

ESTUDO DA RESISTÊNCIA AO ENVELHECIMENTO DO POLI(CLORETO DE VINILO) RÍGIDO COM DIÓXIDO DE TITÂNIO

José Reinas Santos André

Instituto Politécnico da Guarda, Escola Superior de Tecnologia e Gestão, UDI–Unidade de Investigação para o Desenvolvimento do Interior, 6300–559 Guarda, Portugal. Correo electrónico: jandre@ipg.pt

Enviado: Abril 2015; Aceptado: Septiembre 2015

RESUMO

As formulações do poli(cloreto de vinilo (PVC) utilizadas na indústria são bastante variáveis dependendo da experiência adquirida por cada unidade produtiva. Contudo, sobre a influência dos aditivos nas propriedades do composto vinílico a literatura disponível é escassa e em alguns casos contraditória. No presente trabalho estudou-se a influência do teor dióxido de titânio, antes e após envelhecimento artificial, nas propriedades do PVC rígido. Para o efeito, na caracterização mecânica deste polímero foram realizados ensaios de tracção, de impacto e de microdureza. Quanto à caracterização estrutural, morfológica e química recorreu-se à cromatografia de permeação por gel, microscopia electrónica de varrimento e espectroscopia de infravermelho. O pigmento de dióxido de titânio, presente nas formulações do PVC rígido em estudo, para além de conferir uma coloração branca ao plástico, contribui significativamente para o aumento da resistência do polímero à degradação por radiação ultravioleta.

Palavras-chave: dióxido de titânio, envelhecimento, poli(cloreto de vinilo), PVC.

ABSTRACT

The formulations of poly(vinyl chloride) (PVC) used in industry are quite variable depending on the experience acquired by each production unit. However, the influence of additives on the properties of the compound vinyl available in literature is scarce and sometimes contradictory. In this work the influence of the amount of titanium dioxide before and after artificial aging on the properties of rigid PVC is studied. As such, the mechanical characterization of this polymer's tensile, impact and micro hardness tests were carried out. As for the structural, morphological and chemical characterization, gel permeation chromatography, scanning electron microscopy and infrared spectroscopy was used. The titanium dioxide, present in the formulations of the rigid PVC studied, apart from giving a white color to plastic, contributes significantly to increased polymer resistance to degradation by ultraviolet radiation.

Keywords: titanium dioxide, aging, poly(vinyl chloride), PVC.

INTRODUÇÃO

Apesar da instabilidade da resina de PVC e da sua dificuldade de processamento, presentemente, é o segundo termoplástico mais consumido em todo o mundo, com um consumo superior a 36 milhões de toneladas no ano de 2008, sendo a capacidade mundial de produção de resinas de PVC estimada em cerca de 43 milhões toneladas por ano [1].

O PVC pode considerar-se como um dos plásticos mais versáteis. Em face da necessária introdução de aditivos na resina, o PVC pode ter as suas características alteradas dentro de uma ampla gama de propriedades, em função da aplicação final, que vão desde o rígido ao maleável. Esta gama de variação de propriedades possibilita que o PVC seja utilizado em aplicações tão diversas desde tubos e perfis rígidos, para uso na construção civil, a brinquedos e laminados flexíveis para acondicionamento de sangue e plasma (o PVC é atóxico e inerte).

Os plásticos contêm para além da matriz molecular, impurezas e aditivos. Os aditivos são substâncias que se adicionam aos polímeros com o objectivo de se obterem determinadas

propriedades, tanto durante a transformação, como no produto final.

Walker [2] que estudou amostras de PVC contendo TiO_2 variando entre 0,5 e 2,0 p.c.r. previamente expostas durante 24 meses e *Rocha* [3] que estudou amostras de PVC previamente envelhecidas durante 52 meses concluem que o envelhecimento não provoca alterações no módulo de elasticidade e na tensão de rotura. No entanto, para vários autores [3–5] o alongamento à rotura diminui com o envelhecimento. Trabalho mais recente de *Rodolfo e Mei* [6] permite concluir que a incorporação da argila numa matriz polimérica de PVC promove o aumento do módulo, devido ao efeito de reforço, e da diminuição da tensão de rotura e alongamento na rotura, sinónimo de fragilização do sistema compósito dada a presença de inclusões na resina, o que corrobora os resultados de *Yoshiga et al.* [7], se bem que com uma carga diferente.

Ferguson [8] analisou o efeito do envelhecimento (24 meses de exposição nos Estados Unidos da América) na resistência ao impacto de PVC rígido contendo teores variáveis de dióxido de titânio (0 a 20 p.c.r.). Como conclusão dos resultados obtidos poder-se-á dizer que a resistência ao impacto diminui com o envelhecimento, sendo este decréscimo menos acentuado para as amostras de maiores teores de TiO_2 .

Idênticas conclusões podem ser tiradas da análise dos resultados obtidos para a mesma propriedade mecânica por *Ferguson et al.* [9]. Estes autores utilizaram amostras de PVC que foram expostas na Flórida com dois tipos de pigmento de dióxido de titânio diferentes (um deles foi utilizado com o objetivo de maximizar a retenção do brilho e minimizar a libertação de um pó branco, fenómeno conhecido por “*chalking*”, enquanto que o outro foi usado para minimizar a alteração da cor) com teores a variarem entre 0 e 20 p.c.r..

É objetivo deste trabalho contribuir para o esclarecimento e compreensão do efeito do pigmento (dióxido de titânio) nas propriedades mecânicas antes e após envelhecimento artificial de uma formulação de PVC rígido. Assim, procurar-se-á determinar a influência do teor de TiO_2 na morfologia, nas ligações químicas, na alteração da distribuição de massas moleculares e essencialmente no seu efeito nas propriedades de uso antes e após envelhecimento artificial do material.

Em trabalho futuro pretende-se averiguar o efeito, para além do dióxido de titânio, de uma carga de carbonato de cálcio no comportamento do poli(cloreto de vinilo) antes e após envelhecimento artificial.

