FELIPE ALBUQUERQUE MEDEIROS

**CARACTERIZAÇÃO DA BLENDAS POLI(CLORETO DE VINILA) E
POLI(METACRILATO DE METILA): PROCESSAMENTO,
PROPRIEDADES E POTENCIAL DE APLICAÇÃO.**

SÃO PAULO

2014

**CARACTERIZAÇÃO DA BLEND A POLI(CLORETO DE VINILA) E
POLI(METACRILATO DE METILA): PROCESSAMENTO,
PROPRIEDADES E POTENCIAL DE APLICAÇÃO.**

FELIPE ALBUQUERQUE MEDEIROS

Orientador: Prof. Dr. Helio Wiebeck

*Dissertação Apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo, para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais*

SÃO PAULO

2014

Catálogo na publicação

Medeiros, Felipe Albuquerque

Caracterização de blenda poli(cloreto de vinila) e poli(metacrilato de metila): processamento, propriedades e potencial de aplicação / F.A. Medeiros. –versão corr-- São Paulo, 2014. 77 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Blendas 2.Polímeros (Materiais) 3.PVC 4.PMMA I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

AGRADECIMENTOS

À minha família pelo apoio constante e incondicional.

Ao Prof. Dr. Helio Wiebeck pela orientação e companheirismo.

Aos colegas do Laboratório de Produtos & Aplicações da Solvay Indupa, pelos ensaios realizados, pela paciência com o autor ao longo dos procedimentos experimentais e pela excelência na realização de todos os trabalhos laboratoriais, durante minha vivência como assistente técnico para resinas de PVC.

Ao Edson Polistchuck e à Thaty Garcia por terem permitido e apoiado à realização deste trabalho dentro da Solvay Indupa. Ao Adriano Gonçalves pelas enriquecedoras, inúmeras e intermináveis discussões sobre as ligações secundárias presentes nos polímeros.

À Unigel Plásticos pelo fornecimento da amostra de PMMA, e ensaio de flamabilidade.

À Profa. Dra. Ticiane Valera pelo apoio na revisão do trabalho e ensaio de FTIR.

Aos colegas da Solvay do Brasil, que colaboraram discussões enriquecedoras.

JUSTIFICATIVA PARA ELABORAÇÃO DESTE TRABALHO

Justifica-se a realização deste trabalho pela limitada disponibilidade no Brasil, de informação acadêmica sobre o PVC e suas propriedades, assim como pelo crescente interesse em produtos feitos do material, dado o baixo custo dessa matéria prima.

Apesar da ampla aplicação comercial dessa commodity no mercado, a informação escrita sobre PVC e principalmente blendas de PVC, é limitada a poucos textos e trabalhos acadêmicos – principalmente quando se compara essa quantia de trabalhos com referências disponíveis sobre as poliolefinas.

A aplicação do PVC na construção civil vem crescendo nos últimos anos e novas aplicações podem surgir à medida que se explora a composição de compostos de PVC e da mesma forma, suas blendas. Em paralelo aplicações existentes podem ser atendidas por blendas de PVC, quando através do trabalho investigativo, a fabricação de novas blendas torna-se tecnologicamente interessante.

As blendas reconhecidamente são uma alternativa tecnológica eficiente para tal. A experiência prévia do autor com blendas e compostos de PVC leva ao estudo da blenda PVC/PMMA, uma rota de fabricação, suas propriedades e potenciais aplicações.

O PMMA é um material frágil, rígido e transparente, mas carece de resistência química e à chama. O PVC é um material com boa resistência à chama, mas transparência limitada tem menor resistência ao calor que o PMMA. O estudo das blendas com composições variadas torna-se interessante, à medida que se conseguem propriedades intermediárias entre os polímeros puros.

RESUMO

As blendas poliméricas são importante alternativa ao mercado para se conseguir de forma economicamente vantajosa – ou sob o ponto de vista de processabilidade – produtos com propriedades otimizadas para aplicações específicas. Blendas com razões de composição variadas entre diferentes polímeros atendem aplicações muitas vezes com requisitos intermediários entre materiais.

Este trabalho revisa sucintamente a literatura sobre blendas poliméricas, a produção em laboratório de uma blenda mecânica de poli(cloreto de vinila) – PVC e poli(metacrilato de metila) - PMMA, avalia as propriedades de blendas com frações variadas de PVC/PMMA e discute o potencial de aplicação no mercado. A blenda miscível caracterizada tem custo, resistência à chama e propriedades mecânicas e térmicas intermediárias aos dois polímeros puros.

Palavras-chave: PVC, PMMA, Blenda, Polímero.

ABSTRACT

Polymer blends are an important alternative in the market for achieving, in an economically and advantageous way – or just considering processability – products with optimized properties for specific applications. Blends with variable composition ratios, between two different polymers, fit to applications with intermediate requirements between two different materials.

This paper reviews slightly the literature about polymer blends, the lab scale production of a mechanical blend of poly(vinylene chloride) - PVC and poly(methyl metacrylate) - PMMA with different PVC/PMMA ratios and the application potential. The miscible blend shows intermediate cost, flame resistance, mechanical and thermal properties then those shown by its neat polymers.

Key Words: PVC, PMMA, Blend, Polymer.

Sumário

CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO	3
AGRADECIMENTOS	4
JUSTIFICATIVA PARA ELABORAÇÃO DESTE TRABALHO	5
RESUMO	6
ABSTRACT	7
ABREVIACÕES	11
1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVO	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 Copolímeros	15
3.2 Histórico das Blendas Poliméricas	16
3.3 Desenvolvimento de Blendas Poliméricas	17
3.4 Blendas e Sistemas Poliméricos Miscíveis.	18
3.5 Desenvolvimento Industrial	21
3.6 Blendas Comerciais de PVC	22
3.7 Poli(cloreto de vinila) – PVC	23
3.7.1 Preparação do Monômero MVC	23
3.7.2 Polimerização das Resinas de PVC por Suspensão	26
3.7.3 Polimerização das Resinas de PVC por Emulsão	27
3.7.4 Processamento do PVC	28
3.7.5 Mercado do PVC	29
3.8 Poli(metacrilato de metila) – PMMA	32
3.8.1 Preparação do Metacrilato de Metila – MMA	32
3.8.2 Polimerização em Massa	33
3.8.3 Polimerização em Solução	34
3.8.4 Polimerização em Emulsão	34

3.8.5 Polimerização em Suspensão	34
3.8.6 Estrutura e Propriedades do PMMA	35
3.8.7 Processamento do PMMA	35
3.8.8 Mercado do PMMA	36

4. MATERIAIS E MÉTODOS **37**

4.1 Materiais	37
4.1.1 Resina de PVC	37
4.1.2 Aditivos do Composto de PVC	37
4.1.3 Resina de PMMA	39
4.1.4 Preparo do Composto de PVC	39
4.2 Preparação da Blenda PVC/PMMA	41
4.3 Moldagem dos Corpos de Prova	42
4.4 Ensaios e Avaliação de Propriedades	43
4.4.1 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC.	43
4.4.2 – Temperatura de Amolecimento Vicat	44
4.4.3 Flamabilidade	44
4.4.4 Dureza	45
4.4.5 Massa Específica	46
4.4.6 Resistência ao Impacto	46
4.4.7 Resistência à Tração	47
4.4.8 Envelhecimento Acelerado	47
4.4.9 Resistência Química	49
4.4.10 Dehidrocloração - DHC	49
4.4.11 Reometria	50
4.4.12 Estimativa de Custo	50
4.4.13 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier	51

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO **52**

5.1 Calorimetria Diferencial Exploratória	52
5.2 Densidade Aparente	54
5.3 Temperatura de Amolecimento Vicat 50N	55
5.4 Dureza	56
5.5 Resistência ao Impacto	57
5.6 Resistência à Tração	58
5.6.1 Tensão na Ruptura	59
5.6.2 Deformação na Ruptura	60
5.6.3 Tensão Máxima – Limite de Escoamento	61
5.7 Envelhecimento Acelerado	62
5.8 Resistencia Química	64
5.9 Flamabilidade	65
5.10 Dehidrocloração	66

5.11 Reometria Macklow Smith	67
5.12 Estimativa de Custo	68
5.13 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier	69
6. CONCLUSÃO	71
7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	72
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

Abreviações

ABS – Copolímero de acrilonitrila, butadieno e estireno

EDC – 1,2-di-cloro etano

EVA – Copolímero de etileno e acetato de etila

DHC – De-hidro Cloração

DP – Desvio Padrão

FTIR – Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier

G – Energia Livre de Gibbs

H - Entalpia

HSD – Dureza Shore D (*Hardness Shore D*)

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MMA – Metacrilato de Metila

MVC – Monômero cloreto de vinila

PA6 – Poli(caprolactama) ou poliamida 6.

PBT – Poli(tereftalato de butileno)

PCR – Partes por cem partes de resina.

PE – Polietileno

PET – Poli(tereftalato de etileno)

PMMA – Poli(metacrilato de metila)

PP – Polipropileno

PS – Poliestireno

PVC – Poli(cloreto de vinila)

PVDC – Poli(cloreto de vinilideno)

S - Entropia

SAN – Copolímero de estireno e acrilonitrila

T - Temperatura

T_g – Temperatura de transição vítrea

T_m – Temperatura de fusão

UV - Ultravioleta

Φ_i – Fração volumétrica do componente i de uma mistura

1. Introdução

As blendas poliméricas são relativamente recentes na história dos materiais plásticos. Com os avanços tecnológicos proporcionados pela busca de materiais alternativos na segunda guerra mundial, novos materiais poliméricos e principalmente elastômeros foram obtidos e paralelamente novas rotas de síntese. Durante o pós-guerra e a guerra fria, avanço significativo ocorreu, resultando no grande aumento de oferta de materiais plásticos para fins diversos na segunda metade do século XX.

Aumentando a variedade de resinas plásticas disponíveis no mercado, aumentou-se o potencial de misturas e combinações entre elas, a fim de se conseguir propriedades distintas, em alguns casos intermediárias a duas resinas puras. Sistemas com dois ou mais polímeros foram criados para se atingir propriedades adequadas a requisitos de aplicações existentes, normalmente com competitividade comercial.

Os elastômeros são empregados na tenacificação de plásticos rígidos, aumentando drasticamente a resistência ao impacto das matrizes; termofixos podem ser misturados a termoplásticos para se aumentar a temperatura de amolecimento do sistema, polímeros de custo baixo podem compor blendas com materiais avançados para redução de custo, polímeros de processamento difícil podem ser misturados a materiais de fácil moldagem, etc.

O estudo das blendas visa obter, além da obtenção das propriedades finais do material, uma rota de processamento eficiente, já que os polímeros têm diferentes viscosidades e temperaturas de transformação o que dificulta a mistura mecânica da blenda. As diferenças na estrutura química também geram dificuldades na mistura gerando blendas monofásicas, bifásicas ou multifásicas, de acordo com a heterogeneidade da morfologia formada após o resfriamento.

O correto processamento e compatibilização química da blenda resultarão nas propriedades de interesse do material, adequado a aplicações onde antes um polímero puro não poderia ser aplicado, devido a propriedades ou questões relacionadas a custo.

Este trabalho revisa a literatura sobre PVC e PMMA e descreve a obtenção em laboratório de blendas desses polímeros, assim como avalia propriedades de interesse para aplicações técnicas.

2. Objetivo

Este trabalho visa obter uma rota viável de produção em laboratório blendas mecânicas de PVC e PMMA, em distintas razões de composição, variando de um polímero puro ao outro; caracterizar as propriedades físicas e químicas dessas blendas; discutir brevemente potenciais aplicações dessas composições.

3. Revisão Bibliográfica

3.1 Copolímeros

Os copolímeros são formados por moléculas constituídas de dois ou mais monômeros (UTRACKI, 1990). Essa polimerização heterogênea pode formar cadeias organizadas alternadamente ABABABABA, nos copolímeros alternados ou estruturas aleatórias AABABBBABB nos copolímeros randômicos (CANEVAROLO JR., 2002; UTRACKI, 1990). A polimerização controlada ou em duas etapas pode gerar copolímeros em bloco AAABBBAAA. Um polímero de cadeia curta AAA intermediário é formado e então se polimeriza o segundo a unir essas cadeias intermediárias com blocos BBB. Diversas rotas foram desenvolvidas dependendo da reatividade de ambos e ordem de reação entre ambos. Uma terceira estrutura é o copolímero enxertado ou a graftizado, onde uma segunda estrutura de repetição BBB reage em pontos ao longo da cadeia principal AAA. A Figura 1 mostra esquematicamente as estruturas mais comuns dos copolímeros.

