



Universidade de Aveiro Departamento de Química
2014

**Carla Marisa
Alegria de Sousa**

**Estudo do processo de absorção de plastificantes
em polímeros de PVC**



Universidade de Aveiro Departamento de Química
2014

**Carla Marisa
Alegria de Sousa**

Estudo do processo de absorção de plastificantes em polímeros de PVC

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 Carlos Manuel Santos Silva

Professor auxiliar 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

Em primeiro lugar, agradeço aos meus pais pela oportunidade que me deram em poder tirar um curso superior e por estarem sempre presentes nos momentos mais precisos. Agradeço também a toda a minha família e ao meu namorado por todo o apoio, conselhos e incentivos que sempre me deram, o que me fez chegar até aqui.

À Doutora Cristina Costa a oportunidade de estagiar nas instalações da CIRESLda. e desenvolver a minha tese de mestrado em ambiente industrial.

Agradeço ao Doutor Arnaldo Tomás pela disponibilidade de me orientar e de me ajudar na realização deste trabalho.

À professora Ana Barros, por ter aceitado ser a minha orientadora e pela imensa atenção e ajuda que me prestou.

Gostaria de agradecer à CIRESLda., e a todos os colaboradores que contribuíram para a realização deste trabalho, em especial aos estagiários e aos técnicos de laboratório por toda a ajuda e conhecimento transmitido.

A todos os meus amigos e colegas da Universidade de Aveiro, pelo apoio, respeito e força, em especial, à Sara Santos e à Jéssica Pereira.

Por fim, agradeço a todos aqueles que de forma direta ou indireta, contribuíram para que este trabalho fosse possível.

palavras-chave

Poli(cloreto de vinilo), Absorção, Morfologia, Plastificantes

resumo

O presente trabalho teve como objetivo principal o estudo de absorção de plastificantes em polímeros de PVC produzidos através do processo de polimerização em suspensão (S-PVC).

A CIRES, sendo a única empresa produtora de PVC em Portugal, dispõe de uma determinada gama de produtos que obriga a uma constante atualização do grau de conhecimento sobre o comportamento e desempenho desses mesmos produtos nas diversas aplicações finais no mercado.

Este estudo tem como finalidade a comparação dos polímeros produzidos na CIRES com outros do mesmo tipo, designadamente com o mesmo valor K, mas com origens diferentes. Assim, foram utilizados quatro polímeros, sendo dois produzidos na CIRES (S1200 – K70 e S2000 – K80) e dois de origem diferente (S70-16 – K70 e S4080 – K80) existentes no mercado.

Numa primeira fase do estudo caracterizaram-se os polímeros virgens, isto é na sua forma final após a reação de polimerização. Para a realização desta fase do trabalho realizaram-se quatro ensaios distintos: densidade aparente (DA), adsorção gasosa (BET), microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e calorimetria diferencial de varrimento (DSC). A segunda parte do estudo consistiu na avaliação do processo de absorção utilizando três tipos de plastificantes (DINP, DIDP, TM8-10) e na determinação das condições favoráveis ao processo de absorção. Para a realização deste estudo efetuaram-se três ensaios: absorção de plastificante a frio (AP), determinação do tempo de mistura seca (DUT) e, de forma a complementar, foi adotado/desenvolvido um método para a determinação de absorção de plastificante em excesso (SI). Por fim, correlacionou-se o mais possível as características do PVC virgem com os resultados obtidos de absorção de plastificante.

Este estudo demonstrou que no caso dos polímeros com valor K de 70, o polímero S70-16 é um polímero que apresenta melhores propriedades de absorção de plastificante comparativamente ao produzido pela CIRES (S1200). Já para os polímeros com valor K de 80, o produto produzido pela CIRES (S2000) apresenta melhores propriedades na absorção. Também, de forma expectável tendo em conta as diferenças das propriedades físicas dos plastificantes, verificou-se que o TM8-10 (trimelitato) apresenta sempre maior tempo de mistura seca relativamente ao DINP e DIDP (ftalatos).

Por fim, foi possível correlacionar as diferenças encontradas na velocidade de absorção de plastificante com a respetiva área superficial específica (BET) de cada um dos polímeros.

keywords

Poly(vinyl chloride), Absorption, Morphology, Plasticisers

abstract

The aim of this work was the study of the absorption of plasticizers in PVC polymers produced by suspension polymerization (S-PVC).

In Portugal, CIRES is the 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. This study aims at comparing of the polymers produced in CIRES (S1200- K70 and S2000 – K80) within the same grade from different sources (S70-16 – K70 and S4080 – K80).

In a first stage, the so called virgin polymers in its final form (obtained after the polymerization reaction), were characterized. The four parameters were determined: apparent density (DA), gas adsorption (BET), scanning electron microscope (SEM) and differential scanning calorimetry (DSC). The second part of this work was to evaluate three types of plasticizers (DINP, DIDP, TM8-10) in the absorption process and to determinate the favorable conditions of the absorption process. For the realization of this stage, three tests were done: Cold Plasticizer Sorption (AP), Dry-up-time (DUT) and also were adopted a method to determination of the excess plasticizer absorption (SI).

This study demonstrated that among the K70 polymers, the S70-16 is a polymer that has better absorption proprieties when it is compared with produced by CIRES polymer (S1200). Relatively to the K80 range, the polymer produced by CIRES (S2000) has better absorption proprieties. Also, based on differences in the properties of plasticizers, it was found that the TM8-10 (trimellitate) always has high dry blend time relative to DINP and DIDP (phthalates).

Finally, it was possible to correlate the differences in absorption rate of the plasticizer with the respective specific surface area (BET) of each of the polymers.

Índice

Índice de Figuras.....	xvii
Índice de Tabelas	xxi
Abreviaturas e Simbologia	xxiii
1. Introdução.....	1
1.1 Poli(cloreto de vinilo)	1
1.1.1 Caracterização	1
1.1.1.1 Formulação e aplicações.....	2
1.2 Apresentação da CIRES.....	4
1.3 Âmbito e objetivos do Trabalho	6
2. Produção PVC – Processo e caracterização	7
2.1 Formação das partículas, morfologia e distribuição granulométrica dos grãos de PVC.....	8
2.2 Influência das condições de polimerização no peso molecular e nas propriedades morfológicas do PVC	10
2.2.1 Peso molecular.....	10
2.2.2 Porosidade e distribuição granulométrica	12
2.3 Plastificantes.....	15
2.3.1 Características e Propriedades	16
2.3.2 Mecanismos de plastificação	18
2.3.3 Etapas de absorção de plastificante	20
3. Parte experimental	21
3.1 Material utilizado.....	21
3.2 Métodos Utilizados	23
3.2.1 Caraterização dos polímeros de PVC virgem	23
3.2.1.1 Densidade aparente	23

3.2.1.2	Distribuição granulométrica	24
3.2.1.3	Porosidade e área superficial de BET	25
3.2.1.4	Calorimetria diferencial por Varrimento	25
3.2.2	Interação com o plastificante.....	26
3.2.2.1	Absorção de plastificante a frio	26
3.2.2.2	Absorção de plastificante a quente.....	27
3.2.2.2.1	Tempo de mistura seca: Dry-up time.....	28
3.2.2.2.2	Absorção de plastificante em excesso (SI).....	30
3.3	Metodologia experimental.....	31
4.	Análise e Discussão dos Resultados	33
4.1	Polímeros S1200 e S70-16.....	33
4.2	Polímeros S2000 e S4080	48
4.3	Método complementar SI.....	56
5.	Conclusão e Sugestão de Trabalho Futuro	59
6.	Referências bibliográficas	61
Apêndices		65
A.	Plastificantes	65
A.1.	Famílias	65
A.2.	Determinação das viscosidades.....	67
A.3.	Estimativa dos parâmetros de solubilidade.....	69
B.	Tabelas dos Resultados obtidos na absorção de plastificante a quente	73
B.1.	Polímeros S1200 e S70-16.....	73
B.2.	Polímeros S2000 e S4080.....	74
C.	Correção da densidade dos polímeros S2000 e S4080.....	75
D.	Calorimetria diferencial por Varrimento	77
D.1.	Polímeros S1200, S70-16 e polímero A	77

D.2. Polímeros S2000 e S408078

Índice de Figuras

Figura 1.1: Representação da reação genérica de produção de PVC.....	1
Figura 1.2: Representação gráfica da distribuição geográfica do consumo mundial de PVC em 2012.	2
Figura 1.3: Representação genérica das etapas de formulação do PVC e de alguns tipos de processamento final.	3
Figura 1.4: Representação gráfica dos diferentes sectores de consumo mundial de PVC....	4
Figura 1.5: Vista aérea da área fabril da CIRES Lda.....	5
Figura 2.1: Variação do peso molecular do polímero com a temperatura de polimerização.	10
Figura 2.2: Influência da velocidade de agitação na porosidade dos grãos de PVC.	12
Figura 2.3: Influência da conversão na porosidade dos grãos de PVC.....	13
Figura 2.4: Influência da velocidade de agitação, da concentração e grau de hidrólise dos agentes de suspensão no diâmetro médio dos grãos de PVC (A=0,06%; B=0,09%; C=0,12%)	14
Figura 2.5: Representação esquemática de um empacotamento de partículas porosas	15
Figura 2.6: Representação esquemática do modo de atração, por interação dipolo-dipolo, entre duas cadeias de PVC	15
Figura 2.7: Representação esquemática da estrutura molecular do PVC flexível.....	18
Figura 2.8: Mecanismo de plastificação do PVC segundo Doolittle et al.	19
Figura 2.9: Representação das várias etapas de plastificação	20
Figura 3.1: Dispositivo para determinação da densidade aparente.....	23
Figura 3.2: Analisador de partículas Coulter LS 13 320.....	24
Figura 3.3: Micromeritics BET Analyzer Gemini 2380	25
Figura 3.4: Perkin Elmer Diamond DSC	26
Figura 3.5: Centrífuga Centurion K40 e cadinho de alumínio em forma de silo.	27
Figura 3.6: Misturadora Planetary P600.	28
Figura 3.7: Exemplo de um gráfico de dry-up time (DUT).	29
Figura 3.8: Exemplo de um gráfico de Swelling index (SI).....	30
Figura 3.9: Esquema dos ensaios realizados para determinação do tempo de mistura seca (DUT).....	32

Figura 4.1: Micrografias obtidas no microscópico eletrônico de varrimento para os polímeros S1200 e S70-16, com diferentes ampliações.....	37
Figura 4.2: Micrografias obtidas no microscópico eletrônico de varrimento para o polímero A, com diferentes ampliações.....	38
Figura 4.3: Representação gráfica dos resultados obtidos para os polímeros S1200 e S70-16 em que se variou a temperatura do banho e manteve-se constante a temperatura de plastificante, 23 °C, bem como o plastificante, DINP.....	40
Figura 4.4: Representação gráfica dos resultados obtidos para os polímeros S1200 e S70-16 em que se variou o tipo de plastificante e manteve-se constante a temperatura do plastificante, 23 °C, bem como a temperatura do banho, 88,5 °C.....	41
Figura 4.5: Representação gráfica do ensaio para o polímero S70-16.	42
Figura 4.6: Representação gráfica dos resultados obtidos para os polímeros S1200 e S70-16 em que se variou a temperatura do plastificante e manteve-se constante o plastificante, 23 °C, bem como a temperatura do banho, 88,5 °C.	44
Figura 4.7: Representação do tempo de mistura seca (DINP _{23 °C} , 88,5 °C) e a respetiva área superficial cumulativa para os polímeros S1200 e S70-16.	45
Figura 4.8: Micrografias obtidas no microscópico eletrônico de varrimento para os polímeros S2000 e S4080, com diferentes ampliações.....	50
Figura 4.9: Representação gráfica dos resultados obtidos para os polímeros S2000 e S4080 em que se variou o tipo de plastificante e manteve-se constante a temperatura do banho, 88,5 °C, bem como a temperatura do plastificante, 23 °C.....	51
Figura 4.10: Representação gráfica dos resultados obtidos para os polímeros S2000 e S4080 em que se variou a temperatura de plastificante e manteve-se constante o plastificante, DINP, bem como a temperatura do banho, 88,5 °C.	52
Figura 4.11: Representação gráfica dos resultados obtidos para o TM8-10 para os polímeros S2000 e S4080 em que se manteve constante a temperatura do banho, 100 °C.	54
Figura 4.12: Representação do tempo de mistura seca (DINP _{23 °C} , 88,5 °C) e a respetiva área superficial de BET para os polímeros S2000 e S4080.	55
Figura 4.13: Representação gráfica do SI para uma temperatura do banho de 90 °C: a) polímero S1200; b) polímero S2000.....	57
Figura 4.14: Representação gráfica e respetiva correlação do DUT vs SI.....	58

Figura A. 1: Representação gráfica dos valores da viscosidade dos diferentes plastificantes e respetivo ajuste: a) DINP; b)DIDP; c)TM8-10.....	68
Figura A. 2: Representação da estrutura molecular do DIDP.	69
Figura A. 3: Representação da estrutura molecular do TM8-10.	71
Figura D. 1: Representação gráfica da determinação da temperatura de transição vítrea do polímero S1200.....	77
Figura D. 2: Representação gráfica da determinação da temperatura de transição vítrea do polímero S70-16.	78
Figura D. 3: Representação gráfica da determinação da temperatura de transição vítrea do polímero A.....	78
Figura D. 4: Representação gráfica da determinação da temperatura de transição vítrea do polímero S2000.....	79
Figura D. 5: Representação gráfica da determinação da temperatura de transição vítrea do polímero S4080.....	79

Índice de Tabelas

Tabela 2.1: Representação do mecanismo de reação de polimerização por radicais livres ..7	7
Tabela 2.2: Etapas na formação de grãos de PVC (suspensão).....9	9
Tabela 3.1: Polímeros utilizados no trabalho e respectivos grades.21	21
Tabela 3.2: Propriedades físicas dos plastificantes utilizados e respectivo fornecedor.....22	22
Tabela 3.3: Condições operatórias dos ensaios de SI.32	32
Tabela 4.1: Resultados obtidos na caracterização dos polímeros S1200 e S70-16.34	34
Tabela 4.2: Número de grupos presentes na estrutura molecular do DINP, respectivo volume molar e constante de atração.43	43
Tabela 4.3: Resultados obtidos para a estimativa dos parâmetros de solubilidade dos plastificantes e respectivo polímero de PVC.44	44
Tabela 4.4: Resultados obtidos para o polímero A usando uma temperatura do banho de 88,5°C.....46	46
Tabela 4.5: Resultados obtidos na caracterização dos polímeros S2000 e S4080.48	48
Tabela 4.6: Resultados obtidos para os polímeros S2000 e S4080 para o plastificante TM8-10.....53	53
Tabela 4.7: Resultados obtidos para o método adotado (SI)57	57
Tabela 4.8: Resultados obtidos do torque de equilíbrio para ambos os polímeros.....57	57
Tabela A. 1: Diferentes famílias de plastificantes e respectivas características.....66	66
Tabela A. 2: Valores das viscosidades fornecidos nos catálogos dos fornecedores para os diferentes plastificantes.....67	67
Tabela A. 3: Valores das viscosidades dos plastificantes obtidos para as temperaturas utilizadas.....68	68
Tabela A. 4: Valores dos volumes molares e respectivas constantes de atração para cada grupo69	69
Tabela A. 5: Número de grupos presentes na estrutura molecular do DIDP70	70
Tabela A. 6: Número de grupos presentes na estrutura molecular do TM8-10.....71	71
Tabela B. 1: Resultados obtidos para os polímeros S1200 e S70-16 para uma temperatura do banho de 88,5°C.....73	73
Tabela B. 2: Resultados obtidos para os polímeros S1200 e S70-16 para uma temperatura do banho de 90°C.....73	73

Tabela B. 3: Resultados obtidos para os polímeros S1200 e S70-16 para uma temperatura do banho de 95°C.....74

Tabela B. 4: Resultados obtidos para os polímeros S2000 e S4080 para os plastificantes DINP e DIDP, usando uma temperatura de banho de 88,5°C.....74

Abreviaturas e Simbologia

AP	Absorção de plastificante a frio	%
BET	Modelo de Brunauer-Emmett-Teller	
c	Concentração da solução de polímero	g/cm ³
CIRES	Companhia Industrial de Resinas Sintéticas	
D ₁₀	Diâmetro correspondente a uma frequência cumulativa de 10% em volume	µm
D ₅₀	Diâmetro correspondente a uma frequência cumulativa de 50% em volume	µm
D ₉₀	Diâmetro correspondente a uma frequência cumulativa de 90% em volume	µm
(D ₉₀ -D ₁₀)/D ₅₀	Amplitude da distribuição	
DA	Densidade aparente	g/cm ³
DA _{S2000}	Densidade aparente do polímero S2000	g/cm ³
DA _{S70-16}	Densidade aparente do polímero S70-16	
DIDP	Ftalato de di-isodecilo	
DINP	Ftalato de di-isononilo	
DSC	Calorimetria Diferencial por varrimento	
DTG	Distribuição granulométrica	
DUT	Tempo de mistura seca (Dry-up-time)	s
DUT _{corrigido}	Tempo de mistura seca corrigido	s
E-PVC	Poli(cloreto de vinilo) de emulsão	
F _i *	Constante de atração molar do grupo i	(cal. cm ⁻³) ^{0.5} .mol ⁻¹
GPC	Cromatografia de permeação de gel	
HCL	Ácido clorídrico	
M	Massa molecular	g/mol
m	Massa do polímero obtido	g
m _c	Massa do cadinho com algodão	g
m _f	Massa final	g
m _p	Massa de plastificante	g
m _{PVC}	Massa do polímero	g
m _{S1200}	Massa do polímero S1200 corrigida	g

m_{S4080}	Massa do polímero S4080 corrigida	g
P	Pressão do gás	atm
P_0	Pressão de saturação	
PE	Poli(etileno)	
Phr	Partes de plastificante por 100 partes de polímero	
PP	Poli(propileno)	
PVA	Álcool polivinílico	
PTN	Condições normais de pressão e temperatura	
PVC	Poli(cloreto de vinilo)	
SEM	Microscopia eletrônica de varrimento	
SI	Swelling index	s
S-PVC	Poli(cloreto de vinilo) de suspensão	
t	Tempo	s
T_{banho}	Temperatura do banho	°C
T_c	Temperatura de Cristalização	°C
T_g	Temperatura de transição vítrea	°C
T_{gA}	Temperatura de transição vítrea do polímero A	°C
T_{gS1200}	Temperatura de transição vítrea do polímero S1200	°C
T_{gS2000}	Temperatura de transição vítrea do polímero S2000	°C
T_{gS4080}	Temperatura de transição vítrea do polímero S4080	°C
$T_{gS70-16}$	Temperatura de transição vítrea do polímero S70-16	°C
TM8-10	Trimelitato de tri-octilo	
T_p	Temperatura do plastificante	°C
V	Volume do recipiente de medida	cm ³
V_i^*	Volume molar do grupo i	cm ⁻³ mol ⁻¹
V_{poro}	Volume do poro	m ³ /g
V_{S2000}	Volume ocupado pelo polímero S2000	cm ³
V_{S70-16}	Volume ocupado pelo polímero S70-16	
μ	Viscosidade	Pa.s
η_r	Viscosidade relativa	
σ	Parâmetro de solubilidade	MPa ^{0.5}
σ_d	Forças de dispersão entre unidades estruturais	MPa ^{0.5}

σ_{DIDP}	Parâmetro de solubilidade do DIDP	$MPa^{0.5}$
σ_{DINP}	Parâmetro de solubilidade do DINP	$MPa^{0.5}$
σ_h	Forças de ligações de hidrogénio	$MPa^{0.5}$
σ_p	Forças entre dipolos permanentes	$MPa^{0.5}$
σ_{PVC}	Parâmetro de solubilidade do PVC	$MPa^{0.5}$
σ_{TM8-10}	Parâmetro de solubilidade do TM8-10	$MPa^{0.5}$
$\Delta \sigma$	Diferença entre o parâmetro de solubilidade do PVC e do plastificante	$MPa^{0.5}$

1. Introdução

1.1 Poli(cloreto de vinilo)

1.1.1 Caracterização

O poli(cloreto de vinilo), de nome abreviado PVC (*Poly(vinyl chloride)*), é um polímero termoplástico linear que se obtém pela ligação covalente das moléculas da sua matéria-prima - cloreto de vinilo (2-cloro eteno) usado como monómero, vulgarmente designado pelas iniciais da língua inglesa VCM (*Vinyl Chloride Monomer*). Esta substância química possui um ponto de ebulição de $-13,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ nas condições normais (10325Pa, 0°C).^[1]

A reação genérica de produção de PVC está representada na **Figura 1.1**. No polímero comercial, n varia entre 625 e 2700.^[2,3,4]

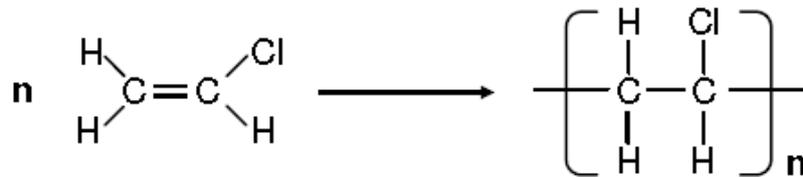


Figura 1.1: Representação da reação genérica de produção de PVC.^[2]

O PVC é um pó branco, quando se encontra no estado sólido e à temperatura ambiente, é inodoro e quimicamente estável, não ocorrendo decomposição ou reação com outros produtos em condições normais.^[3,4,5]

O PVC é uma molécula polar, o que permite que seja misturado com uma gama de aditivos muito maior comparativamente a outros termoplásticos, possibilitando a preparação de uma grande variedade de formulações com propriedades e características que se adequam a diversas aplicações. A nível molecular, o PVC é um polímero essencialmente amorfo, apresentando um grau de cristalinidade reduzida, cerca de 5-10%^[3,6,7,8]

Como se observa pela **Figura 1.1** a estrutura básica do PVC é composta por uma alternância do átomo de cloro na sua cadeia polimérica. Esta estrutura faz com que o PVC possua boas propriedades de retardamento de incêndio, sendo a sua temperatura de ignição bastante elevada ($455\text{ }^{\circ}\text{C}$), pelo que é um material dificilmente inflamável. Isto deve-se ao

facto de durante a degradação da molécula do PVC ocorrer a eliminação de cloro sob a forma de ácido clorídrico, HCl, (reação de eliminação), dando origem ao aparecimento de ligações duplas na cadeia do polímero. Esta perda de massa, leva à formação de sequências de cadeias insaturadas (polienos), que acabam por conferir cor e, no limite, conduzir à redução significativa de diversas propriedades do produto resultante. Para além disso, o calor libertado na combustão do PVC é consideravelmente inferior quando comparado com o de outros termoplásticos (poli(propileno) e poli(etileno)).^[1,2,5]

1.1.1.1 Formulação e aplicações

O PVC é o terceiro polímero de maior consumo mundial logo a seguir ao poli(propileno) e ao poli(etileno) nos vários tipos (LDPE, LLDPE, HDPE, etc.). Tal posição no mercado deve-se ao facto de se tratar de um dos polímeros com preço de produção mais baixo e com uma grande variedade de propriedades, o que possibilita o fabrico de centenas de produtos para diferentes aplicações.

Em 2012, o consumo mundial de PVC foi superior a 2009 atingindo 37,4 milhões de toneladas.^[9,10] Na **Figura 1.2** observa – se a distribuição geográfica de consumo mundial de PVC em 2012. Pela observação desta figura verifica-se que a China representa uma grande fração do consumo mundial de PVC, seguindo-se a Europa Oriental e Ocidental.

