

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE DIFERENTES PLASTIFICANTES EM COMPOSIÇÕES DE POLI(CLORETO DE VINILA)

Guilherme B. S. Silva*, Ana M. C. Grisa, Diego Piazza, Andréa T. Erstling, Mara Zeni

Laboratório de Pesquisa de Química dos Materiais, Centro de Ciências Exatas e Tecnologias, Universidade de Caxias do Sul (UCS), Brazil. Correo electrónico: guilhermebombom@gmail.com.br

Recibido: Julio 2017; Aceptado: Noviembre 2017

RESUMEN

La gran facilidad de adición del poli(cloruro de vinilo) (PVC), lo convierte en una de las principales materias primas en la confección de calzados inyectados. La restricción al uso de plastificantes ftálicos, afecta los índices de exportación de calzados, haciendo crucial la sustitución de estos plastificantes por otros que presenten las mismas propiedades térmicas, químicas y mecánicas, sin presentar "fogging". Este trabajo evalúa las propiedades físico-químicas y morfológicas de los plastificantes dioctil ftalato (DOP), dioctil adipato (DOA), triacetina (TRI) y *Viernol* (VIER) en composiciones de PVC. La morfología característica observada en la microscopía electrónica de barrido (MEV) evidenció la plastificación de las muestras. Exceptuando la muestra estándar (PVC/DOP), las demás muestras no presentaron grupos ftálicos en los análisis de FTIR. La muestra de PVC/VIER presenta mayor dureza, menor grado de exudación y menor degradación térmica en los análisis de TGA. La muestra de PVC/DOA ES La que tiene un mayor índice de fluidez.

Palabras clave: DOP, exudación, plastificante, PVC

ABSTRACT

A grande facilidade de aditivaco do poli(cloreto de vinila) (PVC), torna-o uma das principais matérias-primas na confeco de calçados injetados. A restrio ao uso de plastificantes ftálicos, afeta os índices de exportaco de calçados, tornando crucial a substituio destes plastificantes por outros que apresentem as mesmas propriedades térmicas, químicas e mecnicas, sem apresentar "fogging". Este trabalho avalia as propriedades físico-químicas e morfológicas dos plastificantes dioctil ftalato (DOP), dioctil adipato (DOA), triacetina (TRI) e *Viernol* (VIER) em composies de PVC. A morfologia característica observada na microscopia eletrnica de varredura (MEV) evidenciou a plastificaco das amostras. Excetuando-se a amostra padrão (PVC/DOP), as demais amostras não apresentaram grupos ftálicos nas análises de FTIR. A amostra PVC/VIER apresentou maior dureza, menor taxa de exsudao e menor degradao térmica nas análises de TGA. A amostra PVC/DOA apresentou o maior índice de fluidez.

Palavras-chave: DOP, exsudao, plastificante, PVC.

INTRODUO

O poli(cloreto de vinila) (PVC) é o segundo termoplástico mais produzido no mundo [1], isto porque é um termoplástico de grande versatilidade, que interagindo com diferentes aditivos, pode ser injetado, extrusado, calandrado ou espalmado, além de apresentar-se rígido ou flexível [2].

O *Brasil* é o terceiro maior produtor mundial de calçados e o quinto maior exportador e consumidor do produto, sendo que de toda a produo de calçados em 2010, 54,5% foram calçados plásticos [3].

Os plastificantes são largamente usados em composies de PVC a fim de obter um calçado macio e flexível [4]. Plastificantes ftálicos são uma importante classe de compostos não voláteis de baixo peso molecular amplamente utilizados como aditivos na indústria de polímeros, devido  relao custo/benefício [5,6]. No entanto, o *Parlamento Europeu* e o *Conselho da União Europeia* através da diretiva 2005/84/CE, de 14 de dezembro de 2005, em seu artigo 3º, restringe o uso de

ftalatos em artigos destinados a crianças menores de três anos, devido a estudos científicos que classificam tais componentes como elementos tóxicos à reprodução [7].

