



**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, INOVAÇÃO E
DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
COORDENADORIA DE PÓS GRADUAÇÃO *STRICTU
SENSU***

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS

**ESTUDO DE PLASTIFICANTES ALTERNATIVOS AO
DIOCTILFTALATO (DOP) PARA UM COMPOSTO DE
POLI(CLORETO DE VINILA) (PVC)**

EDER DUTRA PERITO

ORIENTADOR: Prof^a. Dr^a. JANAINA DA SILVA CRESPO

CO-ORIENTADOR: Prof^a. Dr^a. GIOVANNA MACHADO

CAXIAS DO SUL 2011

EDER DUTRA PERITO

**ESTUDO DE PLASTIFICANTES ALTERNATIVOS AO
DIOCTILFTALATO (DOP) PARA UM COMPOSTO DE POLI(CLORETO DE
VINILA) (PVC)**

“Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais”, com a orientação da Prof^a Dr^a Janaina da Silva Crespo, e a co-orientação da Prof^a Dr^a Giovanna Machado.

Caxias do Sul, 28 de julho de 2011

“Estudo de plastificantes alternativos ao dioctilftalato (DOP) para um composto de poli (cloreto de vinila) (PVC).”

Eder Dutra Perito

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 28 de julho de 2011.

Banca Examinadora:

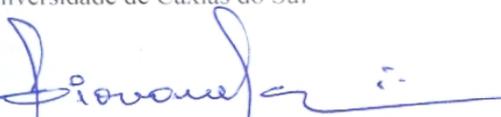

Prof.ª Dra. Janaina da Silva Crespo (orientadora)
Universidade de Caxias do Sul


Prof.ª Dra. Giovanna Machado (co-orientadora)
Centro de Tecnologia Estratégica do Nordeste


Prof.ª Dra. Andreia Neves Fernandes
Universidade Federal do Rio Grande do Sul


Prof. Dr. Ademir José Záttera
Universidade de Caxias do Sul


Prof. Dr. Rodrigo Leonardo de Oliveira Basso
Universidade de Caxias do Sul


Prof. Dr. Marcelo Giovanela
Universidade de Caxias do Sul

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

P446e Perito, Eder Dutra

Estudo de plastificantes alternativos ao dioctilftalato (DOP) para um composto de poli (cloreto de vinila) (PVC) / Eder Dutra Perito.- 2011.

75 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Materiais, 2011.

“Orientação: Prof.^a Dr.^a Janaina da Silva Crespo, co-orientadora: Prof.^a Dr.^a Giovanna Machado

1. PVC (cloreto de polivinil). 2. Polímeros – Plastificantes. 3. Ftalatos . 4. Materiais - Testes . I. Título.

CDU 2.ed. : 678.743.2

Índice para catálogo sistemático:

1. PVC (cloreto de polivinil)	678.743.2
2. Polímeros - Plastificantes	678.7:547
3. Ftalatos	661.8'078.4
4. Materiais - Testes	620.1

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária
Cleoni Cristina G. Machado – CRB 10/1355

*“O único lugar no mundo aonde sucesso
vem antes do trabalho, é no dicionário”*

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de Caxias do Sul pela possibilidade de execução desse trabalho.

À minha orientadora Prof^a. Dr^a. Janaina da Silva Crespo, e co-orientadora Prof^a. Dr^a. Giovanna Machado por acreditarem em mim.

À empresa Grendene.

Aos meus irmão e amigos pela amizade.

Ao meu pai pelo apoio.

A minha companheira Aline pela compreensão, apoio, incentivo e amor.

Em especial a minha mãe por tudo que sou hoje.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente auxiliaram na realização deste trabalho.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	6
2 OBJETIVOS.....	8
2.1 Objetivo Geral	8
2.2 Objetivos Específicos	8
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
3.1 Poli (cloreto de vinila) (PVC).....	9
3.1.2 Principais aplicações do PVC.....	10
3.2 Plastificantes.....	10
3.2.1 Plastificação.....	11
3.3 Plastisol.....	13
3.3.1 Comportamento reológico	15
3.3.2 Comportamento térmico	17
3.3.2.1 Estabilizantes	20
3.4 Exsudação.....	20
3.4.1 Fatores que controlam a exsudação do plastificante	21
3.4.1.1 Massa molar.....	21
3.4.1.2 Linearidade	22
3.4 Espalhamento de Raios-X em Baixo Ângulo - SAXS	23
3.5 Histórico de estudos realizados com formulações de PVC com plastificantes alternativos.....	26
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
4.1 Preparação dos corpos de prova	28

4.2 Viscosidade Brookfield	31
4.3 Ensaio de exsudação	31
4.5 Ensaio de resistência à tração	32
4.6 Ensaio de resistência ao rasgamento	33
4.7 Ensaio de descolagem	33
4.8 Envelhecimento	34
4.9 Análise termogravimétrica (TGA).....	35
4.10 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	35
4.11 Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS)	35
4.12 Custo dos plastificantes	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1 Viscosidade Brookfield dos plastissóis	38
5.2 Caracterização dos materiais	39
5.2.2 Dureza, resistência à tração e resistência ao rasgamento	41
5.2.3 Envelhecimento acelerado em estufa ultra violeta	47
5.2.4 Envelhecimento acelerado em estufa 50°C.....	49
5.2.5 Análise termogravimétrica (TGA).....	51
5.2.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	53
5.2.7 Ensaio de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS).....	54
CONCLUSÃO.....	61
REFERÊNCIAS	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Monômero do PVC.....	9
Figura 2- Processo de plastificação do PVC [8].....	13
Figura 3- Micrografia de uma partícula de PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão [1].	14
Figura 4- Micrografia de uma resina de PVC formada pelo processo de polimerização em: (a) emulsão, (b) microsuspensão [1].....	15
Figura 5- Esquema do processo de desidrocloração em uma cadeia do polímero PVC [1].	18
Figura 6- Relação entre massa molar e exsudação do plastificante [14].....	23
Figura 7- Representação esquemática do período longo lamelar L.....	25
Figura 8- Representação esquemática do ângulo de rotação lamelar φ : (a) lamela de material não deformado; (b) lamela de material após sofrer esforço de rotação proveniente da deformação [24].....	26
Figura 9- (a) Corpo de prova para o ensaio de exsudação (b) Corpo de prova para ensaio de exsudação envolto em papel manteiga.	32
Figura 10- Ensaio de descolagem.....	34
Figura 11- Custo dos plastificantes utilizados nas formulações de PVC relativos ao DOP (linha tracejada 100%).....	37
Figura 12- Resultados do ensaio de exsudação para as formulações de PVC com os diferentes plastificantes.	40
Figura 13- Resultados do ensaio de dureza Shore A para as formulações de PVC com os diferentes plastificantes.	43

Figura 14- Resultados dos ensaios de resistência à tração para o PVC com os diferentes plastificantes.	44
Figura 15- Resultados do ensaio de resistência ao rasgamento para as formulações de PVC com os diferentes plastificantes.	45
Figura 16- Resultados do ensaio de resistência ao descolamento para as formulações de PVC com os diferentes plastificantes.	46
Figura 17- Retenção de propriedade após o envelhecimento em estufa ultravioleta para as formulações de PVC com os diferentes plastificantes. A linha tracejada (100%) corresponde a propriedade do material não envelhecido.	47
Figura 18- Retenção de propriedade após o envelhecimento em estufa a 50°C para as formulações de PVC com os diferentes plastificantes. A linha tracejada (100%) corresponde a propriedade do material não envelhecido.	50
Figura 19- Curva de TGA da formulação de PVC com DOP.	51
Figura 20- Perfis de espalhamento das medidas de SAXS para as formulações de PVC.	55
Figura 21- Gráficos de SAXS [$I(q)$ q^2 versus q] para amostras não deformadas e deformadas com tração de 100 MPa.	57
Figura 22- Gráfico do período longo lamelar para as amostras não deformadas e deformadas.	58
Figura 23- Ângulo de rotação lamelar.	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Formulação testada.....	28
Tabela 2- Características químicas dos plastificantes utilizados.....	30
Tabela 3- Viscosidade Brookfield das formulações estudadas.	38
Tabela 4- Resultados de TGA para as formulações de PVC com os diferentes plastificantes.	52
Tabela 5- Temperatura de transição vítrea do PVC não plastificado e das formulações com os diferentes plastificantes.....	54

RESUMO

As características físicas do PVC podem ser alteradas adicionando diferentes aditivos durante seu processamento. Um tipo específico de poli(cloreto de vinila) (PVC) obtido pelo processo de emulsão ou microsuspensão denominado plastisol, é amplamente utilizado na fabricação de calçados e brinquedos. Um dos aditivos mais utilizados em formulações de PVC é o plastificante, que promove flexibilidade ao material. Este trabalho teve por objetivo estudar a influência dos plastificantes di octil(adipato) (DOA), Lestarflex (plastificante polimérico de poliéster), policaprolactona (CAPA6500), poliol poliéster (Plaxter P43) e triacetina (triacetato de 1,2,3-propanotriol), nas propriedades do PVC de modo a se verificar qual a melhor opção de plastificante para o uso em um composto de plastisol, comparado ao plastificante DOP que atualmente não é mais aceito para uso em artigos infantis na Comunidade Européia. Foram avaliadas as propriedades mecânicas dos materiais antes e depois de envelhecimento acelerado, as propriedades térmicas foram avaliadas através de calorimetria exploratória diferencial (DCS) e da análise termogravimétrica (TGA), e a morfologia através do espalhamento de raio-X a baixo ângulo (SAXS). O conjunto de resultados indicou que o plastificante DOP pode ser substituído pelo DOA ou Lestarflex, sem modificações relevantes nas propriedades finais do material obtido, mesmo após envelhecimento acelerado.

ABSTRACT

The physical characteristics of the PVC can be changed by adding different additives during processing. A specific type of poly(vinyl chloride) (PVC), obtained by emulsion method is widely used in the manufacture of shoes and toys. One of the most used additives in this emulsion is the plasticizer which promotes flexibility to the material. This work aims to study the influence of different plasticizers (dioctyl adipate, lestarflex (polymeric plasticizer polyester), polycaprolactone, polyester polyol, and triacetin) in the properties of the PVC in order to replace the DOP which is not currently accepted for use on products intended for children in the European Community. The efficiency of these plasticizers was evaluated by small-angle X-ray scattering (SAXS). The mechanical properties (tensile and tear strength) were also evaluated, before and after accelerated aging. Preliminary results indicated that the DOP can be replaced by the lestarflex or DOA without affecting the properties of the final material, even after aging.

1 INTRODUÇÃO

O primeiro plastificante usado em polímeros sintéticos foi o óleo de caroço de algodão e de mamona, adicionado sem grande sucesso ao nitrato de celulose [1, 2]. Atualmente, há uma elevada gama de plastificantes no mercado, sendo as propriedades mais essenciais a permanência do plastificante na matriz com o passar do tempo, a compatibilidade e a eficiência em flexibilizar o polímero [3].

Os plastificantes são aditivos empregados com o objetivo de melhorar a processabilidade e aumentar a flexibilidade do polímero. Além de alterar a flexibilidade do material, o plastificante pode afetar outras propriedades tais como viscosidade, temperatura de amolecimento, temperatura de transição vítrea (T_g), e módulos de elasticidade [3].

O poli(cloreto de vinila) (PVC) é o mais versátil dentre os polímeros, devido à necessidade da resina ser formulada mediante a incorporação de aditivos, podendo ter suas características alteradas dentre um amplo espectro de propriedades, variando desde rígido ao extremamente flexível. Essa variação de dureza é dada pelo percentual de plastificante incorporado ao PVC [1].

Os ftalatos são os plastificantes mais utilizados em compostos de PVC, sendo os mais comuns aqueles obtidos a partir de alcoóis de cadeias ramificadas, desde o isopentanol até o isononanol. O dioctilftalato (DOP) é considerado o plastificante padrão da indústria do PVC, por apresentar a melhor relação custo/desempenho e bom balanço de propriedades físicas, mecânicas, térmicas e reológicas em aplicações de uso geral [1, 3-5].

Embora os plastificantes da família dos ftalatos sejam usados há mais de 50 anos, uma série de trabalhos sobre toxicidade realizada em animais de laboratório demonstrou a

existência de alguns problemas. Roedores submetidos a alimentação com doses de DOP desenvolveram nódulos no fígado, inicialmente considerados como câncer, e depois confirmados como lipossomas, ou seja, corpos equivalentes à gordura concentrada. Também foi observado interferência na produção de testosterona, prejudicando o desenvolvimento normal do sistema reprodutivo masculino [6]. Entretanto, em outros animais de laboratório, do grupo dos primatas, biologicamente mais próximos dos humanos, seu metabolismo não permitiu a formação de nódulos e/ou algum efeito nos órgãos reprodutivos [6].

Na União Européia, desde 1999, há uma proibição temporária para a utilização de seis ftalatos (dioctilftalato, dibutilftalato, benzilbutilftalato, diisonilftalato, diisodecil ftalato) em brinquedos e artigos de puericultura destinados à crianças menores de 3 anos. Em 14 de dezembro de 2005, o Parlamento Europeu, aplicando o princípio da precaução para assegurar um elevado nível de proteção às crianças, publicou a Diretiva 2005/84/CE sobre ftalatos em brinquedos e artigos de puericultura. Em seu artigo 3º, estipulou que a partir de 16 de janeiro de 2007 nenhum ftalato poderia ser usado em artigos destinados a crianças menores de 3 anos [6, 7]. Essa restrição ao uso dos ftalatos motiva novos estudos de desenvolvimento para plastificantes alternativos para PVC, que possam substituir os ftalatos sem que haja perda em propriedades e processabilidade e sem gerar preocupações toxicológicas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desse trabalho foi estudar a influência dos plastificantes di octil(adipato) (DOA), Lestarflex (plastificante polimérico de poliéster), policaprolactana (CAPA6500), poliol poliéster (Plaxter P43) e triacetina (triacetato de 1,2,3-propanotriol), nas propriedades reológicas, mecânicas e térmicas de uma formulação de PVC, utilizando como base de comparação o dioctilftalato (DOP).

2.2 Objetivos Específicos

-Determinar as propriedades reológicas das formulações através do ensaio de viscosidade Brookfield;

-Determinar o grau de perda de plastificante da formulação através do ensaio de exsudação;

-Determinar as propriedades mecânicas dessas formulações, antes e após envelhecimento acelerado, através dos ensaios de dureza, de resistência à tração, e ao rasgamento e ao descolamento;

-Determinar as propriedades térmicas das formulações através dos ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA);

-Determinar as características estruturais e morfológicas das formulações através dos ensaios de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS);

- Avaliar o custo das formulações com os diferentes plastificantes.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Poli (cloreto de vinila) (PVC)

O PVC ocupa um lugar de destaque entre os termoplásticos. Devido à necessidade de incorporação de aditivos durante o seu processamento, esse material apresenta características que o tornam flexível ao uso em diferentes situações. Para diversas aplicações, o PVC é totalmente atóxico e inerte. Portanto, a escolha de aditivos com essas mesmas características permite a sua utilização em múltiplas aplicações [1].

Devido a sua estrutura molecular, 57% do PVC é obtido a partir do cloro e 43% provem de insumos não renováveis como o petróleo e o gás natural. O cloro, presente na estrutura molecular do PVC, é proveniente do cloreto de sódio presente no sal marinho ou salgema [1].

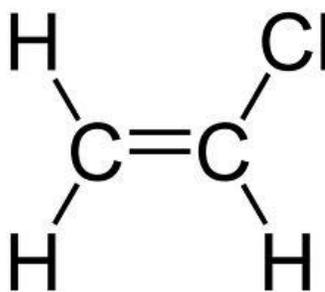


Figura 1- Monômero do PVC

A presença do cloro torna o PVC um material resistente à propagação de chamas, contribuindo ainda mais para aplicações, onde o retardante de chamas é item indispensável. Além disso, a grande quantidade de cloro na estrutura molecular do PVC faz com que ele

se torne polar, aumentando ainda mais a vasta gama de aditivos que podem ser incorporados no polímero [1].

