi conferem uma estabilidade térmica superior, e os fosfatos concedem boas propriedades de resistência ao fogo às composições em que são utilizados. [2, 3]

A Tabela 2.3 demonstra algumas características dos plastificantes mais comuns de uso geral e de desempenho superior.

**Tabela 2.3:** Características de alguns plastificantes. [16]

	<b>DINP</b>	<b>DOA</b>	<b>TOTM</b>
<b>Estrutura molecular</b>			
<b>Fórmula molecular</b>	<b>C<sub>26</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>C<sub>22</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>C<sub>33</sub>H<sub>54</sub>O<sub>6</sub></b>
<b>Peso molecular (g/mol)</b>	<b>418</b>	<b>371</b>	<b>546</b>
<b>Densidade relativa (25°/25°C)</b>	<b>0,972</b>	<b>0,925</b>	<b>0,987</b>
<b>Viscosidade (20°C) (cP)</b>	<b>56</b>	<b>14</b>	<b>295</b>
<b>Ponto de ebulição (°C)</b>	<b>252</b>	<b>214</b>	<b>283</b>

Após a mistura do plastificante com o polímero, normalmente sob o efeito da temperatura, o material já plastificado é moldado no produto final e posteriormente é arrefecido. A facilidade de plastificar um material assim como as propriedades mecânicas do mesmo são influenciadas pelas diferentes características exibidas pelos plastificantes. Desta forma foram desenvolvidas várias teorias que descrevem o mecanismo de plastificação, sendo a existência de interações entre o plastificante e a macromolécula de PVC considerada em todas elas. As interações inter-plastificante e plastificante-polímero são diferentes consoante os plastificantes utilizados, e conduzem a efeitos distintos no processamento do polímero. Outra característica importante que traduz a eficácia de um plastificante é a existência de dois tipos de componentes estruturais, polar (grupo carbonilo ou éster carboxílico) e apolar (cadeia alifática). O efeito entre estas duas componentes determina o

respetivo efeito de solvente sobre o polímero e conseqüentemente as características do produto final.<sup>[2, 3]</sup>

### Estabilizante térmico

A ligação C-Cl, presente na cadeia de PVC, possui uma energia de dissociação inferior às restantes (C-C e C-H), tornando a macromolécula mais vulnerável a alterações, por exemplo, pelo aumento da temperatura.<sup>[17]</sup> Simultaneamente, a polimerização do VCM por radicais livres apresenta uma elevada transferência para o monómero durante a fase de propagação, levando ao aparecimento de alterações na cadeia polimérica que acabam por afetar a estabilidade térmica do polímero.<sup>[18]</sup> Estas alterações são genericamente designadas por defeitos estruturais na cadeia polimérica.<sup>[17]</sup> Conjugando os dois efeitos referidos anteriormente, o PVC é, de facto, um polímero especialmente sensível ao calor ou, mais especificamente, a uma degradação térmica, através da perda de átomos de cloro sob a forma de ácido clorídrico. Conseqüente ocorre a formação de ligações duplas na estrutura da cadeia do polímero, que conferem um amarelecimento progressivo e, no limite, conduzem a uma redução significativa de diversas propriedades do material.<sup>[1, 2]</sup> Para além dos defeitos estruturais presentes nas cadeias do polímero, o mecanismo de degradação térmica do PVC é também dependente de outros fatores especialmente da presença de impurezas, tais como oxigénio, ácido clorídrico, sais de cloro e ácidos de Lewis, ou seja, agentes oxidantes que atacam a cadeia.<sup>[2, 3]</sup>

No sentido de minimizar os efeitos acima referidos, é adicionado ao polímero um estabilizante térmico, cuja função é a melhoria das suas propriedades quando sujeito ao calor. Os estabilizantes térmicos são substâncias altamente reativas que deverão atuar no sentido de prevenir a reação de eliminação do cloro da macromolécula, neutralizar o HCl formado, prevenindo a oxidação e conseqüentemente promovendo a saturação das cadeias, e por fim minimizar o aparecimento das ligações duplas no polímero. Tipicamente estas substâncias são misturas de compostos complexos de sulfato de chumbo, zinco, cálcio, bário ou cádmio e devem ser usadas em baixas concentrações de forma a não ser afetado o processamento assim como as propriedades gerais do polímero formulado.<sup>[3]</sup>

Os aditivos mais antigos e mais económicos são os estabilizantes térmicos baseados em chumbo. Estes conferem boas propriedades dieléctricas, quando utilizados em produtos para



isolamento de fios e cabos elétricos. Contrariamente, possuem desvantagens que limitam o seu uso em determinadas aplicações, como por exemplo a obtenção de produtos transparentes. O sulfato de chumbo tribásico ( $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) e o estearato de chumbo dibásico ( $2\text{PbO}\cdot\text{Pb}(\text{OOC}-\text{C}_{17}\text{H}_{35})_2$ ) são os que mais se destacam dentro deste tipo de estabilizantes térmicos, mas a sua utilização tem vindo a diminuir, devido à sua elevada toxicidade.<sup>[2, 5]</sup>

Os estabilizantes à base de estanho, ou de forma comum, compostos estanho-orgânicos são complexos orgânicos de estanho do tipo  $\text{RSnX}_3$  ou  $\text{RSnX}_2$ , onde R representa um grupo metilo, *n*-butilo ou *n*-octilo e X representa um ligante do tipo mercaptoéster, ácido carboxílico ou sulfito. Estes estabilizantes são utilizados para aplicações que requerem elevada resistência à intempérie.<sup>[2, 5]</sup>

A nível mundial é predominante a utilização de misturas de metais como estabilizantes de PVC para aplicações finais flexíveis, sendo as misturas mais comuns de bário-cádmio, bário-cádmio-zinco e cálcio-zinco. Os sistemas à base de bário e zinco têm predominado nas aplicações flexíveis contrariamente àqueles que são constituídos por cádmio. As formulações baseadas em bário conferem boa manutenção de cor do produto final a longo prazo, enquanto as formulações que envolvem o cádmio são as responsáveis pela cor inicial do produto final. Como desvantagem, estas últimas possuem ainda uma elevada toxicidade, pois o cádmio é um metal pesado, levando à redução da utilização deste em diversos países. Alternativamente, utilizam-se sistemas baseados somente em bário e zinco. A utilização de misturas bário-cádmio, bário-cádmio-zinco e bário-zinco são combinadas com óleos epoxidados, como o óleo de soja epoxidado, ou juntamente com fosfitos orgânicos.<sup>[5]</sup>

Os estabilizantes térmicos baseados em cálcio e zinco (Ca/Zn) têm substituído os estabilizantes com base em chumbo devido à baixa toxicidade. O zinco possui uma boa capacidade de captura do cloro livre, porém o cloreto de zinco formado possui um forte efeito catalisador da reação de eliminação de cloro da macromolécula. O cálcio, por sua vez, é bastante eficiente na estabilização do cloro livre, segundo uma reação que regenera o composto ativo de zinco e estabiliza o cloro na forma de cloreto de cálcio. Compostos típicos de cálcio e zinco são os estearatos e os lauratos.<sup>[5]</sup>

São também utilizados co-estabilizantes térmicos do tipo ésteres de forma a melhorar o comportamento dos estabilizantes térmicos constituídos pela mistura de metais.<sup>[2]</sup>

### Lubrificante

Os lubrificantes possuem como função a melhoria do escoamento durante o processamento do polímero. Podem ser classificados como externos, no caso de reduzirem a aderência do PVC às partes metálicas do equipamento durante o processamento ou internos, quando reduzem a fricção no interior da matriz polimérica no decorrer do processo de fusão. Pela definição, os lubrificantes externos possuem menor compatibilidade com o PVC e migram para a superfície do polímero de forma a reduzir a aderência ao metal. Os lubrificantes internos são mais compatíveis com o polímero, pois possuem uma polaridade elevada e conseqüentemente são mais solúveis no seio do PVC. Os lubrificantes mais comuns na formulação de PVC são hidrocarbonetos de elevado peso molecular (ceras) e alguns tipos de ésteres. A maior parte dos lubrificantes possuem ambas as características, externas e internas.<sup>[1]</sup>

### Modificador de Impacto

Os modificadores de impacto destinam-se à melhoria das propriedades finais e ao tipo de acabamento. Geralmente são borrachas acrílicas, copolímeros do tipo etileno-acetato de vinilo (EVA), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) ou poli(etilenos) clorados (CPE). A modificação de impacto é atingida através da incorporação de domínios de borracha na matriz do polímero.<sup>[1]</sup>

### Carga(*filler*)

As cargas são utilizadas essencialmente para reduzir os custos da formulação. Alguns autores diferenciam as cargas da seguinte forma: cargas de enchimento, cujo efeito é apenas de redução do custo da composição e cargas funcionais, que conferem benefícios adicionais à composição, nomeadamente a melhoria de algumas propriedades termomecânicas. Deve ter-se em conta a quantidade de carga utilizada, pois em quantidades excessivas pode prejudicar o escoamento da composição, aumentando a sua viscosidade e desta forma dificultar o processamento.<sup>[5]</sup> Geralmente são de natureza mineral, como por exemplo o carbonato de cálcio, que é o mais utilizado.<sup>[1]</sup>

### Outros aditivos

Existem outros aditivos que podem ser ajudantes de processamento, pigmentos, retardantes de fogo, anti-estáticos, anti-oxidantes, biocidas, agentes de expansão, agentes anti-brilho, negro de fumo, etc. <sup>[1, 2]</sup>

### **2.3 Polímeros de PVC de suspensão “Especiais”**

Para além da grande variedade de tipos de PVC em aplicações de uso geral, existem os chamados tipos especiais. Estes são designados como tal pois apresentam uma melhoria nas propriedades da sua aplicação final, que os tipos de PVC de uso geral não demonstram. <sup>[9]</sup>

De acordo com *Shah e Poledna*, entre os tipos especiais de PVC é possível identificar polímeros de PVC de suspensão de elevado peso molecular, os quais conferem propriedades mecânicas superiores ao produto final. <sup>[9]</sup>

Os polímeros de PVC com elevado peso molecular, geralmente possuem um valor  $K$  superior a 74, correspondente a um peso molecular médio ( $M_w$ ) de 120 000 ou superior.

A produção de *grades* de elevado peso molecular consiste numa polimerização com temperaturas de 40 °C ou inferiores, implicando um tempo de reação maior, relativamente aos *grades* de uso comum. Como resultado deste tipo de polimerização, estes polímeros apresentam elevada porosidade comparativamente aos polímeros de baixo peso molecular. Esta característica permite o uso destes polímeros em aplicações que requerem grande quantidade de plastificante na fase de processamento. <sup>[3, 9]</sup>

Como referido anteriormente, os produtos baseados em PVC de elevado peso molecular possuem boas propriedades mecânicas. Desta forma, estes polímeros são utilizados em aplicações cuja elevada resistência mecânica é necessária. <sup>[9]</sup>

Estes polímeros são largamente aceites na área do PVC flexível, nomeadamente em tubos médicos, fios e cabos elétricos e em diversas aplicações na indústria automóvel. Em contrapartida, a utilização destes polímeros é limitada devido ao seu custo elevado. <sup>[3]</sup>



### 3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentadas as metodologias experimentais referentes à caracterização de *grades* de poli(cloreto de vinilo) de suspensão de elevado peso molecular.

O trabalho experimental desenvolvido foi dividido em duas partes. Na primeira parte realizaram-se ensaios relativos às propriedades físicas do polímero virgem, e na segunda parte estudou-se o comportamento térmico e mecânico de cada tipo de PVC processado.

Os *grades* de S-PVC selecionados para o estudo em causa foram os seguintes:

- Vicir<sup>®</sup> S1500 e Vicir<sup>®</sup> S2000 produzidos pela CIRES;
- TK-2500HS e TK-2500PE produzidos pela Shin-Etsu Chem Co., Ltd;
- S4099 produzido pela Vinnolit GmbH;

De forma a ser estabelecida uma comparação com os produtos especiais, foi utilizado o *grade* de uso geral Vicir<sup>®</sup> S1200 produzido pela CIRES.