Um exemplo é o copolímero randômico de polipropileno com baixo teor de polietileno. O PE adicionado ao PP reduz a ordenação da cadeia e dificulta a cristalização do PP, reduzindo o volume cristalino do polímero, melhorando a transparência do material. Outro exemplo é o EVA, copolímero de etileno e acetato de vinila.

Copolímeros em bloco de estireno e butadieno - SBS ou estireno e isopreno - SIS visam tenacificar a matriz de poliestireno, através da formação de domínios elastoméricos com grande capacidade de deformação.

O ABS é um polímero complexo, uma cadeia de copolímero aleatório de estireno e acrilonitrila SAN graftizado a uma cadeia homopolimérica de polibutadieno. Outras duas fases se apresentam, uma de cadeias não enxertadas de polibutadieno e outra do copolímero aleatório SAN (CANEVAROLO JR., 2002).

~~~~~B-A-B-A-B-B-A-A-A-A-B-A-A-B-B-A-B~~~~~

~~~~~A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A~~~~~

~~~~~A-A-A-A-B-B-B-B-A-A-A-A-B-B-B-B~~~~~

Diagram illustrating a branched polymer structure. A horizontal chain of 10 'A' units is shown. The 7th 'A' unit from the left is connected to a vertical chain of 5 'B' units. Wavy lines at the ends of the chains indicate they are part of a larger polymer.

adicionam componentes reativos no canhão da extrusora. Monômeros ou componentes de uma policondensação podem ser injetados na forma líquida e reagirão conforme são transportados sob calor e pressão pela rosca da máquina. O adequado controle da cinética de polimerização é crítico para a formação do polímero que dependerá de tempo de residência e parâmetros de extrusão para tal (UTRACKI, 1990).

3.3 Desenvolvimento de Blendas Poliméricas

O desenvolvimento de novos materiais plásticos nem sempre requer o processo de síntese de novos polímeros para satisfazer as demandas de propriedades desejadas (ALVES, RODOLFO JR., 2006). A mistura de polímeros já existentes comercialmente pode ser uma alternativa bastante rápida e economicamente mais viável para essa finalidade. O termo tecnológico *blendas poliméricas* é utilizado para descrever misturas de polímeros desenvolvidas com o objetivo de gerar novas propriedades e características otimizadas para aplicações específicas. Este processo é baseado na simples mistura mecânica do Polímero A com Polímero B, sob condições controladas. Esta mistura pode resultar em um produto altamente desejado a um baixo custo se comparado ao desenvolvimento de um novo processo de polimerização (HAGE JR., PESSAN, 2006). Este procedimento de modificação passou a gerar uma nova classe de polímeros denominada “*Polymer Alloys*”, em analogia aos metais (UTRACKI, 1990).

A modificação de polímeros por meio da copolimerização é economicamente mais vantajosa que o processo de obtenção de um novo homopolímero. Isto ocorre porque na maioria das vezes a produção de novos copolímeros é uma simples variação da tecnologia de fabricação de um ou ambos componentes na forma de polímero. Isto evita investimentos adicionais principalmente no que se refere aos equipamentos de produção.

Por outro lado a copolimerização apresenta algumas desvantagens quando comparada a produção de blendas poliméricas, embora não exija um investimento muito grande para os produtores de homopolímeros, o desenvolvimento de copolímeros envolve mais tempo e mais investimento do que a produção de blendas poliméricas em sua maioria. Enfim, economicamente a produção de blendas poliméricas apresenta inúmeras vantagens sobre a copolimerização, e,

principalmente sobre o desenvolvimento de novos polímeros UTRACKI, 1998; HAGE JR., PESSAN, 2006).

O processo de desenvolvimento de uma blenda polimérica se resume no controle de homogeneidade e compatibilidade durante a incorporação de um polímero no outro, conseguidos em equipamentos normais de mistura, tais como: *dry blender*, *bambury*, extrusora, calandra, moinho de rolo, etc. Embora o desenvolvimento de blends poliméricas dependa de uma infraestrutura tecnológica não muito sofisticada, uma série de dificuldades aparece durante o seu desenvolvimento, um dos principais é a dificuldade em se encontrar sistemas miscíveis. A maior parte das misturas poliméricas não leva a um sistema miscível propriamente, gerando assim uma heterogeneidade inevitável, quando este fenômeno ocorre o grau de dispersão das fases dentro do sistema passa a ser importante (HAGE JR., PESSAN, 2006, MANO, 2010).

Num sistema polimérico composto de duas ou mais fases, a compatibilidade entre os componentes é um fator fundamental sobre determinadas propriedades físico-mecânicas do produto final. Portanto o nível de miscibilidade, o grau de dispersão, e a compatibilidade entre os componentes são os principais fatores envolvidos no desenvolvimento de uma blenda polimérica (HAGE JR., PESSAN, 2006)

3.4 Blendas e Sistemas Poliméricos Miscíveis.

No equilíbrio, uma mistura de 2 polímeros amorfos pode existir de duas maneiras: como solução dos componentes macromoleculares em uma fase única, em que os segmentos poliméricos estão intimamente misturados, em uma solução mútua; ou então separados em duas fases distintas, cada uma constituindo fundamentalmente um componente individual (MANO, 2010).

A miscibilidade de dois componentes poliméricos quaisquer é função de 3 parâmetros: compatibilidade, proporção relativa em que se encontram e condições de temperatura e pressão que estão submetidos. O resultado mais comum da mistura entre polímeros é a obtenção de um sistema imiscível, o que pode ser muitas vezes desejado, a ver blends de polímeros tenacificados com partículas de outros polímeros ou elastômeros (UTRACKI, 1990; PAUL, BARLOW, KESKKULA, 1988).

O termo compatibilidade se refere à natureza química, o termo miscibilidade à dispersão estável. A dispersão máxima, em nível molecular, acarreta à completa miscibilidade dos polímeros. A mistura de dois homopolímeros miscíveis é monofásica e muito semelhante em propriedades e processamento ao copolímero aleatório correspondente, sem que haja ligações primárias entre as moléculas (MANO, 2010; HAGE JR., PESSAN, 2006). Quando dois polímeros são compatíveis, podem tornar-se interdispersos, formando uma fase homogênea. Não há indícios grosseiros de segregação de fase. Sua compatibilidade pode ser observada pelo índice de refração, e, portanto pela transparência ou translucidez da mistura (MANO, 2010; HAGE JR., PESSAN, 2006; CANEVAROLO JR., 2004), tal como ocorre com líquidos miscíveis, ou ainda pela ocorrência de uma temperatura de transição vítrea (T_g) única, intermediária entre as dos componentes poliméricos isolados. Se forem modificadas as condições de temperatura e pressão essa miscibilidade pode desaparecer. As propriedades da mistura versus composição podem ser representadas em gráficos (Figura 2), para polímeros A e B.

Figura 2: Diagrama Típico de Propriedade versus Composição em misturas poliméricas binárias (MANO, 2010).

O equilíbrio de fases do sistema é traduzido pela energia livre de mistura ΔG_m , que é determinada pela Equação 1: energia livre de Gibbs:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \text{Equação 1}$$

onde ΔH_m e ΔS_m são respectivamente, a entalpia e a entropia de mistura, e T a temperatura em que ocorre o processo. A energia livre da mistura é afetada pela composição dessa mistura e temperatura. Há miscibilidade quando ΔG_m é negativa e, necessariamente a mistura satisfaz à Equação II, em que Φ_i é a fração volumétrica do polímero "i" na blenda (QUENTAL et al, 2010).

Se a Equação II é satisfeita para toda a faixa de composição, a blenda é considerada miscível. Se apenas para uma faixa de composição, parcialmente miscível. Se a condição não é satisfeita, a blenda é considerada imiscível e é possível se verificar as fases separadas (FAVIS, PAUL, BUCKNALL, 2000).

$$\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial \phi_i^2} \right)_{T,P} > 0$$

Equação II

Os mesmos princípios da termodinâmica que se aplicam ao comportamento de misturas de fase em micro moléculas líquidas aplicam-se também as misturas de polímeros sólidos, com algumas diferenças quantitativas, provenientes do fato de as massas molares serem maiores (MANO, 2010).

A mais importante regra da miscibilidade de polímeros é baseada na Teoria de Flory Huggin (HAGE Jr., PESSAN, 2006), segundo a qual a miscibilidade de polímeros de alta massa molar só é possível quando o processo de mistura é exotérmico, isto é, ao misturar os polímeros, a massa deve aquecer-se espontaneamente. As interações intermoleculares A-A e B-B (inerentes aos polímeros A e B puros respectivamente) perdem intensidade, permitindo que ocorram interações intermoleculares A-B, mais estáveis e de menor nível energético e o excesso de energia é liberado ao meio, o que resulta no aquecimento da massa: processo é exotérmico (MANO, 2010). Assim, conclui-se a maior afinidade entre um componente e outro A-B do que entre as moléculas de cada um, isoladamente (A-A ou B-B). Tal fenômeno se dá em casos particulares, na ocorrência de interações fortes e específicas entre A e B, como ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo ou interações iônicas, que reduzem a entalpia de mistura (ΔH_m) e, por consequência, a energia livre da mistura, uma vez que a variação na entropia da mistura de macromoléculas é praticamente nula (QUENTAL et al, 2010).

Solução homogênea de um polímero em outro é exceção, e não regra. Total miscibilidade ou imiscibilidade não são identificados na mistura de dois polímeros, havendo miscibilidade parcial. A miscibilidade pode ser melhorada pela adição de um terceiro componente, que atua como agente compatibilizante (HAGE Jr., PESSAN, 2006).

3.5 Desenvolvimento Industrial

O melhor procedimento para se desenvolver uma blenda polimérica passa pela caracterização da estrutura molecular dos componentes poliméricos. Deve-se observar que as moléculas de cada polímero possuem interações específicas, incluindo pontes de hidrogênio e dipolos permanentes, pois estas provocarão o fenômeno de miscibilidade (HAGE Jr., PESSAN, 2006). No desenvolvimento de uma blenda polimérica polar tal como PVC, e um polímero apolar, tal como o polietileno, podemos de antemão prever uma imiscibilidade certa. Ao se constatar a imiscibilidade deve-se estudar alguma maneira de tornar o sistema compatível. Este estudo deve englobar basicamente uma interpenetração de fases ou uma modificação de um ou ambos componentes, ou ainda pela adição do agente compatibilizante.

O conhecimento da estrutura molecular e da morfologia é de extrema importância no processo de desenvolvimento de uma blenda polimérica, existe um fator tão importante quanto este, ou seja, as condições de mistura (HAGE Jr., PESSAN, 2006). Estas condições de mistura podem ser resumidas nos seguintes parâmetros: temperatura, taxa ou velocidade de processamento, projeto do equipamento e composição adequada. Na maioria das blendas poliméricas as temperaturas de processamento de cada componente são diferentes e cada polímero tem sua temperatura ótima de processamento. Quando estes polímeros são misturados, é escolhida uma temperatura que otimize o grau de dispersão de um polímero no outro, idealmente visando à qualidade de mistura, quando as viscosidades são semelhantes (MANRICH, 2005). Condições ideais de mistura são resultantes de dispersão e distribuição adequadas. À medida que a diferença entre as temperaturas de processamento dos polímeros individuais aumenta mais difícil fica encontrar uma temperatura comum a ambos os componentes. Isto fica ainda mais complicado quando um dos polímeros apresenta uma faixa de temperatura de

