

Estudos Térmicos de Misturas PVC/Plastificantes: Caracterização por DSC e TG

Victor J.R.R. Pita e Elisabeth E.C. Monteiro

Resumo: Misturas de poli(cloreto de vinila) com plastificantes foram estudadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TG). Os sistemas poli(cloreto de vinila)/ftalato de diisododecila (PVC/DIDP) e poli(cloreto de vinila)/ftalato de di-2-etil hexila (PVC/DOP) foram analisados nas mesmas condições. As amostras foram obtidas de filmes vazados a partir de soluções a 2% (p/v) em tetra-hidrofurano. Os teores de plastificantes foram 5, 10, 25, 35 e 45%. Os resultados obtidos para temperaturas de transição das composições foram comparados com os preditos pelas equações de Fox e Couchmann. As diferenças de estabilidade térmica dos sistemas foram discutidas.

Palavras-chave: *PVC/plastificante, estudos térmicos, caracterização de misturas*

Introdução

A plastificação é um fenômeno de grande importância prática, e como tal continua a ser de considerável interesse. A produção de artefatos de poli(cloreto de vinila) (PVC) consome 92% dos plastificantes produzidos no país, para melhorar algumas propriedades dos compostos de PVC. A plastificação está relacionada com a solubilidade, portanto a seleção de um plastificante eficiente e compatível depende de sua ação como diluente. A eficiência do plastificante para alterar as propriedades dos compostos depende da determinação da proporção correta em que o aditivo deve ser adicionado às resinas. A alteração das propriedades dos compostos pode ser avaliada pela temperatura de transição vítrea (T_g) e por testes da viscosidade do material fundido, propriedades elétricas e mecânicas.

Dentre os vários efeitos provocados pelo processo de plastificação, pode-se destacar o abaixamento da T_g ,

proporcionado pelo enfraquecimento das associações intermoleculares e pelo aumento no volume livre do sistema¹⁻³. Apesar dos inúmeros trabalhos disponíveis na literatura, o estudo do comportamento de sistemas PVC/plastificantes permanece incompleto^{4,5}. Boo e Shaw⁵ apresentaram resultados para ensaios dinâmico-mecânicos (DMA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) que mostram a presença de duas transições, sendo uma delas próxima a 70 °C e independente da concentração na faixa entre 25 e 90% (p/p) de DOP. Tais dados diferem dos relatados para outros plastificantes ftálicos⁶⁻⁹.

A presença de temperaturas de transição múltiplas é outro aspecto muitas vezes utilizado para caracterizar heterogeneidades dos sistemas. Bair e Warren⁶ descreveram a existência de duas fases vítreas distintas em misturas como PVC/ftalato de diisododecila (PVC/DIDP), PVC/fosfato de tri-cresila e PVC/azelato de di-2-etil-hexila, baseando-se na observação da ocorrência de duas transições de segunda

Victor J.R.R. Pita e Elisabeth E.C. Monteiro, IMA/UFRJ, CP 68525, CEP 21945-970, Rio de Janeiro - RJ.

ordem nesses sistemas. A transição detectada a temperaturas mais baixas estaria relacionada a segmentos atáticos de maior mobilidade na cadeia. Por outro lado, seqüências de PVC sindiotático não-cristalinos seriam responsáveis pelas transições registradas a temperaturas mais altas. O aumento da concentração de plastificante promoveu o decréscimo de ambas as temperaturas. Também para as misturas PVC/ftalato de di-2-etil-hexila (PVC/DOP) foram detectadas duas temperaturas de transição, e sua ocorrência foi atribuída à formação de duas fases vítreas^{7,8,10}.

Roberts e White¹¹ também citam a ocorrência de duas temperaturas de transição para os sistemas PVC puro e PVC/DOP (< 12% de DOP). A transição detectada a temperaturas mais baixas (-26 °C) foi atribuída a regiões de relaxações secundárias (transições β , T_{β}). As transições registradas a temperaturas mais altas, mais evidentes, foram atribuídas a relaxações da cadeia principal (transições α). Tais transições foram associadas à T_g do material. Os autores comentam ainda que o aumento da concentração de plastificante (DOP) proporcionou um decréscimo na temperatura de transição vítrea (T_g) e elevação na temperatura de transição secundária (T_{β}). Entretanto, acima de 30% de DOP observou-se a presença de uma única transição, o que sugere a existência de uma única fase vítrea.