#### 3.1 Caracterização do PVC virgem

##### 3.1.1 Distribuição de pesos moleculares (MWD)

###### Viscosidade relativa e valor $K$

Entre os vários métodos possíveis para a determinação do peso molecular médio de um polímero linear, a técnica laboratorial utilizada na CIRES é a medição da viscosidade de uma solução diluída desse polímero. A presença de moléculas de soluto dissolvidas num líquido provoca um aumento da viscosidade da solução, relativamente à do solvente puro, que é tanto maior quanto é o volume das partículas em solução. Uma vez que existe uma

relação direta, para macromoléculas lineares do mesmo tipo, entre o volume e a massa molecular, é possível obter através da medição da viscosidade da solução, informação quantitativa acerca do peso molecular. [8]

A nível industrial, o peso molecular é frequentemente caracterizado através de um índice numérico, o valor  $K$ , adotado por *Fikentscher*. Este parâmetro encontra-se relacionado com a viscosidade relativa ( $\eta_r$ ) e com a concentração da solução de polímero ( $c$ ), segundo a Equação 3.1.

$$K = \frac{1,5 \log \eta_r - 1 + \sqrt{1 + \left(\frac{2}{c} + 2 + 1,5 \log \eta_r\right) 1,5 \log \eta_r}}{150 + 300c} \times 1000 \quad (3.1)$$

O método utilizado para a determinação da viscosidade relativa e do valor  $K$  é baseado nas normas ISO 1628-1:2009 e ISO 1628-2:1998. Este método especifica condições para a determinação da viscosidade relativa e do valor  $K$  de polímeros de PVC na gama de valor  $K$  entre 40,0 e 100,0.

Foi preparada uma solução para cada tipo de PVC com ciclohexanona com uma concentração ( $c$ ) de 0,005 g/mL, a  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .

A viscosidade relativa ( $\eta_r$ ) e o valor  $K$  foram calculados a partir dos tempos de escoamento do solvente ( $t_0$ ) e da solução ( $t$ ), num viscosímetro de tubo capilar (Ubbelohde).



**Figura 3.1:** Viscosímetro automático *Rheotek RPV-1 RSS*.

Nas condições de ensaio, o escoamento efetua-se em regime laminar, pelo que se admite para um fluido Newtoniano uma relação de proporcionalidade direta entre a viscosidade da solução ( $\eta$ ) e o seu tempo de escoamento ( $t$ ), representada pela equação 3.2

$$\eta = \alpha \rho t \quad (3.2)$$

em que  $\alpha$  é a constante de calibração do viscosímetro e  $\rho$  é a massa específica da solução. Considerando que a densidade da solução diluída do polímero é aproximadamente igual à do solvente e tendo em conta a equação 3.1, a relação entre a viscosidade da solução ( $\eta$ ) e a do solvente ( $\eta_0$ ) é dada pela razão dos tempos de fluxo respetivos,  $t$  e  $t_0$ , como indicado na equação 3.3.

$$\frac{\eta}{\eta_0} \approx \frac{t}{t_0} \quad (3.3)$$

Sendo assim, a partir dos tempos de escoamento obtém-se o valor da viscosidade relativa ( $\eta_r$ ) e consequentemente o valor  $K$ , através da equação 3.1.

#### Cromatografia de permeação de gel (GPC)

Adicionalmente, para a determinação da distribuição de pesos moleculares, foi utilizada a técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC). A análise por GPC foi realizada num sistema PL-GPC 110 (Polymer Laboratories Ltd., UK) equipado com uma pré-coluna Plgel 10  $\mu\text{m}$ , duas colunas Plgel 10  $\mu\text{m}$  MIXED D 300 x 7,5 mm em série e um detetor de índice de refração. As colunas, o sistema de injeção e o detetor foram mantidos a 50 °C.



**Figura 3.2:** Cromatógrafo *PL-GPC 110*.

O eluente utilizado foi o THF com um fluxo de 0,9 mL/min. A calibração das colunas foi realizada utilizando padrões de poliestireno (PS, Polymer Laboratories, UK) com um intervalo de pesos moleculares de 1-370 kDa.

As amostras de todos os tipos de PVC foram preparadas cerca de três dias antes da análise por dissolução em tetrahydrofurano (THF), com uma concentração de 0,8% aproximadamente.

#### 3.1.2 Distribuição granulométrica (DTG)

A técnica utilizada para a determinação da distribuição granulométrica do PVC de suspensão baseia-se na difração laser, utilizando um analisador de partículas *Coulter LS 13 320*. O método baseia-se na norma ISO 13320:2009. Resumidamente, o procedimento consiste em fazer passar através de um feixe de luz monocromática, neste caso laser, uma amostra de PVC, dispersa em meio líquido ou gasoso. A luz dispersa pelas partículas é medida segundo diferentes ângulos por um detetor multi-elementos. O padrão de dispersão é transformado em valores numéricos recorrendo a um modelo ótico previamente selecionado e expressões matemáticas apropriadas, originando um número discreto de classes de tamanhos, em termos de volume.



**Figura 3.3:** Analisador de partículas *Coulter LS 13 320*.

#### 3.1.3 Densidade aparente (DA)

A densidade aparente de um empacotamento de partículas porosas de PVC é uma medida da massa de sólido por unidade de volume total do leito de partículas, incluindo os espaços vazios entre os grãos e o volume dos poros no seu interior. Este parâmetro é determinado segundo a norma ISO 60-1977 e destina-se à determinação da massa por unidade de volume de produtos que se apresentam na forma de grãos finos que fluem livremente para um copo, através de um funil com dimensões específicas. Pela pesagem da massa retida no copo, obtém-se a massa por unidade de volume.





**Figura 3.4:** Dispositivo para determinação de densidade aparente.

Segundo a equação 3.4, é determinada a densidade aparente com as unidades  $\text{g/cm}^3$ ,

$$DA = \frac{m}{V} \quad (3.4)$$

onde  $m$  é a massa obtido em cada medição e  $V$  é o volume do recipiente de medida, cujo valor é de  $100 \pm 0,05 \text{ml}$ .

### 3.1.4 Interação com plastificante

A interação entre o polímero e o plastificante é um fator de elevada importância na fase de processamento do PVC, quando se trata de produtos para aplicações flexíveis. Para se estudar esta interação entre o polímero e o plastificante foram efetuados ensaios de absorção de plastificante a frio (AP) e a quente (tempo de mistura seca).

O plastificante utilizado em ambos os métodos é o ftalato de di-isononilo (DINP), considerado de uso geral. Neste trabalho efetuaram-se ensaios com DINP e posteriormente com um plastificante de desempenho superior, o trimelitato de tri-octil (TOTM).

#### 3.1.4.1 Absorção de plastificante a frio (AP)

A quantidade de plastificante absorvida pelas partículas de polímero mede indiretamente a porosidade média da amostra. Para aplicações flexíveis, as quais necessitam de uma grande quantidade de plastificante, é de esperar que a porosidade seja elevada. Esta medida é caracterizada segundo um parâmetro designado por absorção de plastificante a frio, cujo

método se baseia na norma ISO 4608:1998. De forma sucinta, o método consiste na passagem de uma quantidade de plastificante em excesso por uma quantidade de PVC, através de centrifugação à temperatura ambiente.



**Figura 3.5:** Centrífuga *Centurion K40*.

No final é calculada a diferença de massa da amostra, correspondente ao plastificante absorvido. A percentagem de absorção de plastificante é calculada pela razão de plastificante absorvido em relação à massa de amostra de polímero inicial, como indica a equação 3.5.

$$AP (\%) = \frac{m_{\text{plastificante}} - (m_{\text{total},i} - m_{\text{total},f})}{m_{\text{amostra}}} \times 100 \quad (3.5)$$

Onde  $m_{\text{total},i}$  e  $m_{\text{total},f}$  são a soma da massa da amostra ( $m_{\text{amostra}}$ ) com a massa de plastificante ( $m_{\text{plastificante}}$ ) antes e depois da centrifugação, respetivamente.

#### 3.1.4.2 Tempo de mistura seca (*dry-up-time*)

Cada polímero de PVC foi agitado e pré-aquecido numa misturadora planetária acoplada a um reómetro de torque. O plastificante foi adicionado ao polímero quando se atingiu a temperatura de ensaio. Após a adição de plastificante, a mistura torna-se grumosa e húmida, provocando um aumento da força exercida pelo agitador sobre a mistura, sendo esta força traduzida pelo valor do torque. A transição entre o estado grumoso e húmido para uma mistura seca é acompanhada pela descida brusca do valor do torque. O tempo a partir da adição de plastificante até à obtenção da mistura seca, denominado por *dry-up-time* (DUT), é determinado a partir do gráfico do torque em função do tempo.

Os ensaios de *dry-up-time* foram realizados de acordo com a norma ASTM D2396 e com o manual de instruções da *Planetary Mixer P600* da *Brabender*.



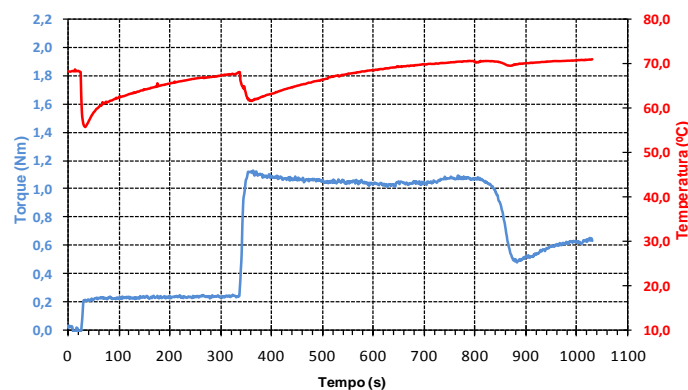
**Figura 3.6:** Reômetro *Plasticorder 331* e misturadora *Planetary Mixer P600*.

As condições de operação para cada plastificante diferem em alguns parâmetros, cujos valores se encontram na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1:** Condições operatórias dos ensaios de *dry-up-time*.

Variável	DINP	TOTM
Temperatura (°C)	88,5	100
Velocidade de agitação (rpm)	100	60
PVC (g)	400	400
Plastificante (g)	200	200
Tempo de pré-mistura do PVC (min)	5	5
Temperatura do plastificante (°C)	23	23

As curvas típicas do torque e da temperatura em função do tempo obtidas nos ensaios de absorção de plastificante têm a configuração apresentada na Figura 3.7.



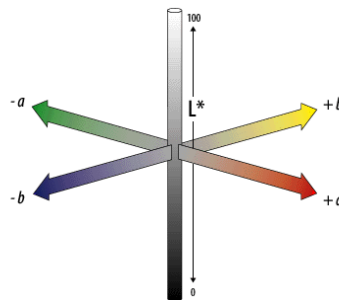
**Figura 3.7:** Curvas típicas de variação da temperatura e do torque.

### 3.1.5 Cor da resina (CR)

A olho nu não é possível distinguir pequenas diferenças da cor do polímero, uma vez que este se apresenta sob a forma de pó de cor branca. Desta forma, é necessário utilizar um Espectrofotómetro, para se conseguir determinar a cor do polímero, por reflectância.

Para medir a cor dos polímeros foi adotado o sistema de medição de coordenadas de cor CIELAB desenvolvido pela *Commission Internationale de l'Eclairage* (CIE). Este método permite a especificação das percepções de cor em termos de um espaço tridimensional ( $L^*$ ,  $a^*$   $b^*$ ), sendo que a coordenada  $L^*$  traduz a luminosidade/claridade (“lightness”) e varia entre 0 (preto) e 100 (branco) e as outras duas coordenadas de cromaticidade,  $a^*$  e  $b^*$ , representam, respetivamente o eixo vermelho ( $a^*>0$ ) / verde ( $a^*<0$ ) e o eixo amarelo ( $b^*>0$ ) / azul ( $b^*<0$ ).

Na Figura 3.8 encontra-se representado um esquema tridimensional das três coordenadas de cor.



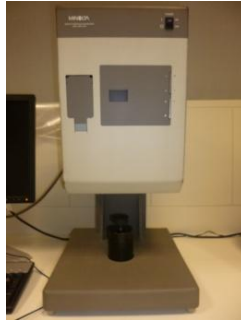
**Figura 3.8:** Representação esquemática das coordenadas de medição de cor CIE  $L^*$   $a^*$   $b^*$ .

O índice de brancura, WI, é um índice colorimétrico unidimensional que permite quantificar o grau de brancura de uma amostra. Para um difusor perfeito (que reflecte difusamente toda a luz incidente) o índice de brancura é igual a 100.

Por definição, amarelecimento é o afastamento do branco ideal em direcção ao amarelo. A absorção preferencial da luz na região de comprimentos de onda mais curtos, entre os 380 e os 440 nm, por uma substância nominalmente branca causa em geral uma aparência amarelada, traduzida numericamente pelo índice de amarelecimento, YI. Os índices WI e YI são calculados a partir de fórmulas matemáticas que envolvem as coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ .

