



M 2020

CARACTERIZAÇÃO DE DIFERENTES PRODUTOS DE E-PVC

PROPRIEDADES E APLICAÇÕES

RITA ISABEL DIONÍSIO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA

À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Caracterização de diferentes produtos de E-PVC Propriedades e Aplicações

Dissertação de Mestrado

de

Rita Isabel Dionísio

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

CIRES - Companhia Industrial de Resinas Sintéticas, Lda



Orientador na FEUP: Doutor Ricardo Santos

Coordenador na CIRES: Eng. Rogério Marques



outubro de 2020

Agradecimentos

À CIREs pela disponibilidade para a realização da dissertação em ambiente empresarial, mesmo durante a pandemia do novo corona vírus (SARS-CoV-2).

Ao Eng.º Rogério Marques, orientador na empresa, por todo o apoio, conhecimento e disponibilidade ao longo destes meses.

Ao Doutor Ricardo Santos pela disponibilidade e orientação.

A toda a equipa do laboratório da CIREs pela ajuda, conhecimentos e boa disposição.

Ao Sr. Fernando Mota pela colaboração com a seleção dos lotes de polímero.

Ao Doutor Arnaldo Tomás pela ajuda na interpretação de alguns resultados.

À Prof. Yaidelin Manrique pela ajuda e paciência na aquisição de imagens das espumas.

Ao Eng.º Tiago Santos, Eng.^a Inês Almeida, Eng.^a Maria João Soares, Eng.º Paulo Bandeira pela integração, ajuda e boa disposição diariamente.

Por fim aos meus amigos e família que me apoiaram durante todo o percurso.

Resumo

O PVC de emulsão (E-PVC), tradicionalmente usado em plastisóis, tem inúmeras aplicações nomeadamente como revestimento. Um plastisol é uma suspensão de E-PVC com plastificante e outros aditivos como os estabilizantes, escolhidos de acordo com as propriedades finais desejadas. Assim é de elevada importância a caracterização dos polímeros de E-PVC, dos seus plastisóis e dos produtos finais.

Os cinco polímeros de emulsão produzidos pela CIREs podem ser classificados em polímeros de baixa e alta viscosidade. A dimensão e distribuição do tamanho de partículas (esféricas e com aglomerados) influencia as propriedades do polímero e consequentemente do plastisol.

O estudo reológico dos plastisóis fornece informações úteis para o seu processamento. Em modo rotacional são estudadas as propriedades dos plastisóis em escoamento. Todos os polímeros originam plastisóis com um comportamento pseudoplástico, com exceção do polímero B1 cujos plastisóis têm um comportamento dilatante para taxas de corte elevadas. A viscosidade dos plastisóis é influenciada pelo teor de plastificante, temperatura e tempo após a preparação. As propriedades viscoelásticas são estudadas em modo oscilatório. Os plastisóis de polímeros de baixa viscosidade (contrariamente aos de alta) têm uma baixa capacidade de recuperar a forma inicial após uma deformação. Alguns plastisóis de B2, B3 e A1 têm uma frequência crítica, abaixo da qual têm capacidade de recuperar a forma inicial. O estudo do mecanismo de gelificação é de elevada importância, uma vez que os plastisóis são sujeitos a este processo a nível industrial. A gelificação de cada plastisol é influenciada pelas propriedades do polímero, designadamente o seu valor K e ainda o teor de plastificante, velocidade de aquecimento. A facilidade de remoção de ar dos plastisóis é desejável de modo a evitar defeitos nos produtos finais, e está relacionada com a viscosidade do plastisol. Assim os plastisóis de polímeros de baixa viscosidade têm um tempo de remoção de ar inferior aos de polímeros de alta viscosidade.

A absorção de água por filmes produzidos a partir de plastisóis também não é desejável pois afeta a qualidade dos produtos acabados. Conclui-se que os plastisóis de com o polímero B1 dão origem a filmes com uma menor absorção de água. As espumas de PVC têm diversas utilidades e é desejável que estas tenham uma boa expansão, com células finas e regulares. Conclui-se que os plastisóis de A1 e A2 dão origem a espumas com uma menor expansão, mas com células mais finas e regulares que os plastisóis de baixa viscosidade.

Outra aplicação dos plastisóis é a sua utilização como vedantes, nos setores da construção e automóvel. O poliuretano confere boas propriedades aos plastisóis, sendo frequentemente combinado com PVC para este fim recorrendo a IPN (*Interpenetrating Polimeric Network*).

Palavras Chave: E-PVC, plastisol, reologia, gelificação, produtos de PVC.

Abstract

Emulsion PVC (E-PVC), traditionally used in plastisols, has various applications, for example used for coating. A plastisol is a suspension of E-PVC particles with plasticizer and other additives such as stabilizers, chosen according to the required final properties. Thus, it is very important to characterize E-PVC polymers, their plastisols and the final products produced with them.

The five emulsion polymers produced by CIREs can be classified into low and high viscosity polymers. The size of polymer particles and their distribution (spherical and with agglomerates) influences the properties of the polymer and consequently of the plastisol.

The rheological study of plastisols provides useful information for their processing. In rotational mode, the properties of plastisol's flow are studied. All polymers provide plastisols with a shear thinning behaviour, except for polymer B1 whose plastisols have a shear thickening behaviour for high shear rates. The viscosity of plastisols is influenced by the plasticizer content, temperature and time after mixing (aging). The viscoelastic properties are studied in an oscillatory mode. Low viscosity polymer plastisols (as opposed to high viscosities) have a low ability to recover initial shape after deformation. Some plastisols of B2, B3 and A1 have a critical frequency, below which they have the capacity to recover their initial shape. The study of the gelling mechanism is of great importance, since plastisols are often subjected to this process at an industrial level. The gelation temperature of each plastisol is influenced by the K value, plasticizer content, heating speed and properties of the polymer.

The ease of removing air from plastisols is required for many applications. It was found that is related to the viscosity of plastisol. Thus, low viscosity polymer plastisols have a shorter air removal time than high viscosity polymers.

The absorption of films produced from plastisols water is also not desirable because can affect performance of final products. It is concluded that the plastisols of B1 originates films with less water absorption. PVC foams have several uses and it is desirable that they have a good expansion, with thin and regular cells. It is concluded that the A1 and A2 plastisols originate to foams with less expansion, but with thinner and more regular cells than the low viscosity plastisols.

Another application of plastisols is as sealer (used in construction and the automotive sector) Polyurethane gives good properties to plastisols and is often used in plastisols for this purpose. To combine these two polymers, IPN (Interpenetrating Polimeric Network) is used.

Keywords: E-PVC, plastisol, rheology, gelation, PVC products.

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Assinar e datar

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	2
1.3	Contributos da autora para o Trabalho	3
1.4	Organização da Tese	3
2	Contexto e Estado da Arte	4
2.1	PVC de emulsão	4
2.2	Plastisóis	4
2.3	Reologia de plastisóis.....	5
2.3.1	Viscosidade	6
2.3.2	Viscoelasticidade.....	7
2.4	Remoção do ar.....	12
2.5	Absorção da água	13
2.6	Espumas.....	13
2.7	Blends de PVC com Poliuretano	14
3	Materiais e Métodos	15
3.1	Preparação dos plastisóis	15
3.2	Análise do comportamento reológico dos plastisóis	15
3.2.1	Regime rotacional	16
3.2.2	Regime oscilatório	16
3.3	Determinação da temperatura de gelificação	16
3.4	Remoção do ar dos plastisóis	17
3.4.1	Procedimento de avaliação da facilidade de remoção de ar	17
3.4.2	Procedimento para produção de filmes compactos	18
3.5	Desenvolvimento de métodos	18
3.5.1	Absorção de água	18
3.5.2	Qualidade das espumas	19

4	Resultados e Discussão.....	20
4.1	Propriedades dos polímeros de emulsão da CIRES.....	20
4.2	Comportamento reológico dos plastisóis	22
4.2.1	Regime Rotacional	22
4.2.2	Regime Oscilatório.....	29
4.3	Determinação da temperatura de gelificação	37
4.4	Remoção de ar dos plastisóis	40
4.5	Absorção de água	41
4.6	Qualidade das espumas	43
5	Conclusões	46
6	Avaliação do trabalho realizado.....	48
6.1	Objetivos Realizados	48
6.2	Apreciação Final	48
7	Referências	49
Anexo A	- Informação Complementar ao Estado da Arte	51
A.1	Processo de produção de PVC de emulsão	51
A.2	Grupos de Plastificantes	51
A.3	Mecanismos de plastificação	52
A.3.1	Teoria da Lubrificação [26].....	53
A.3.2	Teoria do gel	53
A.3.3	Teoria do volume livre	54
A.4	Blends de PVC com Poliuretano	55
A.4.1	Definição de <i>Blend</i>	55
A.4.2	Poliuretano	56
A.4.3	<i>Blends</i> de PVC/PU.....	56
Apêndice A	- Viscosidade complexa em ensaios reológicos oscilatórios.....	59
A.1	Ensaio de varrimento de amplitude	59
A.2	Ensaio de varrimento de frequência	60
Apêndice B	- Influência da velocidade de aquecimento na gelificação.....	62

Apêndice C	- Influência do estabilizante na absorção de água	63
Apêndice D	- Dados adicionais ao estudo da qualidade das espumas	65

Lista de Figuras

<i>Figura 1 - Representação genérica da reação de polimerização do cloreto de vinilo. [2]</i>	<i>4</i>
<i>Figura 2 - Exemplo de representação da viscosidade em função da taxa de corte, em escala logarítmica, para um material pseudoplástico com e sem tensão de cedência [14].</i>	<i>6</i>
<i>Figura 3 - Ilustração de uma amostra num reómetro de pratos paralelos sob uma deformação ou tensão sinusoidal [14].</i>	<i>8</i>
<i>Figura 4 - Exemplo do comportamento dos módulos elástico e viscoso, e ângulo de fase em função da frequência em escala logarítmica, para vários tipos de materiais [14].</i>	<i>9</i>
<i>Figura 5 - Ilustração dos processos de gelificação e fusão do PVC [16].</i>	<i>11</i>
<i>Figura 6 - Viscosidade complexa e módulos elástico e viscoso em função do tempo submetidos a uma rampa de temperatura [16].</i>	<i>11</i>
<i>Figura 7 - Reómetro Malvern Kinexus.</i>	<i>15</i>
<i>Figura 8 - Extrator de ar Werner Mathis.</i>	<i>17</i>
<i>Figura 9 - Estufa Werner Mathis.</i>	<i>18</i>
<i>Figura 10 - Imagens de SEM dos polímeros B1, B2, B3 (em cima da esquerda para a direita) e A1 e A2 (em baixo da esquerda para a direita), ampliação de 500 ×.</i>	<i>21</i>
<i>Figura 11 - Distribuição do tamanho de partículas dos polímeros: a) B1, B2 e B3 e b) A1 e A2.</i>	<i>21</i>
<i>Figura 12 - Viscosidade em função da taxa de corte para os plastisóis dos polímeros B1, B2 e B3. a) 50 phr; b) 60 phr; c) 70 phr de plastificante.</i>	<i>22</i>
<i>Figura 13 - Viscosidade em função da taxa de corte para os plastisóis dos polímeros A1 e A2 a) 90 phr e b) 100 phr de plastificante.</i>	<i>23</i>
<i>Figura 14 - Viscosidade em função da taxa de corte para os plastisóis dos polímeros: a) B1 com 50, 60 e 70 phr; b) B2 com 50, 60 e 70 phr e c) B3 com 50, 70 e 80 phr de plastificante.</i>	<i>24</i>
<i>Figura 15 - Viscosidade em função da taxa de corte para plastisóis dos polímeros: a) A1 com 60, 70, 90 e 100 phr e b) A2 com 90, 100 e 130 phr de plastificante.</i>	<i>24</i>
<i>Figura 16 - Viscosidade em função da taxa de corte para o plastisol B1 a 23, 30 e 40 °C para: a) 50 phr; b) 60 phr e c) 70 phr de plastificante.</i>	<i>24</i>
<i>Figura 17 - Viscosidade em função da taxa de corte para o plastisol B2 a 23, 30 e 40 °C para: a) 50 phr; b) 60 phr e c) 70 phr de plastificante.</i>	<i>25</i>
<i>Figura 18 - Viscosidade em função da taxa de corte para o plastisol B3 a 23, 30 e 40 °C para: a) 50 phr; b) 70 phr e c) 80 phr de plastificante.</i>	<i>25</i>