3.1.2 Principais aplicações do PVC

O PVC está presente em uma ampla gama de materiais, tais como cartões de crédito, computadores, embalagens, bolsas de sangue e soro, painéis de veículos, calçados, brinquedos, na arquitetura, na construção civil, entre outros setores. Por esse motivo, ele é um dos materiais mais estudados em todo o mundo, possuindo a aprovação de órgãos governamentais dos países com as mais rigorosas legislações nas áreas ambiental e de saúde, como EUA e Comunidade Européia [6].

3.2 Plastificantes

Os plastificantes são aditivos que conferem aos polímeros rígidos, como o PVC, a flexibilidade desejada. Eles se intercalam entre as cadeias do polímero, espaçando-as e diminuindo assim a T_g , tornando-o mais maleável. Os plastificantes são os aditivos mais volumosos nas formulações de PVC flexível e semi-rígido. Suas propriedades mecânicas, mecanismos de ação, e efeitos nas propriedades dos materiais são frequentemente estudados [3]

Cerca de 30 polímeros comerciais são plastificados, dentre eles o PVC é o principal por ser capaz de receber grandes quantidades de aditivo, dependendo do tipo de resina utilizada [1, 3].

3.2.1 Plastificação

A plastificação é o processo pelo qual as resinas de PVC passam ao ser misturadas com plastificante quando aquecidas.

A mistura de resina de suspensão com plastificante acontece geralmente em temperaturas entre 80 e 110°C, e gera uma mistura a seco devido à penetração do plastificante através dos poros das partículas de PVC. Esses compostos são chamados de “*dry blends*” [8].

As resinas de emulsão e microsuspensão que são pouco porosas não absorvem o plastificante, formando então compostos na forma pastosa à temperatura ambiente, denominados plastisois. A Figura 2 ilustra resumidamente o processo de plastificação do plastisol.

A mistura entre PVC e plastificante, quando aquecida, apresenta um mecanismo de plastificação que pode ser resumido em cinco etapas principais:

- a) Adsorção: o plastificante é incorporado à resina de PVC por simples adsorção física à superfície das partículas, preenchendo também os espaços livres entre elas. Nessa etapa, o plastificante adsorvido pode ser removido por centrifugação;
- b) Absorção: os plastisois quando aquecidos entre 40 e 60°C, ou armazenados por muito tempo, iniciam o processo de solvatação da resina pelo plastificante, provocando a pregelificação, onde ocorre um inchamento das partículas de PVC, com absorção do plastificante;
- c) Gelificação: o processo de gelificação ocorre nas etapas iniciais do processamento do plastisol e consiste na solvatação das moléculas de PVC por meio da difusão intermolecular do plastificante no polímero, ocorrendo o inchamento das partículas. Nessa etapa, o plastisol passa do estado de pasta para um estado

parcialmente sólido, com baixa resistência mecânica e a interação entre resina e plastificante torna-se fisicamente irreversível. Temperaturas típicas de gelificação do PVC situam-se entre 80 e 150°C;

d) Fusão: para os compostos de PVC, a utilização dos termos “fusão” e “fundido”, apesar de amplamente utilizados, e considerado errado, uma vez que o PVC é um polímero quase totalmente amorfo, não apresentando fusão cristalina, mas sim uma faixa de temperatura de amolecimento. O processamento dos compostos de PVC normalmente é feito em temperaturas mais altas que as necessárias para gelificação, ocorrendo a formação de uma massa homogênea de resina e plastificante, na qual não é mais possível distinguir as partículas originais de resina de PVC. Nesse caso, diz-se que o composto de PVC está “fundido”, ou seja, apresenta as características de resistência mecânica e química necessárias à conformação do produto final. O processo para os plastisois começa em aproximadamente 140°C, com o plastificante iniciando a dissolução do polímero. Entre 160 e 180°C, as moléculas do polímero incham e se separam, ocorrendo a homogeneização entre polímero e plastificante, formando uma única fase de PVC plastificado. Ocorre a “fusão” do composto de PVC, com o plastificante uniformemente distribuído entre as cadeias do polímero, apresentando as características de resistência mecânica e química necessárias à finalização da conformação do produto;

e) Endurecimento: após o resfriamento, há um aumento da atuação das forças de Van der Waals, aumentando a resistência mecânica e química do produto final. O composto de PVC plastificado pode ser considerado uma mistura de plastificante solvatando as moléculas de PVC [8].



Figura 2- Processo de plastificação do PVC [8]

3.3 Plastisol

Os plastisols podem exibir um amplo comportamento reológico, dependendo das características da resina de PVC utilizadas em sua formulação. Características como tamanho médio, distribuição de tamanho e formato das partículas de PVC utilizadas na formulação determinam qual será o tipo de comportamento reológico apresentado pelo plastisol [1].

As resinas de PVC fabricadas a partir dos processos de polimerização em emulsão, microsuspensão e suspensão possuem características distintas. A principal diferença entre elas está no tamanho das partículas: as resinas de PVC feitas pelo processo de polimerização em suspensão possuem partículas maiores, com tamanhos variando entre 50 e 250 μm , enquanto resinas de emulsão e micro suspensão possuem tamanhos de partículas entre 1 e 10 μm [1].

As resinas de suspensão são altamente porosas e essa característica favorece o processo de incorporação dos aditivos, por meio da ocupação desse volume livre durante o processo de preparação do composto de PVC, formando uma mistura seca chamada de “*dry blends*”. A Figura 3 mostra uma partícula de PVC altamente porosa, sendo que essa

característica permite uma melhor difusão do plastificante na estrutura interna da mesma [1].

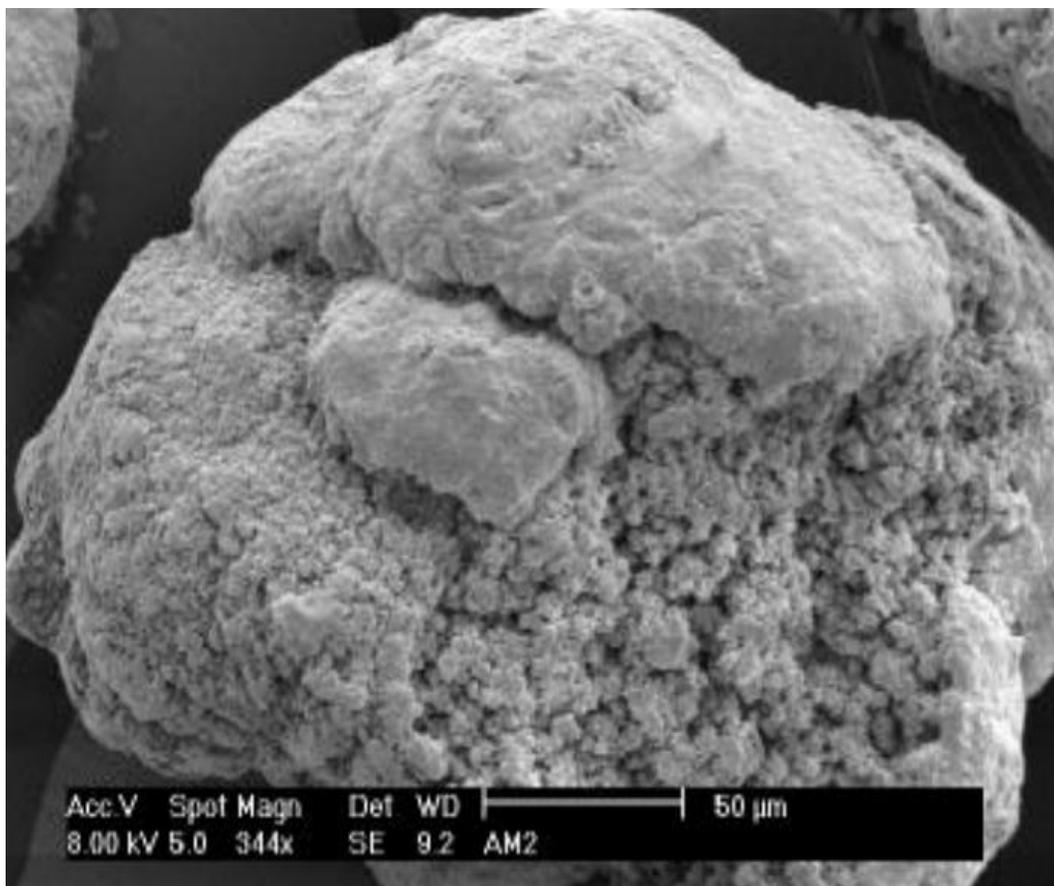


Figura 3- Micrografia de uma partícula de PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão [1].

As resinas de PVC obtidas pelo processo de emulsão e microsuspensão (Figura 4) apresentam estruturas morfológicas bastante distintas das resinas em suspensão. No processo de polimerização de emulsão e microsuspensão, o polímero formado organiza-se na forma de pequenas partículas esféricas, vítreas, sem sinal de porosidade ou subestruturas, com diâmetro na faixa de 0,1 a 1 μm [1]. Devido a sua limitada porosidade, esses polímeros não absorvem o plastificante, mantendo-se dispersas no meio e formando um composto pastoso à temperatura ambiente. Nesse estado, o plastisol pode ser moldado

por diferentes processos. No entanto, quando aquecido entre 40 e 60°C ou armazenado por muito tempo, o plastificante inicia o processo de solvatação da resina, provocando a pré-gelificação, onde ocorre um inchamento das partículas de PVC, com a absorção do plastificante, obtendo-se um gel de pouca integridade física [1].

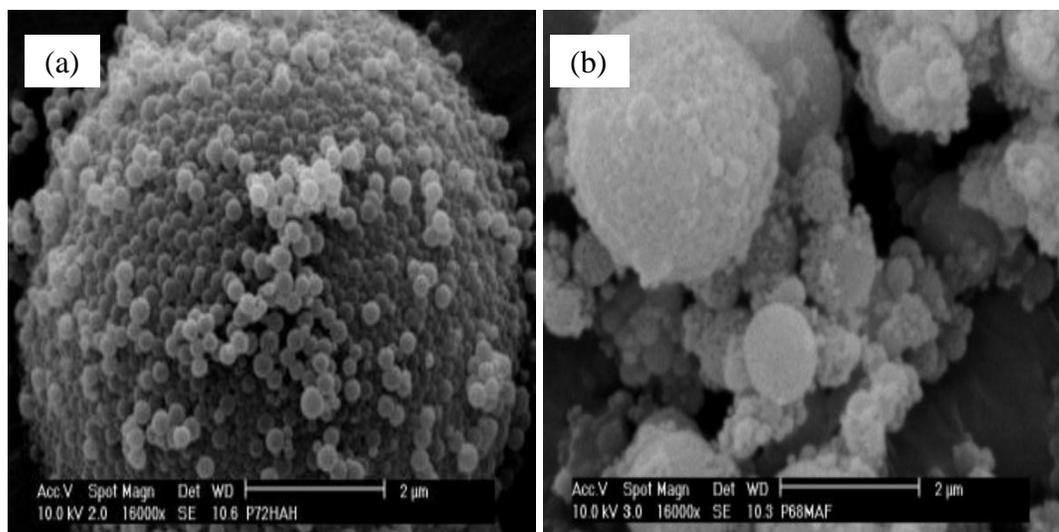


Figura 4- Micrografia de uma resina de PVC formada pelo processo de polimerização em: (a) emulsão, (b) microsuspensão [1].

3.3.1 Comportamento reológico

Viscosidade é a medida da resistência de um líquido ao escoamento. Assim, uma substância é dita viscosa quando apresenta grande resistência ao escoamento. A viscosidade é dependente de uma série de fatores, tais como natureza do material, composição e temperatura. A viscosidade aparente de uma substância (η) pode ser determinada a partir da relação entre a taxa de cisalhamento imposta à mesma ($\dot{\gamma}$) e a tensão de cisalhamento (τ) resultante pela resistência ao escoamento :

$$\text{Equação 1} \quad \eta = \tau \gamma^{-1}$$

Na verdade, a viscosidade de qualquer substância depende diretamente da taxa de cisalhamento imposta, como expresso pela equação:

$$\text{Equação 2} \quad \eta = K\gamma^{n-1}$$

Onde K é uma constante e n é conhecido como índice de potências. Quando n=1 a relação entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento é uma proporção simples direta e a substância é denominada fluido newtoniano. Nos fluidos newtonianos a viscosidade é constante ao longo de toda a faixa de taxa de cisalhamento considerada [1].

Plastisóis apresentam comportamento de escoamento não-newtoniano, devido à interação entre partículas, podendo sofrer alterações em função da intensidade do cisalhamento imposto [1].

A interação entre o plastificante e o polímero pode afetar a viscosidade do plastisol. A viscosidade de um plastificante influencia a viscosidade do plastisol. Dessa forma, um plastificante com viscosidade maior formará um plastisol com maior viscosidade, se todas as demais condições permanecerem constantes [9].

Outra característica importante dos plastisóis é o aumento de sua viscosidade com o tempo. Essa propriedade é chamada de envelhecimento [9].

3.3.2 Comportamento térmico

O plastisol quando submetido ao calor pode degradar-se devido à presença da resina de PVC. A degradação é definida como uma série de reações químicas envolvendo ruptura das ligações da cadeia principal da macromolécula. A exposição do polímero de PVC sem estabilização ao calor, à radiação ultravioleta ou gama, pode dependendo da intensidade e do tempo de exposição, causar a liberação de ácido clorídrico com consequente formação de sequências poliênicas e ligações cruzadas na cadeia, resultando em um rápido processo de degradação. Esse processo, conhecido por desidrocloração, fica evidente pela mudança de coloração do PVC para amarelo ou marrom, quando existem pelo menos 7 ligações duplas consecutivas [9]. A Figura 5 mostra as etapas envolvidas no processo de degradação do PVC.

Quando a ruptura das ligações químicas ocorre devido ao efeito de temperatura, a degradação resulta do fato da energia térmica adicionada ao sistema ser superior à energia das ligações intramoleculares [9].

Para que o processo de degradação se inicie é necessário a presença de sítios de reduzida estabilidade na cadeia do PVC, que podem ser considerados defeitos ou irregularidades estruturais. Os mais importantes defeitos podem ser divididos em dois grupos principais, de acordo com sua origem:

a-) Defeitos decorrentes da reação de polimerização do monômero, incluindo-se ramificações, ligações duplas e finais de cadeia. A presença do cloro ligado a carbono terciário, ou seja, em pontos de ramificação da cadeia, assim como cloro adjacente às ligações duplas, são pontos energeticamente desfavoráveis, portanto

b-) Grupos contendo oxigênio resultantes de reações oxidativas durante a reação de polimerização. A presença de oxigênio pode provocar a reação de oxidação com formação de grupos hidroperóxidos, peróxidos, carbonilas e carboxilas que são grupos ativadores de reação de iniciação para desidrocloração [9].

A estabilidade térmica aumenta com o aumento da massa molar ou valor de K do polímero. K é um valor obtido através de um ensaio empregado industrialmente para especificar a massa molar do PVC e relaciona-se com a viscosidade relativa e a concentração da solução de PVC. O valor de K normalmente varia de 45 (resina de baixa massa molar e copolímeros de cloreto de vinila- acetado de vinila) a 78 (PVC resina de alta massa molar). Quanto maior o valor de K, menor o número de terminações de cadeia, que são pontos de maior volume livre, vulneráveis à entrada de oxigênio responsável pela degradação do PVC [9].

