

INFLUENCIA DOS PLASTIFICANTES DE ORIGEM VEGETAL EM POLICLORETO DE VINILA (PVC)

HOCIKO, Caroline de Cassia; RODOLFO JR, Antonio

carol_hociko@yahoo.com.br

Centro de Pós Graduação Oswaldo Cruz

Resumo: O poli(cloreto de vinila), PVC, é um polímero conhecido principalmente por sua versatilidade, possui diversas aplicações tais como o segmento de: calçados, fios e cabos, perfis para construção civil, embalagens, mangueiras, tubos e conexões. Para a produção de compostos de PVC são adicionados aditivos junto à resina de PVC, agregando características especiais ao composto dependendo de sua aplicação. O plastificante pode ser incorporado à resina de modo a gerar compostos flexíveis, aumentando assim sua flexibilidade, processabilidade e capacidade de alongamento. Este estudo apresenta a análise comparativa de formulações flexíveis de PVC, utilizando plastificantes de origem renovável (óleo vegetal) e plastificantes primários, DEHP (Di 2-etil hexil ftalato) conhecido como DOP (dioctil ftalato e DINP(diisononil ftalato).

Palavras chave: Plastificantes, origem vegetal, policloreto de vinila.

Abstract: Poly (vinyl chloride), PVC, a polymer is mainly known for his versatility, has several applications such as branch: shoes, wires and cables, profiles for construction, packaging, hoses, tubes and connections. For the production of PVC compounds are added additives with the PVC resin, adding special characteristics to the compound depending upon its application. The plasticizer may be incorporated into the resin in order to generate compounds flexible, thereby increasing its flexibility, processability, and elongation. This study presents a comparative analysis of flexible PVC formulations using plasticisers from renewable sources (vegetable oil) and primary plasticizers, DEHP (Di-2 ethyl hexyl phthalate) known as DOP (dioctyl phthalate), DINP (diisononyl phthalate).

Keywords: Plasticizers, vegetal source, Polyvinyl chloride.

1 INTRODUÇÃO

O uso de plastificantes permite ao fabricante de compostos vinílicos balancear as múltiplas características exigidas do seu composto. Originalmente, plastificantes foram usados para transformar resinas rígidas de policloreto de vinila (PVC) em produtos flexíveis, reduzindo sua dureza. O PVC possui forte atração eletrostática entre suas cadeias poliméricas, pois suas

moléculas possuem fortes ligações eletronegativas nos átomos de cloro e ligações positivas nos átomos de hidrogênio, ligadas no mesmo átomo de carbono, este mecanismo é conhecido como ligação secundária ou de *van der Waals* do tipo dipolo-dipolo.

Segundo estudo comentado por Rodolfo (2006), os plastificantes posicionam-se entre as cadeias de PVC, aumentando a distancia entre as mesmas, o aumento da distancia intermolecular atenua a força de atração entre as cadeias, flexibilizando o polímero, ou seja, a presença do plastificante promove a “quebra” das ligações dipolo-dipolo, criando novos dipolos entre o PVC e o plastificante.

A figura 1 proposta por Leuchs apud Titow mostra a estrutura química de um ftalato entre as cadeias de PVC, na qual as cargas eletrostáticas são minimizadas pela presença do aditivo.