Diversas equações têm sido propostas com o intuito de relacionar as temperaturas de transição vítrea de misturas poliméricas com as propriedades de outros componentes^{1-3,7,12}. Essas equações têm auxiliado na avaliação da eficiência dos plastificantes. Podem ser citadas duas das mais importantes relações, a equação de Fox¹³,

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}},$$

na qual w_1 e w_2 representam as frações em massa de plastificante e PVC, sendo T_g , T_{g1} e T_{g2} os valores da T_g da mistura, dos plastificantes e do PVC, respectivamente; e a equação de Couchmann¹⁴,

$$\ln \frac{T_g}{T_{g1}} = \frac{w_2 \cdot \Delta C_{p2} \cdot \ln \frac{T_{g2}}{T_{g1}}}{w_1 \cdot \Delta C_{p1} + w_2 \cdot \Delta C_{p2}},$$

que pode ser representada sob a forma:

$$\ln T_g = \frac{w_1 \cdot \Delta C_{p1} \cdot \ln T_{g1} + w_2 \cdot \Delta C_{p2} \cdot \ln T_{g2}}{w_1 \cdot \Delta C_{p1} + w_2 \cdot \Delta C_{p2}}$$

em que são empregados os mesmos símbolos da equação anterior e ΔC_{p1} e ΔC_{p2} representam as contribuições da variação de calor específico do plastificante e do PVC no cálculo da temperatura de transição vítrea.

A inclusão do DOP na listagem do *Fourth Annual Report on Carcinogenes*, editado pelo departamento de saúde do FDA (Food and Drug Administration), impôs uma série de restrições à utilização do DOP no mercado internacional¹⁵. Por outro lado, observa-se a tendência de setores da indústria de transformação do PVC em utilizar o DIDP em substituição ao DOP, devido a sua baixa volatilidade, de modo a evitar o aparecimento de manchas no artefato em determinadas aplicações¹⁵. O deslocamento imposto pelo DIDP ao DOP em função das restrições do mercado caracteriza a necessidade de ampliação dos estudos sobre sistemas alternativos ao DOP como o PVC/DIDP. Os principais relatos encontrados na literatura referem-se aos sistemas PVC/DOP, enquanto, contrariamente, informações sobre PVC/DIDP são limitadas⁹. Neste trabalho é apresentado um estudo comparativo de composições de PVC preparadas com esses dois plastificantes. Dentre as diversas técnicas analíticas disponíveis, a calorimetria diferencial de varredura (DSC) e a termogravimetria (TG) foram escolhidas como métodos adequados para obter informações iniciais e comparativas desses sistemas.

Experimental

O PVC utilizado neste trabalho é um produto comercial da Companhia Petroquímica Camaçari (CPC), com densidade de 1,390 g.cm⁻³. Os plastificantes DOP e DIDP, também comerciais, foram cedidos pela Vulcan. As misturas de PVC com plastificantes foram preparadas sob a forma de soluções em que foi utilizado tetra-hidrofurano (THF P.A. - Merck) como solvente nas concentrações em massa de 5, 10, 25, 35 e 45% de DOP e DIDP. As amostras foram obtidas pelo vazamento de soluções a 2% p/v em THF, em recipientes de alumínio. O solvente foi removido por evaporação durante 15 dias à temperatura ambiente. A remoção dos filmes foi efetuada pela imersão dos recipientes em água destilada. As amostras foram secas apropriadamente e armaze-

nadas sob vácuo e mantidas à temperatura ambiente durante 15 dias, até serem analisadas. As temperaturas de transição vítrea foram obtidas usando-se um calorímetro diferencial de varredura, DSC-2, Perkin-Elmer; foram utilizados Indio ($T_m = 156,6\text{ °C}$, $\Delta H_f = 6800\text{ cal/g}$) e água ($T_m = 0\text{ °C}$, $\Delta H_f = 80\text{ cal/g}$) como padrões de calibração. A massa aproximada das amostras era de 15 mg e foram analisadas na faixa de temperatura de 0 a 150 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e 320 °C/min para o resfriamento com fluxo de calor equivalente a 5 mcal/s. A termogravimetria foi realizada com auxílio de uma termobalança Perkin-Elmer, TGA-7. A termobalança foi calibrada com os padrões Níquel ($T_c = 354\text{ °C}$) e "Percalloy" ($T_c = 596\text{ °C}$). Amostras com massas médias de 3 mg foram aquecidas de 30 até 600 °C a taxas de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio. Todos os métodos foram aplicados em amostras obtidas em duplicata.