Para reduzir os fenômenos de degradação, ou seja, para conferir uma maior vida útil ao produto, é comum a utilização dos chamados estabilizadores, que são aditivos que por diferentes mecanismos de atuação, reduzem a velocidade de degradação dos polímeros. Muitas vezes, esses estabilizantes são combinados para que ocorra a eficiência de estabilização. Os estabilizantes térmicos atuam no composto de PVC capturando e estabilizando os íons cloreto formados, impedindo a propagação da reação e a consequente autocatálise do processo de degradação. Desse modo, o estabilizante térmico não atua no sentido de impedir a degradação do PVC, mas sim de controlar a formação de ácido clorídrico, evitando que o processo de degradação atinja um estágio que comprometa o desempenho do produto final. O estabilizante utilizado na formulação dos plastissóis combina diferentes mecanismos de atuação preventiva, como a eliminação de sítios de

iniciação, desativação do ácido clorídrico através da presença de Ca e Zn, e prevenção da oxidação pela presença de fosfitos que são antioxidantes secundários [9].

O zinco possui forte efeito de captura do íon cloreto livre, porém o cloreto de zinco formado possui efeito catalisador da reação de desidrocloração do PVC. O cálcio, por sua vez, é bastante efetivo na estabilização desse cloro livre, a partir de uma reação de dupla troca que regenera o composto ativo de zinco e estabiliza o cloro na forma de cloreto de cálcio. A estabilidade térmica do PVC e de seus compostos, a uma dada temperatura, é definida em função do tempo necessário para que uma das manifestações de degradação atinja determinado nível (certa quantidade de ácido clorídrico liberado, ou uma intensidade de cor desenvolvida) [9].

3.3.2.1 Estabilizantes

O PVC e seus copolímeros são susceptíveis a reações adversas com perda de propriedades durante seu processamento e uso final, quando expostos ao calor, agentes oxidantes ou ainda ao intemperismo (radiação ultravioleta e infravermelho). Essas reações são comumente denominadas de reações de degradação. Considerando o fato de que o processamento do PVC requer temperaturas da ordem de 150 a 220°C e se dá na presença de oxigênio, o mesmo se torna instável, necessitando do uso de vários tipos de aditivos, tais como estabilizantes térmicos, antioxidantes e estabilizantes ao ultravioleta [1].

3.4 Exsudação

A perda de plastificante por volatilização ou evaporação do solvente é um mecanismo comum de migração de plastificante denominado de exsudação. A exsudação

de plastificante no PVC ocorre através de dois processos principais: a difusão do plastificante de dentro para fora da membrana de superfície do PVC, e a evaporação do plastificante fora da membrana do PVC [2,10].

A taxa de difusão está relacionada com a estrutura molecular do plastificante. Essa estrutura molecular do plastificante, por sua vez, está relacionada com a massa molar e a linearidade do plastificante. Logo após o processamento, o PVC apresenta uma taxa maior de difusão de plastificante para a superfície. À medida que o plastificante exsuda, as interações dipolo-dipolo fazem com que as moléculas de PVC fiquem mais próximas umas das outras ocasionando uma diminuição progressiva à permeabilidade da membrana do PVC e conseqüentemente à taxa de difusão do plastificante [11].

No segundo processo, a taxa de evaporação do plastificante é função da pressão de vapor do plastificante que se encontra na superfície da membrana de PVC [2].

Dois fatores que influenciam para a diminuição da exsudação são o aumento da massa molar e a diminuição no grau de ramificações na estrutura do plastificante [2,12,13].

3.4.1 Fatores que controlam a exsudação do plastificante

A capacidade de retenção do plastificante está relacionada com suas propriedades, tais como massa molar, linearidade e polaridade [2]. Como todos os plastificantes utilizados no PVC são polares, será realizada uma breve revisão apenas das propriedades de massa molar e linearidade.

3.4.1.1 Massa molar

A mobilidade do plastificante é um dos principais fatores na difusão desse para fora da estrutura do polímero, podendo ser relacionada com sua massa molar. Quanto maior a massa molar, menor a volatilidade e difusão. Aumentando a massa molar do plastificante, a mobilidade do mesmo é reduzida, o que dificulta a sua difusão até a superfície. Por outro lado, plastificantes com massa molar elevada têm a compatibilidade com o PVC e a eficiência de plastificação reduzidas [14]. A Figura 5 apresenta a relação entre a massa molar e a migração de plastificante após 24 h, em um ambiente com temperatura a 87°C e com carvão ativado, as formulações contendo 40% de plastificante [14].

3.4.1.2 Linearidade

A linearidade de um plastificante está relacionada com a forma de sua estrutura molecular. Um plastificante composto de cadeias sem ramificação é denominado de plastificante linear, enquanto um plastificante composto de cadeias com ramificações é denominado de plastificante ramificado. Para calcular o grau de ramificação de um plastificante é utilizada a percentagem de átomos de carbono contidos nas cadeias laterais. Quanto maior o grau de ramificação, menor a linearidade do plastificante [2]. Plastificantes ramificados tendem a exsudar menos do que plastificantes lineares [15].

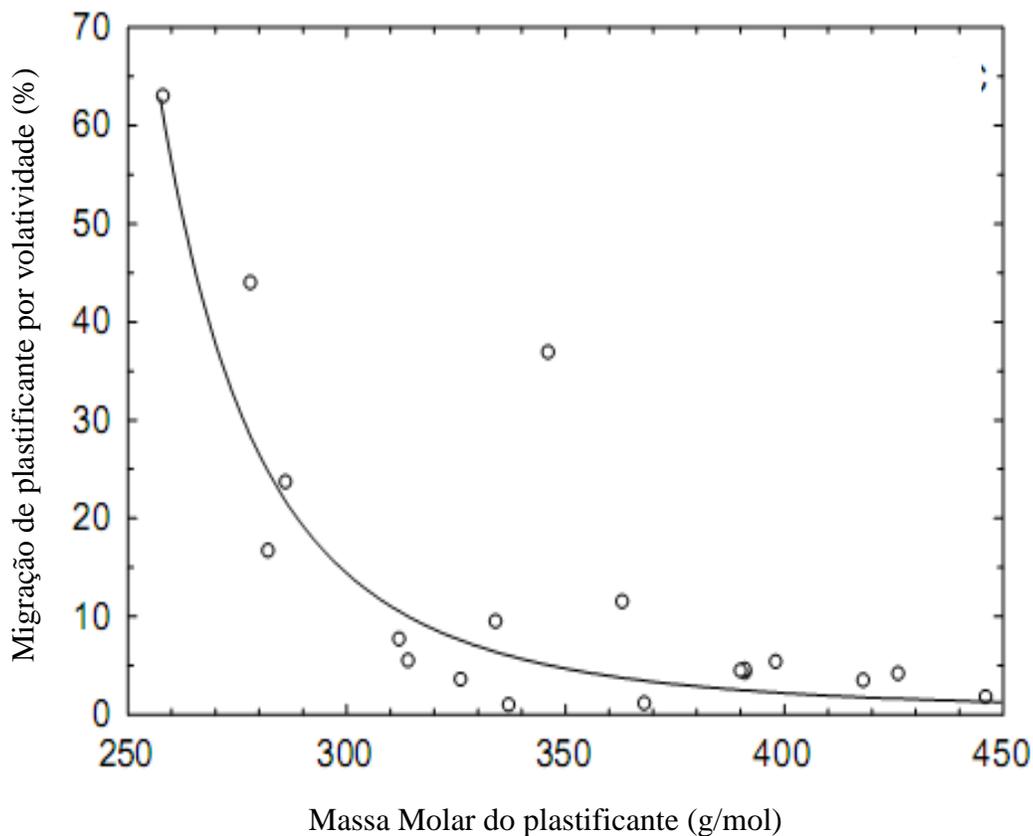


Figura 6- Relação entre massa molar e exsudação do plastificante [14].

3.4 Espalhamento de Raios-X em Baixo Ângulo - SAXS

O princípio da difração por raios-X pelos cristais resulta de um processo em que os raios-X são espalhados pelos elétrons dos átomos sem mudança de comprimento de onda (dispersão coerente ou de Bragg). O feixe difratado é produzido por espalhamento só apresentando máximos quando algumas condições geométricas, expressas pela Lei de Bragg, são satisfeitas [16-19].

Quanto a difração de raios-X, de uma maneira geral podemos dizer que os efeitos de interferência resultam da variação de densidade eletrônica a partir de um ponto para outro no material. Se os átomos são arranjados regularmente, o ângulo de espalhamento 2θ dos

máximos de difração está relacionado à distância entre os planos d pela equação de Bragg, $n\lambda=2d\text{sen}\theta$, onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente. Esta expressão indica a existência de uma relação recíproca entre a distância interatômica, d e o $\text{sen } \theta$. Devido a reciprocidade entre a distância interatômica d e o $\text{sen } \theta$, podemos dizer que estes espalhamentos para baixos ângulos (tipicamente menores que 2°) estão associados com estruturas de dimensões significativamente maiores que as dimensões atômicas, e não apresentarão dependência na heterogeneidade de dimensões atômicas.

Dois são os tipos de heterogeneidade responsáveis para o espalhamento a baixos ângulos a partir de polímeros sólidos. São eles:

- a- alteração da região cristalina e amorfa, com diferentes densidades eletrônicas;
- b- presença de microvazios dispersos na matriz do polímero sólido.

A intensidade do espalhamento em baixos ângulos aumenta com o grau de contraste entre as densidades eletrônicas de dois ou mais tipos de regiões que produzem a heterogeneidade. A intensidade será máxima quando $2\theta = 0$ e aproxima-se de zero para ângulos 2θ da ordem de λ/D^* , onde D^* é a dimensão das heterogeneidades, denominadas centros espalhadores. O comprimento de onda usual é da ordem de $1,5 \text{ \AA}$, e o domínio típico da técnica de SAXS é limitado para ângulos menores que 2° para partículas de aproximadamente 5 nm , ou concentrado em ângulos menores de $0,3^\circ$ para partículas de 30 nm .

Atualmente a teoria sobre SAXS está bem desenvolvida, e baseia-se em leis gerais de espalhamento e interferência. O principal parâmetro dessa técnica é a razão entre o comprimento de onda incidente e a dimensão do centro espalhador [20-22].

Analises dos dados de espalhamento levam a um parâmetro estrutural, L correspondendo a distância média entre as partículas, ou seja, o período longo lamelar é definido pela soma do período cristalino mais o amorfo, Figura 7 [23].

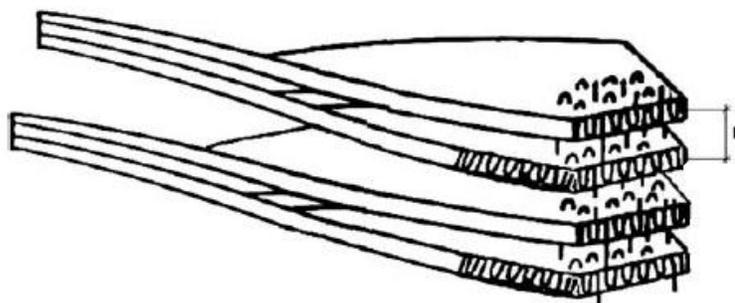


Figura 7- Representação esquemática do período longo lamelar L .

Outro parâmetro estrutural é a verificação do ângulo de rotação lamelar φ , ângulo este que se refere ao ângulo formado pelas lamelas com o plano de análise. A rotação das lamelas após sofrer o esforço de estiramento faz com que essas lamelas se desloquem e o ângulo φ se modifique, Figura 8 [23].

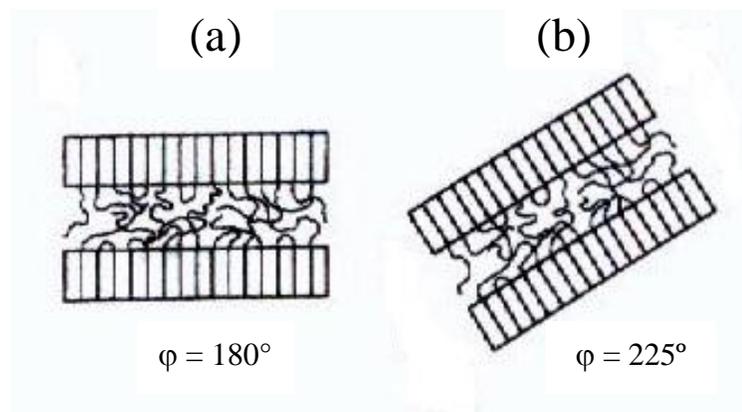


Figura 8- Representação esquemática do ângulo de rotação lamelar φ : (a) lamela de material não deformado; (b) lamela de material após sofrer esforço de rotação proveniente da deformação [24].

3.5 Histórico de estudos realizados com formulações de PVC com plastificantes alternativos

A polêmica em torno dos ftalatos motivou novos estudos de desenvolvimento para plastificantes alternativos, que pudessem substituir os ftalatos e gerar menos preocupações toxicológicas.

Costa e Rosa [25] realizaram um estudo sobre o uso de blendas de PVC com policaprolactona em substituição às formulações de PVC com DOP, visando a utilização em aplicações alimentícias, além da redução dos aspectos toxicológicos ambientais. Embora tenha ocorrido compatibilidade e miscibilidade entre os componentes da mistura, esses autores não obtiveram os resultados esperados com relação as propriedades mecânicas.

O estudo de Pedrozo [26] teve como objetivo principal a utilização de derivados epoxidados de ésteres etílicos de óleo de milho como plastificantes. De maneira geral, os resultados obtidos foram bastante positivos, pois demonstraram vantagens na plastificação

do PVC com a utilização do óleo de milho epoxidado como plastificante quando comparado ao DOP. A alta taxa de exsudação foi sinalizada como a principal desvantagem das formulações com óleo de milho epoxidado.

No estudo de Madaleno [27] foi realizada uma análise comparativa de formulações flexíveis de PVC com plastificante de óleo vegetal modificado, óleo vegetal modificado epoxidado, DOP e DOA. A amostra com óleo vegetal modificado apresentou boas características físicas e químicas, porém a amostra com o óleo de soja epoxidado apresentou alta taxa de exsudação e provocou uma maior variação nas propriedades estudadas. Esse estudo mostrou que é possível utilizar o óleo vegetal modificado em substituição ao DOP.

O estudo de Fenollar [28] investigou as propriedades mecânicas e térmicas, a alteração de cor e a migração e mudanças na microestrutura, de um plastificante natural à base de derivados de éster de ácido graxo epoxidado para determinar as melhores condições de cura. Os resultados obtidos mostraram que as melhores condições de cura foram semelhantes às utilizadas para o plastificante DOP.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparação dos corpos de prova

Os materiais utilizados na formulação do PVC para confecção dos corpos de prova foram a resina de PVC EP123 (Braskem), carbonato de cálcio (Carbomil S.A.), óleo de soja epoxidado Celuflex ZF (Reypar Indústria e Comércio Ltda), estabilizante térmico Ca/Zn Lubstab 114 (BBC). Os plastificantes testados com essa formulação foram o DOP e o DOA (Áquine Cia Petroquímica), o plastificante polimérico de poliéster Lestarflex (Barlocher), a policaprolactona CAPA6500 (M. Cassab), o polioli poliéster Plaxter P43 (Coim do Brasil Ltda.), e o tri acetato de 1,2,3-propanotriol, conhecido comercialmente como triacetina industrial (Neugel Produtos Químicos Ltda.).

Os materiais foram pesados e preparados, misturando-os por 1 h em misturador planetário Semco com capacidade de 5 kg por batelada a 100 rpm, nas proporções observadas na Tabela 1.

Tabela 1- Formulação testada.