Figura 19 - Viscosidade em função da taxa de corte para o plastisol A1 a 23, 30 e 40 °C para: a) 60 phr; b) 70 phr; c) 90 phr e d) 100 phr de plastificante.	26
Figura 20 - Viscosidade em função da taxa de corte para o plastisol A2 a 23, 30 e 40 °C para: a) 90 phr; b) 100 phr e c) 130 phr de plastificante.	26
Figura 21 - Viscosidade em função do tempo de envelhecimento dos plastisóis dos polímeros B1, B2 e B3 para: a) 50 phr; b) 60 phr e 70 phr de plastificante.	27
Figura 22 - Viscosidade em função do tempo de envelhecimento dos plastisóis dos polímeros A1 e A2 para: a) 90 phr e b) 100 phr de plastificante.	27
Figura 23 - Viscosidade em função do tempo de envelhecimento dos plastisóis dos polímeros a) B1 com 50, 60 e 70 phr; b) B2 com 50, 60 e 70 phr e c) B2 com 50, 70 e 80 phr de plastificante.....	28
Figura 24 - Viscosidade em função do tempo de envelhecimento dos plastisóis dos polímeros a) A1 com 60, 70, 90 e 100 phr e b) A2 com 90, 100 e 130 phr de plastificante.	28
Figura 25 - Ângulo de fase, módulos elástico e viscoso em função da amplitude de deformação de plastisóis de B1 com a) 50 phr; b) 60 phr e c) 70 phr de plastificante.....	29
Figura 26 - Ângulo de fase, módulos elástico e viscoso em função da amplitude de deformação de plastisóis de B2 com a) 50 phr; b) 60 phr e c) 70 phr de plastificante.....	30
Figura 27 - Ângulo de fase, módulos elástico e viscoso em função da amplitude de deformação de plastisóis de B3 com a) 50 phr; b) 70 phr e c) 80 phr de plastificante.....	30
Figura 28 - Ângulo de fase, módulos elástico e viscoso em função da amplitude de deformação de plastisóis de A1 com a) 60 phr; b) 70 phr; c) 90 phr e d) 100 phr de plastificante.	32
Figura 29 - Ângulo de fase, módulos elástico e viscoso em função da amplitude de deformação de plastisóis de A2 com a) 90 phr; b) 100 phr e c) 130 phr de plastificante.....	32
Figura 30 - Ângulo de fase, módulos elástico e viscoso em função da frequência de plastisóis de B1 com a) 50 phr; b) 60 phr e c) 70 phr de plastificante.	33
Figura 31 - Ângulo de fase, módulos elástico e viscoso em função da frequência de plastisóis de B2 com a) 50 phr; b) 60 phr e c) 70 phr de plastificante.	34
Figura 32 - Ângulo de fase, módulos elástico e viscoso em função da frequência de plastisóis de B3 com a) 50 phr; b) 70 phr e c) 80 phr de plastificante.	34
Figura 33 - Ângulo de fase, módulos elástico e viscoso em função da frequência de plastisóis de A1 com a) 60 phr; b) 70 phr; c) 90 phr e d) 100 phr de plastificante.....	36
Figura 34 - Ângulo de fase, módulos elástico e viscoso em função da frequência de plastisóis de A2 com a) 90 phr; b) 100 phr e c) 130 phr de plastificante.	36
Figura 35 - Viscosidade complexa em função da temperatura (rampa de temperatura de 10 °C/min) para plastisóis de: a) B1, B2 e B3 com 50 phr; b) B1 e B2 com 60 phr e c) B1, B2 e B3 com 70 phr de plastificante.	38

Figura 36 - Viscosidade complexa em função da temperatura (rampa de temperatura de 10 °C/min) para plastisóis de A1 e A2 com a) 90 phr e b) 100 phr de plastificante.	38
Figura 37 - Viscosidade complexa em função da temperatura (rampa de temperatura de 10 °C/min) para plastisóis de: a) B1 com 50, 60 e 70 phr; b) B2 com 50, 60 e 70 phr e c) B3 com 50, 70 e 80 phr de plastificante.	39
Figura 38 - Viscosidade complexa em função da temperatura (rampa de temperatura de 10 °C/min) para plastisóis de a) A1 com 60, 70, 90 e 100 phr e b) A2 com 90, 100 e 130 phr de plastificante.	40
Figura 39 - Tempo de formação de superfície espelhada para plastisóis com: a) 50 phr de de B1, B2 e B3 e b) 90 e 120 phr de plastificante de A1 e A2 respetivamente.....	41
Figura 40 - Variação da massa de água absorvida em função do tempo para filmes de plastisóis de a) B1, B2 e B3 com 60 phr e b) A1 e A2 com 100 phr de plastificante, submersos em água a 23 °C e com o estabilizante 2.	41
Figura 41 - Variação da massa de água absorvida em função do tempo para filmes de plastisóis de a) B1, B2 e B3 com 60 phr e b) A1 e A2 com 100 phr de plastificante, submersos em água a 23 °C e com o estabilizante 3.	42
Figura 42 - Variação da massa de água absorvida em função do tempo para filmes de plastisóis de B1 com 50, 60 e 70 phr de plastificante, submersos em água a 23 °C e com o estabilizante 2.....	43
Figura 43 - Fotografia do perfil de espumas de plastisóis de B1 nas condições de ensaio a) 14 (maior qualidade) e b) 15 (maior expansão), ampliação 3,5×.	44
Figura 44 - Fotografia do perfil de espumas de plastisóis de a) B2 nas condições de ensaio 18 e b) B3 nas condições de ensaio 17 ambas correspondendo à espuma de maior qualidade e expansão do respetivo polímero, ampliação 3,5×.	44
Figura 45 - Fotografia do perfil de espumas de plastisóis de A1 nas condições de ensaio 18 (maior qualidade) e 19 (maior expansão), ampliação 3,5×.....	45
Figura 46 - Fotografia do perfil da espuma do plastisol de A2 nas condições de ensaio 18, ampliação 3,5× (maior qualidade e expansão).....	45
Figura 47 - Representação esquemática do processo de produção de PVC em emulsão. [2].....	51
Figura 48 - Viscosidade complexa em função da amplitude de deformação de plastisóis de a) B1 com 50, 60 e 70 phr; b) B2 com 50, 60 e 70 phr e c) B3 com 50, 70 e 80 phr de plastificante.....	60
Figura 49 - Viscosidade complexa em função da amplitude de deformação de plastisóis de a) A1 com 60, 70, 90 e 100 phr e b) A2 com 90, 100 e 130 phr de plastificante.	60
Figura 50 - Viscosidade complexa em função da frequência de plastisóis de a) B1 com 50, 60 e 70 phr; b) B2 com 50, 60 e 70 phr e c) B3 com 50, 70 e 80 phr de plastificante.....	61
Figura 51 - Viscosidade complexa em função da frequência de plastisóis de a) A1 com 60, 70, 90 e 100 phr e b) A2 com 90, 100 e 130 phr de plastificante.	61

<i>Figura 52 - Viscosidade complexa em função da temperatura (rampa de temperatura de 5, 10 e 20 °C/min) para plastisóis de B2 com: a) 50; b) 60 e c) 70 phr de plastificante.</i>	<i>62</i>
<i>Figura 53 - Variação da massa de água absorvida em função do tempo para filmes de plastisóis: a) B1, b) B2 e c) B3. Com 60 phr de plastificante e estabilizantes 1 e 2, quando submersos em água a 23 °C.</i>	<i>63</i>
<i>Figura 54 - Variação da massa de água absorvida em função do tempo para filmes de plastisóis a) A1 e b) A2. Com 100 phr de plastificante e estabilizantes 1 e 2, submersos em água a 23 °C.</i>	<i>64</i>

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1 - Formulações dos plastisóis preparados para a análise comportamento reológico, estudo do efeito da temperatura e determinação da temperatura de gelificação.</i>	<i>16</i>
<i>Tabela 2 - Formulações dos plastisóis para avaliação da facilidade de remoção do ar.</i>	<i>17</i>
<i>Tabela 3 - Formulações dos plastisóis preparados para o estudo de absorção de água.</i>	<i>18</i>
<i>Tabela 4 - Formulações dos plastisóis preparados para a produção de espumas.</i>	<i>19</i>
<i>Tabela 5 - Condições de ensaio usadas na produção de espumas.</i>	<i>19</i>
<i>Tabela 6 - Principais propriedades dos polímeros de emulsão produzidos na CIRES.</i>	<i>20</i>
<i>Tabela 7 - Viscosidade dos vários plastisóis sujeitos à remoção de ar.</i>	<i>40</i>
<i>Tabela 8 - Condições de produção de espuma ótimas para o plastisol de cada polímero.</i>	<i>45</i>
<i>Tabela 9 - Expansão e cor das espumas de plastisóis de baixa viscosidade para várias condições de ensaio.</i>	<i>65</i>
<i>Tabela 10 - Expansão e cor das espumas de plastisóis de alta viscosidade com várias condições de ensaio.</i>	<i>66</i>

