

7 Bibliografia

1] Instituto do PVC.

http://www.institutodopvc.org/publico/?a=conteudo&canal_id=39&subcanal_id=41

consultado em 11/08/2007.

[2] Instituto do PVC.

http://www.institutodopvc.org/publico/?a=conteudo&canal_id=39&subcanal_id=40

consultado em 11/08/2007.

[3] Nunes, L. R. ; Rodolfo, A, Jr. ; Ormanji, W. **Tecnologia do PVC**. São Paulo: Pro Editores / Braskem, 2002.

[4] William D., Callister Jr. **Materials Science and Engineering an Introduction**. 7a Ed by the John Wiley & Sons, Inc, Iowa, 2007.

[5] MCGRAW-HILL **Plastics piping handbook**. Edited by the staff of Modern Plastics Magazine, New York, 1994.

[6] Braskem e Solvay Indupa, fabricantes de resinas de PVC no Brasil.

[7] De Paoli M.A. **Degradação e Estabilização de polímeros**. 2ª versão on-line (revisada).

<http://www.chemkeys.com/blog/2008/09/03/degradacao-e-estabilizacao-de-polimeros/> consultado em 09/08 -01/09

[8] <http://www.cem.msu.edu/~reusch/OrgPage/bndenrgy.htm>, consultada em 21/09/2007.

[9] De Castro L., Silkunas N., Rodolfo J. A. **Durabilidade dos Polímeros**. São Paulo (2002) 24. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Construção Civil.

- [10] J.A. Jansen, Adv. Mater. Processes, June (2004) 50.
- [11] V. Altstaedt, S. Keiter, M. Renner e A. Schlarb, Macromol. Symp. (2004) 214.
- [12] J.T. Lutz Jr. in **“Degradation and Stabilization of PVC”**, E.D. Owen ed., Elsevier Applied Science Publishers, Essex, (1984).
- [13] L.D.B. Machado e J.R. Matos, Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial, in S. V. Canevarollo Jr. Ed., “Técnicas de Caracterização de Polímeros”, Artliber Editora Ltda., São Paulo, 2004.
- [14] Braskem. Folha de Dados NORVIC® SP1300HP Rev. 7 - 13/03/2006
- [15] S. Rajendran, Ravi Shanker Babu, P. Sivakumar. **Effect of salt concentration on poly (vinyl chloride)/poly (acrylonitrile) based hybrid polymer electrolytes**. Journal of Power Sources 170 (2007) 460–464.
- [16] Krimm S., Folt V.L., Shipmann J.J., Berens A.R. **Infrared spectra and assignments for poly (vinyl chloride) and deuterated analogs**. Journal Polymer Science, Part. A, 1 (1963) 2621-2650.
- [17] Beltrán M, Garcia J.C., Marcilla A. **Infrared spectral changes in PVC and plasticized PVC during gelation and fusion**. European Polymer Journal 33 (1997) 453-462.
- [18] De Campos A., **Blendas de PVC/PCL foto/termo e biotratadas com fungos de solo (Phanerochaete chrysosporium e Aspergillus fumigatus)**. Rio Claro (2004) 24. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas). Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”
- [19] Nandini Ch., Sudhapada B., S.K.Palit and Mrinal M. Maiti. **A reexamination of the degradation of polyvinylchloride by thermal analysis**. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry 32 (1994) 1225-1236.

[20] Reyes V.N.R., **Degradação Térmica do Poli (Cloro de Vinila) PVC**, Campinas 1989. Dissertação (Mestrado Instituto de Química), Universidade Estadual de Campinas.

[21] Nekane Gonzalez, Agurtzane Mugica, M. José Fernandez-Berridi. **Application of high resolution thermogravimetry to the study of thermal stability of poly(vinyl chloride) resins**. Polymer Degradation and Stability 91 (2006) 629 – 633.

[22] S. Rajendrana, P. Sivakumar. **An investigation of PVdF/PVC-based blend electrolytes with EC/PC as plasticizers in lithium battery applications**, Physica B 403 (2008) 509–516.