A restrição aos ftalatos dentro da comunidade europeia afeta economicamente as exportações brasileiras e, com restrições cada vez mais rigorosas, surge a necessidade da utilização de plastificantes não ftálicos, os quais mantenham propriedades mecânicas e de exsudação similares aos plastificantes ftálicos.

Atualmente as propostas de pesquisas que buscam solucionar o problema da exposição aos ftalatos presentes no PVC flexível são: modificação do PVC para que este iniba a migração do plastificante; substituição do PVC plastificado por algum outro material com propriedades similares e; substituição dos plastificantes ftálicos por outros não tóxicos; sendo esta última, a proposta mais viável e mais pesquisada nos últimos anos [8].

O presente trabalho avalia as propriedades térmicas, químicas, morfológicas, mecânicas e de exsudação de diferentes plastificantes em composições de PVC.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais. Os materiais utilizados na formulação das composições de PVC são: PVC *Norvic*® SP 1000, fornecido pela *Braskem*; dioctil ftalato (DOP) e dioctil adipato (DOA), fornecidos pela *Elekeiroz*; triacetina, fornecida pela *Deq (grupo Formitex)*; *Viernol XH-06*, fornecido pela *Scandiflex*; estabilizante Ca/Zn, fornecido pela *Lubistab* (BBC).

Obtenção das amostras. Usando uma formulação comercial (Tabela 1), os compostos forma primeiramente misturados em um misturador MH4, da *MH Equipamentos Ltda*, com capacidade de 4.000 g, á 1.750 rpm. Inicialmente foram adicionados a resina polimérica e o estabilizante térmico, ao atingir a temperatura de 70°C, o plastificante foi adicionado à mistura.

Tabela 1. Codificação e composição das amostras de PVC plastificado.

AMOSTRA	CODIFICAÇÃO	COMPOSIÇÃO (g)		
		PVC	Plastificante	Estabilizante Térmico
PVC plastificado com DOP	PVC/DOP	1.800	1.170	36
PVC plastificado com DOA	PVC/DOA	1.800	1.170	36
PVC plastificado com Triacetina	PVC/TRIA	1.800	1.170	36
PVC plastificado com Viernol	PVC/VIER	1.800	1.170	36

O produto resultante da etapa de mistura, teve sua homogeneização concluída em uma extrusora dupla rosca co-rotante ZSK 18 ML, da *Coperion*, com $\varnothing = 18$ mm, L/D = 32, com

velocidade de rotação de 290 rpm e temperaturas na faixa de 155 e 170°C. O material oriundo da etapa de extrusão foi peletizado em um picotador PS-50, da marca *Seibt Máquinas*.

Os corpos de prova foram obtidos em uma injetora *Triuzi 300/180*, da marca *Semeraro* e com perfil de temperatura de 165 a 180°C, temperatura no bico de 50°C, tempo de injeção de 4 segundos, tempo de recalque de 5,5 segundos e tempo de resfriamento de 6 segundos.

Caracterização. A caracterização morfológica foi realizada por meio de *Microscopia Eletrônica de Varredura* (MEV), utilizando microscópio eletrônico de varredura *SSX-550*, da *Shimadzu*, operando com tensão de aceleração de 10 kV.

Utilizou-se para a análise de espectroscopia do infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR), o fotoespectrômetro *Nicolet iS10*, da *Thermo Scientific*. As amostras foram avaliadas por ATR com cristal de diamante e os espectros foram obtidos na faixa de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} .

A dureza *Shore A* das amostras foi determinada segundo a norma ASTM D 2240-00, utilizando o durômetro de elastômeros e polímeros da *Maqtest*. Os testes foram realizados em ambiente climatizado com temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e corpos de prova cilíndricos, com $\varnothing = 38$ mm e 8 mm de altura.