Notação e Glossário

$a_{\text{água}}$	Água absorvida por filme	%
γ_0	Amplitude de deformação	%
$\gamma_{\text{máx}}$	Deformação máxima	%
d	Diâmetro de Partícula	μm
ℓ	Espessura	mm
x_{espuma}	Expansão de uma espuma	%
ω	Frequência	Hz
m	Massa	g
G^*	Módulo Complexo	Pa
G'	Módulo Elástico	Pa
G''	Módulo Viscoso	Pa
$\dot{\gamma}$	Taxa de corte	s^{-1}
T	Temperatura	$^{\circ}\text{C}$
T_g	Temperatura de Transição Vítrea	$^{\circ}\text{C}$
$\sigma_{\text{máx}}$	Tensão de corte máxima	Pa
θ	Velocidade de rotação	rpm
η^*	Viscosidade Complexa	$\text{Pa}\cdot\text{s}$

Letras gregas

δ	Ângulo de fase	$^{\circ}$
θ	Velocidade de rotação	rpm
η	Viscosidade	$\text{Pa}\cdot\text{s}$

Índices

t	Tempo de submersão em água	dia
-----	----------------------------	-----

Lista de Siglas

ADCA	Azodicarbonamida
CIRES	Companhia Industrial de Resinas Sintéticas, Lda
IPDI	Diisocianato de isoforona
TDI	Diisocianato de tolueno
DIDP	Ftalato de di-isodecilo
DINP	Ftalato de di-isononilo
DOP	Ftalato de dioctilo
HMW	<i>High Molecular Weight Plasticizer</i> - Plastificante de Peso Molecular Elevado
IPN	<i>interpenetrating Polymeric network</i> - rede polimérica interpenetrante
LVER	<i>linear viscoelastic region</i> - zona viscoelástica linear
LMW	<i>Low Molecular Weight plasticizer</i> - Plastificante de Baixo Peso Molecular
MDI	Metileno difenil diisocianato
VCM	Monómero de Cloreto de Vinilo
phr	<i>Parts for Hundred Gramms of Resin</i> - Partes Por 100 g de Resina ou Polímero
PVC	Policloreto de Vinilo
E-PVC	Policloreto de Vinilo obtido através do processo de polimerização em Emulsão
S-PVC	Policloreto de Vinilo obtido através do processo de polimerização em Suspensão
PU	Poliuretano
TPU	Poliuretano Termoplástico
REACH	<i>Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical</i> - Registo, Avaliação, Autorização e Restrição de Substâncias Químicas
SIN	<i>simultaneous interpenetrating networks</i>
SVHC	<i>Substances of Very High Concern</i> - Substâncias de Alta Preocupação
DOTP	Tereftalato de dioctilo

TEHTM Tri-(2-etil-hexil) trimelito
TOTM Tris (2-etil-hexil) trimelito
UV Ultravioleta

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

O PVC (Policloreto de Vinilo) tem sido um importante material há mais de 75 anos. Depois da segunda guerra mundial a sua utilização aumentou substituindo muitos dos produtos usados até então, tais como elastómeros (borracha natural), óleo de linhaça, acetato de celulose, fibras sintéticas e couro. Mais tarde, com os desenvolvimentos nesta matéria o PVC rígido tornou-se o maior mercado deste polímero, substituindo produtos como: placas de metal, garrafas de vidro, moldes de madeira, vários tipos de tubos, entre outros. Este desenvolvimento e aceitação na indústria deve-se essencialmente ao baixo custo das matérias-primas e à versatilidade de processamento, desempenho mecânico e ao potencial decorativo [1].

Este polímero é produzido recorrendo a reações de polimerização de adição, sendo que pode ser obtido por vários processos sendo os principais: suspensão, emulsão e massa. O processo de produção industrial de suspensão é o mais comum sendo responsável por cerca de 80 % da produção mundial, o processo de emulsão por 12 % e os restantes 8 % são produzidos através do processo de produção em massa [2]. As várias alternativas de produção conferem diferentes propriedades ao polímero produzido, que é vendido sob a forma de pó [1].

A principal diferença entre os polímeros obtidos por emulsão e por suspensão é o tamanho do grão. O polímero obtido por emulsão apresenta um tamanho de partícula significativamente mais pequeno (1-2 μm) do que o polímero obtido pelo segundo processo (100-150 μm) [3].

Neste trabalho vão ser estudadas as propriedades de polímeros de emulsão, designado de E-PVC e tradicionalmente usado em plastissóis [4]. Um plastisol será a mistura de um polímero de emulsão com um plastificante dando origem a uma dispersão (suspensão), podendo ainda conter outros componentes para obter as características desejadas [2].

As características especiais deste polímero fazem com que seja usado em aplicações bastante distintas das aplicações gerais do polímero. O plastisol produzido pode ser processado de várias formas com fins distintos, tais como [2]:

- Endução - tapetes, capotas automóveis;
- Moldagem rotacional - brinquedos, bolas insufláveis;
- Imersão - luvas, acabamentos automóveis;
- Revestimento *spray* - proteção anticorrosiva.

O estudo da reologia dos plastisóis é assim de extrema importância devendo ser realizado tanto o estudo da reologia da suspensão (relacionada com a aplicação por espalhamento e revestimento), como o estudo do mecanismo de gelificação e fusão [5].

Tipicamente, num plastisol, a sua viscosidade varia com a tensão de corte, assim é de elevada importância o controlo da reologia destes compostos para o seu processamento [2]. A reologia de um plastisol pode ser afetada por vários fatores, tais como a temperatura e quantidade de cada aditivo, assim como as propriedades do polímero em si (como o peso molecular, emulsionante usado, tamanho médio das partículas, assim como a sua distribuição) [4].

Outra característica desejável nos plastisóis é a facilidade de remoção de ar. Em produtos como por exemplo artigos transparentes fundidos, filmes ou revestimentos submersos, é necessário remover o ar que fica preso na mistura para que não surjam defeitos no produto final. Também a resistência do plastisol à absorção de água é desejável, uma vez que a água pode levar ao aumento do peso e diminuição de propriedades dos produtos finais. Estudos sobre esta área permitem conhecer o polímero com melhores propriedades para cada finalidade [6, 7].

Os plastisóis são ainda usados na produção de espumas para isolamento térmico e acústico, no revestimento de paredes, coro artificial e pavimentos. Estas espumas podem ser obtidas por 2 vias: mecânica ou química. A segunda via é a mais usada, na qual o polímero de PVC é misturado com compostos químicos que se decompõem rapidamente e libertam gás durante o processo de fusão, designados por agentes expansores. É desejável que a espuma produzida tenha determinadas características tais como: alta tolerância a fibras, formação rápida e uniforme, boa cor inicial e capacidade de ser imprimível, entre outras [8].

Os plastisóis podem ainda ser utilizados como vedantes. Neste tipo de plastisóis são frequentemente usadas misturas de diferentes grades de PVC e/ou PVC com outros polímeros, sendo o poliuretano (PU) um polímero muito usado para esse fim, pois confere propriedades elásticas desejadas na construção e em vedantes para automóveis [9]. De forma a combinar estes dois polímeros são usadas IPN (*interpenetrating Polymeric network* - rede polimérica interpenetrante). As IPN de PVC/PU têm propriedades de vedante superiores, especialmente para componentes automóveis [10].

1.2 Apresentação da Empresa

A Companhia Industrial de Resinas Sintéticas, Lda (CIREs) foi fundada em 1960, localizada em Estarreja, como um empreendimento conjunto entre empresas portuguesas e duas empresas industriais japonesas, sendo pioneira no fabrico de polímeros termoplásticos em Portugal. Em 2009 a CIREs passou a estar integrada no Grupo Shin-Etsu, o maior produtor mundial de PVC, com uma capacidade de fabrico na ordem das 4 milhões de toneladas, cerca de 10 % do consumo global mundial [11].

A empresa apresenta uma vasta gama de homopolímeros de cloreto de vinilo, fabricados pelo processo de polimerização em suspensão (S-PVC) e em emulsão (E-PVC). O portfólio da CIREs inclui uma vasta gama de polímeros de S-PVC desde *commodities* (para aplicações na construção civil) a especialidades (polímeros de elevado desempenho), e ainda polímeros de E-PVC para plastisóis, especialmente para aplicações em revestimentos diversos nomeadamente no sector automóvel entre outros [11].

1.3 Contributos da autora para o Trabalho

No âmbito deste trabalho na CIREs foram caracterizados os polímeros de emulsão, os plastisóis por eles constituídos e produtos acabados. Esta caracterização proporcionou à empresa mais conhecimento sobre os seus produtos e confirmou a sua prévia experiência.

Na caracterização reológica de plastisóis, foram exploradas novas funcionalidades do reómetro *Malvern Kinexus* proporcionando um maior conhecimento das propriedades dos plastisóis dos polímeros produzidos, nomeadamente o comportamento: em modo rotacional a diferentes temperaturas, em modo oscilatório e da temperatura de gelificação.

A remoção de ar de plastisóis é útil para a implementação do método de remoção de ar no laboratório, aquando da preparação de filmes ou amostras para clientes. A remoção do ar dos plastisóis verificou-se não ter efeito no comportamento reológico das plastisóis efetuado no controlo de qualidade.

1.4 Organização da Tese

Este trabalho está dividido em seis capítulos, um anexo e quatro apêndices. No Capítulo 1, “Introdução”, são apresentados os objetivos e importância do trabalho e a empresa. No Capítulo 2, “Contexto e Estado da Arte”, é feita uma pesquisa bibliográfica sobre o E-PVC, propriedades e reologia dos plastisóis, facilidade de remoção de ar, absorção de água, qualidade de espumas e aplicações de E-PVC com poliuretano. No terceiro capítulo, “Materiais e Métodos”, são apresentados os polímeros e formulações utilizados em cada ensaio e são descritos os vários ensaios efetuados. No capítulo 4, “Resultados e Discussão”, são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios descritos no capítulo anterior, e ainda os ensaios efetuados pelo laboratório da CIREs e entidades externas. Posteriormente no Capítulo 5, “Conclusões”, são tiradas conclusões do Capítulo 4. Finalmente, no Capítulo 6, “Avaliação do trabalho realizado” é analisado o cumprimento de cada objetivo e feita uma apreciação final. No Anexo A, “Informação Complementar ao Estado da Arte”, é apresentado o esquema do processo de produção do E-PVC, mecanismos de plastificação e uma explicação mais detalhada de aplicações de *blends* de PVC/PU. Por último nos apêndices são exibidos dados adicionais aos resultados apresentados anteriormente.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 PVC de emulsão

O PVC é um polímero produzido a partir do monómero de cloreto de vinilo (VCM) com um elevado grau de polimerização [12]. (Figura 1)

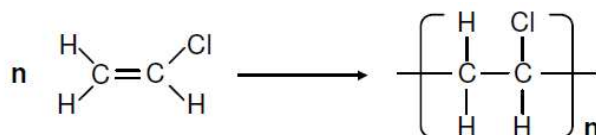


Figura 1 - Representação genérica da reação de polimerização do cloreto de vinilo. [2]

A reação de polimerização pode ser realizada por 3 processos de produção distintos: suspensão, emulsão e massa, que são responsáveis respetivamente, por 80, 12 e 8 % da produção mundial [2]. Os polímeros de PVC obtidos através do processo de emulsão têm um tamanho de partícula significativamente mais pequeno (1-2 μm) que as obtidos pelo processo de suspensão (100-150 μm) [3].

