

3 Caracterização físico - química do PVC

3.1. Material

O policloreto de vinila NORVIC® SP 1300HP fornecido pela BRASKEM é um homopolímero de PVC com alto peso molecular, obtido pelo processo de polimerização em suspensão. Esse material é obtido na forma de um pó branco e apresenta elevada porosidade, e conseqüente absorção de plastificantes, bem como elevadas propriedades mecânicas, elevada resistividade volumétrica, boa estabilidade térmica e baixo teor de *fish eyes*². Suas especificações técnicas estão mostradas na Tabela 3.

Tabela 3 Especificações técnicas do NORVIC® SP 1300HP^[14]

	Valor	Unidade	Método de Análise
Valor de K (Anexo 1)	71 ± 1	-	DIN 53726
Materiais Voláteis	0,3	%	JIS K-6721
Granulometria > 250 µm	1	%	ASTM D-1921-A
Granulometria > 63 µm	95	%	ASTM D-1921-A
Densidade Volumétrica	0,47 ± 0,03	g/cm ³	ASTM D-1895-A

² *Fish eyes*. A norma ASTM D-3596 define géis ou fish-eyes em resinas de PVC como sendo partículas duras que não se plastificam quando submetidas a condições específicas de processamento. A presença de géis é indesejada e inadequada em inúmeras aplicações finais das resinas de PVC.

3.2. Caracterização do material

3.2.1. Análises químicas por espectroscopia FTIR

A análise espectral no infravermelho (IR) é uma poderosa ferramenta para a identificação da natureza dos enlaces (ligações) de diferentes grupos funcionais presentes em um polímero, pois identifica os diferentes níveis vibracionais das moléculas presentes nos diferentes compostos da amostra, os quais são essencialmente as impressões digitais de diferentes moléculas.

Essa técnica tem sido muito aplicada na investigação estrutural de matrizes poliméricas submetidas a diferentes tratamentos: térmicos, fotoquímicos e biológicos.

O exame preliminar de um espectro é usualmente baseado nas faixas de infravermelho mais importantes. As duas faixas mais importantes para a realização desse exame estão compreendidas entre 4000 a 1300 cm^{-1} e 900 a 650 cm^{-1} . Nessas regiões ocorrem as absorções correspondentes a grupos funcionais importantes como hidroxilas, carbonilas, grupos cianos e nitros.

A região intermediária do espectro, entre 1300 a 900 cm^{-1} , é conhecida como a região de "impressão digital" da macromolécula. Esta faixa de número de onda é de suma importância na determinação estrutural.

As regiões e os correspondentes grupos e características das bandas, são informações que se encontram tabeladas. Assim, a Tabela 4 mostra as bandas de absorbância (espectrais) mais significativas e características para o PVC, com os seus correspondentes grupos funcionais ^[15]. A cada banda corresponde um grupo funcional ou características importantes sobre a molécula, tais como deformações, estiramentos e vibrações. A análise do PVC está baseada na sensibilidade das vibrações de estiramento C-Cl, características dessa molécula, e que estão situadas entre 604 a 638 cm^{-1} ^[16] Essa informação, somada às demais, permite a investigação de possíveis modificações estruturais do PVC, após ser submetido a tratamentos específicos.

Atualmente, a espectroscopia no infravermelho tem sido muito utilizada, principalmente a espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), para avaliar mudanças conformacionais em matrizes poliméricas de PVC plastificado ^[17].

A macromolécula de PVC apresenta uma variedade de estruturas conformacionais (isômeros rotacionais) dentro das três configurações espaciais existentes nesse polímero, conforme a Figura 21.

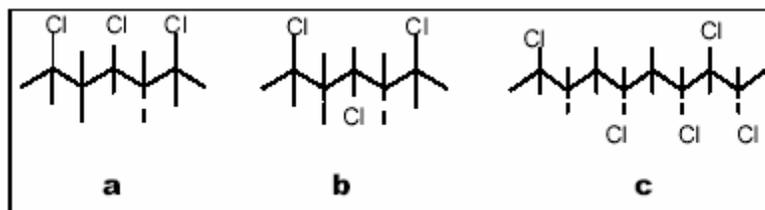


Figura 21- Estereoconfiguração da molécula de PVC. a = isotática, b = sindiotática e c = atática^[18].

Tabela 4 Bandas de absorvência mais significativas do PVC comercial no FTIR^{[19][20][21]}.

Caráter químico	Grupo	Tipo de vibração	Comprimento de onda cm^{-1} Banda aproximada
Alcanos	-CH ₂ - e -CH	estiramento	2962-2853 ^[19]
	-CH ₂ -	deformação	1430 ^[20]
	-CH em -CHCl-	deformação	1330-1250 ^[20]
	-C-C-	Absorção de propostas no plano de anéis aromáticos	1000-1200 ^[19]
	-CH ₂ -		962 ^[20]
Clorados ^[25]	C-Cl	<u>estiramento</u> conformacional tático atático	690 ^[20] 635 ^[21] 615 ^[21]

3.2.1.1. Técnica

Para a técnica de FTIR com o método de Refletância Total Atenuada (ATR) o equipamento utilizado foi o Spectrum One FTIR Spectrometer da

Perkin Elmer. As condições de registro dos espectros foram 16 varreduras (scans) e uma resolução de $4,00 \text{ cm}^{-1}$, a uma velocidade de varredura de $0,20 \text{ cm s}^{-1}$, uma temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e com a aplicação do atenuador de ruídos (Automatic Smooth). Cada pico importante no espectro é caracterizado por 2 valores. O 1º corresponde a sua frequência e o 2º deles corresponde ao valor de transmitância (%T).

3.2.1.2. Resultados experimentais

O espectro FTIR obtido, Figura 22, apresenta os picos característicos do PVC apresentados na Tabela 4, a saber, $2971,57 \text{ cm}^{-1}$, $2904,39 \text{ cm}^{-1}$, $1425,87 \text{ cm}^{-1}$, $1329,41 \text{ cm}^{-1}$, $1253,09 \text{ cm}^{-1}$, $1090,77 \text{ cm}^{-1}$, $957,79 \text{ cm}^{-1}$ e $684,85 \text{ cm}^{-1}$. Os picos encontrados estão resumidos na Tabela 5, e estão de acordo com os picos determinados em outros trabalhos ^{[22] [23] [24] [25]}.

Tabela 5 Bandas de absorção para diferentes estruturas presentes no PVC como recebido

GRUPO FUNCIONAL	TIPO DE VIBRAÇÃO	NUMERODE ONDA (cm^{-1})
-CH ₂ - e -CH-		2971,57
-CH ₂ - e -CH-	estiramento	2904,39
-CH ₂ -	deformação	1425,87
-CH- em -CHCl-	deformação	1329,41
-CH- em -CHCl-	deformação	1253,09
Absorption from in plane motions of aromatic ring		1196,67
-C-C-		1090,77
-CH ₂ -		957,79
-CCl-	estiramento	832,47
-CCl-	conformacional	684,85

É razoável presumir que os modos de vibração do PVC são de três tipos, os quais envolvem principalmente as vibrações das unidades de C-H, C-C, C-Cl.

No caso particular do PVC como recebido, o espectro apresenta grande semelhança com as frequências/comprimento de onda do PVC com estrutura planar zig zag sindiotática^[26] conforme mostrado nas tabelas 6 e 7, sendo que a última coluna da direita apresenta os picos encontrados para o PVC analisado neste trabalho, como recebido.