MATERIAIS E MÉTODOS

Resina. A resina fornecida pela empresa CIRES (*Companhia Industrial de Resinas Sintéticas, S.A.*), com a designação *Vicir S-1000*, foi a utilizada como base para as diversas composições de PVC estudadas. Os resultados experimentais, obtidos no âmbito deste trabalho por GPC (*Gel Permeation Chromatography*), foram para a massa molecular média numérica da

resina, $\overline{M}_n = 67.900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e para a massa molecular média ponderada massicamente, $\overline{M}_w = 162.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

A avaliação da granulometria da resina, realizada no âmbito deste trabalho, permite estabelecer que a dimensão da maior parte dos grânulos está compreendida entre 0,125 e 0,250 mm, apresentando como valor máximo 0,297 mm.

Esta distribuição de granulometrias de resina conduz a uma porosidade significativa o que permite uma boa absorção de aditivos.

Caracterização do dióxido de titânio. Os materiais plásticos sem aditivos específicos ou são incolores ou têm tonalidades entre o branco e o castanho escuro. No entanto, pela adição de pequenas quantidades de partículas sólidas finamente divididas, designadas por corantes e pigmentos eles podem adquirir uma coloração variável função do pigmento selecionado.

Um dos pigmentos mais utilizados para obtenção de cor branca é o dióxido de titânio [10], vulgarmente designado por titânia. Este pigmento para além de conferir uma coloração branca ao plástico, contribui significativamente para o aumento da resistência do polímero à degradação por radiação ultravioleta. O dióxido de titânio é também utilizado nas formulações de protetores solares, atuando na proteção da pele contra radiação UVB [11].

Contrariamente à maior parte dos outros pigmentos utilizados para colorir os plásticos que são opacos por absorção da luz visível, o dióxido de titânio é opaco por reflexão da luz incidente. Se o PVC contiver pigmento em teor suficiente, toda a radiação que atinge a superfície, excepto pequenas quantidades absorvidas pela resina e carga, será refletida para o exterior e o PVC será branco e opaco. A dispersão é acompanhada por refração e difração da radiação. A titânia ao possuir elevado índice de refração (IR) não permite que a radiação atinja profundidades significativas.

Em contrapartida, a titânia é um material fotoreativo que pode atuar como catalisador de reações de oxidação que ocorrem por exposição a ambientes agressivos. Assim, este material cerâmico, normalmente quando utilizado como pigmento, é revestido por alumina ou sílica [12], que são materiais inertes. Neste trabalho o pigmento utilizado foi titânia previamente revestida por uma densa camada de sílica, com a finalidade de maximizar quer a retenção da cor quer a resistência ao “*chalking*”, a sua designação comercial é R 960.

Se bem que a formulação “comercial” do PVC normalmente possua teores de pigmento não superiores a 3% (ponderal) numa base de 100 (p.c.r.) de resina, há fabricantes que utilizam valores significativamente mais elevados, podendo atingir os 15%.

Neste estudo procurou-se analisar em detalhe a influência de teores crescentes de pigmento nas propriedades físicas, químicas e mecânicas do PVC.

Na Tabela 1 estão sumarizadas as diversas formulações estudadas e as designações adotadas

neste trabalho.

Tabela 1. Designações das composições em que é variável o teor de pigmento.

Designação	% de constituintes		
	Resina	Aditivos	Pigmento
CB	100	5	–
T1	100	5	1,5
T2	100	5	3,0
T3	100	5	4,5
T4	100	5	6,0
T5	100	5	7,5
T6	100	5	9,0

As principais características do pigmento utilizado encontram-se sumarizadas na Tabela 2.

Tabela 2. Principais características do pigmento R 960 (valores de catálogo).

Massa específica (g/cm ³)	3,9
Tamanho médio das partículas (µm)	0,21
Teor mínimo de voláteis	0,5
pH	7,8 – 10,0
Teor mínimo de TiO ₂ (%)	89

Métodos experimentais. No contexto deste trabalho foram utilizadas várias técnicas de caracterização, a saber: análise de granulometria, microscopia electrónica de varrimento – SEM – (microscópio marca *Jeolt*–T330 com voltagens de 0–30 kV e resolução de 80 Å), espectroscopia de infravermelho (espectrómetro do tipo *Perkin–Elmer*–683), cromatografia de permeação de gel – GPC–(espectrómetro do tipo *Perkin–Elmer*, série 10), ensaios de tracção (máquina de ensaios universal marca *Instron* 1341 na determinação do módulo de elasticidade (E) e da tensão de cedência (σ_{ced}) e máquina *Tensometer Hounsfield* tipo W na determinação do alongamento à rotura (ϵ_r) e da tensão de rotura (σ_{rot}), ensaios de tenacidade (pêndulo *Charpy* de marca *Ceast* 6548/000), ensaio de dureza por indentação (microdurómetro *Shimadzu* Modelo M).

Equipamento laboratorial utilizado para induzir a degradação artificial no PVC. A técnica de envelhecimento artificial é utilizada para tornar possível simular de uma forma acelerada o envelhecimento natural dos polímeros. Com efeito, os estudos de envelhecimento natural são morosos e incompatíveis com a premência da necessidade de resultados. Todavia, é sempre difícil avaliar a correspondência em tempo de um ensaio natural com um artificial [13, 14].

Normalmente os ensaios de envelhecimento artificial são efectuados em câmaras adequadas que possuem lâmpadas de xénon, uma vez que a radiação emitida por estas lâmpadas é a que mais se aproxima do espectro da radiação solar. Normalmente estas lâmpadas possuem um sistema de

arrefecimento ar/água.

As amostras são colocadas no interior da câmara de envelhecimento de modo a serem irradiadas uniformemente.

O equipamento usado para envelhecer as amostras de PVC tinha as seguintes características: lâmpada de xénon, temperatura de corpo negro 50°C, irradiância – 0,55 w/m², períodos de chuva de duas em duas horas (18 minutos de chuva, seguidos de 102 minutos sem chuva) e ciclo dia/noite – 18 horas de luz e 6 horas de escuro.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise das propriedades mecânicas. O dióxido de titânio é introduzido no PVC não só como pigmento mas também como agente de reforço. Assim, o TiO₂ funciona tanto como a espécie que absorve a luz ultravioleta, limitando a sua penetração no polímero, como um agente que melhora algumas propriedades mecânicas (nomeadamente a resistência ao impacto).