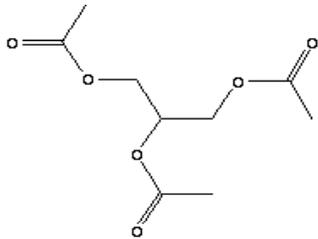
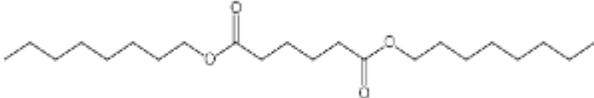
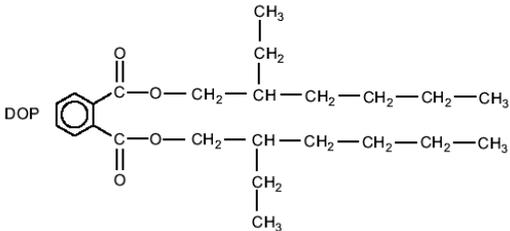
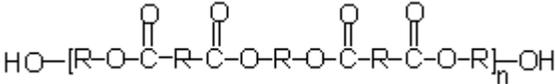
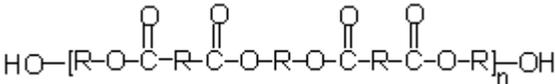
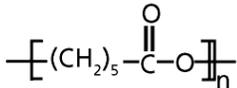
Materiais	Quantidade (phr)
PVC	100
Carbonato de cálcio	35
Plastificante testado	55
Óleo de soja epoxidado	55
Estabilizante térmico Ca/Zn	2

Durante o processo foi utilizada uma pressão de 600 mm Hg, a uma temperatura de 15°C, formando uma emulsão. Após a mistura, o material foi derramado nos moldes e a “fusão” da massa foi efetuada em um forno de esteiras com ventilação a 170°C por 3 min e 30 s. Ao término desse processo, a matriz foi resfriada e os corpos de prova removidos.

Os moldes para confecção dos corpos de prova para teste de tração e rasgamento foram confeccionados de acordo com as normas ASTM D 638-99 e ASTM D 624-98, respectivamente [29, 30]. Os corpos de prova para os ensaios de SAXS foram confeccionados em forma de gravata com 25 mm de comprimento e largura no pescoço de 0,8 mm de espessura. Os corpos de prova para o ensaio de descolamento foram confeccionados com dimensões de 150 x 12 x 2 mm na área de colagem.

A Tabela 2 apresenta as características dos plastificantes estudados nesse trabalho.

Tabela 2- Características químicas dos plastificantes utilizados.

Material	Fórmula Molecular	Massa molar (g/mol)
Triacetina	$C_9H_{14}O_6$	218
Fórmula estrutural Triacetina		
		
DOA	$C_{22}H_{42}O_4$	370
Fórmula estrutural DOA		
		
DOP	$C_{24}H_{38}O_4$	390
Fórmula estrutural DOP		
		
Lestaflex	$(C_{10}H_{18}O_4)_n$	1000 ~ 1500
Fórmula estrutural Lestaflex		
		
Poliol poliéster	$(C_{10}H_{18}O_4)_n$	3500 ~ 4000
Fórmula estrutural Polioli poliéster		
		
Policaprolactona	$C_6H_{10}O_2$	6500
Fórmula estrutura Policaprolactona		
		

4.2 Viscosidade Brookfield

A viscosidade dos plastissóis foi determinada a uma temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $50 \pm 5\%$ em um viscosímetro Brookfield, modelo DV-II+PRO, com spindle S64 e 5 rpm, de acordo com a norma ASTM D 1824-95 [31]. Como o plastisol apresenta um comportamento tixotrópico, ou seja, sua viscosidade diminui com a agitação, o material permaneceu no viscosímetro por 15 min antes da leitura ser realizada. Em seguida foram realizadas 10 medidas, a cada minuto.

4.3 Ensaio de exsudação

A exsudação é a migração do plastificante do interior da matriz polimérica até a superfície, sem que haja um estímulo por meio de temperatura ou contato com solventes e que deve ocorrer de maneira espontânea [32]. O ensaio de exsudação determina quanto plastificante o corpo de prova perdeu sob determinado tempo à temperatura ambiente. Foram pesados 5 corpos de prova de cada plastificante que foram envolvidos em papel manteiga, conforme observado na Figura 9, e levados a uma sala climatizada à temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $50 \pm 5\%$, onde permaneceram por 7 dias. O papel manteiga foi substituído diariamente. Ao término desse período, os corpos de prova foram lavados com água e sabão, secos com papel manteiga e novamente levados à estufa por mais 2 h para total evaporação da água. Após a secagem, os corpos de prova foram pesados novamente para análise da perda de massa. O percentual de perda de massa é calculado sobre a quantidade de plastificante encontrado na formulação. Para todas as formulações foram utilizados 44,5% de plastificante. Desses, 50% foram de óleo de soja epoxidado e 50% do plastificante testado.

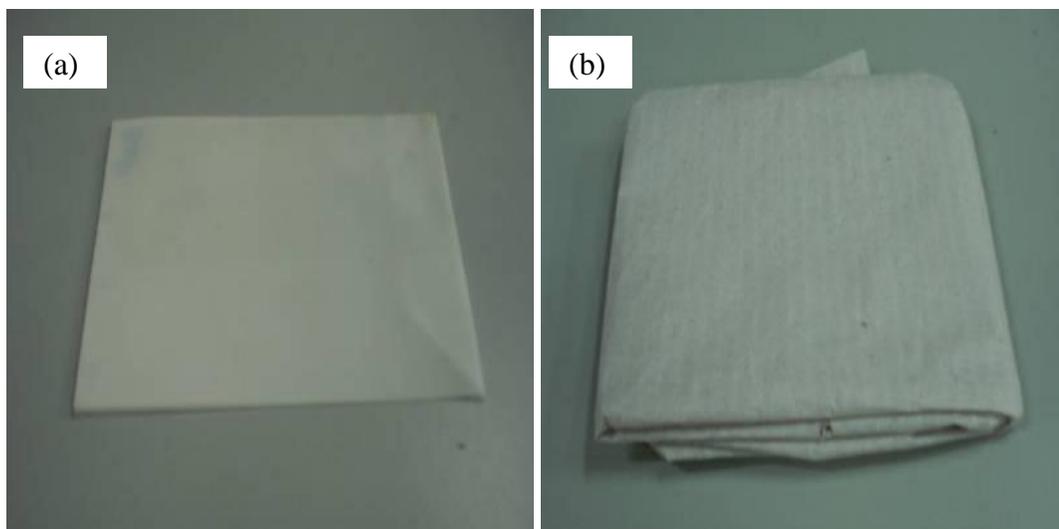


Figura 9- (a) Corpo de prova para o ensaio de exsudação (b) Corpo de prova para ensaio de exsudação envolto em papel manteiga.

4.4 Dureza

O ensaio de dureza Shore A determinou a resistência que o material oferece à penetração, através da aplicação de uma carga de compressão definida. Foram realizadas 8 medidas em diferentes partes do corpo de prova. Para o ensaio de dureza utilizou-se o durômetro Shore A Teclock, modelo GS709, de acordo com a norma ASTM D 2240-00 [33].

4.5 Ensaio de resistência à tração

No ensaio de resistência à tração foram utilizados 5 corpos de prova. O ensaio foi realizado antes e após o envelhecimento acelerado em estufa ultravioleta e estufa a 50°C. As análises foram realizadas em uma máquina universal de ensaios Emic, modelo DL-3000, com velocidade de separação das garras de 500 mm min⁻¹ e com célula de carga de 100 kgf, seguindo a norma ASTM D 638-99 [29].

4.6 Ensaio de resistência ao rasgamento

No ensaio de resistência ao rasgamento foram utilizados 5 corpos de prova. O ensaio foi realizado antes e após o envelhecimento acelerado em estufa ultravioleta e estufa a 50°C. As análises foram realizadas em uma máquina universal de ensaios Emic, modelo DL-3000, com velocidade de separação das garras de 500 mm min⁻¹ e com célula de carga de 100 kgf, seguindo a norma ASTM D 624-98 [30].

4.7 Ensaio de descolagem

Os ensaios de descolagem foram realizados em uma máquina universal de ensaios Emic (Figura 10), modelo DL-3000, medindo-se a força necessária para descolar o corpo de prova de um substrato de PVC injetado. O adesivo utilizado para esse ensaio foi a cola 150F da Killing.

Foram confeccionados 5 corpos de prova para cada formulação com os diferentes plastificantes, com medidas de 150 x 12 x 2 mm. Os corpos de prova foram colados na placa de PVC injetada, ficando com uma área de colagem de 110 x 12 mm e deixando uma aba de 40 x 12 mm para fixação na máquina. O adesivo foi aplicado em um coleiro automatizado da Kehl, modelo 3401, visando-se a obtenção de uma camada de adesivo de espessura uniforme.

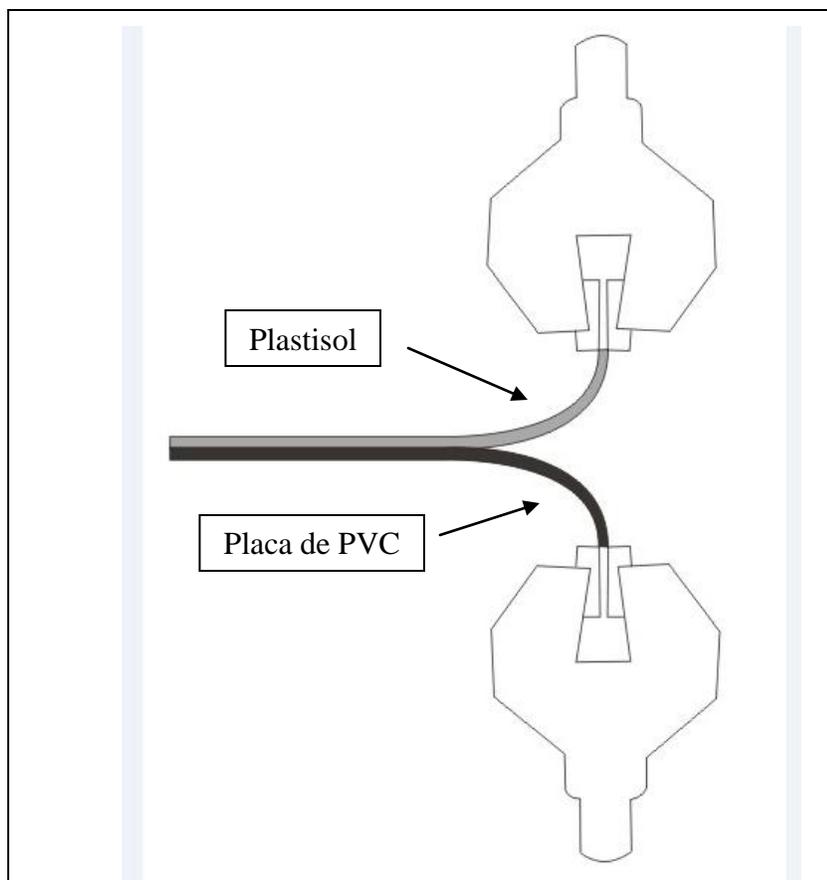


Figura 10- Ensaio de descolagem.

4.8 Envelhecimento

Os corpos de prova foram submetidos a dois métodos de envelhecimento para posterior análise de resistência a tração e ao rasgamento. No envelhecimento por radiação ultravioleta, os corpos de prova permaneceram por 3 dias em estufa de ultravioleta, com condensação, da Comexim, a uma temperatura de 60-65°C. De acordo com a norma ASTM G 53 [34], 3 dias na estufa ultra violeta correspondem à aproximadamente 3 meses em intempérie comum. Nas análises de envelhecimento a 50°C, os corpos de prova permaneceram em uma estufa com ventilação de ar Biomatic, modelo 356, a 50°C por 7 dias.

4.9 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA foram realizadas para avaliar o processo de degradação térmica de cada amostra. Os ensaios foram realizados em um equipamento Shimadzu, modelo TGA-50. A taxa de aquecimento utilizada foi de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob fluxo de 50 mL min^{-1} de nitrogênio, na faixa de temperatura de 20 e 800°C , conforme a norma ASTM D 6370-03 [35].

4.10 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas para se determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) de cada amostra. Foram feitas duas corridas em um equipamento Shimadzu DSC-60, sendo a taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob fluxo de 50 mL min^{-1} de nitrogênio, na faixa de temperaturas entre -100 e 150°C .

4.11 Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS)

As análises foram realizadas na linha de SAXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Os corpos de prova das amostras foram deformados uniaxialmente com uma taxa de 100%, e analisados *in situ* com um tempo de exposição de 100 s. As medidas de SAXS foram realizadas na região central de cada amostra. A distância entre o plano de detecção do SAXS e a amostra foi de 1244 mm min^{-1} e o valor do comprimento de onda da radiação incidente foi de $1,488\text{ \AA}$. Para o tratamento dos dados de SAXS foram utilizados os programas SASFit e Fit2D, de onde foram retirados os perfis de espalhamento de SAXS, a partir dos dados de intensidade (I) e espalhamento (q), o qual foram utilizados para a

realização da correção de Lorentz [$I(q) \cdot q^2$ versus q] para posterior análise do período longo lamelar ($L=2\pi/q_{\text{máx}}$) [37-38].

4.12 Custo dos plastificantes

A pesquisa de custo foi realizada em 19 de abril de 2011, junto ao fornecedor de cada plastificante estudado nesse trabalho.

Tomando-se como base de cálculo o custo do DOP como valor de mercado igual a 100%, realizou-se o custo comparativo para os demais plastificantes (Figura 11). Pode-se observar que o DOP é o plastificante mais barato, o que pode ser justificado em partes pelo seu alto consumo, enquanto a triacetina é o plastificante que apresenta o maior custo.

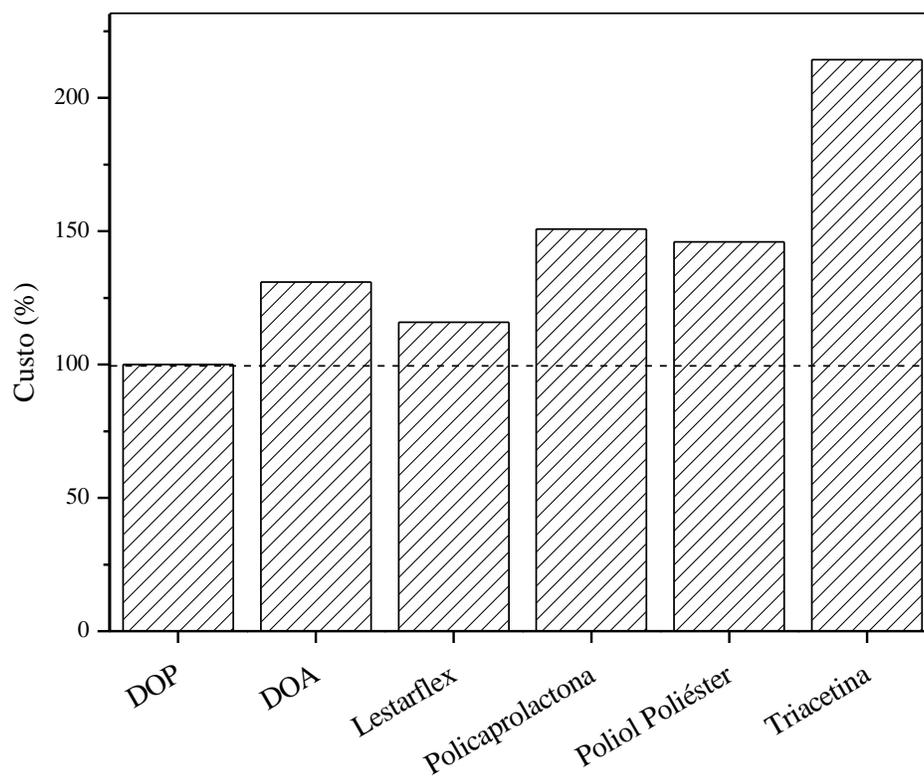


Figura 11- Custo dos plastificantes utilizados nas formulações de PVC relativos ao DOP (linha tracejada 100%).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Viscosidade Brookfield dos plastissóis

A Tabela 3 apresenta os resultados referentes à viscosidade Brookfield para os plastissóis desse trabalho. Em todas as amostras é possível observar o aumento da viscosidade com o tempo de estocagem do material, fenômeno conhecido como "envelhecimento". Em geral, o aumento de viscosidade é mais acentuado logo após a preparação do plastisol, diminuindo após 1 ou 2 semanas, assim como foi relatado nos trabalhos de Yoshiga e colaboradores, e de Garcia e colaboradores [39,40]. Nas formulações com policaprolactona e triacetina não foi possível efetuar a leitura, pois houve separação de fase com aumento do tempo, o que ocasionou em uma maior viscosidade e impossibilitando a leitura com esse tipo de viscosímetro.