Tabela 6 Classificação dos modos CH e CH₂ do PVC sindiotático^[26]

REGRA DE SELEÇÃO IR	MODO SIMÉTRICO	FREQUÊNCIA cm ⁻¹	
		Bibliografia	Experimental
Ativo (forte)	(CH) _i	2970	2971,57
	(CH) _i	1195	1196,67
	_s (CH ₂) _i	2910	2904,39
	(CH ₂) _i	1428	1425,87
	_w (CH) _o	1387	
	_w (CH ₂) _i	1230	
	(CH) _o	2970	
	(CH) _o	1258	1253,09
	_a (CH ₂) _i	2930	
	_r CH ₂) _i	960	957,79
Ativo (fraco)	_t (CH ₂) _o	1338	1329,41
	_r (CH ₂) _o	835	832,47
	_w (CH ₂) _o	1355	
Proibido (ativo R)	(CH ₂) _o	1437	
	_w (CH) _i	1316	

i = em fase, o = fora de fase, _t = torção, _w = oscilação, _r = balanço, = valência, = ângulo de torção, = fora do plano de deformação.

Tabela 7 Classificação dos modos do esqueleto e do CCI do PVC sindiotático^[26]

REGRA DE SELEÇÃO IR	MODO SIMETRICO	FREQUENCIA cm ⁻¹	
		Bibliografia	Experimental
Ativo (forte)	(CC) _i	1105	
	(CC) _i	1122	
	(CC) _i	1090	1090,77
	(CCC)	492	
Inativo, (ativo R)	(CC) _i	1066	
	(CCC)	544	
Ativo (forte)	(CCI) _i	640	
	(CCI) _i	358	
Ativo (fraco)	_w (CCI) _o	345	
	(CCI) _o	604	
	(CCI) _i	315	

i = em fase, o = fora de fase, de vibrações de dois grupos CCI devido a seu intercambio por rotação do eixo C₂.

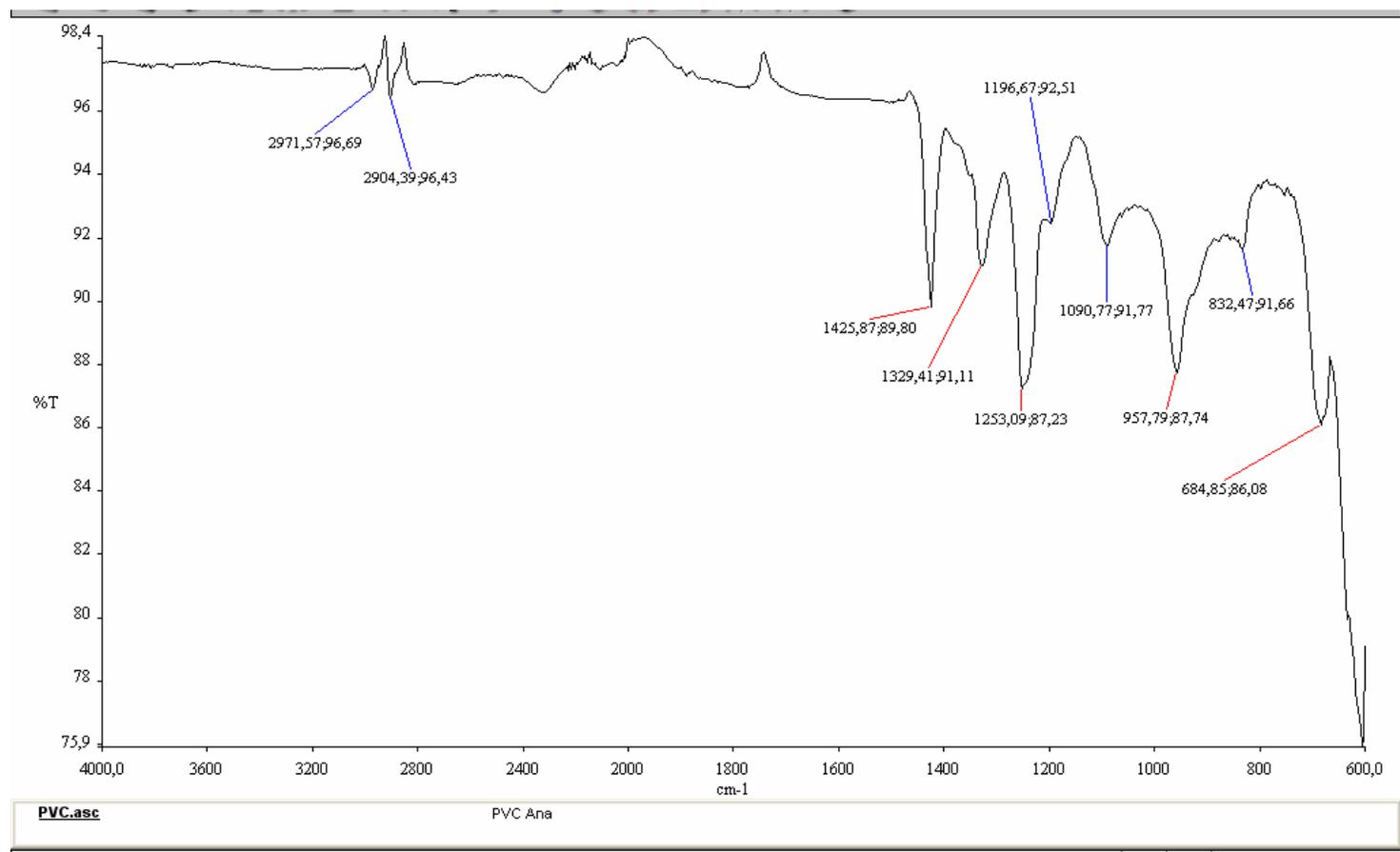


Figura 22 – FTIR-ATR Espectro do polímero como recebido.

3.2.2. Raios X

Macromoléculas e polímeros podem formar cristais da mesma forma que compostos inorgânicos, minerais, etc., com cujas estruturas cristalinas estamos mais familiarizados. Essa técnica utiliza o espalhamento coerente de raios-X por estruturas organizadas (cristais), permitindo realizar estudos morfológicos em materiais, determinando sua estrutura cristalina e sua fração (percentual) cristalina.

A técnica de difração de raios-X (XRD) foi aplicada com o objetivo de determinar o grau de cristalinidade do polímero recebido. Sabe-se que a estrutura do PVC é considerada, segundo a caracterização feita por diversos pesquisadores como semicristalina, amorfa, ou nanocristalina ^{[22][27]}, e que o grau de cristalinidade do PVC é baixo, não ultrapassando cerca de 10%^[28]. Cabe ressaltar, entretanto, que a região cristalina tem um papel importante nas propriedades do PVC. Como a cristalinidade presente no PVC não é totalmente descaracterizada durante seu processamento, acredita-se que a cristalinidade remanescente atua como ligações cruzadas virtuais entre as moléculas, aumentando significativamente a resistência mecânica do material, principalmente nas aplicações flexíveis ^[3].

3.2.2.1. Técnica

As análises de difração de Raios X – (XRD) foram realizadas com um Difrátômetro SIEMENS, modelo D 5000, utilizando um tubo de Cu com um comprimento de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. A faixa de varredura foi de 2° entre 5° - 80° , a $0,02^\circ$ por segundo. Os demais parâmetros empregados na análise foram: tensão de 40 kV e uma corrente de 30 mA.

3.2.2.2. Resultados experimentais

A Fig. 23 apresenta o difratograma obtido, onde foi encontrado que o material é essencialmente amorfo, com pequena porcentagem de cristalinidade, conforme esperado. Destacam-se apenas 5 picos, sendo: $2\theta =$

17,03 - que corresponde ao plano (020); $2\theta = 18,98$ - que corresponde ao plano (110); $2\theta = 24,12$ - que corresponde ao plano (120); $2\theta = 30,92$ - que corresponde ao plano (130) e $2\theta = 39,35$ - que corresponde aos planos (002) e (041). Esses picos estão em concordância com os picos achados em outros trabalhos^[28].