Apesar da sua importância na formulação do poli(cloreto de vinilo) não plasticizado para aplicações no exterior, reduzida informação tem sido publicada do modo como o dióxido de titânio influencia nas propriedades mecânicas do PVC não plasticizado.

É objetivo deste subcapítulo apresentar um estudo sistemático, realizado para uma mesma formulação, mas em que o teor de pigmento é variável, sobre o efeito e interação do pigmento com o polímero.

Módulo de elasticidade e tensão de cedência. Na Figura 1 apresenta-se a evolução do módulo de elasticidade em função do teor de pigmento. A principal ilação que pode ser retirada da análise desta figura é que o módulo de *Young* apresenta um valor sensivelmente constante para todas as composições com pigmento. No entanto, este valor é superior ao módulo para a composição de base, CB (sem nenhum teor de pigmento), em cerca de 7,5%.

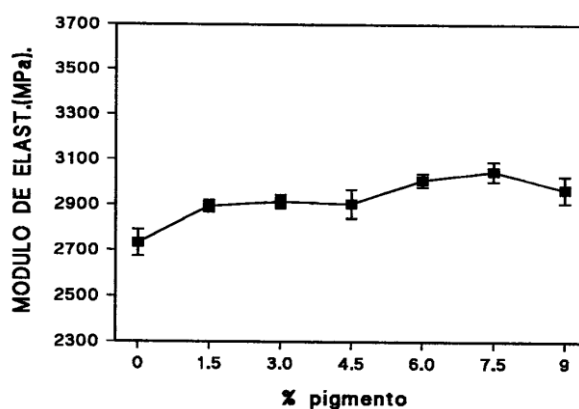


Figura 1. Módulo de elasticidade em função do teor de pigmento.

Na Figura 2 encontra-se representada a variação da tensão de cedência em função do teor de pigmento, a partir da composição base (CB) adotada neste trabalho. Numa primeira análise

verifica-se uma dispersão muito baixa para os provetes das várias composições. Por outro lado, é observável que o teor de pigmento não influencia significativamente a tensão de cedência, sendo os valores desta propriedade para as composições com pigmento inferiores aos da composição de base.

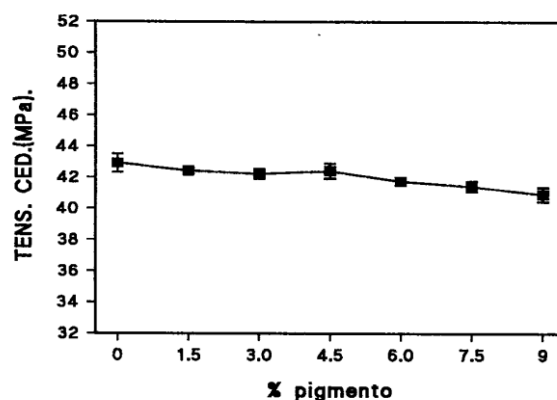


Figura 2. Tensão de cedência em função do teor de pigmento.

Tensão de rotura e alongamento à rotura. A Figura 3 exibe a evolução da tensão de rotura em função do teor de pigmento. Da sua análise é observável um ligeiro aumento da tensão de rotura com o aumento do teor de pigmento para as composições pobres em pigmento, enquanto que para as composições mais ricas a tensão de rotura se mantém constante. No entanto, é de referir que se verifica para todas as composições com pigmento valores na tensão de rotura inferiores aos da composição de base, CB, tal como os investigadores *Fethi et al.* [15] obtiveram em estudos de PVC rígido com óxido de magnésio e dióxido de titânio.

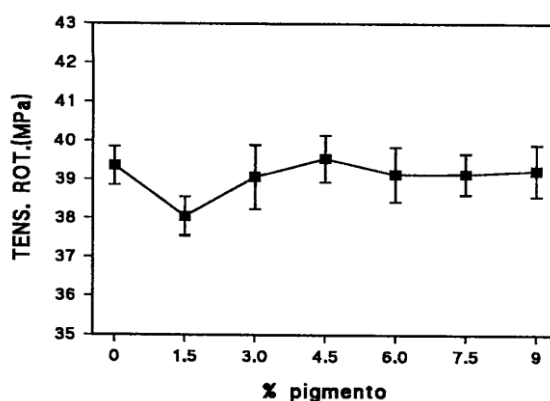


Figura 3. Tensão de rotura em função do teor de pigmento.

A Figura 4 exibe a variação do alongamento à rotura em função do teor de pigmento.

Da observação da Figura 4, pese embora a elevada dispersão dos resultados, podemos constatar que a introdução de pigmento conduz sempre a uma diminuição do alongamento à rotura em relação à composição de base, CB, tal como constatado por outros autores [15]. Ou seja, a um decréscimo inicial do alongamento há uma tendência para um aumento até à composição T2 (próximo da composição base) seguido de um decréscimo para composições superiores a T2, talvez

devido a um início de aglomeração do pigmento. Este comportamento irregular poderá ser atribuído à presença de defeitos quando se adiciona o pigmento.

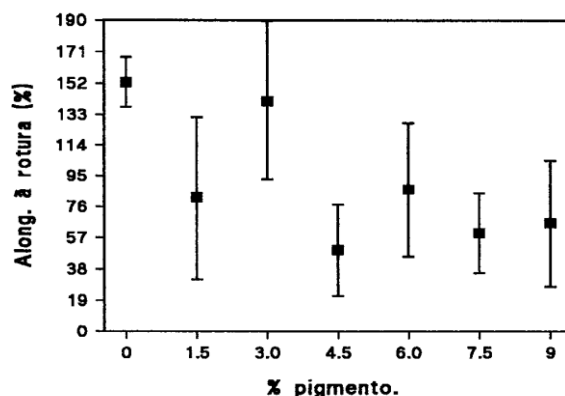


Figura 4. Alongamento à rotura em função do teor de pigmento.

Tenacidade e microdureza. A evolução da capacidade de absorção de energia de impacto em função do teor de pigmento foi obtida através da realização de Ensaio de Impacto *Charpy*. A Figura 5 mostra a variação da tenacidade para as composições base (CB, sem pigmento) e com pigmento. Da sua análise é observável que a introdução de 1,5 e 3,0 p.c.r. de TiO_2 conduz a um aumento da tenacidade em relação à composição de base, enquanto que todas as restantes composições têm valores da mesma ordem de grandeza da composição sem pigmento.