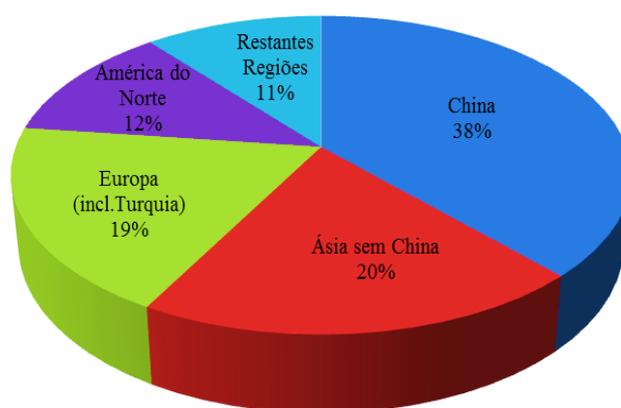


Figura 1.2: Representação gráfica da distribuição geográfica do consumo mundial de PVC em 2012.^[9]

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. Assim, a este processo de aditivação e mistura de outros compostos é normalmente designado por formulação. O polímero resultante é habitualmente designado por composição de PVC. A produção da composição de PVC é indissociável das propriedades do polímero que foram adquiridas na polimerização, razão pela qual a formulação, o tipo de aditivos e as condições processuais, continuam a ser fundamentais para a aplicação final. Assim, esta composição de PVC pode conter propriedades específicas mas, de forma genérica, são consideradas aplicações rígidas, semi-rígidas ou flexíveis. Numa etapa subsequente, a composição de PVC resultante passa por um processamento final, como por exemplo, a extrusão ou a moldação por sopro, produzindo um material apto para ser introduzido no mercado. [2]

Na **Figura 1.3** encontra-se uma representação genérica das etapas de formulação do poli(cloreto de vinilo) e de alguns tipos de processamento final.

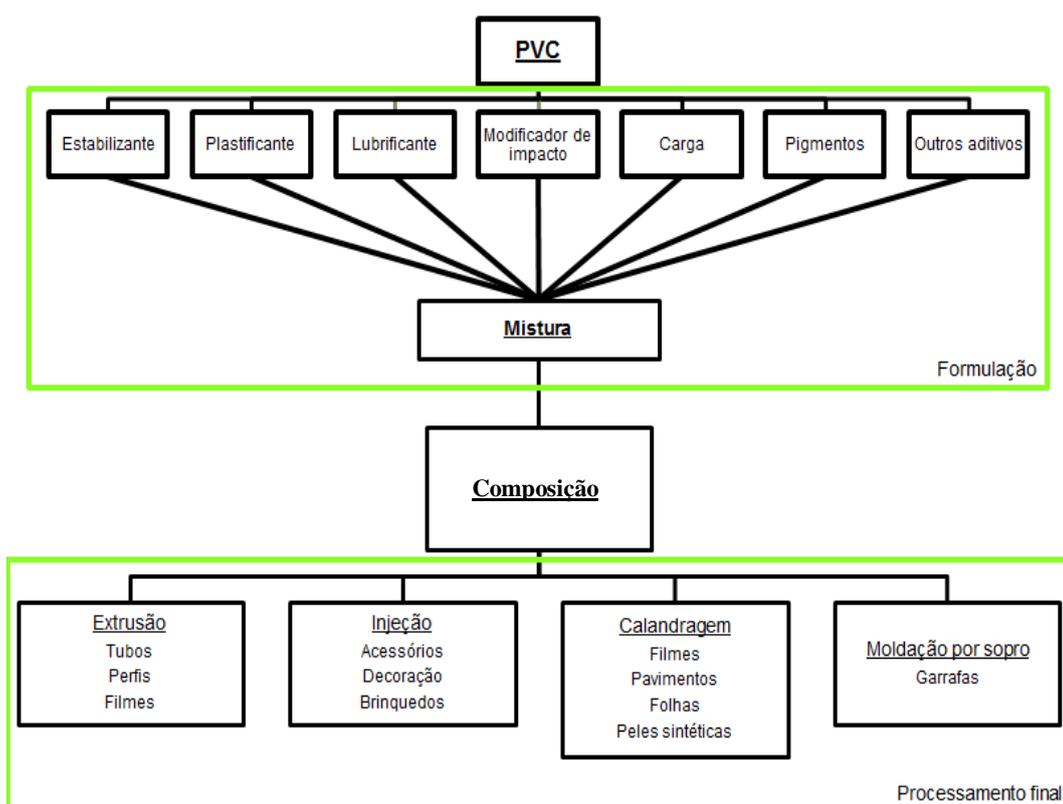


Figura 1.3: Representação genérica das etapas de formulação do PVC e de alguns tipos de processamento final. [1]

Dentro das aplicações do PVC diferenciam-se três tipos: aplicações de longa, média e curta duração. As de longa duração correspondem a 64% da globalidade das aplicações do

PVC, tendo um tempo de vida de 15 a 100 anos. Entre estas, destacam-se as aplicações para habitações (como janelas e portas) e obras públicas: tubagens de abastecimento (transporte de água potável com pressão) e tubagens para águas residuais. As de média duração correspondem a 24% das aplicações do PVC, tendo uma vida compreendida entre 2 e 15 anos. São exemplos, o uso em mobiliário de jardim, automóveis e brinquedos. Finalmente, 12% das aplicações do PVC são de curta duração, possuindo uma vida útil compreendida entre 0 a 2 anos. ^[9,10]

Na **Figura 1.4** estão representados os principais sectores de consumo mundial de PVC, onde se destaca uma percentagem de 60% referente ao sector da construção.

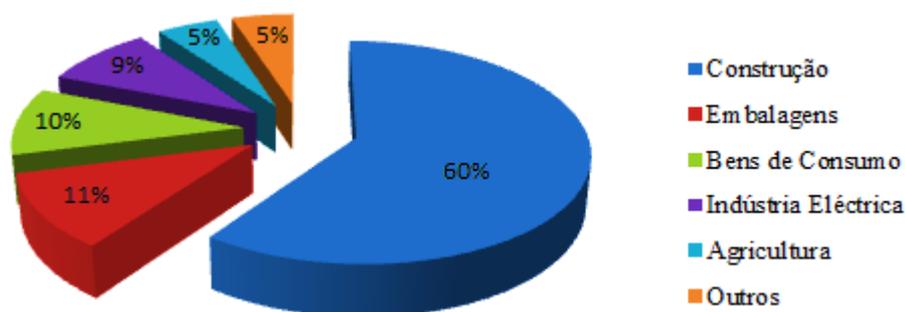


Figura 1.4: Representação gráfica dos diferentes sectores de consumo mundial de PVC. ^[7]

1.2 Apresentação da CIRES

A Companhia Industrial de Resinas Sintéticas - CIRES Lda., **Figura 1.5**, sediada em Estarreja, foi fundada em 1960 incorporando desde o início na sua estrutura acionista duas empresas japonesas com relevante desempenho no negócio global: a Shin-Etsu Chemical, Ltd., líder no mercado mundial das tecnologias de fabrico do PVC do tipo suspensão e a Mitsui & Co., a mais importante *trading* mundial no comércio de produtos químicos. No processo de abertura do capital na bolsa de valores, iniciado em Portugal a partir de 1968, veio juntar-se um outro acionista, a Norsk Hydro, S.A., um dos principais fabricantes de resinas de PVC do tipo emulsão para pastas. A CIRES dispõe assim de acionistas estratégicos internacionais que proporcionam um enquadramento adequado em termos tecnológicos e de mercados e potenciam assim o desenvolvimento da empresa. Atualmente é detida totalmente pela Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. ^[8]

Tendo sido a pioneira no fabrico de polímeros termoplásticos em Portugal, a CIRES manteve desde o início da sua atividade fabril elevados padrões de qualidade e de segurança e um serviço personalizado de assistência técnica a clientes, fatores que contribuíram para a progressiva afirmação no mercado. Tem sido notório, também, o esforço da empresa na criação de valências na área da Investigação e Desenvolvimento. Para este propósito construiu uma Instalação Piloto, equipada com dois reatores de diferentes dimensões, consoante o processo de polimerização utilizado. Nesta instalação, que possui já um elevado grau de automatização, são efetuados estudos em pequena/média escala com o objetivo de melhorar os processos industriais existentes. ^[8]

A CIRES começou a sua atividade industrial em 1963 com uma capacidade até 3600 t/ano, produzindo apenas PVC do tipo suspensão (PVC-S), cuja marca registada é VICIR-S. Em 1982 arrancou com a produção de resinas de PVC do tipo emulsão para pastas (PVC-E), VICIR-E. Contudo, o processo de polimerização em suspensão é responsável por mais de 90% da produção anual de PVC da empresa. Hoje tem uma capacidade de produção de 200 kt/ano de PVS-S e de 15 kt/ano de PVC-E. ^[8]

A constante modernização das instalações industriais constitui uma permanente linha de força da gestão, fazendo da CIRES uma das mais modernas e competitivas unidades industriais da Europa, apetrechada com a mais avançada das tecnologias, de forma a obter elevados níveis de desempenho, designadamente em termos de produtividade e de garantia da qualidade de fabrico. Dois dos 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,ISO 9001 e ISO 9001:2000) e a certificação ambiental da empresa, em 2002, segundo a norma ISO 14001. ^[8]



Figura 1.5: Vista aérea da área fabril da CIRES Lda.

1.3 Âmbito e objetivos do Trabalho

O presente trabalho, no âmbito da disciplina Dissertação do curso Mestrado Integrado em Engenharia Química da Universidade de Aveiro, foi realizado nas instalações da Companhia Industrial e Resinas Sintéticas, CIRES, Lda, e teve como objetivo principal o estudo de absorção de plastificantes em polímeros de PVC produzidos através do processo de polimerização em suspensão (S-PVC). A finalidade deste estudo será a comparação dos polímeros produzidos na CIRES com outros do mesmo tipo, designadamente com o mesmo valor K, mas com origens diferentes. Assim, foram utilizados quatro polímeros, sendo dois produzidos na CIRES (S1200 – K70 e S2000 – K80) e dois de origem diferente (S70-16 – K70 e S4080 – K80) existentes no mercado.

A primeira parte deste estudo consistiu na caracterização dos polímeros virgens, isto é na sua forma final após a reação de polimerização. Para a realização desta fase do trabalho realizaram-se quatro ensaios distintos: Densidade Aparente (DA), Adsorção gasosa (BET), Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) e Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM). A segunda parte do estudo consistiu na avaliação do processo de absorção de plastificante utilizando três tipos de plastificantes (DINP, DIDP, TM8-10) e na determinação das condições favoráveis ao processo de absorção. Para a realização desta fase realizaram-se três ensaios: Absorção de plastificante a frio (AP), tempo de mistura seca (DUT) e de forma complementar este estudo foi adotado/desenvolvido um método para determinação de absorção de plastificante em excesso (SI). Por fim, correlacionou-se o mais possível as características do PVC virgem com os resultados obtidos de absorção de plastificante.

Deste modo, no capítulo 2 será apresentada, muito sucintamente, a produção e caracterização morfológica dos grãos de PVC obtidos pelo processo de polimerização em suspensão utilizado na CIRES bem como a influência das condições de polimerização no peso molecular e nas características morfológicas do PVC. Também será feita uma breve revisão bibliográfica sobre os plastificantes dada a sua relevância no presente trabalho. No capítulo 3 será apresentado o material utilizado e elaborada uma explicação acerca dos métodos utilizados para a realização deste trabalho. No capítulo 4 apresentados os resultados dos ensaios realizados e feita a discussão dos mesmos e no capítulo 5 serão apresentadas as conclusões.

2. Produção PVC – Processo e caracterização

A polimerização de adição de cloreto de vinilo por radicais livres continua, por enquanto, a ser o único mecanismo usado industrialmente para a produção do poli(cloreto de vinilo). A Tabela 2.1 ilustra, de forma genérica, o mecanismo de reação de polimerização por radicais livres.

Tabela 2.1: Representação do mecanismo de reação de polimerização por radicais livres. ^[11]

	Reação
Iniciação	$I \rightarrow 2I^{\cdot}$
	$I^{\cdot} + M \rightarrow R^{\cdot}$
Propagação	$R^{\cdot}_n + M \rightarrow R^{\cdot}_{n+1}$
Transferência	$R^{\cdot}_n + Y \rightarrow P_n + R^{\cdot}$
Terminação	
(Combinação)	$P^{\cdot}_n + P^{\cdot}_m \rightarrow P_{n+m}$
(Dismutação)	$P^{\cdot}_n + P^{\cdot}_m \rightarrow P_n + P_m$

Inicialmente dá-se a decomposição do iniciador (I) originando a formação de radicais livres (I^{\cdot}). Posteriormente, estes reagem com o monómero (M) formando assim os primeiros radicais poliméricos (R^{\cdot}). Segue-se a etapa de propagação, durante a qual a cadeia dos radicais poliméricos aumenta de tamanho através da contínua reação dos radicais poliméricos (R^{\cdot}_n) com o monómero, mas mantendo o terminal radicalar de adição (R^{\cdot}_{n+1}). As reações de transferência de radicais ativos podem dar-se para o monómero, polímero, solvente ou outra substância presente (Y) (agente transferência de cadeia, inibidores). Por fim, a reação termina, podendo esta terminação ocorrer de duas formas: por combinação, se as duas cadeias em crescimento (P^{\cdot}_n e P^{\cdot}_m) se agregarem formando uma cadeia de maior tamanho (P_{n+m}), ou por dismutação, se duas cadeias em crescimento formarem duas cadeias poliméricas independentes inativas (P_n e P_m). ^[11]

É possível distinguir quatro técnicas de polimerização para a produção de PVC, nomeadamente: suspensão, emulsão, massa e solução. ^[1, 11] A polimerização em suspensão, em fase contínua aquosa, representa cerca de 80% da produção mundial. Segue-se a emulsão com cerca de 12% e, por fim, a técnica de polimerização em massa com 8%. A técnica de polimerização em solução é apenas realizada a nível laboratorial. ^[11]

Como já foi mencionado anteriormente a CIRES apenas produz PVC utilizando duas técnicas de polimerização: emulsão e suspensão. Os polímeros em estudo neste trabalho são obtidos pela técnica de polimerização em suspensão. Deste modo, serão apenas descritas as características dos grãos de PVC obtidos por esta técnica de polimerização, bem como a influência de algumas das variáveis do processo nas características do polímero final.

2.1 Formação das partículas, morfologia e distribuição granulométrica dos grãos de PVC

Uma característica particular da polimerização de VCM reside na insolubilidade do polímero no monómero, ou seja, com o início da reação (conversão inferior a 0,1%), as moléculas de polímero começam rapidamente a precipitar, dando origem a uma nova fase no interior das gotas de monómero. Assim, as partículas de PVC resultam da formação e crescimento de micro-domínios que em resultado de passos consecutivos de agregação formam domínios de maior dimensão (100 a 300 Å). A partir daqui não são formados mais micro-domínios. Seguidamente, com o crescimento dos domínios, surgem as denominadas partículas primárias (1 a 2 µm de diâmetro). Ao longo da polimerização e à medida que aumenta a fase de polímero, os contactos inter-partícula aumentam, provocando um novo processo de agregação das partículas primárias em aglomerados. Estes últimos, por sua vez, irão crescer e capturar novas partículas primárias que, assim, ficarão cada vez maiores e mais complexas. Com o esgotamento da fase de monómero, observam-se novos passos de agregação. Assim, estes aglomerados irão continuar a agregar-se novamente até à formação do grão final do polímero. ^[5, 12, 13,14] De acordo com este mecanismo encontra-se na **Tabela 2.2** esquematizada a evolução da morfologia dos grãos de PVC obtidos pelo processo de polimerização em suspensão.

Tabela 2.2: Etapas na formação de grãos de PVC (suspensão). ^[1]

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

A morfologia e textura final do grão de PVC, nomeadamente na definição da porosidade das partículas e na densidade aparente do produto final, é altamente condicionada pelo arranjo espacial dos aglomerados de partículas.

Como já foi 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*, cuja designação está relacionada com valor K do polímero, parâmetro discutido na secção 2.2.1, com a densidade aparente, com a absorção de plastificante, com a distribuição granulométrica, para além de outras características que estão standardizadas no mercado. Desta forma, cada *grade* de PVC é definido e produzido consoante o requisito da aplicação final, como por exemplo, elevada absorção de plastificante no caso de produtos flexíveis.

2.2 Influência das condições de polimerização no peso molecular e nas propriedades morfológicas do PVC

O peso molecular do PVC depende, fundamentalmente, da temperatura de polimerização. Já a morfologia dos grãos deste polímero depende de vários fatores, entre os quais se destacam os agentes de suspensão primários e secundários, a velocidade de agitação e o tempo de reação. De seguida, será analisado com detalhe cada um destes parâmetros. ^[1]

2.2.1 Peso molecular

Os polímeros de PVC são obtidos com diferentes pesos moleculares de forma a satisfazer os requisitos da sua aplicação final. Quanto maior o peso molecular, melhores serão as propriedades mecânicas do polímero. Em contrapartida haverá maior dificuldade no processamento do mesmo, devido ao aumento da viscosidade no estado fundido.

O peso molecular do PVC é determinado pela razão entre a velocidade das reações de propagação e as de transferência para o monómero ($R_p/R_{\text{transferência}}$). Este pode ser controlado pela adição de agentes de transferência, embora seja mais comum variar a temperatura de polimerização. O aumento da temperatura reduz o peso molecular, como se pode observar na **Figura 2.1**. Isto deve-se ao facto da reação de polimerização ser baseada no mecanismo de radicais livres, anteriormente mencionado. ^[15, 16]

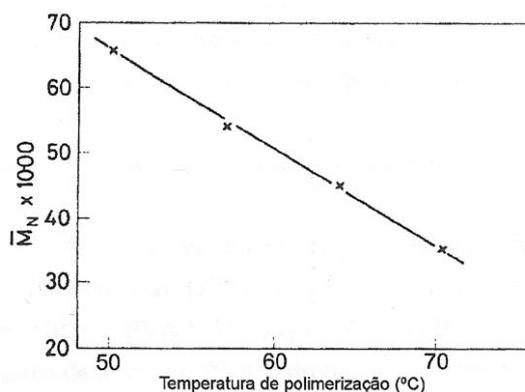


Figura 2.1: Variação do peso molecular do polímero com a temperatura de polimerização. ^[15]

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 (η_r) e com a concentração da solução de polímero (c), segundo a **Equação 2.1**.

$$K = \frac{1,5 \log \eta_r - 1 + \sqrt{1 + \left(\frac{2}{c} + 2 + 1,5 \log \eta_r\right) 1,5 \log \eta_r}}{150 + 300c} \times 1000 \quad (2.1)$$

Desta forma, o valor K aumenta com a viscosidade relativa e conseqüentemente com a massa molecular.^[16] A avaliação da massa molecular do PVC pode ser feita através de cromatografia de permeação em gel com sistemas auxiliares de detetores de espalhamento de luz com laser de múltiplos ângulos (GPC/MALLS). Esta técnica permite a determinação simultânea da massa molecular média aritmética (M_n), da massa molecular média ponderal (M_w), da distribuição de massa molecular bem como dos seus produtos de substituição, ou seja, o tamanho molecular do polímero em termos de diâmetro hidrodinâmico e de raio de giração. O raio de giração é a média da raiz quadrada da distância dos segmentos moleculares da cadeia a partir do seu centro de gravidade sendo determinado de forma rigorosa através do declive inicial do multi-ângulo. Sabe-se que polímeros com massas moleculares iguais, o seu grau de ramificação aumenta com o aumento da viscosidade relativa.^[17, 18]

Para o PVC não existe muita informação acerca do grau de ramificação, existindo algumas referencias sobre este assunto, como por exemplo, ” *Characterization of suspension poly(vinylchloride) resins and narrow polystyrene standards by size exclusion chromatography with multiple detectors: Online right angle laser-light scattering and differential viscometric detectors*” e “*New Technologies for Homopolymerization and Copolymerization of Vinyl Chloride*”.^[17,18]

2.2.2 Porosidade e distribuição granulométrica

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 velocidade de agitação, tipo e concentração de agentes de suspensão, temperatura e conversão de polimerização. [19,20]

Relativamente às condições de agitação do reator, constata-se que a porosidade dos grãos aumenta com o aumento da velocidade de agitação, tal como se observa na **Figura 2.2**. [13,16]

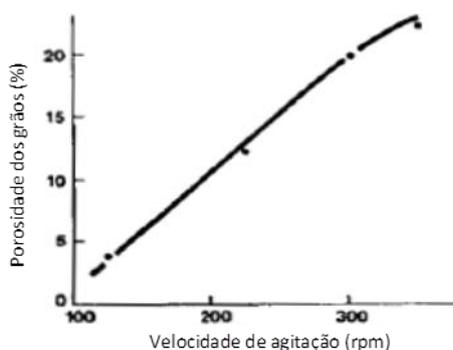


Figura 2.2: Influência da velocidade de agitação na porosidade dos grãos de PVC. [20]

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. Verifica-se, assim, que a conversão diminui com o aumento da porosidade das partículas. É observado que conversões mais elevadas fazem as partículas primárias aumentarem de tamanho, aumentando a sua tendência de aglomeração, o que reduz a área superficial e o volume disponível para a absorção de plastificante. Assim, de modo a ter-se boa absorção de plastificante é necessário ter baixa conversão. Para tal, utilizam-se agentes de suspensão secundários, assunto discutido a seguir, para se obter polímeros de PVC com a porosidade adequada sem comprometer a conversão. Na **Figura 2.3** observa-se a influência da conversão na porosidade dos grãos. [16, 20, 21]

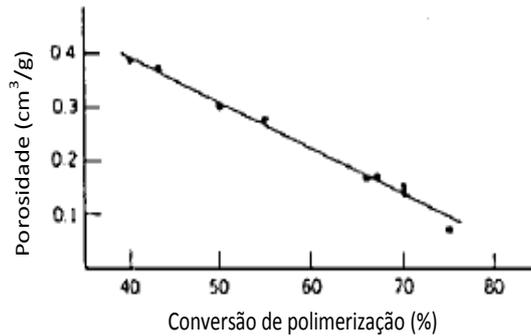


Figura 2.3: Influência da conversão na porosidade dos grãos de PVC ^[20]

Os agentes de suspensão são classificados como primários e secundários. Os agentes de suspensão primários consistem usualmente num ou mais polímeros orgânicos não iônicos solúveis em água, como por exemplo, álcool polivinílico, PVA. Estas substâncias têm duas funções: por um lado, diminuem a tensão interfacial entre o monómero e a água para promover a dispersão das gotas do monómero e por outro, são adsorvidas à superfície das gotas de monómero para produzir uma camada fina que previne a coalescência das gotas quando estas colidem. Assim, a porosidade da partícula de PVC é fortemente influenciada pela tensão interfacial entre o monómero e a fase aquosa contínua. Os agentes de suspensão primários são adequados para o controlo do tamanho da partícula, mas o seu grau de atividade superficial muitas vezes é insuficiente para controlar a porosidade da partícula. Para tal, são então utilizados agentes de suspensão secundários, PVA de baixo grau de hidrólise praticamente insolúveis em água, os quais garantem um aumento da porosidade. Os agentes de suspensão secundários possuem a capacidade de estabilizar as partículas primárias, contribuindo para uma maior uniformidade da porosidade e menor tendência para a fusão ou interpenetração das mesmas, o que tem um resultado positivo e imediato na capacidade de absorção de plastificantes. ^[1, 21]

A escolha do sistema dispersante utilizado na polimerização do VCM em suspensão deve ser baseada em agentes que otimizem as propriedades do polímero obtido nas condições de agitação e temperatura utilizadas, de modo a obter a melhor combinação entre a porosidade e consequentemente na densidade aparente. A porosidade do grão diminui linearmente com o grau de hidrólise e o diâmetro médio das partículas de PVC e também é influenciada pela concentração do agente de suspensão primário, sendo que, quanto maior a concentração do agente de suspensão, menor é o tamanho médio das partículas.

Para o estudo da influência das condições de agitação do reator, *Nilsson et al* levaram a cabo a polimerização em suspensão de cloreto de vinilo utilizando agentes de suspensão em diferentes concentrações. Alterando a velocidade de agitação, verificaram uma diminuição do tamanho das gotas de monómero. Além disso, a distribuição do tamanho das gotas do monómero tornou-se mais estreita à medida que a concentração dos agentes de suspensão aumenta. *Cheng e Langsman* verificaram que inicialmente o tamanho das gotas diminui com o aumento da velocidade de agitação, mas a partir de uma determinada velocidade de agitação, a dimensão das gotas aumenta de novo, como se pode observar na **Figura 2.4**. Estes autores verificaram também que quanto menor é o tamanho das gotas de monómero, mais estreita é a distribuição. ^[20, 21]

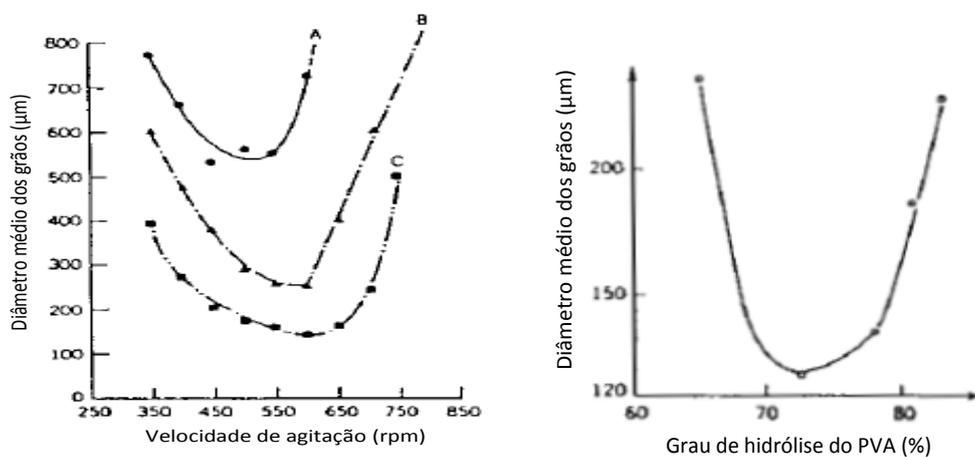


Figura 2.4: Influência da velocidade de agitação, da concentração e grau de hidrólise dos agentes de suspensão no diâmetro médio dos grãos de PVC (A=0,06%; B=0,09%; C=0,12%). ^[20]

A densidade aparente, DA , de um empacotamento de partículas porosas de PVC, esquematizado na **Figura 2.5**, é uma medida da massa de sólido existente por unidade de volume total do leito de partículas, que inclui os espaços vazios entre os grãos (a vermelho) e o volume dos poros do seu interior (a amarelo).