processamento muito estreita. Um exemplo simples é o PVC cujo processamento está restrito a uma pequena faixa de temperatura, se comparado às commodities, PE, PP e PS, por exemplo.

O cisalhamento inerente ao processo de transformação/mistura está diretamente relacionado à geometria e velocidade de operação do mesmo (taxa de cisalhamento). Taxas de produção elevadas estão normalmente associadas a esforços grandes impostos aos materiais pelos equipamentos de transformação, a rápida geração de calor por atrito pode resultar na degradação do polímero mais sensível e o comportamento reológico do mesmo, associado à sua estabilidade térmica regularão os máximos pontos de operação do equipamento (UTRACKI, 1990).

Considerações podem ser feitas também quanto à pseudoplasticidade dos materiais poliméricos. Taxas de cisalhamento podem resultar em viscosidades muito distintas entre materiais, prejudicando a mistura (MANRICH, 2005). Discussão e identificação de pontos excelentes de processo, no entanto, fogem do escopo desta dissertação.

3.6 Blendas Comerciais de PVC

O PVC em seu estado puro produz produtos relativamente rígidos, entretanto, quantidades muito grandes de PVC têm sido usadas na forma flexível pela adição de plastificantes (RAMOS et al, 2009). Convencionalmente os plastificantes apresentam baixo massa molar e normalmente provocam problemas relacionados à exsudação (RAMOS et al, 2009). A exsudação relaciona-se a perda de plastificante através da superfície da peça e conseqüentemente o enrijecimento do PVC. Para evitar problemas como este tem se utilizado plastificante de alta massa molar e este fato tem levado indiretamente ao constante desenvolvimento de blendas poliméricas.

Outra família importante de blendas a base de PVC é aquela que inclui como segundo componente polímeros acrílicos ou acrilados, como o PMMA (UTRACKI, 1998). Algumas marcas registradas destes produtos para extrusão, moldagem por injeção e termoformagem, incluem-se DKE – 450 (SUMITOMO), KYDEX (ROHM HAAS) e POLYDENE (SCHULMAN). As propriedades mecânicas e térmicas destas blendas seguem o comportamento intermediário dos polímeros puros. A resistência química, a retardância de chama e a tenacidade do PVC são combinadas com a

rigidez e a termoformabilidade do componente acrílico. Esta combinação de propriedades permite um razoável estiramento e uma alta resistência do material amolecido quando aplicado no processo de termoformagem (UTRACKI, 1998).

3.7 Poli(cloreto de vinila) – PVC

O histórico do PVC data de 1835 quando Justus von Liebig descobriu o monômero MVC, gasoso na temperatura ambiente, com ponto de ebulição de -13,8°C (WILKES, SUMMERS, DANIELS, 2005), um aluno, Victor Regnault publicou um artigo em 1839 relatando a formação de um pó branco após a exposição do MVC à luz solar, foi considerado PVC, mas na realidade tratava-se de PVDC como indicado por estudos posteriores, o Poli(cloreto vinilideno) (RODOLFO JR., NUNES, ORMANJI, 2002).

A polimerização do MVC em PVC foi relatada em 1872 por E. Baumann que caracterizou o pó formado após exposição à luz do MVC, mas desta vez a caracterização do pó está de acordo com dados atuais da caracterização do PVC (WILKES, SUMMERS, DANIELS, 2005).

Em 1912 Fritz Klatte desenvolve a chamada rota do acetileno de produção comercial do MVC, ao reagir acetileno com cloreto de hidrogênio. Tal trabalho foi feito devido ao excesso de carbureto de cálcio disponível na Alemanha, que não mais era consumido em iluminação pública. Mais tarde em 1915 Klatte desenvolveu o método de polimerização do MVC em PVC via radicais livres, reação iniciada por peróxidos orgânicos (WILKES, SUMMERS, DANIELS, 2005).

3.7.1 Preparação do Monômero MVC

A produção comercial do PVC começaria nos anos 20 nos EUA, uma década depois na Alemanha e outra década mais tarde na Grã Bretanha. A produção brasileira começa em 1954 numa associação da B. F. Goodrich norte americana com as Indústrias Químicas Matarazzo, mas tarde modernizada pela Trikem e então Braskem (RODOLFO JR., NUNES, ORMANJI, 2002).

Duas rotas principais produzem o PVC em escala global. A rota do acetileno comentada neste item teve grande importância até a década de 60 quando o acetileno deixou de ser competitivo frente ao eteno, usado na rota eteno/cloro, ou processo balanceado.

Na Figura 3 o carbureto de cálcio reage com água formando o acetileno monóxido de carbono. O acetileno então reage com cloreto de hidrogênio à razão 1:1 em temperaturas entre 90 e 140°C em 1,5 a 1,6atm, formando MVC, conversão e rendimento são elevados, da ordem de 95 a 99% (RODOLFO JR., NUNES, ORMANJI, 2002).

Figura 3: Rota de produção do MVC via acetileno (RODOLFO JR., NUNES, ORMANJI, 2002).

A rota de produção do MVC via eteno/cloro ou rota balanceada vale-se da reação do eteno com cloreto de hidrogênio em paralelo com a reação entre eteno com cloro no estado gasoso, ambas resultando na formação de 1,1-dicloroetano, ou EDC. Na Figura 4 são mostras as duas reações. A cloração direta do eteno ocorre em torno de 60°C sob pressão entre 4 e 5atm se em fase líquida ou 90 a 130 °C e 7 a 10atm se em fase gasosa.

Em outra unidade, em paralelo, ocorre a oxicloração. O eteno reage com cloreto de hidrogênio e oxigênio do ar atmosférico em temperaturas da ordem de 250 a 350°C catalisado por óxido de cobre.

O produto de ambos os sistemas reacionais, o EDC, converge para a reação de craqueamento, para obtenção do monômero de cloreto de vinila (MVC) e como subproduto cloreto de hidrogênio, em temperaturas entre 470 e 540°C, a pressão do EDC varia entre 7 e 26atm dependendo da tecnologia usada (RODOLFO JR., NUNES, ORMANJI, 2002).

O balanceamento do processo é necessário e a alimentação da fornalha de craqueamento se faz com 50% de EDC de cada fonte, para que o consumo e a recuperação de cloreto de hidrogênio sejam equivalentes, este último reciclado constantemente durante o processo.

Figura 4: Produção do MVC via rota do eteno/cloro ou rota balanceada (RODOLFO JR., NUNES, ORMANJI, 2002)

3.7.2 Polimerização das Resinas de PVC por Suspensão

O PVC pode ser polimerizado por diversas rotas, sendo os dois métodos mais comuns à emulsão e suspensão, responsáveis por mais de 98% de produção mundial.

A polimerização em suspensão corresponde à cerca de 80% da produção mundial (RODOLFO JR., NUNES, ORMANJI, 2002). O MVC é disperso em água, após tratamento da atmosfera interna para se eliminar ao máximo o Oxigênio. A dispersão conta com o auxílio de agentes de dispersão, como álcoois polivinílicos sob agitação. O reator é aquecido a uma temperatura entre 50-70 °C, na qual se dará o início da reação e toda a conversão. O iniciador é solúvel no MVC, a reação se processa dentro de cada gota via mecanismo de radicais livres (RODOLFO JR., NUNES, ORMANJI, 2002). O produto da reação é uma lama ou *slurry* com 40% de sólidos, que passa por centrífugas e secadores a ar quente para a eliminação da água, o esquema da linha de produção industrial é mostrado na Figura 5. As autoclaves empregadas nesse tipo de processo possuem entre 25 e 200m³.

Figura 5: Produção de resina de PVC por suspensão (RODOLFO JR., NUNES, ORMANJI, 2002).

O PVC polimerizado por esta rota possui diâmetro médio de partícula entre 100 e 150µm, porosidade de 15 a 20% e densidade aparente da ordem de 0,5 g/cm³.

Figura 6: Microscopia Eletrônica de Varredura de Partículas de PVC polimerizado por Suspensão (RODOLFO JR., NUNES, ORMANJI, 2002).

A produção das partículas durante a polimerização em solução, conforme descrito anteriormente, se inicia pela formação de lamelas semicristalinas com cadeias sindiotáticas da ordem de 50 a 100Å, estima-se que estas estruturas sejam formadas por cerca de 50 cadeias de PVC (SAEKI, EMURA, 2002). As lamelas se aglomeram ligadas por regiões amorfas formando domínios da ordem de 100 a 300Å, que por sua vez se unem formando partículas primárias de 1 a 2µm. Somente essas partículas primárias então constituirão as partículas da resina de PVC, com diâmetro médio equivalente na ordem de 150µm (RODOLFO JR., NUNES, ORMANJI, 2002 e COVAS, MARQUES, 2003) (Figura 6).

3.7.3 Polimerização das Resinas de PVC por Emulsão

Pouco menos de 20% do volume mundial de resina de PVC é produzido pelo método de polimerização em emulsão. O MVC líquido é disperso em água na presença de um agente emulsificante e sob agitação, formando gotas entre 0,1 e 1µm de diâmetro. Um iniciador solúvel em água faz com que a polimerização ocorra preferencialmente nas moléculas de monômero emulsificadas, por polimerização via radicais livres.

A polimerização em emulsão produz normalmente partículas com diâmetro abaixo dos 10 µm e as resinas usadas normalmente na fabricação de pastas com grande quantidade de plastificantes para moldagem por espalmagem, *dipping* (mergulho de solvatação em estufa), etc.

3.7.4 Processamento do PVC

Dada sua baixa estabilidade térmica (MEI, RODOLFO JR, 2007) o PVC deve ser misturado a estabilizantes térmicos formando os compostos de PVC que permitirão a etapa de extrusão direta do pó no caso de tubos e perfis, ou a extrusão, granulação e processamento para obtenção do produto final, quando o caso (injeção, extrusão, sopro, etc.).

Diferentes compostos são dimensionados de acordo com transformação e produto final. Normalmente incluem um estabilizante térmico, na forma de sabões de chumbo, sabões de cálcio e zinco usados em conjunto, substâncias da família alquil-estanho ou estabilizantes puramente orgânicos.

A carga de enchimento normalmente é o carbonato de cálcio, cargas especiais usadas em fios e cabos, como o caulim. O dióxido de titânio é normalmente considerado pigmento e agente de ocultação para proteção ao Ultravioleta em perfis para uso externo como esquadrias e *decks*, da mesma forma o negro de fumo.

Os lubrificantes são em sua maioria apolares como parafinas, ceras de polietileno e monoésteres de cadeia longa, migrando para a interface polímero/metal durante o processamento do fundido, reduzindo o atrito com o metal internamente às máquinas de transformação.

Os auxiliares de processo como poliacrilatos de elevada massa molar incrementam o atrito metal/polímero e facilitam a conversão do pó em fundido (ALVES, RODOLFO JR., 2006 e RODOLFO JR., NUNES, ORMANJI, 2002), aumentando também a viscosidade elongacional do fundido, útil ao sopro de frascos e extrusão de perfis expandidos (CHAUFFOUREAUX, 1981).

Agentes expansores incluem o bicarbonato de sódio e a azodicarbonamida (AZO), para fabricação de espumas. O óxido de zinco é um catalisador de expansão comum à AZO.

Os plastificantes incluem uma família de óleos orgânicos polares de significativa compatibilidade com o PVC. Usados principalmente na fabricação de produtos flexíveis, são adicionados em teores que variam de 10 a 100% em massa de PVC, sendo a dureza final do composto inversamente proporcional ao teor de plastificante. A miscibilidade e massa molar do plastificante serão responsáveis pela estabilidade ou exsudação do mesmo durante a vida útil do produto.