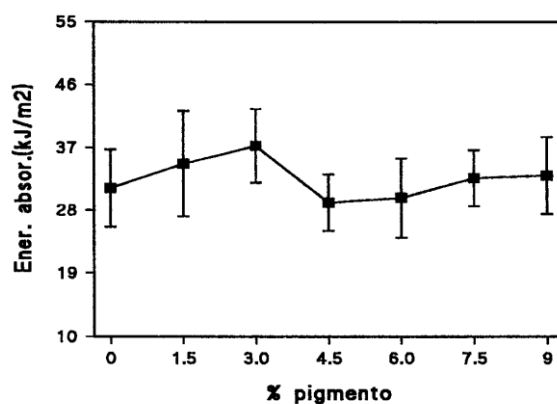


Figura 5. Tenacidade em função do teor de pigmento.

Na Figura 6 encontra-se representada a variação da microdureza em função do teor de pigmento. Da sua análise conclui-se que a presença de TiO_2 provoca sempre um aumento na microdureza do composto em relação à composição de base, embora este aumento não seja linear.

Da análise detalhada dos resultados de impacto e microdureza verifica-se que há uma estreita concordância. Há um acréscimo de energia absorvida para teores em pigmento até T2 seguido de um decréscimo para T3 e manutenção até T6.

Este acréscimo inicial da resistência ao impacto deve ser devido à não adesão do polímero ao pigmento. Com efeito, não havendo adesão entre resina e aditivo, o aditivo tende a sair da superfície de fratura e a aumentar a superfície de deformação plástica e maximizar a área da superfície total de

fratura. Este comportamento está de acordo com o detetado por *Ferguson* [8] e *Hulme* [9].

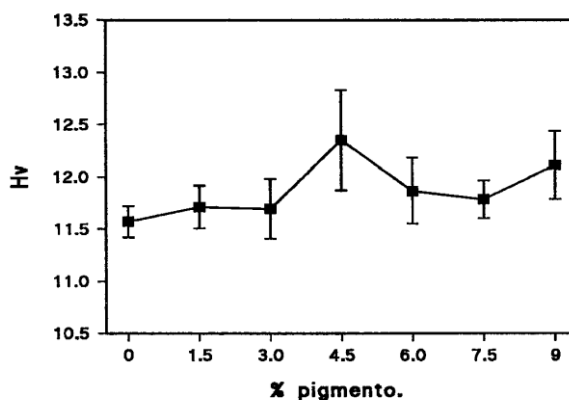


Figura 6. Microdureza em função do teor de pigmento.

Caracterização do PVC em função do envelhecimento. O PVC objeto de estudo foi envelhecido artificialmente por intermédio de uma lâmpada de xénon durante 45 dias.

Avaliação da profundidade de degradação e análise da superfície envelhecida. Com o objetivo de determinar a profundidade do envelhecimento da camada degradada do polímero foi utilizado o microscópio electrónico de varrimento (SEM).

Comparou-se o aspeto de amostras fraturadas, após terem sido imersas em azoto líquido, antes do envelhecimento e após envelhecimento artificial de 45 dias.

As Figuras 7a e 7b representam, respectivamente, as fotomicrografias da composição base antes e após envelhecimento artificial de 45 dias.

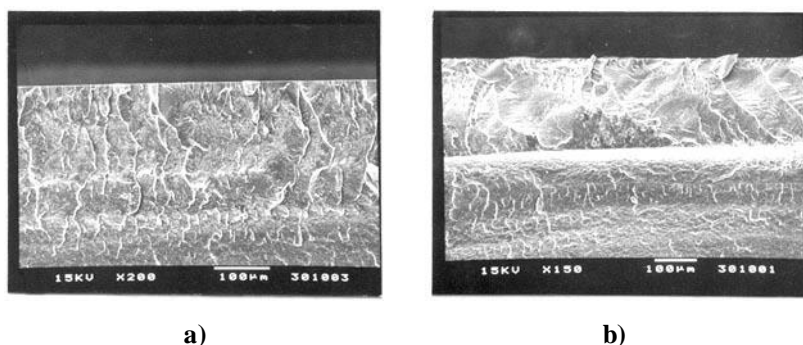


Figura 7. Fotomicrografias (SEM) de amostras de PVC (CB) a) antes e b) após envelhecimento artificial de 45 dias.

Como se pode observar a morfologia da superfície de fractura é diferente num e noutro caso. Assim, enquanto na amostra não envelhecida não se distingue qualquer zona com aspecto diverso, há homogeneidade, no caso da amostra envelhecida são distintas três zonas, uma em que a fractura é do tipo frágil, seguida de uma zona de transição e uma terceira em que o aspecto morfológico é semelhante ao da amostra não envelhecida. Foi considerada como camada degradada a primeira zona.

O estudo da distribuição do pigmento no interior do PVC foi realizado utilizando a técnica

SEM. Na Figura 8 encontra-se representado o aspeto da secção transversal do PVC correspondente à composição T1. A sua observação permite concluir que para baixos teores de pigmento não há aglomeração de pós de TiO_2 . Todavia, à medida que o teor de pigmento aumenta para valores superiores a T3 (4,5 p.c.r.) começam a surgir aglomerados [16].

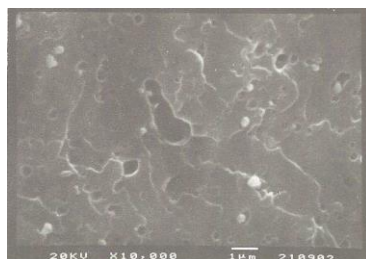


Figura 8. Fotomicrografia SEM da secção transversal da amostra de composição T1.

Pese embora não se apresentarem neste trabalho as fotomicrografias para todas as composições com pigmento, nas amostras envelhecidas artificialmente com 45 dias somente para a composição T1 (1,5 p.c.r.) é observável o aparecimento das várias camadas com aspeto distinto, sendo a profundidade da camada degradada da ordem de $60\ \mu\text{m}$ (Figura 9) [16].