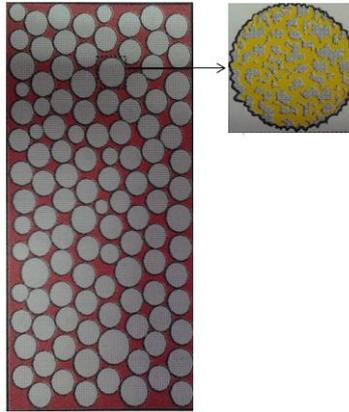


Figura 2.5: Representação esquemática de um empacotamento de partículas porosas. ^[11]

2.3 Plastificantes

De uma maneira geral, os produtos de PVC podem ser classificados em dois grandes grupos: rígidos e flexíveis. O polímero de PVC é naturalmente rígido, no entanto durante a produção da composição de PVC, uma classe especial de aditivos pode ser incorporada no polímero de PVC de modo a obter composições flexíveis, isto é, os plastificantes. ^[14]

O PVC possui uma rigidez bastante elevada devido às forças de *Van der Waals* e às interações dipolo-dipolo entre as moléculas do polímero. Assim, a ação do plastificante consiste em diminuir a intensidade de ligação entre as moléculas do polímero, reduzindo a atração intermolecular e por consequência aumentando a flexibilidade da cadeia polimérica, provocando assim interferências nas condições de processamento e propriedades do produto final, tais como, redução da dureza e da densidade, aumento da flexibilidade, entre outras. ^[22]

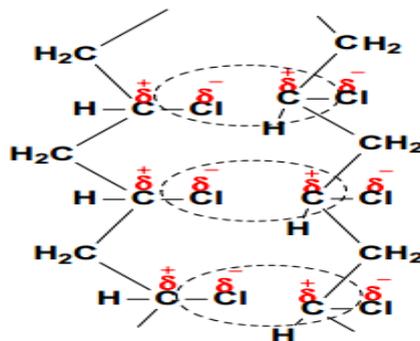


Figura 2.6: Representação esquemática do modo de atração, por interação dipolo-dipolo, entre duas cadeias de PVC. ^[16]

O efeito do plastificante é maior quando a respetiva estrutura molecular contém grupos polares e apolares. Os grupos polares ajudam o plastificante a ficar retido no sistema, enquanto os grupos apolares atenuam as forças atrativas entre as cadeias de polímero permitindo que segmentos das suas cadeias ganhem mobilidade tornando o material mais flexível. [22]

2.3.1 Características e Propriedades

Para que uma substância seja considerada um bom plastificante, ela deve possuir algumas propriedades que podem ser classificadas, de maneira geral, como características essenciais e características desejáveis. Dentro das características essenciais destacam-se três: permeância, compatibilidade e a eficiência.

A **permeância** está relacionada com a volatilidade, com a resistência à migração, extração por água, óleos, solventes e combustíveis. É necessário que o plastificante possua uma pressão de vapor e uma velocidade de difusão no polímero baixas, uma vez que a baixa volatilidade evita que haja a libertação de vapores durante o processamento, melhorando as características do material plastificado, especialmente quando este é submetido a tensões e temperaturas elevadas durante o seu uso. [22, 23]

A **compatibilidade** (miscibilidade) depende da polaridade da molécula do plastificante e da sua configuração molecular. A compatibilidade é função da atração relativa entre o polímero e o plastificante. Assim, é importante que a escolha do tipo de plastificante seja a mais adequada sendo compatível quimicamente com o polímero. No caso do PVC a atração relativa pode envolver interações do tipo dipolo-dipolo ou pontes de hidrogénio entre as moléculas do polímero e do plastificante adicionado. [22, 23]

A **eficiência** está relacionada com o poder de solvatação do plastificante: quanto maior o poder de solvatação, maior a capacidade de flexibilização do PVC. Desse modo, para se alcançar determinada dureza, a quantidade de plastificante necessária será tanto menor quanto maior a eficiência ou poder de dissolução do plastificante. [6]

Relativamente às características desejáveis é de salientar a baixa inflamabilidade e toxicidade, a ausência de odor e cor, a elevada resistência térmica e as boas características de processamento bem como a boa solubilidade e o baixo custo. No entanto, o parâmetro de solubilidade é uma característica desejável que um plastificante deve sempre possuir.

O parâmetro de solubilidade (σ) é uma variável termodinâmica de especial interesse na caracterização de sistemas poliméricos, baseando-se na condição de que para ocorrer a solubilização de um soluto é necessário que as interações intermoleculares entre as moléculas do solvente (A-A) e do soluto (B-B) sejam da mesma ordem de grandeza. Este facto faz com que as interações A-A e B-B sejam quebradas para a formação de interações do tipo A-B. Existem três teorias que apresentam parâmetros de solubilidades: a teoria de Flory-Rehner, a teoria de Hildebrand e a teoria de Hansen. A escolhida neste trabalho foi a teoria de Hansen. Os parâmetros de solubilidade definidos por Hansen são baseados em forças de dispersão entre as unidades estruturais, as interações entre os grupos polares e as de ligação de hidrogénio.^[24,25,26,27] Assim, Hansen derivou a seguinte equação, **Equação 2.2**.

$$\sigma = (\sigma_d^2 + \sigma_p^2 + \sigma_h^2)^{\frac{1}{2}} \quad (2.2)$$

onde σ_d corresponde às forças de dispersão entre as unidades estruturais, σ_p corresponde às forças entre dois dipolos permanentes (Força de Keesom) e σ_h corresponde às forças de ligações de hidrogénio.

É ainda importante conhecer as propriedades físicas dos plastificantes uma vez que podem influenciar no desempenho deste: cor e viscosidade. Pequenas diferenças de cor não provocaram grandes alterações no composto final. No entanto, mudanças de cor significativas podem indicar contaminações presentes no plastificante, o que pode fazer com que certas propriedades, como a resistência térmica, sejam afetadas de forma negativa. Já a viscosidade do plastificante tem uma grande influência quando se quer estudar a adsorção do mesmo nos polímeros de PVC. Esta propriedade também influencia as questões de manuseamento e transporte do mesmo.^[16]

Existem no mercado diversas classes e tipos de plastificantes, cada qual com características e propriedades diferentes que são aplicados consoante a aplicação final requerida.^[16] No **Apêndice A.1**, são apresentados as diferentes famílias de plastificantes, especificando algumas características referentes a cada família.

2.3.2 Mecanismos de plastificação

Para um plastificante ser considerado eficaz, ele deve ser misturado e incorporado dentro da matriz polimérica. Assim, tem-se que diferentes plastificantes terão diferentes características o que leva a ter-se diferentes ocorrências no processo de plastificação. [28]

A maioria do plastificante reside na parte amorfa do polímero, **Figura 2.7**, ocorrendo posteriormente a dissolução das cadeias poliméricas e a quebra das ligações polares (um plastificante altamente ativo pode quebrar alguns dos cristalitos menores e imperfeitos). Contudo, muitos cristalitos permanecem intatos fazendo com que a estrutura fundida seja uma rede com regiões flexíveis plastificadas, unidas através de cristalitos mais pequenos. Nas regiões amorfas, a plastificação ocorre devido à interação entre a parte polar do plastificante e a cadeia do PVC, resultando numa redução das ligações polares entre os segmentos das cadeias de PVC. [1]

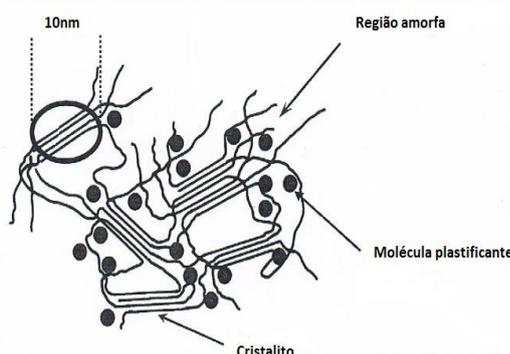


Figura 2.7: Representação esquemática da estrutura molecular do PVC flexível. [16]

Existem várias teorias para explicar a ação do plastificante sobre o PVC, conferindo-lhe flexibilidade, que são: a teoria da lubrificação, a teoria do gel e a teoria do volume livre.

A **teoria da lubrificação**, desenvolvida por *Kirkpatrick*, *Clark* e *Houwink*, diz que à medida que se fornece calor à mistura (polímero + plastificante), as moléculas do plastificante migram, por difusão, para o seio da estrutura polimérica provocando um enfraquecimento das interligações polímero-polímero, normalmente forças do tipo Van der Waals e interações dipolo-dipolo, como consequência o plastificante atua na formação de uma estrutura mais flexível, permitindo uma diminuição na temperatura de transição vítrea, T_g . [1]

A **teoria gel**, que foi desenvolvida a partir do trabalho de *Doolittle et al*, considera que no caso de polímeros amorfos o polímero plastificado está numa fase intermédia, cujas propriedades estão entre as de um sólido e de um líquido. ^[1] Assim, esta teoria pressupõe que os plastificantes atuam sobre ligações dipolo-dipolo e forças de Van der, atenuando-as e, conseqüentemente, reduzindo a rigidez do polímero. Esta atenuação ocorre uma vez que as moléculas de plastificante, ao posicionarem-se entre as cadeias de PVC, aumentam a distância entre as mesmas. A força de atração eletrostática é inversamente proporcional à distância entre as cargas elétricas, portanto, o aumento da distância intermolecular atenua a força de atração entre as cadeias, flexibilizando o polímero, ou seja, a presença das moléculas do plastificante, no meio das cadeias poliméricas do PVC, vai promover a quebra das ligações dipolo-dipolo, criando assim novos dipolos entre o PVC e o plastificante. ^[1, 28] Na **Figura 2.8** encontra-se representado o mecanismo de plastificação do PVC desenvolvido segundo *Doolittle et al*.

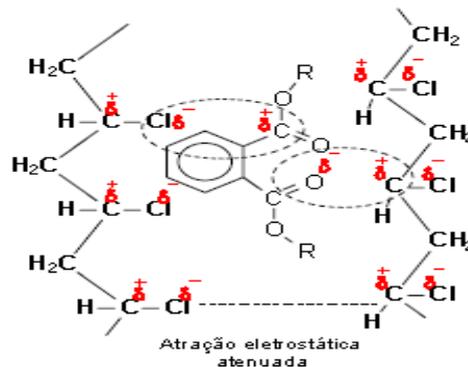


Figura 2.8: Mecanismo de plastificação do PVC segundo *Doolittle et al*. ^[16]

Na **teoria do volume livre**, o volume livre é definido como o espaço microscópico disponível na matriz polimérica. Quando se atinge a temperatura de transição vítrea de um polímero, verifica-se a nível microscópico um aumento da mobilidade molecular, o que aumenta o volume livre. Nesta fase, ao adicionar plastificante, o volume livre entre as moléculas de polímero volta a aumentar, tornando o PVC num material flexível. ^[28]

2.3.3 Etapas de absorção de plastificante

Os plastificantes adicionados aos polímeros atuam como solventes, provocando a separação entre as macromoléculas e assim a dissolução. O efeito final é a diminuição da energia necessária para possibilitar os movimentos moleculares, associados à flexibilidade. [16, 29]

A plastificação ocorre em cinco etapas: **adsorção**, **absorção**, **gelificação**, **fusão** e **endurecimento**. Na primeira etapa, adsorção, ocorre a incorporação do plastificante no PVC, preenchendo, os espaços livres entre as partículas. De seguida, ocorre o preenchimento dos poros das partículas de PVC pelo plastificante devido à temperatura imposta, obtendo-se uma mistura homogênea e seca. Esta etapa denomina-se de absorção. Na etapa seguinte, gelificação, ocorre a difusão intermolecular em que se dá a solvatação das moléculas do PVC no plastificante. A partir deste momento é impossível distinguir as partículas de PVC das do plastificante, ou seja, diz-se que a composição de PVC se encontra fundido. Nesta fase a mistura adquire a resistência química e mecânica necessária à finalização da conformação do produto final. Finalmente ocorre o endurecimento devido ao arrefecimento da mistura. Este arrefecimento faz com que as forças de Van Der Waals e as interações dipolo-dipolo aumentem, o que faz aumentar ainda mais a resistência química e mecânica da composição de PVC formada. [16, 29] Na **Figura 2.9** encontra-se representadas as várias etapas de plastificação.

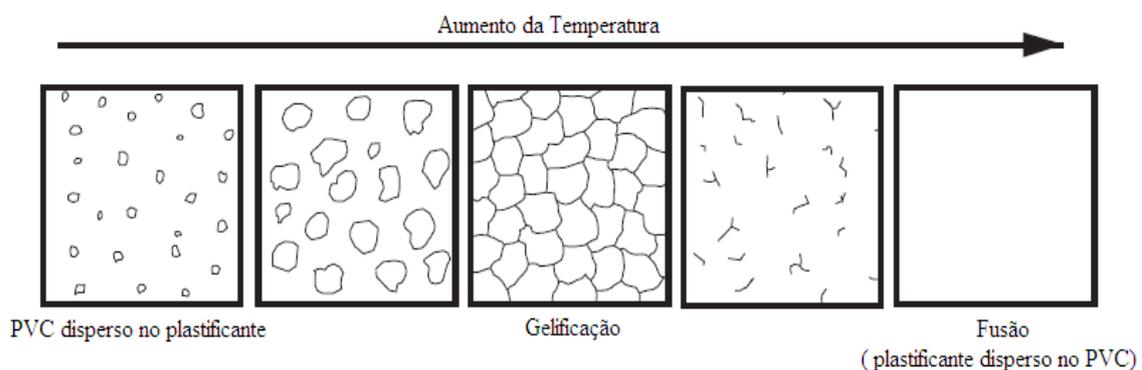


Figura 2.9: Representação das várias etapas de plastificação. [16]

3. Parte experimental

3.1 Material utilizado

Para a elaboração deste trabalho utilizaram-se diferentes polímeros de S-PVC, que apresentam elevados pesos moleculares. Na **Tabela 3.1** estão apresentados os diferentes polímeros e os respectivos valores K sendo que os VICIR[®] são produzidos pela CIRES e os restantes são fabricados pela Shin-Etsu Chem Co., Ltd e pela Vinnolit GmbH.

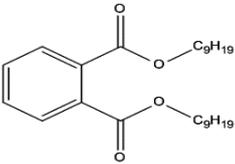
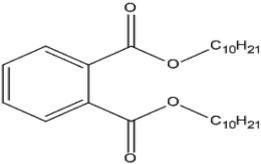
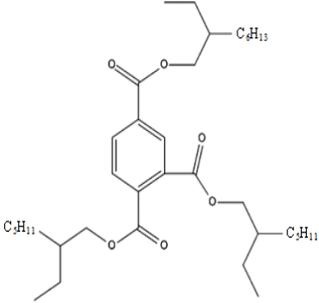
Tabela 3.1: Polímeros utilizados no trabalho e respetivos *grades*.

Polímero	Grade
VICIR[®] S1200	K70
ShinEtsu S70-16	K70
VICIR[®] S2000	K80
Vinnolit S4080	K80

Utilizaram-se, também, plastificantes pertencentes a duas famílias distintas: ftalatos e trimelitados. Os ftalatos são plastificantes de uso geral. Já os trimelitados são plastificantes com desempenho superior.

Na **Tabela 3.2** encontram-se os plastificantes utilizados bem como algumas das suas propriedades físicas e o respetivo fornecedor.

Tabela 3.2: Propriedades físicas dos plastificantes utilizados e respetivo fornecedor. ^[30]

Plastificantes			
Abreviatura	DINP	DIDP	TM8-10
Nome	Ftalato de diisononilo	Ftalato de diisodecilo	Trimelitato de tri-octilo
Nº CAS	28553-12-0	68515-49-1	90218-76-1
Formula Molecular	$C_{26}H_{42}O_4$	$C_{28}H_{46}O_4$	$C_{37}H_{62}O_6$
M (g/mol)	418,61	446,67	661,02
μ (Pa.s)*	23°C	6,77E-2	1,27E-1
	30°C	4,10E-2	8,00E-2
	50°C	1,70E-2	1,82E-2
	65°C	6,40E-3	6,40E-3
Fornecedor	SAPEC QUIMICA, S.A	DROGA VIGO, S.L.	POLYNT S.p.A
Estrutura Molecular			

(*). Estes valores foram determinados através do ajuste de pontos retirados dos catálogos dos fornecedores, ver Apêndice A.2. ^[30]

3.2 Métodos Utilizados

Neste trabalho foram utilizados vários métodos analíticos para o estudo das características físico-químicas e morfológicas das partículas de PVC e da absorção de plastificante. Para tal, determinaram-se os valores da densidade aparente, da absorção de plastificante a frio e a quente e a microscopia eletrónica de varrimento, tendo sido todos estes ensaios realizados no Laboratório de Ensaios da Cires. Para complementar esta informação, recorreu-se à Universidade de Aveiro, onde foram realizados ensaios que permitiram uma análise mais aprofundada da estrutura interna dos grãos de PVC, através da técnica de adsorção gasosa e ensaios de análise térmica (DSC). Estes métodos são descritos detalhadamente a seguir.

3.2.1 Caraterização dos polímeros de PVC virgem

3.2.1.1 Densidade aparente

A densidade aparente, DA, é determinada segundo a norma ASTM D1895 e a ISO 60-1977 e consiste na medição do polímero de PVC que flui livremente através de um funil para um copo de volume conhecido. Para tal, num copo misturador adiciona-se 0,1 % em peso de carvão ativado ao polímero e agita-se até se obter uma mistura homogénea. De seguida, com esta mistura enche-se um copo de 115 mL. Transfere-se o conteúdo do copo para o funil e deixa-se o produto escoar livremente para o recipiente de medida previamente tarado. Seguidamente pesa-se o copo que contém o polímero. Finalmente, fazem-se mais duas medições e determina-se a média dos pesos.



Figura 3.1: Dispositivo para determinação da densidade aparente.

Assim, a densidade aparente é dada pela **Equação 3.1**

$$DA = \frac{m}{V} \quad (3.1)$$

onde m é a massa de polímero obtida (g) e V o volume do recipiente de medida, cujo o valor é igual $100 \pm 0,05$ mL.

3.2.1.2 Distribuição granulométrica

Algumas das características principais das dispersões coloidais são o tamanho e a forma das partículas dado que outras propriedades do sistema são influenciadas por estes fatores. Assim, a análise granulométrica do polímero é fundamental para um grande número de aplicações, ou seja, a distribuição dos tamanhos das partículas deve encontrar-se em faixas pré-definidas. Este ensaio segue a norma ISO 13320:2009 e consiste na determinação da distribuição granulométrica (DTG) do polímero, por difração laser.



Figura 3.2: Analisador de partículas *Coulter LS 13 320*.

Uma amostra de PVC em pó passa através de um feixe de luz monocromática. 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 para isso a um modelo ótico previamente selecionado e a expressões matemáticas apropriadas, originando um número discreto de classes de tamanho, em volume.

3.2.1.3 Porosidade e área superficial de BET

O método que permite determinar a área específica e a porosidade dos materiais consiste na adsorção física e está relacionado com as forças de dispersão de London dos gases (adsorvidos) no sólido (adsorvente) a temperatura constante. Este método baseia-se no modelo de BET. Para a determinação destes parâmetros utilizou-se o aparelho Micromeritics BET Analyzer Gemini 2380.



Figura 3.3: Micromeritics BET Analyzer Gemini 2380

O ensaio tem início com a degaseificação completa da amostra, através da qual se faz a remoção de espécies adsorvidas à sua superfície. Esta operação é efetuada expondo a superfície sólida a vácuo. Para proceder à degaseificação, introduz-se cerca de 0,03 g de polímero, que está previamente aquecida a 40 °C. Em seguida, a amostra é submersa num banho criogénico, de forma a assegurar que a temperatura permanece constante e igual à temperatura de liquefação do azoto à pressão atmosférica (-196 °C). A análise prossegue, fazendo-se variar a pressão do gás até uma pressão muito próxima da pressão de saturação.

3.2.1.4 Calorimetria diferencial por Varrimento

Consoante a técnica selecionada a análise térmica permite retirar das amostras informação sobre a temperatura de cristalização (T_c), a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de fusão e a capacidade calorífica (C_p). É igualmente possível caracterizar os materiais em estudo em termos de comportamento viscoelástico, estabilidade térmica, oxidação, etc.

Neste trabalho apenas vai ser determinada a temperatura de transição vítrea. Para a sua determinação utilizou-se o aparelho *Perkin Elmer Diamond DSC*, com cápsulas de alumínio 3 bar, onde cerca de 12 mg de polímero é aquecido desde 25 °C até 140 °C e posteriormente arrefecido, em atmosfera de azoto, a uma velocidade de 5 °C/min.



Figura 3.4: *Perkin Elmer Diamond DSC*

3.2.2 Interação com o plastificante

3.2.2.1 Absorção de plastificante a frio

A quantidade de plastificante que uma amostra PVC de suspensão absorve à temperatura ambiente é uma medida indireta da porosidade média das partículas. Esta medida é caracterizada segundo um parâmetro designado por absorção de plastificante a frio, AP, cujo método se baseia no método interno da CIRES MA.LAB.12 e na norma ASTM D3367-98. 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 e a 300 rpm. A quantidade de plastificante absorvida é determinada por diferença de peso da amostra, antes e depois do excesso de plastificante ser absorvido.

Neste método são utilizados cadinhos de alumínio em forma de silo com um orifício de 2 mm de diâmetro na extremidade cónica. Inicialmente coloca-se no cadinho um pequeno tampão de algodão no orifício e tara-se o cadinho (m_c). Introduzem-se no seu interior cerca de 10 g de polímero (m_{PVC}) aos quais se juntam cerca de 15 g de plastificante (m_p). O cadinho é colocado na centrífuga onde é submetido à centrifugação durante 75 minutos. No final deste tempo, retira-se o cadinho e pesa-se (m_f).

A absorção de plastificante (AP) é calculada como a percentagem mássica do plastificante absorvido em relação à massa de polímero, **Equação 3.2**.

$$AP = \frac{m_p - (m_p + m_{PVC} + m_c - m_f)}{m_{PVC}} \times 100 \quad (3.2)$$



Figura 3.5: Centrífuga *Centurion K40* e cadinho de alumínio em forma de silo.

3.2.2.2 Absorção de plastificante a quente

A determinação do comportamento da composição de PVC em diferentes fases do processamento, como por exemplo a absorção de plastificante a quente, é efetuada em aparelhos denominados reómetros de torque. O princípio de funcionamento dos reómetros de torque baseia-se na medição do torque resultante da resistência que o polímero oferece à tensão de corte dos agitadores, parafusos ou rotores durante o processamento, e é proporcional à sua viscosidade. Ao sistema de medição de torque são acoplados diferentes equipamentos construídos à escala laboratorial, onde o polímero é processado em condições que permitem a simulação de processos industriais. Deste modo, é possível criar condições de teste semelhantes às condições de processamento dos moldes, calandras, extrusoras e máquinas de injeção. Uma vez conhecido o efeito das condições de teste no comportamento do polímero, as condições de processamento nos equipamentos de produção industrial podem ser rapidamente ajustadas.