Tabela 3- Viscosidade Brookfield das formulações estudadas.

Plastificante na formulação	Viscosidade Brookfield (mPas)			
	3 h	24 h	96 h	168 h
DOP	8608	12254	12345	12357
DOA	12393	19217	20420	20501
Lestarflex	51347	52830	53089	53261
Policaprolactona	46406	100103	-	-
Poliol Poliéster	68098	87845	98143	98704
Triacetina	21511	45698	72489	-

(-) sem leitura

Muitos mecanismos podem ser utilizados para explicar esse fenômeno de “envelhecimento”, observado para as formulações com DOP, DOA e Lestarflex. O primeiro é o inchamento das partículas devido à dissolução, mas isso não ocorre à temperatura ambiente, exceto para uma quantidade de partículas de PVC de baixa massa molar. Um segundo mecanismo pode ser associado à porosidade dos aglomerados de PVC, que podem ser preenchidos com plastificante ao longo do tempo, ou seja, o plastificante imobilizado pelo efeito capilar reduziria a concentração efetiva. O terceiro mecanismo é a desaglomeração das partículas secundárias, onde algumas se desintegram em outras partículas menores [9].

Para as formulações com poliol poliéster pode ser observado um aumento da viscosidade com o tempo. Apesar de ser similar ao Lestarflex, sua massa molar é muito maior, isso acaba diminuindo a compatibilidade com o PVC, proporcionando um maior aumento da viscosidade com o tempo [14].

As formulações com policaprolactona e triacetina mostram a baixa compatibilidade desses plastificantes com o PVC, ocasionando separação de fases e um grande aumento da viscosidade, o que acaba impossibilitando sua leitura após algum tempo.

5.2 Caracterização dos materiais

5.2.1 Exsudação

Na Figura 12 são apresentados os resultados referentes ao ensaio de exsudação. Como pode ser observado, as amostras com DOP, DOA, Lestarflex e poliol poliéster apresentaram os menores valores de exsudação. Resultados semelhantes para a exsudação do DOP e DOA foram encontrados por Stark e colaboradores [14].

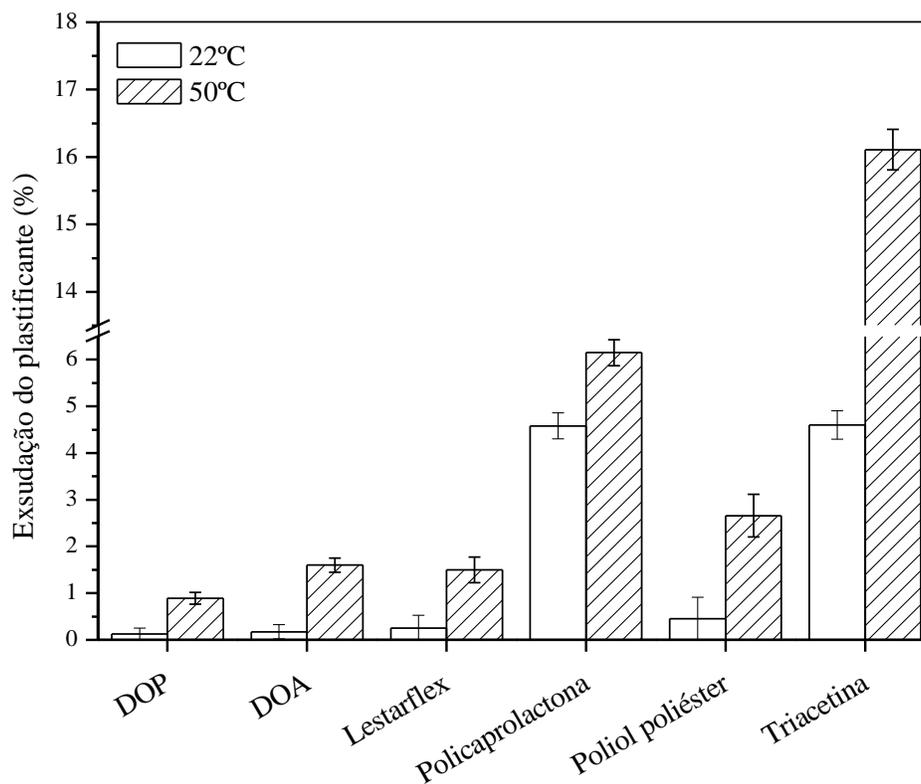


Figura 12- Resultados do ensaio de exsudação para as formulações de PVC com os diferentes plastificantes.

O DOP, apesar de apresentar baixa massa molar, é um plastificante muito ramificado e polar. Essas características favorecem a sua permanência no interior da matriz polimérica, o que é evidenciado pelo seu menor grau de exsudação.

O DOA, apesar da baixa massa molar e da linearidade de sua cadeia, apresenta grupamentos éster capazes de promover interações do tipo dipolo-dipolo com a cadeia polimérica. Isso é evidenciado pelo seu baixo grau de exsudação.

O Lestarflex, além de possuir elevada massa molar, possui grupamentos éster para interagir por meio de forças intermoleculares do tipo dipolo-dipolo com o PVC, o que favorece ao seu baixo grau de exsudação.

O poliol poliéster pertence a mesma família de plastificantes que o Lestarflex e assim como ele, também possui grupamentos éster para interagir por meio de forças intermoleculares do tipo dipolo-dipolo; porém, por possuir massa molar muito maior, começa a apresentar menor compatibilidade com o PVC e conseqüentemente maior grau de exsudação que o Lestarflex.

A policaprolactona é o plastificante com maior massa molar, o que compromete sua compatibilidade com o PVC, levando a um alto grau de exsudação.

A triacetina, apesar de não possuir uma estrutura linear e apresentar boa polaridade com três grupamentos éster, é o plastificante que apresenta a menor massa molar, o que dificulta a interação entre ela e mais de uma molécula de PVC, fazendo com que seja o plastificante com menor compatibilidade com o polímero. Isso é evidenciado pelo seu maior grau de exsudação.

Todas as amostras apresentam aumento significativo do grau de exsudação para as análises realizadas a 50°C. Isso acontece porque a elevação da temperatura aumenta a mobilidade das moléculas de PVC, aumentando o espaçamento entre as mesmas e facilitando a difusão do plastificante até a superfície do polímero.

A triacetina foi o plastificante que apresentou maior aumento de exsudação com a elevação da temperatura, o que evidencia a sua maior incompatibilidade com o PVC, dentre os plastificantes testados.

5.2.2 Dureza, resistência à tração e resistência ao rasgamento

As propriedades mecânicas dos compostos flexíveis estão diretamente relacionadas à estrutura química e quantidade de plastificantes [41]. Plastificantes de maior massa molar

ou contendo grupos laterais volumosos apresentam menor eficiência de plastificação. A variação na estrutura química do plastificante, como polaridade e ramificações, pode também ter influência sobre as propriedades mecânicas, como o alongamento na ruptura [2]. Avaliando-se formulações com plastificantes de uma mesma família química, não são observadas diferenças significativas nas propriedades de dureza, alongamento e resistência à tensão na ruptura, mesmo variando-se a massa molar do plastificante. Quando se altera a família química do plastificante, é possível observar alterações mais significativas das propriedades mecânicas. Plastificantes com massa molar muito grande reduzem a compatibilidade e eficiência de plastificação [14].

A dureza está relacionada com a eficiência de plastificação. Na Figura 13 são apresentados os resultados referentes à dureza Shore A. Com exceção da formulação com policaprolactona, não são observadas diferenças significativas na dureza das formulações preparadas com os diferentes plastificantes. A policaprolactona por ser o plastificante com maior massa molar e apresentar pouca eficiência de plastificação, promove pouco afastamento das moléculas do polímero, o que dificulta a mobilidade das cadeias de PVC. Esse efeito é evidenciado pela alta dureza observada para essa formulação.

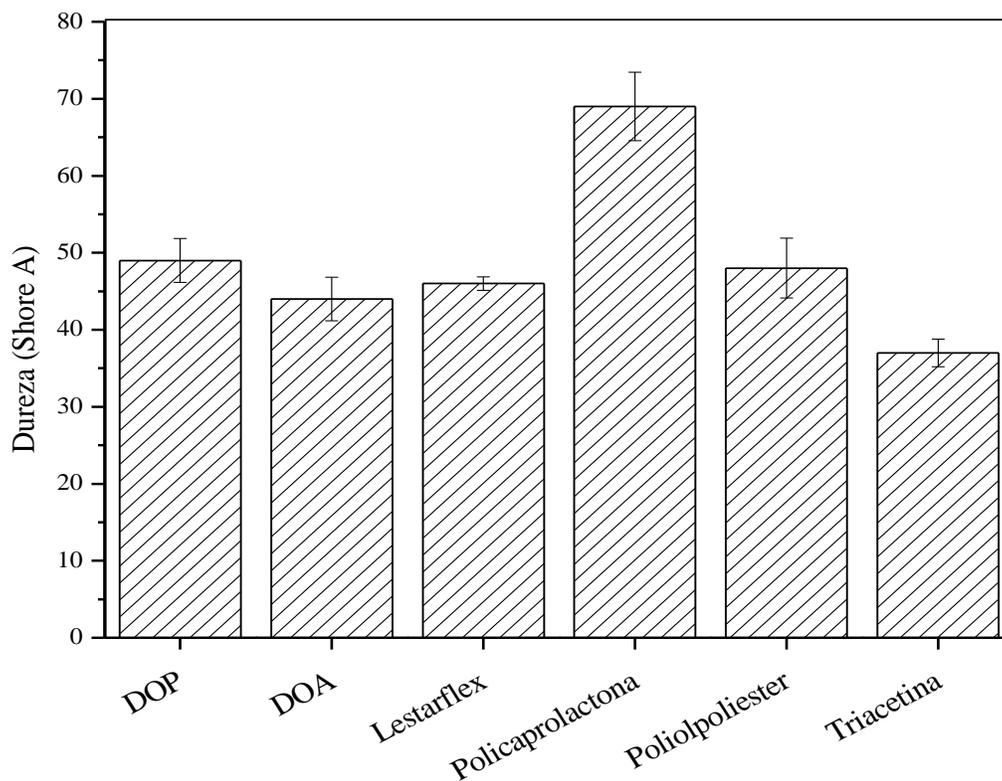


Figura 13- Resultados do ensaio de dureza Shore A para as formulações de PVC com os diferentes plastificantes.

Na Figura 14 são apresentados os resultados obtidos no ensaio mecânico de resistência à tração. Como pode ser constatado, a tensão na ruptura sofre pouca influência com o uso dos diferentes plastificantes. Como pode ser observado nas análises de SAXS, que serão discutidas a seguir, quando o corpo de prova sofre tração, as moléculas tendem a se orientar no sentido do estiramento e se comprimir no sentido contrário. Essa compressão das moléculas de PVC aumenta as interações dipolo-dipolo no polímero, tornando pouco relevante o plastificante utilizado na análise de tensão na ruptura.

Segundo Wilson [2], um maior grau de solvatação e uma maior interação do plastificante com a matriz polimérica, ocasionam um maior afastamento entre as cadeias do polímero, aumentando a eficiência de plastificação. Observando-se o desvio padrão na Figura 14, é possível verificar que não há diferença significativa no alongamento na ruptura para as formulações preparadas com os diferentes plastificantes, com exceção da formulação preparada com policaprolactona. O menor alongamento na ruptura, assim como a maior dureza observada anteriormente (Figura 13), evidencia a baixa eficiência de plastificação da formulação com esse plastificante.

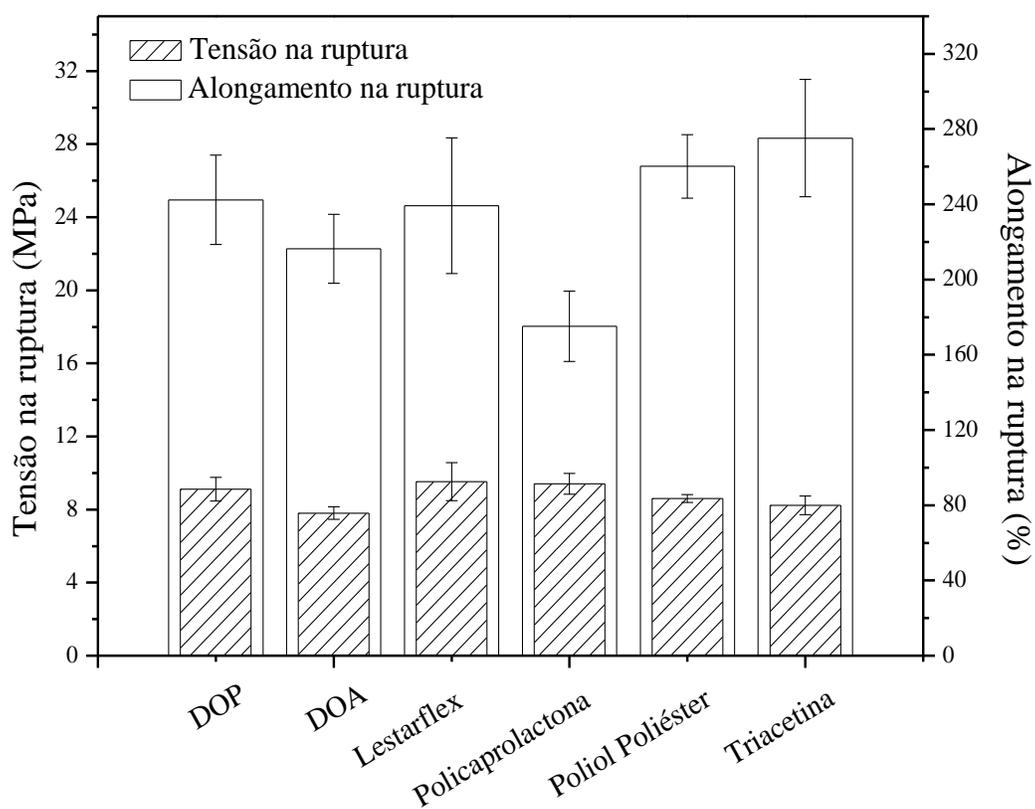


Figura 14- Resultados dos ensaios de resistência à tração para o PVC com os diferentes plastificantes.

Na Figura 15 são apresentados os valores de resistência ao rasgamento. As formulações com DOP e Lestarflex apresentaram os maiores valores para esta propriedade. Segundo Rodolfo [1], a resistência ao rasgamento é influenciada principalmente pelo grau de interação química entre o plastificante e a matriz polimérica. A massa molar do plastificante é outro fator que influencia para o aumento dessa propriedade, pois quanto maior for a massa molar do plastificante, maior será a resistência ao rasgamento.

Os plastificantes polioli poliéster e policaprolactona, apesar de apresentarem elevada massa molar, têm pouca interação com a matriz polimérica, o que acaba reduzindo a resistência ao rasgamento dessas formulações. No caso do DOA e da triacetina, a baixa massa molar que acaba reduzindo a resistência ao rasgamento.