A partir do trabalho de Natta^[43], que considera que o PVC cristaliza no grupo espacial ortorrômbico *Pcam* e que os arranjos macromoleculares são similares aos do 1,2 - polibutadieno é possível interpretar as reflexões como devidas a uma célula ortorrômbica, com os eixos $a = 1,06$ nm, $b = 0,54$ nm e $c = 0,51$ nm. Em nosso trabalho foi achado que o grupo espacial é *Pbcm*, que indexa os 5 picos mais intensos observados no padrão de raios-X. Esses picos estão melhor apresentados na tabela 8.

Tabela 8 Espaços de redes e intensidade do PVC [resultados obtidos com auxílio do TOPASS]

h	k	l	d	I
0	2	0	5.19995	3.44
1	1	0	4.66976	16.30
1	2	0	3.68618	40.60
1	3	0	2.88888	8.51
0	0	2	2.28742	4.87
0	4	1	2.26043	6.19

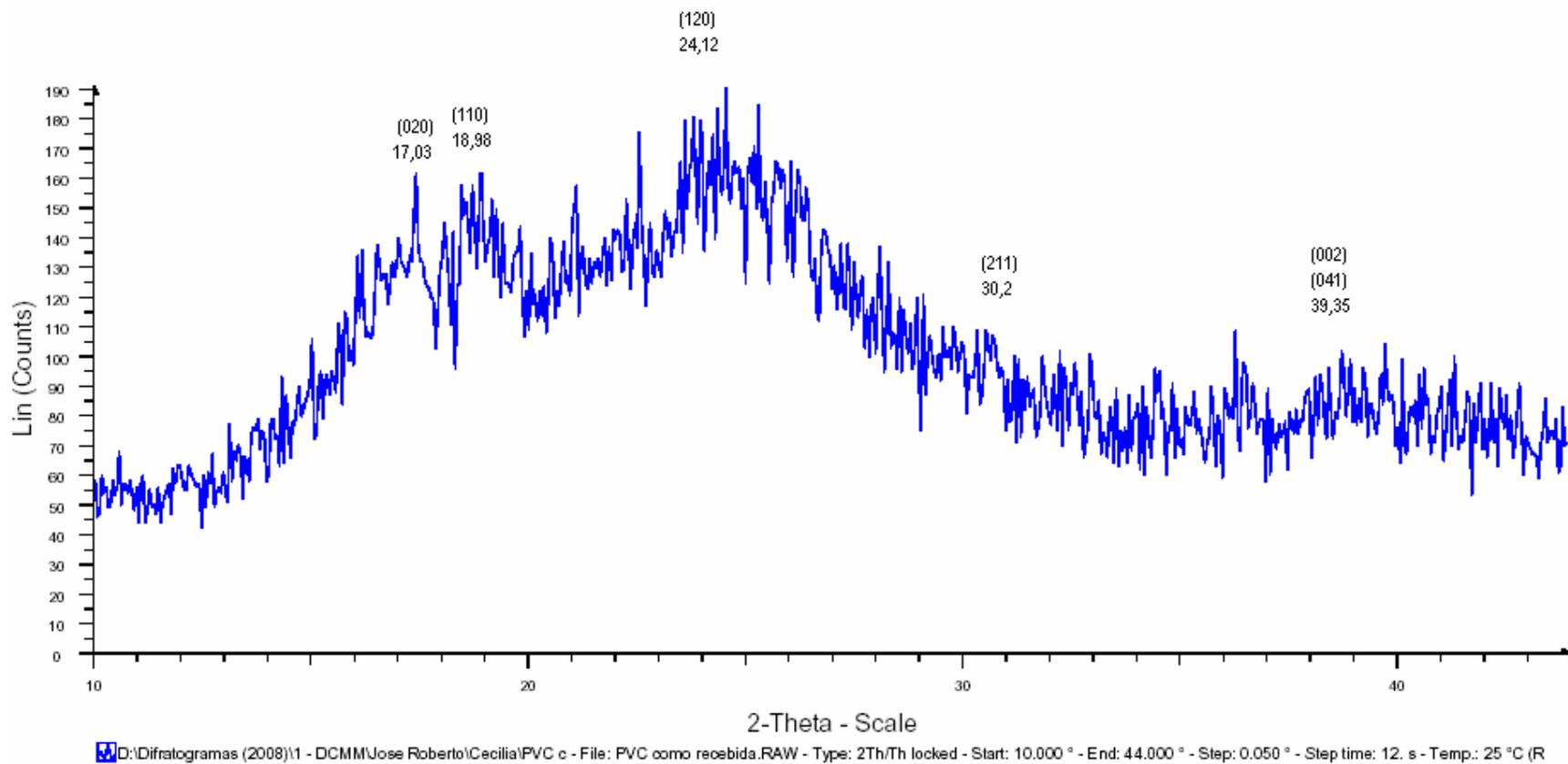


Figura 23 – RX Difratoograma do PVC como recebido

3.2.3. Análise termogravimétrica (TGA).

O PVC ^[30] é geralmente termicamente instável, em especial sob elevadas temperaturas, e essa instabilidade térmica é acelerada pela presença de oxigênio e umidade. A degradação do PVC tem sido reportada por diferentes pesquisadores ^[31] ^[32] e ocorre em dois estágios. O primeiro estágio corresponde à dehidrocloração do polímero com subsequente formação de conjugados polienos e seqüências de enlaces duplos (-C=C-) como se observa na Figura 24, que ocorrem logo no início da reação. Esse estágio pode ser acompanhado da formação de pequenas quantidades de hidrocarbonetos, principalmente aromáticos como o benzeno, naftaleno e outras substâncias. Assim, esse estágio é considerado por alguns pesquisadores como sendo uma superposição de duas reações paralelas, independentes ou associadas. O segundo estágio corresponde à cisão de seqüências de polienos formadas durante o primeiro estágio. Consequentemente se espera que para a curva termogravimétrica do PVC, a primeira perda de massa seja devido ao HCl (Cloro de Hidrogênio), enquanto a segunda perda de massa seria devida à evolução dos hidrocarbonetos.

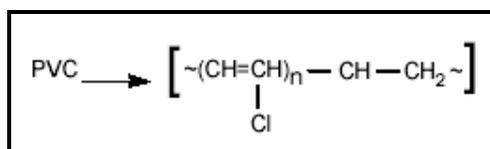


Figura 24 – Formação de polieno a partir da degradação do PVC ^[18]

A decomposição (degradação) térmica do PVC, como já se viu no parágrafo anterior, é substancialmente um processo de dois estágios. Entretanto e embora estudado há bastante tempo, esse processo de degradação ainda apresenta alguns aspectos discordantes na literatura. As análises e resultados obtidos por alguns pesquisadores são apresentadas a seguir.

Segundo Miranda ^[33], o primeiro estágio, se divide em dois sub - estágios, sendo que o primeiro sub - estágio está localizado na faixa de temperatura de 200-375°C, apresenta uma perda de massa de 46% que envolve a dehidrocloração da estrutura do polímero acompanhada da evolução de grandes quantidades de HCl, e pequenas quantidades de hidrocarbonetos, especialmente substitutos aromáticos como o benzeno, naftaleno e antraceno. A curva DTG mostra o pico a 287 °C. O segundo sub-estágio está localizado na faixa de 220–375 °C com uma perda de 18% de massa e o pico máximo é observado a 322°C. Já o segundo estágio conduz á formação do tolueno, junto com pequenas quantidades de alquilas aromáticas e à produção de um resíduo carbonizado. Localizado na faixa de 375–512°C esse segundo estágio apresenta uma perda de massa de 30,3 % e seu pico na DTG se situa a 439°C, para uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Segundo Gonzáles ^[21], o primeiro estágio é chamado de dehidrocloração, onde das macromoléculas do PVC evolui o HCl, com a correspondente formação de estruturas conjugadas. Já o segundo estágio chamado de estágio de condensação e fragmentação e corresponde ao processo de volatilização proveniente da degradação dessas estruturas.