Resultados e Discussão

DSC

Os resultados mostraram que a T_g do PVC puro (preparado pela técnica de polimerização em suspensão) é 81 °C; as T_g s do DIDP (-76 °C) e DOP (-90 °C) foram obtidas da literatura^{6,10}. As amostras de PVC puro (filme) submetidas ao DSC apresentaram duas transições, uma a 35 °C, e outra a 82 °C. A Tabela 1 mostra esses resultados e os obtidos para as misturas PVC/plastificantes (PVC/DIDP e PVC/DOP). Com

Tabela 1. Temperaturas de transição vítrea de filmes de PVC e PVC/plastificantes.

Sistema	Conc. (%)	T_1 (°C)	T_1' (°C)	T_2 (°C)	T_2' (°C)
PVC	0	34	35	79	82
PVC/DOP	5	31	30	77	78
	10	29	30	76	77
	25	-	-	66	66
	35	-	-	66	66
	45	-	-	33	37
PVC/DIDP	5	28	30	80	78
	10	26	26	76	74
	25	15	13	63	64
	35	-	-	52	52
	45	-	-	40	37

Conc. - Teor de plastificante;

T_1 - Temperatura na primeira varredura;

T_1' - Temperatura na segunda varredura.

a adição de plastificante nota-se uma diminuição nos valores das transições registradas a temperaturas mais altas e a não-detecção das transições de baixa temperatura a partir da concentração de 25% p/p de DOP e DIDP, na faixa de temperatura selecionada para as análises. O comportamento apresentado é ilustrado na Fig. 1. Os valores experimentais obtidos para sistemas com composições superiores a 10% de plastificante não apresentaram boa concordância com aqueles fornecidos pelas relações de Fox e Couchmann, como descrito em outro estudo⁶. Não foram observadas também as transições a temperaturas mais elevadas (~110 °C) relatadas por Bair⁶. É provável que o processo de preparação das amostras (filmes vazados a partir de soluções) esteja relacionado com o deslocamento das transições observadas.

Os valores de T_g previstos para as misturas PVC/plastificantes pela relação de Fox apresentaram semelhança razoável com os valores experimentais obtidos para transições a temperaturas mais altas e baixos teores de plastificante (<20%). À medida que a concentração de plastificantes aumenta, tornam-se mais evidentes as divergências entre valores experimentais e teóricos. A equação de Couchmann proporcionou resultados com diferenças mais acentuadas em comparação aos preditos pela equação de Fox.

A inclusão de solvente no preparo das misturas diminui os efeitos negativos da difusão do plastificante no polímero, ou seja, evita o surgimento de um gradiente de concentração do plastificante, fato comum observado em misturas binárias PVC/plastificante¹⁶. A reprodução dos resultados obtidos para amostras distintas e com mesma concentração de plastificante, bem como o aspecto dos filmes ao

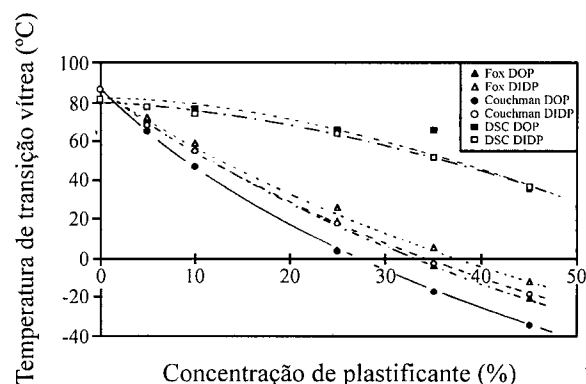


Figura 1. Comparação entre valores teóricos e experimentais de transições térmicas em misturas PVC/DOP e PVC/DIDP.

microscópio ótico, podem refletir a dispersão das moléculas de plastificante no PVC. Portanto, com base no processo de preparação, pode-se supor que a distribuição do plastificante nos filmes obtidos é adequada.