O ensaio mecânico de resistência à tensão sob tração dos corpos de prova das composições de PVC foi realizado no equipamento universal de ensaios *EMIC DL3000*, com capacidade de 3000 kgf, segundo a norma ASTM D638-03, com corpos de prova tipo I (gravata), em sala climatizada à temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa do ar de $50 \pm 5\%$. A velocidade do ensaio foi de 500 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ e célula de carga de 100 kgf.

Os ensaios de índice de fluidez (IF) determinam a fluidez do material sob ação da temperatura e carga constantes. O ensaio foi orientado pelo procedimento A da norma ASTM D1238-10 com temperatura de 150°C e carga de 10 kgf, no reômetro capilar *D4001HV*, da *Kayeness*.

A análise das composições por termogravimetria (TGA) foi realizada, segundo norma ASTM E1131-08, utilizando a termobalança *TGA-50*, da *Shimadzu*. As amostras foram aquecidas de 20 a 800°C, com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e fluxo de nitrogênio de 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Para o ensaio de exsudação sob alta temperatura, as amostras foram lavadas com acetona e n-heptano e pesadas. Posteriormente as amostras foram acondicionadas na estufa *Sterilifer*, durante 24 horas, a 70°C, envoltas em papel filtro de filtração média. Ao término de 24 horas as amostras foram pesadas novamente para análise da perda de massa.

O valor da variação de massa percentual foi determinado segundo a Equação 1.

$$E = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \quad (1)$$

sendo E = exsudação (perda de massa percentual); m_1 = massa inicial; e m_2 = massa final.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta as micrografias de MEV da seção superficial das amostras PVC/DOP, PVC/DOA, PVC/TRIA e PVC/VIER.

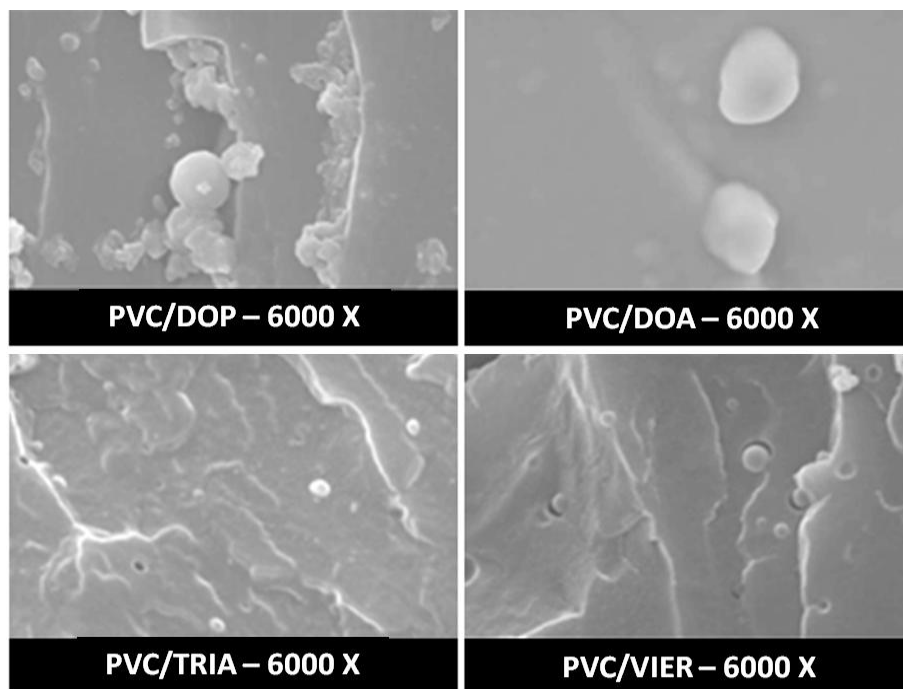


Figura 1. Micrografias por MEV das composições de PVC.

As micrografias da amostra PVC/DOA apresentaram deficiência na nitidez das imagens, pois voláteis liberados por sistemas poliméricos criam tais efeitos em superfícies de vidro ou plástico [9], devido ao *fogging* característico de composições com DOA.