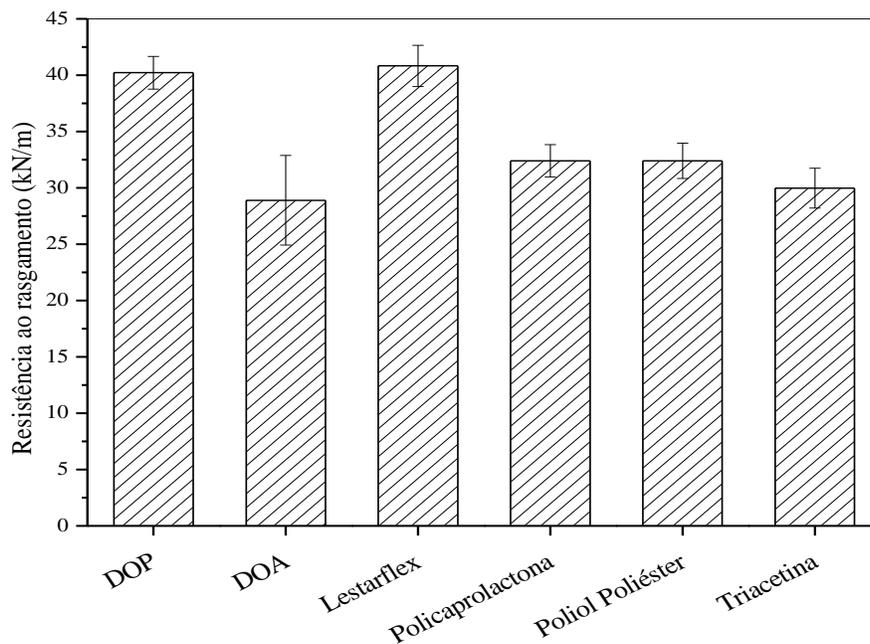


Figura 15- Resultados do ensaio de resistência ao rasgamento para as formulações de PVC com os diferentes plastificantes.

A Figura 16 apresenta os resultados obtidos para o ensaio de resistência ao descolamento. Considerando-se o desvio padrão, não são observadas diferenças significativas entre as formulações com os diferentes plastificantes, com exceção da triacetina que possui o menor valor na resistência ao descolamento. Além de ser a formulação com maior grau de exsudação (Figura 12), a massa molar da triacetina é a menor dentre os plastificantes testados, o que acaba facilitando a movimentação do plastificante dentro da matriz polimérica, levando a uma exsudação mais rápida. Nesse caso, é provável que no momento da colagem dos substratos, a formulação com triacetina já apresente uma exsudação possui uma quantidade de plastificante depositado na superfície da amostra, prejudicando a colagem e diminuindo assim a resistência ao descolamento.

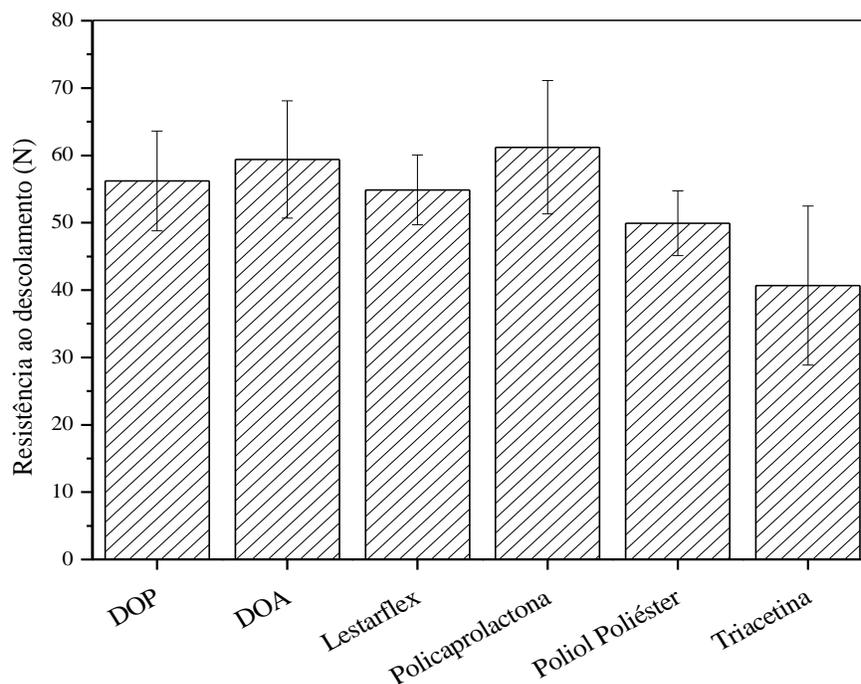


Figura 16- Resultados do ensaio de resistência ao descolamento para as formulações de PVC com os diferentes plastificantes.

5.2.3 Envelhecimento acelerado em estufa ultra violeta

Analisando-se os resultados apresentados na Figura 17, pode-se observar que todas as amostras tiveram uma pequena redução na propriedade de tensão na ruptura após o envelhecimento acelerado em estufa de ultravioleta, com exceção da formulação com triacetina que apresentou um aumento de 11%, e da formulação com policaprolactona que reteve suas propriedades. A redução da tensão na ruptura evidencia que houve início de degradação do PVC, ocasionando a formação de insaturações na cadeia principal para todas as formulações, o que fragilizou o material.

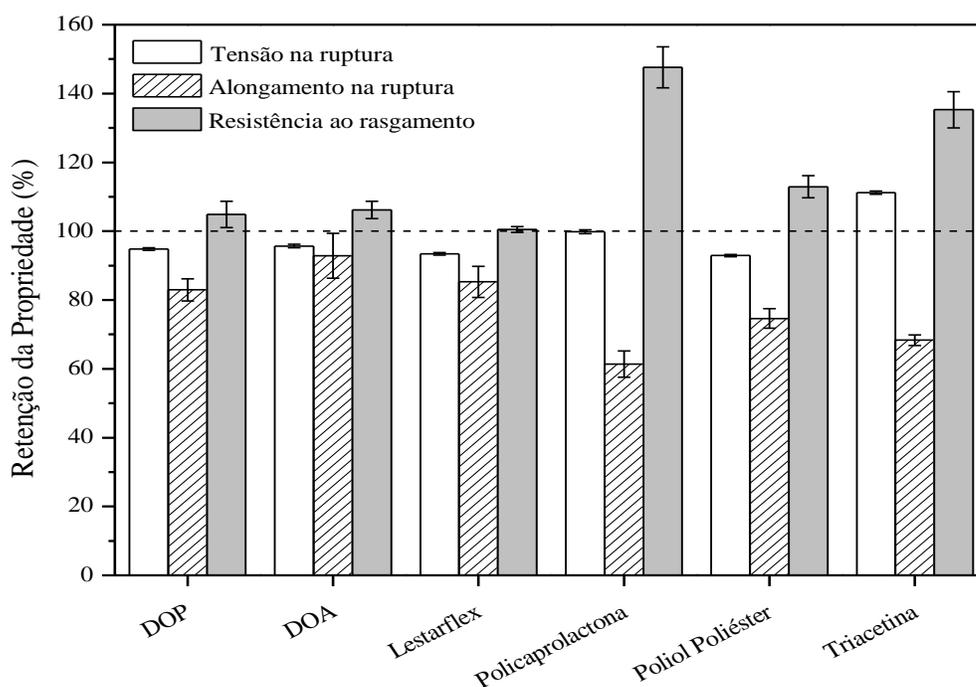


Figura 17- Retenção de propriedade após o envelhecimento em estufa ultravioleta para as formulações de PVC com os diferentes plastificantes. A linha tracejada (100%) corresponde a propriedade do material não envelhecido.

A formulação com triacetina mostrou aumento da propriedade de tensão na ruptura, pois houve um maior grau de exsudação durante o envelhecimento. Esse maior grau de exsudação ocasionou uma aproximação das cadeias de PVC e um aumento das interações dipolo-dipolo, fazendo com que a formulação com triacetina aumentasse a tensão de ruptura. Seguindo o mesmo princípio, a formulação com policaprolactona apresentou o processo de exsudação que acabou contrabalanceando com a degradação do PVC, e assim não foi observada variação da propriedade de tensão na ruptura para essa formulação.

O alongamento na ruptura mostrou perda de propriedade em todas as amostras, principalmente naquelas com policaprolactona e triacetina (38% e 31%, respectivamente). Todas as formulações mostraram perda na propriedade de alongamento na ruptura, o que reforça a evidência de que a radiação ultravioleta iniciou o processo de degradação do PVC, ocasionando a formação de insaturações na cadeia principal. A maior perda da propriedade de alongamento na ruptura das formulações com triacetina e policaprolactona evidencia que, além de sofrerem o início do processo de degradação do PVC, tiveram um maior grau de exsudação após o envelhecimento na estufa de ultravioleta.

Para a resistência ao rasgamento pode ser observado que nas amostras com policaprolactona e triacetina há um aumento de 47% e 35%, respectivamente. Assim como a tensão na ruptura, o rasgamento após o envelhecimento em estufa ultravioleta é influenciado pelo grau de exsudação mostrado na Figura 12. Quanto maior o grau de exsudação, maior é a aproximação das cadeias de PVC, o que promove o aumento da interação dipolo-dipolo aumentando a resistência ao rasgamento.

5.2.4 Envelhecimento acelerado em estufa 50°C

Na Figura 18 pode-se observar que todas as amostras apresentaram um pequeno aumento na propriedade de tensão na ruptura, com exceção da formulação com policaprolactona e triacetina que apresentou maior aumento de 17% e 22%, respectivamente. Ao contrário do envelhecimento em estufa ultravioleta, no envelhecimento em estufa a 50°C não há início de degradação do PVC, mas apenas um maior grau de exsudação do plastificante que acaba facilitando a aproximação das cadeias, provocando um aumento das forças intermoleculares dipolo-dipolo entre as cadeias de PVC e assim aumentando a tensão de ruptura dos materiais. Esse efeito é evidenciado pelo maior aumento da tensão de ruptura nas formulações dos plastificantes que tiveram maior grau de exsudação (policaprolactona e triacetina).

No ensaio de alongamento na ruptura pode ser observado que as amostras com DOP, DOA e Lestarflex apresentaram um pequeno aumento nessa propriedade. Esse efeito evidencia que com a temperatura da estufa, as amostras continuaram o processo de “fusão”, aumentando assim o alongamento na ruptura.

Um maior grau de exsudação provoca uma maior aproximação das cadeias do polímero e um aumento na força das interações dipolo-dipolo do PVC, o que é evidenciado pela maior redução do alongamento na ruptura nas formulações com policaprolactona e triacetina, que tiveram os maiores graus de exsudação.

No ensaio de resistência ao rasgamento, após o envelhecimento em estufa 50°C, observa-se que os resultados foram muito parecidos com os resultados encontrados após o envelhecimento em estufa ultravioleta. O rasgamento após o envelhecimento é influenciado pelo grau de exsudação. Quanto maior o grau de exsudação, maior é a aproximação das

cadeias de PVC, o que promove o aumento da interação dipolo-dipolo, aumentando a resistência ao rasgamento. As formulações com policaprolactona e triacetina foram as que apresentaram maior grau de exsudação e maior aumento da resistência ao rasgamento.

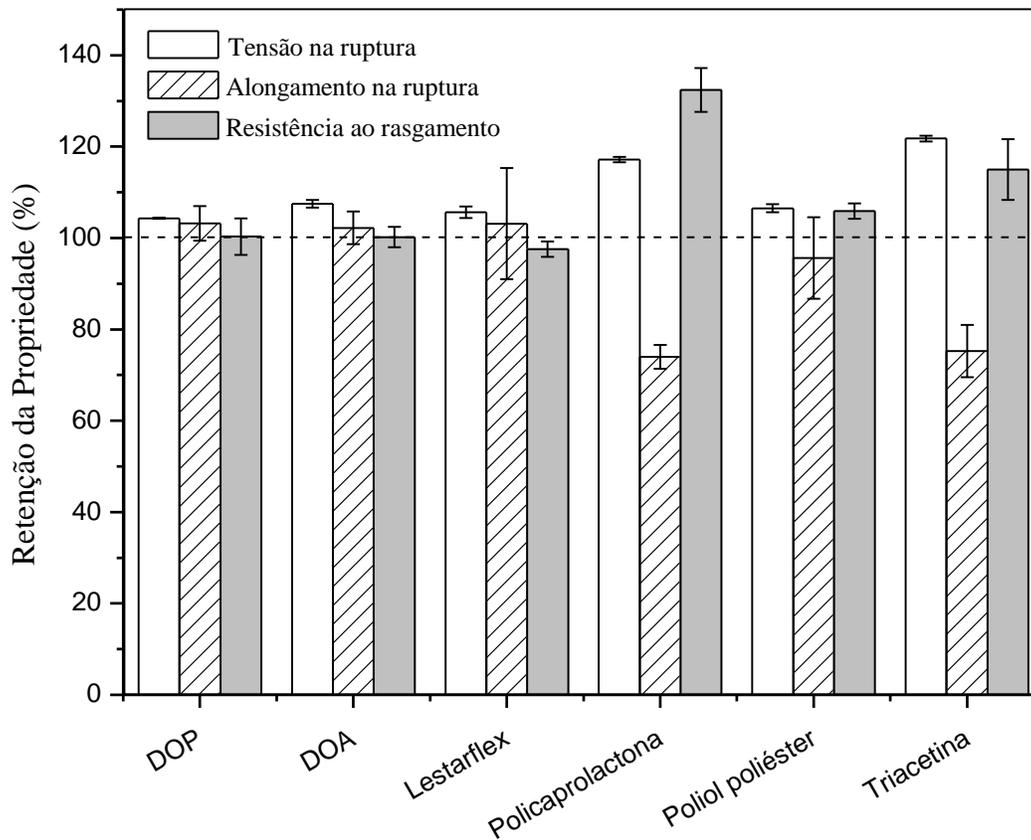


Figura 18- Retenção de propriedade após o envelhecimento em estufa a 50°C para as formulações de PVC com os diferentes plastificantes. A linha tracejada (100%) corresponde a propriedade do material não envelhecido.

5.2.5 Análise termogravimétrica (TGA)

Uma curva típica de TGA com o plastificante DOP pode ser observada na Figura 19. As demais amostras tiveram comportamento semelhante.

Na Tabela 4 são apresentados os resultados de TGA. Observou-se para todas as formulações, três estágios de degradação com comportamentos semelhantes. O primeiro estágio é atribuído à eliminação de HCl da cadeia do PVC, eliminação dos plastificantes e formação de sequências de polienos. De acordo com a literatura, o primeiro estágio de degradação ocorre no PVC puro entre 200 e 260°C com perda de 3% em massa [42, 43]. O segundo estágio corresponde à quebra dessas sequências de polieno e consequentemente da cadeia principal, e ocorre entre 280 e 440°C com perda de 27% da massa [42, 43]. No terceiro estágio ocorre a eliminação de CO₂ proveniente do carbonato de cálcio com formação de CaO [44].

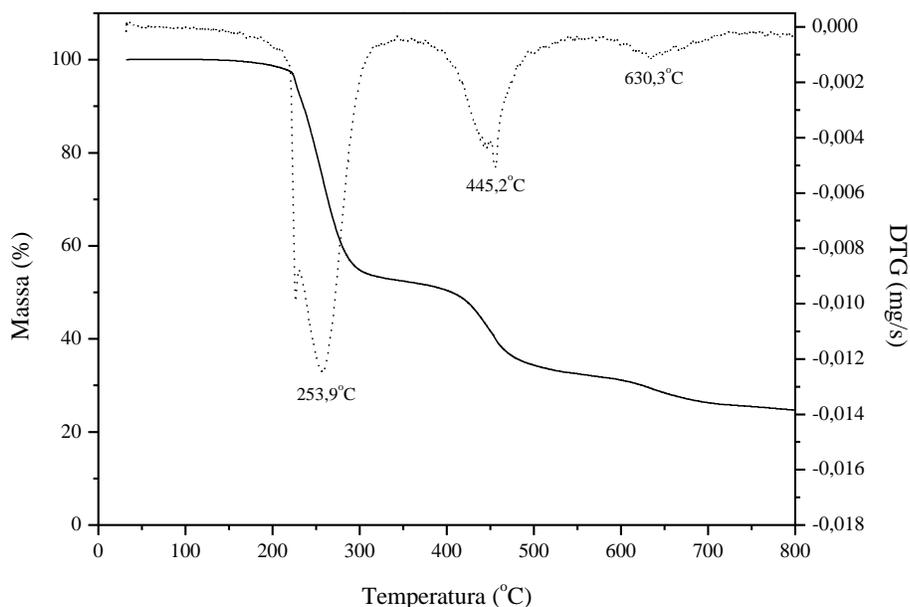


Figura 19- Curva de TGA da formulação de PVC com DOP.