Neste trabalho, os estudos relativos ao processamento do PVC foram efetuados num reómetro de torque da Brabender - o Plastograph®EC Plus que contém uma misturadora universal – Planetary Mixer P600, ilustrada na **Figura 3.6**.

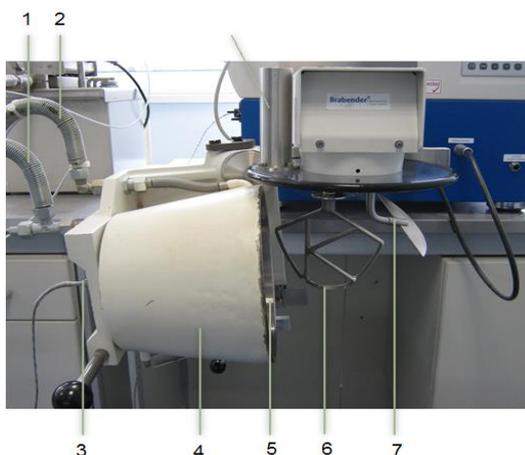


Figura 3.6: Misturadora Planetary P600.

A misturadora, ilustrada na **Figura 3.6**, possui uma capacidade de 2500 cm³, a câmara de mistura (4) esta dotada de um agitador com um design especial (6 e 7) que roda segundo um movimento planetário (rotação sobre si próprio + rotação em redor da camara). Na camisa de aquecimento (5), circula um óleo térmico (óleo de silicone) a temperatura constante, óleo este que entra e sai pelo fundo da misturadora, (1) e (2). A temperatura da mistura é medida por um termopar (3), que está aparafusado na base da misturadora, de modo a que o sensor penetre cerca de 6 mm no seu interior, a fim de assegurar um bom contato com a mistura.

3.2.2.2.1 Tempo de mistura seca: Dry-up time

Cada tipo de PVC absorve o plastificante a uma velocidade diferente, o mesmo é dizer que o tempo de mistura varia, assim como, a energia térmica e mecânica necessária para produzir uma mistura com boas características mecânicas. A capacidade máxima de absorção para produzir uma mistura seca é também dependente das características do polímero utilizado. Assim, a capacidade do polímero absorver o plastificante e dar origem a uma mistura seca, em condições de agitação e aquecimento num reómetro de torque, é

uma característica dos polímeros porosos. Esta capacidade depende da morfologia interna do polímero, da sua área superficial, do seu peso molecular, das propriedades físicas do plastificante e das condições de ensaio. [6]

Os ensaios de absorção de plastificante são realizados de acordo com o método interno da CIRES, MA.LAB.18, que se baseia nas normas DIN 54802 e ISO 4574 e consistem no seguinte: depois de atingida e estabilizada a temperatura nominal, é introduzida uma quantidade de amostra de polímero no interior desta misturadora, provocando inicialmente um decréscimo de temperatura, no entanto, esta começa logo de seguida a aumentar. Seguidamente, o polímero é aquecido sob agitação até à temperatura pretendida. Atingida esta temperatura é adicionado, de forma rápida, o plastificante, ponto A. Após esta adição, o binário aumenta rapidamente, ponto B. Na altura em que o plastificante é adicionado ocorre, novamente, uma diminuição da temperatura, a qual volta de imediato a subir. Depois da absorção do plastificante (ponto C), o binário diminui rapidamente até atingir o ponto seco (dry-point), em que se considera que o plastificante foi totalmente absorvido pelas partículas do polímero, ponto D. Assim, o tempo de mistura seca ou dry-up time (DUT) é o tempo que medeia entre o momento de adição do plastificante e o final da absorção. Na **Figura 3.7** pode-se observar um exemplo de um gráfico obtido por este método.

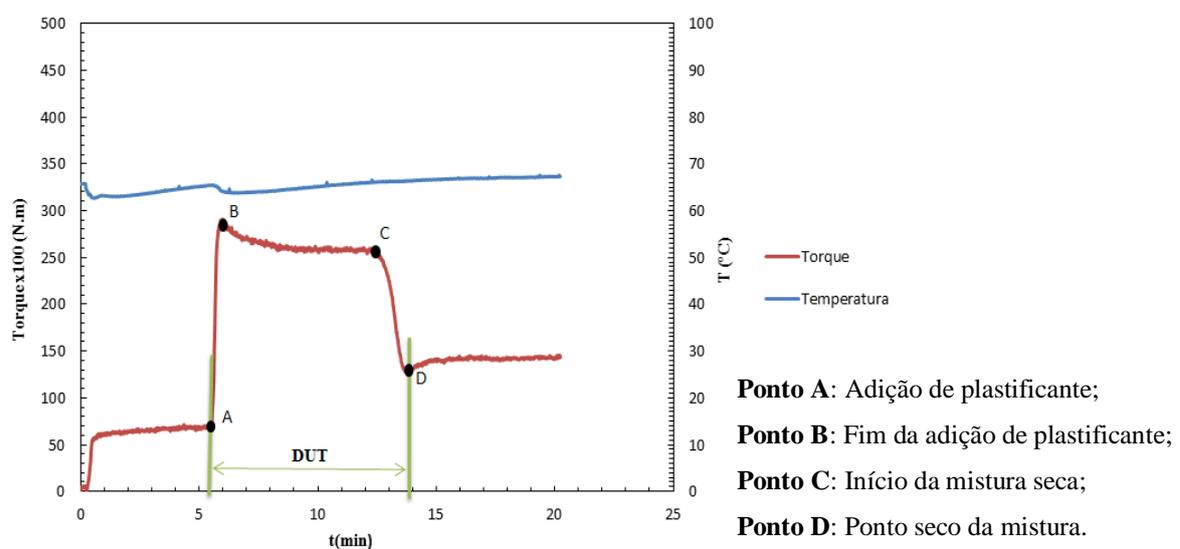


Figura 3.7: Exemplo de um gráfico de dry-up time (DUT).

3.2.2.2.2 Absorção de plastificante em excesso (SI)

Este método é semelhante ao método “Dry-up time“. A diferença é que neste método primeiramente adiciona-se o plastificante em excesso na misturadora planetária, onde é agitado e aquecido. Só depois de atingida a temperatura pretendida, é que se adiciona a amostra de PVC, previamente aquecido, ponto A. Esta adição vai formar uma mistura líquida (PVC disperso no plastificante) provocando uma força, não muito significativa, no agitador da misturadora o que faz com o torque aumente ligeiramente. Depois da adição do polímero (ponto B) o torque mantém-se constante até um certo ponto (ponto C), onde vai aumentar progressivamente até atingir um máximo. Este máximo corresponde á absorção máxima de plastificante, ponto D. Assim, o tempo de absorção ou *Swelling index* (SI) é o tempo que medeia entre o momento de adição do polímero e o ponto de intersecção entre a reta tangencial aos pontos que antecedem o aumento do torque com a reta tangente ao ponto de inflexão da curva de torque (fim da absorção). Este ensaio é baseado no Método ISO 4574. Na **Figura 3.8** pode-se observar um exemplo de um gráfico obtido por este método.

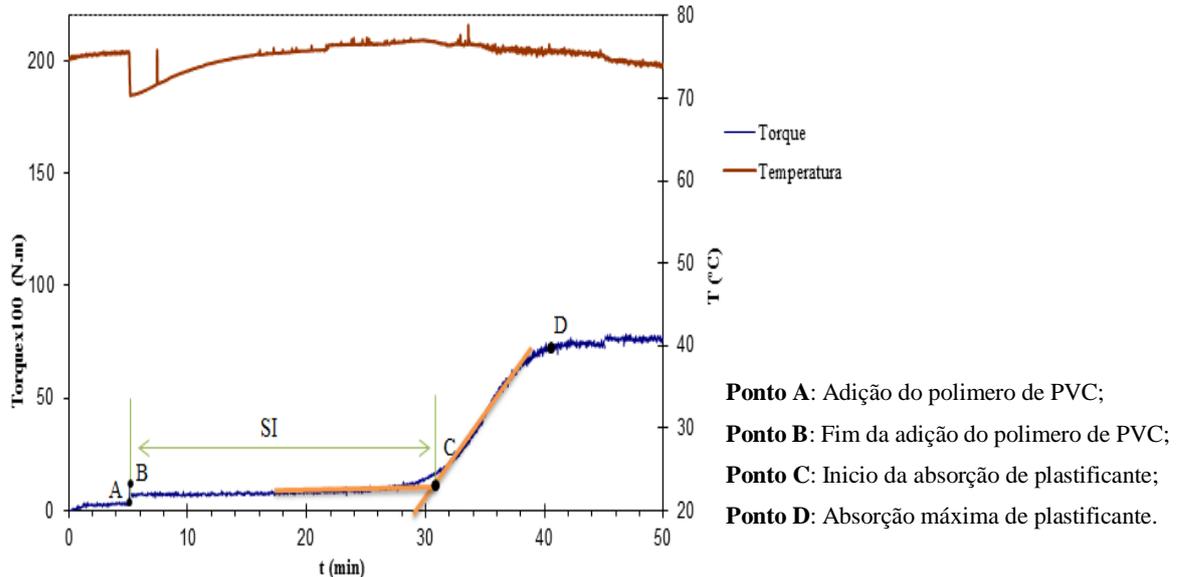


Figura 3.8: Exemplo de um gráfico de Swelling index (SI).

3.3 Metodologia experimental

Na primeira fase do trabalho experimental, realizaram-se os ensaios referentes à caracterização dos polímeros S-PVC (DA, AP, DSC, BET e SEM). Estes ensaios foram sempre elaborados em duplicado de maneira a garantir concordância nos resultados obtidos.

Na segunda fase do trabalho experimental, realizaram-se os ensaios referentes ao tempo de mistura seca (DUT). Esta fase dividiu-se em duas partes. A primeira parte consistiu na realização dos ensaios referentes aos polímeros S1200 e S70-16. Nesta etapa foram realizados ensaios em que se variou a temperatura do banho: 88,5 °C, 90 °C e 95 °C. Para cada temperatura do banho realizaram-se ainda ensaios em que o efeito da temperatura do plastificante foi também avaliado. Para tal, o plastificante foi previamente acondicionado às temperaturas de 23 °C, 30 °C, 50 °C e 65 °C antes de ser adicionado à amostra de PVC. Todos estes ensaios foram realizados utilizando uma quantidade de 50 phr e 100 phr de plastificante. O phr é uma unidade que traduz partes de plastificante por 100 partes de polímero. Depois de analisados os resultados obtidos nesta fase, passou-se para a segunda parte do trabalho. Nesta parte efetuaram-se os ensaios referentes aos polímeros de maior peso molecular: S2000 e S4080. Como para os polímeros anteriores (S1200 e S70-16) não se verificou ocorrência de mistura seca quando se utilizou 100 phr de TM8-10, para estes polímeros também não se iriam obter resultados viáveis visto terem um peso molecular maior. Assim, o objetivo foi determinar as condições favoráveis para a ocorrência perfeita da absorção do plastificante e para a formação de uma mistura seca. Para tal, efetuaram-se ensaios em que se variou a temperatura do banho (88,5 °C, 100 °C e 130 °C) bem como a temperatura do plastificante (23 °C, 65 °C). Para cada ensaio realizado foi-se alterando a quantidade de plastificante até não se verificar a formação de mistura seca. No que concerne os plastificantes DINP e DIDP uma vez que na primeira parte deste estudo utilizando as amostras S1200 e S70-16 se obteve uma mistura seca, para as amostras S2000 e S4080 os ensaios foram realizados nas mesmas condições. No entanto, de modo a reduzir a quantidade de ensaios utilizou-se apenas uma temperatura de banho (88,5 °C) e duas temperaturas de plastificante (23 °C e 65 °C). Estes ensaios foram também realizados para uma quantidade de 50 phr e 100 phr de plastificante. Na **Figura 3.9** encontra-se

representado o esquema dos ensaios realizados, totalizando cerca de 210 ensaios sem contemplar os ensaios que se tiveram de repetir devido a questões diversas.

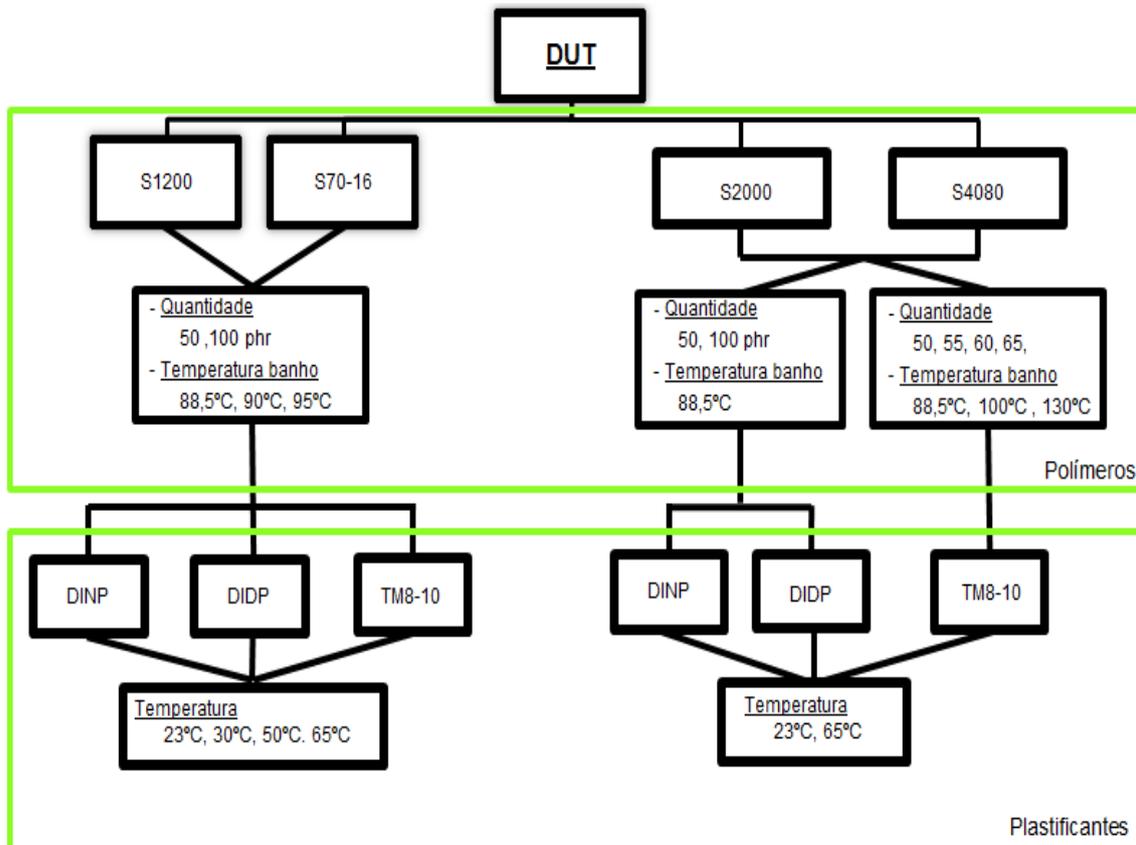


Figura 3.9: Esquema dos ensaios realizados para determinação do tempo de mistura seca (DUT).

Finalmente efetuaram-se os ensaios relativamente ao SI. Na **Tabela 3.3** estão apresentadas as condições de operação pois variam consoante a temperatura do banho utilizada. Os ensaios foram realizados para os quatro polímeros em estudo e apenas para um plastificante, DINP. No total realizaram-se 12 ensaios.

Tabela 3.3: Condições operatórias dos ensaios de SI.

	$T_{\text{banho}} (^{\circ}\text{C})$		
	84,5	90	95
PVC (g)	200		
Plastificante (g)	400		
$T_p (^{\circ}\text{C})$	75,5	80,4	84,9
$T_{\text{PVC}} (^{\circ}\text{C})$	30		
Velocidade de agitação (rpm)	60		

4. Análise e Discussão dos Resultados

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos do estudo realizado e a respetiva discussão. Primeiramente serão discutidos os resultados relativamente aos polímeros com massa molecular relativamente mais baixa, isto é, K70 (S1200 e S70-16) e posteriormente os resultados obtidos para os polímeros K80 (S2000 e S4080) de massa molecular superior. Para ambos serão analisados os resultados sobre a caracterização do polímero virgem bem como a sua interação com o plastificante.

4.1 Polímeros S1200 e S70-16

Para a caracterização destes dois polímeros com valor K igual a 70 foram aplicadas todas as técnicas descritas anteriormente. Na **Tabela 4.1** encontram-se apresentados os resultados referentes à caracterização do polímero virgem bem como a absorção de plastificante a frio. Neste estudo utilizaram-se três plastificantes sendo dois de uso geral, DINP e DIDP, e um plastificante de desempenho superior, TM8-10. Nesta tabela verifica-se resultados para um outro polímero, polímero A. Este polímero possui valor K próximo do S1200 (K70) e na sua polimerização utilizou-se a mesma temperatura e velocidade de agitação. A única diferença é que na sua preparação não foi utilizado um agente de suspensão secundário.

Tabela 4.1: Resultados obtidos na caracterização dos polímeros S1200 e S70-16.

		S1200	S70-16	A
DA (g/cm ³)		4,90E-1	4,60E-1	5,12E-1
AP (%)				
DINP		37,19	37,56	25,50
DIDP		37,38	37,71	-----
TM8-10		37,62	37,89	26,05
DTG				
D ₅₀ (μm)		130,10	145,1	157,80
(D ₉₀ -D ₁₀)/D ₅₀		6,33E-1	6,23E-1	8,53E-1
Área superficial (m ² /g)	Área superficial de BET	19,84	28,93	16,24
	Área superficial cumulativa (adsorção BJH) dos poros com tamanho entre 17 Å e 3000 Å	19,57	29,96	17,67
	Volume cumulativo (adsorção BJH) dos poros com tamanho entre 17 Å e 3000 Å (cm ³ /g)	2,33E-2	3,30E-2	2,17E-2
	Diâmetro médio dos poros na adsorção BJH (Å)	47,65	44,02	49,13
	T _g (°C)	83,96	86,00	85,40

A DA depende não só da porosidade dos grãos mas também da sua forma e da sua distribuição granulométrica, em que estes dois últimos fatores determinam o arranjo geométrico do leito de partículas. Geralmente, polímeros mais porosos aumentam o volume total de vazios do leito, logo a densidade aparente é menor. Na absorção de plastificante a frio (AP), o plastificante distribui-se à superfície dos grãos de PVC. Por esse motivo, a porosidade dos grãos de PVC tem um papel fundamental neste processo, pois quanto mais porosos são os polímeros, maior é a sua capacidade em termos da quantidade máxima de plastificante que pode absorver.

Pela análise da **Tabela 4.1** constata-se este facto pois verifica-se que quanto maior a DA dos polímeros, menor é a sua porosidade, isto é, apresentam uma menor absorção de plastificante a frio, AP. Relativamente aos plastificantes utilizados é possível verificar que

a percentagem de plastificante absorvido no caso de TM8-10 é sempre superior à percentagem absorvida quando se utiliza DINP ou DIDP.

Como foi mencionado anteriormente no capítulo 2, a porosidade dos grãos é afetada pela velocidade de agitação do reator de polimerização, o que leva a concluir que se poderá ter utilizado velocidades de agitação mais elevadas na obtenção do polímero S70-16 pois é mais poroso do que o S1200. Porém, outro parâmetro importante na porosidade do polímero é o agente suspensão.

Uma vez que as condições de polimerização (velocidade e agente de suspensão) não foram fornecidas totalmente pela Cires por motivos de confidencialidade, no sentido de se verificar o impacto que estes parâmetros têm na morfologia de um polímero realizaram-se alguns ensaios com um polímero semelhante ao S1200, denominado polímero A. Este polímero possui valor K próximo do S1200 (K70) e na sua polimerização utilizou-se a mesma temperatura e velocidade de agitação. A única diferença é que na sua preparação não foi utilizado um agente de suspensão secundário. Como já foi referido anteriormente, seção 2.2.2.1., o agente secundário é responsável pelo aumento da porosidade do polímero.

Como se pode verificar na **Tabela 4.1** o polímero A é mais denso do que o polímero S1200, possuindo assim uma menor absorção de plastificante (AP). Isto era previsível uma vez que não possui agente de suspensão secundário o que faz com que a porosidade seja menor. Conclui-se, então, que das condições de polimerização os agentes de suspensão têm um maior impacto nas propriedades do polímero produzido uma vez que afetam muito a porosidade e consequentemente a sua AP.

A distribuição granulométrica é um parâmetro que afeta a densidade aparente e por conseguinte a absorção de plastificante a quente. 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.^[18] Pela análise da **Tabela 4.1** observa-se que o polímero S70-16 possui uma mediana da distribuição (D_{50}) mais elevada comparativamente ao polímero S1200 enquanto que para a largura da distribuição

($D_{90}-D_{10}/D_{50}$) o polímero S70-16 possui um valor inferior comparativamente ao S1200. Considerando a explicação dada por *Yuan et al* é possível dizer que a velocidade de agitação utilizada na preparação do polímero S1200 terá sido superior à utilizada na preparação do polímero S70-16. É possível constatar também que na polimerização do polímero S1200 terá sido utilizado uma menor concentração de agentes de suspensão com grau de hidrólise superior.

Relativamente ao polímero A constata-se que possui uma mediana da distribuição maior e conseqüentemente uma largura da distribuição também maior relativamente ao polímero S1200. Isto era previsível uma vez que não possui um agente de suspensão secundário o que traduz valores superiores na distribuição granulométrica.

De forma a complementar estes resultados os polímeros foram observados ao microscópico eletrónico de varrimento, *Jeol JSM-6010LA*. Obtiveram-se micrografias com as seguintes ampliações: 100x, 500x e 700x para os polímeros S1200 e S70-16. Estas imagens estão representadas na **Figura 4.1**. Para o polímero A obtiveram-se micrografias apenas para duas ampliações: 250x e 1000x. Estas imagens encontram-se representadas na **Figura 4.2**. Com uma ampliação de 100x observaram-se vários grãos de PVC, o que permite ter uma ideia acerca da forma das partículas, da sua dimensão e da maior ou menor heterogeneidade da distribuição granulométrica. A micrografia obtida com a ampliação 500x ilustra o interior de um grão em particular onde é possível visualizar determinados pormenores da morfologia interna. Com a ampliação de 700x observa-se a forma e a irregularidade externa do grão de PVC.

Observando a **Figura 4.1** denota-se que para uma ampliação de 700x o polímero S70-16 apresenta uma forma mais irregular e uma superfície muito rugosa comparativamente ao polímero S1200. Isto vem confirmar o facto de este polímero apresentar valores superiores de absorção de plastificante a frio (AP) já que o processo ocorre à superfície pois a maior irregularidade da superfície aumenta a área disponível para absorção. Comparando as micrografias do polímero S1200, **Figura 4.1**, com as micrografias referentes ao polímero A, **Figura 4.2**, verifica-se que para uma ampliação de 250x o polímero A possui um passo de agregação mais tardio devido á partícula ser composta por vários aglomerados. O processo de aglomeração está relacionado com a concentração e o tipo de agentes de suspensão utilizados na polimerização.