Porém, devido ao uso da técnica de termogravimetria de alta resolução o autor coloca que é possível a detecção de dois sub-estágios na dehidrocloração do PVC o que poderia estar relacionado com a estereoregularidade do polímero Assim o estágio de dehidrocloração acontece entre os 200 e 350 °C e pode ser separado em dois sub-estágios. O primeiro é caracterizado pela evolução das moléculas do HCl e tem lugar numa estreita faixa de temperatura, ao redor de 10 °C, com uma pico de perda de massa em 208°C. Esse autor considera o segundo sub-estágio como sendo caracterizado por um menor declive, que acontece numa faixa não maior do que 100°C, e cujo pico está localizado a 250°C. Já o segundo estágio acontece na faixa dos 380 e 500°C tendo seu pico localizado a 385°C. Esses resultados foram obtidos para uma taxa de aquecimento de 40°C/ min sob atmosfera de nitrogênio.

No entanto, Lu ^[35] diz que segundo a curva de TG, o PVC sofre dois estágios separados de degradação sob aquecimento. O primeiro ao redor dos 250 °C, onde a perda de massa é de aproximadamente 50% seguido de uma queda gradual antes dos 400 °C e a segunda queda de 15% chegando aos 410 °C. A estabilidade foi alcançada ao chegar aos 600 °C.

Jimenez ^[31] considera que o primeiro estágio é uma inter-relação de dois diferentes processos. O primeiro dominado pela evaporação do plastificante, alcançando um pico máximo de 270°C e o segundo dominado pela reação de dehidrocloração, cujo pico ocorre a 300°C. Esse comportamento resulta em dois picos superpostos. Já o segundo estágio de degradação corresponde ao pico de 450°C, o qual está relacionado ao processo de carbonização.

Já Nandini ^[24] identifica, ao examinar o comportamento analítico da decomposição do PVC à luz de DT- DSC e TG, quatro diferentes estágios. O primeiro estágio apresenta quase nenhuma mudança no peso do material. O segundo estágio é exclusivamente dehidrocloração; o terceiro estágio envolve processos de isomerização cis-trans, aromatização e *crosslinking*. No quarto estágio aparece uma decomposição estrutural associada com a evolução de hidrocarbonetos.

3.2.3.1. Técnica

Esta técnica já foi descrita no item 2.1.3.1 do capítulo anterior e é utilizada para a caracterização térmica, bem como para a predição do tempo de vida dos materiais. A Figura 25 mostra as alterações físicas e químicas que podem ser analisadas por termogravimetria a partir do registro das variações de massa sofridas por um determinado material.

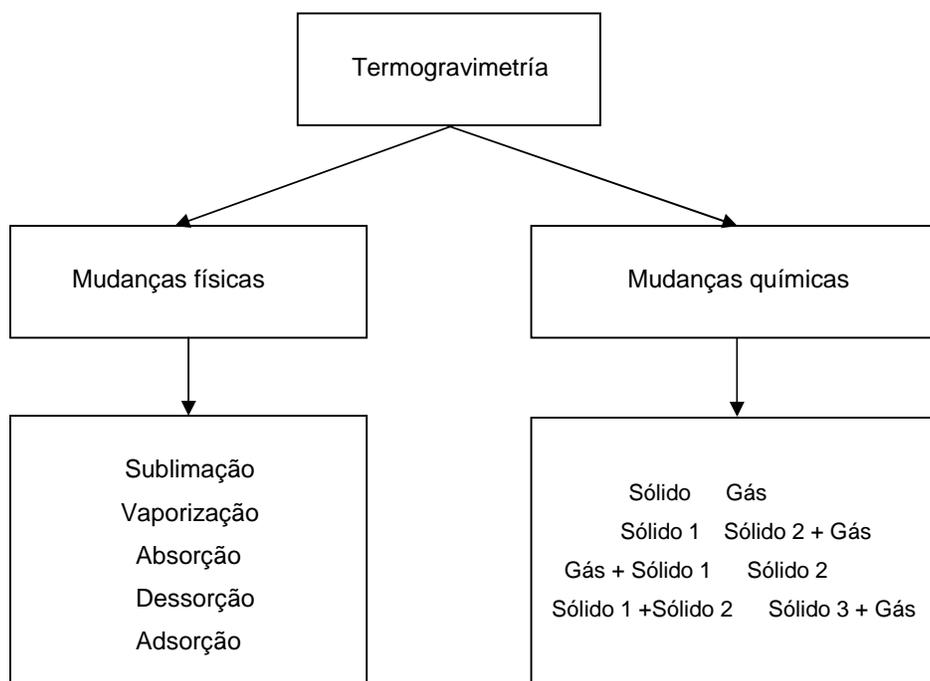


Figura 25 - Mudanças de massa detectáveis em termogravimetria ^[36]

A análise feita no material como recebido, descrita neste item, servirá como referência para a análise termogravimétrica do material submetido a posterior envelhecimento.

As análises termogravimétricas do PVC como recebido foram realizadas em um equipamento PerkinElmer TGA-7 com taxas de aquecimento de 5, 10, 15, 20, 30 °C/min, sob uma atmosfera de nitrogênio e na faixa de temperatura de 30 até 700°C. Foram, portanto, realizados ensaios dinâmicos, que utilizaram aproximadamente 6,5 mg de massa em cada experimento.

3.2.3.2. Resultados experimentais

A Figura 26 mostra os resultados experimentais obtidos para uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. Pode ser observada uma perda de massa de 41,3% em uma faixa de temperatura de 265–310 °C. Essa perda de massa corresponde basicamente à evolução do HCl. A segunda perda de massa, que pode ser observada em torno de 315-390 °C foi de 22,2% e pode corresponder à formação de alguns hidrocarbonetos aromáticos, principalmente benzeno. Já a terceira perda de massa de 26% se dá na faixa

de 420-500°C e pode corresponder à pirólise da seqüência de políenos formados durante o primeiro estágio, especificamente no segundo sub-estágio. Depois disto é obtido um resíduo negro, correspondendo a cerca de 10,5 %.

Tanto a percentagem de perda de massa quanto os picos obtidos e as faixas de temperatura para cada estágio, nessa taxa de aquecimento, apresentam valores muito próximos aos encontrados por outros pesquisadores, como Miranda ^[33], Lu ^[35] e Jimenez ^[31].

Para melhor visualização, os valores obtidos para diversas taxas de aquecimento aqui analisadas estão listados na Tabela 9. A Figura 25 apresenta as curvas termogravimétricas de todas as taxas de aquecimento às quais foi submetido o material como recebido. Já a Figura 27 apresenta, por sua vez, as derivadas das curvas termogravimétricas evidenciando para todos os casos, a presença de três picos de degradação no material como recebido, que não estão evidenciados com clareza nas curvas termogravimétricas da Figura 28. Fica evidente nas curvas da DTG que a degradação do PVC aqui analisada acontece em três estágios, ou dois estágios sendo o primeiro subdividido em dois, em concordância com os resultados obtidos por outros pesquisadores, e necessário ter presente também que no caso do PVC como recebido à medida que a taxa de aquecimento se incrementa, a temperatura de degradação também sofre um deslocamento a direita, o que nos indica que a temperatura de pirólise do PVC se dá na maior temperatura, sendo um possível sinal de estabilidade térmica.