O método utilizado para a determinação da cor da resina é baseado nas normas ASTM E313-1996 e DIN 6167. Resumidamente, colocou-se cada amostra de polímero numa

cápsula que por sua vez foi colocada no pistão do espectrofotômetro *Minolta CM-3610d*, para leitura das coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  e cálculo dos índices de brancura (WI) e amarelecimento (YI).



**Figura 3.9:** Espectrofotômetro *Minolta CM-3610d*.

Este equipamento é controlado pelo *software SpectraMagic*, o qual permite a escolha dos diversos parâmetros, tais como o tipo de iluminante, o observador, a seleção da cor, a aquisição de dado e a representação dos resultados.

### 3.1.6 Matérias voláteis (MV)

O teor de matérias voláteis é avaliado de acordo com a norma ISO 1269:2006, através do aquecimento da amostra a uma determinada temperatura até à obtenção de massa constante.

Para a determinação do conteúdo de matérias voláteis foi utilizado o analisador *Sartorius MA100H*, segundo o método de termogravimetria. A fonte de calor é uma lâmpada de halogéneo integrada na cobertura onde é colocada a amostra. A radiação infravermelha penetra na substancia sem qualquer impedimento e, após atingir o interior da amostra, converte-se em energia calorífica, estimulando a evaporação e consequentemente secando a amostra.



**Figura 3.10:** Analisador *Sartorius MA100H*.

## 3.2 Caracterização do PVC processado

Após a realização dos ensaios referidos anteriormente, utilizaram-se duas formulações, F1 e F2 para cada *grade* de PVC, de forma a avaliar o desempenho térmico e mecânico de cada tipo de PVC processado. Ambas as formulações foram disponibilizadas pela CIRES, sendo F1 baseada numa formulação *standard*, utilizada em alguns ensaios para controlo de qualidade do produto e F2 uma formulação mais complexa, sendo mais representativa ao nível industrial.

Os aditivos constituintes de cada formulação e as respetivas quantidades encontram-se nas Tabelas 3.2 e 3.3.

**Tabela 3.2:** Formulação F1 utilizada para todos os tipos de PVC.

Componente	Quantidade (g)
Polímero	100
Estabilizante térmico (Ca/Zn)	2
Lubrificante	15
Plastificante (DOA)	30

**Tabela 3.3:** Formulação F2 utilizada para todos os tipos de PVC.

Componente	Quantidade (g)
Polímero	100
Estabilizante térmico (Ca/Zn)	14
Carga ( <i>filler</i> )	10
Lubrificante	0,6
Plastificante (TOTM)	50

### 3.2.1 Propriedades térmicas

Para a avaliação das propriedades térmicas de cada tipo de PVC processado, foi determinada a estabilidade térmica e a cor inicial através de métodos internos da CIRES. Paralelamente, foram realizados ensaios de TGA, em algumas composições de PVC.

#### 3.2.1.1 Estabilidade térmica

Cada tipo de PVC foi misturado com um conjunto de aditivos presentes nas Tabelas 3.2 e 3.3, nomeadamente com um estabilizante Ca/Zn, sendo estas misturas processadas numa máquina de rolos laboratorial (*two roll mill*) a uma determinada temperatura (Tabelas 3.4 e 3.5), consoante o tipo de PVC e a formulação. Da película produzida, designada por filme, cortaram-se pequenas amostras (30x20 mm), designadas por provetes. Estes foram colocados numa estufa rotativa previamente aquecida às temperaturas de 190°C e 215 °C, para F1 e F2 respetivamente, e em cada intervalo de tempo pré-definido, foi retirado um provete da estufa.

**Tabela 3.4:** Condições operatórias da máquina de rolos para o processamento dos vários tipos de PVC com formulação F1.

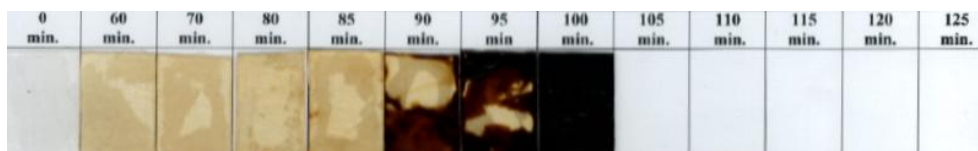
Variável\Amostra	S1200	S1500; S2000; TK-2500HS; TK-2500PE; S4099
Temperatura (°C)	150	190
Tempo de processamento (min)	5	5
Espessura (mm)	0,8	0,8

**Tabela 3.5:** Condições operatórias da máquina de rolos para o processamento dos vários tipos de PVC com formulação F2.

Variável\Amostra	S1200	S1500; S2000; TK-2500HS; TK-2500PE; S4099
Temperatura (°C)	170	185
Tempo de processamento (min)	5	10
Espessura (mm)	0,8	0,8

A partir deste método, é possível verificar a degradação térmica do material, traduzida pelo amarelecimento progressivo da amostra à medida que aumenta o tempo de permanência na

estufa. Considera-se que a estabilidade térmica do polímero termina quando o provete se apresenta num estado de degradação total, isto é, manifestando uma cor preta como está representado na Figura 3.11. O resultado é expresso em minutos, sendo este o intervalo de tempo compreendido entre o início e o aparecimento da cor preta, em relação à temperatura de ensaio na estufa.



**Figura 3.11:** Evolução da cor dos provetes para avaliação da estabilidade térmica de uma composição de PVC.

#### 3.2.1.2 Análise termogravimétrica (TGA)

De modo a complementar a avaliação da estabilidade térmica, foram realizados ensaios de termogravimetria. Este método permite observar a alteração de um material, nomeadamente a decomposição, através da perda de massa do mesmo, com o aumento da temperatura.



**Figura 3.12:** Analisador termogravimétrico *Setsys Evolution 1750*

As análises termogravimétricas foram realizadas num analisador termogravimétrico *Setsys Evolution 1750* da *Setaram*. As condições de ensaio utilizadas nas análises termogravimétricas sob as diferentes atmosferas encontram-se na Tabela 3.6.



**Tabela 3.6:** Condições de ensaio das análises termogravimétricas sob as diferentes atmosferas

Variável	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Fluxo (mL/min)	200	200
Velocidade de aquecimento (°C/min)	10	10
Intervalo de temperaturas (°C)	[25 - 800]	[30 - 600]

A partir dos filmes produzidos com formulação F1, realizaram-se ensaios de TGA para todos os tipos de PVC com formulação F1 sob atmosfera de N<sub>2</sub>. Posteriormente foram analisados apenas alguns tipos de PVC com formulação F1 sob atmosfera de O<sub>2</sub>.

### 3.2.1.3 Cor inicial

A cor inicial permite determinar a cor que o artigo de PVC terá após o seu processamento. Para tal, é necessária a preparação de um provete com dimensões de 40x40 mm e espessura de 5 mm. Neste caso, foram utilizados os filmes produzidos para a análise de estabilidade térmica, uma vez que as condições de processamento são as mesmas para este método. Para se obter a espessura desejada, do filme produzido, cortaram-se amostras de 40x40 mm que posteriormente foram prensadas nas condições apresentadas na Tabela 3.7.

A cor inicial é determinada a partir de um Espectrofotómetro, por transmitância ou reflectância, caso o provete for transparente ou opaco, respectivamente. Sendo assim, cada provete foi colocado no espectrofotómetro *Minolta CM-3610d*, de forma a serem determinadas as coordenadas de cor CIE *L, a e b*.

**Tabela 3.7:** Condições de prensagem para preparação dos provetes para avaliação da cor inicial dos tipos de PVC com formulação F1 e F2.

Variável\Amostra	S1200; S1500; S2000; TK-2500HS; TK-2500PE; S4099
Temperatura (°C)	165
Tempo de pré-aquecimento (0 tonf) (min)	1
Tempo de pré-prensagem (6 tonf) (min)	3
Tempo de prensagem (27 tonf) (min)	8
Espessura (mm)	5

### 3.2.2 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas foram determinadas através de ensaios de dureza e de tração, onde neste último foi medida a tensão e o alongamento até à rotura do material.

#### 3.2.2.1 Dureza *shore*

Os ensaios de dureza podem ser divididos em três tipos principais: por penetração, por choque ou por risco. Neste caso foi realizado o ensaio de dureza por choque, designado por dureza *shore*, cujos procedimentos estão estipulados nas normas ISO 868:2003 e ISO 291:2005. O método utilizado consiste na medição da penetração de um indentador que é aplicado ao material em condições previamente definidas. Para a determinação da dureza *shore* de plásticos utilizam-se durómetros do tipo A para materiais flexíveis. O método permite medir tanto a penetração inicial do indentador, como a penetração após um determinado intervalo de tempo. Sendo assim, a dureza *shore* foi determinada num durómetro *shore* A da *Zwick*, através da leitura de um valor entre 0 e 100, correspondentes à penetração máxima e nula, respetivamente.



**Figura 3.13:** Durómetro *shore*.

Para a preparação dos provetes para a determinação da dureza, procedeu-se à prensagem de pequenas amostras, cortadas dos filmes produzidos anteriormente para a determinação da estabilidade térmica de cada composição. As condições de prensagem dos provetes encontram-se na Tabela 3.8 para ambas as formulações utilizadas. As amostras foram condicionadas à temperatura ambiente, durante cerca de duas semanas.

**Tabela 3.8:** Condições de prensagem para preparação dos provetes para determinação da dureza dos tipos de PVC com formulação F1 e F2.

Variável\Amostra	S1200; S1500; S2000; TK-2500HS; TK-2500PE; S4099
Temperatura (°C)	175
Tempo de pré-aquecimento (0 tonf) (min)	2
Tempo de pré-prensagem (6 tonf) (min)	3
Tempo de prensagem (27 tonf) (min)	5
Espessura (mm)	8

### 3.2.2.2 Ensaios de tração

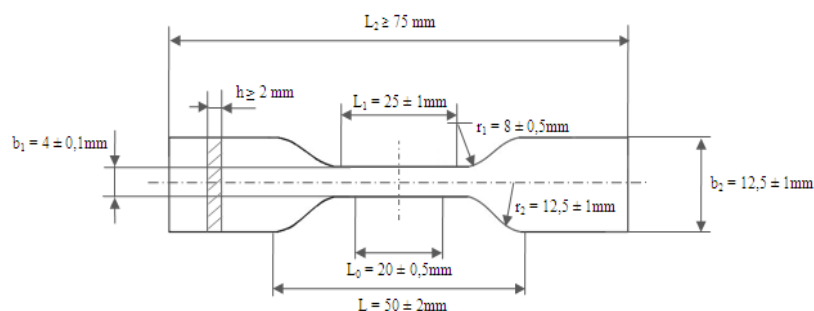
As propriedades mecânicas permitem avaliar o desempenho mecânico do material em estudo, pelo que são muito comuns os ensaios de tração e flexão entre outros. Para estudar o comportamento mecânico do PVC, procedeu-se à medição da resistência à tração. O ensaio de resistência à tração envolve a medição do alongamento e da tensão quando o provete é sujeito a uma força de tração até à rotura do mesmo. Através desta medição foi possível calcular o módulo de elasticidade e a tenacidade de cada composição de PVC.



**Figura 3.14:** Máquina de tração *H10KT*.

Os ensaios foram realizados numa máquina de tração *H10KT* da *Hounsfield*, com capacidade máxima de 10 kN, equipada com uma célula de carga com capacidade máxima de 2,5 kN e um par de garras do modelo *HT35*. Este equipamento é controlado pelo *software QMatPro*, que permite também a aquisição de dados e a monitorização dos ensaios de tração. O método utilizado consiste em estender o provete ao longo do seu eixo longitudinal maior, a velocidade constante, até partir ou até que a tensão ou o alongamento

atingam um valor pré-definido. Durante este procedimento, foi medido o alongamento do provete e a carga suportada por este. Os procedimentos utilizados seguem as normas ISO 527-1:1993, ISO 527-2:1993, ISO 291:2005 e as instruções do manual do software *QMatPro*.



**Figura 3.15:** Dimensões dos provetes para os ensaios de tração.

Na preparação dos provetes para os ensaios de tração procedeu-se à mistura e processamento de um filme na máquina de rolos nas condições indicadas na Tabela 3.9, para ambas as formulações, F1 e F2. Seguidamente procedeu-se à prensagem das amostras, cortadas dos filmes produzidos, de forma a ser obtida uma placa com 2 mm de espessura para posteriormente serem cortados os provetes com as medidas indicadas na Figura 3.15. As condições de prensagem encontram-se na Tabela 3.10. As amostras foram condicionadas à temperatura ambiente durante cerca de duas semanas.

**Tabela 3.9:** Condições operatórias da máquina de rolos para processamento dos tipos de PVC com formulação F1 e F2 para os ensaios de tração.