A resina e os aditivos são misturados e homogeneizados em misturadores intensivos até que o pó atinja a faixa de 100 a 120°C, onde parte dos aditivos fundirá e será adsorvidos/absorvidos pelas partículas do PVC. Os aditivos sólidos ficarão aderidos às partículas do composto à medida que o mesmo é resfriado após a mistura, em câmara adjacente ao misturador. O composto é então extrudado usando máquinas dupla rosca contra-rotantes, que proporcionam elevada qualidade de mistura com baixo cisalhamento (MANRICH, 2005). Na Figura 7 é mostrado esquematicamente o misturador do composto de PVC.

Figura 7: Misturador intensivo usado em compostos de PVC (RODOLFO JR., NUNES, ORMANJI, 2002).

3.7.5 Mercado do PVC

O PVC é uma *commodity* utilizada amplamente na construção civil, na forma de tubos para água, esgoto e ventilação (BREEN et al, 2004, FUMIRE, 2008), tais produtos são considerados nas normas ABNT NBR 5648 para tubos prediais para condução de água fria, NBR5688 para tubos prediais para condução de esgoto e ventilação, NBR5677 e NBR5678 para tubos de infraestrutura para adução e distribuição de água. As normas contemplam também conexões injetadas e dobradas, complementando o portfolio de tubos.

Eletrodutos, tubos rígidos ou flexíveis (composto rígido extrudado em mangueiras corrugadas) conduzem cabos elétricos por edificações oferecendo a alta extingüibilidade inerente ao PVC à instalação, em caso de curto circuito, o tubo não propaga a chama, reduzindo as consequências de um incidente como tal. Chapas Bi

Orientadas têm usos diversos na Europa, dada a elevada tenacidade destas peças (CHAFFORDEAUX, 1981).

O Instituto do PVC, www.institutodopvc.org.br, é uma associação brasileira do segmento industrial plástico, patrocinada por fabricantes de resinas, compostos e produtos finais que promove o uso do material e divulga dados mercadológicos do setor. Estima-se que o mercado ultrapasse um milhão de toneladas de resina de PVC consumida no Brasil em 2012, sendo que mais da metade foi utilizada para fabricação de tubos e conexões para água, esgoto e eletrodutos (INSTITUTO DO PVC, 2013).

Os perfis rígidos para forro são uma particularidade do mercado brasileiro, não há outro país no mundo consumindo tamanho volume de resina para esta aplicação. Os perfis alveolados extrudados e montados paralelamente, substituem a madeira tradicionalmente usada nesse mercado, com menor peso por metro quadrado, montagem mais rápida e a vantagem da maior resistência à chama que a madeira. Testes feitos pela associação Setorial de Forros da Asfamas – Associação de Fabricantes de Materiais para Construção Civil, mostrou que o forro de PVC, instalado na altura padrão (~2,50m) amolece lentamente e se desprende das fixações no telhado, não entrando em combustão. Isto deveria ser benefício frente à madeira, que ao entrar em combustão rapidamente, gera grande volume de fumaça e prejudica as condições de fuga para os ocupantes do ambiente. A avaliação foi feita com chama a gás, sendo o aparato desenhado para que as chamas atingissem cerca de 2,0m de altura, detalhes do ensaio não foram divulgados, sendo que este apenas visava avaliar a combustibilidade do forro de PVC (ASFAMAS, 2010). O instituto do PVC considera que mais de 200 mil toneladas de PVC sejam usadas anualmente para fabricação de forros, a absoluta maioria instalada em território nacional (INSTITUTO DO PVC, 2013).

Na forma de filmes extrudados em matriz circular, a popular *extrusão de filme por sopro*, o PVC flexível é usado em embalagens descartáveis de alimentos diversos, desde 2005 há grande discussão sobre a eficiência e segurança no emprego de plastificantes para garantir a flexibilidade do filme. Óleos plastificantes de origem vegetal têm sido propostos pelos fabricantes de aditivos, a fim de substituir os tradicionais ftalatos usados há décadas pelo mercado (RAMOS et al, 2009), a progressiva proibição no uso de alguns ftalatos é discutida pela Anvisa no

Brasil e contemplada pela normatização REACH européia, apesar de não ter sido esgotada e comprovada a toxicidade suficiente para tal.

Apesar dos avanços no desenvolvimento dos filmes de poliolefinas, a embalagem de PVC são mais flexíveis e garantem melhor aderência e vedação da montagem ao redor da embalagem. Queijos e carnes resfriados são alimentos comumente embalados com filmes de PVC. Camadas finas de Poli(cloreto de vinilideno) ou PVDC podem ser depositadas na superfície do filme, para aumentar a barreira contra umidade e oxigênio da embalagem, o que prolonga a validade dos alimentos embalados. A propagação de odores também é reduzida dada e excepcional barreira formada pela camada de PVDC, que pode ser aplicado na forma de dispersão aquosa, depositada na superfície do laminado de PVC e seca em estufa, num processo contínuo, semelhante à espalmagem de pastas de PVC Emulsão. A co-extrusão do PVDC também é possível.

Laminados de PVC rígido extrudado em matriz plana ou *flat-die* são usados para embalagens termoformadas de fármacos comprimidos ou em drágeas. Estes laminados podem ser também recobertos por PVDC, com a finalidade de proteger componentes sensíveis de fármacos especiais da degradação precoce por contato com vapores e gases diversos do ambiente, a eficiência de filmes revestidos com PVDC podem ser vista na Figura 9.

Figura 9: Taxas de transmissão de filmes para embalagens (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS – DIOFAN® PVDC).

3.8 Poli(metacrilato de metila) – PMMA

Apesar dos monômeros acrílicos serem conhecidos desde 1843, seu desenvolvimento se deu somente em 1901, com os estudos realizados na Alemanha pelo Dr. Otto Rohm (CARVALHO, 2006). Em 1928 a Rohm & Haas produziu industrialmente o primeiro polímero acrílico poli(metacrilato de metila) sob o nome de Acrilóide e Plexiglas, o qual foi vendido com uma solução do polímero em solvente orgânico e foi usado principalmente em lacas e formulações para revestimentos superficiais. Em 1992, o Inglês J.W.C. Crawford da ICI desenvolveu um método simples e econômico de se obter o metacrilato de metila, enquanto que, seu companheiro, Rowland Hill estudava a polimerização deste monômero. Atualmente, essa classe de polímeros é representada por inúmeros materiais, sendo o poli(metacrilato de metila) e as fibras de poliacrilonitrila (PAN) os que apresentam maior interesse comercial. O PMMA é fornecido no mercado sob a forma de chapas, grânulos ou pó para moldagem, sendo moldado pelas técnicas usuais de transformação dos termoplásticos (CARVALHO, 2006).

3.8.1 Preparação do Metacrilato de Metila – MMA

O processo desenvolvido por Crawford para a preparação do metacrilato de metila consiste em reagir a acetona com cianeto de hidrogênio, para formar a acetona cianidrina, conforme mostrado na Figura 10.

Figura 10: Reação entre acetona e ácido cianídrico (AUTOR)

A acetona cianidrina é hidrolisada com ácido sulfúrico, formando o sulfato de metacrilamida, que reage com fluxo contínuo de metanol, conforme mostra a Figura 11, produzindo o metacrilato de metila, líquido incolor em condições ambientes.

Figura 11: Etapas finais de produção do MMA (AUTOR)

Ao final do processo adicionam-se ao monômero MMA, inibidores, normalmente hidroquinona, que evita a polimerização prematura.

A polimerização do MMA ocorre na forma de poliadição em cadeia, sendo instabilizada termicamente a dupla ligação, que se une de forma estável a outros monômeros instabilizados (CARVALHO, 2006). A Figura 12 mostra a conversão do MMA em PMMA.

Figura12: Polimerização do MMA em PMMA (CARVALHO, 2006).

3.8.2 Polimerização em Massa

A polimerização empregada na fabricação de chapas acrílicas pelo processo *cast*. Pode ser efetuada em 3 etapas: eliminação do inibidor, pré-polimerização, polimerização (CARVALHO, 2006).

A hidroquinona pode ser eliminada por lavagem em solução alcalina ou destilação. Na segunda etapa é adicionado ao monômero isento de inibidor, o iniciador da polimerização, por exemplo a azo-di-isobutilonitrila. Esta nova mistura é aquecida à faixa de 50°C e agitada até que seja notado aumento de viscosidade. Em seguida a mistura é resfriada à temperatura ambiente e feita à eliminação do ar sob vácuo. O pré-polímero é então colocado em moldes feitos de duas placas de vidro paralelas, levados à estufa em aproximadamente 45°C.

Circulação de ar ou fluxo de água sobre as chapas de vidro retiram o calor gerado na reação de polimerização. Ao final da reação ocorre aumento significativo na viscosidade do então polímero e eleva-se a temperatura do ambiente para cerca de 80°C, garantindo a total polimerização. A contração ocorrida durante a polimerização é de aproximadamente 20% e após a remoção do molde, muitas vezes a chapa apresenta tensões residuais, que podem ser relaxadas em estufa (CARVALHO, 2006).

3.8.3 Polimerização em Solução

O monômero é dissolvido em um solvente orgânico adequado e transferido para um reator de aço inoxidável ou de metal revestido de vidro, provido de agitadores e camisa de refrigeração. Esta técnica é aplicável quando se deseja usar o polímero resultante em solução, como é o caso de adesivos e lacas. Portanto, deve-se escolher um solvente orgânico que solubilize tanto o monômero como o polímero resultante. Os solventes mais empregados na polimerização do MMA são: tolueno, acetona e acetato de etila (CARVALHO, 2006).

3.8.4 Polimerização em Emulsão

Na polimerização por emulsão, um emulsificante é adicionado à água e também um catalisador solúvel. O MMA é disperso sob agitação. Os catalisadores solúveis em água para esta reação incluem o peróxido de hidrogênio, persulfato de amônio ou persulfato de potássio. Emulsões acrílicas assim preparadas são usadas para revestimento de couros, tecidos e tintas a base de água (CARVALHO, 2006).

3.8.5 Polimerização em Suspensão

O MMA é agitado com duas partes de água e 0,2 % de peróxido de benzoila (catalisador). A temperatura inicial da reação é 80°C, podendo atingir até 120° C,

devido à exotermia da reação. Para se controlar o tamanho das partículas, adiciona-se carbonato de magnésio, o qual é eliminado ao final do processo pela adição de ácido sulfúrico. O pH do meio reacional e a massa molar do polímero são controlados pela adição de fosfato ácido de sódio e tricloroetileno respectivamente. O produto final se apresenta na forma de pequenas esferas, que após limpeza e secagem, podem ser granuladas para moldagem (CARVALHO, 2006).

3.8.6 Estrutura e Propriedades do PMMA

O PMMA é um polímero amorfo e transparente, pois os grupos metila e éster, distribuídos ataticamente ao longo da cadeia molecular, impedem a sua cristalização (CARVALHO, 2006). Como os grupos laterais são polares e relativamente pequenos, permitem a atração intermolecular e o polímero é rígido e apresenta uma temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de 110°C (CARVALHO, 2006). O parâmetro de solubilidade do PMMA é da ordem de 9,2 (cal/cm³)², solúvel em solventes polares com parâmetro de solubilidade (δ) próximo, tais como: tri-cloro etileno ($\delta = 9.3$), clorofórmio ($\delta = 9,3$), acetato de etila ($\delta = 9.1$), tolueno ($\delta = 8.8$), etc.

O PMMA apresenta rigidez, transparência e boa resistência a intempéries, mas sua resistência ao impacto é baixa quando comparada a muitos outros termoplásticos no mercado, como PP, PE, PVC, etc. (CANEVAROLO JR., 2002).