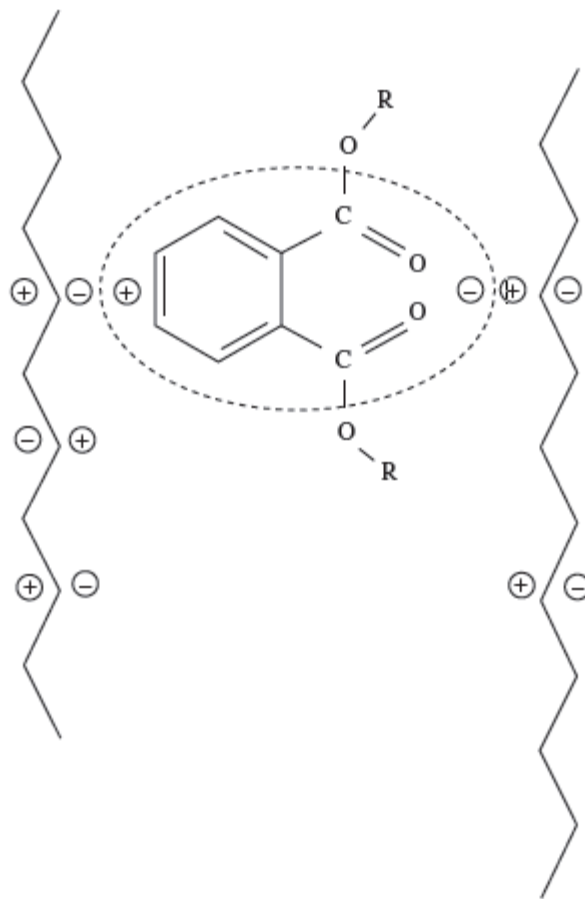


Figura 1 Representação química de um ftalato, sofrendo desbalanceamento eletrostático devido a eletronegatividade da cadeia do PVC. Fonte:Madaleno(2009)

A escolha do plastificante é um fator importante para a formulação. Ao selecionar o produto adequado, o formulador considera as qualidades significativas do plastificante, tais como compatibilidade, permanência, eficiência e, naturalmente, economia. A compatibilidade depende principalmente da configuração das moléculas, incluindo a polaridade e o tamanho das mesmas. A permanência depende da volatilidade e da suscetibilidade à extração. A eficiência é uma função do poder de solvatação do plastificante.

Essas qualidades do plastificante influem especificamente sobre o comportamento do composto vinílico no produto acabado. Duas outras qualidades, no entanto, afetam diretamente o processamento do composto: as suas características de solvatação e o seu efeito sobre a estabilidade ao calor.

Quando um produto pode ser usado como único ou mais importante componente plastificante, sem perigo de exsudação, ele geralmente é considerado como um plastificante primário. Materiais que poderiam exsudar quando usados dessa maneira, normalmente são considerados como plastificantes secundários.

De acordo com esta definição, a diferença entre plastificantes primários e secundários consiste na sua compatibilidade com a resina. Há, porém, diferenças de compatibilidade também dentro de cada série de plastificantes, como, por exemplo, os ftalatos ou os fosfatos. Compatibilidade parece ser uma função da atração relativa existente entre resina e plastificante à temperatura ambiente.

Os ftalatos, considerados plastificantes primários, são os plastificantes de maior uso na indústria de PVC, uma vez que apresentam uma excelente compatibilidade com o polímero e conferem boas propriedades.

A figura 2 representa a estrutura geral dos ftalatos, a maioria dos ftalatos, apresentam em média 8 átomos de carbono em cada molécula do radical (R).

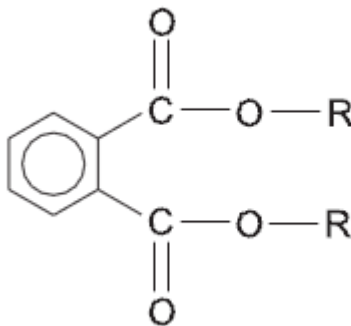


Figura 2 Representação da estrutura geral dos ftalatos. Fonte: Rodolfo (2006)

Porém como comentado por Madaleno (2009), alguns ftalatos apresentam restrição de uso para algumas aplicações, já que estudos em roedores demonstraram potencial carcinogênico e mutagênico nestes. Para o IARC (*International Agency for Research on Cancer*), órgão científico ligado à OMS (Organização Mundial da Saúde), o Ftalato de dioctila (DOP) ou di(2-etilhexil) ftalato (DEHP) é, desde 2000, classificado como uma “substância que não pode ser considerada como causadora do câncer nos seres humanos”. Mesmo assim é crescente a restrição do uso desta substância como plastificante para polímeros e elastômeros no mundo todo.

Desta forma o uso de plastificantes alternativos aos ftalatos tem sido um tema cada vez mais discutido, trazendo ao mercado maiores desenvolvimentos voltados a este tema. Sendo assim a presença de plastificantes de origem vegetal tem atraído atenções para realização de estudos, por este motivo o estudo aqui apresentado mostra algumas comparações para possíveis aplicações destes plastificantes alternativos.