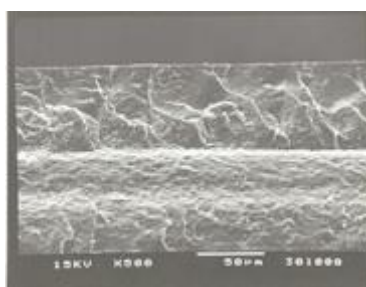


Figura 9. Fotomicrografia (SEM) da amostra de composição T1 envelhecida artificialmente com 45 dias.

Relativamente à análise da superfície antes e após envelhecimento foi efectuado um estudo detalhado recorrendo à microscopia de varrimento. Nas Figuras 10 a) e b) apresentam-se as fotomicrografias obtidas por SEM da superfície, respectivamente, não exposta e exposta da composição CB.

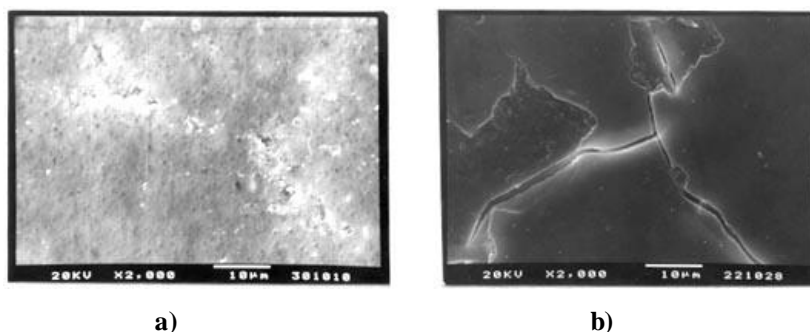


Figura 10. Fotomicrografias (SEM) da superfície: a) não exposta e b) exposta da composição CB.

Para a composição CB observam-se alguns pequenos defeitos ou microporosidades na

superfície provocadas aquando do processamento. Na superfície já exposta e considerando a mesma composição, verifica-se o aparecimento de placas fissuradas. Contudo, existe a possibilidade de estas placas terem sido fissuradas pela acção da energia do feixe incidente durante a observação. No entanto, este tipo de superfície fissurada não foi observável em qualquer outra composição estudada.

Ligações químicas. A radiação ultravioleta do espectro solar pode ser absorvida por uma variedade de espécies moleculares, ocorrendo a formação de radicais livres. Estes rapidamente reagem com o oxigénio do ar para iniciar uma reacção de oxidação em cadeia [17] conduzindo à formação de grupos carbonilo ($C = O$).

Da comparação dos espectros I.V. antes e após envelhecimento artificial verifica-se relativamente à composição base a existência após envelhecimento de um pico bem definido na gama de 1.620 cm^{-1} , correspondendo à ocorrência de grupos do tipo $C = C$. Além disso, há alargamento significativo do pico correspondente à ligação do tipo $C = O$ e à possível ocorrência de um pico a cerca de 1.800 cm^{-1} , se bem que o alargamento do pico anterior torne difícil a sua definição. Este pico à falta de outra referência na literatura deverá ser devido à presença de HCl (1.785 cm^{-1}).

As formulações T1 a T6 apresentam quando envelhecidas artificialmente uma melhor definição do pico 1.620 cm^{-1} ($C = C$) do que ocorre nas amostras não envelhecidas, o que é sintomático dum efeito de degradação. Com o envelhecimento o aquecimento facilita a degradação térmica ao prejudicar a estabilidade das ligações $C-Cl$, resultando na saída de ácido clorídrico da cadeia, formando-se como consequência as duplas ligações $C = C$ [18–20].

Uma análise quantitativa da evolução dos picos de absorção correspondentes ao grupo carbonilo (Figura 11) permite verificar que a evolução com o teor de pigmento é semelhante, antes e após envelhecimento artificial, mas que a presença deste grupo é menos significativa nas amostras não envelhecidas.

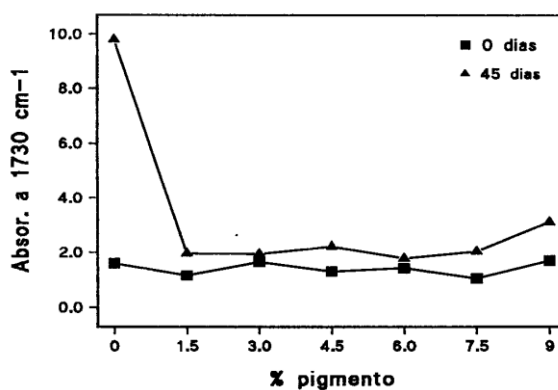


Figura 11. Variação do teor relativo do grupo carbonilo das composições em que varia o teor de pigmento (T1 a T6) para as faces, não exposta (0 dias) e exposta (45 dias).

Segundo *Gardette et al.* [21] não ocorrem alterações significativas nos espectros de I.V. quando se adiciona TiO_2 (a variar entre 2 e 16%) a uma composição base de PVC. Este resultado está no essencial em consonância com os resultados obtidos. Com efeito, da análise dos espectros de I.V. pode concluir-se que o pigmento não contribui para uma variação significativa do grupo carbonilo ($\text{C} = \text{O}$) em relação à composição base. A literatura não é unânime sobre a não influência do teor de TiO_2 no grupo $\text{C} = \text{O}$, em particular quando os teores de pigmento são de 10 p.c.r. *Skowronski et al.* [22] demonstram que a presença de 10 p.c.r. de pigmento implica uma redução de 25% do grupo $\text{C} = \text{O}$.

A análise dos resultados relativos à espectroscopia de I.V. permite concluir que o envelhecimento provoca sempre um aumento do teor do grupo $\text{C} = \text{O}$ para todas as composições estudadas em relação às amostras não envelhecidas. No entanto, a introdução de pigmento induz um aumento muito menos significativo do grupo $\text{C} = \text{O}$, do que no caso da composição base. Comparando os resultados obtidos com os da literatura, neste caso referentes a uma composição com 10 p.c.r. de TiO_2 exposta durante 125 dias à radiação ultravioleta no exterior [5], verifica-se que estes autores também observaram para a composição com pigmento um decréscimo do teor do grupo carbonilo em relação à composição base.