[23] S. Rajendran, Ravi Shanker Babu, P. Sivakumar. **Effect of salt concentration on poly (vinyl chloride)/poly (acrylonitrile) based hybrid polymer electrolytes**. Journal of Power Sources 170 (2007) 460–464.

[24] S. Pandi, D. Jayaraman. **Studies on photoconductivity of C60 and C60-doped poly(vinylchloride)**. Materials Chemistry and Physics 71 (2001) 314–317.

[25] Xiao Xiao, Zigao Zeng, Songwen Xiao. **Behavior and products of mechano-chemical dechlorination of polyvinyl chloride and poly (vinylidene chloride)**. Journal of Hazardous Materials 151 (2008) 118–124.

[26] D.I. Bower, W.F. Maddams, **The Vibrational Spectroscopy of Polymers**. Cambridge University Press, New York, 1989. Cap 5.

[27] S. Ramesh, A.K. Arof. **Structural, thermal and electrochemical cell characteristics of poly (vinyl chloride) – based polymer electrolytes**. Journal of Power Sources 99 (2001) 41-47.

[28] Hwan C. Kim, Marianne Gilbert. **Characterisation and properties of oriented PVC fibres**. Polymer 45 (2004) 7293-7301

[29] M.Gilbert, D.H. Ross, A. Bowen. **X-ray pole figures for oriented PVC.** Polymer 40 (1999) 1233-1239.

[30] A. Abu Bakar, A. Hassan and A. F. Mohd Yusof, **Thermal degradation of oil palm empty fruit bunch (EFB)-filled PVC-U composites: The effect of filler content and acrylic impact modifier on thermal properties**, Journal of the Institute of Materials Malaysia JIMM 5(2) (2004) 3 – 19. ISSN 1151-8487 A.

[31] A. Jiménez, A. Iannoni, L. Torre and J. M. Kenny. **Kinetic modeling of the thermal degradation of stabilized PVC plastisols.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 61 (2000) 483-491.

[32] A. Marcilla & M. Beltrain. **Thermogravimetric kinetic study of poly(vinyl chloride) pyrolysis.** Polymer Degradation and Stability 48 (1995) 219-229.

[33] Rosa Miranda, Jin Yang, Christian Roy Cornelia Vasile. **Vacuum pyrolysis of PVC I. Kinetic study.** Polymer Degradation and Stability 64 (1999) 127-144.

[34] Canevarolo Jr. S. **Técnicas de caracterização de polímeros.** Artliber. São Paulo 2003.

[35] John Z. Lu, Ioan I. Negulescu, and Qinglin Wu, **Thermal and Dynamic-mechanical Properties of Wood-PVC Composites**, School of Human Ecology, Louisiana State University Agricultural Center, Baton Rouge, LA 70803, U.S.A

[36] Hiroiuqui Kunita M. **Enxertia de metacrilato de glicidila em filmes poliméricos por processo com fluidos supercríticos.** Maringá 2005. Tese (Doutorado em Química).

[37] H.E. Kissinger. **Reaction Kinetics in differential Thermal Analysis.** Analytical Chemistry. 29 (1957) 1702.

[38] Prof. Sidnei Paciornik. Notas de aula. Depto. de Ciência dos Materiais e Metalurgia. (10/11/2007).

[39] Fangling Gong, and all. **Thermal properties of poly(vinyl chloride)/montmorillonite nanocomposites**. Polymer Degradation and Stability 84 (2004) 289 - 294.

[40] Ulloa A. **Envelhecimento físico químico de tubulações de polietileno de alta densidade empregadas em redes de distribuição de derivados de petróleo**. Rio de Janeiro 2007. Dissertação (Ciência dos Materiais e Metalurgia) PUC-RIO.

[41] Morcillo.J **Espectroscopia Infraroja**. Editora Eva Chesneau. Madrid. 1974.

[42] Cross A.D. and Jones R.A. **An introduction to practical infrared spectroscopy**. Butterwoth & Co.(Publishers) Ltd. Londres. 1969.

[43] Natta G. and Corradini P. **The structure of crystalline 1,2 – Polybutadiene and of other “ Syndyotactic Polymers”**. Journal of Polymer Science. 20 (1956) 251-266.