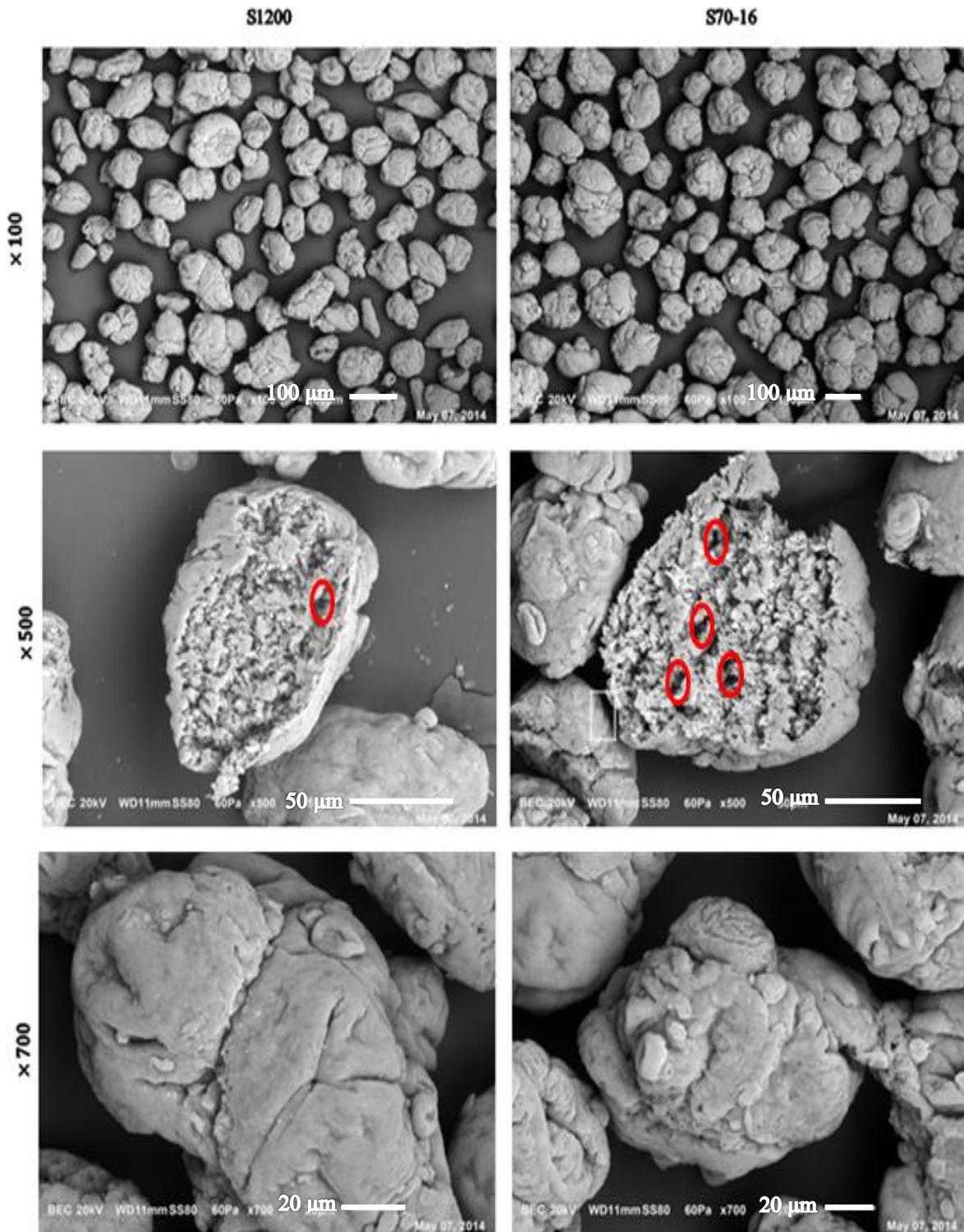


Figura 4.1: Micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varrimento para os polímeros S1200 e S70-16, com diferentes ampliações.

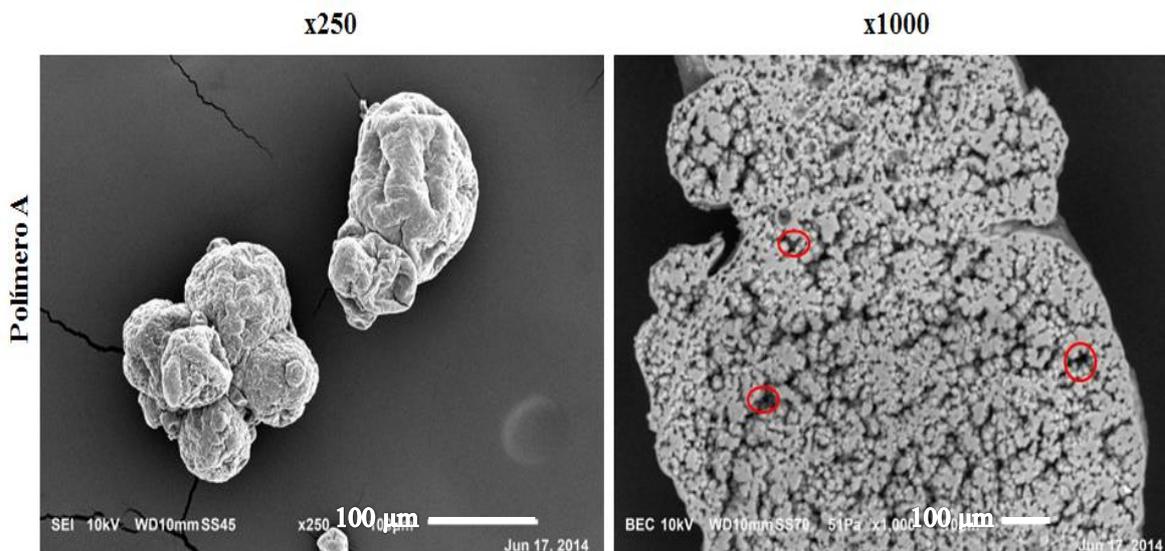


Figura 4.2: Micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varrimento para o polímero A, com diferentes ampliações.

Para determinação da área superficial específica e do volume das partículas utilizou-se o modelo matemático BJH que se baseia na equação de Kelvin. Este modelo assume o esvaziamento progressivo dos poros que se encontram preenchidos com o azoto através do decréscimo da pressão. Normalmente utiliza-se uma pressão igual a 95% da pressão de saturação, ou seja, P/P_0 igual a 0,95. A adsorção com azoto utilizando o modelo BJH só é aplicada em polímeros microporosos e mesoporosos com tamanhos de poro até 400 Å.

Pela análise da **Tabela 4.1** verifica-se que quanto maior é porosidade do polímero, maior é a área superficial de BET e conseqüentemente maior é o volume dos poros e o seu tamanho o que traduz uma maior absorção de plastificante por parte do polímero.

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. Existem cinco fatores que afetam a temperatura de transição vítrea do polímero que são: o volume livre, as interações intermoleculares, o comprimento da cadeia, a rigidez da cadeia e a mobilidade dos grupos laterais. [19, 31]

Pela observação da **Tabela 4.1** verifica-se que os valores obtidos para ambos os polímeros não são muito diferentes. De forma a se poder retirar algumas observações acerca da temperatura de transição vítrea e posteriormente sobre o grau de ramificação deveriam ser realizados mais ensaios a cada polímero de modo a garantir concordância nos resultados

obtidos e a validação dos mesmos. No entanto, poderá dizer-se que o polímero S70-16 talvez possuirá uma cadeia mais ramificada devido a possuir uma temperatura de transição vítrea superior, $T_{gS70-16} > T_{gA} > T_{gS1200}$. Os gráficos obtidos na determinação da temperatura de transição vítrea destes três polímeros encontram-se no **Apêndice D.1**.

Seguidamente realizaram-se os ensaios referentes à absorção de plastificante a quente. Na produção de uma mistura seca (dry-blend) são atingidas temperaturas superiores à temperatura de transição vítrea do PVC e o plastificante não só preenche a superfície e os poros dos grãos como também é transportado por difusão para o interior da matriz polimérica, provocando a sua dilatação (“inchamento”). Assim, a capacidade do polímero absorver o plastificante e dar origem a uma mistura seca, em condições de agitação e aquecimento num reómetro de torque, é uma característica dos materiais porosos. Esta capacidade depende das características do polímero: morfologia interna, peso molecular e área superficial bem como das propriedades físicas do plastificante: viscosidade (temperatura) e solubilidade. A velocidade de absorção é também influenciada pelas condições do ensaio. ^[6]

Na **Tabela B.1**, **Tabela B.2** e na **Tabela B.3** estão apresentados os resultados obtidos para o tempo de mistura seca para cada temperatura do banho utilizada, 88,5 °C, 90 °C e 95 °C, respetivamente, bem como para cada temperatura de plastificante.

De maneira a estudar a influência de cada parâmetro (temperatura de plastificante, temperatura do banho e tipo de plastificante) na obtenção de mistura seca efetuou-se uma divisão dos resultados. Na **Figura 4.3** estão representados os resultados obtidos para a temperatura do banho. Representaram-se apenas as temperaturas extremas (88,5 °C e 95 °C) de modo a facilitar a interpretação do gráfico. Nesta representação manteve-se constante a temperatura e o tipo de plastificante, 23 °C e DINP, respetivamente.

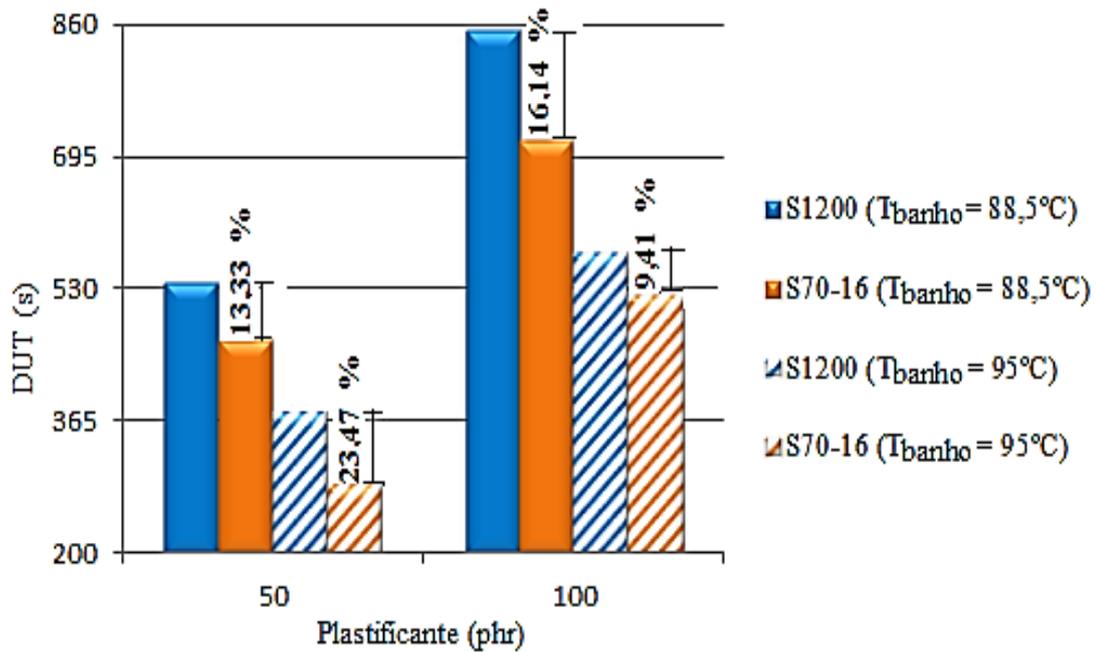


Figura 4.3: Representação gráfica dos resultados obtidos para os polímeros S1200 e S70-16 em que se variou a temperatura do banho e manteve-se constante a temperatura de plastificante, 23 °C, bem como o plastificante, DINP.

Pela análise da **Figura 4.3** verifica-se que para o mesmo polímero o tempo de mistura seca diminui com o aumento da temperatura do banho. Verifica-se também que quanto maior a quantidade de plastificante utilizada maior será o tempo de mistura seca. Comparando ambos os polímeros constata-se que para uma temperatura de banho igual o polímero S70-16 apresenta tempo de mistura seca menor. Isto vem comprovar o facto de ser menos denso pois era de esperar que as partículas com porosidade superior, absorvessem o plastificante num espaço de tempo inferior.

De seguida estudou-se o efeito do tipo de plastificante na obtenção de mistura seca. Na **Figura 4.4** encontram-se representados os resultados obtidos. Nesta representação manteve-se constante a temperatura do banho bem como a temperatura do plastificante, 88,5 °C e 23 °C, respetivamente.

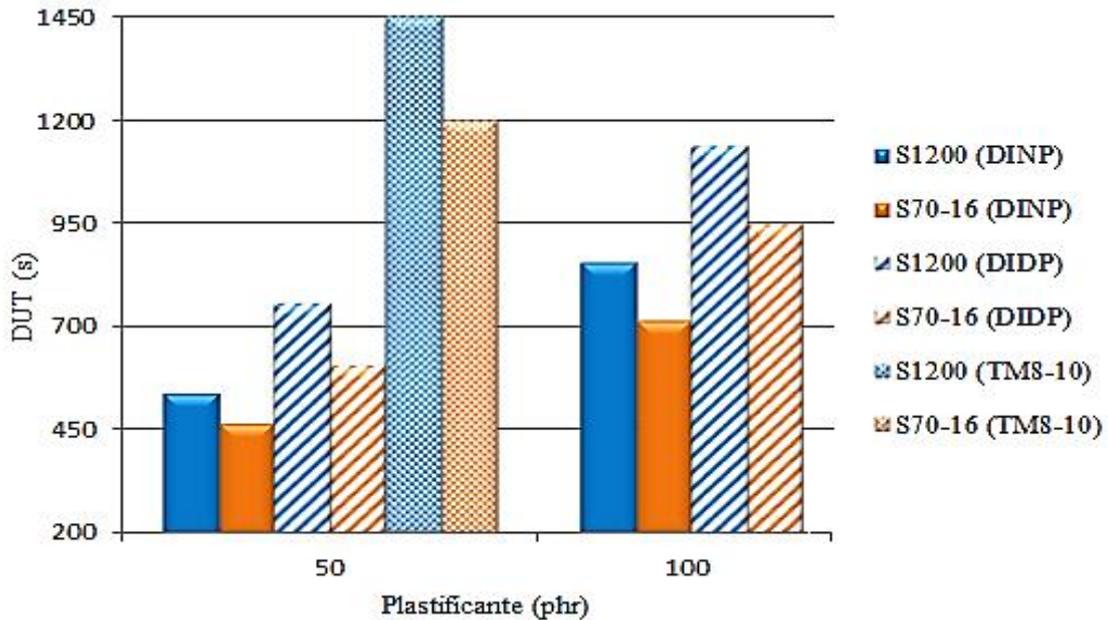


Figura 4.4: Representação gráfica dos resultados obtidos para os polímeros S1200 e S70-16 em que se variou o tipo de plastificante e manteve-se constante a temperatura do plastificante, 23 °C, bem como a temperatura do banho, 88,5 °C.

Pela observação da **Figura 4.4** denota-se que para o mesmo polímero existe uma maior dificuldade na absorção do TM8-10, sendo este comportamento esperado atendendo à estrutura e às propriedades do plastificante. Como se pode verificar na **Tabela 3.2** o TM8-10 possui uma estrutura molecular bastante ramificada, contrariamente ao DINP e ao DIDP, havendo por este motivo, maior dificuldade na obtenção de uma mistura seca. Pela análise desta Tabela verifica-se também que $\mu_{\text{TM8-10}} > \mu_{\text{DIDP}} > \mu_{\text{DINP}}$ o que justifica, mais uma vez, esta dificuldade de absorção pois quanto maior é a viscosidade do plastificante maior é a dificuldade que este tem em ser absorvido.

Pela análise da **Figura 4.4** verifica-se também que quanto maior a quantidade de plastificante utilizada maior será o tempo de mistura seca. Para o DINP e DIDP foi possível obter-se uma mistura seca. No caso do TM8-10 não foi possível verificar a ocorrência de mistura seca, como se pode observar na **Figura 4.5**. Este facto está mais uma vez relacionado com a estrutura e propriedades deste plastificante, o que para quantidades iguais de polímero e plastificante, o polímero não é capaz de absorver na totalidade o plastificante. Comparando ambos os polímeros constata-se que para o mesmo plastificante o polímero S70-16 apresenta tempo de mistura seca menor.

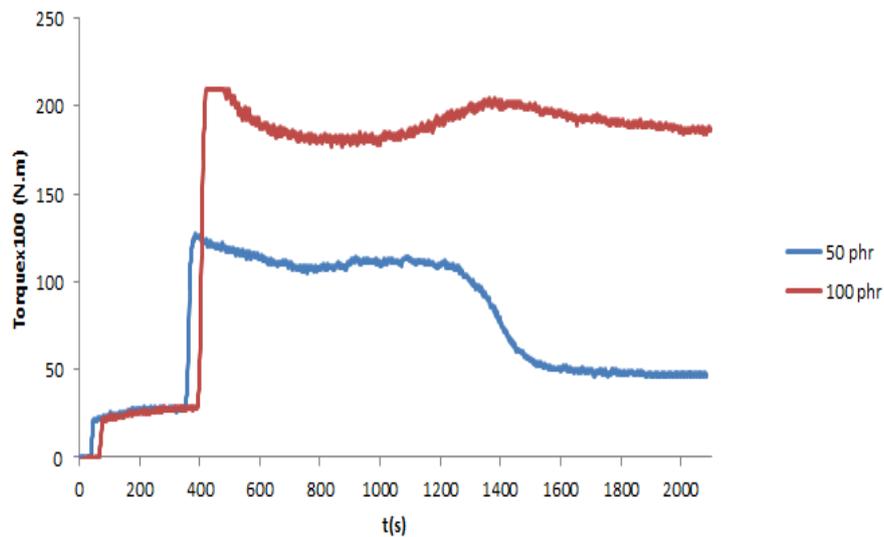


Figura 4.5: Representação gráfica do ensaio para o polímero S70-16.

Pela análise da **Figura 4.5** verifica-se que para 50 phr é possível a determinação do DUT pois verifica-se uma descida acentuada do torque o que significa que ocorreu a absorção total do plastificante por parte do polímero. Já para 100 phr isto não se verifica, o que não é possível determinar o tempo de mistura seca

Para complementar estes resultados efetuou-se uma estimativa dos parâmetros de solubilidade (σ) dos plastificantes e do PVC, de forma a ilustrar as diferenças entre os vários sistemas plastificante/polímero. Para tal, utilizou-se a **Equação 2.2** proposta por *Hansen*. Para o PVC existem valores tabelados referentes ao parâmetro de solubilidade, pelo que não foi necessário a sua determinação. Utilizou-se o de **1,98E1 MPa^{0.5}** pois era o valor presente no artigo de referência “*The determination of solubility parameters of solvents and polymers by means of correlations with other physical quantities*”. Já para os plastificantes não existe muita informação acerca do parâmetro de solubilidade. Como o objetivo é fazer apenas uma estimativa dos parâmetros de solubilidade de maneira a facilitar o cálculo desprezaram-se alguns termos. Como para o caso dos plastificantes não é muito significativa as forças entre dois dipolos permanentes (forças polares) pois não existem grupos –OH desprezou-se este termo. O termo σ_h refere-se às forças de ligação de hidrogénio, o que de certo modo está relacionado com as forças polares. Assim, este termo também foi desprezado. Sendo assim, simplificando a **Equação 2.2** obtém-se a **Equação 4.1**.

$$\sigma = \sigma_d = \frac{\sum_i F_i^*}{\sum_i V_i^*} (\text{cal. cm}^{-3})^{0.5} \quad (4.1)$$

onde F_i^* é a constante de atração molar do grupo i ($(\text{cal. cm}^{-3})^{0.5} \text{mol}^{-1}$) e V_i^* é o volume molar do grupo i ($\text{cm}^{-3} \text{mol}^{-1}$).

Na **Tabela A.4** encontram-se os valores de F_i^* e V_i^* para cada grupo. Deste modo, a seguir é demonstrado apenas o cálculo para o DINP. Os cálculos dos restantes plastificantes seguem o mesmo raciocínio e encontram-se no **Apêndice A.3**. Assim, através da estrutura molecular presente na **Tabela 3.2** verifica-se que o DINP contém apenas quatro grupos diferentes. Na **Tabela 4.2** encontram-se os respetivos grupos e o número de vezes que estão presentes na sua estrutura bem como os valores dos volumes molares e das respetivas constantes de atração.

Tabela 4.2: Número de grupos presentes na estrutura molecular do DINP, respetivo volume molar e constante de atração.

Grupo	Número	$V_i^* (\text{cm}^{-3} \text{mol}^{-1})$	$F_i^* ((\text{cal. cm}^{-3})^{0.5} \text{mol}^{-1})$
-OCO-	2	19,60	298
-CH ₂ -	16	16,50	132
-CH ₃ -	2	31,80	218
C ₆ H ₄	1	58,50	652

Substituindo na **Equação 4.1** vem que,

$$\sigma_{DINP} = \frac{2 \times 298 + 16 \times 132 + 2 \times 218 + 652}{2 \times 19,60 + 16 \times 16,50 + 2 \times 31,80 + 58,50} = 8,93 \left(\frac{\text{cal}}{\text{cm}^3} \right)^{0.5}$$

$$\leftrightarrow \sigma_{DINP} = 1,83E1 \text{ MPa}^{0.5}$$

Consequentemente,

$$\Delta\sigma = \sigma_{PVC} - \sigma_{DINP} = 1,98E1 - 1,83E1$$

$$\Delta\sigma = 0,15E1 \text{ MPa}^{0.5}$$

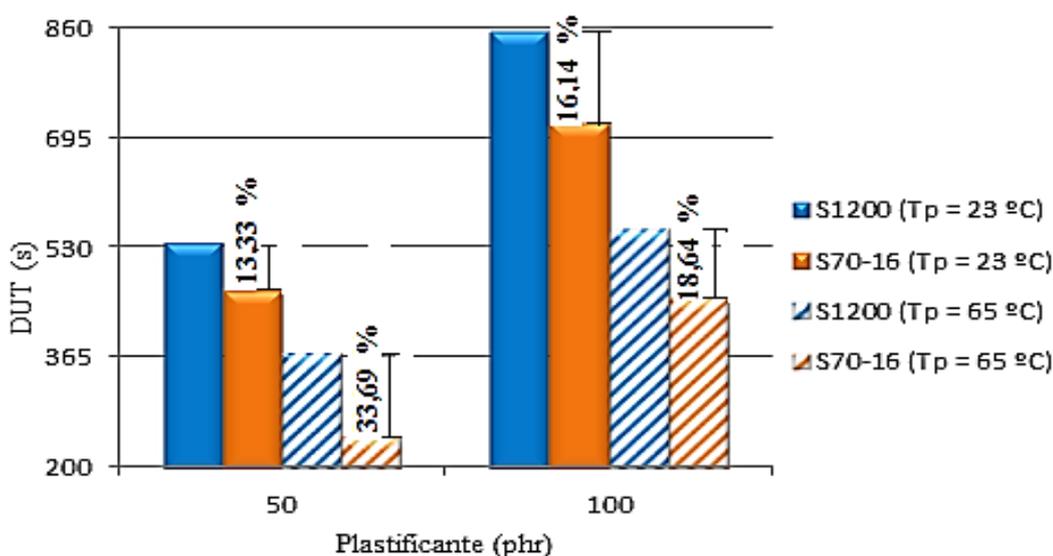
Na **Tabela 4.3** encontram-se os resultados obtidos para o PVC bem como para os plastificantes.

Tabela 4.3: Resultados obtidos para a estimativa dos parâmetros de solubilidade dos plastificantes e respetivo polímero de PVC.

	σ (MPa) ^{0,5}	$\Delta\sigma$ (MPa) ^{0,5}
PVC	1,98E1	-----
DINP	1,83E1	0,15E1
DIDP	1,81E1	0,17E1
TM8-10	1,79E1	0,19E1

Pode-se verificar na Tabela 4.3 que o TM8-10 é o que possui menor valor de parâmetro de solubilidade o que se implica uma maior diferença de parâmetro de solubilidade com o PVC ($\Delta\sigma$). Este facto traduz a dificuldade de absorção pois quanto maior é esta diferença menor é a afinidade do PVC com o plastificante.

Seguidamente estudou-se o efeito da temperatura do plastificante na obtenção de mistura seca. Representaram-se apenas as temperaturas extremas de modo a facilitar a interpretação do gráfico (23 °C e 65 °C). Na Figura 4.6 encontram-se representados os resultados obtidos. Nesta representação manteve-se constante a temperatura do banho bem como o tipo do plastificante, 88,5 °C e DINP, respetivamente.

**Figura 4.6:** Representação gráfica dos resultados obtidos para os polímeros S1200 e S70-16 em que se variou a temperatura do plastificante e manteve-se constante o plastificante, 23 °C, bem como a temperatura do banho, 88,5 °C.

Pela observação da **Figura 4.6** verifica-se que para o mesmo polímero quanto mais alta é a temperatura do plastificante menor é o tempo de mistura seca. Isto está relacionado com a viscosidade do plastificante pois à temperatura ambiente o plastificante é mais viscoso, o que dificulta a absorção do mesmo. Constata-se que também que quanto maior a quantidade de plastificante utilizada maior será o tempo de mistura seca.

Comparando ambos os polímeros constata-se que para a mesma temperatura de plastificante o polímero S70-16 apresenta tempo de mistura seca menor.

Observando a **Figura 4.3** e a **Figura 4.6** constata-se que ambos os polímeros, S1200 e S70-16, se comportam da mesma forma independentemente das condições utilizadas pois apresentam uma diferença relativa percentual idêntica, verificando-se que o polímero S70-16 apresenta sempre tempo de mistura seca inferior. Pela análise da **Figura 4.1** denota-se que para uma ampliação de 500x o interior das partículas do polímero S70-16 não é tão compacto ou seja é mais poroso, verificando-se mais canais (círculos vermelhos), o que traduz uma maior área superficial de BET. Isto vem comprovar os resultados obtidos no tempo de mistura seca pois quanto maior o número de canais, maior será a velocidade de absorção e como consequência menor é o tempo para obtenção de mistura seca.