Nas micrografias das amostras PVC/DOP, PVC/TRIA e PVC/VIER, observam-se estruturas de onda, evidenciando a plastificação das composições e, formas esféricas que sugerem a presença de partículas individuais de PVC [10]. A composição PVC/TRIA apresenta partículas de PVC isoladas sugerindo pouca ou nenhuma absorção de plastificante e um baixo índice de plastificação. A amostra PVC/DOA apresentou esferas de maior dimensão e as de PVC/DOP maior índice de agregados, possivelmente devido à absorção de plastificante.

A Figura 2 apresenta os espectros de FTIR das diferentes composições: PVC/DOP, PVC/DOA, PVC/TRIA/ PVC/VIER.

A análise das amostras de PVC com diferentes plastificantes, por FTIR, apresentaram as bandas características em: 2.970 e 2.890 cm^{-1} , as quais são associadas ao estiramento do grupamento C-H [2]; 1.740 e 1.722 cm^{-1} , referentes à deformação axial da ligação da carbonila (C=O) [11]; e 1.269 e 1.217 cm^{-1} , as quais caracterizam a deformação axial assimétrica da ligação

C-O [2]. Houve bandas entre 706 e 611 cm^{-1} , associadas com o grupamento C-Cl, característico do PVC [12].

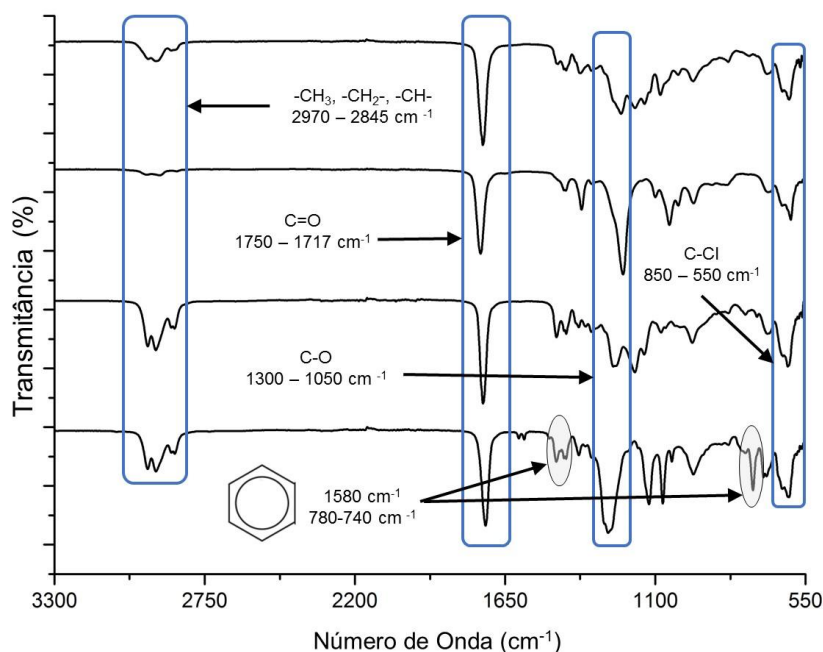


Figura 2. FTIR das composições PVC/DOP, PVC/DOA, PVC/TRIA e PVC/VIER.

A amostra PVC/DOP apresentou as bandas de absorção 1580 e 742 cm^{-1} , características da vibração axial do grupamento C = C em núcleo aromático e C-C em benzeno orto substituído, efeito do anel aromático presente na estrutura química do DOP [2,13]. Tais bandas não são observadas nas demais amostras.

Os resultados da análise de dureza das formulações de PVC com os diferentes plastificantes constam no gráfico da Figura 3.