Num processo de produção em emulsão, (Figura 47 do Anexo A.1) é usada água como fase contínua onde o monómero é disperso em pequenas gotículas estabilizadas com o emulsionante. São introduzidos iniciadores solúveis na fase aquosa, responsáveis pela formação de radicais livres, que irão dar início à reação de polimerização. O processo é normalmente semi-contínuo, e após se atingir uma dada conversão são realizadas cargas de agentes e monómero de forma a obter as características finais desejadas. O látex (mistura do polímero disperso em água e estabilizado com emulsionante) é enviado para um tanque, passando previamente por um moinho para destruição de aglomerados. Posteriormente é removido o cloreto de vinilo que não reagiu numa unidade de *stripping*. De seguida o látex é seco num *spray dryer* e o produto volta a passar num moinho para regularizar o tamanho do PVC e destruição de aglomerados [2].

Este produto é normalmente misturado com outros componentes, dando origem a uma pasta ou plastisol (assunto que será abordado na Secção 2.2), assim estes polímeros têm uma distribuição do tamanho de partículas cuidadosamente controlada, dada a sua importância na reologia dos respetivos plastisóis, através do controlo das condições de polimerização [1, 12].

2.2 Plastisóis

Um plastisol é a mistura de um polímero de E-PVC com um plastificante dando origem a uma dispersão (suspensão). O plastificante influencia muitas das propriedades do plastisol, e por isso, é importante escolher o mais adequado ao uso final. Um plastisol pode ainda ter outros

componentes para obter as características desejadas, tais como: estabilizantes, cuja função é protegerem o material da decomposição térmica, nomeadamente durante a gelificação e fusão do material; cargas minerais, que são incorporadas no plastisol para reduzirem o seu custo; lubrificantes; pigmentos, para obter a cor desejada; e ainda agentes de expansão, para a formação de espumas [4, 12].

O plastificante tem como objetivo aumentar a flexibilidade do material onde é incorporado, assim como diminuir a sua temperatura de transição vítrea e o módulo de elasticidade e deve apresentar as seguintes características:

- Boa compatibilidade com o PVC;
- Boa eficiência de plastificação;
- Baixa volatilidade e migração;
- Resistência à água, sabão e extração por petróleo;
- Resistência à hidrólise;
- Resistência ao calor, luz e condições meteorológicas;
- Bom comportamento mecânico (manter flexibilidade) a baixas temperaturas;
- Bom comportamento ao fogo;
- Não ter cor, odor e fisicamente neutro;
- Boas propriedades dielétricas.

Uma vez que não há um plastificante que reúna todas estas características, deve ser escolhido aquele que corresponda às características pretendidas no produto final. Os plastificantes secundários têm pouca afinidade com o PVC, mas podem melhorar a maciez do polímero quando usados em conjunto com plastificantes primários [12]. São descritos alguns grupos de plastificantes no Anexo A.2.

2.3 Reologia de plastisóis

A reologia dedica-se ao estudo da deformação e escoamento das substâncias e descreve como um material se comporta quando sujeito a deformações e tensões [13]. Assim o comportamento reológico de plastisóis é de extrema importância quando estes são usados em processos como revestir um dado produto [4, 12].

Tradicionalmente a caracterização da reologia dos plastisóis é feita à temperatura ambiente e em estado estacionário através de reologia rotacional. Este método revela características como tixotropia e comportamentos pseudoplástico e dilatante. É, no entanto, muito importante o estudo do seu comportamento viscoelástico a baixas e altas taxas de deformação e a diferentes frequências, dado que os plastisóis não têm um comportamento nem de sólido ideal, nem de líquido ideal [13].

2.3.1 Viscosidade

A viscosidade é definida como a resistência que um material oferece ao escoamento e pode ser afetada por vários fatores tais como: taxa de corte, temperatura, pressão e tempo de cisalhamento [12, 13].

Um fluido pode ser classificado como newtoniano ou não newtoniano. No primeiro caso a viscosidade mantém-se constante para qualquer taxa de corte aplicada. E no segundo, a viscosidade varia, podendo ter um comportamento pseudoplástico e/ou dilatante (caso dos plastisóis). Num fluido pseudoplástico a viscosidade diminui com o aumento da taxa de corte, e num fluido dilatante a viscosidade aumenta com o aumento da taxa de corte [13].

A viscosidade do plastisol é de extrema importância e está fortemente ligada à viscosidade do plastificante, que devido ao seu efeito lubrificante diminui a viscosidade do plastisol. Assim os fatores que mais influenciam a viscosidade do plastisol são a viscosidade do plastificante e as propriedades do polímero que dependem das condições de polimerização. Desta forma, a viscosidade desejada pode ser conseguida através de uma cuidadosa seleção do polímero, plastificante e outros ingredientes da formulação, mas também é influenciada pela taxa de corte. Assim os termos “polímero de baixa viscosidade” e “polímero de alta viscosidade” que são comumente utilizados e úteis para expressar o nível da sua viscosidade, estão intrinsecamente incorretos pois só se verifica para uma dada dosagem de plastificante [12].

Os plastisóis podem ainda ter ou não tensão de cedência. A tensão de cedência é a tensão que é necessário aplicar num material para que ele inicie o seu escoamento, passando de uma deformação elástica para uma deformação plástica. Como é possível observar na Figura 2 num material com tensão de cedência a viscosidade tende para infinito para baixas taxas de corte, pelo contrário caso o material não tenha tensão de cedência, a viscosidade será constante para baixas taxas de corte, formando um patamar [13].

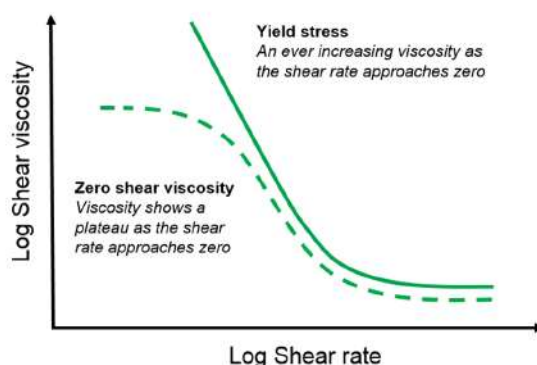


Figura 2 - Exemplo de representação da viscosidade em função da taxa de corte, em escala logarítmica, para um material pseudoplástico com e sem tensão de cedência [14].

Quanto ao efeito do tempo pode verificar-se trixotropia ou trixotropia negativa. No primeiro caso existe uma diminuição gradual da viscosidade sob tensões de corte, seguido de uma recuperação; já no segundo caso acontece o contrário. [13] Este fenómeno pode ser explicado pelo facto de a tensão de corte causar a quebra da estrutura existente, que é recriada após um certo período em repouso [12].

Um dos fatores mais importantes no PVC com aplicações de *coating* é o envelhecimento. Durante este processo as partículas de PVC incham sob a ação do plastificante que absorvem, aumentando o seu tamanho e assim a sua viscosidade [1, 12]. Os plastisóis são frequentemente produzidos e armazenados antes do seu processamento. Assim é de elevada importância que o aumento da viscosidade ao longo do tempo seja o mais reduzido possível. Os plastificantes com baixa massa molecular e alta capacidade de solvatação conseguem entrar na matriz polimérica facilmente e causar um rápido aumento da viscosidade com o tempo. As características de envelhecimento melhoram com o decréscimo da polaridade do plastificante assim como maior linearidade do plastificante [1].

A viscosidade de um plastissol aumenta mais rapidamente logo após a mistura e tende a estabilizar para um valor constante, no entanto continua a aumentar lentamente com o tempo. Resultado tanto da desagregação de aglomerados de partículas como o facto de as partículas incharem com a entrada de plastificante [5]. A velocidade e o aumento da viscosidade em si, dependem da capacidade de solvatação do plastificante e da temperatura [4].

2.3.2 Viscoelasticidade

A viscoelasticidade descreve o comportamento entre os dois extremos: sólido ideal (elástico) e líquido ideal (viscoso). Existem vários ensaios reológicos capazes de medir as propriedades viscoelásticas de um material, tais como o teste de fluência, relaxamento e testes oscilatórios [13, 14].

O comportamento de um sólido ideal é puramente elástico (podendo ser representado por uma mola). Estes materiais têm um estado de energia mínima em equilíbrio, mas ao aplicar uma força ou deformação, este irá sair do estado de equilíbrio inicial (energia mínima), criando uma forma elástica que tenta recuperar a forma inicial. Ao deixar de aplicar esta força ou deformação o material volta à forma inicial. O comportamento de um líquido ideal é viscoso (podendo ser representado por um amortecedor), ao aplicar uma tensão, o material deforma-se continuamente até que a tensão deixar de ser aplicada. Esta deformação permanente, mesmo após removida a tensão [14].

As propriedades viscoelásticas devem ser medidas na zona viscoelástica linear (*linear viscoelastic region* - LVER). Nesta zona a tensão e a deformação são proporcionais, e assim as tensões aplicadas nesta zona não causam a quebra da estrutura e são medidas propriedades

micro estruturais. Fora da LVER as tensões aplicadas levam ao aparecimento de não linearidade, e as propriedades medidas não podem ser tão facilmente correlacionadas com as propriedades micro estruturais. Esta região é calculada ao realizar um ensaio de varrimento de taxa de deformação ou tensão (*strain/stress sweep test*) e o ponto no qual o módulo elástico passa a ser dependente da tensão/deformação, isto é deixa de ser constante, é o limite da LVER [14].

Num material elástico a tensão é proporcional à deformação, desta forma estas variáveis encontram-se em fase. Já num material viscoso a tensão é proporcional à taxa de deformação, sendo que a tensão máxima acontece quando a taxa de deformação é máxima, fazendo com que a tensão e a deformação estejam desfasadas 90°. Numa amostra viscoelástica o desfasamento entre a tensão e a deformação encontra-se entre estes dois extremos, onde o desfasamento das curvas é também chamado de ângulo de fase (δ)(Figura 3) [14].

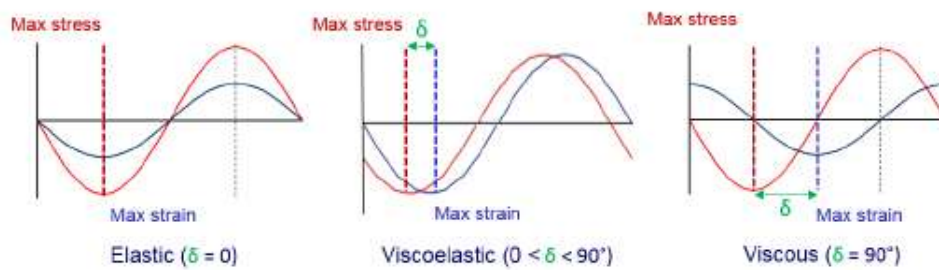


Figura 3 - Ilustração de uma amostra num reómetro de pratos paralelos sob uma deformação ou tensão sinusoidal [14].