8 ANEXOS

Anexo I

VALOR DE K

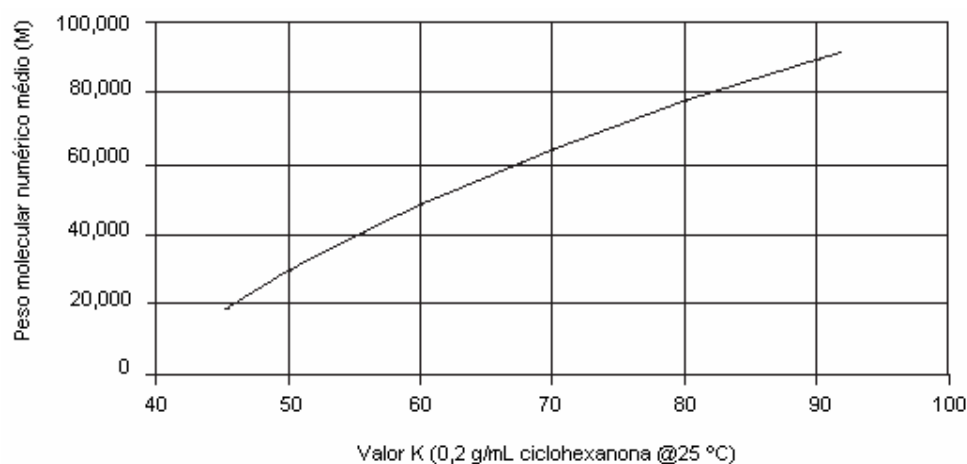
O peso molecular das resinas de PVC é normalmente caracterizado por parâmetros de medida relacionados à viscosidade do polímero em solução diluída, utilizando-se viscosímetros do tipo Ostwald. São comuns as especificações de resinas de PVC por meio de sua viscosidade inerente e valor K. O conceito de valor K foi inicialmente introduzido por H. Fikentscher como um índice de peso molecular de polímeros celulósicos. É fortemente dependente da natureza do solvente, mas também influenciado pela concentração e temperatura de teste. O valor K relaciona-se com a viscosidade relativa e a concentração da solução avaliada segundo a expressão definida na Equação 1. Os produtores de PVC europeus, por sua vez, preferem especificar o peso molecular do PVC por meio de um parâmetro conhecido como valor K.

$$K = 1000 \frac{1,5 \log \eta_{rel} - 1 + \sqrt{1 + \left(\frac{2}{c} + 2 + 1,5 \log \eta_{rel} \right) \times 1,5 \log \eta_{rel}}}{150 + 300 c}$$

... Equação 1

Desde que c seja a concentração da solução expressa em g/L. Os métodos ISO 174, DIN 53726 e NBR 13610 (baseados no método de Fikentscher) especificam a determinação do valor K em ciclohexanona, na concentração de 0,5 g de PVC para 100 mL de solvente, na temperatura de 25°C. Alguns laboratórios, por sua vez, preferem a determinação do valor K a partir de soluções de 1 g de PVC em 100 mL de ciclohexanona a 25 ou 30°C, o que leva a valores similares mas não idênticos. Outros métodos especificam nitrobenzeno como solvente e temperatura de 30°C.

Figura 1.- Relação entre o valor K e o peso molecular numérico médio de resinas de PVC (Adaptado de Titow, W. V. (1984). PVC technology.)



Adaptado de Titow, W. V. (1984). PVC technology e Nass, L. I.; Heiberger, C. A. (editores).
(1986). Encyclopedia of PVC – Volume 1: Resin manufacture and properties.

A tabela 1 permite a comparação entre os diversos métodos de especificação do peso molecular das resinas de PVC, bem como estimativas do grau de polimerização e dos pesos moleculares numérico e ponderal médios. A figura 1 apresenta um gráfico em que os dados de valor K e peso molecular numérico médio apresentado na tabela 1 são correlacionados. Com relação à distribuição de peso molecular as resinas de PVC comerciais apresentam normalmente distribuição estreita, com índice de polidispersividade ou polidispersão (relação M_w/M_n) em torno de 2,0. Esse valor é explicado em função do modo de terminação da reação de polimerização ser preferencialmente por meio de desproporcionamento. Caso o modo preferencial fosse combinação, o índice de polidispersividade seria em torno de 1,5.