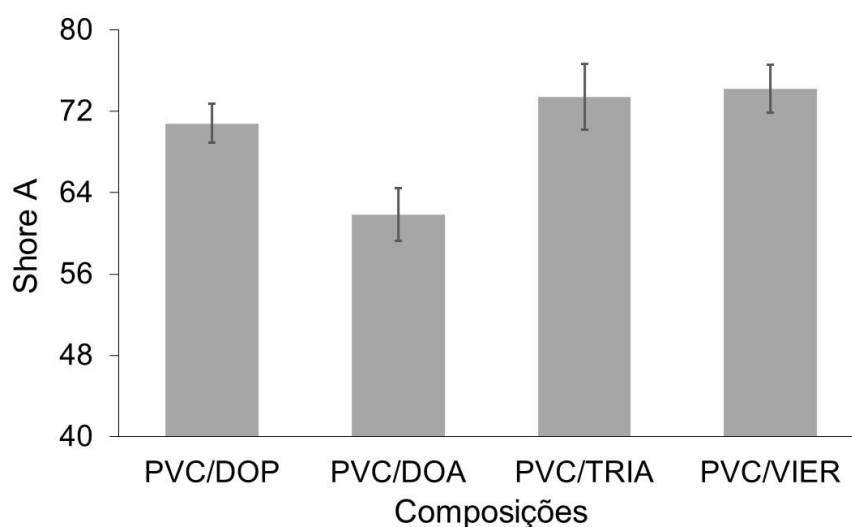


Figura 3. Resultados de dureza Shore A para as diferentes composições de PVC.

De acordo com o constante no gráfico da Figura 3, verifica-se que a amostra PVC/DOA apresenta dureza 12,7% menor que a amostra PVC/DOP, enquanto as amostras PVC/TRIA e PVC/VIER apresentaram dureza 3,7 e 4,8% superior à amostra PVC/DOP, respectivamente.

A eficiência de um plastificante mensura-se pelo seu poder de solvatação, quanto menor for a quantidade de plastificante adicionado à composição e menor for a dureza, mais eficiente é o plastificante [14]. Desta forma, o plastificante mais eficiente das quatro formulações elaboradas, é o DOA. Resultado semelhante foi encontrado em trabalhos anteriores [2].

Os gráficos da Figura 4 ilustra os resultados de resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo elástico das diferentes composições.

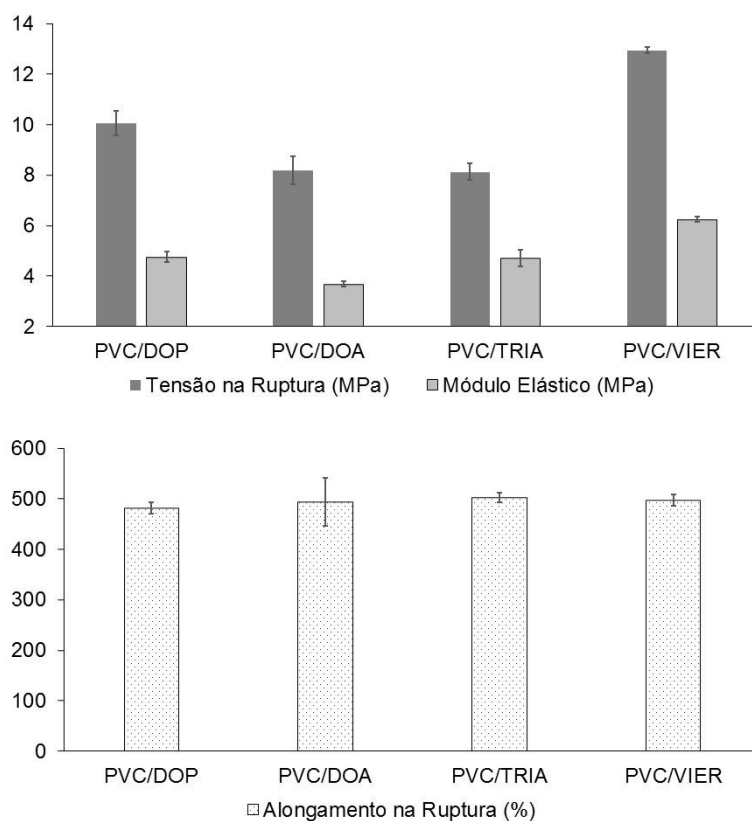


Figura 4. Propriedades mecânicas de resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo elástico das composições de PVC.