Variável\Amostra	S1200	S1500	S2000	TK-2500HS	TK-2500PE	S4099
Temperatura (°C)	160	165	170	175	180	185
Tempo de processamento (min)	10	=	=	=	=	=
Espessura (mm)	0,8	=	=	=	=	=

**Tabela 3.10:** Condições de prensagem para preparação dos provetes para os ensaios de tração dos tipos de PVC com formulação F1 e F2.

Variável\Amostra	S1200	S1500	S2000	TK-2500HS	TK-2500PE	S4099
Temperatura (°C)	165	170	175	180	185	190
Tempo de pré-aquecimento (0 tonf) (min)	2	=	=	=	=	=
Tempo de pré-prensagem (6 tonf) (min)	3	=	=	=	=	=
Tempo de prensagem (27 tonf) (min)	5	=	=	=	=	=
Espessura (mm)	2	=	=	=	=	=

## 4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

No presente capítulo apresentam-se os resultados obtidos do estudo realizado sobre a caracterização dos polímeros de PVC de elevado peso molecular.

Foram utilizados seis tipos de PVC comerciais de elevado peso molecular (S1200, S1500, S2000, TK-2500HS, TK-2500PE e S4099), sendo um deles de peso molecular inferior (S1200), usado como termo de comparação dos restantes tipos.

Inicialmente caracterizaram-se os polímeros virgens, isto é, na forma obtida após o processo de polimerização. Numa segunda fase, cada tipo de PVC foi processado de acordo com duas formulações, de forma a serem obtidas composições com diferentes características e posteriormente ser estudado o repetivo comportamento térmico e mecânico.

### 4.1 Caracterização do PVC virgem

Para a caracterização do PVC virgem foram aplicadas técnicas de determinação dos seguintes parâmetros: viscosidade relativa e valor  $K$ , distribuição de pesos moleculares, distribuição granulométrica, densidade aparente, absorção de plastificante a frio, matérias voláteis, cor da resina e tempo de mistura seca.

#### Viscosidade relativa, valor $K$ e distribuição de pesos moleculares

A distribuição de pesos moleculares (MWD) trata-se de um dos aspetos fundamentais da estrutura dos polímeros, uma vez que fornece informação acerca da distribuição de tamanhos das macromoléculas. Este parâmetro é também conhecido como o coeficiente de polidispersidade e consiste na razão entre a média em peso ( $M_w$ ) e a média aritmética ( $M_n$ ) de pesos moleculares. Os polímeros de PVC apresentam, geralmente, uma

distribuição razoavelmente estreita de pesos moleculares, com um coeficiente de polidispersidade aproximadamente igual a 2. [5, 19]

Tal como referido no Capítulo 2, os polímeros de PVC são obtidos com diferentes pesos moleculares de forma a satisfazer os requisitos da aplicação final. O peso molecular do PVC é controlado pela temperatura de polimerização, na medida em que a diminuição desta, aumenta o peso molecular. [1, 5]

A nível industrial, o peso molecular é frequentemente caracterizado através de um índice numérico, o valor  $K$ , calculado a partir da equação 3.1, apresentada no Capítulo 3.

**Tabela 4.1:** Resultados do valor  $K$  e distribuição de pesos moleculares dos vários tipos de PVC.

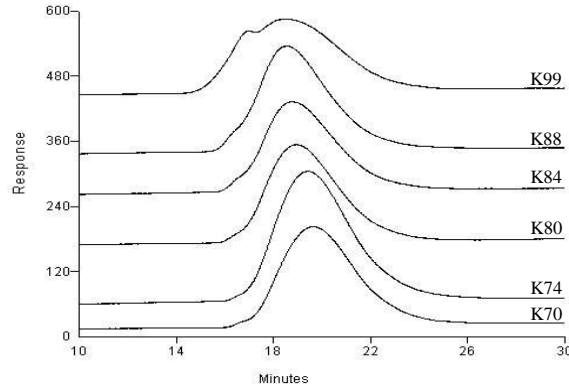
Parâmetro	S1200	S1500	S2000	TK-2500HS	TK-2500PE	S4099
$t_0$ (s)	71,35	71,23	71,23	71,27	71,23	71,23
$t$ (s)	116,39	121,73	131,42	139,69	148,49	172,86
$\eta_r$	1,631	1,709	1,845	1,96	2,085	2,427
<b><math>K</math></b>	<b>70,5</b>	<b>74,2</b>	<b>79,9</b>	<b>84,2</b>	<b>88,4</b>	<b>99,1</b>
Mn	76600	83800	112000	124400	136800	142500
Mw/Mn	2,09	2,06	1,80	1,97	1,94	2,53

Na Tabela 4.1 encontram-se diferentes valores  $K$  para cada tipo de PVC desde 70 a 99 que, naturalmente, são acompanhados pelo aumento do peso molecular médio em número (Mn). Como explicado anteriormente, o parâmetro que controla o peso molecular durante a reação de polimerização é a temperatura, portanto, o aumento do peso molecular médio e consequente aumento do valor  $K$  dever-se-á à diminuição da temperatura reacional. Em relação à distribuição de pesos moleculares médios, verifica-se um coeficiente de polidispersidade bastante superior para o S4099, enquanto que para os restantes tipos de PVC não há diferenças significativas entre eles, uma vez que o valor esperado seria da ordem de 2.

Uma vez conhecido o valor  $K$  de cada tipo de PVC, para efeito de simplificação na designação das amostras, cada tipo de PVC será denominado de acordo com o valor  $K$ , como por exemplo, S1200 corresponde à designação  $K70$ .

Na Figura 4.1 observa-se que todos os tipos de PVC considerados neste estudo apresentam um comportamento unimodal, excepto o  $K99$ , cuja curva de distribuição de pesos moleculares médios apresenta uma variância superior, sendo, por este motivo, superior o

coeficiente de polidispersidade. Este resultado poderá estar relacionado com a possível reacção de copolimerização do cloreto de vinilo com um monómero bifuncional (dialfílico ou divinílico), e possível ocorrência de reacções reticulação. [20]



**Figura 4.1:** Representação das curvas de distribuição de pesos moleculares, obtidas por GPC de cada tipo de PVC.

#### Distribuição granulométrica (DTG)

A distribuição granulométrica é um parâmetro que afeta outras propriedades do polímero, nomeadamente a densidade aparente e posteriormente o processamento do polímero.

O controlo da distribuição granulométrica depende do tipo e concentração dos agentes de suspensão utilizados na “receita” de polimerização e das condições de agitação do reator. Em *Yuan et al* é demonstrado que o aumento da concentração de agentes de suspensão diminui o tamanho médio das partículas. O mesmo acontece com o aumento do grau de hidrólise dos PVA’s. Porém, a partir de um certo grau de hidrólise o tamanho das partículas aumenta. Em relação às condições de agitação, um aumento deste parâmetro torna as partículas mais pequenas, todavia, a partir de uma determinada velocidade de agitação as partículas tornam-se maiores. [12]

**Tabela 4.2:** Resultados da distribuição granulométrica dos vários tipos de PVC.

Parâmetro	S1200 (K 70)	S1500 (K 74)	S2000 (K 80)	TK-2500HS (K 84)	TK-2500PE (K 88)	S4099 (K 99)
D10 (µm)	93,3	89,3	90,2	102,7	117	88,3
<b>D50 (µm)</b>	<b>128,7</b>	<b>126,3</b>	<b>123,2</b>	<b>151,1</b>	<b>159,7</b>	<b>158,1</b>
D90 (µm)	171,1	170,3	165,1	202,8	213,3	225,7
<b>(D<sub>90</sub>-D<sub>10</sub>)/D<sub>50</sub></b>	<b>0,605</b>	<b>0,641</b>	<b>0,608</b>	<b>0,662</b>	<b>0,603</b>	<b>0,869</b>
D < 63 µm (%)	1,3	1,7	0,0	2,3	0,0	5,6
D > 250 µm (%)	0,0	0,0	0,0	0,4	1,6	4,0

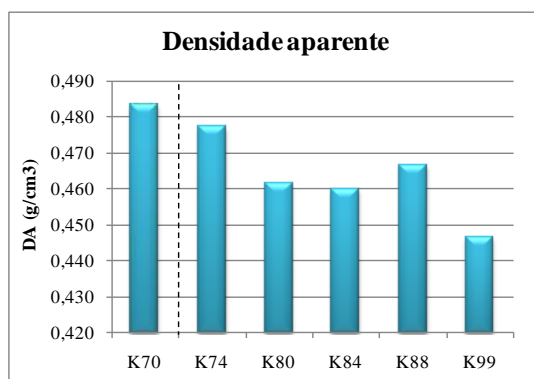
Na Tabela 4.2 constam os valores representativos da distribuição granulométrica de cada tipo de PVC. Em relação à mediana da distribuição ( $D_{50}$ ), observa-se um aumento deste parâmetro nos *grades* K84, K88 e K99 e uma diminuição nos *grades*, K74 e K80, comparativamente ao *grade* de uso geral K70. Quanto à amplitude da distribuição, traduzida pelo valor de  $(D_{90}-D_{10}/D_{50})$ , o *grade* K99 é o que apresenta o valor mais elevado deste parâmetro, querendo dizer que existe uma grande variância na distribuição. Atendendo à explicação anterior, a velocidade de agitação da reação de polimerização dos *grades* K74 e K80 possivelmente foi superior relativamente à dos *grades* K84, K88 e K99. Contudo, podem ter sido utilizados agentes de suspensão com grau de hidrólise superior e de concentração superior na polimerização dos *grades* K74 e K80.

#### Densidade aparente e interacção com o plastificante

A densidade aparente (DA) é uma medida de massa de sólido por unidade de volume total, incluindo os espaços vazios entre as partículas assim como o volume dos poros no seu interior. Desta forma, a morfologia, a porosidade e a distribuição do tamanho das partículas influenciam este parâmetro.

Por sua vez, a porosidade média das partículas é medida indiretamente através da determinação da absorção de plastificante a frio (AP), ou seja pela quantidade de plastificante absorvido.

Sendo assim, a DA e a AP apresentam uma relação inversa, porém nem sempre se verifica tal relação, uma vez que tanto a morfologia como a distribuição do tamanho das partículas podem afetar a DA.

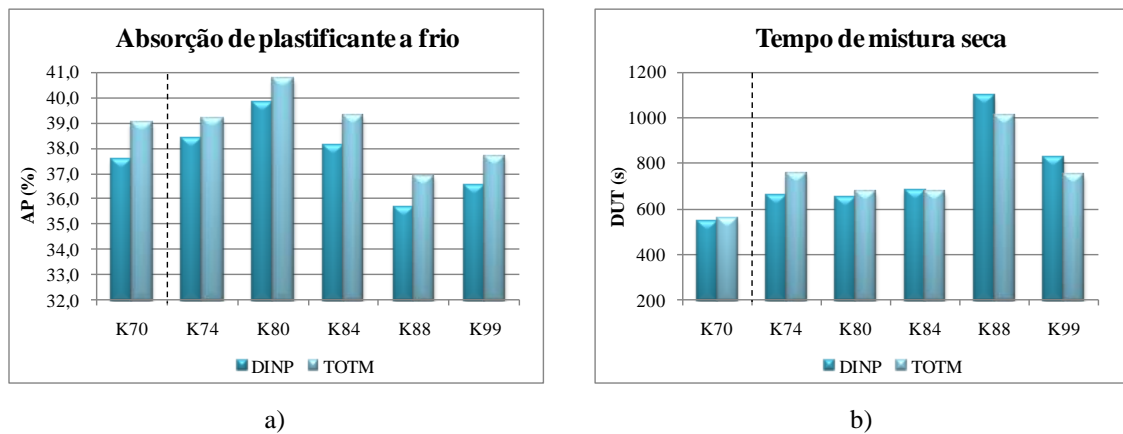


**Figura 4.2:** Representação gráfica dos resultados da densidade aparente de todos os tipos de PVC



Na Figura 4.2 encontram-se os resultados da DA de cada tipo de PVC sendo possível verificar uma diminuição deste parâmetro com o aumento do valor  $K$ .

A Figura 4.3 resume os resultados da interação entre os polímeros e o plastificante. Foram utilizados dois plastificantes diferentes para cada ensaio, DINP e TOTM, pertencentes a diferentes famílias químicas. Inicialmente determinou-se a quantidade de plastificante absorvido pelo método de absorção de plastificante a frio. Posteriormente determinou-se o tempo que demora a ser absorvido o plastificante no polímero através de ensaios de absorção de plastificante a quente, designados por tempo de mistura seca (*dry-up-time*).