2 EXPERIMENTAL

Os materiais neste trabalho estão descritos a seguir:

- 1) Poli (cloreto de vinila) com valor K 65.
- 2) Dioctil ftalato, DOP, com massa molar de 390 g.mol^{-1} .
- 3) Diisononil ftalato, DINP, massa molar de 418 g.mol^{-1} .
- 4) Drapex 6.8, óleo de soja epoxidado com massa molar de 944 g.mol^{-1} .
- 5) Oleo de origem vegetal (OOV)– Epóxi-éster metílico de ácidos graxos naturais com massa molar de 327 g.mol^{-1} .
- 6) Estabilizante térmico à base de sais metálicos de estearatos de cálcio e zinco.
- 7) Lubrificante sendo este o ácido esteárico.

As composições foram preparadas utilizando as quantidades dos componentes indicadas na Tabela 1, mostradas abaixo.

2.1 Preparação das misturas

A resina de PVC e os aditivos foram misturados nas proporções descritas na tabela 1 manualmente com auxílio de bastão e becker de vidro.

Tabela 1 Formulações preparadas em PCR (partes por cem de resina).

Material	1	2	3	4
Resina SP 1000	100,0	100,0	100,0	100,0
DOP	60	0	0	0
DINP	0	60	0	0
Drapex 6.8	0	0	60	0
OOV	0	0	0	60
Estabilizante térmico Ca/Zn	1,5	1,5	1,5	1,5
Lubrificante	0,1	0,1	0,1	0,1

Para elaboração dos corpos de prova, a resina de PVC e os aditivos foram misturados manualmente com o auxílio de Becker e bastão de vidro nas proporções descritas na Tabela 1, foram calandradas, em calandras Mecanoplast Mod.C400-3, logo após prensados, utilizando moldes para cada tipo de corpo de prova, em prensa hidráulica Mecanoplast PRL 40.

2.2 Ensaios

Dureza

As propriedades de dureza foram determinadas segundo ASTM D-2240 utilizando equipamento de dureza Bareiss GmbH tipo BS61 Shore A. Para determinação desta propriedade foram preparados corpos de provas quadrados de 70 mm largura por 70 mm de comprimento e 6 mm de espessura. Foram realizadas 5 medições para cada formulação.

Ensaios de tração

As propriedades mecânicas determinadas, foram resistência a tração e alongamento na ruptura, utilizando o equipamento de ensaio EMIC Linha DL com célula de carga 50 kN, velocidade de ensaio de 200 mm/min e distancia entre garras de 20 mm com o auxílio de um extensômetro mecânico. Foram utilizados 5 corpos de prova para cada formulação ensaiada.

Perda de Massa

As propriedades de perda de massa foram obtidas a partir de corpos de prova de 35 mm de largura por 34 mm de comprimento e 6 mm de espessura, expostos em estufa a 60°C.

Índice de fluidez

As propriedades de fluidez foram determinadas segundo ASTM D 1238 utilizando o equipamento CEAST com matriz de 25,4 mm, temperatura de 175°C e carga aplicada de 20 kg.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Dureza

No teste de dureza pode-se verificar a influencia do plastificante, com inclusão e aumento deste aditivo deve-se obter menor valor de dureza, devido ao aumento do espaçamento molecular.

A Figura 3 apresenta os resultados de dureza das diferentes formulações preparadas com os diferentes plastificantes. A formulação com OOV apresenta valor de dureza abaixo da formulação com DOP, DINP e Óleo de soja epoxidado, evidenciando assim seu maior poder de plastificação.

A eficiência do plastificante está relacionada com o seu poder de solvatação, pois quanto maior o poder de solvatação, maior a capacidade de flexibilização do PVC. Sabe-se que a flexibilidade do PVC é dada através da quantidade de plastificante incorporado a formulação, sendo assim quanto maior o poder de solvatação ou eficiência do plastificante, menor a quantidade a ser utilizada.