A partir deste tipo de testes é possível definir variáveis como o módulo complexo (G^*), pelo quociente entre a tensão de corte ($\sigma_{\text{máx}}$) e a deformação máxima ($\gamma_{\text{máx}}$), Equação (1) [14].

$$G^* = \frac{\sigma_{\text{máx}}}{\gamma_{\text{máx}}} \quad (1)$$

E relacionar esta variável com os módulos de armazenamento/elástico e de perda/viscoso (G' e G''), usando as relações trigonométricas expressas nas Equações (2) a (5) [14].

$$G' = G^* \cdot \cos \delta \quad (2)$$

$$G'' = G^* \cdot \sin \delta \quad (3)$$

$$G^* = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (4)$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (5)$$

Estas relações podem ainda ser expressas, no plano complexo, da seguinte forma:

$$G^* = G' + iG'' \quad (6)$$

Outro parâmetro importante é a viscosidade complexa (η^*) dada pela Equação (7), onde ω define a frequência angular [14].

$$\eta^* = \frac{G^*}{\omega} \quad (7)$$

Determinada a LVER, são realizados ensaios de varrimento de frequência, uma vez que num material viscoelástico os módulos viscoso e elástico dependem do tempo, assim neste ensaio as propriedades viscoelásticas são estudadas variando a frequência aplicada, pois uma frequência elevada corresponde a um tempo baixo, dado que a frequência é aproximadamente igual ao inverso do tempo [14].

Num líquido viscoelástico em que para altas frequências o módulo elástico é mais elevado do que o módulo viscoso, ($\delta > 45^\circ$), verifica-se um comportamento tipo sólido. Pelo contrário, para baixas frequências o módulo viscoso será maior que o módulo elástico, sendo o ângulo de fase menor que 45° e o material passa a comportar-se como um líquido. A frequência para a qual os módulos têm valores iguais ($\delta = 45^\circ$) é chamada de frequência crítica e corresponde ao inverso do tempo de relaxação (τ). Já num sólido viscoelástico, o módulo viscoso é linearmente dependente da frequência, tendo um comportamento inverso ao do líquido viscoelástico. No caso de o material ter um comportamento semelhante a um gel, os módulos são constantes e o ângulo de fase encontra-se entre 0° e 45° . (Figura 4)

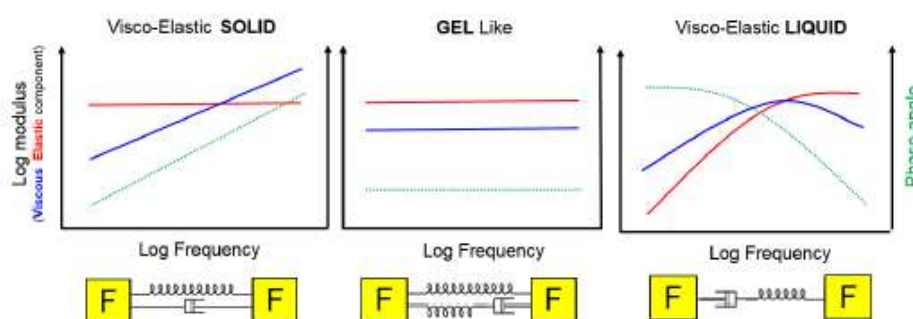


Figura 4 - Exemplo do comportamento dos módulos elástico e viscoso, e ângulo de fase em função da frequência em escala logarítmica, para vários tipos de materiais [14].

Tipicamente num plastisol, o módulo elástico está relacionado com a densidade da rede, sendo que com o aumento da amplitude de deformação a densidade da rede diminui podendo atingir um mínimo e aumentar novamente. Ao aumentar a frequência, o módulo elástico também irá aumentar, sendo este aumento inferior quando estão presentes partículas finas e ultrafinas [15]. Este fenómeno é explicado com a fração de partículas grossas, ou seja, partículas grossas têm maior dificuldade em seguir a deformação imposta e, desta forma contribuem para aumentar a rigidez. A frequências muito altas, uma grande percentagem de partículas fica imobilizada, resultando em módulos muito elevados [5].

A viscosidade complexa, definida pela Equação (7), é geralmente mais baixa que a viscosidade em estado estacionário. A dependência desta com o aumento da frequência e da amplitude é semelhante. Primeiramente diminui atingindo um mínimo (designado como comportamento pseudoplástico) e depois aumenta (designado como comportamento dilatante). Este fenómeno é explicado pelo facto de a taxa de corte ($\dot{\gamma}$) do ensaio dinâmico ser dada pelo produto da frequência (ω) e da amplitude (γ_0) (Equação (8)), tendo, portanto, um comportamento pseudoplástico para baixas taxas de corte e dilatante para altas [15].

$$\dot{\gamma} = \gamma_0 \omega \cos \omega t \quad (8)$$

A pseudoplasticidade é justificada pelo facto de a tensão aplicada induzir a separação de fases. Ao aumentar a frequência, que leva ao aumento da taxa de corte, é induzida a separação em fases, onde, uma das fases será uma camada imobilizada, com partículas empilhadas, onde o empilhamento depende da distribuição do tamanho das partículas, e a outra uma camada fluida com baixa concentração de partículas. Com este aumento a camada compacta continua a ser construída e a viscosidade diminui, uma vez que a camada móvel tem uma reduzida concentração de partículas. A camada imobilizada continua a aumentar com o aumento da frequência ou da taxa de corte e a partir de um certo ponto este aumento pode levar à dilatância, devido ao aumento da viscosidade [15].

Como já foi referido anteriormente um plastisol consiste numa suspensão de finas partículas de PVC num plastificante. Estas partículas são as partículas primárias resultantes da polimerização e aglomeração, que passaram por uma secagem numa unidade de *spray drying* seguida de uma unidade de moagem [16]. O processamento de plastisóis a nível industrial implica o seu aquecimento, podendo chegar aos 180-200 °C. A estas temperaturas o plastisol passa por dois processos conhecidos como gelificação e fusão. A caracterização viscoelástica do plastisol nestes processos é, portanto, de elevada relevância, onde são estudados parâmetros como o módulo elástico, módulo viscoso, viscosidade complexa e o ângulo de fase [4].

No processo de gelificação as partículas de PVC absorvem o plastificante, levando ao seu inchamento. Desta forma o pequeno tamanho das partículas de PVC faz com que a área de contacto entre estas e o plastificante seja elevada favorecendo uma boa absorção. [6] No momento em que todo o plastificante é absorvido, o material torna-se numa massa seca e consistente, não existindo plastificante livre, a este estado é chamado gelificação. A fusão acontece como consequência da continuação do aquecimento, na qual as microcristalites do PVC fundem e as moléculas de polímero já não estão separadas, sendo o plastisol um material homogéneo. Quando arrefecido o material está apto a desenvolver as suas propriedades mecânicas. Estas etapas estão esquematizadas na Figura 5 [16, 17].

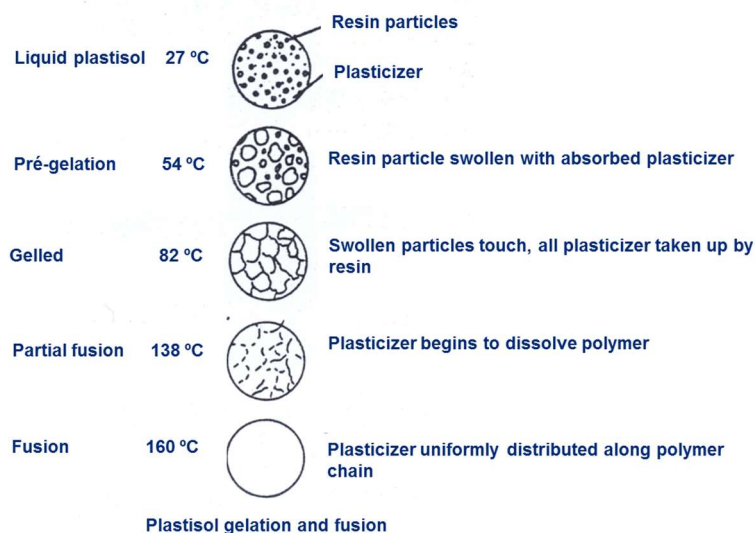


Figura 5 - Ilustração dos processos de gelificação e fusão do PVC [16].

Analisando o comportamento de alguns parâmetros viscoelásticos, como a viscosidade complexa e os módulos viscoso e elástico, verifica-se que inicialmente com o aumento da temperatura estas variáveis diminuem e a sua gama de valores indica que o plastisol continua a ser uma suspensão de PVC, continuando a apresentar a consistência típica de uma pasta. A sua diminuição deve-se à redução da viscosidade do plastisol por ação do aumento da temperatura. Aproximadamente por volta dos 50 °C começa o processo de gelificação (pré-gelificação) e as propriedades viscoelásticas aumentam rapidamente, sendo que este aumento se deve à absorção do plastificante pelas partículas de PVC. Quando este aumento deixa de ser tão significativo ocorre a gelificação. Iniciando o processo de fusão, a viscoelasticidade do polímero diminui, dado que as cristalites do PVC foram fundidas. Pode ser encontrado um gráfico ilustrativo na Figura 6 [16, 17].

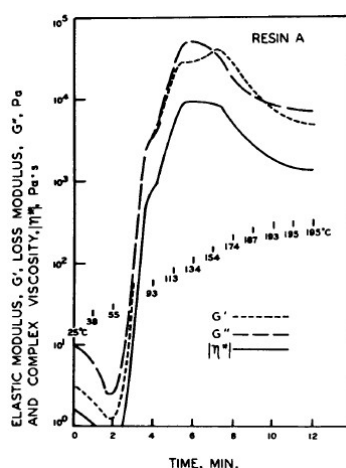


Figura 6 - Viscosidade complexa e módulos elástico e viscoso em função do tempo submetidos a uma rampa de temperatura [16].

A gelificação e fusão de um plastisol são influenciadas pelo plastificante usado, pelo tipo de polímero e pelos aditivos usados. Um plastificante com maior afinidade com o PVC levará a temperaturas de gelificação mais baixas. Por outro lado, polímeros com peso molecular mais elevado gelificam mais lentamente do que polímeros com peso molecular mais baixo [12]. Quanto ao tamanho das partículas e à sua distribuição, estes apenas influenciam a viscosidade e não a velocidade de gelificação. Maior quantidade de partículas finas aumenta a área de contacto com o plastificante o que origina valores mais elevados de viscosidade [17].

Se ocorrer gelificação, mas não fusão, o módulo elástico irá aumentar e manter-se constante num valor elevado, desta forma o material encontra-se gelificado e as cristalites atuam como junções da rede. Numa rede já gelificada o módulo elástico diminui, uma vez que a rede irá ser destruída com a fusão das cristalites. Pode ainda ocorrer um segundo máximo no módulo elástico, que indica que a taxa de gelificação diminui e volta a aumentar, pois uma parte do polímero completa a gelificação mais depressa que outra [16].