A amostra PVC/VIER apresentou valores de tensão na ruptura e módulo elástico superiores às demais amostras. Em relação à amostra padrão, PVC/VIER foi 28,7% superior na tensão na ruptura e 31,6% superior no módulo elástico, caracterizando uma composição mais rígida que as demais.

Os valores superiores de tensão na ruptura e módulo elástico, aliados ao alto valor de dureza *Shore A*, confirmam que plastificantes poliméricos conferem maior enrijecimento à cadeia de PVC e possuem menor eficiência, em relação a plastificantes convencionais [8].

Os resultados dos valores do índice de fluidez das amostras são apresentados no gráfico da Figura 5.

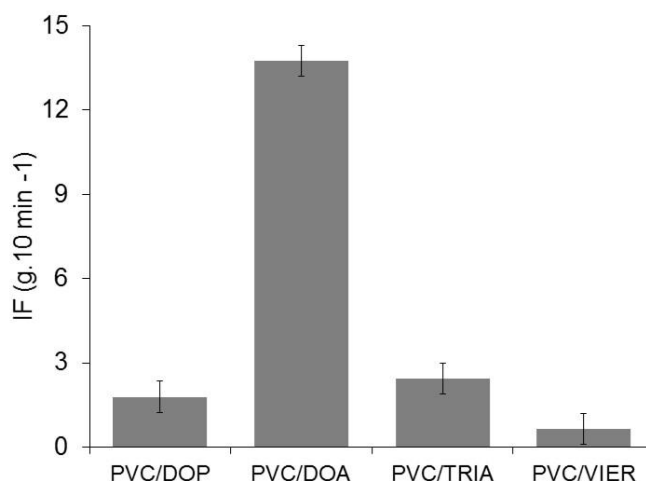


Figura 5. Índice de fluidez (IF) para os compostos de PVC com adição de diferentes tipos de plastificantes.

De acordo com o exposto no gráfico é possível verificar que a amostra PVC/DOA apresentou maior fluidez em relação às demais amostras, com valor de $13,7 \text{ g} \cdot 10 \text{ m}^{-1}$. A amostra PVC/TRIA apresentou valor de IF de $2,4 \text{ g} \cdot 10 \text{ min}^{-1}$, a amostra PVC/DOP o valor de IF de $1,8 \text{ g} \cdot 10 \text{ min}^{-1}$ e a amostra PVC/VIER um valor de IF de $0,7 \text{ g} \cdot 10 \text{ min}^{-1}$.

A maior fluidez da amostra PVC/DOA deve-se ao fato que o DOA é menos viscoso que o DOP [2]. A menor viscosidade do DOA está associada ao baixo peso molecular do plastificante ($370 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) e à configuração do mesmo, pois o DOA é um plastificante linear de fácil mobilidade entre as moléculas de PVC, o que lhe confere alto poder de solvatação [14] e, conseqüentemente, alta fluidez à composição ao qual está agregado.

A amostra PVC/VIER apresentou baixíssimo índice de fluidez, indicando rigidez do sistema e dificuldade de processamento para plastificantes poliméricos [8].

As curvas do termogravimetria (TG) obtidas para as diferentes composições são apresentadas na Figura 6.

De acordo com o termograma da Figura 6, verifica-se que as amostras de PVC/DOP, PVC/DOA e PVC/VIER apresentaram dois eventos de perda de massa, enquanto a amostra PVC/TRIA apresentou quatro eventos de perda de massa. O primeiro evento de perda de massa ocorreu entre 187 e 381°C e refere-se à desidrocloração do PVC, eliminação dos plastificantes e formação de estrutura linear poliênica. O segundo evento ocorreu entre 382 e 552°C , e atribui-se à ruptura das duplas ligações da estrutura poliênica, formando hidrocarbonetos voláteis além de resíduo sólido de carvão. Estes resultados estão de acordo com estudos anteriores [13,15].