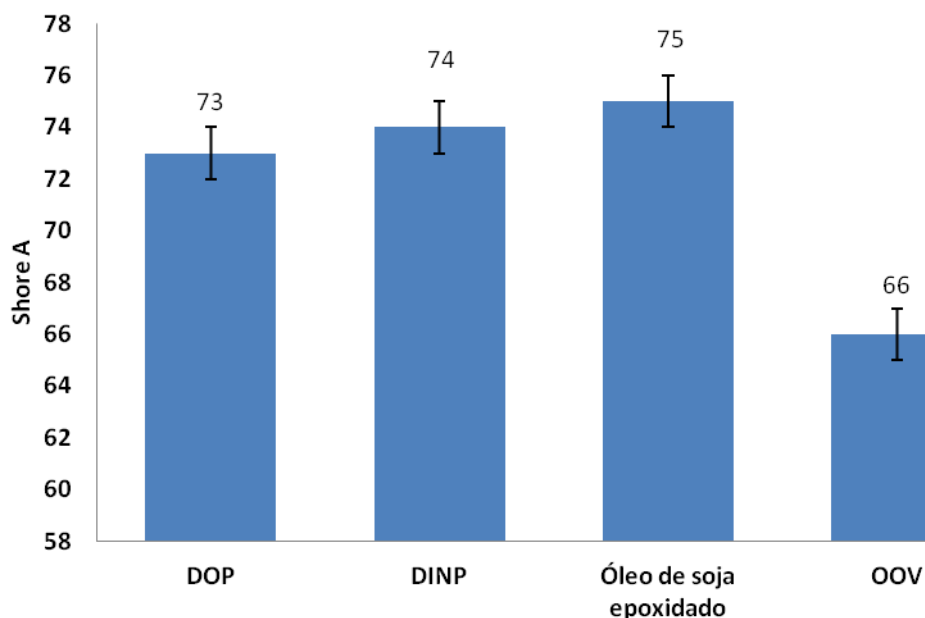


Figura 3 Dureza Shore A para as formulações de PVC para diferentes plastificantes.

3.2 Ensaio de tração

Quando se adiciona plastificante ao PVC, mesmo que pequena quantidade, é comum observar o aumento na elongação e uma diminuição na resistência tensil.

A Figura 4 e 5 ilustra valores médios das propriedades de resistência a tração e alongamento na ruptura das diferentes formulações.

Pode-se observar pela Figura 4, que os valores de resistência a tração com os diferentes plastificantes mostram que o OOV apresentou menor valor quando comparado com o DOP, DINP e Óleo de soja epoxidado, isso devido a influência de seu menor valor de dureza Shore A como mostra a Figura 1.

Na figura 5, os resultados dos ensaios de alongamento na ruptura, mostram que o plastificante OOV apresentou maior valor da propriedade, quando comparado aos plastificantes DOP, DINP e Óleo de soja epoxidado. Evidenciando assim que o plastificante OOV apresenta maior eficiência na plastificação. Possivelmente este plastificante possui maior interação entre a matriz polimérica e o plastificante, e promove um aumento da distancia entre as cargas eletrostáticas presentes nas moléculas do PVC.

Os resultados das propriedades resistência a tração e alongamento na ruptura mostram que existe uma relação direta com a dureza do plastificante, sendo assim podemos observar que o plastificante OOV que apresentou diferença significativa nos valores de resistência a tração e alongamento na ruptura quando comparado aos outros plastificantes, este possui uma dureza significativamente menor.