Tabela 1.- Resumo dos principais índices de determinação do peso molecular médio em resinas de PVC comerciais e sua relação com o grau de polimerização e pesos moleculares numérico e ponderal médios

Valor K 0,5 g/100 mL Ciclohexanona @ 25°C DIN 53726 NBR 13610	Valor K 1 g/100 mL Ciclohexanona @ 25°C	Viscosidade Inerente ASTM D-1243-A	Grau de Polimerização Aproximado	Peso Molecular Numérico Médio Aproximado (g/mol)	Peso Molecular Ponderal Médio Aproximado (g/mol)
45,0	-	0,42	275	20.000	40.000
46,0	-	0,44	310	-	-
47,0	-	0,47	350	-	-
48,0	47,0	0,49	380	26.000	54.000
49,3	49,0	0,52	415	-	-
50,5	51,0	0,55	450	30.000	-
51,5	52,0	0,57	495	-	-
52,7	53,0	0,60	525	-	-
53,9	54,0	0,62	560	36.000	70.000
55,0	55,0	0,65	600	-	-
56,1	57,0	0,67	640	40.000	-
57,2	58,0	0,70	680	-	-
58,3	59,0	0,73	720	-	-
59,5	60,0	0,75	760	45.500	100.000
60,6	61,0	0,78	800	-	-
61,9	62,0	0,80	840	50.000	-
62,9	63,0	0,83	885	-	-
64,0	64,0	0,85	930	-	-
65,2	65,0	0,88	975	55.000	140.000
66,3	66,0	0,91	1.025	-	-
67,4	67,0	0,92	1.070	-	-
68,5	68,0	0,95	1.120	60.000	-
69,7	69,0	0,98	1.175	-	-
70,8	70,0	1,01	1.230	64.000	200.000
72,0	70,5	1,03	1.300	-	-
73,1	71,0	1,06	1.350	-	-
74,2	72,0	1,08	1.420	70.000	-
75,3	73,0	1,11	1.490	-	-
76,5	74,0	1,13	1.570	73.000	260.000
77,7	-	1,16	1.650	-	-
79,0	-	1,18	1.720	-	-
80,3	-	1,21	1.810	-	-
81,7	-	1,23	1.900	80.000	-
83,1	-	1,26	1.980	82.000	340.000
84,8	-	1,28	2.070	-	-
86,3	-	1,30	2.170	-	-
88,0	-	1,33	2.260	-	-
89,8	-	1,35	2.360	90.000	-
91,8	-	1,38	2.460	91.500	480.000

Anexo 2

PARÂMETRO DE SOLUBILIDADE

A polaridade de uma substância é usualmente caracterizada pelo valor da constante de momento dipolar, que, todavia, não é uma medida efetiva da polaridade. Por exemplo, todos os álcoois alifáticos ou todas as cetonas possuem praticamente o mesmo momento dipolar e tem ação diferente como solvente com respeito a outros líquidos ou polímeros, e que dependem do comprimento do radical alquila. Para um mesmo valor de momento dipolar, quanto maior for o radical alquila, melhor irá dissolver ou inchar um polímero apolar.

Como medida da interação intermolecular, usa-se frequentemente o parâmetro de solubilidade de Hildebrandt, δ , que é relacionado com a densidade de energia coesiva (CED) de um líquido pela relação simples $\delta = (\Delta E_i^o / V_i)^{1/2}$, em que :

ΔE_i^o , é a energia de vaporização do líquido.

V_i , seu volume molar.

$(\Delta E_i^o / V_i)$ = densidade de energia coesiva

$(\Delta E_i^o / V_i)^{1/2}$ = parâmetro de solubilidade

O parâmetro de solubilidade pode ser relacionado ao ΔH através da seguinte relação:

$$\Delta H = V_1 V_2 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

em que:

V_1 e V_2 são, respetivamente, as frações em volume do solvente e do polímero.

δ_1 e δ_2 são, respetivamente, os parâmetros de solubilidade do solvente e do polímero.

