

ESTUDO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DA BLENDAS DE POLI (CLORETO DE VINILA) E POLICAPROLACTONA

Palova S. Balzer, Ms. ⁽¹⁾
Daniela Becker, Dr. ⁽²⁾
Valdir Soldi, Dr. ⁽³⁾

Resumo. O poli (cloreto de vinila) (PVC) é um polímero versátil devido ao fato da incorporação de aditivos que proporcionam uma ampla gama de aplicações, podendo variar de um polímero flexível a rígido. Para a obtenção do PVC flexível, são normalmente empregados plastificantes à base de ftalatos. A policaprolactona – PCL- é um polímero biodegradável que apresenta características de plastificante, principalmente quando estes apresentam baixa massa molar, além de possuir afinidade química com a matriz de PVC. Neste estudo, foram realizadas misturas de PVC com PCL por casting (solução). As propriedades térmicas foram analisadas e os resultados sugeriram miscibilidade entre os dois componentes. Um aumento da estabilidade térmica da mistura também foi observado.

Palavras-chave: Poli (Cloreto de Vinila), Policaprolactona, Plastificante, Propriedades térmicas

INTRODUÇÃO

O poli (cloreto de vinila) – PVC é um termoplástico de uso comum com uma grande variedade de aplicações na área industrial. Sua versatilidade alcança um nível ainda maior quando da adição de vários aditivos em sua formulação, os quais possibilitam a alteração das propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas (RODOLFO Jr., 2006; BRYDSON, 1995). As propriedades do PVC podem variar de um polímero extremamente flexível a um polímero extremamente rígido. Dentre os aditivos incorporados para modificação de suas propriedades, os plastificantes se destacam por propiciar características flexíveis ao

PVC. São muitos os plastificantes empregados nos compostos de PVC como aqueles à base de ftalatos, que satisfazem muito bem tal característica (GATCHER, 1985; PITA et al., 2002). O estudo da plastificação do PVC bem como os plastificantes incorporados à matriz de PVC tem sido permanentemente pesquisado (PITA, 2002; SUNNY et al., 2004; SHAH et al., 2003; RODOLFO Jr., 2005). Como o PVC é um polímero sintético de grande emprego e largamente descartado, estudos vêm sendo realizados para diminuir o impacto ambiental do descarte destes materiais por meio da incorporação de materiais naturais e/ou biodegradáveis como a madeira, fibras naturais e polímeros biodegradáveis (RODOLFO, 2005; BALZER et al., 2007; MATUANA et al., 1998; DEANIN et al., 1983). Em vista disso, a modificação estrutural desses polímeros pode ser uma alternativa viável. Assim, o emprego de policaprolactona – PCL pode ser uma alternativa interessante uma vez que, além de ser um polímero semi-cristalino biodegradável, confere ao PVC tenacidade e flexibilidade. O PCL é utilizado com frequência em sistemas de liberação de fármacos, pois além de ser biodegradável, sua decomposição não é tóxica, sendo expelida facilmente pelo organismo humano (RUSU et al., 2006; MEIER et al., 2004). Muitas blendas poliméricas empregando o PCL estão sendo desenvolvidas, inclusive com PVC, sendo que apresentam boa interação química (CHEN et al., 1998; CAMPOS et al. 2004. O objetivo deste trabalho foi avaliar preliminarmente o comportamento térmico das blendas de PVC com PCL, por meio das técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA).

1 EXPERIMENTAL

Materiais. Foram utilizados o PVC Norvic® SP 1000 da BRASKEM com valor K 65, e a policaprolactona (PCL) diol da

(1) Instituto Superior Tupy - SOCIESC (palova@sociesc.org.br)

(2) Instituto Superior Tupy - SOCIESC (daniela.becker@sociesc.org.br)

(3) Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC (vsoldi@qmc.ufsc.br)

Aldrich, com massa molar 1250 g/mol. O solvente empregado foi o tetrahidrofurano (THF), da Aldrich.

Obtenção dos Filmes. As misturas de PVC com PCL foram realizadas nas proporções de 9:1 e 5:5 em massa, respectivamente, dissolvidas em THF. As soluções foram agitadas por 12 horas em agitador mecânico seguido de vazamento em placas de Petri. Os filmes foram obtidos por evaporação do solvente à temperatura ambiente por 7 dias. O mesmo procedimento foi realizado para a obtenção dos filmes de PVC e PCL puros. **Caracterização dos Filmes.** Para a caracterização térmica das blendas de PVC com PCL e destes materiais puros foi utilizada a técnica de termogravimetria (TGA) em um aparelho Shimadzu – TG 50 e calorimetria diferencial exploratória (DSC), DSC-50 da Shimadzu, sob atmosfera de nitrogênio a 10°C/min.