De seguida representou-se graficamente os resultados obtidos para ambos os polímeros quando se utilizou DINP a uma temperatura de 23 °C para uma temperatura do banho de 88,5 °C e noutra representação a área superficial de BET correspondente a cada polímero com o intuito de comparar a diferença do comportamento entre ambos. Na **Figura 4.7** encontra-se a representação.

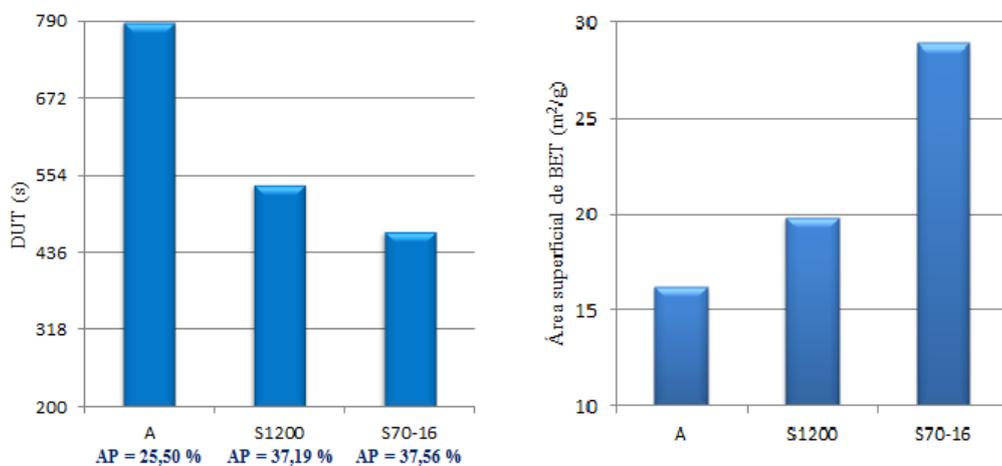


Figura 4.7: Representação do tempo de mistura seca (DINP_{23 °C}, 88,5 °C) e a respetiva área superficial cumulativa para os polímeros S1200 e S70-16.

Pela análise da **Figura 4.7** constata-se que quanto menor é o tempo de mistura seca maior é a área superficial de BET. Isto era de esperar uma vez que o polímero S70-16 é mais poroso (maior AP) o que proporciona uma maior área superficial de BET. Conseqüentemente, a absorção do plastificante é mais rápida. No entanto, a diferença do tempo de mistura seca entre os polímeros não é tao significativa comparativamente à área superficial de BET. Conclui-se, então, que para uma redução de 13,33 % no tempo de mistura seca é necessário um aumento da área superficial de BET de 45,82 %.

De maneira a verificar o impacto que um agente de suspensão secundário tem na obtenção de mistura seca efetuaram-se quatro ensaios para o polímero A. Utilizou-se apenas uma temperatura de banho, 88,5 °C, e um plastificante, DINP. Os resultados encontram-se na **Tabela 4.4**.

Tabela 4.4: Resultados obtidos para o polímero A usando uma temperatura do banho de 88,5°C.

		DUT (s)			
		S1200		A	
		T _p (23 °C)	T _p (65 °C)	T _p (23 °C)	T _p (65 °C)
DINP	50 phr	540	374	788	514
	100 phr	855	558	1356	980

Pela análise da **Tabela 4.4** verifica-se que o polímero A requer mais tempo até se obter uma mistura seca. Mais uma vez isto comprova a influência que o agente de suspensão tem na porosidade. Também pela observação da **Figura 4.1** e da **Figura 4.2** denota-se que para uma ampliação de 1000x o interior das partículas do polímero A é mais compacto ou seja é menos poroso, verificando-se menos canais (círculos vermelhos), o que traduz uma maior área superficial de BET. Isto vem comprovar os resultados obtidos no tempo de mistura seca pois quanto menor o número de canais, menor será a velocidade de absorção e como consequência maior é o tempo para obtenção de mistura seca.

Apesar dos polímeros apresentarem massa molecular semelhante, ambos possuem densidade aparente diferente o que se traduz em tempos de mistura seca bastante diferentes. Assim de modo a se verificar o impacto que a densidade aparente tem no tempo

necessário para obter uma mistura seca realizou-se a correção da densidade do polímero S1200. Para tal, considerou-se a **Equação 3.1** onde para a densidade aparente obtida e para a massa utilizada na determinação do tempo de mistura seca (400g) se determinou o volume ocupado pelo polímero S70-16. Determinado este volume calculou-se a massa de S1200 correspondente. O exemplo de cálculo apresenta-se de seguida.

$$DA_{S70-16} = \frac{m}{V_{S70-16}} \leftrightarrow V_{S70-16} = \frac{400}{4,60E - 1} = 869,57 \text{ cm}^3$$

Consequentemente,

$$m_{S1200} = 4,90 \times 10^{-1} \times 869,57 = 426,09 \text{ g}$$

Posto isto fez-se a proporção para o plastificante utilizando 50 phr. Assim, vem que:

$$m_p = 426,09 \times 0,5 = 213,04 \text{ g}$$

Os resultados obtidos mostram que com a correção da densidade aparente o polímero S1200 se aproxima do S70-16 cerca de 5 % pois ocorreu uma diminuição do tempo de mistura seca de 540 s para 512 s.

De seguida, são listados alguns aspetos gerais que se obtiveram do estudo de absorção de plastificante a quente (DUT) para estes dois polímeros (S1200 e S70-16):

1. **Quantidade de plastificante:** quanto maior a quantidade de plastificante, maior foi o tempo de mistura seca;
2. **Temperatura do banho:** quanto maior a temperatura do banho, menor foi o tempo de mistura seca;
3. **Temperatura de plastificante:** quanto maior a temperatura do plastificante, menor foi o tempo de mistura seca;
4. **Tipo de plastificante:** quanto mais ramificada a estrutura do plastificante, maior foi o tempo de mistura seca ($DUT_{DINP} < DUT_{DIDP} < DUT_{TM8-10}$);

4.2 Polímeros S2000 e S4080

Após a discussão dos resultados obtidos para os polímeros de peso molecular relativamente mais baixo, isto é, K70 passou-se para a discussão, que será feita a seguir, dos polímeros K80 (S2000 e S4080) de massa molecular superior. Para a caracterização destes dois polímeros com valor K igual a 80 foram aplicadas todas as técnicas descritas anteriormente. Na **Tabela 4.5** encontram-se apresentados os resultados referentes à caracterização do polímero virgem (DA, DTG, área superficial e T_g) bem como a absorção de plastificante a frio (AP).

Tabela 4.5: Resultados obtidos na caracterização dos polímeros S2000 e S4080.

		S2000	S4080
DA (g/cm ³)		4,50E-1	4,40E-1
AP (%)			
DINP		41,57	37,69
DIDP		41,92	38,00
TM8-10		42,57	38,48
DTG			
D ₅₀ (μm)		144,30	163,50
(D ₉₀ -D ₁₀)/D ₅₀		5,88E-1	7,41E-1
Área superficial (m ² /g)	Área superficial de BET	48,85	36,41
	Área superficial cumulativa (adsorção BJH) dos poros com tamanho entre 17 Å e 3000 Å	50,77	37,00
	Volume cumulativo (adsorção BJH) dos poros com tamanho entre 17 Å e 3000 Å (cm ³ /g)	5,66E-2	4,36E-2
	Diâmetro médio dos poros na adsorção BJH (Å)	44,63	45,89
	T_g (°C)	90,65	87,59

Pela análise da **Tabela 4.5** constata-se que o polímero S2000 é mais denso comparativamente ao S4080. No entanto, verifica-se que o S2000 apresenta maior área superficial de BET o que implica uma maior absorção de plastificante por parte do

polímero. Como foi mencionado capítulo 2 a porosidade dos grãos é afetada pela velocidade de agitação do reator de polimerização, o que leva a dizer que terá sido utilizada uma velocidade de agitação mais elevada na obtenção do polímero S2000 pois é mais poroso que o S4080. Tal como observado para os polímeros de valor k inferior estes polímeros, S2000 e S4080, também apresentam uma percentagem de TM8-10 absorvido sempre superior às percentagens de DINP ou DIDP absorvidas.

Em relação à distribuição verifica-se que o polímero S4080 possui valores mais elevados quer para a mediana da distribuição (D_{50}) quer para a largura da distribuição ($D_{90}-D_{10}/D_{50}$) comparativamente ao polímero S2000. Considerando a explicação dada por *Yuan et al* é possível dizer que a velocidade de agitação utilizada na preparação do polímero S2000 poderá ter sido superior à utilizada na preparação do polímero S4080. É possível dizer também que se poderá ter utilizado uma maior concentração de agentes de suspensão na polimerização do polímero S2000.

De forma a complementar estes resultados os polímeros foram observados ao microscópico eletrónico de varrimento, *Jeol JSM-6010LA*. Obtiveram-se micrografias com as seguintes ampliações: 100x, 500x e 800x. Estas imagens estão representadas na **Figura 4.8**. Com uma ampliação de 100x observaram-se vários grãos de PVC, o que permite ter uma ideia acerca da forma das partículas, da sua dimensão e da maior ou menor heterogeneidade da distribuição granulométrica. A micrografia obtida com a ampliação 500x ilustram interior de uma grão em particular onde é possível visualizar determinados pormenores em concreto. Com a ampliação de 800x observa-se a forma e irregularidade externa do grão de PVC.

Observando a **Figura 4.8** denota-se que para uma ampliação de 800x o polímero S2000 apresenta uma forma mais irregular e uma superfície mais rugosa comparativamente ao polímero S4080. Isto vem confirmar o facto de este polímero apresentar valores superiores de absorção de plastificante a frio já que este processo ocorre à superfície pois a maior irregularidade aumenta a área disponível para absorção.

Pela observação da **Tabela 4.5** verifica-se que $T_{gS2000} > T_{gS4080}$ o que leva a dizer que o polímero S2000 poderá ter uma cadeia mais ramificada relativamente ao S4080. Os gráficos obtidos na determinação da temperatura de transição vítrea destes dois polímeros encontram-se no **Apêndice D.2**.

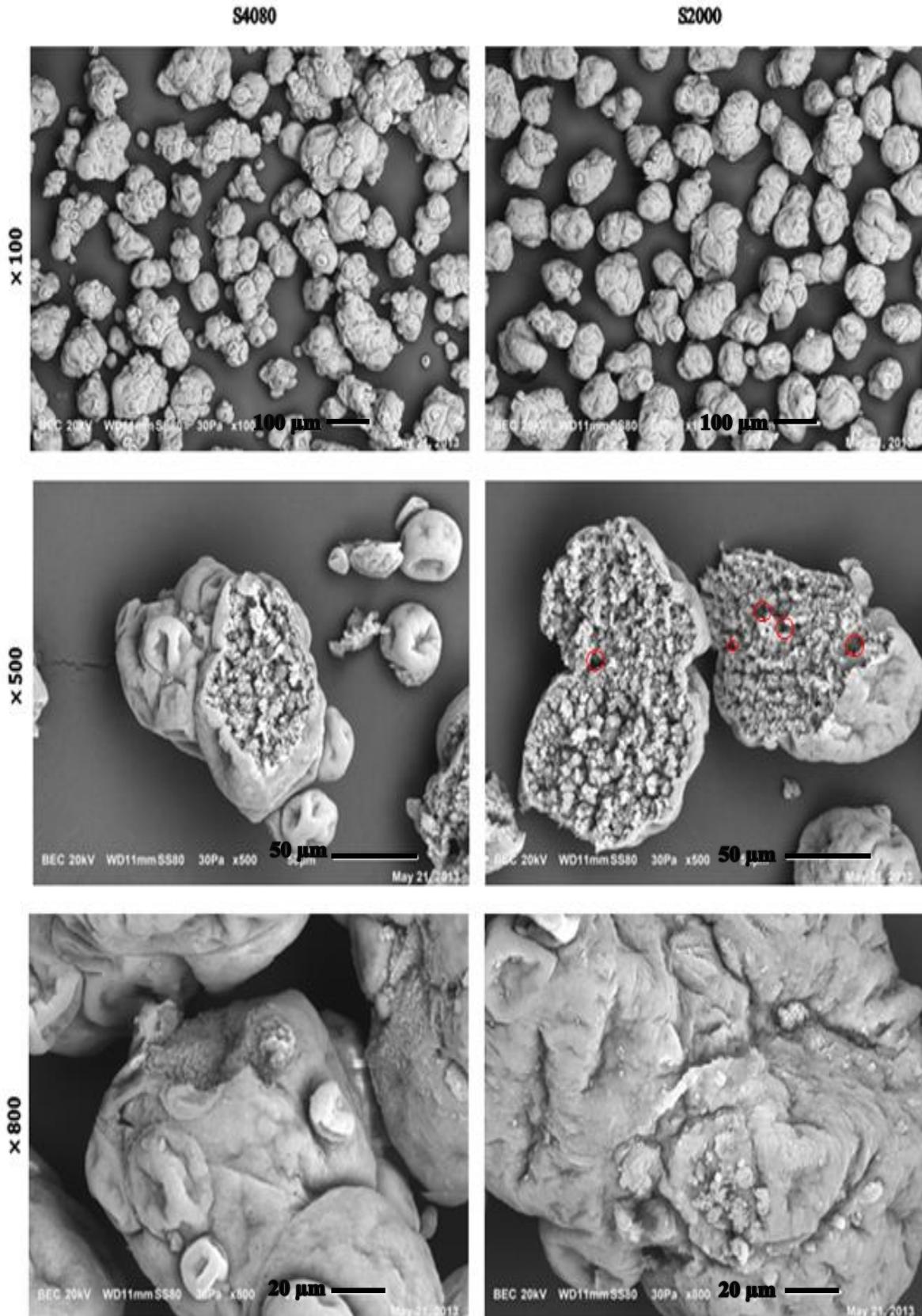


Figura 4.8: Micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varrimento para os polímeros S2000 e S4080, com diferentes ampliações.

Seguidamente efetuaram-se os ensaios referentes ao tempo de mistura seca. No que concerne aos plastificantes DINP e DIDP uma vez que na primeira parte deste estudo utilizando as amostras S1200 e S70-16 se obteve uma mistura seca para as amostras S2000 e S4080 os ensaios foram realizados nas mesmas condições. No entanto, de modo a reduzir o número de ensaios utilizou-se apenas uma temperatura de banho (88,5 °C) e duas temperaturas de plastificante (23 °C e 65 °C). Escolheu-se 88,5 °C para a temperatura do banho pois é a temperatura que está mencionada no método interno da CIRES e 23 °C e 65 °C para temperatura do plastificante dado que 23 °C é a temperatura ambiente e 65 °C a temperatura mais utilizada na indústria. Na **Tabela B.4** encontram-se os resultados obtidos. De maneira a estudar a influência de cada parâmetro (temperatura e tipo plastificante) na obtenção de mistura seca efetuou-se uma divisão dos resultados. Na **Figura 4.9** estão representados os resultados obtidos para o tipo de plastificante. Nesta representação manteve-se constante a temperatura de plastificante, 23 °C.

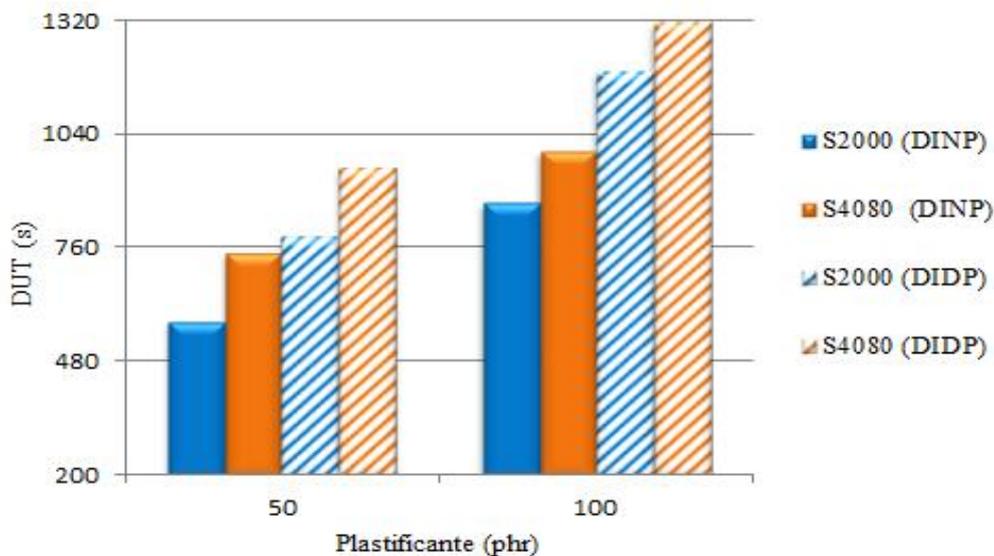


Figura 4.9: Representação gráfica dos resultados obtidos para os polímeros S2000 e S4080 em que se variou o tipo de plastificante e manteve-se constante a temperatura do banho, 88,5 °C, bem como a temperatura do plastificante, 23 °C.

Pela observação da **Figura 4.9** denota-se que para o mesmo polímero existe uma maior dificuldade na absorção do DIDP, sendo este comportamento esperado atendendo à estrutura e às propriedades do plastificante. Como se pode verificar na **Tabela 3.2** o DIDP possui uma estrutura molecular um pouco mais ramificada comparativamente ao DINP,

havendo por este motivo, maior dificuldade na obtenção de uma mistura seca. Pela análise desta Tabela verifica-se também que $\mu_{DIDP} > \mu_{DINP}$ o que justifica, mais uma vez, esta dificuldade de absorção pois quanto maior é a viscosidade do plastificante maior é a dificuldade que este tem em ser absorvido. Verifica-se também pela observação da **Tabela 4.3** que o DIDP possui menor valor de parâmetro de solubilidade o que se implica uma maior diferença de parâmetro de solubilidade com o PVC ($\Delta\sigma$). Este facto traduz a dificuldade de absorção pois quanto maior é esta diferença, menor é a afinidade do PVC com o plastificante. Pela análise da **Figura 4.9** verifica-se também que quanto maior a quantidade de plastificante utilizada maior será o tempo de mistura seca. Comparando ambos os polímeros constata-se que para o mesmo plastificante o polímero S2000 apresenta tempo de mistura seca menor.

Após esta análise estudou-se o efeito da temperatura do plastificante na obtenção de mistura seca cujos resultados estão apresentados na **Figura 4.10**. Nesta representação manteve-se constante o tipo de plastificante, DINP.

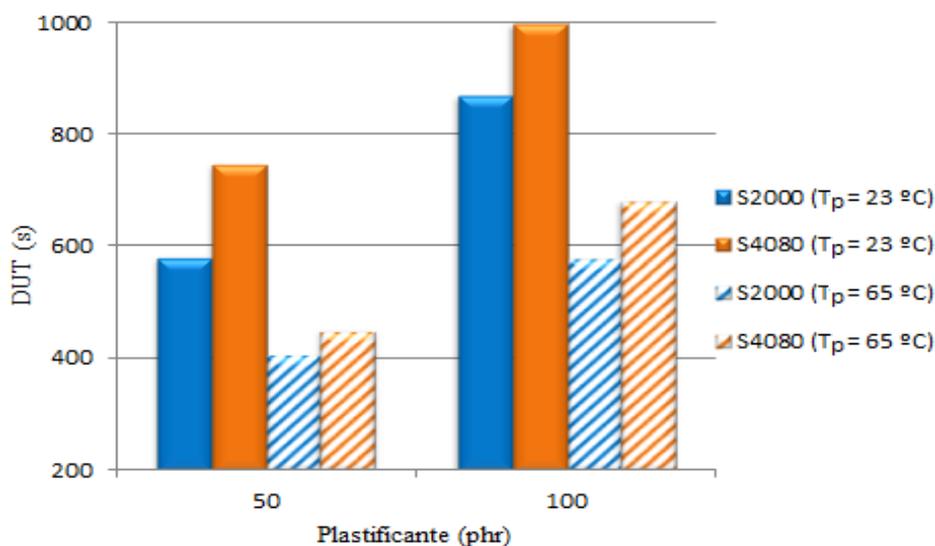


Figura 4.10: Representação gráfica dos resultados obtidos para os polímeros S2000 e S4080 em que se variou a temperatura de plastificante e manteve-se constante o plastificante, DINP, bem como a temperatura do banho, 88,5 °C.

Pela observação da **Figura 4.10** verifica-se que para o mesmo polímero quanto maior é a temperatura do plastificante menor é o tempo de mistura seca. Isto está relacionado com a viscosidade do plastificante pois à temperatura ambiente o plastificante é mais viscoso, o

que dificulta a absorção do mesmo. Constatou-se também que quanto maior a quantidade de plastificante utilizada, maior será o tempo de mistura seca.

Comparando ambos os polímeros constatou-se que para a mesma temperatura de plastificante o polímero S2000 apresenta tempo de mistura seca menor.

Como para os polímeros de k inferior não se verificou a ocorrência de mistura seca quando se utilizou 100 phr de, para estes polímeros também não se iria obter resultados visto terem um peso molecular superior. Assim, o objetivo foi determinar as condições favoráveis para a ocorrência perfeita da absorção do plastificante e para a formação de uma mistura seca. Para tal, efetuaram-se ensaios em que se variou a temperatura do banho (88,5 °C, 100 °C e 130 °C) bem como a temperatura do plastificante (23 °C, 65 °C). Para cada ensaio realizado foi-se alterando a quantidade de plastificante até não se verificar a formação de mistura seca. Na **Tabela 4.6** encontram-se os resultados obtidos.

Tabela 4.6: Resultados obtidos para os polímeros S2000 e S4080 para o plastificante TM8-10.

		DUT (s)				
		S2000		S4080		
		T _p (23 °C)	T _p (65 °C)	T _p (23 °C)	T _p (65 °C)	
T _{banho} (°C)	88,5	50 phr	2472	1850	3590	3400
		55 phr	2836	2790	n.d.	3052
		60 phr	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		65 phr	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	100	50 phr	590	448	662	508
		55 phr	676	496	773	574
		60 phr	823	588	858	635
		65 phr	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	130	50 phr	174	72	183	98
		55 phr	200	88	290	107
		60 phr	265	144	n.d.	n.d.
		65 phr	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

(*) n.d. – não determinado

Pela análise da **Tabela 4.6** verifica-se que para uma temperatura do banho de 88,5°C só ocorre absorção completa por parte do PVC quando se utiliza 55 phr de plastificante pois para valores superiores já não foi detetável a ocorrência de mistura seca. Nos ensaios em que o banho se encontra a 100 °C verificou-se a ocorrência de mistura seca até 60 phr de

plastificante. Já nos ensaios realizados a 130 °C apenas se verificou para ambas as temperaturas do plastificante a obtenção de mistura seca quando se utilizou 55 phr de plastificante. Para 60 phr apenas se verificou a ocorrência de mistura seca para o polímero S2000. Conclui-se então que a temperatura de banho ideal para que ocorra mistura seca é 100 °C pois é a temperatura à qual se verifica a ocorrência de mistura seca utilizando maiores quantidades de plastificante. Assim, na **Figura 4.11** apresentam-se graficamente os resultados obtidos para esta temperatura.