Sua baixa resistência ao etanol é um parâmetro crítico em função da utilização deste para limpeza doméstica, provocando manchas e trincas nas peças.

3.8.7 Processamento do PMMA

O PMMA pode ser processado como termoplástico convencional, em moldagem por injeção, extrusão, termoformagem, etc. A polimerização *in situ*, como explicado no item anterior, para a fabricação de chapas *cast*.

Alguns requisitos devem ser observados: o polímero granular é um material higroscópico que absorve aproximadamente 0,5% de umidade, rapidamente após exposição ao ambiente, por isso recomenda-se secagem, entre 2 e 4 horas a temperatura de 80 a 90°C (CARVALHO, 2006).

A viscosidade do material fundido em processo é elevada, em geral maior que PS, PVC, PE, portanto, os equipamentos usados devem ser robustos e capazes de fornecer altas pressões de injeção e extrusão. A viscosidade do PMMA, no entanto,

é mais sensível à temperatura que demais materiais, portanto o controle este parâmetro durante a moldagem é um fator de importância durante o processamento do material (CARVALHO, 2006).

3.8.8 Mercado do PMMA

Um importante mercado do PMMA é a fabricação de chapas transparentes para uso em coberturas em construção civil , devido a sua semelhança com o vidro (CARVALHO, 2006). O uso de chapas de PMMA se estendeu às construções, especialmente como substituto do vidro nos luminosos, na fabricação de telhados corrugados altamente transparentes ou com a possibilidade de utilização na forma de chapas coloridas. Geralmente é aplicado no interior de casas e edifícios como paredes ou divisórias. Outras aplicações injetadas importantes estão na automobilística, como lanternas, luzes de estacionamento e pisca alerta, em função das suas excelentes propriedades ópticas, resistência a intempéries e resistência mecânica, visto que estas aplicações estão geralmente nas partes exteriores dos automóveis. Outros usos do PMMA são numerosos: chapas de proteção, janelas de inspeção, etc. Na medicina podem ser usadas na fabricação de olhos artificiais, lentes e dentaduras artificiais.

4. Materiais e Métodos

4.1 Materiais

Para a fabricação em laboratório da blenda polimérica de PVC e PMMA foram utilizados os seguintes materiais:

4.1.1 Resina de PVC

Fabricada por polimerização em suspensão, Solvin(R) 258RG, produzida e comercializada pela Solvay Indupa do Brasil na fábrica de Santo André, SP, atendendo ao mercado de injeção, calandragem e extrusão de peças rígidas. Suas principais características são apresentadas na Tabela 1 e a cópia da ficha técnica na Figura 13.

Tabela 1: Valores Medidos Para a Resina de PVC - Solvin(R) 258RG

Propriedade	Unidade	Valor
Valor K	[ ]	58
Granulometria D50	µm	125
Densidade aparente	g/cm ³	0,58
Porosidade	%	17
Materiais voláteis	%	0,1

Característica	Unidade	Valor	Método de Referência
Valor K	-	57,0 ± 1,5	ISO 1628-2
Densidade aparente	g/cm ³	0,56 – 0,62	ISO 60
Retido em 250 µm	%	Máx. 3	ISO 1624
Retido em 63 µm	%	Min. 90	ISO 1624
Materiais voláteis	%	Máx. 0,3	ISO 1269

Figura 13: Especificações da Resina de PVC (SOLVAY INDUPA)

4.1.2 Aditivos do Composto de PVC

Para a fabricação do composto de PVC, foram usados os aditivos descritos a seguir, cada qual dentro das especificações determinadas pelo fabricante de cada

aditivo, sendo que as especificações e propriedades de cada um fogem do escopo desse trabalho.

A formulação utilizada neste trabalho é usada com frequência para a injeção de peças transparentes em PVC, no mercado nacional. Os ajustes nos teores de cada aditivo vem da experiência do autor, após testes nos equipamentos usados no trabalho presente – e confirmação da viabilidade de processamento sem degradação significativa, assim como toda vivência do autor em trabalhos diversos no mercado de transformação de PVC.

Inbra Stabtin 14V: Estabilizante térmico a base de octil-estanho. Comumente usado no mercado norte americano. No Brasil o uso é restrito a compostos rígidos transparentes dado o preço elevado frente às demais alternativas para produtos flexíveis, transparentes ou opacos.

Oleochemicals Loxiol G15: Óleo de mamona hidrogenado. Atua como lubrificante interno, reduzindo a viscosidade do material viscoso durante o processamento (WICKSON, 1993).

DOW Paraloid K120ND: Auxiliar de processamento a base de polímero acrilado. Acelera a plastificação do PVC e eleva o nível de mistura do fundido – ao promover o atrito entre metal e polímero durante os primeiros momentos do processamento. Níveis tais como 5% em massa no composto são usados para melhorar a formação de células em perfis rígidos expandidos. (WICKSON, 1993).

Honeywell AC 316: Cera polietileno oxidada de elevada massa molar. De caráter predominantemente apolar, atua como lubrificante externo após sua fusão em torno de 125°C – neste estágio evita a adesão metal polímero. Antes da fusão, no entanto, a cera eleva o atrito metal polímero, adiantando a gelificação (HONEYWELL). Este mecanismo complexo foge do foco deste texto.

Honeywell AC 617: Cera de polietileno. Baseada em homopolímero de baixa massa molar, atua como lubrificante externo, – neste estágio evita a adesão metal polímero (HONEYWELL). Ambas as ceras usadas visam a melhor processabilidade do composto, facilitando o manuseio na calandra.

4.1.3 Resina de PMMA

Resina de poli(metacrilato de metila) utilizada foi a Acrigel LFP 100 lote 04912021 saco 202 fabricada pela Unigel na fábrica de Camaçari, BA, de baixa massa molar, destinada ao mercado de injeção. As especificações constam na Figura 14.

	Método	Valores Típicos	Unidades
Propriedades Físicas			
Índice de Fluidez (230°C / 3,8 kg)	ASTM D-1238	7,5	g/10 min
Densidade	ASTM D-792	1,19	g/cm ³
Propriedades Mecânicas			
Resistência à Tração (ruptura)	ASTM D-638	68	MPa
Alongamento (ruptura)	ASTM D-638	3	%
Impacto IZOD Entalhado	ASTM D-256	14	J/m
Dureza Rockwell (escala M)	ASTM D-785	94	-
Propriedades Térmicas			
Temperatura de Deflexão Térmica (1,8 MPa; 3,2mm)	ASTM D-648	94	°C
Temperatura de Amolecimento Vicat (10N, 120°C/h)	ASTM D-1525	102	°C
Temperatura de Amolecimento Vicat (50N, 50°C/h)	ASTM D-1525	94	°C
Contração do Moldado	ASTM D-955	0,3 - 0,6	%
Propriedades Óticas			
Transmitância	ASTM D-1003	92	%
Índice de Refração	ASTM D-542	1,49	-

Figura 14: Propriedades típicas da resina acrílica LFP 100 (UNIGEL PLÁSTICOS, 2009).

4.1.4 Preparo do Composto de PVC

A formulação base de PVC utilizada neste estudo é mostrada na Tabela 3. A unidade PCR refere-se a partes de aditivo por cem partes de resina e é comumente usada na indústria para facilitar a variação de aditivos sem a necessidade de alteração relativa de todos os componentes (RODOLFO JR., NUNES, ORMANJI, 2002), além de ser diretamente relacionada à pesagem. De forma geral, trabalha-se com a dosagem do aditivo em “partes por cem partes de resina”, o que é adequado à escala da maioria dos equipamentos de produção (kg de aditivo por 100kg de

resina). Este termo comum no mercado do PVC vem do termo *phr – parts per hundred parts of resin* (WILKES, SUMMERS, DANIELS, 2005).

Tabela 3: Formulação do Composto de PVC

	PCR	% em massa	Pesagem (g)
Solvin(R) 258RG	100	96,48%	25000
Stabtin 14V	2	1,93%	500,0
Loxiol G15	1	0,96%	250,0
Paraloid K120ND	0,5	0,48%	125,0
AC316A	0,1	0,10%	25,0
AC617	0,05	0,05%	12,5
Total	103,65	100%	25912,5

Para o preparo do composto de PVC utilizou-se um misturador intensivo industrial marca Henschel do tipo FM 75 (Figura 15) com capacidade para 30kg de mistura.

Figura 15: Representação esquemática do misturador intensivo para preparo do composto de PVC (RODOLFO JR., NUNES, ORMANJI, 2002).

Aditivos e resina de PVC foram pesados conforme Tabela 3 e transferidos para o misturador. Ajustou-se a velocidade do misturador para 900rpm durante 1min e após elevou-se para 1800rpm.

Monitorou-se a temperatura da mistura que se deu por atrito do composto dentro do misturador com o auxílio de um indicador de temperatura, até que a mistura atinge 120°C, em aproximadamente 6min.

Transferiu-se a mistura para um resfriador horizontal e permitiu-se seu resfriamento até 23°C. A mistura na forma de pó homogêneo foi acondicionada em sacos de polietileno.

4.2 Preparação da Blenda PVC/PMMA

O PMMA foi seco em estufa ventilada por 4h a 70°C seguindo indicação do fabricante, por conta de sua característica higroscópica. Após a secagem preparou-se as amostras a serem avaliadas nesse trabalho, com as razões entre os polímeros apresentadas na Tabela 4

Tabela 4: Identificação e Composição das Amostras

	Unidade	PVC100	PVC75	PVC50	PVC25	PMMA100
PVC	%	100	75	50	25	0
PMMA	%	0	25	50	75	100

As amostras foram pré-misturadas manualmente em sacos de polietileno para homogeneização entre o pó do composto e o granulado do PMMA. O material foi em seguida calandrado a 170°C. A calandra Schwabenthan na Figura 16, de diâmetro de rolo 110mm foi configurada em 35rpm, com velocidade na superfície dos rolos de 0,2 m/s.

Após a total gelificação do material confirmada visualmente, o material foi mantido por mais 3min na calandra, a fim de homogeneizá-lo adequadamente. O tempo total de calandragem não excedeu em nenhuma das amostras os 6min. A temperatura de massa aferida por termômetro infravermelho foi da ordem de 175°C.

Decorrido o tempo de mistura do material entre os rolos, o laminado foi retirado dos rolos e colocado sobre uma superfície fria (mármore) para resfriamento em temperatura ambiente.

Figura 16: Calandra Schwabenthan utilizada na calandragem.

4.3 Moldagem dos Corpos de Prova

A moldagem dos corpos de prova foi feita a partir de placas prensadas numa prensa Polystat modelo 300S (Figura 17), os laminados calandrados foram aquecidos a 170°C por 4min no molde macho/fêmea de prensagem de placas planas e então prensados por 1min a 150bar.

A prensa então aciona o mecanismo de resfriamento do molde, que resfria a ferramenta até a temperatura ambiente, ciclo total de 15min.

As placas foram usinadas no formato dos corpos de prova necessários em fresa Ceast modelo Contour Cut 6490.000 usando gabaritos conforme a geometria necessária dos corpos de prova para cada ensaio.

Figura 17: Prensa Polystat utilizada na confecção das placas.

4.4 Ensaios e Avaliação de Propriedades

4.4.1 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC.

Amostras de 10mg foram analisadas em porta amostra de alumínio, em aparelho Netzsch Phox 200PC (Figura 18), em conformidade com a norma ASTM 3418-03, início e estabilização a 25°C e aquecimento a 20°C/min até 220°C sob fluxo de nitrogênio com vazão de 20 mL/min. Método de ensaio está baseado em trabalhos da literatura disponível (VANSPEYBROECK, DEWILDE, 2003; MARQUES, COVAS, 2003; MOGHRI, GARMABI, AKBARIAN, 2003; ALVES, RODOLFO JR, 2006).

As temperaturas de transição vítrea das blendas foram analisadas a fim de verificar a miscibilidade entre polímeros nas razões analisadas, pelo deslocamento do ponto médio da mudança de linha base.

A verificação do nível de gelificação para a amostra PVC100 será brevemente discutida e os temas relacionados à discreta cristalização da fase PVC e suas transformações ao longo do processamento excedem o foco desse trabalho e não serão discutidos.

Figura 18: Equipamento de DSC Netzsch.

4.4.2 – Temperatura de Amolecimento Vicat