Tabela 4- Resultados de TGA para as formulações de PVC com os diferentes plastificantes.

Amostra	T₁ (°C)	PM₁ (%)	T₂ (°C)	PM₂ (%)	T₃ (°C)	PM₃ (%)	Resíduo a 900°C (%)
DOP	253,9	48,1	445,2	20,2	630,3	7,1	24,6
DOA	256,5	49,7	447,7	20,8	642,8	6,6	22,9
Lestarflex	260,8	51,8	445,6	21,0	630,6	6,2	21,0
Policaprolactona	261,1	48,3	447,0	21,8	657,2	6,0	23,9
Poliol poliéster	261,8	48,5	447,3	20,7	657,8	7,0	23,8
Triacetina	254,0	47,0	447,3	21,3	650,1	6,2	25,5

PM = perda de massa

No trabalho de Pita e colaboradores [44] verificou-se que a adição de plastificante reduz a temperatura de degradação do PVC. Porém, nas formulações analisadas nesse trabalho foram adicionados óleo de soja epoxidado e estabilizante Ca/Zn, que como pode ser observado no trabalho de Ali Semsarzadeh [45], contribuem para o aumento da temperatura de degradação do PVC.

Observa-se que as formulações com os plastificantes poliméricos Lestarflex, policaprolactona e poliol poliéster, apresentam uma temperatura de degradação no primeiro estágio ligeiramente maior que as formulações com os plastificantes não poliméricos DOP, DOA e triacetina. Para a análise da formulação com DOP, resultados semelhantes de degradação foram observados por Pita e colaboradores, Silva e colaboradores, Rasera e colaboradores [44, 46, 47].

5.2.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A T_g de um polímero é um importante parâmetro usado no planejamento de processos e produtos. O valor da T_g está diretamente relacionado com o tamanho das cadeias do polímero, volume livre entre as macromoléculas e tipos de forças atrativas entre as cadeias do polímero [1].

Na Tabela 5 são apresentados os resultados obtidos para o ensaio de DSC para as formulações de PVC com os diferentes plastificantes testados. Pode-se observar que para todas as amostras houve uma grande redução da T_g em relação ao PVC não plastificado. Esse mesmo comportamento foi observado por Madaleno e colaboradores, e Pita e colaboradores [27,44].

Segundo Titow [48], a T_g do PVC rígido (não plastificado, ocorre a 80 °C. Segundo Rodolfo [1], a T_g de um polímero é reduzida conforme a concentração de plastificante é aumentada em uma formulação. Essa diminuição da T_g ocorre porque os plastificantes atuam entre as cadeias poliméricas, afastando-as umas das outras. Este afastamento reduz as forças de atração intermolecular secundárias, reduzindo o nível energético necessário para dar mobilidade à toda cadeia, conseqüentemente reduzindo a T_g do polímero.

Segundo Ferruti e colaboradores [49], a elevada massa molar da policaprolactona dificulta a mobilidade das moléculas de PVC, diminuindo a formação de cristalitos no processamento do material e proporcionando um maior espaçamento entre as cadeias de PVC. Além disso, a baixa interação da policaprolactona com a matriz polimérica acaba repelindo as cadeias de PVC, aumentando ainda mais o afastamento entre elas. Esse comportamento é evidenciado pela menor T_g dessa formulação.

Os plastificantes poliol poliéster e Lestarflex foram os que apresentaram as maiores massas molares após a policaprolactona, porém sua melhor afinidade com a matriz polimérica faz com as T_g de suas formulações não sejam tão baixas como a formulação com policaprolactona.

O DOP, DOA e a triacetina, por possuírem baixa massa molar, apresentam alto poder de solvatação, facilitando a movimentação e reduzindo a T_g das formulações.

Tabela 5- Temperatura de transição vítrea do PVC não plastificado e das formulações com os diferentes plastificantes.

Amostra	T_g (°C)
PVC não plastificado*	80,0
DOP	-30,9
DOA	-38,6
Lestarflex	-26,1
Policaprolactona	-59,9
Poliol poliéster	-23,0
Triacetina	-25,3

* Valor obtido de literatura [1].

5.2.7 Ensaio de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS)

Na Figura 20 são apresentados os perfis de espalhamento das formulações de PVC para cada plastificante não deformado e deformado a 100 MPa. Observa-se que os espalhamentos das amostras não deformadas são isotrópicos. Nas amostras não deformadas os cristalitos de PVC estão relaxados, ou seja, ocasionando um espalhamento uniforme em

todas as direções. Nesse caso os perfis de espalhamento se apresentam distribuídos igualmente em todas as direções.

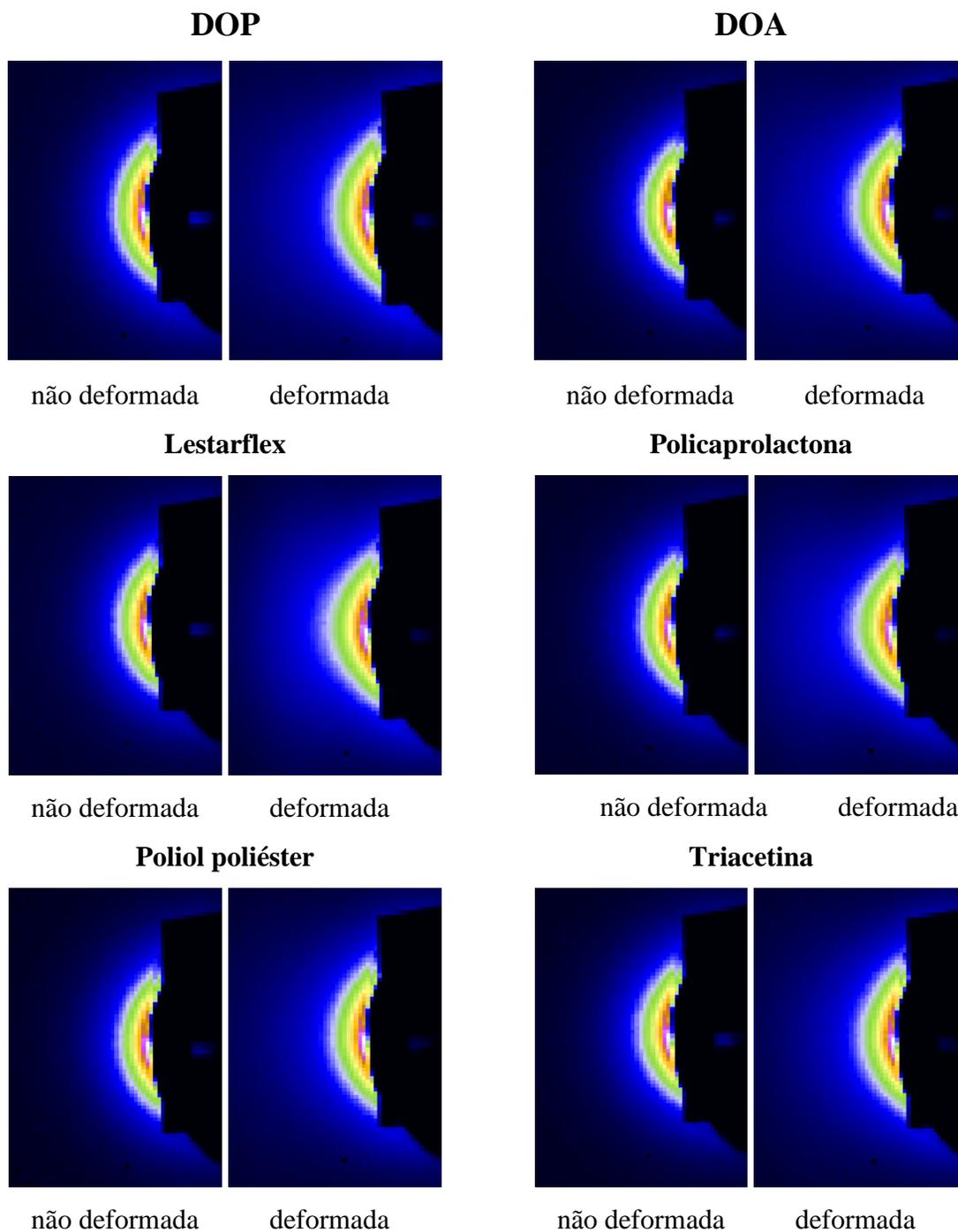


Figura 20- Perfis de espalhamento das medidas de SAXS para as formulações de PVC.

Após a deformação das amostras, os cristalitos de PVC tendem a se orientar no sentido do estiramento, ocasionando um espalhamento anisotrópico. Esse efeito é evidenciado pelo espalhamento oval observado nos perfis após a deformação, tendendo a uma determinada orientação.

Na Figura 21 são apresentados os gráficos $I(q)q^2 \times q$ da análise de SAXS após correção de Lorentz, obtido para as formulações de PVC com os diferentes plastificantes. A partir do ângulo de espalhamento (θ°) foi observado o máximo de intensidade espalhada ($q_{\text{máx}}$) de acordo com a seguinte equação:

$$2L \sin\theta^\circ = n\lambda \quad \text{Equação 01}$$

O pico em $q_{\text{máx}} = 1,54$ nm corresponde a uma ordem de longo alcance do carbonato de cálcio adicionado às formulações.

A partir do valor de $q_{\text{máx}}$ foi obtido o período longo lamelar L , correspondendo a distância média entre as partículas, ou seja, o período longo lamelar é definido pela soma do período cristalino mais o amorfo definido de acordo com a equação ($L = 2\pi/q_{\text{máx}}$), para as formulações de PVC com cada plastificante, antes e após a deformação (Figura 22). Esta análise nos permite verificar a distribuição angular das lamelas para um dado ângulo de espalhamento, φ , a partir do $q_{\text{máx}}$ observado. Neste caso, foi verificado um aumento do valor de L para todas as amostras após a deformação. Com os valores de $q_{\text{máx}}$, obtiveram-se também os valores dos ângulos de rotação relativos ao ângulo formado pelas lamelas com o plano de análise. Desta forma é possível verificar a distribuição angular das lamelas para um dado ângulo de espalhamento (Figura 23), antes e depois da deformação.

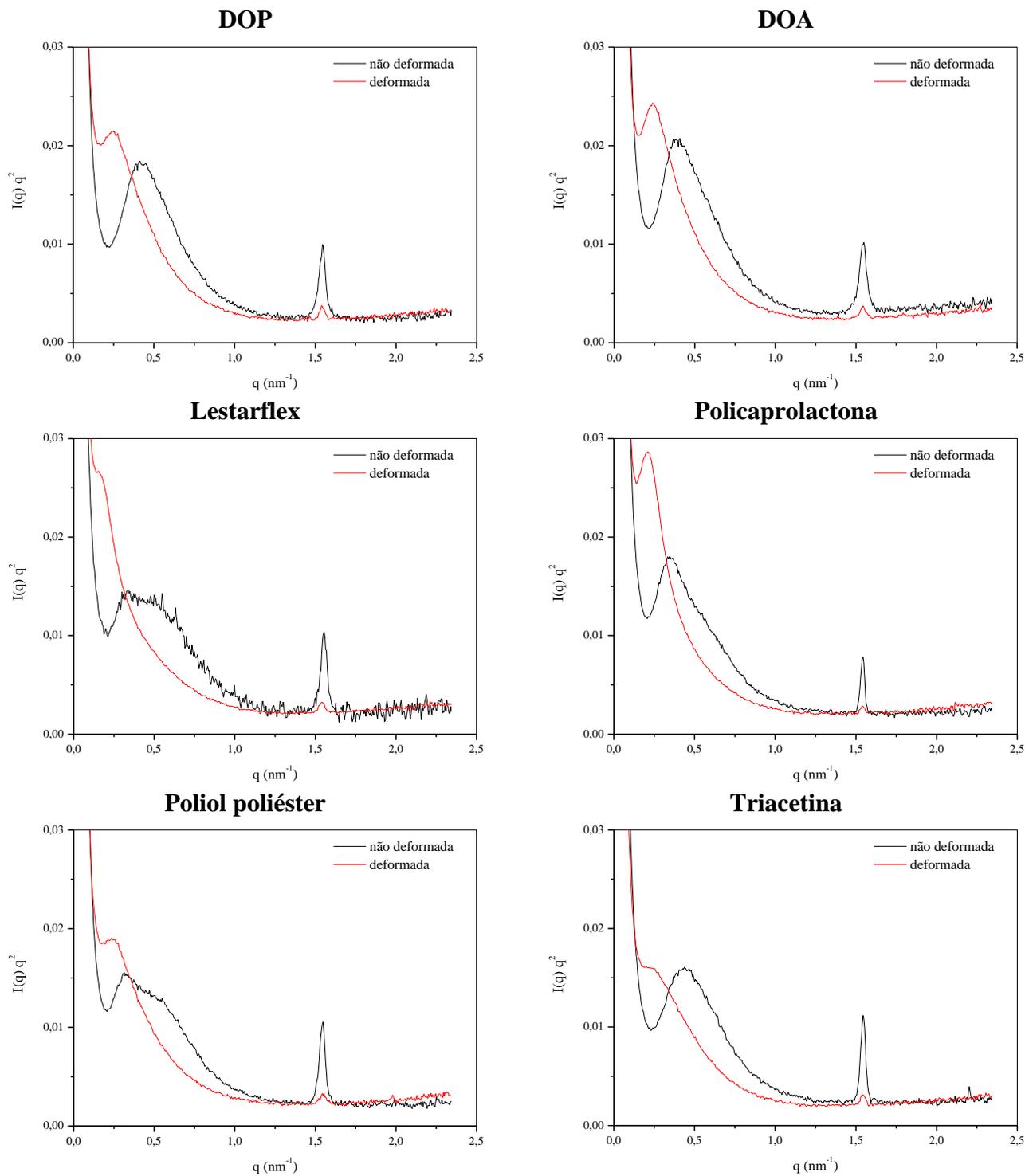


Figura 21- Gráficos de SAXS [$I(q)q^2$ versus q] para amostras não deformadas e deformadas com tração de 100 MPa.

A Figura 22 evidencia um aumento de L em todas as amostras deformadas, o que significa que durante o estiramento os microdomínios se fragmentam, ocasionando o distanciamento dos centros espalhadores. Na tabela 6 são apresentados os valores de $q_{\text{máx}}$ período longo lamelar para as amostras não deformadas e deformadas.

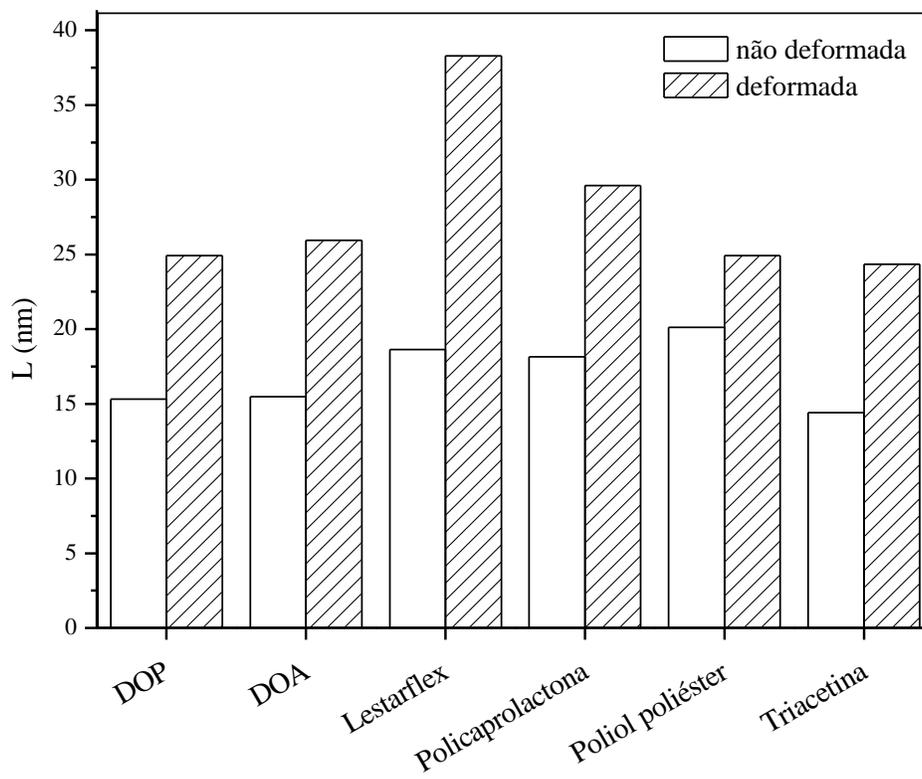


Figura 22- Gráfico do período longo lamelar para as amostras não deformadas e deformadas.