**Figura 4.3:** Representação gráfica dos resultados da interação dos polímeros com o plastificante (DINP e TOTM): a) Absorção de plastificante a frio; b) Tempo de mistura seca (DUT).

No caso da AP, não se observa um aumento global deste parâmetro, como seria previsível nos resultados obtidos da DA. Este comportamento poderá dever-se ao facto de a densidade aparente ser também influenciada pela distribuição do tamanho das partículas e respetivo empacotamento. Com estes resultados, não é possível correlacionar a densidade aparente com a absorção de plastificante.

Como referido anteriormente, a AP mede indiretamente a porosidade média dos grãos de PVC, sendo este fator condicionado pela velocidade de agitação, tipo e concentração dos agentes de suspensão, temperatura e conversão de polimerização. O aumento da velocidade de agitação do reator promove a porosidade das partículas, porém o aumento da concentração de agentes de suspensão, do grau de hidrólise (quando se trata de PVA's), da temperatura e da conversão da reação conduzem simultaneamente à diminuição da porosidade das partículas.<sup>[12, 21]</sup> Neste caso, por exemplo, durante a polimerização do K88,

por exemplo, poderá ter sido aplicada uma velocidade de agitação inferior, comparativamente aos restantes *grades*. Da mesma forma, poderão ter sido utilizados PVA's com graus de hidrólise e/ou concentração superior.

Em relação aos plastificantes utilizados, é possível verificar que os valores de AP das amostras preparadas com TOTM são superiores relativamente aos das amostras preparadas com DINP. Através de estudos reológicos de plastificantes realizados anteriormente na CIRES, verificou-se a existência de uma relação entre a viscosidade dos plastificantes e a AP, para um determinado tipo de PVC (S1200).<sup>[22]</sup> Deste modo, o aumento da viscosidade dos plastificantes está associada a um aumento da AP, pelo que os resultados obtidos neste trabalho são concordantes.

Uma das características dos polímeros porosos é a capacidade de absorção de plastificante até à obtenção de uma mistura seca, em condições de agitação e aquecimento, num reómetro de torque.<sup>[8]</sup> A capacidade de absorção depende portanto, da porosidade do polímero, do seu peso molecular, das propriedades físicas do plastificante e das condições de ensaio (ex: temperatura). Diferentes tipos de PVC absorvem o plastificante com diferentes velocidades significando, como tal, que o tempo de mistura varia, assim como as energias térmica e mecânica necessárias para promover tal mistura (*blend*). A capacidade máxima de absorção para produzir uma mistura seca (*dry blend*) depende também das características de cada polímero.<sup>[8]</sup>

Após a adição do plastificante ao polímero, o tempo de mistura seca, mais conhecido por *dry-up.time* (DUT), é determinado aquando da transição entre o estado grumoso e húmido para uma mistura seca, a qual é acompanhada diretamente pela descida brusca do valor do torque.<sup>[8]</sup>

Como se pode observar na Figura 4.3, desde o *grade K70* ao *K84* verifica-se um aumento do tempo de mistura seca (DUT), apesar de existir um aumento da quantidade de plastificante absorvido, demonstrado pela AP, nos mesmos *grades*. Seria de esperar, à partida, que as partículas com porosidade superior, absorvessem o plastificante num espaço de tempo inferior. É de evidenciar o aumento do *dry-up-time* no *K88*, que vai ao encontro da diminuição da quantidade de plastificante absorvido do mesmo polímero.

No que diz respeito ao tipo de plastificante usado, verifica-se uma maior dificuldade na absorção do TOTM, sendo este comportamento esperado, atendendo à estrutura e às

propriedades do plastificante. Porém este comportamento apenas se verifica nos *grades* K70, K74 e K80, sendo que para os *grades* K88 e K99 observa-se uma maior dificuldade na absorção do DINP. Este ensaio é iniciado pelo aquecimento da amostra de polímero a determinadas condições de temperatura e agitação, consoante o tipo de plastificante utilizado. Estas condições foram previamente estabelecidas para os dois plastificantes utilizados, sendo consideradas favoráveis (em estudos anteriores realizados na CIRES) à interação do polímero com o tipo de plastificante. O factor que poderá estar relacionado com o comportamento acima descrito será a estrutura molecular dos plastificantes. O TOTM possui uma estrutura molecular ramificada, contrariamente ao DINP, havendo, por este motivo, maior dificuldade na absorção do TOTM, embora nos *grades* K88 e K99 seja verificado o contrário. Possivelmente, este comportamento tem que ver com a morfologia interna/externa das partículas destas duas amostras, e não estando no âmbito deste trabalho poderá ser apontado como estudo futuro a interacção dos *grades* K88 e K99 com o DINP e TOTM.

Como referido anteriormente, a porosidade do polímero é um requisito importante para a absorção de plastificante e conseqüentemente na obtenção de boas propriedades de mistura seca. De acordo com *Changfoot*, a obtenção de mistura seca dos polímeros com elevada porosidade não é necessariamente mais rápida comparativamente à dos polímeros com porosidade inferior. No entanto, nos polímeros de baixa conversão reacional obtém-se a mistura seca mais rapidamente que nos polímeros de elevada conversão, embora apresentem propriedades semelhantes. <sup>[23]</sup> Desta forma o fator que poderá estar a influenciar a porosidade e conseqüentemente o tempo de mistura seca poderá ser a conversão alcançada durante a polimerização.

#### Cor da resina

Como explicado no Capítulo 3, a avaliação da cor dos polímeros foi realizada num espectrofotómetro. Os polímeros de PVC, dada a sua elevada brancura, apresentam uma reflectância elevada ao longo de toda a gama de comprimentos de onda, dando origem a valores altos de L\* e valores muito baixos de a\* e b\*. Tipicamente a\* é próximo de zero, assumindo por vezes valores negativos, e b\* é sempre positivo e superior a a\*. O índice de brancura (WI) é elevado e o índice de amarelecimento (YI) é baixo.

**Tabela 4.3:** Resultados das coordenadas e índices de brancura e de amarelecimento dos vários tipos de PVC.

Parâmetro	S1200 (K 70)	S1500 (K 74)	S2000 (K 80)	TK-2500HS (K 84)	TK-2500PE (K 88)	S4099 (K 99)
L*	99,05	98,74	98,53	98,77	98,85	99,22
a*	0,08	0,32	0,07	0,23	0,25	0,11
b*	1,01	1,09	0,91	0,83	0,92	0,49
WI	<b>93,14</b>	<b>92,02</b>	<b>92,24</b>	<b>93,23</b>	<b>93,02</b>	<b>95,85</b>
YI	2,01	2,33	1,82	1,77	1,97	1,04

Na Tabela 4.3 encontram-se os valores das coordenadas L\* a\* e b\* e os índices de brancura e amarelecimento. Entre os polímeros de elevado peso molecular distingue-se o K99 com L\* mais próximo de 100 e b\* mais próximo de 0, equivalente a um WI mais elevado, embora todos os restantes polímeros estejam dentro dos valores de especificação do método. Como explicado no Capítulo 3, um valor da coordenada b\* superior a 0 representa o eixo amarelo. Este valor está relacionado com o WI, pois quanto maior for b\*, menor será WI. A cor amarela deve-se ao início da degradação térmica da molécula de PVC, quando sujeita ao calor, devida à presença de defeitos estruturais na cadeia polimérica. Apesar de os valores de b\* serem bastante próximos, verifica-se uma tendência de diminuição com o aumento do valor K. Este comportamento poderá dever-se à redução da temperatura de polimerização, reduzindo a presença de defeitos estruturais da macromolécula e consequentemente a degradação térmica do PVC. [17]

#### Matérias voláteis

As substâncias voláteis que normalmente se encontram em polímeros de PVC, podem ser água ou substâncias orgânicas. Teores excessivos de voláteis geram problemas na manipulação do polímero, tais como empacotamento, dificuldade de escoamento e ainda podem promover defeitos no produto final ou mesmo um acabamento superficial deficiente. Este ensaio permite avaliar se a amostra se encontra devidamente seca, pois a presença de matérias voláteis também influenciam os resultados de outros ensaios, nomeadamente de absorção de plastificante.

**Tabela 4.4:** Resultados do conteúdo de matérias voláteis dos vários tipos de PVC.

Parâmetro	S1200 (K 70)	S1500 (K 74)	S2000 (K 80)	TK-2500HS (K 84)	TK-2500PE (K 88)	S4099 (K 99)
MV (%)	< 0,10	0,13	< 0,10	0,10	< 0,10	0,13

A Tabela 4.4 permite verificar que o conteúdo de matérias voláteis presente em cada tipo de PVC é muito semelhante, encontrando-se dentro dos valores de especificação, pelo que não existe uma relação directa com o peso molecular, nem será responsável pelas diferenças nas restantes características, determinadas neste estudo, dos polímeros.

## 4.2 Caracterização do PVC processado

Após a caracterização dos polímeros virgens, procedeu-se ao processamento dos mesmos utilizando duas formulações diferentes, F1 e F2, de forma a ser avaliado o comportamento termomecânico de cada tipo de PVC. Ambas as formulações foram disponibilizadas pela CIRES. A formulação F1 é de carácter mais genérico, utilizada na CIRES em alguns ensaios laboratoriais e é constituída pelos seguintes componentes: plastificante, estabilizante térmico (Ca/Zn) e lubrificante. A formulação F2 é mais complexa e, portanto, mais representativa da realidade industrial, sendo constituída pelos seguintes componentes: plastificante, estabilizante térmico (Ca/Zn), lubrificante e carga (*filler*).

Nesta fase foram determinadas a estabilidade térmica e cor inicial através de métodos internos da CIRES e, paralelamente, foram efetuadas análises termogravimétricas (TGA). Relativamente à caracterização do comportamento mecânico foi determinada a dureza *shore* e através de ensaios de tração, o alongamento e a tensão até à rotura do material. Foram também determinados o módulo de elasticidade e a tenacidade de cada composição de PVC.

### 4.2.1 Propriedades térmicas

Os polímeros foram processados, recorrendo ao uso de uma máquina de rolos (*two roll mill*), sendo obtidas películas, designadas por “filmes”. A partir destes, prepararam-se provetes para a avaliação do comportamento térmico através dos métodos de estabilidade térmica e de cor inicial.

Estabilidade térmica e TGA

A estabilidade térmica dos polímeros de PVC é uma preocupação evidente, tanto para o produtor como para o transformador. Esta propriedade depende fortemente dos aditivos que são incorporados durante o processo de polimerização e na fase de formulação. A avaliação da estabilidade térmica de polímeros de PVC é realizada a partir da alteração da sua cor quando sujeito a temperaturas elevadas, numa estufa com circulação de ar com temperatura constante e tempos previamente definidos. Desta forma, as composições de PVC foram submetidas a condições elevadas de temperatura, de forma a determinar o tempo durante o qual o polímero se manteve estável termicamente, através da evolução da cor dos provetes. A Figura 4.4 apresenta os resultados da estabilidade térmica das diferentes amostras processadas com a formulação F1.

Amostra	Tempo (min)												Resultado min	
	0	60	70	80	85	90	95	100	105	110	115	120		125
S1200 (K 70)														90
S1500 (K 74)														80
S2000 (K 80)														95
TK-2500HS (K 84)														105
TK-2500PE (K 88)														95
S4099 (K 99)														105

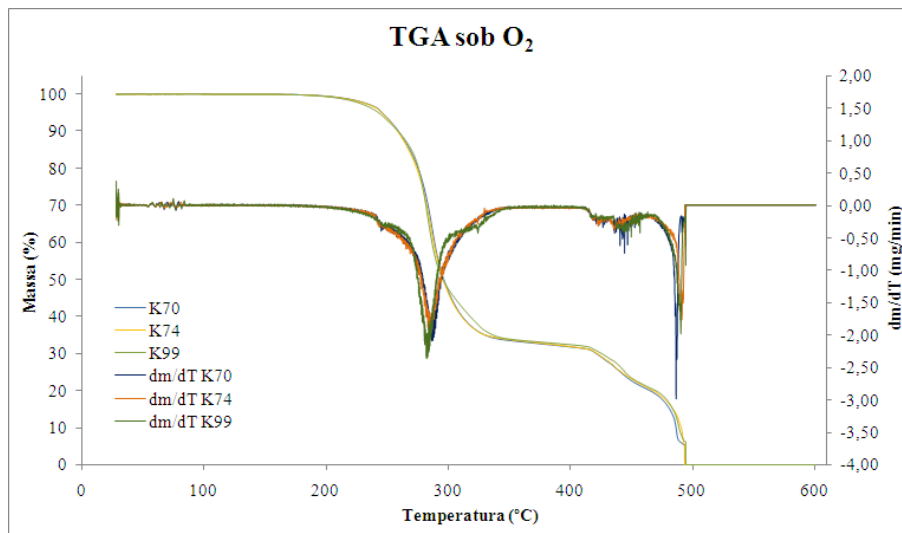
**Figura 4.4:** Evolução da cor dos provetes para avaliação da estabilidade térmica dos tipos de PVC com formulação F1 ( $T_{estufa} = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Em relação aos *grades* de elevado peso molecular, aquele que revela menor estabilidade térmica é o K74, cuja degradação completa ocorre aos 80 minutos. Os *grades* que apresentam um melhor comportamento térmico são o K84 e o K99.