Amostras foram ensaiadas em aparelho Ceast modelo HDT 3 de acordo com a norma ASTM D1525-07, indentor circular de peso 50N e área $1,000 \pm 0,015\text{mm}^2$ até deslocamento de 1mm. Taxa de aquecimento $50^\circ\text{C}/\text{min}$. Aparelho mostrado na Figura 19.

Figura 19: Equipamento CEAST utilizado no ensaio VICAT.

4.4.3 Flamabilidade

Ensaio baseado na norma UL94-2001. Corpos de prova são ensaiados na posição vertical e recebem uma classificação que varia de $V=0$ a $V=2$, conforme a flamabilidade apresentada pelo material. A representação esquemática do ensaio é ilustrada na Figura 20.

Figura 20: Representação esquemática do ensaio de flamabilidade
(www.specialchem4polymers.com)

4.4.4 Dureza

A dureza mede a resistência à penetração e está associada à resistência ao risco. O durômetro mede a resistência, tomada como a medida da dureza, à penetração de um identor pressionado contra a amostra, pela ação de uma mola sob carga padronizada. A escala de dureza mais compatível e utilizada no mercado é a Shore D, variando de 0 a 100 Shore D. Valores abaixo de 40 Shore D normalmente passam à escala Shore A sendo que não há precisa conversão entre escalas. As amostras foram submetidas ao teste de dureza Shore D, utilizando um durômetro Bareiss BS 61 00-2780 (Figura 21) conforme a norma ASTM D 2240-05.

Figura 21: Durômetro Bareiss utilizado nos ensaios de Dureza Shore D.

4.4.5 Massa Específica

A massa específica das amostras foi medida em balança hidrostática Sartorius LA230S por imersão e empuxo em undecano a 25°C (Figura 22). A balança é dotada de dispositivo para medida via método de deslocamento conforme a norma ASTM D 792-1991.

Figura 22: Balança utilizada na medição de massa específica

4.4.6 Resistência ao Impacto

Análise de resistência ao impacto por choque sob tração, de acordo com a norma ISO 8256-1990 – corpos de prova tipo V. Foi utilizado um equipamento Emic, conforme Figura 23.

Figura 23: Equipamento de impacto EMIC

4.4.7 Resistência à Tração

Ensaio de resistência à tração foram realizados sem uso de extensômetro acoplado, em equipamento Emic DL500 (Figura 24), conforme a ASTM D 638-03, corpos de prova Tipo I, fresados. As curvas de cada corpo de prova foram plotadas mostrando a média de cada amostra. Os valores de módulo elástico foram apenas aproximados dada a ausência do extensômetro.

Figura 24: Máquina universal de ensaios EMIC

4.4.8 Envelhecimento Acelerado

As amostras da blenda PVC/PMMA foram submetidas ao ensaio de envelhecimento acelerado por 1000 horas, em conformidade com a norma ASTM D 2565-99 Ciclo 1. Para execução deste ensaio utilizou-se o equipamento Xenon Test Q-Sun (Figura 25). O equipamento utiliza um conjunto de lâmpadas de arco de xenônio que reproduz comprimentos de ondas semelhantes à luz solar, encontrada em ambientes externos.

Figura 25: Equipamento Xenon Test Q –SUN, para ensaio de envelhecimento acelerado.

Para avaliação dos corpos de prova submetidos ao ensaio de envelhecimento acelerado, utilizou-se o sistema de medição de coordenadas calorimétricas L, a, b*, e posteriormente aplicou-se o cálculo do ΔE , que reflete a degradação dos corpos de prova quando comparados ao estado inicial antes da entrada no equipamento. Para as medições utilizou-se um espectrofotômetro Minolta (Figura 26), os valores de ΔE foram obtidos segundo a Equação III:

$$\Delta E = \sqrt{(L_{ref} - L)^2 + (a_{ref} - a)^2 + (b_{ref} - b)^2}$$

Equação III

L_{ref} = coordenada L (claro/escuro) do padrão

L = coordenada L (claro/escuro) do corpo de prova

a_{ref} = coordenada a (verde/vermelho) do padrão

a = coordenada a (verde/vermelho) do corpo de prova

b_{ref} = coordenada b (azul/amarelo) do padrão

b = coordenada b (azul /amarelo) do corpo de prova

Figura 26: Espectrofotômetro Minolta.

4.4.9 Resistência Química

A solubilidade depende das interações das moléculas do soluto com o solvente, da morfologia do soluto e de propriedades do sistema como temperatura, pressão, concentração. Se há interação significativa entre solvente e polímero, haverá alguma penetração das moléculas do solvente entre as cadeias macromoleculares gerando interações de caráter secundário, permeação e aumento da distância intermolecular, o que a partir de determinado valor permite sua dissolução. Os ensaios foram efetuados utilizando alguns reagentes comuns em laboratório, com a preocupação de utilizar um reagente de cada grupo, como: sal cloreto de sódio em solução 0.9% em massa (NaCl), álcool etílico comercial (C_2H_5OH), ácido clorídrico 10% em massa (HCl), soda cáustica 10% em massa (NaOH), undecano técnico ($C_{11}H_{24}$), acetona técnica (C_3H_6O). Os testes foram baseados na observação imergindo os corpos de prova nas respectivas soluções e comparando ao longo das 72 horas de ensaio.

4.4.10 Dehidrocloração - DHC

Amostras foram ensaiadas quanto em ensaio de dehidrocloração em aparelho desenvolvido pela Solvay S.A de Bruxelas, Bélgica. O aparelho acompanha a condutividade elétrica da solução em função do tempo. A degradação térmica característica do PVC libera ácido clorídrico que ioniza na solução aquosa, alterando a condutividade da mesma. O tempo de indução refere-se ao intervalo entre a amostra atingir a temperatura de ensaio e a detecção de alteração da condutividade. O tempo de estabilização refere-se ao tempo onde a condutividade para de variar,

ou seja, não há mais liberação de ácido clorídrico, indicando a degradação total da amostra (Figura 27)

Figura 27: Gráfico esquemático de ensaio DHC (Autor)

4.4.11 Reometria

Análise em plastômetro capilar Macklow Smith. Ensaio realizado a 185 °C com capilar cilíndrico de comprimento 5,2mm e diâmetro 2,6mm. Apenas os valores de pressão de escoamento foram monitorados, mantendo-se duas velocidades de descida da travessa da máquina (pistão). Para cada amostra o pistão desce com velocidade constante determinada previamente. A pressão do sistema necessária para descida é registrada. Cada amostra é ensaiada três vezes em cada velocidade, sendo os resultados a média desses ensaios.

4.4.12 Estimativa de Custo

Uma breve estimativa de custo dos materiais (preço de mercado) foi levantada com base em preços médios do ano de 2013, mencionados no sítio Plasticker.de (Market Report Plastics), de PVC e PMMA granulados. Os valores servem apenas como referência para o cálculo de valores hipotéticos das blendas, de acordo com a densidade aparente de cada amostra (Item 5.2 deste texto). A importância deste item se dá pela diferença de densidade entre os materiais, sendo que o aumento linear na concentração de PMMA, mais caro que o PVC, na blenda não deve resultar em aumento diretamente proporcional no custo/peça moldada, já que há redução na densidade da blenda. Ou seja, o aumento de custo da blenda por

massa reflete de forma minimizada no preço da peça moldada, já que consome-se menos massa de produto para se moldar uma mesma peça.

4.4.13 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier

As amostras foram dissolvidas em MEK (solução 20% em massa), espalhadas em placas de vidro e posteriormente secas em estufa ventilada a 50°C. Películas foram ensaiadas por absorção no infravermelho entre 400 e 4000nm em espectrofotômetro Perkin Elmer (modelo de identificação desconhecida, em uso no laboratório de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica de São Paulo, em Março de 2014).

5. Resultados e Discussão

5.1 Calorimetria Diferencial Exploratória

Ensaio DSC mostra na Figura 28 e Tabela 4 os valores de temperatura de transição vítrea encontrados e perfil das curvas calorimétricas. A adição do PMMA ao PVC não cria uma segunda mudança de linha base dentro do intervalo estudado indicando uma única transição para cada amostra, entre as temperaturas de transição vítreas de PVC e PMMA puros, o que corrobora sobre a miscibilidade dos materiais. As curvas de DSC de cada amostra estão plotadas na Figura 29.

Figura 28: Valores de T_g das amostras, medidos via DSC.

Tabela 4: Temperatura de Transição Vítrea – T_g

Amostra	Teor de PMMA (%)	T_g (° C)
PVC 100	0	75,7
PVC 75	25	86,8
PVC 50	50	91,8
PVC 25	75	94,5
PMMA 100	100	105,6

O maior calor específico do PMMA frente ao PVC é mostrado pelo valor médio em energia/massa das amostras, quanto maior o teor de PMMA, maior é a energia necessária para aquecer o material e portanto maior inércia térmica tem a blenda entre os valores de PVC e PMMA puros.

Picos largos e discretos para as amostras PVC e PVC75 podem ser vistos entre 100 e 180°C e depois entre 180 e 220°C indicando presença de cristalinidade para as amostras. A mesma não é mais observada a partir da amostra PVC50 indicando a dificuldade de cristalização imposta pela presença do PMMA. Esta avaliação visual das curvas não permite inferir sobre a fração cristalina das amostras e influência do PMMA nessa propriedade.

Não é compreendida a subida da curva da amostra PVC25 a partir de 170°C, já que reações exotérmicas seriam esperadas da degradação eventual das amostras, decorrente da despolimerização do PMMA ou degradação complexa do PVC. O perfil endotérmico desse segmento da curva não se assemelha a queda característica das amostras de PVC ensaiadas no laboratório que executou as análises. Exame visual dessa amostra após teste não revelou características diferentes do amarelecimento característico das demais, o que indica início da degradação principalmente do PVC. Ensaio além dos 220°C limitantes não foi realizados devido ao risco de danos à câmara do calorímetro por geração excessiva de ácido clorídrico.

Figura 29: Curvas calorimétricas das amostras ensaiadas.

5.2 Densidade Aparente

Resultados de densidade aparente são mostrados na Tabela 5 e Figura 30, variam de forma linear entre as matrizes puras.

Se a fase amorfa é mais leve que a fase cristalina do PVC, a densidade do PVC que compõe a amostra deve reduzir, dada a dificuldade de cristalização provocada pela presença do PMMA, em contrapartida a porosidade da cristalização secundária deve ser também reduzida (vide item 5.2), de forma inversa, contribuindo para o aumento de densidade. No entanto, a investigação precisa da propriedade demandaria uma forma mais refinada de conformação e medição da densidade aparente. O método de análise presente impede inferir sobre essas alterações morfológicas. Os valores obtidos no entanto, servem como referência à previsão de massa de peças moldadas, em composições intermediárias a PVC e PMMA puros.

Tabela 5: Densidade Aparente

Amostra	Teor de PMMA (%)	(kg/m ³)
PVC 100	0	1386,7
PVC 75	25	1326,7
PVC 50	50	1260,1
PVC 25	75	1216,3
PMMA 100	100	1176,7

Figura 30: Densidade Aparente medida por imersão em undecano.

5.3 Temperatura de Amolecimento Vicat 50N

A temperatura de amolecimento Vicat aumenta com a adição de PMMA, como consequência do aumento na T_g avaliado no item 5.1. O aumento é plotado na Figura 31 e junto à curva com valores de T_g das amostras. Os valores para ambos os materiais puros estão de acordo com a literatura (RODOLFO JR., NUNES, ORMANJI, 2002; CARVALHO, 2006).

Figura 31: Curvas de T_g e ponto de amolecimento Vicat das amostras.

5.4 Dureza