Tabela 6 – Valores de $q_{\text{máx}}$ período longo lamelar para as amostras não deformadas e deformadas.

Plastificantes	Deformadas		Não deformadas	
	$q_{\text{máx}}$	$L (2\pi/q)$	$q_{\text{máx}}$	$L (2\pi/q)$
DOP	0,410	15,317	0,252	24,921
DOA	0,406	15,468	0,242	25,950
Lestarflex	0,337	18,635	0,164	38,293
Policaprolactona	0,346	18,150	0,212	29,623
Poilol poliéster	0,312	20,128	0,252	24,921
Triacetina	0,436	14,404	0,258	24,341

Na Figura 23 observou-se que o ângulo de rotação aumentou com a deformação, que faz com que as lamelas rotacionem em relação ao seu eixo inicial. Visto que a amostra é deformada por tração, o fluxo de deformação ocorre somente no eixo “x”, o que provoca a rotação das lamelas, ocasionado pela tendência de orientação das moléculas no plano de alongamento.

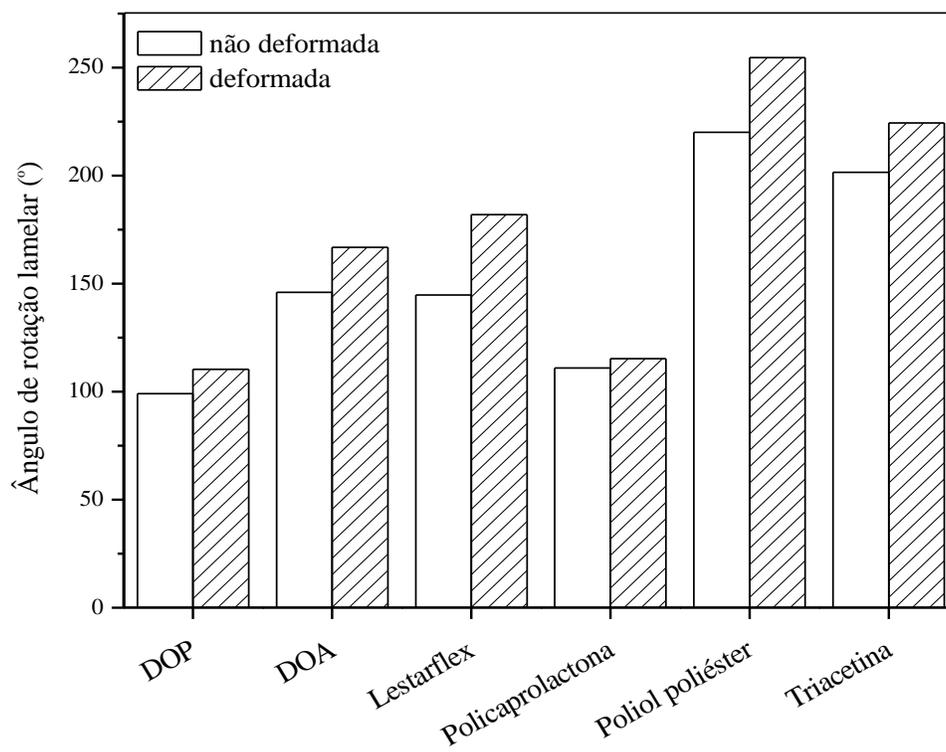


Figura 23- Ângulo de rotação lamelar.

CONCLUSÃO

O plastisol é um material processado à temperatura ambiente e a viscosidade é uma propriedade importante para seu processamento. Quanto menor a viscosidade da formulação de plastisol, mais fácil e rápido é o preenchimento das cavidades do molde. Todos os plastificantes apresentaram viscosidade maior que a do DOP. O DOA foi o plastificante que apresentou viscosidade mais próxima ao do DOP e apresentou boa resistência ao “envelhecimento”. O Lestarflex apresentou alta viscosidade inicial, mas boa resistência ao “envelhecimento”. Os demais plastificantes seriam descartados, devido à baixa resistência ao “envelhecimento”.

A permanência do plastificante na matriz polimérica é uma característica importante para a manutenção das propriedades do produto final. Para os plastificantes testados no ensaio de exsudação, a policaprolactona e a triacetina seriam descartados pelo alto grau de exsudação.

Não existe norma para o ensaio de descolagem. Na empresa onde os testes foram realizados, os resultados aceitáveis são acima de 40 N; nesse caso, a formulação com triacetina seria descartada.

Nos ensaios de resistência mecânica, antes e após o envelhecimento, em estufa ultravioleta e 50°C observaram-se diferenças significativas entre as propriedades das formulações testadas. O DOA e o Lestarflex apresentaram os resultados mais similares com o DOP, porém para a aplicação proposta, todos os plastificantes seriam aprovados.

Nas análises de TGA, as formulações com plastificantes poliméricos, Lestarflex, poliol poliéster e policaprolactona apresentaram uma resistência ligeiramente maior que os

demais plastificantes. Observou-se que os plastificantes testados não apresentaram grande influência no sistema de degradação do PVC.

Nas análises de DSC, todos os plastificantes apresentaram resultados similares, reduzindo a T_g das formulações. A formulação com policaprolactona foi a que apresentou maior redução da T_g . Essa constatação pode ser justificada pela maior massa molar e baixa interação desse plastificante com a matriz polimérica.

Na análise de SAXS, todas as formulações apresentaram comportamentos similares, com aumento de L e deslocamento do ângulo de rotação lamelar na direção do estiramento, o que indica que os plastificantes testados apresentam pouca influência nas características estruturais e morfológicas da formulação.

Em relação ao custo dos plastificantes, a triacetina seria descartada.

Em consequência do exposto, a melhor alternativa de plastificante para substituição do DOP seria o DOA. O Lestarflex também poderia substituir o DOP, admitindo-se uma perda de tempo no preenchimento do molde.

REFERÊNCIAS

- [1] Rodolfo, A. Jr., Nunes, L. R., Ormanji, W. Tecnologia do PVC. Ed. Pro, 2002.
- [2] Wilson, A. S. Plasticisers Principles and Practice. The Institute of Materials, Cambridge, 1995.
- [3] Rabello, M. Aditivação de Polímeros. Ed. Artliber, 2000.
- [4] Wypych, G. PVC Formulary. Ed. Chemtec Publishing, 2009.
- [5] Van Krevelen, D. W Properties of Polymers. Ed. Elsevier, 1990.
- [6] Neto, M. B. Proibição de ftalatos em brinquedos. Conselho Regional de Química - IV Região, 2007. Disponível em:
<www.crq4.org.br/default.php?p=informativo_mat.php&id=200> . Acessado em: 12 de fevereiro de 2011.
- [7] British Standard (BSI). BS EM 14372. Child Use and Care Articles – Cutlery and Feeling Utensils – Safety Requeriments and Test. UK, 2004.
- [8] Salman, K. D. Uma visão geral dos plastificante utilizados no PVC: aspectos técnicos. s.n, 1998.
- [9] Yoshiga, A. Uso de resíduos de PVC na obtenção de plastisol (pasta vinílica). Tese de Doutorado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2000.
- [10] Sears, J.K., Darby, J.R. The Technology of Plasticizers. Ed. John Wiley & Sons, 1982.
- [11] Papakonstantinou, V. and Papaspyrides, C.D. Plasticizer Migration from Plasticized into Unplasticized Poly (Vinyl Chloride). Journal of Vinyl, v. 16,nº 4, p. 192-196, 1994.
- [12] Giroud, J. P. Aging of PVC Geomembranes in Uranium Mine Tailing Ponds. Proceedings of International Conference of Geomembranes, Denver, v. 2, p. 311-316, 1984.

- [13] Stepek, J., Daoust, H. Additives for Plastics, Springer-Verlag, Ed. Springer-Verlag, 1983.
- [14] Stark, T. D., Choi, H. Plasticizer Molecular Weight and Plasticizer Retention in PVC Geomembranes. 57th Canadian Geotechnical Conference, 2004. Disponível em: <
https://netfiles.uiuc.edu/tstark/website/Selected_Publications/Geomembrane_and_Geosynthetics/60c-PVC-PlasticizerMolecularWt-Geo-Quebec.pdf> Acessado em: 15 de dezembro de 2010.
- [15] Giroud, J. P., Tisinger, L. G. The Influence of Plasticizers on the Performance of PVC Geomembranes. Proceedings of Geosynthetic Liner Systems: Innovation, Concerns, and Design, IFAI, Roseville, v. 23, n° 2, p. 169-196, 1993.
- [16] Noyan, I. C., Huanh T. C., York, B. R. Residual Stress/Analysis in Thin Films by X-ray Diffraction. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, v.20, p. 125, 1995.
- [17] Cullity, B. D. Elements of X-Ray Diffraction, 3ª ed., p. 78, 1967.
- [18] A. Segmüller, Materials Research Society, v.77, p. 151, 1987.
- [19] Zevim, L. S, Kimmel, G. Quantitative X-ray Diffractometry, Springer-Verlag, New York, 1995.
- [20] Hsiao, B. S., Wang, Z., Yeh, F., Gao, Y., Sheth, K. C. Polymer, v.40, p. 3515-3523, 1999.
- [21] Mulato, M., Torriani, I. L., Chambouleyron, I. Brazilian Journal of Physics, v.24, n° 1, p. 420-424, 1994.
- [22] Craievich, A. F. Materials Research, v. 5, n° 1, p. 1-11, 2002.

- [23] Glatter, O., Kratky, O. Small Angle X-Ray Scattering, Editors, Academic Press, New York, 1982.
- [24] Machado G, Denardin E, Kinast EJ, Gonçalves MC, De Luca MA, Teixeira SR, Samios D. Crystalline properties and morphological changes in plastically deformed isotactic polypropylene evaluated by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. *European Polymer Journal*, v. 41, p. 129-138, 2005.
- [25] Costa, A.; Rosa, D. S. Desenvolvimento de blendas PVC/PCL e caracterização das propriedades mecânicas, térmicas e de biodegradação. Tese de Mestrado, Universidade São Francisco, Itatiba, 2006.
- [26] Pedrozo, T. H. Ésteres etílicos epoxidados do óleo de milho como plastificante alternativo para o PVC. Dissertação do Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.
- [27] Madaleno, E., Rosa, D. S. Estudo do Uso de Plastificantes de Fontes Renováveis em Composições de PVC. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 19, nº 4, p. 263-270, 2009.
- [28] Fenollar, O., Nacher, L. N., Lopez, J., Balart, R. The effect of the curing time and temperature on final properties of flexible PVC with an epoxidized fatty acid ester as natural-based plasticizer. *Journal of Materials Science*. Ed. Springer Science, v. 44, nº 14, p. 3703-3711, 2009.
- [29] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). ASTM D 638-99. Standard test method for tensile properties of plastics. EUA, 2000.
- [30] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). ASTM D 624-98. Standard test method for tear strength of conventional vulcanized rubber and thermoplastic elastomers. EUA, 1998.

- [31] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). ASTM D 1824-95. Standar teste method for apparent viscosity of plastisol and organosols at low shear rates. EUA, 2010.
- [32] Marcilla, A.; Garcia, S.; Garcia-Quesada, J. C. Migrability of PVC plasticizer. *Polymer Testing*, v. 27, n° 2, p. 221-233, 2008.
- [33] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). ASTM D 2240-00. Standard test method for rubber property durometer hardness. EUA, 2000.
- [34] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). ASTM G 53. Practice for Operating Light- and Water-Exposure Apparatus (Fluorescent UV-Condensation Type) for Exposure of Nonmetallic Materials. EUA, 1996.
- [35] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). ASTM D 6370-03. Standard test method for rubber-compositional analysis by thermogravimetry (TGA). EUA, 2003.
- [36] Machado G, Kinast EJ, Vargas T, Thompson A, Scholten JD, Samios D, Teixeira S. R. Morphological and crystalline studies of isotactic polypropylene plastically deformed and evaluated by small-angle X-ray scattering, scanning electron microscopy and X-ray diffraction. *European Polymer Journal*, v. 45, n° 3, p.700-713, 2009.
- [37] Tan, S., Li, W., Chen, X. Phase Structure of PVC/MBS Blends by Small Angle X-ray Scattering. *Journal of Elastomers and Plastics*, v. 41, n° 1, p. 87-97, 2009.
- [38] Zhang, Y., Robert, E. Crystallization of Poly(ϵ -caprolactone)/Poly(vinyl chloride) Miscible Blends Under Strain: The Role of Molecular Weight, Wiley Inter Science, v. 27, n° 18, p.1565-1571, 2006.

- [39] Yoshiga, A., Toffoli S. M., Wiebeck, H. Estudo do Composto PVC Reciclado/CaCo₃ em Pastas Vinílicas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 14, nº 3, p.134-141, 2004.
- [40] Garcia, J. C.; Beltrán, M., Marcilla, A. Influence of the type of resin in the gelation and fusion processes of PVC plastisols. *Polymer*, v. 39, nº 2, p. 431-435, 1998.
- [41] Krauskopf, L. G. How about alternatives to phthalate plasticizer. *Jornal of Vinyl & Additive Technology*, vol. 9, nº 4, p.159-171, 2003.
- [42] Wypich, J. *Polyvinyl Chloride Degradation*. Ed. North Holland Publisher, Amsterdam 1985.
- [43] Jaroszynska, D., Kleps, T., Gdowsk-totak, D. Investigation of thermal degradation of polymers containing chloride by thermogravimetry. *Journal Thermal Analysis*, v. 19, p. 69-78, 1980.
- [44] Pita, V. J. R. R., Monteiro, E. E. C. Estudos térmicos de misturas PVC/plastificantes: Caracterização pó DSC e TGA. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, jan/mar, 1996.
- [45] Ali Semsarzadeh, M., Mehrabzadeh, M., Arabshahi, S. S. Mechanical and thermal properties of the plasticized PVC-ESBO. *Iranian Polymer Journal*, v. 14, nº 19, p. 769-773, 2005.
- [46] Silva, R. P.; Mauler, R. S.; Oliveira R. V. B.; Salles, C. A. Avaliação da morfologia e propriedades termo-mecânicas em nanocompósitos de PVC. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 20, nº 1, p. 46-50, 2010.
- [47] Rasera, K; Rossi, L; Massarotto G; Lima, A. B. Análise da biodegradação de PVC II. Meio sólido. 29a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006. Disponível em: <<http://sec.sbq.org.br/cd29ra/resumos/T0143-1.pdf>> Acessado em: 06 de abril de 2011.
- [48] Titow, W. V. *PVC Technology*. Ed. Elsevier Applied Science Publishers, London, 1984.

[49] Ferruti, P., Mancin, I., Ranucci, E., Felice, C. Polycaprolactone-poly(ethylene glycol) multiblock copolymers as potential substitutes for di(ethylhexyl) phthalate in flexible poly(vinyl chloride) formulations. *Biomacromolecules*, v. 4, n° 1, p.181-188, 2003.