Sendo os *grades* de elevado peso molecular produzidos a temperaturas de polimerização relativamente baixas, seria de prever um aumento da estabilidade térmica consoante o aumento do peso molecular, uma vez que os defeitos estruturais das moléculas são menos comuns.<sup>[17]</sup> De facto, é possível verificar-se esta tendência à exceção do K70 e K84, uma

vez que era esperado uma estabilidade térmica inferior para estas amostras. De acordo com *Ikeda et al*, os álcoois polivinílicos (PVA's) aumentam a estabilidade térmica do PVC, atuando como co-estabilizantes térmicos. Sendo estes utilizados nas receitas de polimerização, possivelmente durante o processo de polimerização destes *grades* terá sido adicionado algum destes agentes com uma concentração superior ou outros possíveis aditivos conferindo uma estabilidade térmica superior. [24]

Para complementar a avaliação da estabilidade térmica segundo o método utilizado na CIRES, realizaram-se ensaios termogravimétricos para as amostras de PVC processadas utilizando a formulação com F1. Inicialmente os ensaios de TGA foram efetuados sob atmosfera de azoto. Porém, tendo como objectivo a correlação entre os dois métodos não foi possível comparar os resultados obtidos, uma vez que o método da CIRES é realizado numa estufa com circulação de ar. Sendo assim, repetiram-se os ensaios de TGA sob atmosfera de oxigénio apenas para alguns tipos de PVC. A escolha dos tipos de PVC para a realização de TGA baseou-se nos resultados obtidos pelo método realizado na CIRES. Desta forma foram escolhidos o *K70* como referência, o *K74* e o *K99*, cujas estabilidades térmicas foram a mais baixa e uma das mais altas, respetivamente.



**Figura 4.5:** Representação gráfica dos resultados obtidos pela TGA sob atmosfera de O<sub>2</sub>, com uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.

Através da análise da Figura 4.5, é possível verificar a perda de massa em função do aumento da temperatura, não sendo evidentes diferenças de comportamento térmico entre

os tipos de PVC analisados, contrariamente aos resultados obtidos pelo método utilizado na CIRES. O fator que impossibilita a comparação entre os dois métodos é o aquecimento do material. No método utilizado na CIRES, quando se colocam os provetes na estufa, esta encontra-se à temperatura de ensaio, enquanto que no método de TGA há um aquecimento ao longo do tempo. Sendo assim, não é possível correlacionar os dois métodos. Porém, através da Figura 4.5 é possível identificar-se duas perdas significativas de massa. O início da degradação regista-se perto dos 200 °C, verificando-se uma perda de cerca de 65 % de massa inicial até à temperatura de cerca de 350 °C. Esta perda de massa corresponde às reacções de desidrocloração. O segundo estágio ocorre até aos 500 °C com uma perda de massa de 35 %, relativa à degradação do plastificante e da cadeia principal do polímero (carbonização), o que está de acordo com a literatura. <sup>[25]</sup> É possível verificar também, através da representação gráfica da derivada da perda de massa em função da temperatura, que o K99 apresenta uma velocidade de decomposição ligeiramente superior. Na Figura 4.6 são apresentados os resultados da estabilidade térmica das amostras processadas utilizando a formulação F2. Inicialmente realizou-se o ensaio de estabilidade térmica na estufa a 190 °C.

Amostra	Tempo (min)													
	0	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150	
S1200 (K 70)														
S1500 (K 74)														
S2000 (K 80)														
TK-2500HS (K 84)														
TK-2500PE (K 88)														
S4099 (K 99)														

**Figura 4.6:** Evolução da cor dos provetes para avaliação da estabilidade térmica de todos os tipos de PVC com formulação F2 ( $T_{estufa} = 190$  °C).

De acordo com a evolução de cor presente na Figura 4.6, não é visível um ponto de degradação total ao longo do tempo, verifica-se apenas a evolução de cor através de um escurecimento dos provetes, sendo esta mais visível para o K99. Por esse motivo, efetuou-



se novamente o ensaio de estabilidade térmica em condições agravadas, aumentando-se a temperatura da estufa para 215 °C, sendo os resultados apresentados na Figura 4.7.

Amostra	Tempo (min)													
	0	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	
S1200 (K70)														
S1500 (K74)														
S2000 (K80)														
TK-2500HS (K84)														
TK-2500PE (K88)														
S4099 (K99)														

**Figura 4.7:** Evolução da cor dos provetes para avaliação da estabilidade térmica de todos os tipos de PVC com formulação F2 ( $T_{estufa} = 215$  °C).

De facto, não se verifica uma tendência na evolução da estabilidade térmica como a observada nos resultados obtidos com a formulação F1, concluindo-se que o comportamento térmico de todas as amostras processadas com a formulação F2 é mais estável comparativamente a F1, uma vez que a descoloração dos provetes não é tão evidente. A melhoria observada poderá dever-se à presença de uma maior quantidade de estabilizante térmico na formulação F2, assim como a presença de carbonato de cálcio, utilizado como carga (*filler*). Como explicado na secção 2.2.1 as cargas têm como objetivo principal a redução dos custos da formulação mas também ajudam a melhorar as propriedades térmicas e mecânicas. O carbonato de cálcio, pode ajudar a capturar Cl e /ou outras espécies, atrasando desta forma a degradação, contribuindo para uma maior estabilidade das composições de PVC. Desta forma, seria de prever um comportamento térmico melhor com a formulação F2 relativamente à F1.

Para as amostras processadas com a formulação F2 não se efetuaram ensaios de TGA, uma vez que os ensaios realizados com as amostras processadas com a formulação F1 não permitiram estabelecer correlações entre os dois métodos.

Cor inicial

A cor inicial de um provete permite avaliar o comportamento térmico do polímero após uma determinada fase do seu processamento, consoante a formulação e as condições de processamento utilizadas. Ou seja, é um ensaio através do qual se determina a cor da composição de PVC processada em condições aproximadas às da indústria de aplicação final genérica. A Figura 4.8 demonstra o aspeto dos provetes utilizados para a determinação da cor inicial, com formulação F1 e F2.



**Figura 4.8:** Provetes utilizados para a determinação da cor inicial: a) Formulação F1; b) Formulação F2.

Na Tabela 4.5 encontram-se os resultados da cor inicial, sendo possível observar que o parâmetro  $b^*$  é aquele que apresenta diferenças mais significativas entre os diferentes tipos de PVC.

**Tabela 4.5:** Coordenadas de medição de cor CIE  $L^*$   $a^*$   $b^*$  de todos os tipos de PVC com F1 e F2.

Parâmetro	S1200 (K70)	S1500 (K74)	S2000 (K80)	TK-2500HS (K84)	TK-2500PE (K88)	S4099 (K99)	Formulação
$L^*$	92,06	93,43	93,41	93,11	93,07	91,18	<b>F1</b>
$a^*$	-0,55	-1,99	-2,33	-2,11	-1,86	-2,45	
$b^*$	8,80	12,09	14,41	15,43	13,47	18,10	
<b>WI</b>	<b>39,79</b>	<b>28,03</b>	<b>17,23</b>	<b>11,66</b>	<b>20,68</b>	<b>-6,54</b>	
YI	16,27	20,71	24,38	26,32	23,23	30,90	
$L^*$	89,02	84,99	84,57	85,92	85,26	83,86	<b>F2</b>
$a^*$	1,98	3,59	3,63	3,70	4,00	4,15	
$b^*$	9,32	13,45	13,12	12,05	11,96	13,01	
<b>WI</b>	<b>29,74</b>	<b>-0,39</b>	<b>0,15</b>	<b>8,93</b>	<b>7,74</b>	<b>-1,01</b>	
YI	19,76	29,56	29,11	26,86	27,12	29,55	

O parâmetro  $b^*$  é indicativo da cor amarela provocada pela degradação parcial ocorrida durante o processamento, devido à desidrocloração da molécula de PVC. Como referido anteriormente, os índices de brancura (WI) e amarelecimento (YI) são calculados através de fórmulas matemáticas que envolvem o valor das coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ . Através da mesma tabela é possível verificar que WI depende largamente da coordenada  $b^*$ , uma vez

que o aumento do valor desta coordenada diminui o índice de brancura. Desta forma é possível afirmar que o *K99* é aquele que apresenta maior degradação, pelo que o seu índice de brancura é o mais baixo, sendo mais evidente com a formulação F1 o aumento da coordenada  $b^*$  e conseqüente diminuição de WI. Contudo a cor deste tipo de PVC virgem apresenta o valor de  $b^*$  mais baixo. Este comportamento demonstra que o *K99*, relativamente aos restantes tipos de PVC, apresenta menor degradação após o processo de polimerização, mas quando submetido a condições de temperatura elevadas, durante o processamento, degrada-se mais facilmente, apresentando um valor de  $b^*$  superior. No entanto, através do método da estabilidade térmica verificou-se que este tipo de PVC demora mais tempo a degradar-se completamente. Sendo assim conclui-se que embora a estabilidade térmica seja superior, a cor dos provetes anteriormente à degradação total já apresenta um amarelecimento elevado. Este comportamento verifica-se através do resultado da estabilidade térmica com a formulação F2 em que o *K99* apresenta uma cor mais escura relativamente aos restantes tipos de PVC. De facto não atinge a degradação completa mas a cor dos provetes vai de encontro ao valor de WI obtido pelo método de cor inicial, sendo este inferior aos restantes.

#### 4.2.2 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos polímeros são avaliadas segundo o comportamento demonstrado perante solicitações mecânicas, podendo estas ser do tipo tensões ou deformações.<sup>[26]</sup> O comportamento mecânico dos polímeros, quando obrigados a deformar sob a acção de forças exteriores, é normalmente designado por viscoelástico. Esta designação resulta de uma combinação de características elásticas, típicas dos sólidos, e características viscosas, típicas dos líquidos. As propriedades mecânicas são extremamente dependentes da temperatura, assim como do modo e duração com que uma força é aplicada. Para além destes factores característicos do tipo de ensaio, parâmetros estruturais do polímero afetam directamente o seu comportamento mecânico, tais como a estrutura química, cristalinidade e peso molecular. Os aditivos presentes na formulação de cada composição também influenciam o comportamento mecânico destes materiais.<sup>[2, 26]</sup>

Como referido anteriormente, F1 é uma formulação representativa de ensaios laboratoriais, sendo desta forma mais simples. F2 é uma formulação mais aproximada da realidade industrial.

Para a avaliação do comportamento mecânico foi determinada a dureza *shore* A e através de ensaios de tração foi medida a tensão e alongamento até à rotura dos provetes à temperatura ambiente. Posteriormente foi calculado o módulo de elasticidade e a tenacidade de cada composição. Os provetes utilizados foram condicionados à temperatura ambiente durante cerca de duas semanas antes de serem analisados.

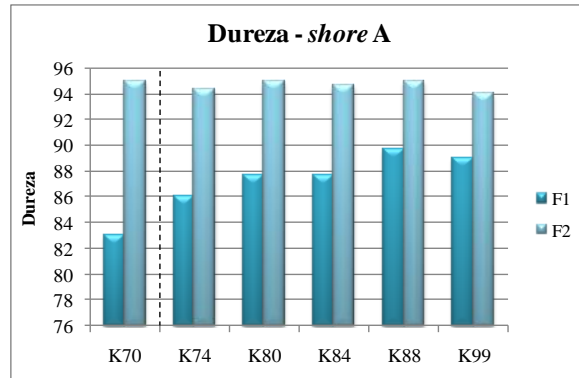
#### Dureza *shore*

O ensaio de dureza permitiu determinar a resistência oferecida pelo material aquando da penetração de outro na sua superfície. O aspeto dos provetes utilizados para a determinação da dureza encontra-se ilustrado na Figura 4.9.