Tabela 9 Resultados obtidos do TGA para os diferentes estágios de degradação do material como recebido em todas as taxas de aquecimento

Taxas de aquecimento	T ° Sub-Estagio 1 °C	Perda de Massa Sub-Estagio 1 %	Pico 1 °C	T ° Sub-Estagio 2 °C	Perda de Massa Sub-Estagio 2 %	Pico 2 °C	T ° Estagio 2 °C	Perda de Massa Estagio 2 %	Pico 3 °C	Resíduo %
5	261-310	41,3	283,74	315-390	22,2	312,62	420-500	26	454,98	10,5
10	271-300	35	293,64	320-400	30	319,53	435-500	24	466,32	11,0
15	280-310	37,5	301,61	320-410	27,8	333,45	460-520	26,2	476,12	8,5
20	283-320	39,6	309,08	340-425	26	338,33	465-532	26	481,18	8,4
30	298-330	39,2	319,03	340-430	26,4	407,30	465-540	24,8	483,44	9,6

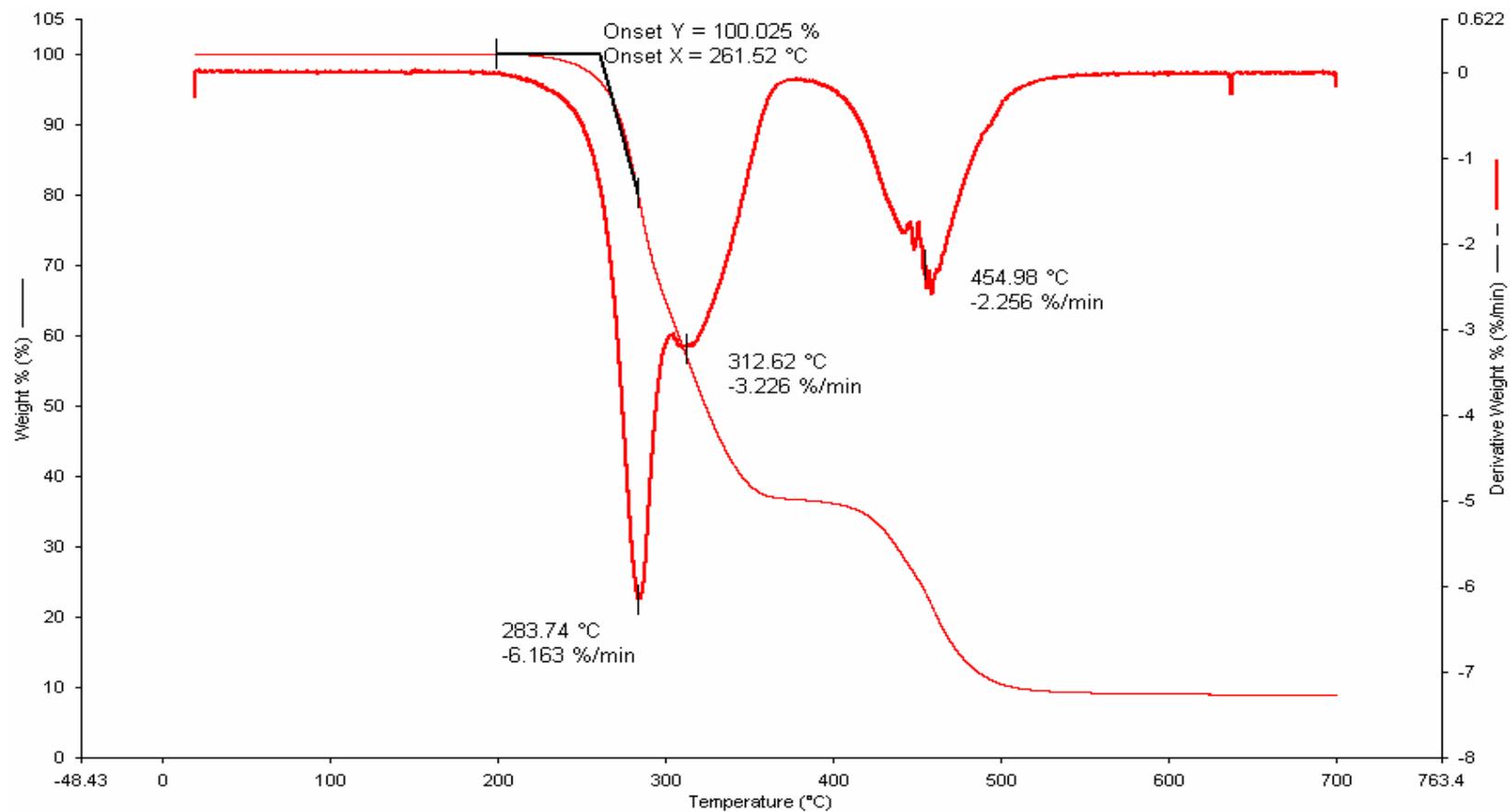


Figura 26 - Curvas de TG e DTG da degradação térmica do PVC sob atmosfera de nitrogênio para uma taxa de aquecimento de 5 °C/min.

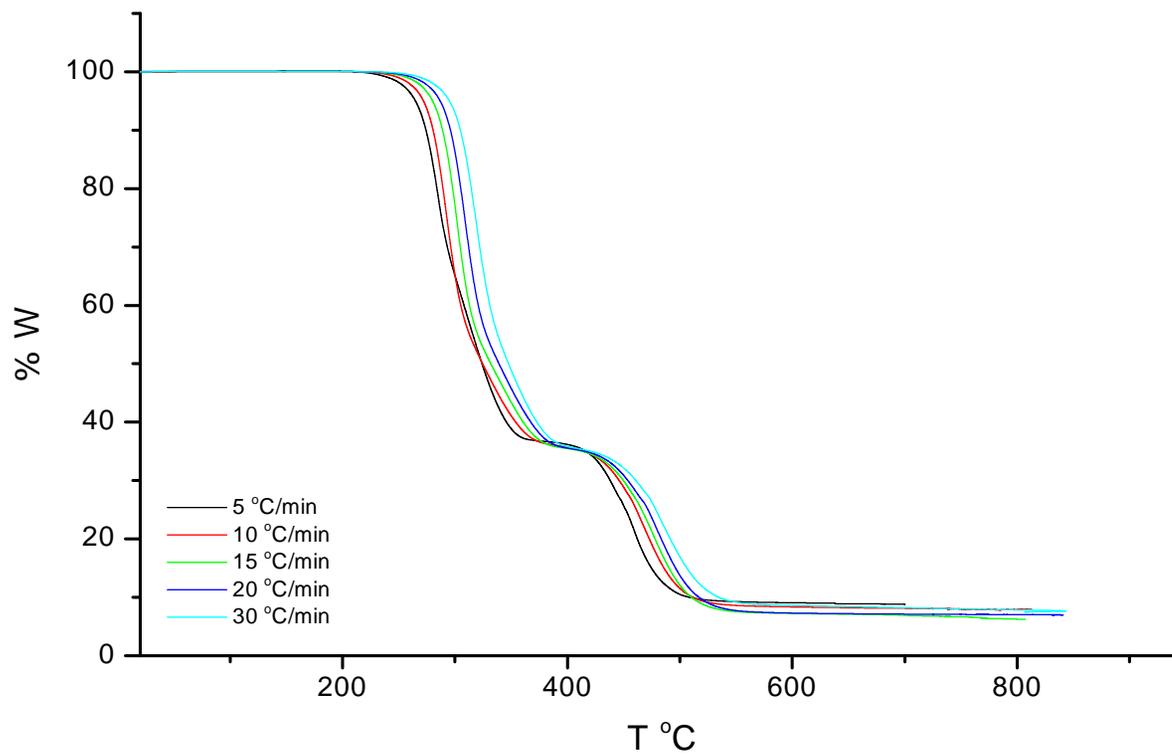


Figura 27 - Curvas Termogravimétricas típicas do PVC como recebido. As curvas mostradas nessa figura foram obtidas para varias taxas de aquecimento sob atmosfera de nitrogênio. As taxas de aquecimento de incrementam de esquerda à direita.