2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas obtidas na análise de DSC do PCL puro e das blendas com PVC são mostradas na Figura 1 e os valores das temperaturas de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_m) são apresentadas na Tabela 1. A curva de DSC mostra que para o PCL puro é possível observar tanto a T_g como a T_m , um fato que confirma a estrutura semicristalina deste polímero. Os valores obtidos no ensaio de DSC para o PCL ($T_g = -48^\circ\text{C}$ e $T_m = 53^\circ\text{C}$) são próximos a valores encontrados por IROH (1999), $T_g = -61^\circ\text{C}$ e $T_m = 60^\circ\text{C}$). Estas diferenças nos valores estão relacionadas às condições de análise e à história térmica de cada amostra, além da massa molar.

Ao adicionar o PCL no PVC, observa-se uma mudança na T_g do PCL, ocorrendo um aumento dessa temperatura. Esse comportamento sugere que o PCL age como um plastificante macromolecular para o PVC (RUSU, 2006), indicando uma possível afinidade entre os polímeros, como observado pelos autores MAREAU et al. (2003) e por OLABISI (1975). Devido à temperatura de fusão do PCL se localizar próxima à região da temperatura de transição vítrea do PVC, não foi possível a sua determinação. Além disso, observa-se uma alteração na temperatura de fusão do PCL em relação ao material puro, podendo esse fato estar relacionado ao fato do PVC não processado apresentar uma larga faixa endotérmica atribuída à fusão das regiões ordenadas ou cristalinas que equivale a

aproximadamente 10% da massa molar do PVC. Os valores do ΔH_m (variação de entalpia) aumentam com o aumento da quantidade de PCL, correspondendo ao

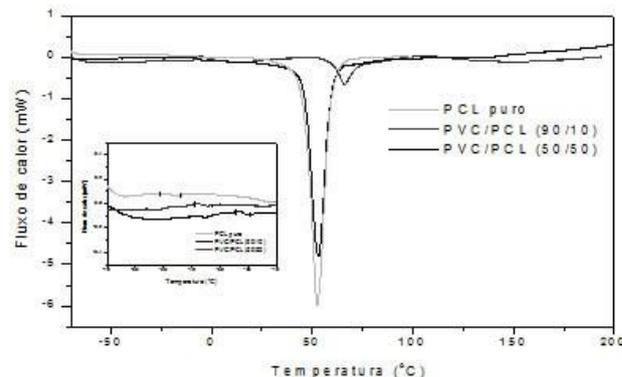


Figura 1 – Curvas de DSC para o PCL puro e blendas de PVC/PCL

Resultados obtidos das análises de TGA são mostrados na Figura 2. O PVC puro apresenta 4 estágios bem definidos de perda de massa. O início da perda de massa ocorre a 86°C , onde há uma perda de aproximadamente 7%. O segundo estágio inicia em 232°C , onde ocorre a maior perda de massa ($\approx 49\%$), seguido de mais dois estágios onde ocorre a perda de aproximadamente 35%, o que indica a possibilidade de vários mecanismos de degradação do PVC.

Tabela 1. Características térmicas das blendas PVC/PCL

Blenda PVC/PCL	Temperatura de Transição vítrea ($^\circ\text{C}$)	Temperatura de fusão ($^\circ\text{C}$)	ΔH_m (J/g)
100/0	85 ^a	-	-
90/10	-22	66	3,77
50/50	-36	58	28,77
0/100	-48	53	36,01

Fonte: A. ANDRADY, 1999.

O início da perda de massa do PVC puro é de 86°C e, com a adição do PCL observa-se um aumento na temperatura de início de perda de massa próximo a 207°C indicando um aumento na estabilidade térmica do PVC. O comportamento da curva

também se alterou, apresentando apenas dois estágios distintos de perda de massa, sendo que em cada estágio a perda de massa é de aproximadamente 50%. O primeiro estágio ocorre predominantemente à degradação do PVC, que possui uma temperatura de degradação menor que o do PCL. Já o segundo estágio está relacionado com a degradação do PCL, sendo que a temperatura de início de perda de massa é 390°C, maior que a temperatura normalmente encontrada para o PCL puro, próximo dos 300°C (ROXANA et al., 2003). Estes resultados sugerem que a mistura de PVC com PCL aumenta a estabilidade térmica de ambos os polímeros. O comportamento observado indica a interação do PVC e do PCL, nas composições estudadas. A Tabela 2 apresenta as temperaturas de início, pico e fim de degradação de cada estágio do PVC e do PCL puro e as respectivas misturas.