**Figura 4.9:** Provetes utilizados para a determinação da dureza: a) Formulação F1; b) Formulação F2.

Para cada composição de PVC foram realizados três ensaios, obtendo-se como resultado final o valor da média aritmética das três medições. Na Figura 4.10 encontram-se os resultados obtidos nos ensaios de dureza para todas as amostras processadas com as formulações, F1 e F2. Verifica-se que há um ligeiro aumento da dureza com o valor  $K$  para F1. Em relação a F2 não é notória a variação do valor da dureza. É também observável um valor de dureza superior para todas as amostras processadas com a formulação F2 relativamente à formulação F1. Embora a quantidade de plastificante em F2 seja superior, a presença de carga é possivelmente o factor determinante desta propriedade, sendo por este motivo os valores de dureza superiores em F2 relativamente a F1 e existindo uma maior homogeneidade de valores em F2.



**Figura 4.10:** Representação gráfica dos resultados da dureza *shore A* para todos os tipos de PVC com F1 e F2

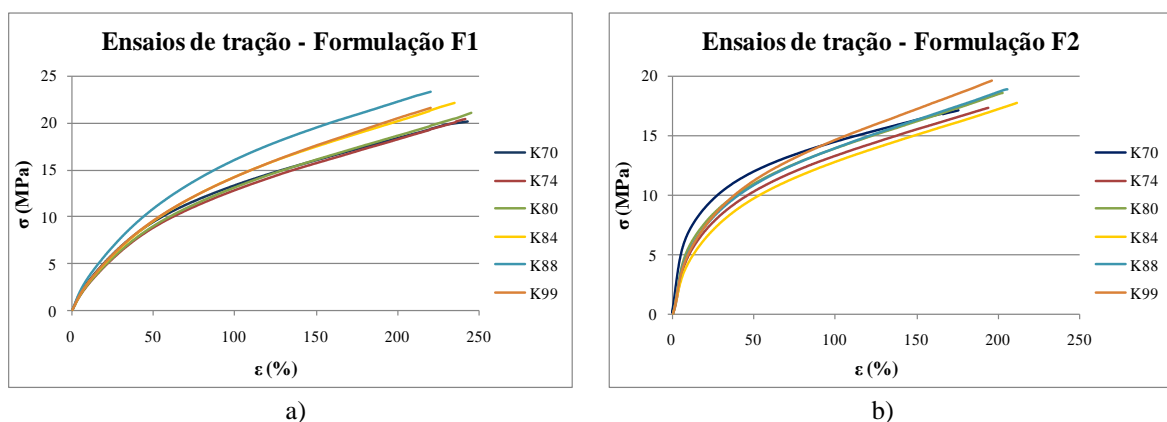
### Ensaio de tração

Através de ensaios de tração, foi determinada a tensão e alongamento até à rotura dos provetes. Na Figura 4.11 pode observar-se o aspeto dos provetes utilizados nestes ensaios.



**Figura 4.11:** Provetes utilizados para os ensaios de tração: a) Formulação F1; b) Formulação F2.

Os ensaios foram realizados a uma velocidade de tração constante de 250,0 mm/min e à temperatura ambiente de 23 °C, tendo sido determinada a curva de tensão vs deformação (alongamento do material) até à rotura dos provetes. Foram realizados cinco ensaios de tração para cada composição de PVC, sendo obtidas cinco curvas de tensão-alongamento.



**Figura 4.12:** Representação gráfica das curvas tensão-alongamento médias obtidas pelos ensaios de tração de todos os tipos de PVC: a) Formulação F1; b) Formulação F2.

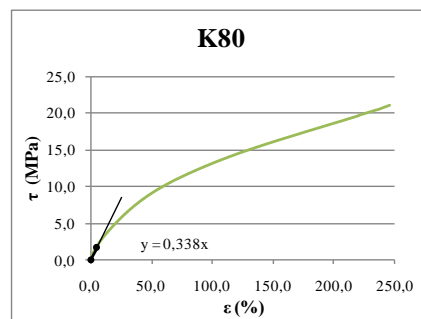
As curvas ilustradas na Figura 4.12 correspondem à média aritmética das curvas obtidas nos cinco ensaios. A partir das curvas médias foi determinado o módulo de elasticidade e a ductilidade de cada amostra, processadas com F1 e F2.

O módulo de elasticidade foi calculado a partir das curvas médias de tensão ( $\sigma$ ) vs deformação (alongamento) ( $\epsilon$ ), através da Lei de *Hooke*, representada pela equação 4.1, dentro do limite elástico, isto é, em que deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão.

$$\sigma = E\epsilon \quad (4.1)$$

onde,  $E$  é o módulo de elasticidade, mais conhecido por módulo de *Young*.

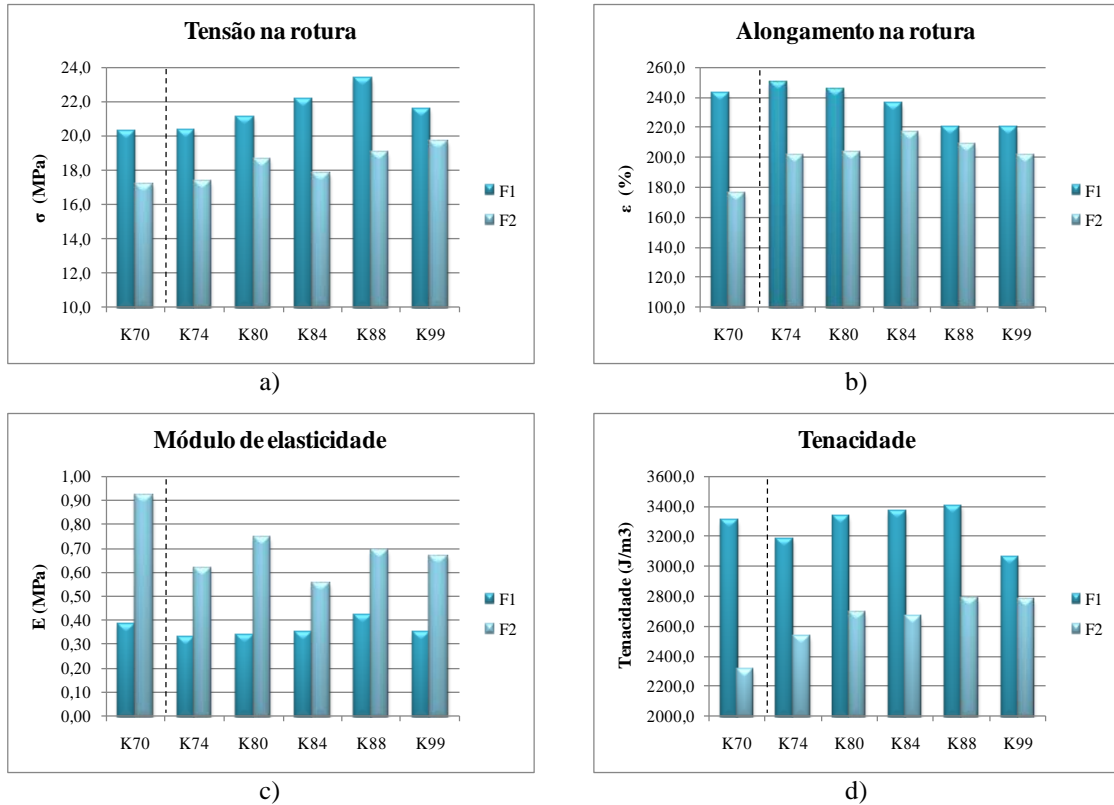
Observando-se uma relação linear entre a tensão e o alongamento nos instantes iniciais, o módulo de elasticidade pode ser definido como o declive da reta secante entre a origem e um ponto da curva tensão-alongamento correspondente a 1% do valor do comprimento inicial. <sup>[2]</sup> Quanto maior for o declive, menor flexibilidade terá o material. A Figura 4.13 ilustra graficamente o procedimento para a determinação do módulo de elasticidade de uma das amostras.



**Figura 4.13:** Representação gráfica do procedimento utilizado para a determinação do módulo de elasticidade de uma das amostras.

A tenacidade é a energia mecânica ou o impacto necessário para se atingir a rotura do material, ou seja é a capacidade do material absorver energia por unidade de volume até à rotura. Esta energia é calculada através da área total sob a curva de tensão-alongamento, cujo valor permite avaliar o grau de deformação que o material suporta até à rotura do mesmo. Um material é dúctil quando apresenta um elevado grau de deformação sem atingir a rotura, contrariamente a um material frágil que atinge a rotura sem sofrer grande deformação. <sup>[26]</sup> Na Figura 4.14 estão representados graficamente os resultados da tensão e

alongamento na rotura, módulo de elasticidade e tenacidade para todas as amostras processadas utilizando as formulações F1 e F2.



**Figura 4.14:** Representação gráfica dos resultados dos ensaios de tração de todos os tipos de PVC com F1 e F2: a) Tensão na rotura; b) Alongamento na rotura; c) Módulo de elasticidade; d) Tenacidade.

Através da Figura 4.14 a) é possível verificar que para as amostras processadas com a formulação F1 é notório um aumento da tensão na rotura com o valor  $K$ , à exceção do K99. Isto pode ser explicado pelo facto de o K99 possivelmente ser um copolímero e apresentar alguma percentagem de reticulação, havendo uma diminuição na liberdade molecular resultante da existência de ligações entre as cadeias poliméricas por efeito do comonomero bifuncional e, portanto, a capacidade do material se deformar é mais limitada, atingindo a rotura mais cedo. Nas amostras processadas com a formulação F2 não se verifica nenhuma tendência linear com o aumento do valor  $K$ , uma vez que a presença de carga nesta formulação não permite revelar diferenças significativas. As amostras processadas com F1 apresentam uma tensão na rotura superior, comparativamente à das amostras processadas com F2. Este comportamento indica que as amostras com F1 precisam de uma força superior para atingir a rotura.

Relativamente ao alongamento na rotura, através da Figura 4.14 b) observa-se que para as amostras processadas com F1 há uma ligeira diminuição deste parâmetro com o aumento do valor  $K$ , contrariamente ao que ocorre nas amostras com F2, em que existe uma ligeira tendência de aumento do alongamento com o valor  $K$ . Os valores de alongamento na rotura são superiores para as amostras com F1, relativamente aos das amostras processadas com F2.

Na Figura 4.14 c) verifica-se que as amostras processadas com F1 apresentam uma flexibilidade superior às amostras processadas com F2. Com ambas as formulações não se observa nenhuma variação linear com o aumento do valor  $K$ .

Observando a Figura 4.14 d) é possível verificar que para ambas as formulações existe um aumento da tenacidade com o aumento do valor  $K$ , embora para o  $K99$  processado utilizando a formulação F1 se observe uma descida deste parâmetro, o que vai ao encontro do valor da tensão na rotura. Relativamente às duas formulações utilizadas, as amostras processadas com F1 são mais dúcteis, ou seja, para atingir o ponto de rotura, necessitam de mais energia para se deformarem.

De acordo com os resultados obtidos acerca das propriedades mecânicas é possível constatar que apesar da quantidade superior de plastificante presente nas amostras processadas com F2, a presença de carga nesta formulação confere maior dureza *shore* aos materiais assim como menor flexibilidade.



## CONCLUSÃO E SUGESTÕES DE TRABALHO FUTURO

Com a realização deste trabalho foram caracterizados vários de tipos de poli(cloreto de vinilo) de elevado peso molecular. De forma inovadora, este trabalho permitiu caracterizar os polímeros virgens assim como avaliar o comportamento termomecânico após o processamento dos mesmos. De facto, vários estudos anteriores apenas se concentravam na caracterização dos polímeros virgens ou no estudo de formulações e processamento.

A partir da caracterização do polímero virgem, conclui-se que o PVC de elevado peso molecular, no geral apresenta uma elevada porosidade. Esta característica permite maior absorção de plastificante num reduzido espaço de tempo, sendo esta condição essencial para a utilização de plastificantes no aumento da flexibilidade do polímero processado.

Relativamente ao comportamento térmico, os tipos de PVC em estudo, com uma excepção, apresentam um aumento da estabilidade térmica com o aumento do peso molecular, estando este efeito bem patente com a formulação F1. Com a formulação F2 este efeito é menos evidente, provavelmente devido à presença de carga (*filler*) e/ou à quantidade de estabilizante ser superior em relação à formulação F1.

Quanto às propriedades mecânicas estudadas neste trabalho, conclui-se que a formulação é um fator que afeta o comportamento mecânico do PVC. Assim, a presença de certos aditivos da formulação, nomeadamente a carga, são determinantes das propriedades dos produtos finais, tais como a dureza e o módulo de elasticidade. Ou seja, para além da selecção do tipo de PVC, a escolha e optimização da formulação acabam por desempenhar funções determinantes do comportamento mecânico do artigo final.