2.4 Remoção do ar

Na produção de plastisóis, o ar fica preso na dispersão pela ação do escoamento no processo de mistura e pelo invólucro criado pelo plastificante em volta de cada partícula de polímero. Determinadas aplicações de plastisóis requerem que estes não tenham bolhas de ar, tais como artigos transparentes, filmes claros, entre outros. Se o ar não for removido antes de moldar, as bolhas de ar irão aparecer no produto final afetando a qualidade do acabamento da superfície e propriedades mecânicas [6, 18].

Alguns misturadores podem operar sob vácuo, enquanto que noutras situações é necessário um completar a mistura com uma etapa adicional a remoção do ar. A remoção do ar também pode ocorrer durante a fase de aplicação, no caso de espalhamento de revestimentos e rotomoldagem [1].

A remoção do ar é facilitada pela baixa viscosidade do plastisol, assim como baixas taxas de corte e tensão superficial. O tamanho da partícula também pode interferir, sendo que um maior tamanho de partícula origina plastisóis com melhor capacidade de remoção de ar. Um outro fator que influencia a facilidade de remoção do ar é a receita de polimerização usada. Pode ser efetuada por vários métodos tais como: aplicação de pressão reduzida (vácuo); ação centrífuga; passagem através de um moinho de três rolos e espalhamento da dispersão numa camada fina para que seja mais fácil para as bolhas escaparem [1].

Uma das técnicas mais eficazes é a utilização de vácuo ao mesmo tempo que o plastisol é agitado [6]. À escala laboratorial este processo é efetuado num exsiccador a vácuo com agitação, sendo por vezes necessário reduzir ou retirar o vácuo para eliminar o excesso de espuma formada, e o processo continua até à formação de uma superfície espelhada. Existem diversos

métodos para determinar as características de remoção do ar, sendo na sua maioria de carácter qualitativo e comparativo [1].

2.5 Absorção da água

Plásticos expostos à água podem sofrer vários efeitos, tais como: mudanças de peso e tamanho devido ao inchamento; extração de componente solúveis em água, entre outras. Esta exposição pode ser por imersão em água à temperatura ambiente ou água a ferver, ou apenas a exposição a um ambiente com uma humidade elevada. A quantidade de água absorvida nas mesmas condições pode ser usada para comparar os materiais [7]. Num plastisol estas características são de extrema importância, uma vez que a presença de água pode afetar o acabamento de superfície do produto final. Embora determinados estabilizantes possam ser desenvolvidos para não absorver água, a escolha do polímero pode influenciar a maior ou menor tendência de absorção água pelo plastisol [19]. Correlações entre a água absorvida pelos componentes do plastisol individualmente e a água absorvida pelo plastisol fundido sugerem que a absorção de água pode ser diminuída através da correta seleção de plastificantes, estabilizantes e polímeros [20].

2.6 Espumas

Espumas de PVC são muitas vezes usadas em isolamentos térmicos e acústicos [2]. As principais aplicações de espumas de plastisóis de PVC incluem [8]: o revestimento de paredes, como camada de função de acabamento estético, podendo ser revestida ou imprimida em tela; coro artificial, como camada intermédia para conferir suavidade e uma boa sensação tátil e ainda pavimentos, como espuma de inibição em que é usada para conferir determinado design conferindo o padrão superficial desejado ou como espuma na camada inferior que confere ao pavimento amortecimento e sensação de suavidade, flexibilidade e isolamento sonoro.

Estas espumas podem ser obtidas por agitação mecânica do polímero com emulsionantes, cuidadosamente escolhidos para que a produção de células seja uniforme, através da sustentação do ar no interior do plastisol. Uma vez que este processo utiliza equipamentos mecânicos de elevada complexidade, a produção de espumas pela via química é mais usada. Neste processo o polímero de PVC é misturado com compostos químicos que por efeito da temperatura se decompõem rapidamente e libertam gás durante o processo de fusão, designados por agentes expansores. É desejável que o gás libertado por estes agentes seja inodoro e não tóxico [2].

Um dos agentes expansores mais usados é a Azodicarbonamida (ADCA), que é um composto estável à temperatura ambiente, mas quando aquecido a cerca de 200 °C se decompõe com a libertação de N₂, CO₂, CO e NH₃. Normalmente é utilizado em conjunto com sais de zinco ou de

cálcio, que atuam como estabilizantes térmicos e têm um efeito catalítico sobre a ADCA. Estes são comumente designados por *Kickers* e atuam baixando a temperatura de decomposição do agente expensor para a temperatura normal de gelificação do plastisol [2, 8].

Um bom polímero de PVC para a produção de espumas deve ter baixa viscosidade e alta tolerância a cargas minerais. Sendo desejável que forme espuma rápido e uniformemente, que a estrutura desta seja fina e regular, mas que não exista formação de espuma em excesso. No caso de se tratar de espuma para camadas de design, deve ter boa cor inicial e capacidade de ser colorido. Entre os principais fatores que influenciam a qualidade da espuma destacam-se valor K e os emulsionantes usados. O valor K está relacionado com o comprimento da cadeia polimérica e é proporcional ao peso molecular (baixos valores K implicam um peso molecular inferior) [8, 21].

A velocidade de gelificação e as características reológicas do plastisol são de elevada importância na formação de uma espuma, assim como a velocidade de formação do gás e a transferência de calor. Um plastisol com um ângulo de fase inferior (módulo elástico superior) origina espumas de melhor qualidade (células finas e uniformes) [22].

2.7 Blends de PVC com Poliuretano

Blends são misturas de dois ou mais polímeros e são de elevada importância quer industrial quer académica, uma vez que permitem a modificação de propriedades para fins específicos. As propriedades físicas dependem não só das propriedades dos polímeros em si, mas também da forma como são combinados [23].

O poliuretano em misturas com o PVC combina a sua resistência ao impacto com as propriedades de retardamento do fogo do PVC. Tipicamente estes polímeros são combinados em IPN (*interpenetrating Polimeric network* - rede polimérica interpenetrante), onde os polímeros constituintes são sintetizados e/ou reticulados na presença do outro. Não tendo ligações covalentes entre si, apenas com o próprio polímero, assim as redes ficam presas umas às outras apenas por emaranhados. No caso de IPN's de PVC/PU apenas o PU é reticulado [10, 23].

Estas IPN's têm várias aplicações, tais como vedantes (especialmente para componentes automóveis, devido às suas propriedades superiores). [10] Também incluem juntas expandidas (folhas e espumas de juntas), e ainda em aplicações de revestimento por imersão (luvas, revestimento de fios). O processo pode ser modificando adicionando um agente expensor, levando à expansão da mistura (espuma) antes da reação de polimerização. Resultando numa espuma de propriedades melhoradas [24, 25, 26].

No Anexo A.4 é feita uma explicação mais exaustiva deste tema.

3 Materiais e Métodos

3.1 Preparação dos plastisóis

Os plastisóis são preparados numa *hotte*, recorrendo a um misturador planetário de baixa velocidade. Os vários componentes são pesados diretamente na panela de acordo com a formulação pretendida. Em primeiro lugar deve ser pesado o polímero. Seguido do plastificante, sendo que é vertido no centro do polímero (de modo a que o plastificante não fique nas paredes). Por último, são pesados os estabilizantes de forma análoga ao plastificante. Os polímeros usados são amostras dos 5 polímeros de emulsão produzidos pela CIRES (B1, B2, B3, A1, A2) e é usado um plastificante de utilização geral (DINP - Ftalato de di-isononilo).

O plastisol é misturado durante 15 min. Durante o primeiro minuto de mistura é utilizada a velocidade 1 do misturador. Após esta pré mistura de um minuto, deve-se parar o misturador, e com a ajuda de uma espátula certificar-se que não fica polímero nas paredes, para que a mistura fique homogênea. Nos restantes minutos a mistura deve ser feita na velocidade 2.

Ao fim dos 15 min, a mistura é vertida para um copo de plástico para posteriores ensaios. Os plastisóis são armazenados numa sala climatizada a 23 °C e a 50 % de humidade relativa.

3.2 Análise do comportamento reológico dos plastisóis

A análise do comportamento reológico é realizada no reómetro *Malvern Kinexus* (Figura 7). A geometria usada é prato-prato (40 mm) e os ensaios são realizados a 23 °C.



Figura 7 - Reómetro Malvern Kinexus.

A amostra, preparada de acordo com o procedimento apresentado na Secção 3.1, é colocada no centro do prato inferior e depois de baixar o prato superior deve ser limpo o excesso.

As formulações utilizadas para este estudo estão descritas na Tabela 1, onde as quantidades apresentadas estão em phr (*parts for hundred gramms of resin* - partes por 100 g de resina ou polímero). Foram produzidos três plastisóis distintos com cada polímero (quatro no caso de A1),

variando o teor de plastificante em cada um e mantendo o teor de estabilizante. A mistura deve ser feita em triplicado no caso dos polímeros: B1, B2, B3 e A1, e na proporção de 2,5:1 no caso do polímero A2, para garantir que o volume de plastisol é adequado para que o misturador planetário seja capaz de uniformizar corretamente.

Tabela 1 - Formulações dos plastisóis preparados para a análise comportamento reológico, estudo do efeito da temperatura e determinação da temperatura de gelificação.

Polímeros de E-PVC	B1	B2	B3	A1	A2
PVC	100	100	100	100	100
DINP (phr)	50	50	50	60	90
	60	60	70	70	100
	70	70	80	90	130
				100	
Estabilizante 1 (phr)	2	2	2	2	2
Co-estabilizante (phr)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

3.2.1 Regime rotacional

Para avaliar o comportamento reológico em escoamento são realizados ensaios em regime rotacional, em que é aplicada uma gama de taxas de corte entre $0,01$ e 1000 s^{-1} e um espaçamento entre pratos de $0,1 \text{ mm}$. Estes ensaios são realizados 24 h após a mistura do plastisol (acondicionado nas condições acima referidas). É ainda estudado o efeito da temperatura na reologia e, tendo para tal, sido repetidos os mesmos ensaios às temperaturas de 30 e $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Em paralelo são realizadas leituras para observar o envelhecimento do plastisol, acrescentando-se às leituras diárias, leituras às 3 h, 3 dias e 7 dias após produção do plastisol. Estas leituras são realizadas de acordo com o protocolo de controlo de viscosidades da CIRES (gama de taxas de corte entre $0,1$ e 4000 s^{-1} , a $23 \text{ }^{\circ}\text{C}$). O estudo do envelhecimento é realizado comparando viscosidades obtidas para uma taxa de corte específica para cada polímero. (B1: $0,16 \text{ s}^{-1}$; B2 e B3: $0,5 \text{ s}^{-1}$; A1: 1 s^{-1} ; A2: $2,3 \text{ s}^{-1}$)

3.2.2 Regime oscilatório

Em regime oscilatório é analisado o comportamento viscoelástico da amostra. Nestes ensaios o espaçamento entre pratos utilizado é de 1 mm . No caso de ensaios de varrimento de amplitude é aplicada uma frequência constante de 1 Hz e a amplitude de deformação varia entre $0,01$ e 100% . Já no caso de ensaios de varrimento de frequência é aplicada uma deformação constante, dentro da LVER ($0,1 \%$), e a frequência varia entre 1 e 10 Hz . Estes ensaios são realizados 24 h após a produção do plastisol.