A tabela seguinte fornece valores de δ para alguns líquidos usados como solventes e para alguns polímeros. Baixos valores de δ são característicos de substâncias apolares, enquanto que altos valores indicam substâncias com grande momento dipolar, ou capazes de formar ligações hidrogênio. Em primeira aproximação o melhor solvente para um polímero é aquele cuja CED seja similar.

Tabela Parâmetro de solubilidade de alguns polímeros e solventes

Solvente	$\delta(\text{cal/ cm}^3)^{0,5}$	Polímero	$\delta(\text{cal/ cm}^3)^{0,5}$
n- Hexano	7,30	Borracha de silicone	7,30
Tetracloroeto de carbono	8,60	Poliisobutileno	7,90
Acetato de etila	9,10	Polietileno	7,94
Benzeno	9,15	Polipropileno	8,10
Clorofórmio	9,30	Poliestireno	9,10
Tetrahidrofurano	9,90	Poli(metacrilato de metila)	9,30
Acetona	10,00	Poli(cloreto de vinila)	9,55
Metanol	14,50	Poli(tereftalato de etileno)	10,10

Anexo 3

OBTENÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO

A energia de ativação é obtida utilizando o método proposto por Kissinger, graficando a equação 1, a qual foi detalhada no item 3.2.3.2, em nosso trabalho dita Energia de ativação foi obtida utilizando ademais o Excel para fazer os cálculos, apresentamos um exemplo ajudados pela Tabela 1 e da Figura 1 do experimento PVC – Água por 45 dias, terceiro pico.

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

Tabela 1 - 3ero pico PVC – Água por 45 dias

B	Tm	Tm	Tm2	1/Tm	ln (B/Tm2)	E	A
°C/min	°C	°K	°K	min-1	ln°K	kJ/mol-1	min-1
5	460.29	733.44	537934.2	0.001363	-11.5861	190.790	7.64E+12
10	481.43	754.58	569391	0.001325	-10.9497	190.790	7.64E+12
20	494.75	767.9	589670.4	0.001302	-10.2916	190.790	7.64E+12
30	501.19	774.34	599602.4	0.001291	-9.9028	190.790	7.64E+12

$$=22948*8.314/1000$$

$$=(\text{EXP}(19.623)*\text{AB6})/0.008314$$

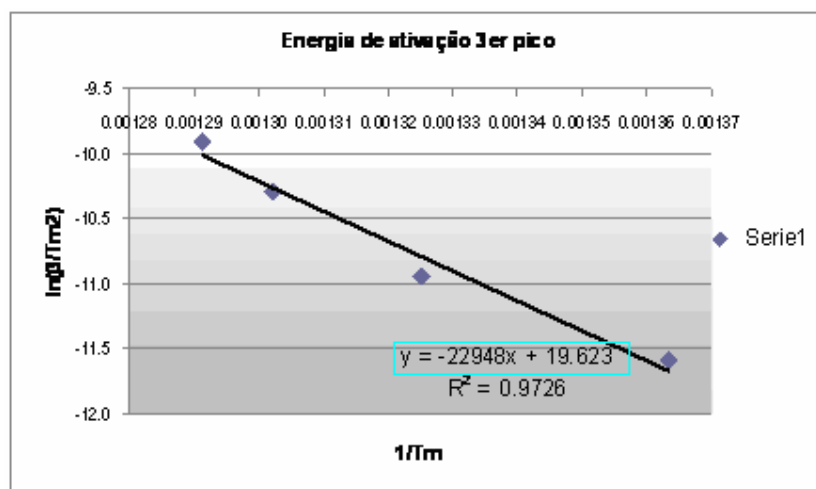


Figura 1 Determinação da energia de ativação do PVC - Água para o terceiro pico da curva DTG .

Anexo 4

DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTEA T_g

As normas ASTM E 1356 e ASTM D 3418 (entre outros) descrevem os procedimentos para determinação da T_g por DSC ou DTA. A Figura 1 apresenta a forma correta de se interpretar a curva. Os pontos “a” e “e” correspondem ao início e fim do evento de variação de calor específico da amostra. Entretanto, a faixa de temperatura que caracteriza a transição vítrea de um plímero está contida entre os pontos “b” (“onset” início extrapolado) e “d” (“endset” final extrapolado). Quando apenas uma temperatura é citada como T_g , em geral se refere ao ponto “c” ($1/2 \Delta C_p$).