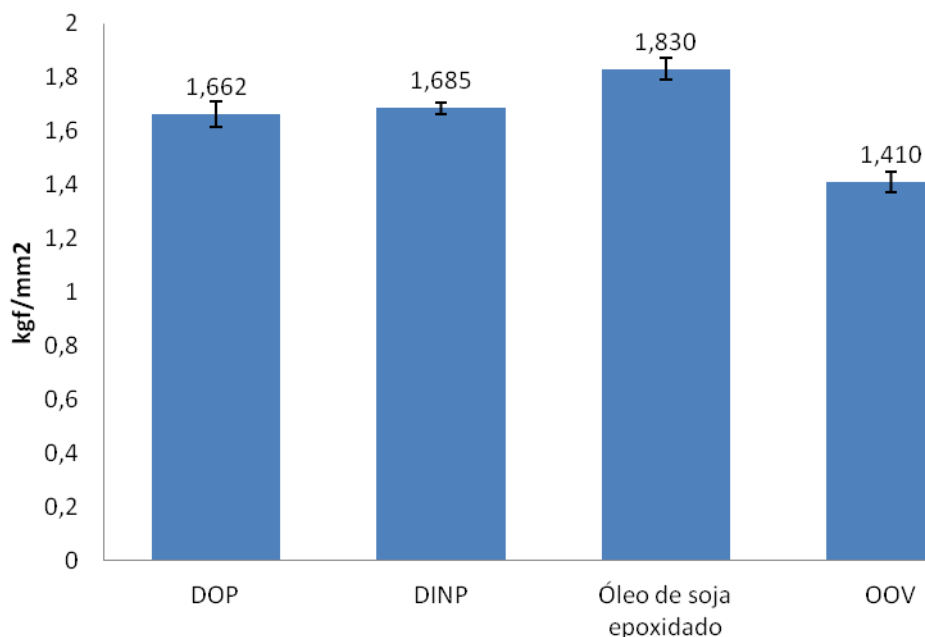


Figura 4 Valores do ensaio de resistência à tração, em diferentes plastificantes.

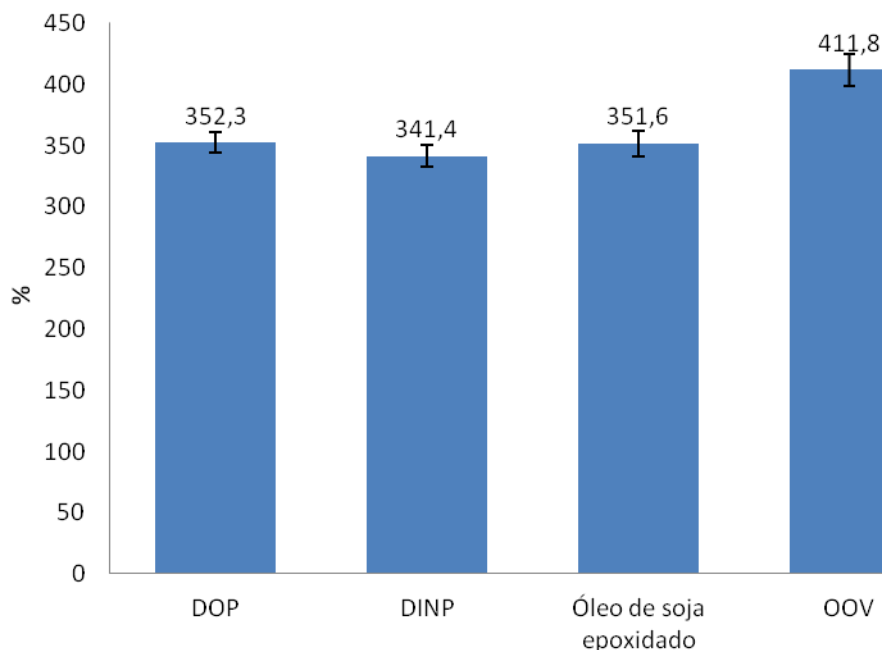


Figura 5 Valores do ensaio de alongamento na ruptura, em diferentes plastificantes.

3.3 Perda de massa

A Figura 6 ilustra valores de perda de massa. Pode-se observar que o OOV apresenta maiores valores de perda de massa quando comparado aos plastificantes DOP, DINP e Óleo de soja epoxidado. Isso possivelmente pode ter ocorrido devido ao seu menor peso molecular e baixa compatibilidade do plastificante com a cadeia polimérica.

Segundo Rabello (2000) o peso molecular do plastificante deve ser alto o suficiente para que não seja vaporizado durante o processamento. Pois pode acarretar grandes perdas e diminuições das suas propriedades, agregadas ao composto, uma vez que o processamento ocorre em temperaturas relativamente altas. Quando ocorre a exsudação ou migração do plastificante para superfície, isso pode trazer trincas e perdas de propriedades mecânicas, uma vez que esta peça estará mais rígida e frágil com a retirada deste aditivo.