Contudo, no que concerne ao grupo OOH/OH verificou-se, à semelhança de outros estudos efetuados sobre composições com diferentes teores de TiO_2 [5], que a introdução de dióxido de titânio conduz a uma diminuição deste grupo em relação à composição CB.

Distribuição de massas moleculares. Em virtude de num polímero as cadeias moleculares apresentarem diferentes graus de polimerização, surge uma distribuição de massas moleculares. A exposição dos polímeros à radiação ultravioleta conduz à quebra e/ou reticulação das cadeias moleculares. Assim, apresentam-se na Tabela 3, os resultados obtidos para a massa molecular média numérica, \overline{M}_n , a massa molecular média ponderada massicamente, \overline{M}_w e do índice de heterogeneidade para as diversas composições em estudo antes e após envelhecimento.

Da comparação dos valores de massa molecular média numérica, \overline{M}_n , e massa molecular média ponderada massicamente, \overline{M}_w , antes e após o envelhecimento artificial, é notória a diminuição das duas massas moleculares com o envelhecimento (ver Tabela 3). De salientar, no entanto, devido aos efeitos de degradação, que a diminuição das massas moleculares é menos acentuada para as composições mais ricas em TiO_2 . Para as composições T4 a T6 aparece um desdobramento da distribuição de massas moleculares bem definido apresentando uma distribuição em que o valor médio é inferior ao valor médio da composição base. Este comportamento poderá ser interpretado pela ocorrência de reticulações nas cadeias do polímero, devido à aglomeração do pigmento tornar menos eficaz a proteção ao envelhecimento.

Tabela 3. Valores da massa molecular média numérica, \overline{M}_n e da massa molecular média ponderada massicamente, \overline{M}_w , para as composições CB e T1 a T6 antes de após envelhecimento artificial.

Composição	\overline{M}_n	\overline{M}_w	<i>I</i>	\overline{M}_n	\overline{M}_w	<i>I</i>
	Antes de envelhecimento			Após envelhecimento		
CB	64.604	166.850	2,58	40.500	89.230	2,20
T1	67.900	160.280	2,36	25.407	59.387	2,34
T2	59.533	126.210	2,12	33.218	79.698	2,40
T3	60.204	126.428	2,10	48.945	80.832	1,65
T4	61.750	138.320	2,24	48.347	145.100	3,00
T5	65.923	147.668	2,24	44.279	99.263	2,24
T6	69.513	158.590	2,28	53.867	143.780	2,67

Análise das propriedades mecânicas. Na Figura 12 apresenta-se a evolução do módulo de elasticidade em função do tempo de envelhecimento para a amostra T1. Nas amostras T1, T2 e T6 o módulo de *Young* aumenta ligeiramente com o tempo de envelhecimento, enquanto que nas composições T4 e T5 aquele diminui e para a composição T3 se mantém aproximadamente constante [16]. Da sua análise constata-se que, após 45 dias de envelhecimento, o módulo de elasticidade para todas as composições com pigmento não é alterado significativamente, resultado similar ao apresentado por diversos autores [2, 3].

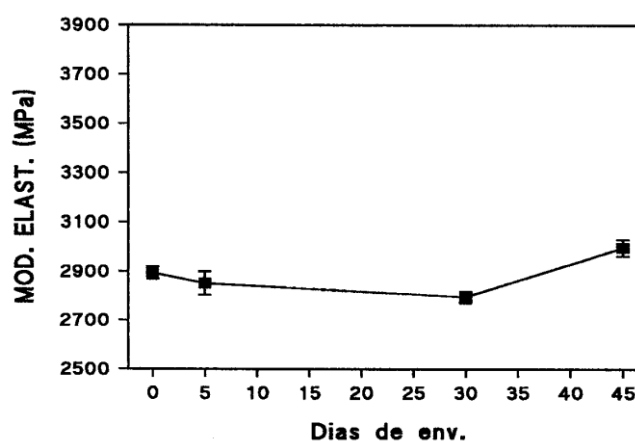


Figura 12. Evolução do módulo de elasticidade em função do tempo de envelhecimento para a composição T1.

Quanto à tensão de cedência verifica-se para as composições T1 (ver Figura 13), T2, T3 e T4 um aumento progressivo desta propriedade mecânica com o envelhecimento. Todavia, para as composições T5 e T6 se observa uma diminuição na tensão de cedência quando se passa de 30 dias para 45 de envelhecimento artificial.

Rocha [3] e Lambla *et al.* [4] concluíram que a tensão de cedência não sofre alterações

significativas com o envelhecimento.

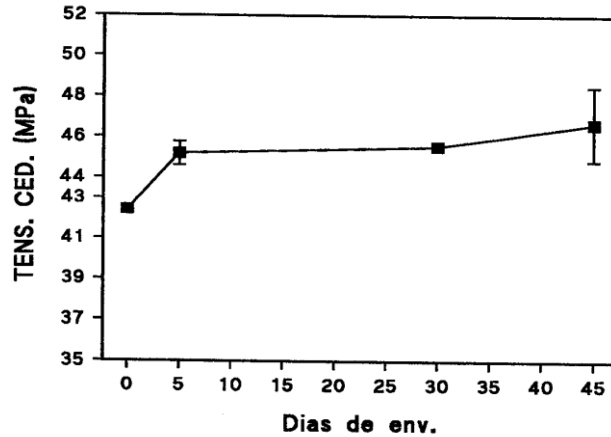


Figura 13. Evolução da tensão de cedência em função do tempo de envelhecimento para a composição T1.

A tensão de rotura (σ_{rot}) de composições com pigmento após envelhecimento de 45 dias apresenta sempre, qualquer que seja o seu teor, uma redução no seu valor. Apresenta-se na Figura 14 a evolução da σ_{rot} em função do envelhecimento para a composição T1.

Estudos efetuados por *Skowronski et al.* [22], utilizando composições com 4 e 10 p.c.r. de TiO_2 , previamente sujeitas a radiação ultravioleta durante 2 meses, permitem concluir que a resistência à tração e o alongamento à rotura diminuem com o tempo de exposição, em consonância com os resultados apresentados nas Figuras 14 e 15. Outros autores [2, 3] indicam que o envelhecimento conduz a um aumento da tensão de rotura, se bem que outros são de opinião contrária [4]. Donde se poderia concluir que a tensão de rotura não parece ser uma propriedade capaz de traduzir o efeito do aumento do teor de aditivo, nem sequer o efeito do envelhecimento artificial.