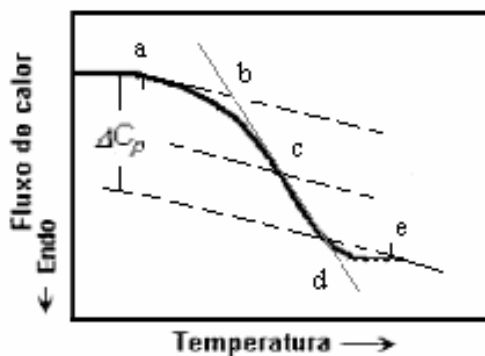


Fig. 1- Determinação de temperatura de transição vítrea.

O valor de T_g também pode ser determinado por 3 métodos distintos, como mostra a Figura 2, (a) no início da transição T_1 , (b) na meia altura dos prolongamentos, T_2 , e (c) no ponto de inflexão da curva T_3 . O início da transição é tomado a partir da interseção dos prolongamentos da descontinuidade. A meia altura dos prolongamentos diz respeito ao prolongamento das linhas tangentes à curva antes e após a transição, traçando-se uma perpendicular a estes prolongamentos, a qual é cortada ao meio pela curva de DSC. O ponto de inflexão é aquele no qual a descontinuidade é máxima. Nas curvas à esquerda

da Figura 2, observa-se que praticamente não há variação no valor da temperatura tomada pelos três métodos distintos. Porém, normalmente, ocorre uma variação na temperatura de transição em função do método de determinação utilizado, como ilustram as curvas à direita da Figura 2. Isto é, dependendo do método utilizado, o valor obtido por T_g será diferente.

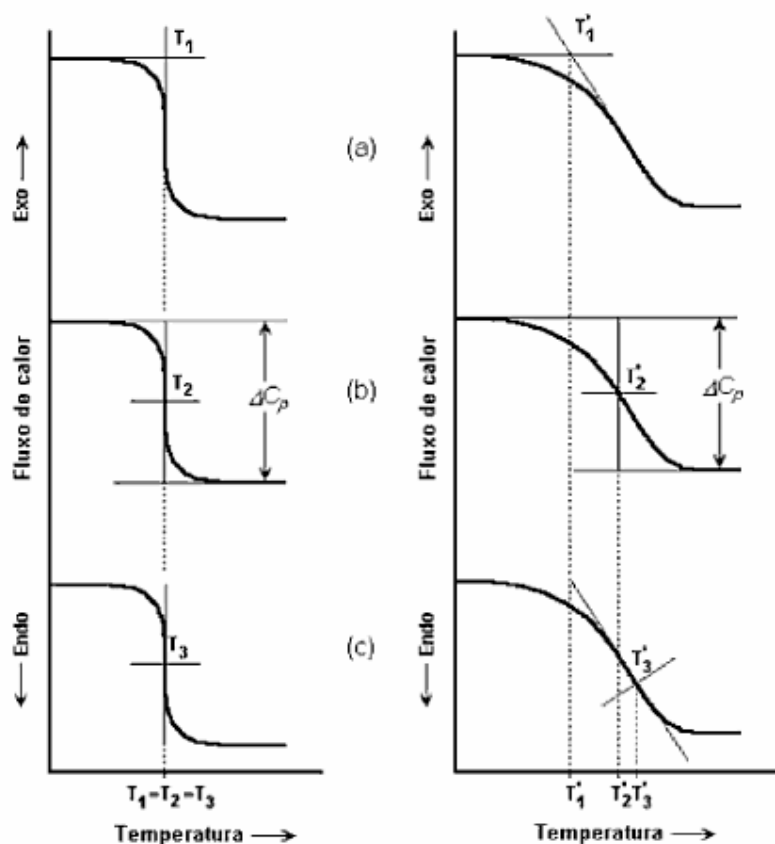


Fig. 2 - Métodos de determinação de T_g em curvas DSC..