As transições observadas a 35 °C para os filmes de PVC são decorrentes da presença de THF residual (Fig. 2). Percebe-se que com o aumento da concentração dos plastificantes (> 25%) essas transições não são mais detectadas. Por outro lado, a transição vítrea característica do PVC (puro), 80 °C, permanece inalterada mesmo na presença do solvente residual, embora seja de difícil visualização. Os resíduos de solvente são de difícil remoção e podem ser monitorados por FTIR, que também mostra a ausência de oxidação do THF (formação de peróxidos, etc.)¹².

Contudo, a utilização do THF viabiliza uma dispersão mais eficiente dos plastificantes. Desse modo, diminuem consideravelmente as possibilidades do surgimento de novos microdomínios por intermédio da difusão do DOP e DIDP^{6,16}, após o processo de mistura, devido à boa dispersão das moléculas de plastificante. Neste estudo, a diminuição do efeito dos microdomínios inviabiliza a hipótese do surgimento de múltiplas transições, como sugerido por alguns autores^{6,8}.

Excetuando-se as transições referentes ao solvente residual, nenhuma outra transição foi detectada para a faixa de temperatura analisada. Os resultados obtidos para misturas PVC/DOP são semelhantes aos relatados em outros estudos^{6,8}. A idéia da presença de uma única fase amorfa apresentando pequenos cristallitos distribuídos uniformemente pela amostra torna-se então fortalecida^{4,11,17}. Conseqüentemente, essa distribuição pode propiciar uniformidade nas

interações entre cristallitos e a região amorfa do material¹¹.

No entanto, a possibilidade da existência de outras transições não deve ser descartada, embora muito provavelmente tais transições estejam associadas a regiões de relaxamentos secundários (transições β)^{4,11,17}. Duas hipóteses parecem razoáveis para esclarecer a não-observação de outras transições. A primeira seria que pequenas transições podem facilmente ser encobertas por outras de maior faixa de temperatura e variação entálpica⁷. Outra hipótese refere-se à possibilidade da ocorrência dessas transições em patamares de temperaturas inferiores aos analisados^{11,17}. Ensaio dinâmico-mecânicos deverão ser realizados para avaliar a ocorrência de uma única transição para altas concentrações de DOP e DIDP. Posteriormente, ensaios dielétricos e de ressonância magnética nuclear serão realizados de modo a averiguar as temperaturas em que ocorrem relaxações secundárias nesses sistemas.

TGA

As curvas termogravimétricas mostraram que há perda de massa em três estágios nos sistemas PVC/plastificante. Percebe-se que os resultados das degradações para o filme de PVC (Tabela 2), estão coerentes com as faixas fornecidas pela literatura¹⁸⁻²⁰. Nela, o estágio inicial da decomposição do PVC (perda de HCl) ocorre a 200-260 °C, com perdas de 3% em massa. O segundo estágio, associado com a maior parte da desidro-halogenação ocorre a 280 - 440 °C, com perdas de 61%. O terceiro estágio está associado à decomposição da estrutura da cadeia principal e ocorre na faixa de 440-550 °C, com perdas de 27%. A Fig. 3 mostra a decomposição do PVC não-plastificado e dos plastificantes; é perceptível a

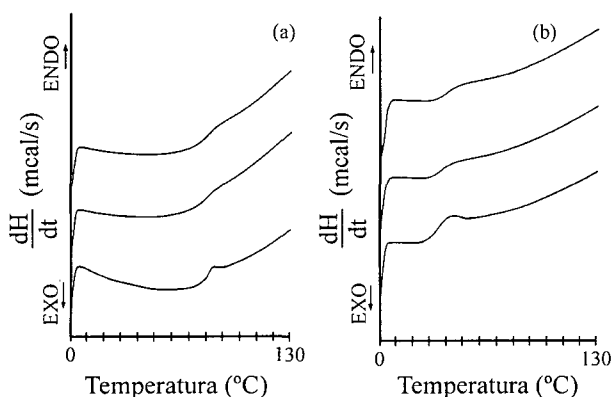


Figura 2. Curvas de DSC de amostras de PVC. (a) PVC em pó; (b) Filme de PVC obtido por vazamento de solução em THF.