3.3 Determinação da temperatura de gelificação

Na determinação da temperatura de gelificação são produzidos plastisóis conforme descrito anteriormente, com as formulações de acordo com a Tabela 1. Este ensaio é realizado no

reómetro *Malvern Kinexus*, 24 h após a mistura do plastisol, com uma geometria prato-prato (40 mm), um *gap* de 1 mm, a uma frequência constante de 1 Hz e amplitude de deformação também constante (0,1 %), dentro da LVER. A amostra é submetida a uma temperatura constante (20 °C) durante 2 min e posteriormente é submetida a uma rampa de temperaturas de 10 °C/min até que ocorra a gelificação da amostra. O ensaio deve ser interrompido caso o aparelho mostre um aviso de excesso de força, de modo a não danificar o reómetro. Para o estudo da influência da velocidade de aquecimento, são também realizados ensaios com uma rampa de aquecimento de 5 e 20 °C/min com os plastisóis de B2.

3.4 Remoção do ar dos plastisóis

3.4.1 Procedimento de avaliação da facilidade de remoção de ar

A avaliação da facilidade de remoção do ar é efetuada em termos qualitativos. Os plastisóis, foram preparados de acordo com o procedimento apresentado na Secção 3.1 e com as formulações apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Formulações dos plastisóis para avaliação da facilidade de remoção do ar.

Polímeros de E-PVC	B1	B2	B3	A1	A2
PVC	100	100	100	100	100
DINP (phr)	50	50	50	90	90/120
Estabilizante 1 (phr)	2	2	2	2	2
Co-estabilizante (phr)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

A remoção do ar é realizada 3 h após a mistura do plastisol e no extrator de ar *Werner Mathis* (Figura 8). O copo é colocado no suporte dentro do exsiccador que é fechado ao subir a plataforma. A válvula de vácuo é fechada, lentamente de forma ao plastisol não subir no copo, e é registado o tempo para o qual é possível fechar a válvula completamente. O ar terá sido removido na sua totalidade quando o plastisol apresentar uma superfície lisa e espelhada, o tempo para o qual este fenómeno é observado é também registado.



Figura 8 - Extrator de ar Werner Mathis.

3.4.2 Procedimento para produção de filmes compactos

Em determinados estudos, como por exemplo no de absorção de água descrito em 3.5.1 e, os filmes analisados devem ser compactos. Para tal, o ar deve ser removido do plastisol antes da produção do filme.

Para remover o ar de um plastisol, o equipamento é o mesmo referido na secção anterior, extrator de ar *Werner Mathis*. Depois de produzido o plastisol e colocado no equipamento é usada a velocidade de rotação 200 rpm. Deve ser aplicado vácuo à amostra lentamente, fechando a válvula e tendo atenção à subida do plastisol no copo. Quando for possível fechar completamente a válvula, o temporizador é programado com 15 min, devendo-se ter especial atenção ao não aquecimento da pasta. No final do tempo, verifica-se se o ar foi completamente removido da pasta (ou seja, se é observada uma superfície espelhada no plastisol).

3.5 Desenvolvimento de métodos

3.5.1 Absorção de água

Para o estudo da absorção de água são produzidos filmes a partir de plastisóis, que são preparados de acordo com a Secção 3.1, e estes são sujeitos à remoção de ar descrita no ponto 3.4.2. As formulações usadas estão descritas na Tabela 3. São usados 2 estabilizantes: O um Ba/Zn (estabilizante 2) de alta qualidade para aplicações em contacto com água e um Ca/Zn (estabilizante 3) recomendado para aplicações gerais e no exterior, de forma a diminuir a interferência do estabilizante na percentagem de água absorvida pelo polímero.

Tabela 3 - Formulações dos plastisóis preparados para o estudo de absorção de água.

Polímeros de E-PVC	B1	B2	B3	A1	A2
PVC	100	100	100	100	100
DINP (phr)	50/60/70	60	60	100	100
Estabilizante 2 ou 3 (phr)	2	2	2	2	2

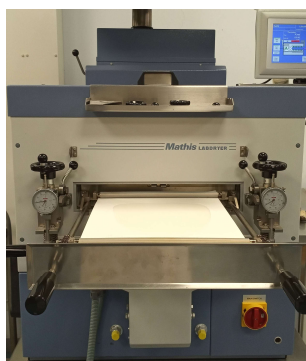


Figura 9 - Estufa Werner Mathis.

O estudo foi feito de acordo com a norma ISO 62:2008-05, filmes compactos de 1 mm de espessura, são produzidos na estufa *Werner Mathis* (Figura 9), sujeitos a 180 °C durante 2 min. São preparados provetes com dimensões de 6 × 6 cm, para avaliação do teor de absorção de

água, que são secos numa estufa a $(50 \pm 2) ^\circ\text{C}$ até obter uma massa constante, antes de dar início ao ensaio ($\pm 0,001 \text{ g}$) [7].

O estudo de absorção de água é efetuado colocando 5 provetes de cada polímero imersos em água desionizada à temperatura ambiente (o recipiente deve conter pelo menos 300 ml de água por provete). Os provetes são pesados 2 e 6 h no primeiro dia após a imersão, e posteriormente diariamente durante 10 dias [7]. A percentagem de água absorvida pelos provetes em cada pesagem é dada pela Equação (9).

$$a_{\text{água } t} = \frac{m_t - m_1}{m_1} \times 100 \quad (9)$$

Onde $a_{\text{água}}$ designa a percentagem de água absorvida em casa dia, m_1 a média das massas dos 5 provetes sujeitos ao ensaio e m_t a média das massas dos 5 provetes em cada pesagem. [7]

3.5.2 Qualidade das espumas

São produzidos plastisóis de acordo com o procedimento descrito na Secção 3.1, seguindo a formulação da Tabela 4, onde o concentrado é uma mistura de ADCA (Azodicarbonamida) com DIDP (Ftalato de di-isodecilo) na proporção de 3:2.

Tabela 4 - Formulações dos plastisóis preparados para a produção de espumas.

	B1	B2	B3	A1	A2
PVC	300	300	300	250	250
DIDP	220	220	220	266,7	266,7
Kicker K/Zn	5	5	5	4,2	3,2
Concentrado	17,5	17,5	17,5	14,6	14,6

A espuma é produzida na estufa Werner Mathis onde é usado como base um papel liso que é pré aquecido durante 30 s à temperatura de ensaio. De seguida é vertido e espalhado o plastisol com a régua (nivelada de modo a que espuma tenha $700 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$). O plastisol é inserido na estufa durante os tempos e temperaturas da Tabela 5, dando-se assim a formação da espuma.

Tabela 5 - Condições de ensaio usadas na produção de espumas.

Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Temperatura (°C)	170				180				190				200				210			
Tempo (min)	1:30 / 2:00 / 2:30 / 3:00																			

A espessura da espuma é avaliada (indicador de expansão) dada pela Equação (10). Onde x_{espuma} é a expansão da espuma em percentagem; ℓ_{espuma} a espessura da espuma e $\ell_{\text{filme compacto}}$ a espessura do filme compacto do polímero correspondente. A qualidade da espuma é avaliada pela sua homogeneidade (uma estrutura fina e regular) e ainda pela cor.

$$x_{\text{espuma}} = \frac{\ell_{\text{espuma}} - \ell_{\text{filme compacto}}}{\ell_{\text{filme compacto}}} \times 100 \quad (10)$$

4 Resultados e Discussão

4.1 Propriedades dos polímeros de emulsão da CIRES

São produzidos cinco polímeros de emulsão diferentes na CIRES, designados de B1, B2, B3, A1 e A2. As suas principais propriedades são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Principais propriedades dos polímeros de emulsão produzidos na CIRES.

Propriedade	Teste			Polímero				
				B1	B2	B3	A1	A2
Valor K	MA.LAB.03		-	68,8	69,5	80,2	67,7	70,0
Matérias voláteis	ISO 1269:2006		%	0,25	0,23	0,26	0,33	0,37
Granulometria	MA.LAB.23	D>63 μm	g/kg	0,04	0,06	0,05	0,04	0,06
pH em solução aquosa	ISO 1264:2007			4,9	5,3	5,5	7,7	7,6
Viscosidade	VISC-1*	24 h	Pa·s	9,4	13,8	18,2	10,9	44,8
	VISC-2**	24 h	Pa·s	13	7,5	7	-	-
Estabilidade térmica	MA.LAB.31		min	20	25	25	20	30
Matérias estranhas	ISO 1265:2007		-	1	0	0	0	0
VCM residual	ISO 24538:2008		ppm	<0,05	0,05	0,05	<0,05	<0,05
Fogging	ISO 6452:2007	filme	mg	3,84	1,45	1,51	1,11	1,81
* Reómetro rotacional a 23 °C, 50 %HR, a uma taxa de corte de 0,16 s ⁻¹ (B1), 0,5 s ⁻¹ (B2, B3), 1,0 s ⁻¹ (A1) e 2,3 s ⁻¹ (A2).								
** Reómetro rotacional a 23 °C, 50 %HR, a uma taxa de corte de 126 s ⁻¹ (B1) e 200 s ⁻¹ (B2, B3).								

Da tabela anterior, com base nos valores de viscosidade (VISC-1), é possível classificar os polímeros em dois tipos: de baixa viscosidade (B1, B2 e B3) e de média e alta viscosidade (A1 e A2). Outro parâmetro importante é o valor K, que é aproximadamente igual a 70 para todos os polímeros com exceção do polímero B3 que tem um valor K de 80. O teor de VCM residual é reduzido para todos os polímeros (<0,005 ppm). O pH dos polímeros em solução aquosa é ácido para os polímeros de baixa viscosidade, enquanto que é básico para A1 e A2. A granulometria, estabilidade térmica e teor de matérias voláteis são próximos para todos os polímeros.

Foi ainda realizada microscopia eletrónica de varrimento (SEM), onde é possível observar que os polímeros de emulsão são constituídos por partículas esféricas de dimensão variada (Figura 10). Nos polímeros de baixa viscosidade podem existir aglomerados com dimensões até 50 μm , e ainda pequenas partículas aglomeradas na superfície das partículas de maior dimensão. No polímero A1 observa-se a presença de partículas de maior dimensão, acompanhadas de partículas de dimensão variada. Por último, no polímero A2 existe um elevado número de partículas finas e um menor número de aglomerados.