Valores de dureza Shore D (HSD), na Tabela 6 e Figura 32, aumentam à medida que se aumenta a fração de PMMA na blenda. A pequena variação entre as matrizes puras e blendas, assim como sobreposição de intervalos de confiança, dificultam considerações sobre a resistência ao risco na superfície das peças. O PMMA é reconhecido pelo mercado de forma geral como material resistente ao risco. Algum benefício é esperado ao PVC, se bem que não há aplicações e/ou histórico dessa propriedade para o mesmo.

Tabela 6: Dureza Shore D

Amostra	Teor de PMMA (%)	HSD	DP
PVC 100	0	78,8	0,6
PVC 75	25	79,0	1,4
PVC 50	50	80,6	1,0
PVC 25	75	81,1	1,7
PMMA 100	100	81,5	1,9

Figura 32 : Dureza Shore D

5.5 Resistência ao Impacto

A maior fragilidade do PMMA reduz a resistência ao impacto à medida que se aumenta a fração deste na blenda de PVC. Os baixos valores das amostras PVC50 e PVC25 (Tabela 7 e Figura 33) podem ser interpretados através da redução na porosidade da fase cristalização secundária, que deveria contribuir para o mecanismo de distribuição de tensões gerados pela energia impacto. Da mesma forma, discreta degradação da fase PVC decorrente de temperaturas mais elevadas na conformação dessas amostras – em razão ao maior atrito por cisalhamento conferido pela fração elevada de PMMA – poderia reduzir ainda mais a tenacidade ao impacto. A prática comum de mercado para a fabricação de tubos rígidos de PVC, visa a obtenção de peças com entre 60 e 70% de nível de gelificação. Verificando grosseiramente as curvas calorimétricas dessas amostras, vê-se ausência de cristalização secundária, o que indicaria níveis de gelificação excessivamente elevados sob tal ponto de vista, possível explicação para a redução da energia absorvida no impacto. A eliminação da cristalização secundária implica na eliminação completa de vazios aliviadores de tensão (COVAS, MARQUES, 2003; ALVES, RODOLFO JR., 2006).

Tabela 7: Resistência ao Impacto - Choque sob Tração

Amostra	Teor de PMMA (%)	(kJ/m²)	DP
PVC 100	0	325,8	39,1
PVC 75	25	241,9	43,5
PVC 50	50	165,5	14,7
PVC 25	75	121,4	16,5
PMMA 100	100	128,0	11,8

Figura 33: Resistência ao Impacto - Ensaio de Choque sob Tração.

5.6 Resistência à Tração

A fragilidade do PMMA se manifesta neste ensaio reduzindo a deformação na ruptura da blendas, proporcionalmente ao seu teor. A Tabela 8 mostra os resultados deste ensaio.

Tabela 8: Ensaio de Tração

Amostra	Teor de PMMA (%)	Tensão Máxima (MPa)	DP
PVC 100	0	59,2	10,5
PVC 75	25	59,0	5,3
PVC 50	50	59,7	5,2
PVC 25	75	62,8	8,6
PMMA 100	100	58,0	4,6
		Deformação na Ruptura (%)	DP
PVC 100	0	109,0	54,0
PVC 75	25	91,3	10,0
PVC 50	50	25,6	5,0
PVC 25	75	12,9	1,0
PMMA 100	100	7,9	1,0
		Tensão na Ruptura (MPa)	DP
PVC 100	0	52,5	10,5
PVC 75	25	42,4	5,3
PVC 50	50	43,1	5,2
PVC 25	75	60,9	8,6
PMMA 100	100	58,5	4,6

5.6.1 Tensão na Ruptura

Os intervalos de confiança 90% de valores de tensão de ruptura encontrados se sobrepõem (Figura 34). A resistência do PMMA encontrada difere do valor informado na ficha técnica do produto em -15%, a hipótese de absorção de umidade e plastificação do polímero não foi comprovada, mas explica o desvio. A limitada literatura sobre o tema impede inferir sobre ordem de grandeza e efeitos da plastificação.

A baixa dispersão de resultados, assim como elevada deformação na ruptura frente ao especificado pelo fabricante descartam eventuais deficiências na conformação, o que geraria degradação, por exemplo. A degradação é inerente redução na massa molar do polímero reduzem a deformação na ruptura (CANEVAROLO JR., 2002), ao contrário do observado. O processamento em

temperatura abaixo da adequada, geraria translucidez e da mesma forma, reduziria a deformação na ruptura. Os baixos valores de PVC25 e PVC50 podem ser interpretados por meio da redução/eliminação da fase cristalina do PVC, exibindo valores inferiores ao médio entre PVC100 e PMMA100.

Figura 34: Tensão na Ruptura

5.6.2 Deformação na Ruptura

As amostras têm a deformação na ruptura reduzida quando se aumenta a fração em massa de PMMA (Figura 35). A fragilidade característica do PMMA se manifesta significativamente no intervalo de composições estudado, variando entre 109,0 e 7,9% para o PVC e PMMA puros, respectivamente. O valor elevado para a amostra PMMA100 (163% acima do informado na ficha do produto) corrobora a hipótese sobre a plastificação do acrílico, cujo efeito principal, além da redução na resistência à tração, é o aumento na deformação na ruptura.

Aumentando a fração em massa de PVC na blenda percebe-se aumento na deformação plástica do material estando em acordo com os dados de tenacidade à fratura sob impacto.

Figura 35: Deformação na Ruptura

5.6.3 Tensão Máxima – Limite de Escoamento

Não há variação significativa do valor máximo de tensão da curva de ensaio de tração e todas as amostras apresentam tensão de escoamento semelhante, na ordem de 60MPa, o que está em acordo com a literatura e comentários sobre os valores de tensão de ruptura encontrados para o PMMA (Figura 36).

Figura 36: Tensão máxima sob tração.

5.7 Envelhecimento Acelerado

Figura 37 e Tabela 9 apresentam os valores de ΔE após ensaio de envelhecimento acelerado. A maior sensibilidade do PVC aos raios UV é comprovada pelo amarelecimento significativo da amostra PVC100 e consequente elevado ΔE para esta amostra. O formato assintótico da curva com taxa de mudança de cor decrescente ao longo do ensaio é resultado da degradação fotoquímica significativa das camadas superiores do corpo de prova, cuja menor transmissão aos raios UV protegem as camadas internas do material.

Tabela 9: Ensaio de Envelhecimento Acelerado

Amostra	Teor de PMMA (%)	Tempo de Exposição (h)					
		0	200	400	600	800	1000
		ΔE					
PVC 100	0	0,00	38,72	44,27	46,36	47,66	47,30
PVC 75	25	0,00	5,18	8,50	11,89	17,66	22,58
PVC 50	50	0,00	3,24	4,88	4,54	2,21	3,79
PVC 25	75	0,00	6,44	13,48	12,18	8,91	8,60
PMMA 100	100	0,00	1,53	3,51	4,34	5,57	7,58

Os valores de ΔE das blendas se agrupam e há cruzamento entre curvas a partir de 500h. Tal fenômeno pode ser explicado pela dificuldade de medição precisa do ΔE dos corpos de prova, pois ao longo do ensaio e à medida que evolui a degradação fotoquímica, manchas escuras arredondadas sem bordas definidas surgem e crescem, não havendo um valor médio, identificável ao olho nu – para servir como região de medição representativa da cor das amostras.

Apesar dos cruzamentos entre curvas das amostras PVC50, PVC25 e PMMA 100 após 500h, é possível identificar visualmente diferença significativa entre as blendas e a amostra PMMA100, sendo esta última mais clara e transparente que as demais, diferindo do resultado do colorímetro.

Fotografias dos corpos de prova deste ensaio são mostradas na Figura 38 e servem como complemento à avaliação do colorímetro e curvas de ΔE em função do tempo de ensaio (Figura 37).

Figura 37: Curvas de mudança de cor das blendas após envelhecimento acelerado.

Figura 38: Imagens dos corpos de prova do ensaio de envelhecimento acelerado após tempo de ensaio (a) 100h, (b) 200h, (c) 700h e (d) 1000h.

5.8 Resistência Química

Tanto as blendas como PVC e PMMA apresentaram bom resultado após imersão em ácido clorídrico, soda cáustica e hipoclorito de sódio. Em compensação todas as amostras foram atacadas por Acetona pura, sendo o ataque ao PMMA mais significativo que do PVC. As blendas podem ser diferenciadas quanto à resistência ao ataque do undecano e álcool etílico.

O undecano ataca parcialmente as amostras PVC50, PVC25 e PMMA100 evidenciando maior resistência química do PVC frente à substância apolar. O Álcool Etílico atacou parcialmente a amostra PVC25 e mais severamente o PMMA, evidenciando a inviabilidade de limpeza de peças de PMMA com este sanitizante de uso doméstico comum. Comprova-se a mudança nos parâmetros de solubilidade entre PVC e PMMA, possivelmente afastando as coordenadas do PMMA das esferas de solubilidade de undecano e álcool etílico, quando se adiciona PVC à blenda (Tabela 10).

Tabela 10: Avaliação Visual dos Corpos de Prova Após Imersão

Amostra	Teor de PMMA (%)	Substância de Imersão					
		Acetona	HCl 10%	NaOH 10%	NaCl 0,9%	Undecano	Álcool Etílico
PVC 100	0	I	S	S	S	S	S
PVC 75	25	I	S	S	S	S	S
PVC 50	50	I	S	S	S	P	S
PVC 25	75	I	S	S	S	P	P
PMMA 100	100	I	S	S	S	P	I

Legenda

S - Resultado satisfatório.

P - Ataque parcial ou mudança significativa de brilho.

I - Resultado Insatisfatório - dissolução, inchamento e/ou trincas.

5.9 Flamabilidade

As amostras PVC100 e PVC75 apresentam classificação UL94 V=0, a mais alta na escala de resistência à chama do ensaio UL94, assim o material é considerado alto extingüível e o contato com a chama não gera gotejamento. Não é verificada transição gradual entre as amostras para o comportamento “combustível” do PMMA, visto já nas amostras PVC50 e PVC25, que como o PMMA têm classificação V=NOT (Tabela 11), a mais baixa classificação e resistência à chama no ensaio, o que limita seu uso em determinadas aplicações da construção civil.

Tabela 11: Classificação UL94 das Blendas

Amostra	Teor de PMMA (%)	Classificação UL94
PVC 100	0	V=0
PVC 75	25	V=0
PVC 50	50	V=NOT
PVC 25	75	V=NOT
PMMA 100	100	V=NOT

5.10 Dehidrocloração

Observa-se aumento na resistência térmica da blenda com o aumento no teor de PMMA. A menor concentração de HCl liberado nos primeiros momentos da degradação reduz a velocidade de formação de cloros ativos e consequentemente da degradação auto catalítica. Tabela 12 e Figura 39 mostram os tempos de estabilização e indução mais longos quanto maior é o teor de PMMA na blenda. O intervalo entre tempo de indução e estabilização indica taxa de decomposição mais elevada, quanto menor o teor de PMMA, já que a presença deste reduz a concentração do HCl e autocatálise da degradação.

De maneira informativa, grânulos não processados de PMMA e pó de composto de PVC, ambos pré transformação, foram analisados. Verifica-se maior resistência térmica do composto de PVC em pó do que do calandrado, revelando a influência negativa do histórico térmico (calandragem) na estabilidade térmica. Tanto o granulado de PMMA, como o calandrado não alteraram significativamente a condutividade elétrica da solução de ensaio, não havendo tempos de indução e estabilização para estas amostras (Indicação ND na Tabela 12)

Tabela 12: Dehidrocloração

Amostra	Teor de PMMA (%)	Tempo de Indução (h)	Tempo de Estabilização (h)	Diferença (h)
PVC Pó	0	0,93	1,27	0,34
PVC 100	0	1,01	1,15	0,14
PVC 75	25	1,02	1,25	0,23
PVC 50	50	1,21	1,53	0,32
PVC 25	75	1,65	2,67	1,02
PMMA 100	100	ND*	ND*	_*
PMMA Grânulos	100	ND*	ND*	_*

* Tempos de Indução e Estabilização não identificados pelo aparelho.

Figura 38: Ensaio DHC, a amostra de pó de composto de PVC e as amostras de PMMA puro, mencionadas na Tabela 12, não foram plotadas.

5.11 Reometria Macklow Smith

Tabela 13 e Figura 40 Observa-se maior pressão de escoamento para a amostra de PMMA puro, consequência da maior adesão ao metal ou maior viscosidade inerente ao polímero na temperatura de ensaio. Os valores das blendas confundem-se com os da amostra de PVC puro. Percebe-se discreta redução na inclinação das retas quando se aumenta o teor de PVC, o que possivelmente refere-se a maior pseudoplasticidade do PVC frente ao PMMA. Não é possível no entanto, inferir sobre o comportamento reológico das amostras dada a simplicidade do ensaio e resultados, constata-se apenas a ordem de grandeza compatível na resistência aos fluxos dos materiais, revelando razoável compatibilidade sob processamento simultâneo.