De salientar que se observou um decréscimo da σ_{rot} quando foram efetuados ensaios sobre amostras envelhecidas naturalmente a partir de 2 anos.

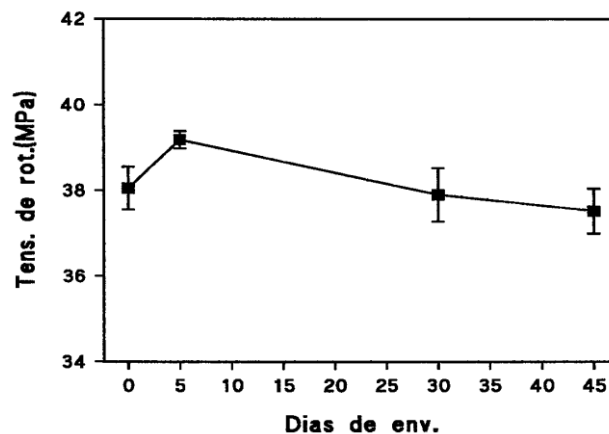


Figura 14. Evolução da tensão de rotura em função do tempo de envelhecimento para a composição T1.

A Figura 15 exhibe a evolução do alongamento à rotura com o tempo de envelhecimento para a composição T1. De salientar a forte dispersão dos resultados para o alongamento nos tempos iniciais do envelhecimento. No entanto, é notória a diminuição do alongamento à rotura com o tempo de exposição para todas as composições estudadas, tal como os resultados obtidos por Skowronski *et al.* [22] e Kantima *et al.* [23]. Tal é sintomático de fragilização, possivelmente devida à perda de elementos voláteis do PVC [24], bem como a reações de foto-degradação. Além disso, o alongamento à rotura para o máximo tempo de exposição efetuado é sensivelmente o mesmo independentemente da composição.

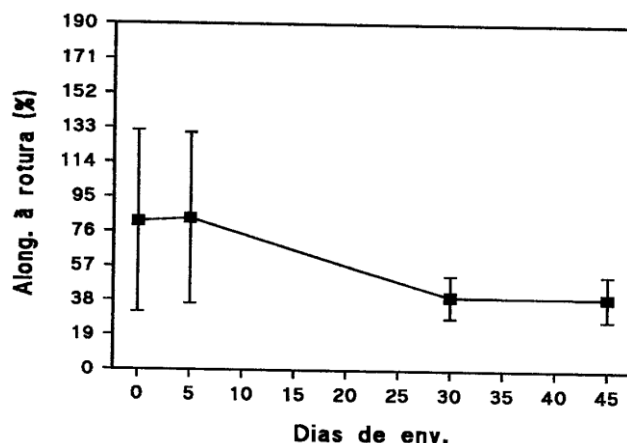


Figura 15. Evolução do alongamento à rotura em função do tempo de envelhecimento para a composição T1.

É de referir que ensaios de envelhecimento natural, resultantes de diferentes ambientes (meio urbano, rural e industrializado), ao fim de 2 anos apresentam valores de alongamento semelhantes aos encontrados no envelhecimento artificial de 45 dias. De notar que embora exista uma correlação no que diz respeito ao alongamento entre amostras envelhecidas natural e artificialmente, tal não ocorre com a tensão de rotura.

A Figura 16 exhibe a evolução da microdureza (HV) com o tempo de envelhecimento para a composição T1. A análise da evolução desta propriedade permite por em evidência a ocorrência de degradação em todas as composições, tal como é expresso pelo aumento desta propriedade em relação aos valores obtidos para amostras não envelhecidas.

A análise da espessura da camada degradada em amostras com pigmento apenas permite detetar uma camada deteriorada para a composição T1, de cerca de 60 μm , como já anteriormente referido. No entanto, da análise da evolução da microdureza em amostras envelhecidas com teores crescentes de pigmento, conclui-se que todas as amostras apresentam uma certa degradação, se bem que o valor do acréscimo da microdureza mais significativo se verifique para T1. O aumento da microdureza diminui com o aumento do teor de pigmento. O acréscimo da microdureza verificado nas formulações com pigmento é inferior ao obtido em amostras carregadas com a carga de

carbonato de cálcio [25].

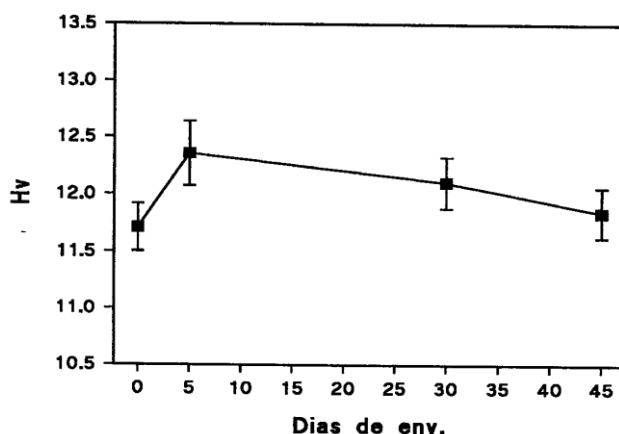


Figura 16. Evolução da microdureza (HV) em função do tempo de envelhecimento para a composição T1.

CONCLUSÕES

No que concerne à influência do pigmento nas ligações químicas para amostras não envelhecidas verifica-se, da análise dos espectros de I.V., que a introdução de TiO_2 não induz alterações significativas nos espectros em relação a CB.