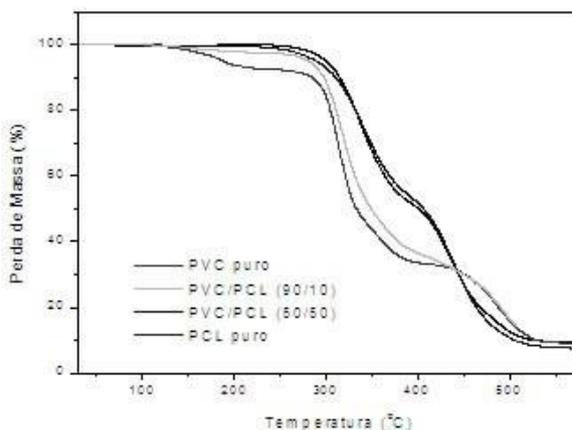


Figura 2 – Curva de TGA do PVC, PCL puro e da blenda PVC/PCL

Tabela 2 – Temperaturas de início (To), pico (Tp) e fim (Tf) de degradação do PVC e do PCL puro e das blendas.

Polímero	Estágio	To (°C)	Tp (°C)	Tf (°C)	Perda de massa (%)
PVCpuro	1	95	184	220	8
	2	220	313	410	59
	3	410	488	549	22
PVC/PCL (90/10)	1	157	316	416	65
	2	416	489	580	26
PVC/PCL (50/50)	1	242	336	390	48
	2	390	438	566	43
PCL puro	1	234	341	391	46
	2	391	440	565	47