Na Figura 7 são apresentados os resultados referentes ao ensaio de exsudação sob alta temperatura.

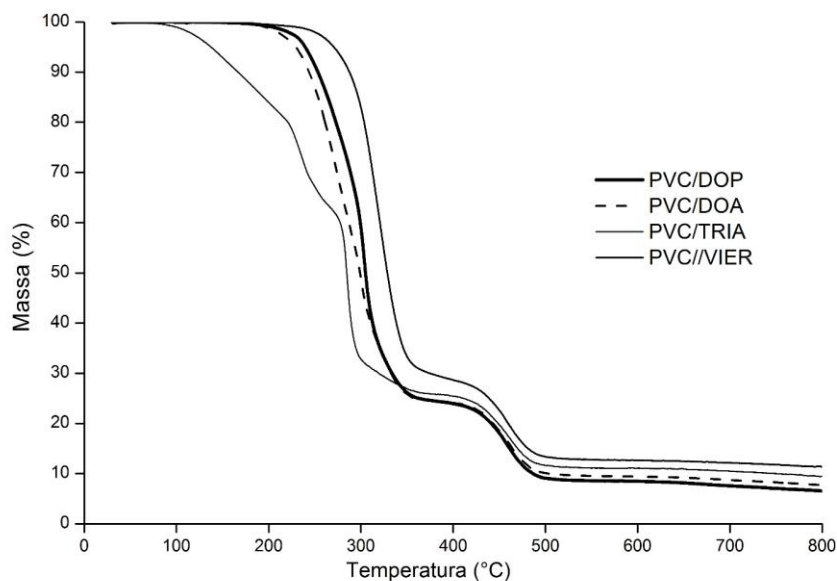


Figura 6. Termograma por TGA das diferentes composições de PVC.

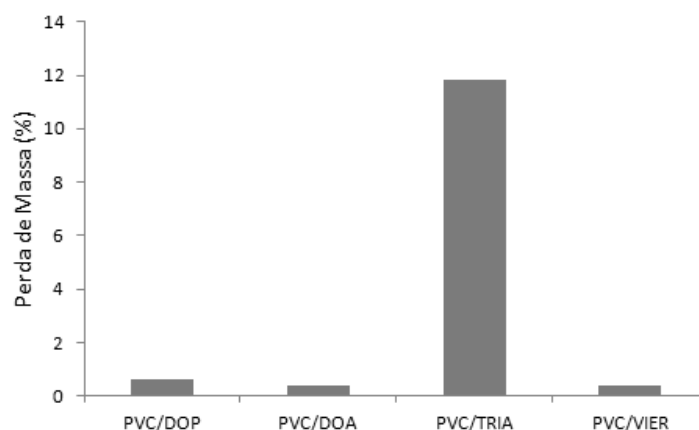


Figura 7. Perda de massa das composições de PVC sob alta temperatura e sem sólido em contato.

As amostras de PVC com os plastificantes PVC/DOP, PVC/DOA e PVC/VIER apresentaram valores de perda de massa similares, de 0,6, 0,4, e 0,4%, respectivamente.

Os grupos ésteres presentes em DOP e DOA favoreceram a interação entre plastificante e PVC, a qual ocorre por forças de *van der Waals* e interações dipolo–dipolo, o que inibe a formação de aglomerados de plastificantes e a decorrente exsudação [16]. Enquanto isso, PVC/VIER é uma composição com plastificante polimérico, o qual exsuda menos devido às dimensões moleculares [8].

O maior índice médio de exsudação foi apresentado pela amostra de PVC/TRIA, com perda de massa de 11,8%. A triacetina apresenta baixa polaridade e massa molar de $218 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, o que está muito abaixo da massa molar recomendada em outros estudos ($400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) [17], o que favorece a exsudação.

CONCLUSÕES

A avaliação morfológica da amostra por MEV revela uma ineficácia na gelificação das composições com DOA e, a alteração física, visível macroscopicamente, juntamente com a falta de nitidez das imagens sugere o efeito *fogging*, o que inviabiliza o uso do DOA.