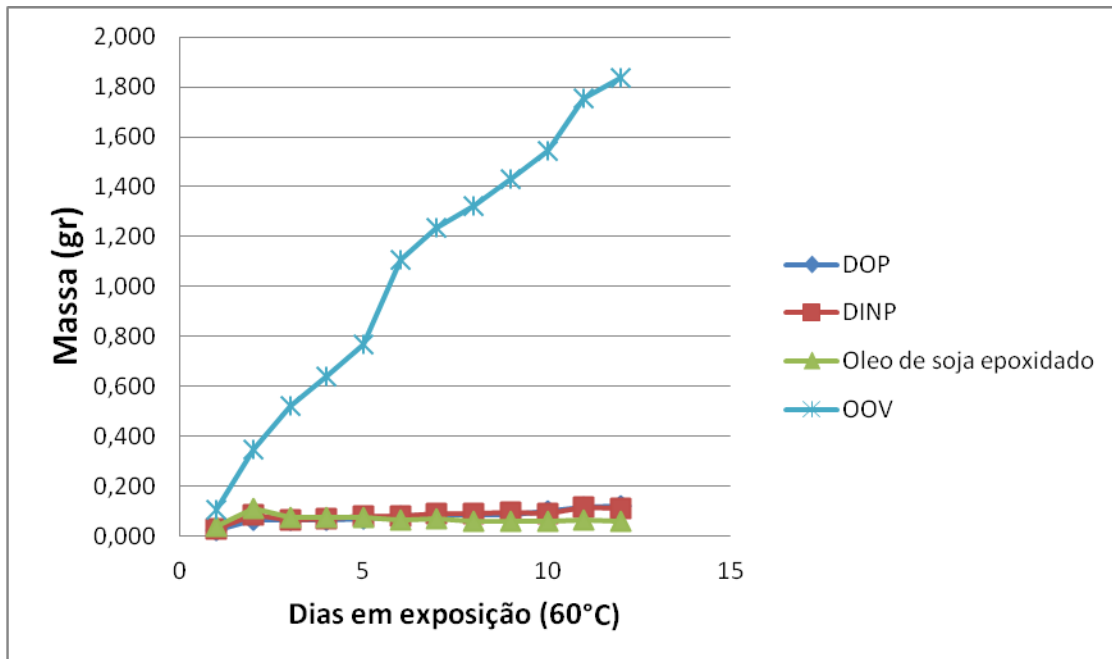


Figura 6 Perda de massa de 12 dias de exposição em estufa

3.4 Índice de fluidez

O índice de fluidez (MFI) é a medida da taxa de fluxo de um determinado polímero através de um orifício de dimensões especificadas, sob condições pré estipuladas de carga, temperatura e diâmetro da matriz. O peso do polímero extrudado em 10 minutos de experimento é o índice de fluidez do polímero. Este procedimento está descrito pela norma ASTM D 1238.

Portanto através do MFI, pode-se obter informações sobre a viscosidade da massa polimérica sob a tensão de cisalhamento utilizada.

A presença de plastificante aumenta o volume livre e a mobilidade molecular do polímero, facilitando o processo de escoamento no estado fundido.

Na figura 7 podemos observar que o OOV possui maior valor de MFI quando comparado ao DOP, DINP e óleo de soja epoxidado, o que apresentou menor valor, isso possivelmente devido ao peso molecular de cada plastificante, quanto maior o peso molecular do plastificante, possivelmente maior será a viscosidade do polímero e maior a será a dificuldade de escoamento do mesmo.