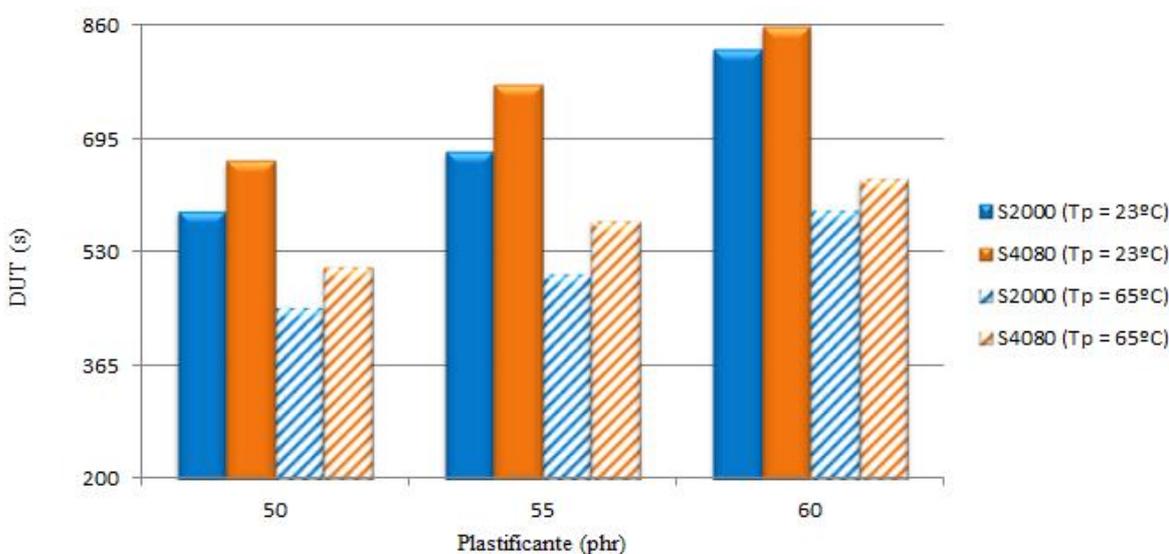


Figura 4.11: Representação gráfica dos resultados obtidos para o TM8-10 para os polímeros S2000 e S4080 em que se manteve constante a temperatura do banho, 100 °C.

Pela análise da **Figura 4.11** constata-se que para o mesmo polímero o tempo de mistura seca diminui com o aumento da temperatura do plastificante. Isto era de esperar pois com o aumento da temperatura do plastificante a sua viscosidade diminui, o que torna mais fácil a sua absorção. Verifica-se também que com o aumento da quantidade de plastificante o tempo de mistura seca aumenta. Comparando ambos os polímeros denota-se que o S2000 apresenta menor tempo de mistura seca. Este resultado é coerente com os resultados da análise morfológica por SEM. De facto, pela observação da **Figura 4.8** denota-se que para uma ampliação de 500x o interior das partículas do polímero S2000 não é tão compacto ou seja é mais poroso, verificando-se uma maior quantidade de canais (círculos vermelhos) pois quanto maior a quantidade de canais, maior será a velocidade de absorção e como consequência menor é o tempo para obtenção de mistura seca.

De seguida representou-se graficamente os resultados obtidos para ambos os polímeros quando se utilizou DINP a uma temperatura de 23 °C para uma temperatura do banho de 88,5 °C e noutra representação a área superficial de BET correspondente a cada polímero com o intuito de comparar a diferença do comportamento entre ambos tal como ilustrado na **Figura 4.12**.

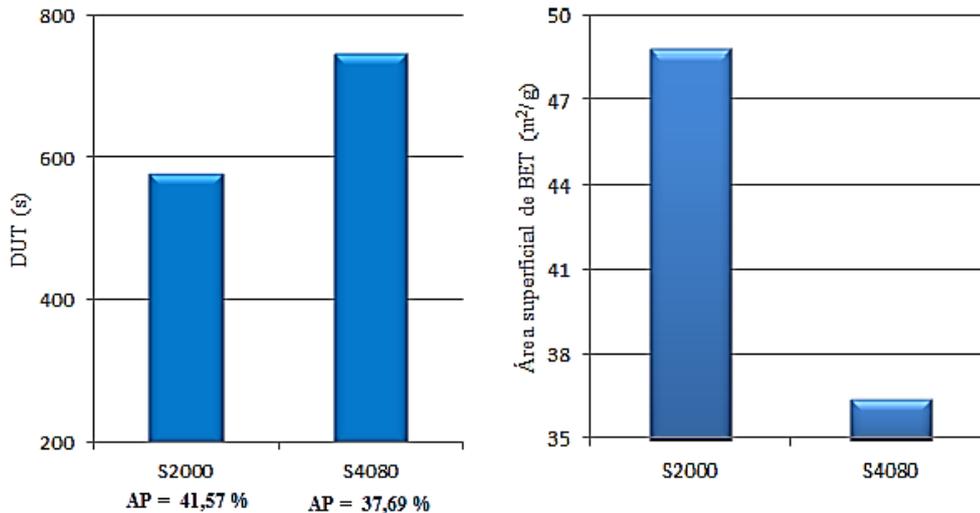


Figura 4.12: Representação do tempo de mistura seca (DINP_{23°C}, 88,5 °C) e a respetiva área superficial de BET para os polímeros S2000 e S4080.

Pela análise da **Figura 4.12** constata-se que quanto menor é o tempo de mistura seca maior é a área superficial de BET. Isto era de esperar uma vez que o polímero S2000 é mais poroso (maior AP) o que proporciona uma maior área superficial de BET dos poros. Consequentemente, a absorção do plastificante é mais rápida. No entanto, a diferença do tempo de mistura seca entre os polímeros não é tao significativa comparativamente à área superficial de BET. Conclui-se, então, que para uma redução de 29,07 % no tempo de mistura seca é necessário um aumento da área superficial de BET de 25,47 %.

Tal como para os polímeros S1200 e S70-16 efetuou-se a correção da densidade aparente para estes polímeros apesar da densidade aparente entre eles não ser tão distinta. Os resultados obtidos mostram que com a correção da densidade aparente o polímero S4080 se aproxima do S4080 cerca de 5,36 % pois ocorreu uma diminuição do tempo de mistura seca de 746 s para 706 s.

De seguida, são listados alguns aspetos gerais que se obtiveram do estudo de absorção de plastificante a quente (DUT) para estes dois polímeros (S2000 e S4080):

1. **Quantidade de plastificante:** quanto maior a quantidade de plastificante, maior foi o tempo de mistura seca;
2. **Temperatura do banho:** quanto maior a temperatura do banho, menor foi o tempo de mistura seca;
3. **Temperatura de plastificante:** quanto maior a temperatura do plastificante, menor foi o tempo de mistura seca;
4. **Tipo de plastificante:** quanto mais ramificada a estrutura do plastificante, maior foi o tempo de mistura seca ($DUT_{DINP} < DUT_{DIDP} < DUT_{TM8-10}$);

4.3 Método complementar SI

De forma complementar o estudo da determinação dos tempos de mistura seca dos polímeros utilizados foi adotado/desenvolvido um método para determinação de absorção de plastificante em excesso (SI) com o objetivo de verificar se existe alguma correlação com o tempo de mistura seca. O SI é a capacidade máxima que o polímero tem em absorver o plastificante que está em excesso, ou seja, é o índice de dilatação do polímero. A partir dos resultados obtidos pode-se determinar dois parâmetros de SI tais como: o ponto de interceção traduzido em segundos que corresponde ao momento que o PVC absorve o plastificante e o valor do torque de equilíbrio.

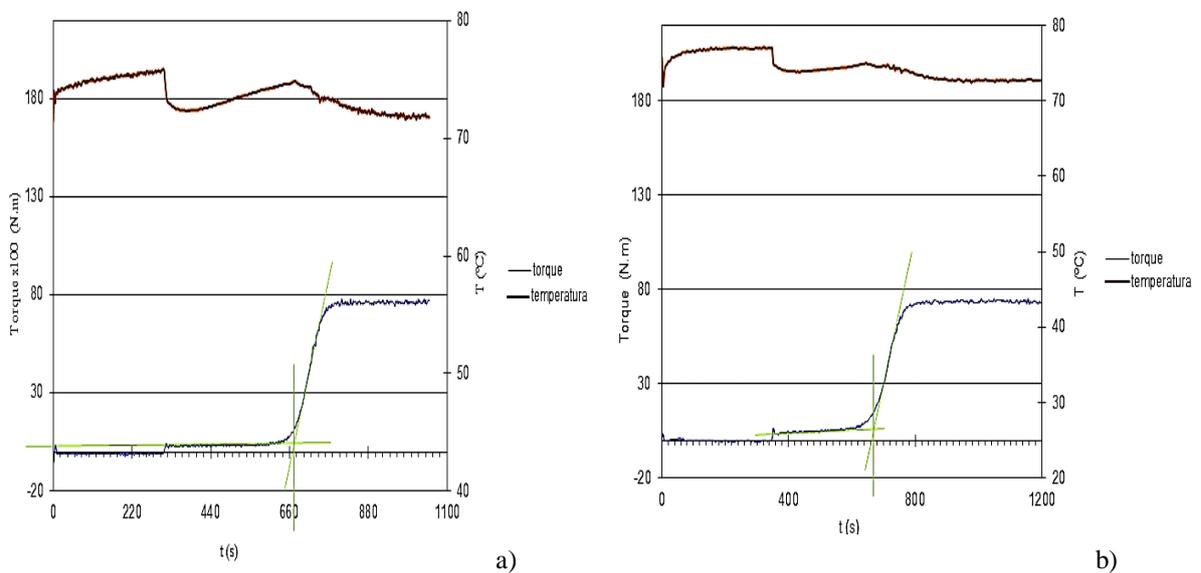
Os resultados obtidos para o tempo de absorção, SI, encontram-se na **Tabela 4.7** e na **Tabela 4.8** encontram-se os resultados obtidos para o torque de equilíbrio e a título de exemplo na **Figura 4.13** encontram-se dois gráficos obtidos para os polímeros S1200 e S2000.

Tabela 4.7: Resultados obtidos para o método adotado (SI)

	SI (s)		
	T _{banho} (°C)		
	84,5	90	95
S1200	848	357	166
S70-16	594	254	126
S2000	940	426	211
S4080	1118	459	256

Tabela 4.8: Resultados obtidos do torque de equilíbrio para ambos os polímeros.

	Torque _{equilíbrio} x100 (N.m)		
	T _{banho} (°C)		
	84,5	90	95
S1200	78,66	77,40	76,51
S70-16	79,00	77,49	77,42
S2000	74,80	74,38	69,29
S4080	71,13	73,09	67,95

**Figura 4.13:** Representação gráfica do SI para uma temperatura do banho de 90 °C: a) polímero S1200; b) polímero S2000.

Pela análise da **Tabela 4.7** verifica-se que o tempo de absorção de plastificante em excesso diminui com o aumento da temperatura do banho. Constata-se também que para os polímeros de valor K inferior, K70, o S70-16 demora menos tempo a absorver o plastificante. Já para os polímeros de valor K superior, K80, verifica-se que o S2000 demora menos tempo a absorver o plastificante.

Já pela observação da **Tabela 4.8** constata-se que o torque de equilíbrio diminui com a temperatura do banho. Verifica-se também que para os polímeros de valor K inferior, K70, o S1200 é o polímero que possui um valor de torque de equilíbrio inferior. Já para os polímeros de valor K superior, K80, verifica-se que o S4080 é o polímero que apresenta valor de torque de equilíbrio inferior.

De seguida, avaliou-se a correlação entre o DUT e o SI. Para o DUT utilizaram-se os valores obtidos para os ensaios em que se utilizou 50 phr de DINP e uma temperatura do banho de 88,5 °C e os valores obtidos no SI para uma temperatura de banho de 84,5 °C. Na **Figura 4.14** encontra-se a representação gráfica destes pontos e a respetiva correlação.

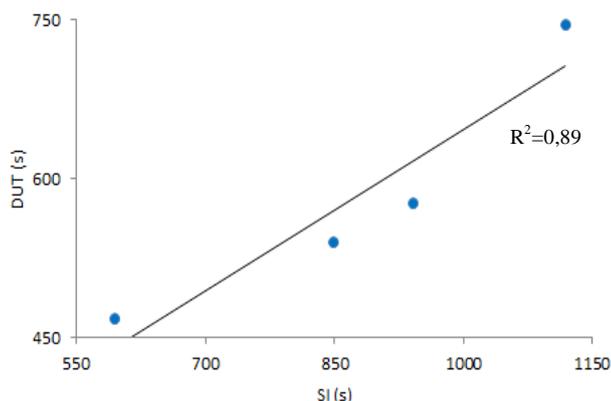


Figura 4.14: Representação gráfica e respetiva correlação do DUT vs SI.

Pela análise da **Figura 4.14** verifica-se que o coeficiente de correlação não é suficientemente elevado mas é correlacionável, ou seja, existe uma correlação entre o tempo de mistura seca (DUT) e a absorção de plastificante em excesso (SI). Também, este valor (0,89) pode estar associado ao facto de não se ter muitos pontos no gráfico, o que torna o ajuste pior.

5. Conclusão e Sugestão de Trabalho Futuro

Estudos anteriores concentraram-se apenas na caracterização dos polímeros virgens e na avaliação do comportamento termomecânico após o processamento dos mesmos. De forma inovadora e devido à constante atualização do grau de conhecimento sobre o comportamento e desempenho do PVC este trabalho consistiu na realização de um estudo mais aprofundado sobre a absorção de plastificantes em polímeros de PVC produzidos através do processo de polimerização em suspensão. Atualmente estão a decorrer outros trabalhos na CIRES focando-se também apenas num parâmetro característico do PVC, tais como: melhoria da estabilização térmica, controlo da granulometria, produção de polímeros de elevado peso molecular, entre outros.

A finalidade deste estudo foi a comparação dos polímeros produzidos na CIRES com outros do mesmo *grade* de origens diferentes. 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 uma maior absorção de plastificante a frio, o que traduz uma área superficial de BET elevada. Constatou-se que os agentes de suspensão secundários têm um grande impacto na porosidade do polímero e na absorção de plastificante a frio.

Do estudo dos vários tipos de PVC relativamente ao modo como interagem com o plastificante a quente conclui-se que a morfologia do polímero tem de facto uma grande influência no processo de absorção de plastificante que ocorre durante a formação de uma mistura seca. Contudo, não é fácil isolar o efeito de uma só variável na velocidade de absorção, uma vez que existem vários fatores para além das propriedades morfológicas que intervêm neste processo que envolve um mecanismo complexo de interação entre o polímero e o plastificante. Conclui-se que as características do plastificante (tipo, temperatura e solubilidade) também afetam o tempo de mistura seca. Verificou-se que com o aumento da temperatura de plastificante, o tempo de mistura seca diminui. Verificou-se, também, que os polímeros possuem uma maior dificuldade na absorção do TM8-10 devido a este plastificante possuir uma estrutura bastante ramificada e uma viscosidade mais elevada comparativamente aos outros plastificantes utilizados (DINP e DIDP). Conclui-se também que as condições de ensaio é outro parâmetro que afeta o tempo de mistura seca pois quanto maior a temperatura do banho, menor será o tempo de mistura seca.

Assim, deste estudo, conclui-se que no caso dos polímeros K70 o polímero S70-16 é um polímero que apresenta melhores propriedades de absorção comparativamente ao produzido pela CIRES (S1200). Já para os polímeros K80, o produzido pela CIRES (S2000) apresenta melhores propriedades.

Sugestões de trabalho futuro

Durante o estudo realizado e após a discussão dos respectivos resultados sobre a caracterização e interação com o plastificante dos polímeros de PVC foram surgindo algumas questões pertinentes relativamente a algumas propriedades, porém não faziam parte do âmbito deste trabalho. Então, são apresentadas de seguida algumas sugestões de trabalho futuro em relação à morfologia dos polímeros e à formulação.

Será proposto avaliar as diferenças de massa molecular e polidispersidade assim como o grau de ramificação através de cromatografia de permeação de gel acoplada de detetores de espalhamento de luz com laser de múltiplos ângulos (GPC/MALLS) para verificar o impacto que estes parâmetros têm na absorção de plastificante.

Uma vez verificada uma diferença na morfologia entre os polímeros do mesmo *grade* o que consequentemente afeta a absorção de plastificante e a obtenção de mistura seca seria interessante do ponto de vista industrial otimizar as condições de polimerização (temperatura, velocidade de agitação e agentes de suspensão) de modo a se obter um polímero com morfologia tão semelhante quanto possível à do polímero de origem diferente.

Relativamente à diferença encontrada nos tempos de mistura seca entre os polímeros do mesmo *grade* uma sugestão será alterar o tipo de formulação utilizada. Neste trabalho já se evidenciou e discutiu as diferenças obtidas no tempo de mistura seca para os três plastificantes utilizados. Uma proposta futura seria a utilização de uma formulação mais complexa, como a utilização de plastificantes poliméricos ou até mesmo uma mistura de plastificantes de modo a estudar o desempenho da absorção do mesmo por parte do PVC. A formulação poderá ser alterada também relativamente ao estabilizante térmico, sob a utilização de co-estabilizantes de modo a melhorar as propriedades ou também se poderá utilizar uma carga de carbonato de cálcio, por exemplo, para testar o impacto que causa na absorção do plastificante.

6. Referências bibliográficas

1. Tomás, A., Polimerização de Cloreto de Vinilo em fase dispersa: Desenvolvimento e Caracterização de novos produtos e Optimização do Processo. Tese de Doutoramento em Engenharia Química. Universidade de Coimbra, 2009.
2. Summers, J. W.; Wilkes, C. E.; Daniels, C. A.; *PVC Handbook*. 1 ed.; Hanser: Munich, 2005.
3. Ameer, A.; Abdallh M.; Yousif, E., Synthesis and Characterization of Polyvinyl Chloride Chemically Modified by Amines. *Journal of Polymer Chemistry* **2013**, 3, 11-15.
4. Naif, O.; Bayati, R., Synthesis Of Some Modified Poly(vinyl chloride) Containing Cinnoline-derivatives. *National Journal of Chemistry* **2010**, 37, 74-85.
5. Endo, K., Synthesis and Structure of Poly (Vinyl Chloride). *Progress in Polymer Science* **2002**, 27 (10), 2021-2054.
6. Instituto do PVC, *O PVC E O MEIO AMBIENTE*. <http://www.institutodopvc.org/> (Consultado em Janeiro, 2014).
7. Rodrigues, I., Linha de produção de PVC: Um estudo de produtividade”, Tese de Mestrado em Engenharia de Gestão Industrial, Universidade de Aveiro, 2008.
8. A Actividade da Cires e Utilização de Resinas de PVC. Companhia Industrial de Resinas Sintéticas: Estarreja, 2007.
9. Vinnolit - Kunststoffe international 10/2013: Polyvinyl Chloride. <http://www.vinnolit.de/vinnolit.nsf/id/kunststoffe-development-pvc-market-en/> (Consultado em Janeiro, 2014).
10. Whitfield & Associates, The Economic Benefits of Polyvinyl Chloride in the United States and Canada, 2008. [http://www.pvc.org/upload/documents/The Economics of PVC.pdf](http://www.pvc.org/upload/documents/The_Economics_of_PVC.pdf) (Consultado em Janeiro, 2014)
11. Seaki, Y.; Emura, T., Technical progresses for PVC production. *Progress in Polymer Science* **2002**, 27 (10) , 2055-2131.
12. Pauwels, K., New Aspects of The Suspension Polymerization of Vinyl Chloride in Relation to the Low Thermal Stability of Poly (Vinyl Chloride). Ph. D. Thesis. University of Groningen, Netherlands, 2004.

13. Alexopoulos, A.; Kiparissides, C., On the prediction of internal particle morphology in suspension polymerization of vinyl chloride. Part I: The effect of primary particle size distribution. *Chemical Engineering Science* **2007**, 62, 3970 – 3983.
14. Hiermeier, J.; Lauter, U.; Voth, P., Process for the production of a polyvinylchloride (PVC) resin, United States Patent Application Publication **2012**, US 2012/0095176 A1.
15. Costa, A. C. - Caracterização Morfológica e Estudo do Comportamento de Resinas de PVC de Suspensão. Relatório de Estágio. Companhia Industrial de Resinas Sintéticas, 1997.
16. Junior, R.; Nunes, R.; Ormanji, W., *Tecnologia do PVC*. 2 ed.; Braskem: São Paulo (SP), 2006.
17. Coelho, J., New Technologies for Homopolymerization and Copolymerization of Vinyl Chloride. Tese de doutoramento em Engenharia Química. Universidade de Coimbra, 2006.
18. Coelho, J.; Gonçalves, P.; Miranda, D.; Gil, M., Characterization of suspension poly(vinyl chloride) resins and narrow polystyrene standards by size exclusion chromatography with multiple detectors: Online right angle laser-light scattering and differential viscometric detectors, *European Polymer Journal* **2006**, 42, 751–763.
19. Patrick, S., *Practical guide to polyvinyl chloride*; Rapra Technology Ltd.: Shawbury, 2005.
20. Yuan, G.; Kalfas, G.; Ray, H., Suspension polymerization. *Journal of Macromolecular Science* **1991**, 31 (2-3), 215-299.
21. Bao, Z.; Brooks, W., Influences of some polymerization conditions on particle properties of suspension Poly (vinyl Chloride) Resin, *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, 85 (7), 1544-1552.
22. Braskem, Efeito dos plastificantes na dureza dos compostos de PVC. http://www.braskem.com/Portal/Principal/Arquivos/html/boletm_tecnico/Plastificantes.pdf (Consultado em Janeiro, 2014).
23. Matéria Técnica, Plastificantes para Compostos de Borracha. <http://www.e-asphalt.com/aditivos/plastificantes.pdf> (Consultado em Janeiro, 2014).

24. Novo, L., Determinação da relação dos parâmetros de solubilidade de Hansen de solventes orgânicos com a deslignificação organossolve de bagaço de cana-de-açúcar. Tese de Mestrado em Química. Universidade de São Paulo, 2012.
25. Belmares, M.; Blanco, M.; Goddard, W.; Ross, R.; Caldwell, G.; Chhou, S.; Pham, J.; Olofson, P.; Thomas, C., Hildebrand and Hansen Solubility Parameters from Molecular Dynamics with Applications to Electronic Nose Polymer Sensors [Em Linha], 2004, 1814-1826. www.interscience.wiley.com (Consultado em Abril, 2014).
26. Bordesa, C.; Fréville, V.; Ruffinb, E.; Marotea, P.; Gauvrita, J.; Brianc, S.; Lantéria, P., Determination of poly(ϵ -caprolactone) solubility parameters: Application to solvent substitution in a microencapsulation process. *International Journal of Pharmaceutics* **2010**, 383, 236-243.
27. Painter, P.; Coleman, M., *Fundamentals of polymer science*. 2 ed.; McGraw-Hill: Pennsylvania, 1997.
28. Zawadzki, F.; Pedrozo, H.; Ramos, P., Estudo do Uso de Plastificantes de Fontes Renovável em Composições de PVC. *Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2009**, 19 (4), 263-270.
29. Marcilia, A.; Garcia, S.; Garcia-Quesada, C., Study of the migration of PVC Plasticizers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2004**, 71 (2), 457-463.
30. BASF Plasticizers, Fichas técnicas (DINP, DIDP, TM8-10). <http://www2.basf.us/plasticizers/products.html> (Consultado em Janeiro, 2014).
31. Slideshare, Introdução aos polímeros. <http://pt.slideshare.net/sydman/polimeros-3> (Consultado em Junho, 2014)

A. Plastificantes

A.1. Famílias

Os plastificantes disponíveis no mercado podem ser classificados como monoméricos ou poliméricos, dependendo, assim, do respetivo tipo de síntese e do peso molecular. Apesar da I.U.P.A.C. apenas definir um plastificante com base nas alterações às características de um polímero, de forma corrente a categorização dos plastificantes é feita com base na sua estrutura química. Na **Tabela A.1** encontram-se as diferentes famílias dos plastificantes e as respetivas características.

De forma complementar à **Tabela A.1**, tem-se as seguintes considerações:

- **Plastificantes de utilização geral:** são plastificantes que conferem um conjunto de propriedades *standard* (flexibilidade, solvência, baixa volatilidade, etc.), normalmente com um baixo custo. Neste domínio, destacam-se os ftalatos de dialquilo, como por exemplo o ftalato de di-2-etilo-hexilo (vulgo, ftalato de dioctilo -DOP), o ftalato de di-isodecilo (DIDP) e o ftalato de di-hexilo (DHP).

- **Plastificantes de desempenho superior:** são plastificantes que conferem propriedades adicionais (secundárias) às já providenciadas pelos plastificantes de utilização geral. Como por exemplo uma melhor capacidade de solubilidade mesmo a baixa temperatura de processamento e baixa volatilidade. Neste campo destacam-se alguns tipos de adipatos, como o adipato de di-2-etilo-hexilo (vulgo, DOA) e o adipato de diisononil (DINA).

- **Plastificantes especiais:** tal como sugere a designação, são plastificantes que conferem propriedades excepcionais, tais como baixa difusão, baixa volatilidade e resistência ao fogo. Nesta categoria existem poucos ftalatos com tais características, sendo que os plastificantes do tipo poliéster conferem uma baixa volatilidade e baixa difusão, os do tipo epóxi conferem uma estabilidade térmica superior e os do tipo fosfatos e halogenados têm normalmente boas propriedades na resistência ao fogo.