A análise FTIR inviabiliza o uso do DOP, pois o mesmo tem origem ftálica, o qual possui restrições comerciais no exterior. A ausência das bandas características de elementos ftálicos nas demais amostras corrobora o estudo, visto que se busca um plastificante não ftálico com as propriedades similares ao DOP.

A flexibilidade esperada pelo ramo calçadista é superada pela composição PVC/DOA favorecendo seu uso, em contraste com a alta deficiência da composição PVC/VIER, a qual é a amostra mais rígida.

A amostra de PVC/VIER apresentou as melhores propriedades combinadas com relação a resistência a tensão sob tração, na análise térmica se apresentou como a mais estável, e no teste de exsudação sob alta temperatura é indicado como o plastificante mais apto à substituição do DOP, devido aos menores índices de exsudação.

A composição PVC/DOA é aquela que possui maior processabilidade, o que lhe confere maior aptidão para substituir o DOP.

Diante do preposto, entende-se que dos plastificantes analisados, o DOA é o que melhor atende as características esperadas, exceto pelo fato de apresentar *fogging*, o que deve ser reavaliado em novos estudos.

Agradecimentos. Os autores agradecem à *Grendene S/A* e à *Universidade de Caxias do Sul* (PGPROTEC) pelo apoio e suporte financeiro nesta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- [1] Jia P, Zhang M, Hu L, Feng G, Bo C, Zhou Y. *ACS Sust. Chem. & Engin.*, **3**, 2187 (2015)
- [2] Madaleno E, Rosa DS, Zawadzki SF, Pedrozo TH, Ramos LP. *Polímeros*, **19**, 263 (2009)
- [3] Teixeira IT, Romano AL, Alves Filho, AG. *Facef Pesq.: Desenv. e Gestão.*, **17**, 174 (2014)
- [4] Kurusu RS, Siliki CA, David E, Demarquette NR, Gauthier C, Chenal J, *Ind. Crops & Prod.*, **72**, 166 (2015)
- [5] Jia P, Bo C, Zhang L, Hu L, Zhang M, Zhou Y, *J. Ind. & Eng. Chem.* **28**, 217 (2015)
- [6] Vieira MGA, *M. Research*, **17**, 386, (2014)
- [7] Parlamento Europeu e Conselho da União Européia. *Directiva 2005/84/CE do Parlamento Europeu e do Conselho.*, disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/HTML/?uri=CELEX:32005L0084&qid=1499104413245&from=en>>. Acesso em: 03/07/2017.
- [8] Chiellini F, Marcella F, Morelli A, Dipaola L, Latini G. *Progress Polym. Sci.*, **38**, 1067 (2013)
- [9] Wypych G. *“Handbook of Odors in Plastic Materials”* Chemtec Publishing, (2013)
- [10] Fenollar O, Garcia D, Sanchez L, Lopez J, Balart R, *Eur. Polymer J.*, **45**, 2674 (2009)
- [11] Silverstein RM, Webster FX, Kiemle DJ *“Spectrometric Identification of Organic Compounds”* John Wiley & Sons Inc., 2005
- [12] Marcilla A, Garcia S, Garcia-Quesada J, *Polym. Testing*, **27**, 221 (2008)
- [13] Rosa DS, Silveira AF, Madaleno E, Tavares MIB. *Polímeros*, **23**, 570 (2013)
- [14] Vieira MGA, Silva MA, Maçumoto ACG, Santos LO, Beppu MMM, *Research*. **17**, 386 (2014)
- [15] Chen J, Liu Z, Li K, Huang J, Nie X, Zhou Y, *J. App. Polym. Sci.* **132**, 1 (2015)
- [16] DanieLS PH. *J. Vinyl Addit. Technol.*, **15**, 219 (2009)
- [17] Stark TD, Choi H, Diebel PW, *Geosynt. Inter.*, **12**, 1 (2005)