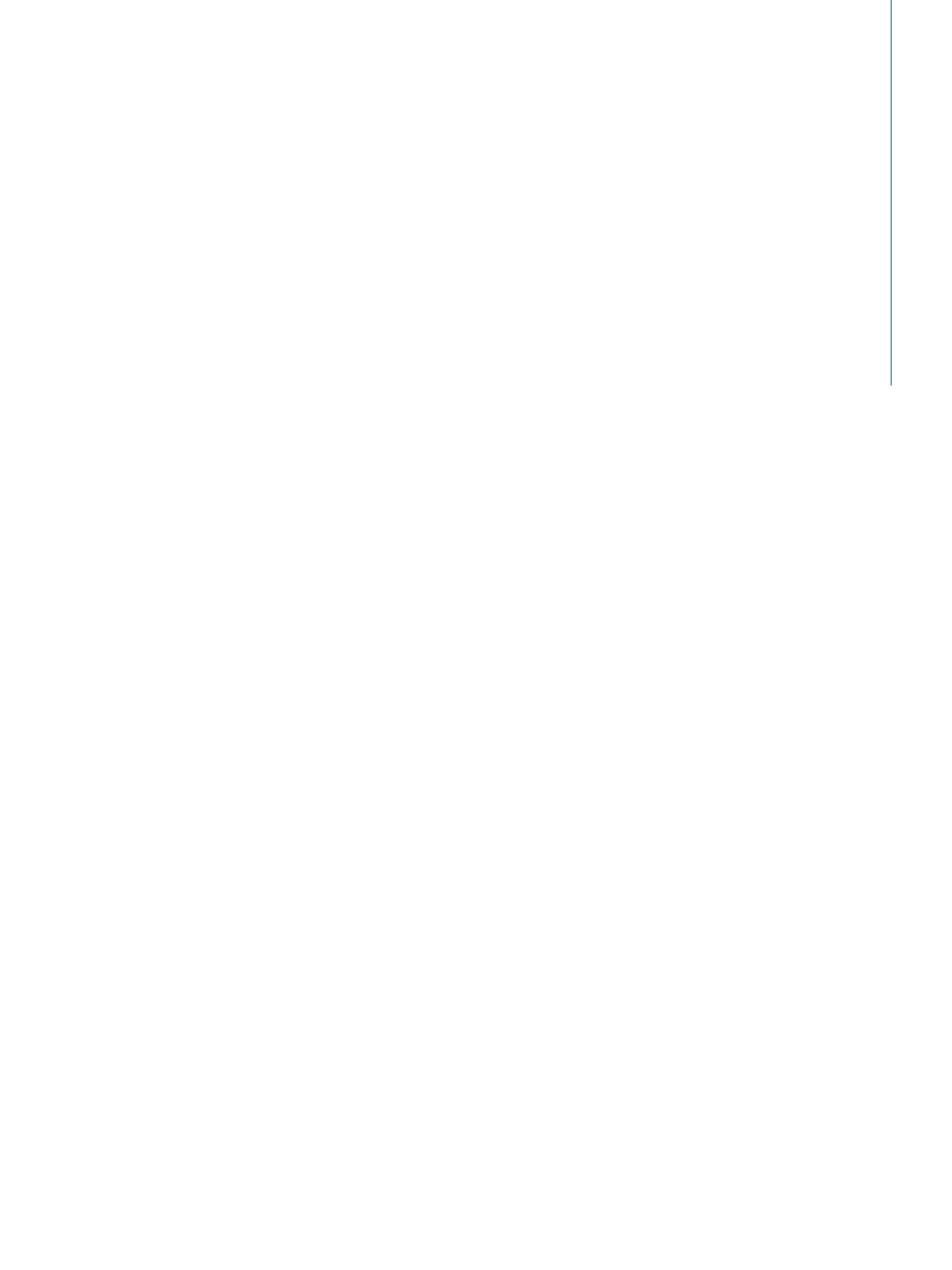
CONCLUSÕES

O estudo das propriedades térmicas das blendas de PVC/PCL comprova a interação destes polímeros. Os resultados obtidos por DSC demonstram a possibilidade de empregar o PCL como plastificante macromolecular do PVC. Além disso, o PCL melhorou consideravelmente a estabilidade térmica do PVC.

AGRADECIMENTOS

À BRASKEM, por apoiar a realização deste projeto através do programa NEO PVC, especialmente a Antonio Rodolfo Jr. e Luciano Nunes. A Marly Soldi, pelo apoio no laboratório.

Abstract. Blends of poly(vinyl chloride) (PVC) with biodegradable polymers has been studied. Polycaprolactone (PCL) can be a interesting alternative, because these blends present good chemical interaction. In this study was prepared mixtures by solution methods of PVC and PCL with lower molecular weight. The thermal properties were analyzed and the results suggested miscibility between the two components. An increase in thermal stability of the blend in relation to undiluted PVC, was also observed.



REFERÊNCIAS

- ANDRADY, A. L. In Polymer Data Handbook. I. E. Mark, Ed.; Oxford University Press, Oxford, 1999, 928.
- BALZER, P. S., et al.. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2007.
- BRYDSON, J. A. Plastics materials. Ed. Oxford; Butterworth-Heinemann, 1995;6.
- CAMPOS, A., FRANCHETTI, S. M. M. e MUNIZ, D. K.; Arq. Inst. Biol., São Paulo, 2004, 71, 1.
- CHEN, H. L., LI, L. J. and LIN, T. L.. Macromolecules. 1998, 31, 2255.
- DEANIN, R. D. and HENG-BAI, Z. Amer. Chem. Soc. Organic Coatings and Applied Polymer Sci., 1983, 48, 799.
- GATCHER, M. Plastics Additives Handbook. Hanser Publishers, 1985.
- IROH, I. O. In: Polymer Data Handbook, I. E. Mark, Ed.; Oxford University Press, Oxford, 1999, 361-364.
- MAREAU, V. H. and PRUD'HOMME, R. E.. Macromolecules. 2003, 36, 675.
- MATUANA, L. M., PARK, C. B. and BALATINECZ, J. J.. Polymer Eng. and Science. 1998, 38, 1863.
- MEIER, M. M., KANIS, L. A. and SOLDI, V. International J. Pharmaceutics. 2004, 278, 99.
- OLABISI, O. Macromolecules. 1975, 8, 317.
- PITA, V. J. R. R., SAMPAIO, E. E. M. and MONTEIRO, E. E. C.. Polymer Testing. 2002, 21, 545.
- RODOLFO Jr., A. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2005.
- RODOLFO Jr., A., et al.. Tecnologia do PVC; ProEditores/Braskem, São Paulo, 2006.
- ROXANA A., RUSECKAITE, A. J. Polymer Degradation and Stability. 81 (2003) 353–358.
- RUSU, M., URSU, M. and RUSU, D. J. Thermoplastic Composite Materials. 2006, 19, 173.
- SHAH, B. L., SHERTUKDE, V. V.; J. Applied Polymer Science. 2003, 90, 3278.
- SUNNY, M. C., RAMESH, P. and GEORGE, K. E.; J. Elastomers and Plastics. 2004, 36, 20.
-