Tabela 13: Reometria em Plastômetro Macklow Smith

Amostra	Teor de PMMA (%)	Velocidade da Travessa (mm/min)	
		18 (bar)	36 (bar)
PVC 100	0	90,6	124,1
PVC 75	25	89,2	148,5
PVC 50	50	70,1	130,2
PVC 25	75	78,5	109,7
PMMA 100	100	130,7	199,2

Figura 40: Reometria Macklow Smith

5.12 Estimativa de Custo

A Tabela 14 apresenta custos estimados por tonelada de e por m³ de material granulado. Percebe-se a importância da avaliação da razão preço/volume da matéria prima para os transformadores, fabricantes de peças plásticas, cuja densidade mais baixa do material lhes permite maior número de peças por massa de material comprado. Seguindo a Tabela 14 é possível constatar que apesar de o PMMA ter maior custo/ton, o aumento de custo para um determinado número de peças moldadas não é proporcional à variação de custo/ton entre PVC e PMMA, mas sim à

variação de custo/m³. A diferença percentual de preços por volume e por massa comprova a ausência de proporcionalidade, revelando um material mais caro por massa não necessariamente é mais caro por volume de peças moldadas.

Tabela 14: Estimativa de Custo das Blendas

Amostra	USD/ton	USD/m ³	Dif
PVC 100	1.430,00	1.982,98	28%
PVC 75	1.885,00	2.443,30	23%
PVC 50	2.340,00	2.903,63	19%
PVC 25	2.795,00	3.363,95	17%
PMMA 100	3.250,00	3.824,28	15%

5.13 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier

É complexa a análise das curvas de FTIR das amostras contendo PVC. Os aditivos usados no composto, mesmo que em quantidade discreta e de composição conhecida, apresentam diversas e complexas estruturas moleculares principalmente compostas de carbono, oxigênio e hidrogênio, que se sobrepõem à curva do PVC puro. Há presença de distintos arranjos dos elementos mencionados, no óleo de mamona hidrogenado (Loxiol G15), na cera de polietileno oxidada (Honeywell AC316) e no poliacrilato - auxiliar de processo (Paraloid K120ND). Essas estruturas e radicais moleculares confundem-se com as estruturas no PMMA. O grupo de picos na faixa de 3100 a 2800nm aparece para todas as amostras e se relaciona as ligações C-H.

Algumas diferenças nas curvas podem ser apontadas, no entanto (Figura 41). Picos em 1190 e 1145nm são verificados no PMMA e nas blendas, sendo que a amostra PVC apresenta um vale nessa região, possivelmente de estruturas relacionadas ao oxigênio – como o metacrilato.

Picos em 690, 630 e 610nm são verificados na amostra PVC e nas blendas, característico da ligação C-Cl, não verificado no PMMA.

Figura 41: Resultados da análise de FTIR

6. Conclusão

A miscibilidade da blenda é apontada pelas curvas calorimétricas e pela transparência geral das amostras, a análise via microscopia eletrônica de varredura faz-se interessante para maior aprofundamento dessa investigação.

As propriedades físico-químicas avaliadas indicam potencial de aplicação industrial para a blenda. As propriedades normalmente intermediárias entre os polímeros PVC e PMMA puros indicam potencial para aplicação na construção civil.

O baixo custo do PVC reduz o custo do PMMA, permitindo sua aplicação em segmentos onde o custo do PMMA é proibitivo.

O PVC atua como tenacificador do PMMA, aumentando sua resistência ao impacto e deformação na ruptura sob tração – esta última propriedade pode ser aumentada em aproximadamente 10 vezes, quando se adiciona 75% de PVC no PMMA. As tensões máxima e de ruptura, no entanto, não mostram variação significativa frente aos polímeros puros.

A resistência química do PMMA é melhorada com adição de PVC, a amostra com 50% de PVC mostra significativa melhoria na resistência ao álcool etílico.

O PVC tem sua resistência ao calor melhorada com a adição de PMMA. Valores de temperatura de amolecimento Vicat podem atingir valor acima dos 90°C para amostras com 75% de PMMA.

A resistência a chama do PMMA pode ser melhorada com a incorporação do PVC, a amostra com 75% de PVC apresenta classificação V=0 a mais alta quanto à resistência à chama para a norma UL94.

A resistência ao UV do PVC pode ser melhorada com a adição do PMMA. Apesar da discrepância observada entre valores medidos pelo colorímetro e aspecto visual das amostras de envelhecimento acelerado, percebe-se redução na variação de cor de amostras com PMMA, o que deveria ser objeto de estudo posterior, de interesse para aplicações externas como telhas, coberturas, persianas, etc.

Uma razão de composição específica não pode ser eleita a melhor dentre as amostras testadas, sem uma clara lista de requisitos. Os valores intermediários, no entanto, de transparência e resistência térmica, à chama, química e ao Ultravioleta, certamente pertencem às propriedades desejadas, em aplicações na construção civil.

7. Sugestões para Futuros Trabalhos

Sugere-se para futuros trabalhos: o estudo da influência da fração cristalina do PVC na resistência mecânica da blenda, um tema de interesse a aplicações do PVC rígido em geral, já que é consequência do processamento e tem interferência nas propriedades mecânicas do produto final (tubos, conexões, calhas, caixas elétricas, perfis, etc.); o estudo da plastificação de compostos de PVC com PMMA, sua processabilidade e capacidade de termoformagem; o estudo da transmissibilidade à luz visível das blendas e mecanismos para proteção ao envelhecimento por UV.

Um estudo mais aprofundado da miscibilidade de PVC e PMMA pode ser feito via microscopia eletrônica de varredura - MEV, para se constatar a ausência de separação de fase entre os dois polímeros.

8. Referências Bibliográficas

ALVES, J.P.D.; RODOLFO JR., A. **“Análise do Processo de Gelificação de Resinas e Compostos de PVC Suspensão”**, Polímeros: Ciência e Tecnologia, Vol. 16, Nº 2, p. 165-173, São Carlos, 2006.

BREEN, J.; BOERSMA, A., SLAATS, P.G.G., VREEBURG J.H.G, **“Long Term Performance Prediction of Existing PVC Water Distribution Systems”**, Apresentação na Plastics Pipes XII Conference, Milão, 2004.

CANEVAROLO JR., S.V. **“Ciência dos Polímeros”**, 1ª Edição, Artliber Editora, São Paulo, 2002.

CANEVAROLO JR., S.V. **“Técnicas de Caracterização de Polímeros”**, 1ª Edição, Artliber Editora, São Paulo, 2004.

CARVALHO, A.L. **“Avaliação Comparativa da Interação Intermolecular do PMMA em Termoformagem”** Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 106p, São Paulo, 2006.

CHAUFFOUREAUX, J.D. **“Rheological Functions and Processing by Extrusion and Stretching of PVC Biaxially Oriented Sheets”**, Pure & Applied Chemistry, Vol.53, p. 521-531, Londres, 1981.

FAVIS, B.D.; PAUL, D.R.; BUCKNALL, C.B. **“Polymer Blends in Factors Influencing the Morphology of Immiscible Polymer Blends in Melt Processing”**, Vol.1, John Wiley & Sons, Nova Iorque, 2000.

FUMIRE, J. **“PVC in pipes European Markets, threats, opportunities & Developments”**, Apresentação em Evento da Solvay S.A., Bouillon, 2008.

GILBERT, M; HITT, D.J. **“Tensile Properties of PVC at Elevated Temperatures”**, Materials Science and Technology, Vol. 8, p.739-745, Maney, London, 1992.

HAGE JUNIOR, E., PESSAN, L.A. – **“Blendas Poliméricas”**, Apostila do Curso de Tecnologia em Plásticos, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 115p, São Carlos, 2006

RAMOS, L.P., PEDROZO, T.H, ZAWADZKI, S.F., ROSA, D.S., MADALENO, E., **“Estudo do uso de plastificantes de fontes renovável em composições de PVC”**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v19, n4, São Carlos, 2009.

MANO, E.B. **“Polímeros como materiais de Engenharia”**, 5ª Edição, p113-124, Edgard Blucher, São Paulo, 2010.

MANRICH, S. **“Processamento de Termoplásticos”**, 1ª Edição, Artliber Editora, São Paulo, 2005.

COVAS, J. A, MARQUES, P. R. **“Processing Characteristics of U-PVC Compounds”**, Companhia Industrial de Resinas Sintéticas – CIRES S.A., Estarreja, 2003.

MARTINS, J. N.; FREIRE, Estevão; HEMADIPOUR, Henry. **“Applications and market of PVC for piping industry”**, Polímeros: Ciência e Tecnologia, v19, n1, São Carlos, 2009.

MARTINZ, D. O.; QUADROS. J. **“Compounding PVC With Renewable Materials”**, Apresentação na X International PVC Conference, Brighton, 2008.

MEI, L. H. I.; RODOLFO JR., A. **“Mecanismos de Degradação e Estabilização Térmica do PVC”** – Polímeros: Ciência e Tecnologia, v17, n3, p263-275, São Carlos, 2007.

MOGHRI, M.; GARMABI, H.; AKBARIAN M. **“Effect of Processing Parameters on Fusion and Mechanical Properties of a Twin Screw Extruded Rigid PVC Pipe”**, Journal of Vinyl Additives Technology, v9, p81-89, Wiley, Londres, 2003.

NASS, L. I.; HEIBERGER, C. **“Encyclopedia of PVC”**, v1, p309 – 342, 2ª Edição, Marcel Dekker, Nova Iorque, 1992.

PAUL, D. R.; BARLOW, J. W.; KESKKULA, H., **“Encyclopedia of Polymer Science and Engineering”**, Vol. 16, J. Wiley & Sons, New York, 1988

QUENTAL, A.C., CARVALHO, F.P., TADA, E.S., FELISBERTI, M.I. **“Blendas de PHB e Seus Copolímeros: Miscibilidade e Compatibilidade”**, Química Nova [online], v33, n2, p438-446, 2010.

ROBEYNS, J.; VANSPEYBROECK, Ph. **“Molecular Oriented PVC (MOPVC) and PVC-U Pipes for Pressure Applications in the Water Industry”**, Plastics, Rubber and Composites, v34, p318-323, Grã Bretanha, 2005.

RODOLFO JR., A., NUNES, L. R., ORMANJI, W. **“Tecnologia do PVC”**, 1ª Edição, Pro Editores / Braskem, São Paulo, 2002.

SAEKI, Y.; EMURA, T. **“Technical Progresses for PVC Production”**, Progress in Polymer Science, p2055-213, 2002.

SIMIELLI, E. R. **“Ciência e Tecnologia dos Polímeros”**, Apostila do curso Técnico em Plásticos, Senai Mario Amato, p129-150, São Paulo, 2004.

UTRACKI, L. A.; **“Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology”**, 1ª edição, Hanser Publishers Inc, Nova Iorque, 1990.

UTRACKI, L. A., **“Commercial Polymer Blends”**, 1ª Edição, Chapman & Hall, Londres, 1998.

VANSPEYBROECK, P.; DEWILDE, A. **“Determination of the Degree of Gelation of PVC-U Using a DSC”**, Apresentação na PVC Technology Conference, Loughborough, 2003.

WICKSON, J. E. **“Handbook of Polyvinyl Chloride Formulating”**, 1a Edição, Wiley Interscience, Nova Iorque, 1993.

WILKES, C.E., SUMMERS., J. W., DANIELS, C. A., **“PVC Handbook”**, 1a Edição, Carl Hanser Verlag, Munique, 2005.

SÍTIOS NA INTERNET

www.asfamas.org.br (Dezembro, 2010)

www.ondex.com (Junho, 2008)

<http://www.institutodopvc.org/publico/> (Março, 2013)

http://plasticker.de/preise/marktbericht2_en.php?j=13&mt=7&quelle=bvse (Outubro, 2013)

www.specialchem4polymers.com (Novembro, 2013)

www.unigel.com.br (Dezembro, 2009)

NORMAS TÉCNICAS

ASTM D 638-03: **Standard Test Method for tensile properties of plastics.**

ASTM D 648-07: **Standard Test Method for deflection temperature of plastic under flexural load in the edgewise position.**

ASTM D 792-00: **Standard Test Method for density and specific gravity (relative density) of plastics by displacement.**

ASTM D 1525-07: **Standard Test Method for Vicat softening temperature of plastics.**

ASTM D 2240-05: **Standard Test Method for rubber property – Durometer hardness**

ASTM D 2565-99: **Standard Test Method for Xenon–Arc exposure of plastics intended for outdoor applications.**

ASTM D 3418-03: **Standard Test Method for transition temperatures of Polymer by Thermal Analysis.**

ISO 8256 – 1990: Plastiques – **Détermination de la résistance au choc- traction.**

UL 94 – 2001: Underwriters Laboratories Inc. **Test for Flammability for of plastic materials of parts in devices and appliances.**