## Sugestões de trabalho futuro

Durante o estudo do comportamento termomecânico dos polímeros utilizados, foram levantadas algumas questões pertinentes em relação a algumas propriedades, porém não constavam do âmbito deste trabalho. Sendo assim, são aqui apresentadas algumas sugestões de trabalho futuro relativamente às etapas de formulação e de processamento.

### Formulação:

Relativamente ao tipo de PVC, otimizar uma mistura de *grades* para melhoria das propriedades mecânicas. Sendo esta medida essencialmente com motivação económica, poderá ser interessante do ponto de vista industrial e comercial;

No que diz respeito aos aditivos, utilizar diferentes plastificantes, ou mistura de plastificantes de forma a melhorar e/ou explorar as propriedades mecânicas. Como exemplo, poderá ser utilizado um plastificante da família dos trimelitados para além do TOTM, uma vez que os plastificantes deste tipo são indicados para aplicações de elevada resistência térmica e mecânica. A formulação poderá ser alterada também em relação ao estabilizante térmico, sob a utilização de co-estabilizantes de modo a melhorar o efeito do estabilizante já presente na formulação.

### Processamento

Neste trabalho, as amostras de PVC foram processadas numa máquina de rolos (*two roll mill*). Seria interessante processar os mesmos tipos de PVC numa extrusora de forma a serem avaliadas outras propriedades, nomeadamente o acabamento superficial e o grau de brilho. Paralelamente, a correlação das propriedades obtidas do material extrudido com o material processado em condições laboratoriais, seriam uma importante ferramenta de conhecimento tecnológico que, certamente, permitiria a divulgação dos *grades* especiais de PVC em novas aplicações finais.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PATRICK, S. G. *Practical guide to polyvinyl chloride*; Rapra Technology Ltd.: Shawbury, 2005.
2. TOMÁS, A. - Polimerização de Cloreto de Vinilo em fase dispersa: Desenvolvimento e Caracterização de novos produtos e Otimização do Processo. Tese de Doutorado. Universidade de Coimbra, 2009.
3. SUMMERS, J. W.; WILKES, C. E. e DANIELS, C. A. *PVC Handbook*; Hanser: Munich; Cincinnati, 2005.
4. BURGESS, R. H. *Manufacture and processing of PVC*; Applied science publishers: London, 1982.
5. JUNIOR, A. R.; NUNES, L. R. e ORMANJI, W. *Tecnologia do PVC*; Braskem: São Paulo (SP), 2006.
6. Vinnolit - Kunststoffe international 10/2013: Polyvinyl Chloride. [Consultado em Janeiro de 2014]; Disponível em <http://www.vinnolit.de/vinnolit.nsf/id/kunststoffe-developement-pvc-market-en/>.
7. PVC - Making possibilities together. [Consultado em Setembro de 2013]; Disponível em <http://www.pvc.org/en>.
8. A Actividade da Cires e Utilização de Resinas de PVC. Companhia Industrial de Resinas Sintéticas: Estarreja, 2007
9. SHAH, A. C. e POLEDNA, D. J. - Review of specialty PVC resins. Journal of Vinyl and Additive Technology. Vol. 8, n.º 3 (2002), p. 214-221.
10. SAEKI, Y. e EMURA, T. - Technical progresses for PVC production. Progress in Polymer Science. Vol. 27, n.º 10 (2002), p. 2055-2131.
11. XIE, T. Y.; HAMIELEC, A. E.; WOOD, P. E. e WOODS, D. R. - Experimental investigation of vinyl chloride polymerization at high conversion: mechanism, kinetics and modelling. Polymer. Vol. 32, n.º 3 (1991), p. 537-557.

12. YUAN, H. G.; KALFAS, G. e RAY, W. H. - Suspension polymerization. Journal of Macromolecular Science, Part C. Vol. 31, n.º 2-3 (1991), p. 215-299.
13. ZHAO, X. e COURTNEY, J. M. *Update on Medical Plasticised PVC*; Smithers Rapra Publishing: Shawbury, UK, 2009.
14. ALLSOPP, M. W. e VIANELLO, G., Vinyl Chloride Polymers, em *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 8, p. 437-476. John Wiley & Son: New Jersey, EUA, 2002.
15. ALVES, J. P. D. e JUNIOR, A. R. - Análise do Processo de Gelificação de Resinas e Compostos de PVC. Polímeros: Ciência e Tecnologia. Vol. 16, n.º 2 (2006), p. 165-173.
16. BASF Plasticizers - Fichas técnicas (DINP, DOA, TOTM). [Consultado em Janeiro de 2014]; Disponível em <http://www2.basf.us/plasticizers/products.html>.
17. STARNES, W. H. - Structural defects in poly(vinyl chloride). Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. Vol. 43, n.º 12 (2005), p. 2451-2467.
18. ENDO, K. - Synthesis and structure of poly(vinyl chloride). Progress in Polymer Science. Vol. 27, n.º 10 (2002), p. 2021-2054.
19. PEPPERL, G. - Molecular weight distribution of commercial PVC. Journal of Vinyl and Additive Technology. Vol. 6, n.º 2 (2000), p. 88-92.
20. BAO, Y.-Z.; WENG, Z.-X.; HUANG, Z.-M. e PAN, Z.-R. - Several features of vinyl chloride–diallyl phthalate suspension copolymerization. Journal of Applied Polymer Science. Vol. 77, n.º 1 (2000), p. 156-162.
21. COSTA, A. C. - Caracterização Morfológica e Estudo do Comportamento de Resinas de PVC de Suspensão. Relatório de Estágio. Companhia Industrial de Resinas Sintéticas, 1997.
22. CARVALHAIS, J. - Estudo do comportamento de absorção de resinas de PVC com diferentes plastificantes. Tese de Mestrado. Universidade de Coimbra, 2013.
23. CHANGFOOT, J. - Characterizing dryblending behavior of PVC resins. Journal of Vinyl Technology. Vol. 14, n.º 1 (1992), p. 6-10.
24. IKEDA, H.; ISHIKAWA, M.; NAKAMURA, Y. e IIDA, T. - Dispersibility of Macromolecular Polyols as Co-Stabilizer in Poly(vinyl Chloride) and their Stabilization Effect Combined with Synergetic Metal Soap. Polymers and Polymer Composites. Vol. 11, n.º 8 (2003), p. 649-662.

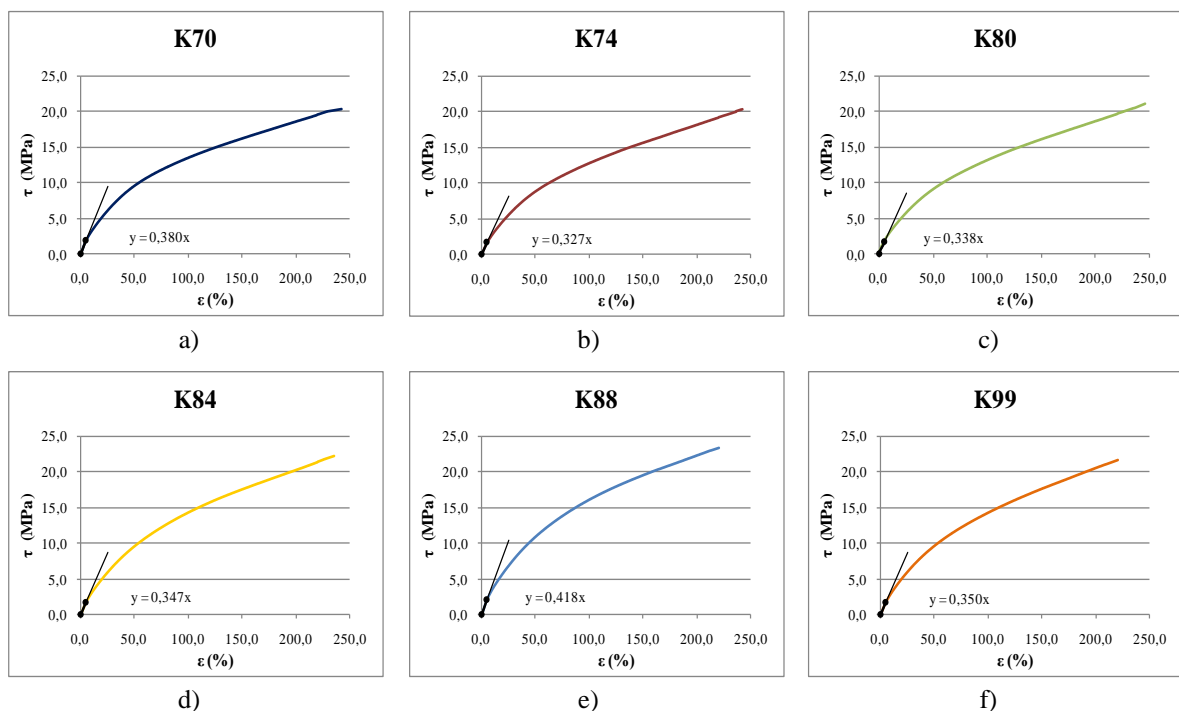
25. MCNEILL, I. C.; MEMETEA, L. e COLE, W. J. - A study of the products of PVC thermal degradation. Polymer Degradation and Stability. Vol. 49, n.º 1 (1995), p. 181-191.
26. CANEVAROLO, S. V. *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*; Artliber: São Paulo, 2006.



## Apêndice A - Gráficos auxiliares

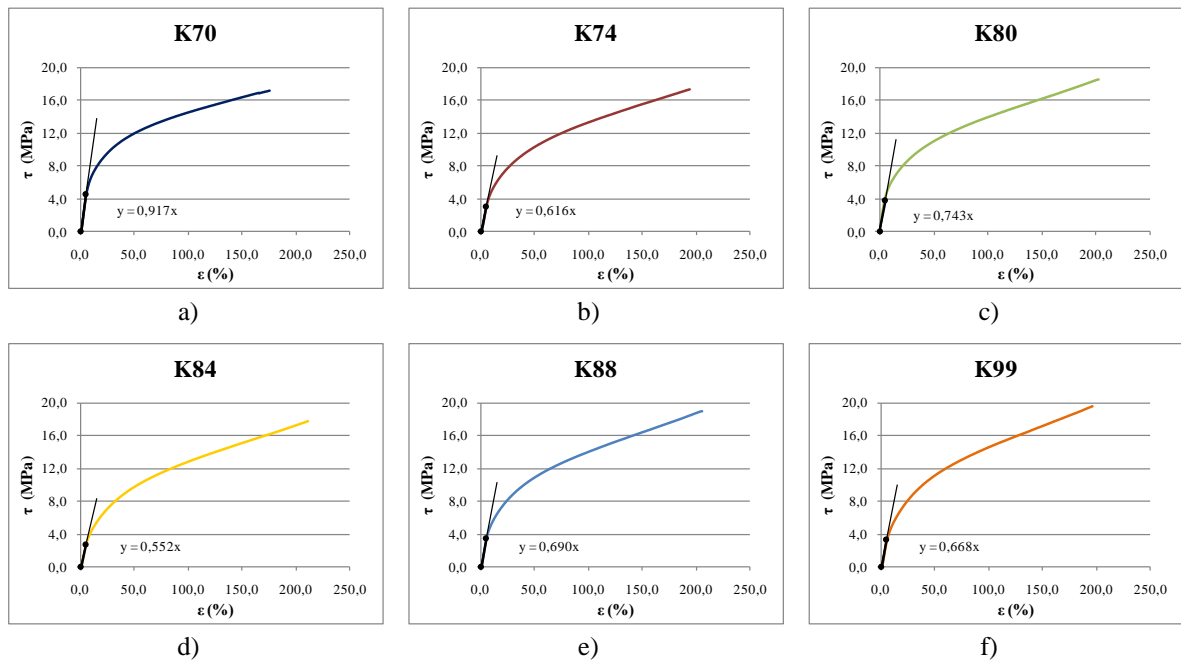
Nesta secção são apresentados gráficos que auxiliam a compreensão de cálculos efectuados para a determinação do módulo de elasticidade.

### A.1 Módulo de elasticidade com F1



**Figura A.1:** Representação gráfica do procedimento para determinação do módulo de elasticidade para todas as amostras processadas com F1: a) K70; b) K74; c) K80; d) K84; e) K88; f) K99.

A.2 Módulo de elasticidade com F2



**Figura A.2:** Representação gráfica do procedimento para determinação do módulo de elasticidade para todas as amostras processadas com F2: a) K70; b) K74; c) K80; d) K84; e) K88; f) K99.