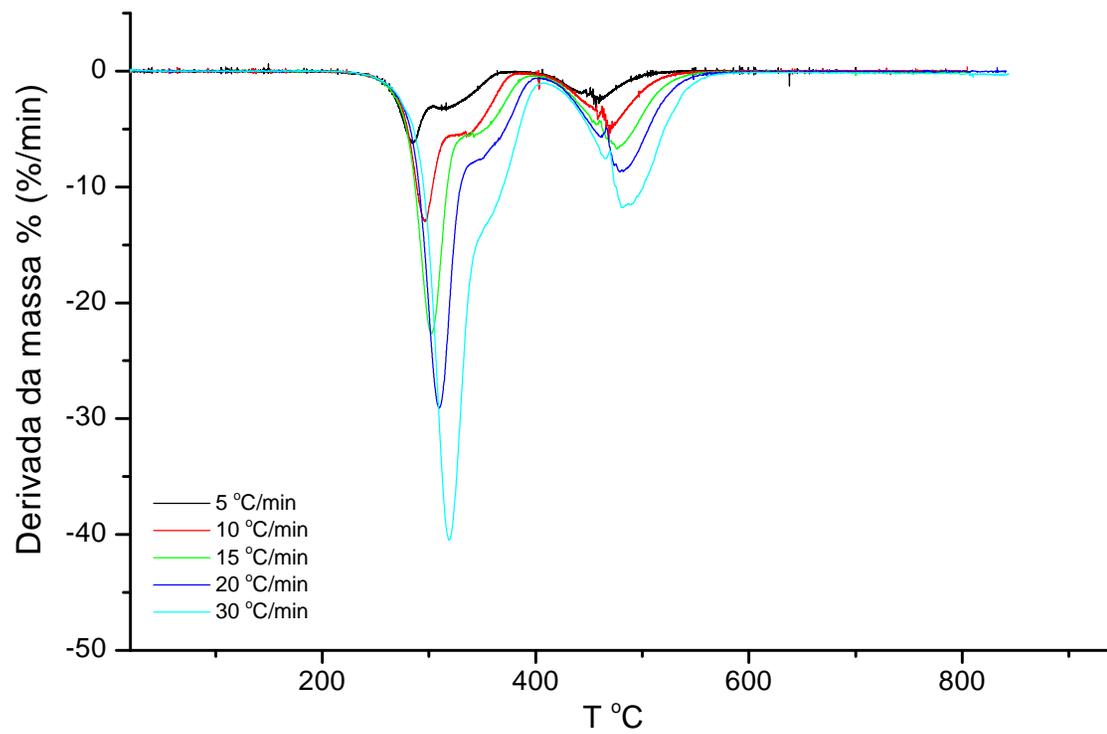


Figura 28 – Curvas DTG do PVC como recebido, para 5 diferentes taxas de aquecimento.

A decomposição térmica de sólidos em geral e de materiais poliméricos em particular, vem sendo estudada pela técnica dinâmica e isotérmica da termogravimetria. Muitas informações podem ser obtidas a partir dos dados das análises termogravimétricas, tais como, por exemplo, constantes cinéticas, energia de ativação e ordem de reação, entre outros. Assim, neste trabalho foram usadas diversas taxas de aquecimento para avaliar a energia de ativação do processo de degradação do PVC utilizando o método proposto por Kissinger ^[37]. Essa abordagem se baseia no fato de que quando uma reação acontece durante o aquecimento, essa é indicada por um pico da DTG. Ademais, e considerando que a taxa de reação é dependente da temperatura de pico, essa poderá variar com a taxa de aquecimento. Assim, é possível avaliar a energia de ativação a partir de um gráfico da seguinte equação ^[37]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{m_i}^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \frac{E}{R} \frac{1}{T_{m_i}} \quad \text{Equação 1}$$

Em que:

- β é a taxa de aquecimento,
- T_{m_i} é o valor do pico de temperatura em K,
- A é o fator pré-exponencial que descreve qualquer reação, por exemplo sólido + sólido + gás de ordem n,
- R é a constante universal dos gases ideais ($R=8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$),
- E é a energia de ativação

Neste trabalho, das curvas experimentais para cada taxa de aquecimento, foram obtidas as informações contidas na Tabela 10, sendo T_{m_i} a temperatura no ponto de inflexão, que corresponde à velocidade máxima de degradação ou ao mínimo da curva da derivada.

Tabela 10 Temperatura de decomposição térmica do PVC a varias taxas de aquecimento.

°C/min	T _{m1} °K	T _{m2} °K	T _{m3} °K
5	556,7	585,6	727,9
10	566,6	592,5	739,3
15	574,6	606,5	749,1
20	582,1	611,3	754,9
30	592,0	624,1	756,4

A representação de $\ln (\text{DTG} / T_m^2)$ frente a $1/T_m$ é uma reta, cuja inclinação nos dá o valor de E/R. Assim a energia de ativação obtida foi de 127,38 kJ mol⁻¹ para o primeiro sub-estágio (correspondente ao primeiro pico observado na curva da DTG), 123,22 kJ mol⁻¹ para o segundo sub-estágio e 250,59 kJ mol⁻¹ para o segundo estágio (terceiro pico). As curvas de ajuste dos pontos estão mostradas nas Figs. 29 a 31, respectivamente. Na Tabela 11 estão mostrados nossos valores obtidos e os obtidos em outros trabalhos.

Tabela 11 Resultados da energia de ativação em kJ mol⁻¹ em comparação com outros trabalhos

Estágios	Nosso trabalho	Miranda ^[33]	Marcilla ^[17]	Jimenez ^[31]
Primeiro				145
Primeiro - sub	127,4	200	135,8	
Segundo - sub	123,2	153	153,2	
Segundo	250,6	243	234,0	111

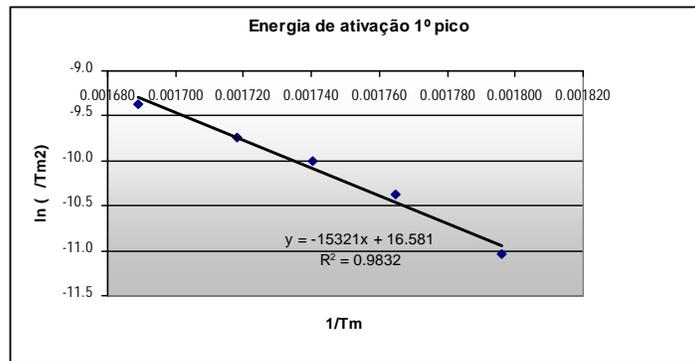


Figura 29 Determinação da energia de ativação do PVC para o primeiro pico da curva DTG.

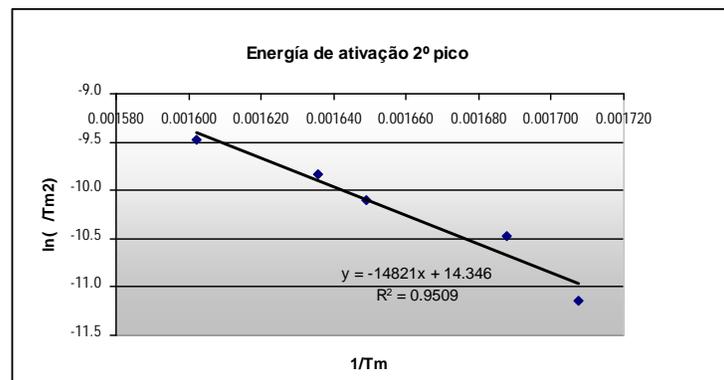


Figura 30 Determinação da energia de ativação do PVC para o segundo pico da curva DTG.

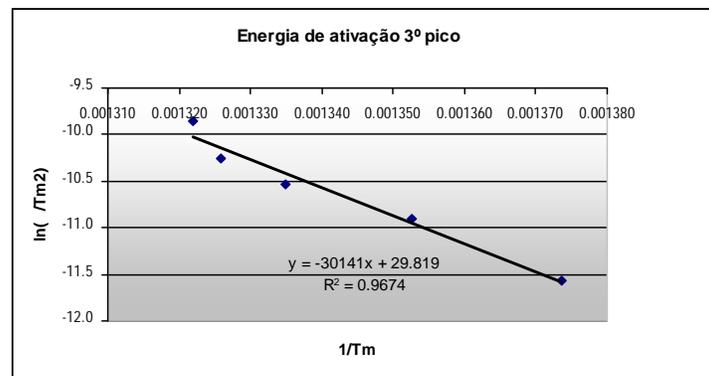


Figura 313 Determinação da energia de ativação do PVC para o terceiro pico da curva DTG.