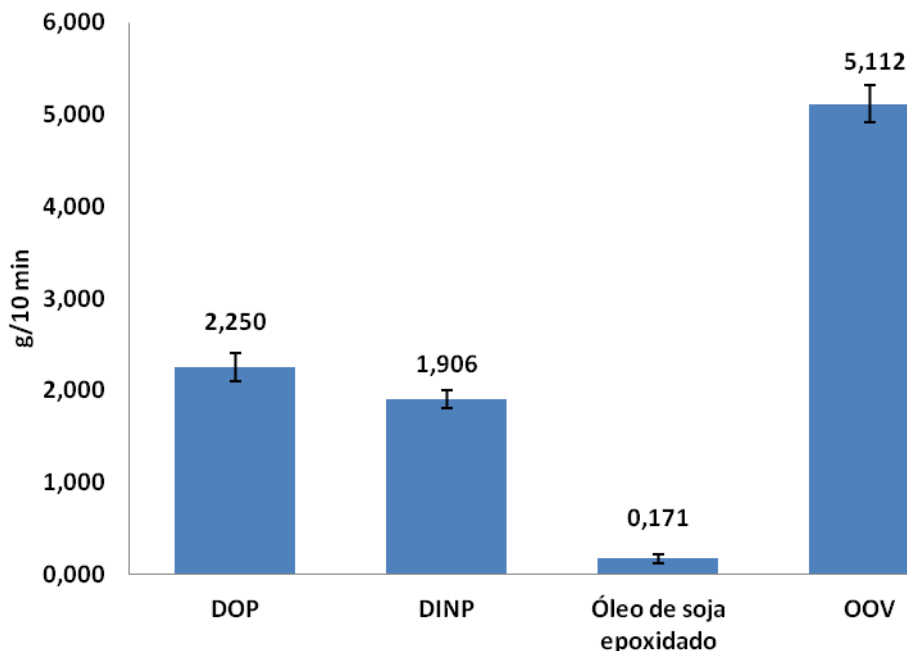


Figura 7 Valores de MFI encontrados com diferentes plastificantes.

4 CONCLUSÃO

Comparando os plastificantes tradicionais ao OOV, o mesmo apresentou resultados similares de resistência a tração e alongamento na ruptura. Porém o plastificante apresentou-se mais eficiente na plastificação das formulações de PVC, uma vez que observou-se resultados inferiores de dureza Shore A, quando comparado ao DOP, DINP e Óleo de soja epoxidado. Contudo o OOV apresentou alta volatilidade quando realizado teste de perda de massa comparado aos plastificantes DOP, DINP e Óleo de soja epoxidado, isso possivelmente pode ter ocorrido devido a sua baixa compatibilidade com o polímero e alta volatilidade, que pode ser evidenciada quando as formulações são expostas nas condições deste ensaio. Com relação ao índice de fluidez, os resultados mostram que o OOV possui maior valor de MFI, quando comparado aos plastificantes estudados, devido as diferenças de peso molecular de cada formulação apresentada.

É possível o uso de plastificantes de origem vegetal em substituição aos plastificantes tradicionais, como ftalatos, em formulações de PVC. Porém deve-se levar em consideração a aplicação que o mesmo será empregado, principalmente onde a perda de massa por temperatura é importante para o produto final. Porém, trata-se de um estudo preliminar, servindo aqui de base para outros, e que merece aprofundamento para melhor compreensão da possibilidade de substituição dos plastificantes a base de ftalatos.

5 BIBLIOGRAFIA

- CANEVAROLLO Jr., S.V., Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e Engenheiros.3.ed. São Paulo: Artliber, 2002.
- MADALENO, E; Rosa D.S., Estudo do uso de plastificantes de fontes renovável em composições de PVC. Polímeros: Ciências e tecnologia.São Paulo,v.19, n.4,p.263-270,2009.

RABELLO, M. S. Aditivação de Polímeros. São Paulo: Artliber Editora, 2000.

RODOLFO Jr., A.; Nunes, L. R. & Ormanji, W. - "Tecnologia do PVC". 2 ed. Pró Editores Associados, São Paulo (2006).

ZAIONCZ, S. - **Estudo do efeito da plastificação interna do PVC quimicamente modificado**.2004. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.2004.

Agradecimentos

Agradeço a Deus por ter sempre me iluminado, me dando forças para seguir em frente. Aos meus queridos familiares, aos queridos professores que encontrei durante toda a minha vida, e que me ensinaram a amar o conhecimento, à Faculdades Oswaldo Cruz. Aos colegas tão queridos, que entre um intervalo e outro também puderam me ensinar e ajudar.