Os resultados dos ensaios de tração quando é variado o teor de pigmento (1,5 a 9 p.c.r.) não revelam alterações significativas, no entanto para teores de carga de CaCO_3 a variar entre 0 a 30 p.c.r. verifica-se um incremento do módulo de elasticidade com o aumento do teor do carbonato de cálcio devido ao efeito de reforço deste [25]. A tensão de cedência não varia de modo relevante com o aumento do teor de TiO_2 . Os resultados da tensão de rotura mostram que há um aumento ligeiro até T3, mantendo-se praticamente constante para teores mais elevados daquele aditivo. No alongamento à rotura constata-se uma elevada dispersão nos resultados, verificando-se, todavia, uma tendência para um decréscimo do alongamento para todas as composições com TiO_2 em relação a CB. Os resultados de ensaios *Charpy* mostram que a introdução de pigmento conduz inicialmente a um aumento da tenacidade. Para T2 decresce ligeiramente, tendendo para valores semelhantes a CB.

O teor do grupo $\text{C}=\text{O}$, bem como das duplas ligações $\text{C}=\text{C}$ aumentou com o envelhecimento. No entanto, é de referir que o acréscimo do grupo carbonilo com o envelhecimento é tanto menor quanto maior é o teor do dióxido de titânio. Em consequência pode-se inferir que o pigmento desempenha um papel protector em relação à degradação.

A diminuição das massas moleculares, \overline{M}_n e \overline{M}_w , com o envelhecimento revela a ocorrência de cisões das cadeias moleculares, provavelmente acompanhadas de algumas reticulações.

A microdureza é um ensaio de excelência para avaliação da camada degradada de polímeros, apresentando maior sensibilidade do efeito de deterioração superficial que os restantes ensaios mecânicos.

Referências bibliográficas

- [1] Chemical Market Associates “2008 World Vinyls Analysis”, Chemical Market Associates, Inc., Houston 2008
- [2] Walker RP “The Effects of UV Aging on PVC Pipes”, Proceedings of the International Conference on Underground Plastic Pipe, New Orleans, LA, March 30– April 1, 436–448, (1981)
- [3] Adélia CPFR “Durabilidade dos Plásticos de base Poli(cloreto de vinilo)”, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa 1980
- [4] Lambla M, Shreiber HP “Relations Entre les Caracteristiques Physico–chimiques des Charges et les Proprietes Mecaniques des Polymeres (PVC) Plastifies et Charges”, *Europ. Polym. J.*, **16**, 211 (1980)
- [5] Rabek JF, Ranby B “The Role of Commercial Pigments in the Photo–degradation of Poly(vinyl chloride) (PVC)”, *Polym. Degrad. and Stabil.*, **8**, 37 (1984)
- [6] Rodolfo Jr A, Mei LHI “Nanocompósitos de PVC com Argila Organicamente Modificada: Efeitos do Processamento e do Método de Incorporação da Argila”, *Polím.: Ciênc. e Tec.*, **19**(1), 1 (2009)
- [7] Yoshiga A, Toffoli SM, Wiebeck H “Estudo do Composto PVC Reciclado/CaCO₃ em Pastas Vinílicas”, *Polím.: Ciênc. e Tec.*, **14**(3), 134 (2004)
- [8] Ferguson, W. J., *Kunststoffe*, 73, p. 36–37, (1983)
- [9] Ferguson WJ, Hulme BE “Titanium dioxide as a colourant and stabiliser for unplasticised PVC”, *Plast. and Rubb. Inst.*, 17.1 (1983)
- [10] Rodolfo Junior A, Nunes LR, Ormanji W “Tecnologia do PVC”, 2ª ed., ProEditores Associados, São Paulo, 2006
- [11] Nasu A, Otsubo YJ, *Colloid Interface Sci.*, **310**, 617 (2007)
- [12] Oliveira AHP, Moura JAS, Oliveira HP “Preparação e Caracterização de Microfibras de Poli(Álcool Vinílico)/Dióxido de Titânio”, *Polím.*, **23**(2), 196 (2013)
- [13] André JRS “Fluência de Polímeros – Fenomenologia e Modelação Dinâmica Molecular”, dissertação de Doutorado, Aveiro, Portugal, Universidade de Aveiro, 2004
- [14] André JRS, Cruz Pinto JJC “Modeling nonlinear stress relaxation of polymers”, *Polym. Eng. and Sci.*, **54**, 404 (2014)
- [15] Fethi K, Cem T “A study on usability of magnesium oxide with titanium dioxide in PVC door and window profiles”, *J. Mat. Processing Techn.*, **159**, 40 (2005)
- [16] André JRS “Influência da Carga e do Pigmento na Resistência ao Envelhecimento do PVC Rígido”, Tese de Mestrado, Braga, Portugal, Universidade do Minho, 1992
- [17] Carey FA “Organic Chemistry”, 8ª ed., Mc–Graw–Hill International Edition, New York, 2010
- [18] Prestes SMD, Mancini SD, Rodolfo Junior A, Cruz NC, Rangel EC, Keiroglo RC “Tubos de PVC pós–consumo reciclados mecanicamente: influência da granulometria na reciclagem e em propriedades finais”, en Anais 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2009
- [19] De Paoli MA “Degradação e estabilização de polímeros”, 2ª ed., Chemkeys, 2008
- [20] Grisa AMC, Kauling AP, Zeni M “Avaliação da degradação do poli(cloreto de vinila) (PVC) no meio ambiente” en Anais 9º Congresso Brasileiro de Polímeros 2007
- [21] Gardette J–L, Lemaire J, “Photo–oxidation of poly(vinyl chloride): Part 3—Influence of photo–catalytic pigments”, *Polym. Degrad. and Stabil.*, **33**, 77 (1991)
- [22] Skowronski T, Rabek J, Ranby B “The role of commercial pigments in the photo–degradation of poly(vinyl chloride) (PVC)”, *Polym. Degrad. and Stabil.*, **8**(1), 37 (1984)
- [23] Kantima C, Narongrit S “Stabilizations of Molecular Structures and Mechanical Properties of PVC and Wood/PVC Composites by Tinuvin and TiO₂ Stabilizers”, *Polym. Eng. and Sci.*, **51**(7), 1354 (2011)
- [24] Jakubowicz I, Yarahmadi N, Gevert T “Effects of accelerated and natural ageing on plasticized polyvinyl chloride (PVC)”, *Polym. Degrad. and Stabil.*, **66**, 415 (1999)
- [25] André JRS “Estudo do Sistema Compósito Poli(cloreto de vinilo) Rígido/Carbonato de Cálcio”, *Rev. Egitan. Sci.*, **7**, 121 (2010)