3.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)^[38]

O Microscópio Eletrônico de Varredura, MEV (Scanning Electron Microscope, SEM) é um equipamento versátil que permite a obtenção de informação estrutural e química de amostras diversas.

A interação de um feixe de elétrons colimados com a amostra gera partículas e radiação que podem ser usadas para formar uma imagem ampliada ou realizar análise química da amostra.

Tipicamente, o MEV atinge ampliações da ordem de 10^5 x, com resolução chegando à ordem de nm, com excelente profundidade de foco.

3.2.4.1. Técnica

As micrografias do PVC foram obtidas do Microscópio Eletrônico de Varredura ZEISS, modelo DSM 960. Como se trata de um material polimérico, as amostras em pó foram metalizadas com uma camada de ouro de aproximadamente 30 nm na metalizadora Sputter Coater SCD 050 – Balzers.

3.2.4.2. Resultados experimentais

A Figura 32 mostra, sob diferentes aumentos, as partículas de PVC. Na Fig.32a está mostrado o aspecto geral das partículas. Conforme mostrado na Fig.32b, várias partículas formam aglomerados. Em maiores aumentos, Fig.32c e 32d, pode-se observar que, na verdade, cada partícula é formada por partículas menores, denominadas partículas primárias. Essa característica é comum às partículas de PVC obtidas por suspensão ^[3].

Além da caracterização da morfologia, foi feita também uma medição do tamanho médio aproximado das partículas de PVC. O tamanho médio medido foi de 184,7 μm . Esse valor está de acordo com a faixa de tamanho esperada para resinas de PVC obtidas por polimerização em suspensão ^[3].

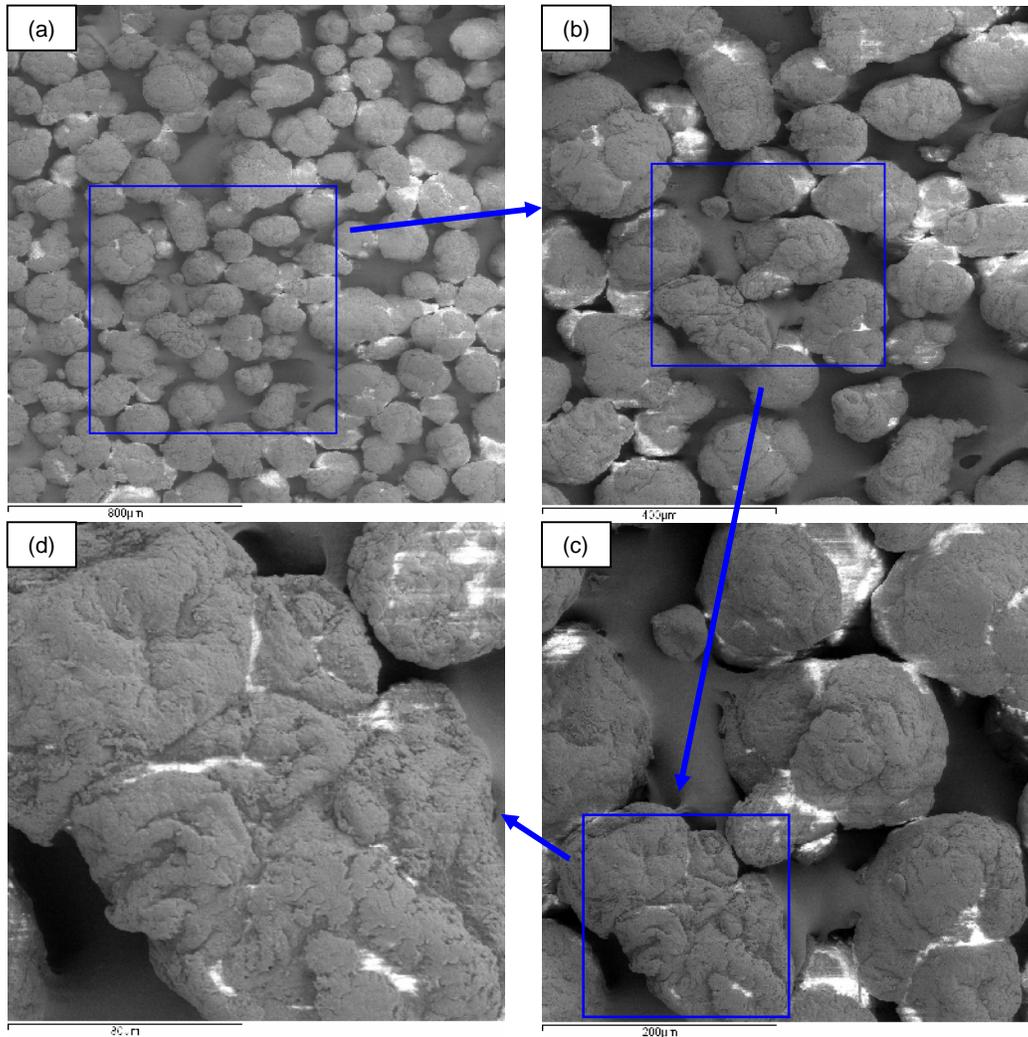


Figura 32 – Micrografia de uma partícula de PVC como recebido, visualizada no MEV. (a) Aumento de 50x. (b) Aumento 100x. (c) Aumento 200x. (d) Aumento 500x.

3.2.5. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) ^[36]

Em geral, os parâmetros mais restritivos na hora de estudar a aplicação de um polímero, são: a estabilidade química e a estrutural. Para o primeiro critério é importante conhecer as temperaturas nas quais acontecem as transições físicas e para o segundo é necessário precisar a entalpia da reação química.

A calorimetria diferencial de varredura (ou calorimetria diferencial exploratória) é uma técnica que envolve a análise da variação de entalpia de uma amostra em função da temperatura ou tempo. Nessa modalidade, de análise térmica, uma cápsula (que não sofra reação com o material de análise) com a amostra é colocada em uma posição determinada sobre uma plataforma de aquecimento, ao lado de outra cápsula vazia. Esta é chamada de cápsula de referência (o material do qual é feita a cápsula, não deve sofrer transição térmica na faixa de temperatura estipulada para estudar a amostra). Os materiais dos quais estes recipientes são fabricados, geralmente são o ouro, a prata, o cobre e o alumínio. Ambos os recipientes são submetidos a taxas de aquecimento programados, juntamente com o conjunto de termopares fixados Figura 33.

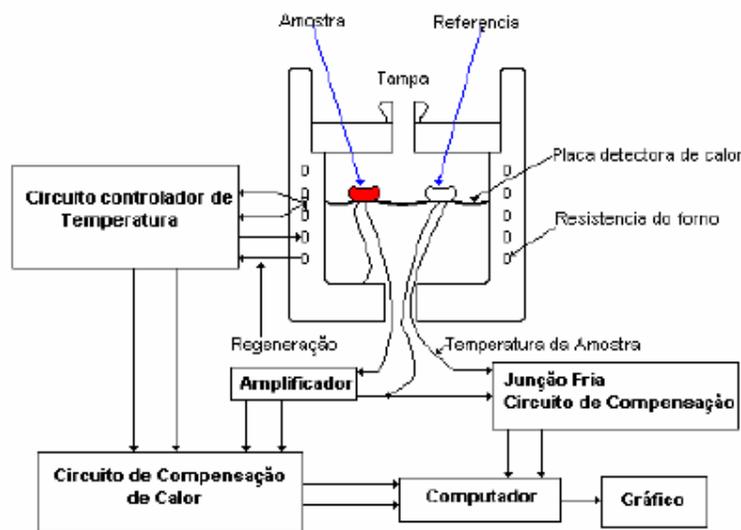


Figura 33 – Diagrama esquemático do compartimento da amostra na análise.