Tabela A. 1: Diferentes famílias de plastificantes e respectivas características. ^[12]

Família	Características
Ftalatos	<ul style="list-style-type: none"> - Substâncias orgânicas derivadas do ácido 1,2-benzeno dicarboxílico; - Em média contêm 8 átomos de carbonos em cada molécula; - Mais utilizados na indústria (uso geral);
Fosfatados	<ul style="list-style-type: none"> - São derivados de oxicloretos fosfóricos; - Conferem propriedades anti-chama ao produto final de PVC;
Trimelitados	<ul style="list-style-type: none"> - Caracterizados por possuírem baixa volatilidade; - Conferem elevadas propriedades de permeabilidade; - Utilizados para obtenção de produtos de elevado desempenho (fios e cabos elétricos);
Diésteres alifáticos	<ul style="list-style-type: none"> - Utilizados em conjunto com ftalatos; - Melhoram o desempenho a baixas temperaturas, diminuindo a viscosidade de plastissois; - A sua estrutura química de base é ácido dicarboxílico linear;
Benzoatos	<ul style="list-style-type: none"> - Elevado poder de dissolução; - Utilizados na produção de pisos vinílicos;
Alternativos	<ul style="list-style-type: none"> - Caracterizados por possuírem uma melhor adaptação às normas de saúde e ambiente, - Utilizados, por exemplo, em aplicações que requerem o manuseamento humano;

A.2. Determinação das viscosidades

Para determinar as viscosidades dos diferentes plastificantes às temperaturas utilizadas efetuou-se um ajuste dos valores fornecidos nos catálogos dos fornecedores dos mesmos, sob consulta na CIRES. Na **Tabela A.2** encontram-se os respetivos valores.

6.

Tabela A. 2: Valores das viscosidades fornecidos nos catálogos dos fornecedores para os diferentes plastificantes.

Plastificante	T (°C)	μ (Pa.s)
DINP	0	2,80E-1
	10	1,37E-1
	20	7,20E-2
	30	4,10E-2
	40	2,50E-2
	50	1,70E-2
	65	6,40E-3
DIDP	0	6,17E-1
	20	1,19E-1
	30	7,80E-2
	40	3,70E-2
	65	6,40E-3
TM8-10	0	5,10E-1
	10	2,50E-1
	20	1,40E-1
	30	8,00E-2
	40	5,00E-2
	50	3,00E-2
	65	1,20E-2

Através destes valores efetuou-se a representação gráfica e o respetivo ajuste. Na **Figura A.1** encontram-se os respetivos gráficos para o DINP, DIDP e TM8-10, respetivamente.

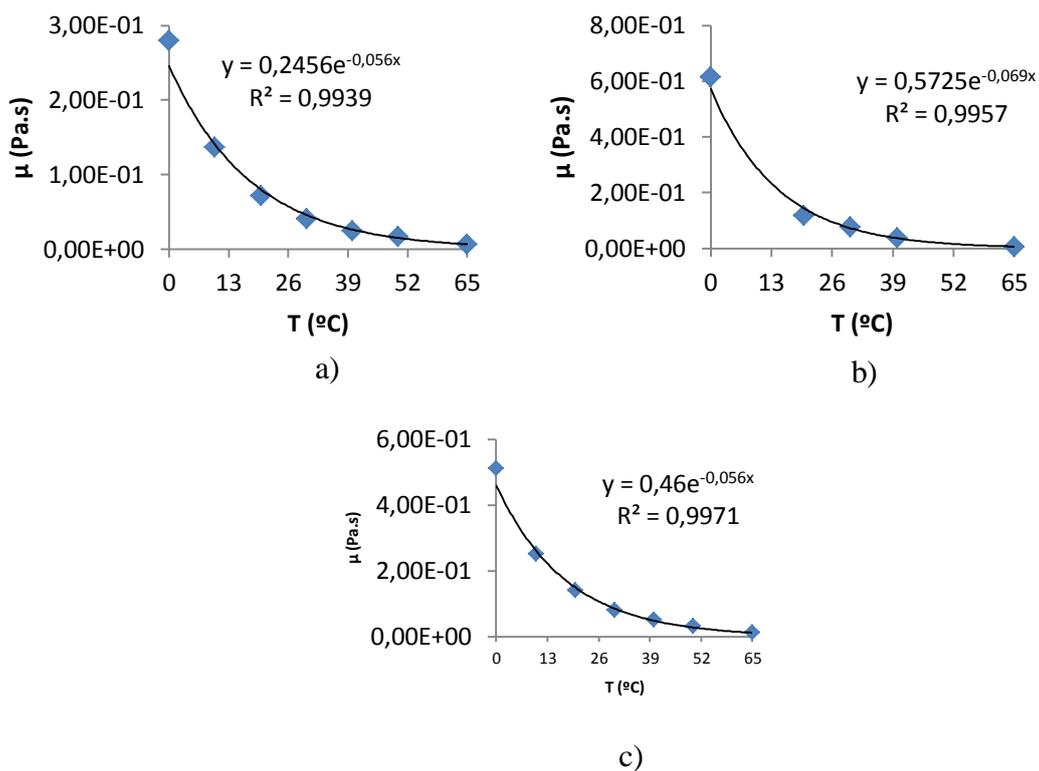


Figura A. 1: Representação gráfica dos valores da viscosidade dos diferentes plastificantes e respetivo ajuste: a) DINP; b) DIDP; c) TM8-10

Posto isto tem-se que,

Tabela A. 3: Valores das viscosidades dos plastificantes obtidos para as temperaturas utilizadas.

Plastificante	T (°C)	μ (Pa.s)
DINP	23	2,80E-1
DIDP	23	1,17E-1
	50	1,82E-2
TM8-10	23	1,27E-1

A.3. Estimativa dos parâmetros de solubilidade

Na Tabela A.4 encontram-se os valores para o F_i^* e V_i^* para cada grupo.^[27]

Tabela A. 4: Valores dos volumes molares e respectivas constantes de atração para cada grupo

Grupo	$V_i^* (\text{cm}^{-3}\text{mol}^{-1})$	$F_i^* ((\text{cal. cm}^{-3})^{0.5}\text{mol}^{-1})$
-CH ₃	31,8	218
-CH ₂	16,5	132
>CH-	1,9	23
>C<	-14,8	-97
C ₆ H ₃	41,4	562
C ₆ H ₄	58,5	652
C ₆ H ₅	75,5	735
CH ₂ =	29,7	203
-CH=	13,7	113
>CH=	-2,4	18
-OCO-	19,6	298
-CO-	10,7	262
-O-	5,1	95
-Cl	23,9	264
-CN	23,6	426
-NH ₂	18,6	275
>NH	8,5	143
>N-	-5,0	-3

Estimativa do parâmetro de solubilidade para o DIDP

Para a determinação do parâmetro de solubilidade é necessário saber a estrutura molecular do DIDP. Na Figura A.2 encontra-se a estrutura molecular do DIDP e na Tabela A.5 encontram-se o número de grupos.

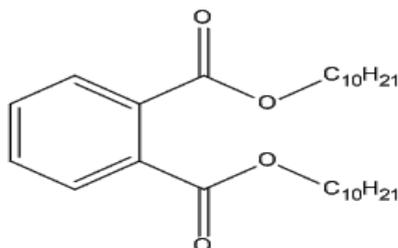


Figura A. 2: Representação da estrutura molecular do DIDP.

Tabela A. 5: Número de grupos presentes na estrutura molecular do DIDP

Grupo	Número
-OCO-	2
-CH ₂ -	18
-CH ₃ -	2
C ₆ H ₄	1

Assim vem que,

$$\sigma_{DIDP} = \frac{2 \times 298 + 18 \times 132 + 2 \times 218 + 652}{2 \times 19,60 + 18 \times 16,50 + 2 \times 31,80 + 58,50} = 8,86 \left(\frac{cal}{cm^3} \right)^{0.5}$$

$$\leftrightarrow \sigma_{DIDP} = 1,81E1 MPa^{0.5}$$

Finalmente,

$$\Delta\sigma = \sigma_{PVC} - \sigma_{DIDP} = 1,98E1 - 1,81E1$$

$$\leftrightarrow \Delta\sigma = 0,17E1 MPa^{0.5}$$

Estimativa do parâmetro de solubilidade para o TM8-10

Para a determinação do parâmetro de solubilidade é necessário saber a estrutura molecular do TM8-10. Na **Figura A.3** encontra-se a estrutura molecular do TM8-10 e na **Tabela A.6** encontram-se o número de grupos.

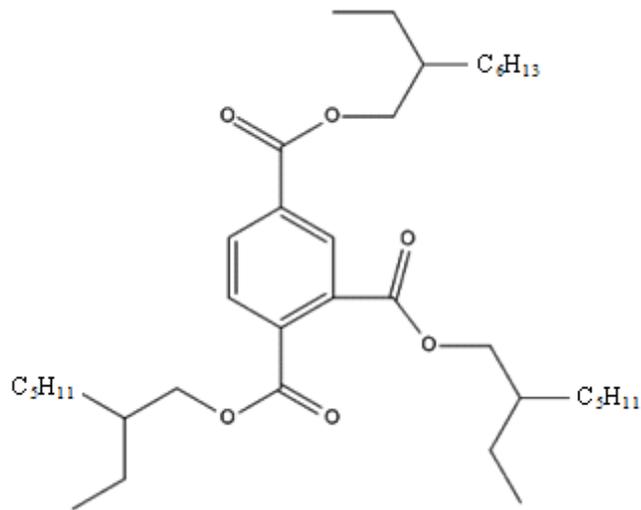


Figura A. 3: Representação da estrutura molecular do TM8-10.

Tabela A. 6: Número de grupos presentes na estrutura molecular do TM8-10

Grupo	Número
-OCO-	3
-CH ₂ -	19
-CH ₃ -	6
C ₆ H ₃	1
>CH-	3

Assim vem que,

$$\sigma_{TM8-10} = \frac{3 \times 298 + 19 \times 132 + 6 \times 218 + 562 + 3 \times 23}{3 \times 19,60 + 19 \times 16,50 + 6 \times 31,80 + 41,40 + 3 \times 1,90} = 8,75 \left(\frac{cal}{cm^3} \right)^{0.5}$$

$$\leftrightarrow \sigma_{TM8-10} = 1,79E1 MPa^{0.5}$$

Finalmente,

$$\Delta\sigma = \sigma_{PVC} - \sigma_{TM8-10} = 1,98E1 - 1,79E1$$

$$\Delta\sigma = 0,19E1 MPa^{0.5}$$

B. Tabelas dos Resultados obtidos na absorção de plastificante a quente

B.1. Polímeros S1200 e S70-16

Na Tabela B.1, Tabela B.2 e Tabela B.3 encontram-se os resultados obtidos na absorção de plastificante a quente, tempo de mistura seca, para uma temperatura de banho de 88,5°C, 90°C e 95°C, respetivamente.

Tabela B. 1: Resultados obtidos para os polímeros S1200 e S70-16 para uma temperatura do banho de 88,5°C.

		DUT (s)							
		S1200				S70-16			
		T _p (23°C)	T _p (30°C)	T _p (50°C)	T _p (65°C)	T _p (23°C)	T _p (30°C)	T _p (50°C)	T _p (65°C)
DINP	50 phr	540	516	429	374	468	416	304	248
	100 phr	855	846	680	558	717	671	512	454
DIDP	50 phr	760	704	642	532	610	518	432	411
	100 phr	1140	1018	899	712	950	804	688	570
TM8-10	50 phr	1450	1396	1234	1081	1202	1185	1103	975
	100 phr	n.d.							

(*) n.d. – não determinado

Tabela B. 2: Resultados obtidos para os polímeros S1200 e S70-16 para uma temperatura do banho de 90°C.

		DUT (s)							
		S1200				S70-16			
		T _p (23°C)	T _p (30°C)	T _p (50°C)	T _p (65°C)	T _p (23°C)	T _p (30°C)	T _p (50°C)	T _p (65°C)
DINP	50 phr	520	494	402	314	393	374	286	227
	100 phr	761	728	608	520	658	608	462	416
DIDP	50 phr	640	618	494	489	532	488	386	347
	100 phr	998	888	798	633	787	770	596	477
TM8-10	50 phr	1068	1066	998	850	877	868	797	679
	100 phr	n.d.							

(*) n.d. – não determinado

Tabela B. 3: Resultados obtidos para os polímeros S1200 e S70-16 para uma temperatura do banho de 95°C.

		DUT (s)							
		S1200				S70-16			
		T _p (23°C)	T _p (30°C)	T _p (50°C)	T _p (65°C)	T _p (23°C)	T _p (30°C)	T _p (50°C)	T _p (65°C)
DINP	50 phr	375	330	257	146	287	268	199	110
	100 phr	574	558	446	306	520	486	350	230
DIDP	50 phr	430	426	357	290	360	346	250	134
	100 phr	702	686	526	452	618	587	426	260
TM8-10	50 phr	706	658	588	470	506	494	471	458
	100 phr	n.d.							

(*) n.d. – não determinado

B.2. Polímeros S2000 e S4080

Na **Tabela B.4** encontram-se os resultados obtidos na absorção de plastificante a quente, tempo de mistura seca, para os polímeros S2000 e S4080 utilizando uma temperatura de banho de 88,5°C.

Tabela B. 4: Resultados obtidos para os polímeros S2000 e S4080 para os plastificantes DINP e DIDP, usando uma temperatura de banho de 88,5°C.

		DUT (s)			
		S2000		S4080	
		T _p (23°C)	T _p (65°C)	T _p (23°C)	T _p (65°C)
DINP	50 phr	578	404	746	448
	100 phr	868	576	998	680
DIDP	50 phr	792	578	960	630
	100 phr	1192	843	1314	1024

C. Correção da densidade dos polímeros S2000 e S4080

Para a correção da densidade aparente dos polímeros S2000 e S4080 considerou-se a Equação 3.1 onde para a densidade aparente obtida e para a massa utilizada na determinação do tempo de mistura seca (400g) se determinou o volume ocupado pelo polímero S4080. Determinado esse volume calculou-se a massa de S2000 correspondente. Os cálculos são descritos de seguida.

$$DA_{S2000} = \frac{m}{V_{S2000}} \leftrightarrow V_{S2000} = \frac{400}{4,50E - 1} = 888,89 \text{ cm}^3$$

Consequentemente,

$$m_{S4080} = 4,40 \times 10^{-1} \times 888,89 = 391,11 \text{ g}$$

Posto isto, fez-se a proporção para o plastificante utilizando 50 phr. Assim, vem que:

$$m_p = 391,11 \times 0,5 = 195,56 \text{ g}$$

D. Calorimetria diferencial por Varrimento

D.1. Polímeros S1200, S70-16 e polímero A

Na **Figura D.1**, **Figura D.2** e na **Figura D.3** encontram-se representados os gráficos obtidos na determinação da temperatura de transição vítrea referentes ao polímero S1200, S70-16 e ao polímero A, respetivamente.

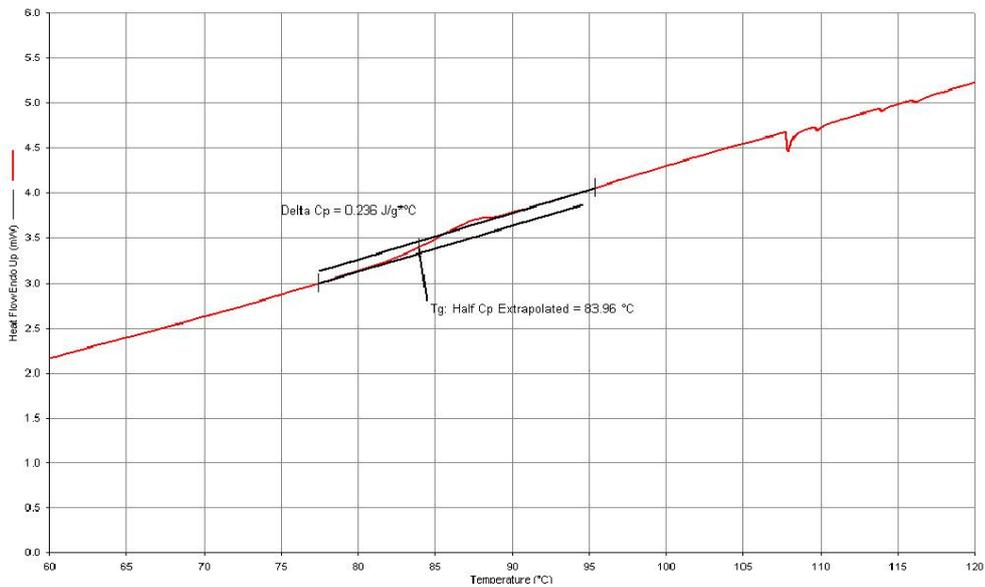


Figura D. 1: Representação gráfica da determinação da temperatura de transição vítrea do polímero S1200.

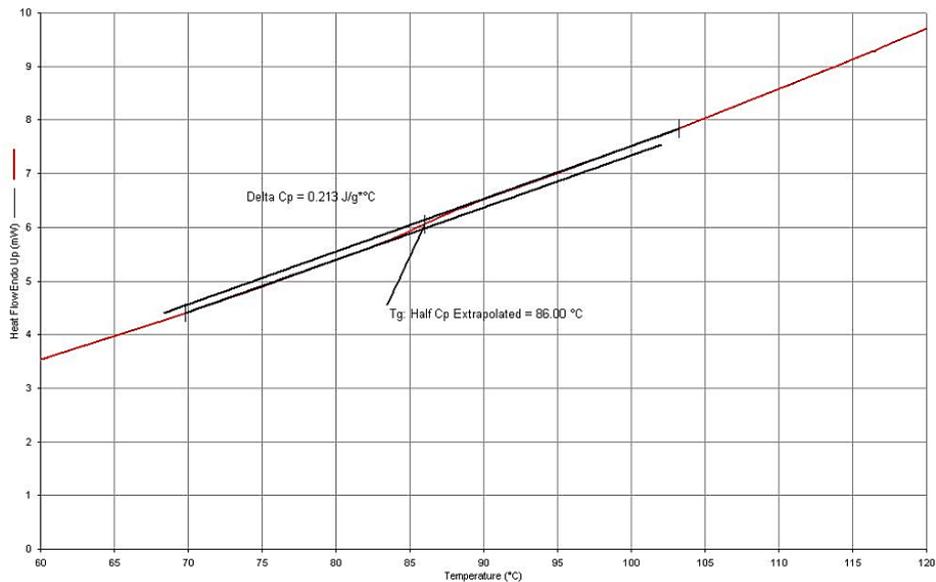


Figura D. 2: Representação gráfica da determinação da temperatura de transição vítrea do polímero S70-16.

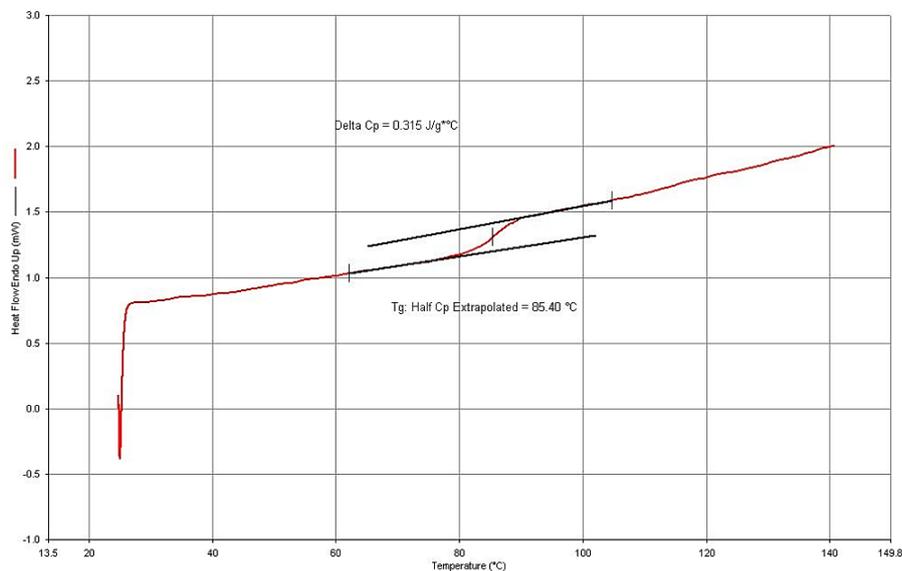


Figura D. 3: Representação gráfica da determinação da temperatura de transição vítrea do polímero A.

D.2. Polímeros S2000 e S4080

Na **Figura D.4** e na **Figura D.5** encontram-se representados os gráficos obtidos na determinação da temperatura de transição vítrea referentes ao polímero S2000 e S4080 respetivamente.

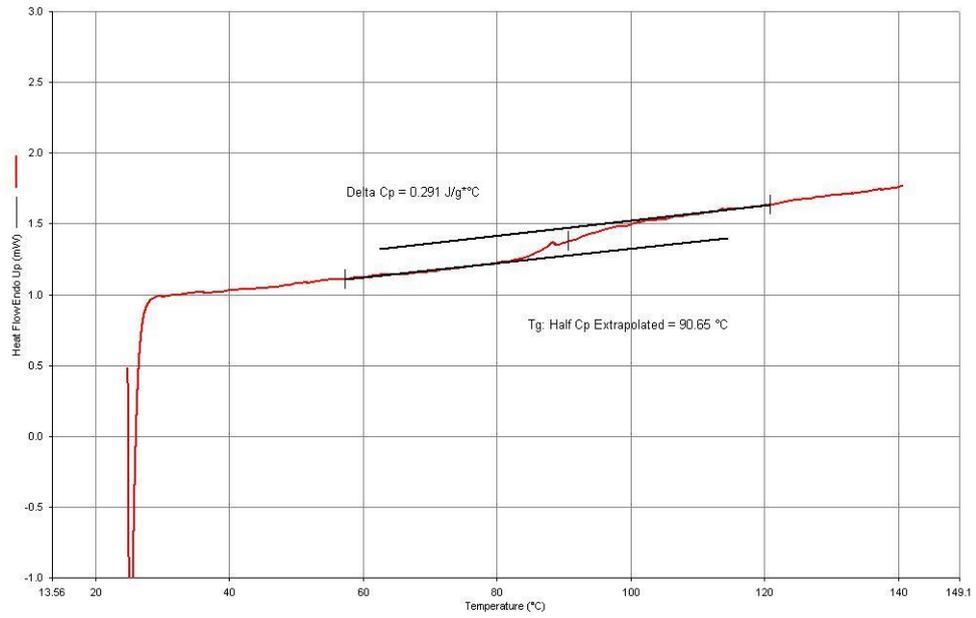


Figura D. 4: Representação gráfica da determinação da temperatura de transição vítrea do polímero S2000.

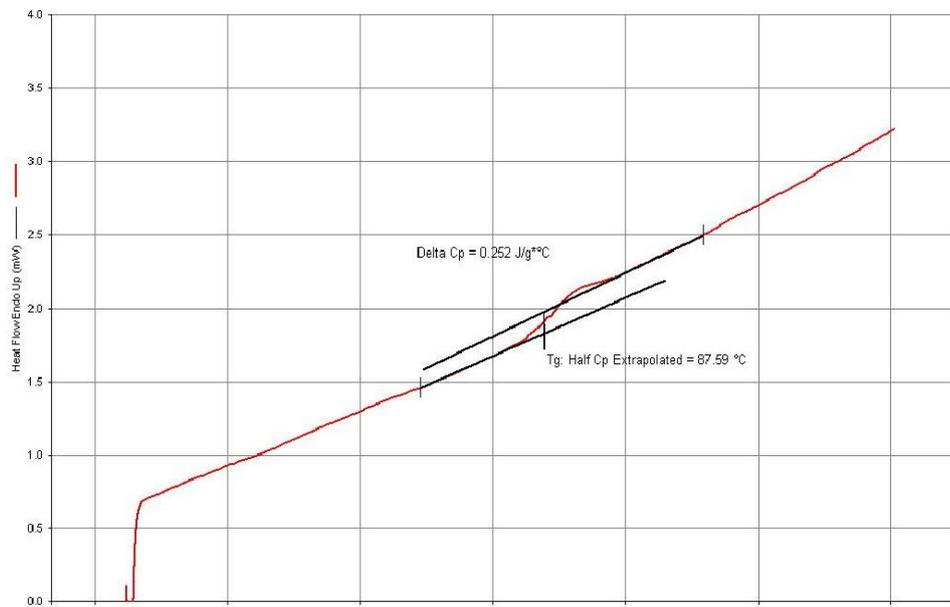


Figura D. 5: Representação gráfica da determinação da temperatura de transição vítrea do polímero S4080.