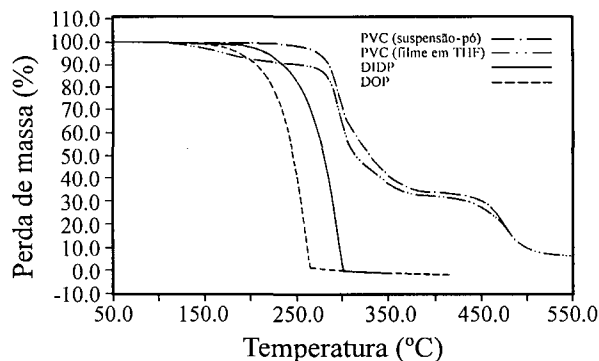


Figura 3. Curvas termogravimétricas do PVC, DOP e DIDP.

perda de THF residual. As Figs. 4 e 5 mostram a decomposição do PVC plastificado, em que todas as curvas das misturas apresentam resíduos^{20,21}. Portanto, o modo de preparo dos filmes não deve interferir na estabilidade das amostras.

Nota-se que a influência dos plastificantes no comportamento da primeira etapa de perda de massa pode ser considerada importante. Ao comparar o desempenho das misturas com o filme de PVC, observa-se que as moléculas de THF retidas no PVC tendem a ser substituídas pelas dos plastificantes. À medida que o teor de plastificante aumenta, a quantidade de THF diminui até tornar-se nula (a aproximadamente 25%). Nas Figs. 4 e 5 tal efeito é notado na primeira etapa da curva de perda de massa. À concentração superior a 10% percebe-se o desaparecimento da etapa citada para amostras de filmes de PVC. Portanto, é razoável admitir a hipótese da ocorrência de sobreposição da primeira etapa da perda de massa dos filmes de PVC, a concentrações de 5 e 10% de plastificantes, devido ao baixo percentual de perda de massa correspondente à volatilização do solvente residual. Por outro lado, para concentrações superiores a 25%, diminui a importância percentual do primeiro estágio para o PVC, dificultando uma melhor definição do início desta etapa (*onset*).

Os perfis das análises são semelhantes, contudo a estrutura do plastificante parece ser capaz de alterar o curso da decomposição — as misturas com DOP apresentaram perda de peso a temperaturas mais baixas. A primeira etapa de degradação teve início a 122 °C para o DOP (5% p/p) e acima de 130 °C para o DIDP (5% p/p). A primeira etapa de decomposição

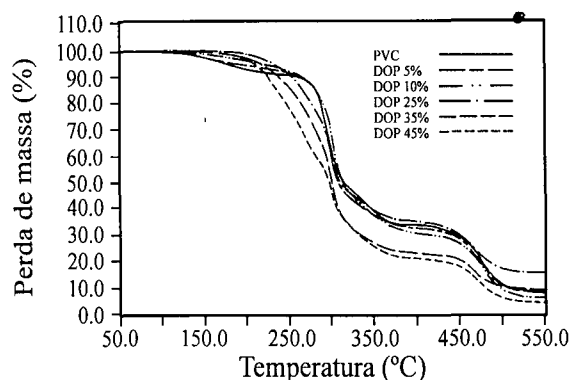


Figura 4. Curvas termogravimétricas dos sistemas PVC/DOP.