O conjunto de termopares são acoplados da seguinte forma: i) na base da cápsula com a amostra e na base da cápsula da referência; ii) na placa e sob a cápsula da amostra. Através deste conjunto de termopares, é possível controlar as variações de temperaturas na placa. Sempre que a amostra passar por uma transição de fase exotérmica ou endotérmica, energia será emitida ou absorvida pela amostra, alterando a temperatura através da placa sob a amostra.

Desta forma, curvas de dH/dt em função do tempo são registradas pelo aparelho e transições de fase como transição vítrea (T_g), cristalização, fusão, perda de solvente, entre outras, podem ser observadas.

A transição vítrea (T_g) corresponde à uma transição de segunda ordem caracterizada pelo início do aumento na mobilidade das cadeias de polímeros amorfos ou semi-cristalinos. Esta transição provoca mudanças em algumas propriedades físicas do polímero, tais como: densidade, calor específico, módulos mecânicos, entre outros.

3.2.5.1. Técnica

As propriedades térmicas e o grau de cristalização foram determinados em um analisador de calorimetria diferencial de varredura DSC (Perkin Elmer, modelo Diamond Pyris). Os termogramas foram registrados de 0°C a 300°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min e em atmosfera de nitrogênio.

O método utilizado pelo software do DSC, para uma amostra de massa conhecida é detalhado a seguir:

- 1) Manter 1.0 min em 0.00°C
- 2) Aquecer de 0.00°C até 300.00°C a 10.00°C/min
- 3) Manter 1.0 min em 300.00°C
- 4) Esfriar de 300.00°C até 0.00°C a 100.00°C/min
- 5) Manter 1.0 min em 0.00°C
- 6) Aquecer de 0.00°C até 300.00°C a 10.00°C/min
- 7) Manter 1.0 min em 300.00°C
- 8) Esfriar de 300.00°C até 0.00°C a 10.00°C/min
- 9) Manter 1.0 min em 0.00°C
- 10) Aquecer de 0.00°C até 300.00°C a 10.00°C/min

O método apresentado no parágrafo anterior, do item 1) até o item 3) serve para a eliminação da história térmica do material, é por isso que não é esperada a aparição da T_g no primeiro aquecimento e sem no segundo aquecimento, mas em nosso trabalho a T_g se revelou tanto no primeiro como no segundo aquecimento.

O ciclo de fusão de cada amostra foi feito resfriando o material de 300°C até 0 °C a 100 °C/min no caso do resfriamento rápido com o objetivo

de favorecer a formação da parte amorfa do polímero, onde teoricamente deveria aparecer o pico de fusão mantendo essa temperatura por 1 minuto, mas resfriando o material de 300°C até 0 °C a 10 °C/min conhecido como resfriamento lento se busca favorecer a parte cristalina do polímero mantendo-se essa temperatura por 1 minuto, e aquecendo-se a amostra, nos dois casos até 300°C.

3.2.5.2. Resultados Experimentais

A Figura 34 mostra o termograma DSC do PVC como recebido, sendo que a temperatura de transição vítrea T_g achada no primeiro aquecimento foi de 88,51°C em concordância com outros trabalhos^[39]. Confirmou-se também que o material sofre degradação a, aproximadamente, 260 °C. Considerando o PVC um material de cadeias não organizadas, ele não apresenta pico de fusão. Isso pode ser visualizado também na Figura 34.

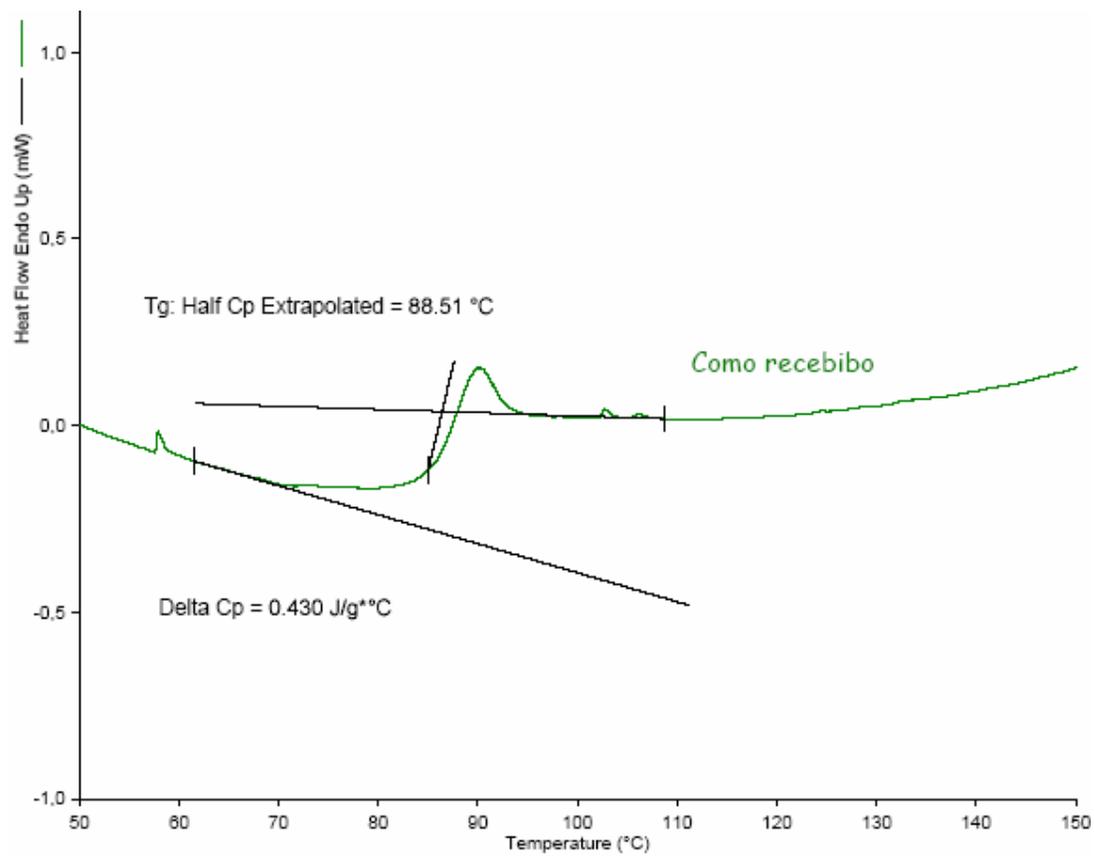


Figura 34 - Termograma do DSC do PVC como recebido

3.3. Conclusão

Neste capítulo foi possível a caracterização físico-química do PVC como recebido, utilizando diferentes técnicas de análise. Com o FTIR foi possível identificar os modos de vibração das unidades C-H, C-C, C-Cl. Com auxílio do MEV, foi feita uma caracterização morfológica, como também a medida do tamanho de partícula, que foi de 184,7 μm , tendo-se previamente identificado que esse PVC foi obtido por suspensão e que o tamanho de partícula obtido corresponde a resinas produzidas nesse tipo de processo. Determinou-se a temperatura de transição vítrea ($T_g = 88,51^\circ\text{C}$) pela análise de DSC. A análise termogravimétrica permitiu determinar três estágios de degradação que concorda com a proposta de outros pesquisadores, os quais dividem o primeiro estágio, em dois sub-estágios, correspondentes ao processo de dehidrocloração do PVC, que poderiam estar relacionados com a estereoregularidade do polímero, e o segundo estágio pode ser chamado de condensação e fragmentação que corresponderia a processos de degradação das estruturas formadas nos dois sub-estágios anteriores.

Todos os dados obtidos na caracterização do PVC como recebido correspondem ao esperado, concordando com a revisão bibliográfica, como foi mencionado no parágrafo anterior.