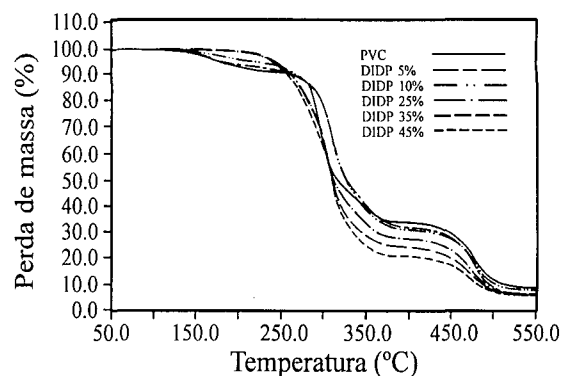


Figura 5. Curvas termogravimétricas dos sistemas PVC/DIDP.

dos filmes de PVC não-plastificado foi iniciada a temperaturas próximas a 140 °C. As perdas de massa entre 5 e 9% caracterizam a presença de solvente residual nos filmes de PVC puro e PVC plastificado a baixos teores de DOP e DIDP (<10% p/p). O segundo estágio da curva, correspondente à eliminação de HCl na degradação do PVC²¹, mostra uma leve dependência da concentração: a temperatura de

Tabela 2. Estágios da perda de massa.

Sistema	Conc. (% p/p)	Estágios da perda de massa					
		Temp. 1ª etapa (°C)	Perdas de massa 1ª etapa (% p/p)	Temp. 2ª etapa (°C)	Perdas de massa 2ª etapa (% p/p)	Temp. 3ª etapa (°C)	Perdas de massa 3ª etapa (% p/p)
DOP	0	140	9	282	59	453	25
	5	122	8	280	60	454	22
	10	133	6	289	63	452	25
	25	-	-	239	69	446	20
	35	-	-	237	76	444	17
	45	-	-	230	79	452	16
DIDP	5	132	7	290	62	456	25
	10	129	5	291	64	455	25
	25	-	-	254	73	450	21
	35	-	-	252	76	446	18
	45	-	-	252	78	449	15

decomposição diminui com a elevação da concentração de plastificante. Por outro lado, o percentual de perda de massa aumenta com a concentração para ambos os plastificantes. A terceira etapa da degradação ocorre a 453 °C para o PVC puro e próximo a 450 °C para os sistemas com plastificante. Uma diminuição significativa na velocidade de decomposição das amostras torna-se evidente nessa última etapa.

A termogravimetria foi, portanto, capaz de mostrar a influência dos diferentes plastificantes sobre a estabilidade térmica do PVC. As Figs. 4 e 5 revelam ainda uma influência mais acentuada da concentração de DIDP, em relação ao DOP, sobre a etapa de quebra das cadeias de polímeros (3ª etapa). A concentração de DOP, por sua vez, parece alterar de modo mais marcante a etapa de desidro-halogenação. Nota-se a maior estabilidade das misturas com DIDP em relação às efetuadas com DOP. As Figs. 6 e 7 ajudam a apontar as diferenças de influência da estrutura do plastificante sobre a degradação do PVC. O aumento da concentração de DOP gera uma antecipação mais acentuada do início da elevação da velocidade de perda de massa.

Conclusões

Os dados de DSC mostraram que as equações de Fox e Couchmann não são adequadas para descrever sistemas PVC/plastificante. Esses sistemas dependem menos do calor específico e mais da temperatura na qual ocorre a transição vítrea. Algumas transições detectadas sugerem a existência de uma única fase amorfa distribuída homogeneamente pelas amostras.

A presença de solvente residual deve promover uma ligeira elevação no grau de liberdade das moléculas, deslocando assim as transições para temperaturas ligeiramente inferiores. Por outro lado, a presença do DIDP proporciona uma diminuição na temperatura de transição mais eficiente quando comparado ao DOP. A influência da estrutura dos plastificantes também é notada no processo de termodecomposição. Os sistemas PVC/DIDP mostraram-se termicamente mais estáveis com relação aos sistemas PVC/DOP. DIDP e DOP interferem de modo distinto no processo de termo decomposição do PVC.

Referências Bibliográficas

1. Pochan, J.M.; Beatty, C.L.; Pochan, D.F. - *Polymer*, 20, 879-886 (1979).
2. Chee, K.K.; - *European Polymer Journal*; 21(1), 29 -31 (1989).
3. Couchmann, P.R.; - *Polym. Eng. Sci.*, 24, 135 (1985).
4. Huang, H-H.; Yorkgitis, E.M.; Wilkes, G.L. - *J. Macromol. Sci.-Phys.*, B32(2),163- 181 (1993).
5. Boo, H.K.; Shaw, M.T. - *Polymer Preprints*, 32, 445-446 (1987)
6. Bair, H.E.; Warren, P.C. J. - *Macromol. Sci.- Phys.*, B20, 381-402 (1981).
7. Beirnes, K.J.; C.M. Burns, - *J. Appl. Polym. Sci.*, 31, 2561-2567 (1981).
8. Cowie, J.L. G. - *Polymer*, 28, 2262-2266 (1987).
9. Pita, V.J.R.R. - "Estudo do comportamento das misturas de PVC/policlo-ropreno e PVC/plastificantes por análise termomecânica", Rio de Janeiro, IMA/UFRJ, 1993, 201p. (Mestrado).

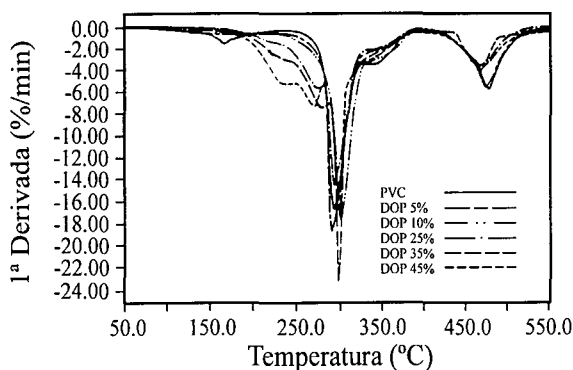


Figura 6. Derivadas de curvas termogravimétricas de sistemas PVC/DOP.

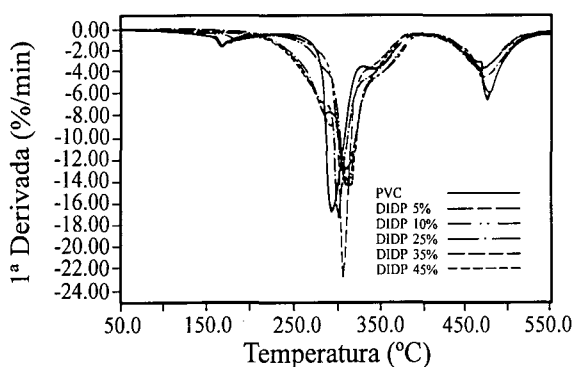


Figura 7. Derivadas de curvas termogravimétricas de sistemas PVC/DIDP.

10. Bair, H.E. - "Thermal Analysis of Additives in Polymers" in "Thermal Characterization of Polymeric Materials", E.A. Turi (ed.), Academic Press, New York (1981).
11. Roberts, G.E.; White, E.F.T. - "Relaxation Processes in Amorphous Polymers" in "The Physics of Glassy Polymers", R.N. Haward (ed.), Applied Sci. Publ., London, Chapter 3 (1973).
12. Thaumaturgo, C. - "Avaliação da compatibilidade e miscibilidade de sistemas poli(cloreto de vinila)/copolímero etileno-acetato de vinila.", Rio de Janeiro, IMA/UFRJ, 331p.,1993 (Doutorado).
13. Fox, T.G. - Bull. Amer. Phys. Soc., 1, 123 (1956).
14. Couchmann, P.R. - Macromolecules, 11(6), 1156 (1978).
15. Gonçalves, J.F. - Plástico Moderno, 199, 22 - 27 (1990).
16. Storey, R.F.; Mauritz, K.A.; Cox, B.D. - Macromol., 22(1), 284-294 (1984)
17. Manson, J.A.; Iobst, S.A.; Acosta, R.J. - Macromol. Sci-Phy, B9(2), 301-320 (1974)
18. Wypich, J. - "Polyvinyl Chloride Degradation" in "Polymer Science Library 3", A.D. Jenkins (ed.), North Holland Publ. Co., Amsterdam, 104-110 (1985).
19. Decker, C.; Balandier, M. - "Recycle of degraded poly(vinylchloride) by photochlorination", Preprint, 24 (2), 444, (1983).
20. Jaroszynska, D.; Kleps, T.; Gdowsk-totak, D. - "Investigation of thermal degradation of polymers containing chloride by thermogravimetry". J. Therm. Anal., 19, 69-78 (1980).
21. Ivan, B.; Kelen, T.; Tudos, F. - Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1989, 29, 59-72 (1989).