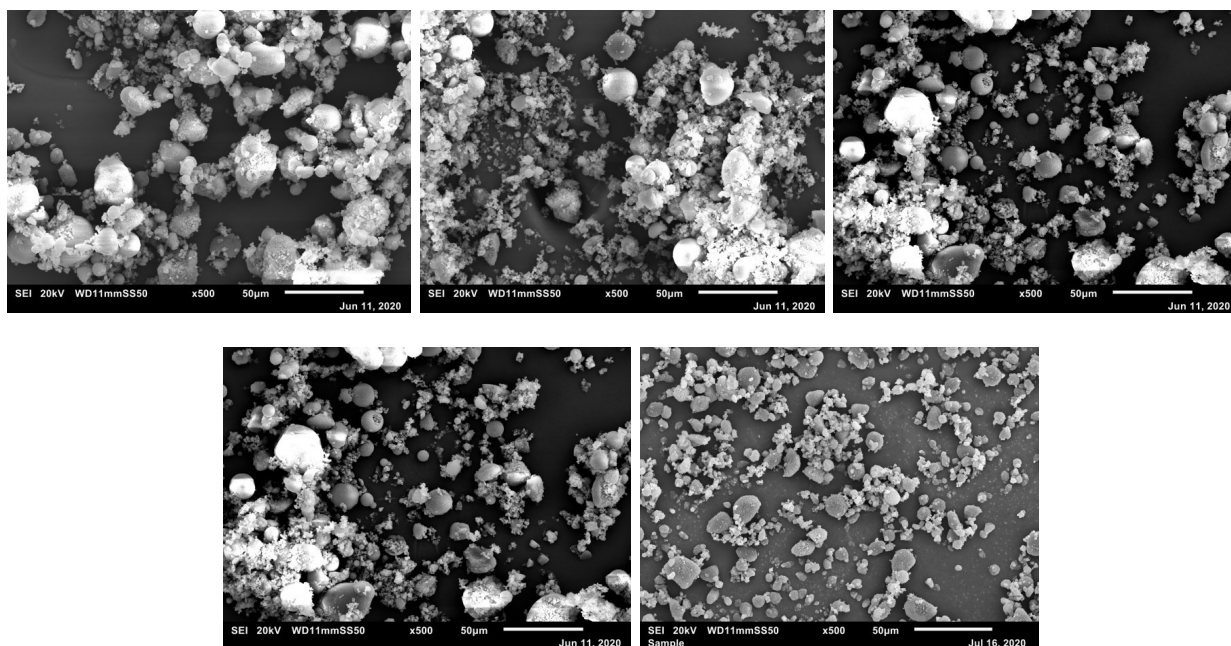


Figura 10 - Imagens de SEM dos polímeros B1, B2, B3 (em cima da esquerda para a direita) e A1 e A2 (em baixo da esquerda para a direita), ampliação de 500 $\times$.

Foi também realizada a distribuição do tamanho de partículas de forma a complementar a análise de SEM. A Figura 11 a) relaciona a distribuição do tamanho de partículas dos polímeros de baixa viscosidade, onde se observa que todos os polímeros apresentam uma distribuição bimodal. É também possível observar as seguintes diferenças de granulometria: B1 apresenta um maior número de partículas finas (de menor dimensão) e B3 um elevado número de partículas de tamanho próximo de 2 μm . Relacionando esta distribuição com a análise SEM, é ainda possível concluir que o segundo pico do B2 abrange também a presença de aglomerados, de maiores dimensões que os presentes em B1 e B3. Nos polímeros de alta viscosidade, Figura 11 b), A1 tem uma distribuição bimodal com a presença de partículas finas, enquanto que A2 tem uma distribuição unimodal também com a presença de partículas finas.

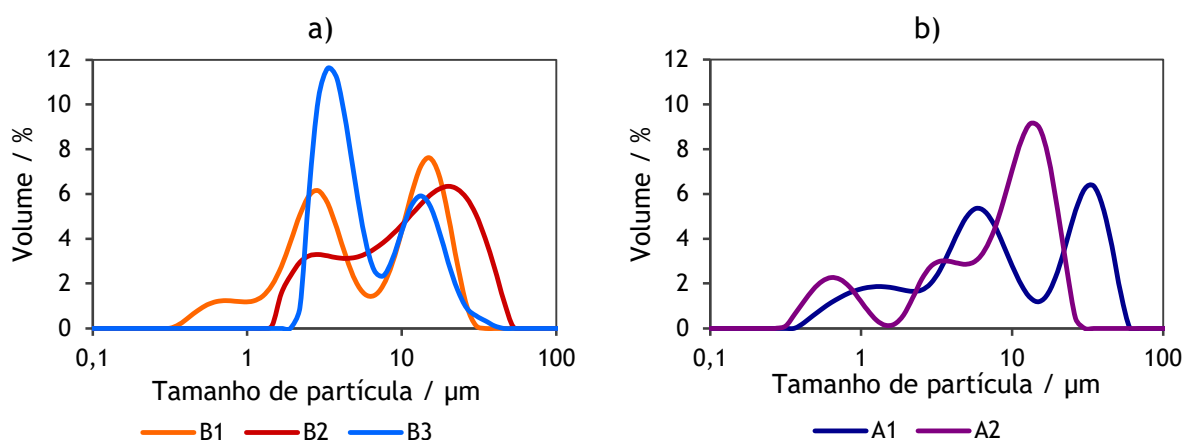


Figura 11 - Distribuição do tamanho de partículas dos polímeros: a) B1, B2 e B3 e b) A1 e A2.

4.2 Comportamento reológico dos plastisóis

4.2.1 Regime Rotacional

A análise do comportamento reológico dos plastisóis foi realizada em regime rotacional e em regime oscilatório, de modo a analisar diferentes propriedades dos plastisóis. Os ensaios em regime rotacional são realizados com a finalidade de analisar o comportamento reológico dos plastisóis em escoamento, enquanto que os ensaios em regime oscilatório são úteis para a análise do comportamento viscoelástico.

Relativamente à análise do escoamento em regime rotacional, na Figura 12 está representada a viscosidade em função da taxa de corte para plastisóis com o mesmo teor de plastificante dos polímeros de baixa viscosidade (B1, B2 e B3). Verifica-se que os plastisóis têm viscosidades iniciais próximas (para todos os teores de plastificante 50, 60 e 70 phr), e que todos exibem comportamento pseudoplástico para baixas taxas de corte. O plastisol do polímero B1 começa a exibir comportamento dilatante para taxas de corte mais elevadas, ao contrário dos plastisóis dos polímeros B2 e B3 que continuam a exibir um comportamento pseudoplástico para estas taxas. Não se verifica um patamar na viscosidade quando a taxa de corte tende para zero, ou seja, os plastisóis de polímeros de baixa viscosidade apresentam uma tensão de cedência.

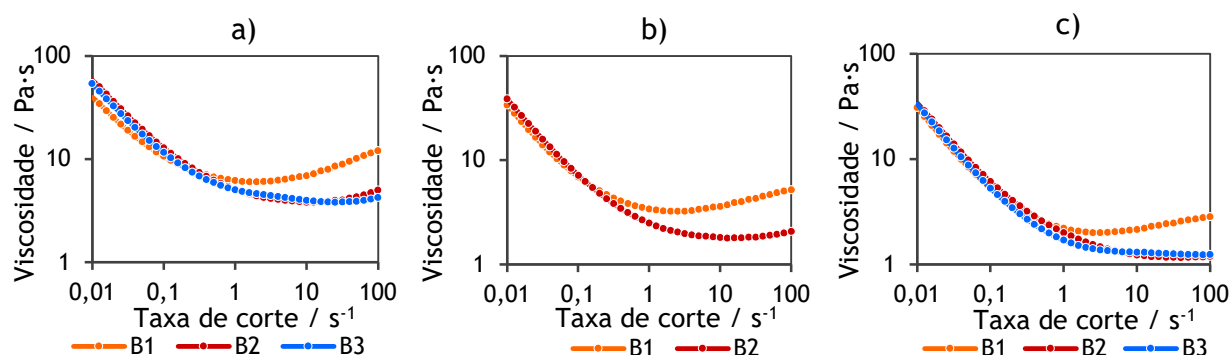


Figura 12 - Viscosidade em função da taxa de corte para os plastisóis dos polímeros B1, B2 e B3. a) 50 phr; b) 60 phr; c) 70 phr de plastificante.

O comportamento pseudoplástico dos plastisóis deve-se à orientação e organização das partículas com o aumento da taxa de corte, que por sua vez diminui as forças de atrito entre as partículas e diminuindo assim a viscosidade. Já o comportamento dilatante resulta desta mesma orientação das partículas que leva à absorção de plastificante para o interior das partículas, aumentando a seu tamanho e consequentemente as forças de atrito entre elas, refletindo-se no aumento da viscosidade. Também a destruição de aglomerados contribui para este aumento de viscosidade, pelo aumento da área de contacto com o plastificante e aumento de interações entre partículas.

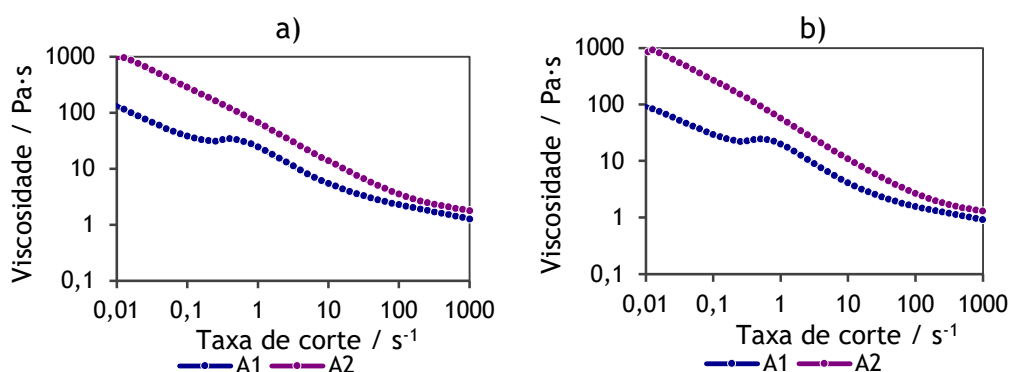


Figura 13 - Viscosidade em função da taxa de corte para os plastisóis dos polímeros A1 e A2
a) 90 phr e b) 100 phr de plastificante.

Quanto às diferenças entre os valores de viscosidade inicial dos vários polímeros, observa-se que os polímeros B1, B2 e B3 originam plastisóis de viscosidade mais baixa que pode ser associada ao maior tamanho de partículas verificado na secção anterior. Os polímeros de alta viscosidade originam plastisóis de viscosidade superior devido à existência de partículas de dimensão inferior. Os plastisóis de A2 têm uma viscosidade mais elevada, uma vez que é o polímero com maior quantidade de partículas finas, aumentando a área de contacto entre as partículas e o plastificante e aumentando a viscosidade. No entanto, a viscosidade não pode apenas ser correlacionada com a granulometria do pó, uma vez que está relacionada com a interação com o plastificante.

De modo a estudar a influência do teor de plastificante, foram analisados três plastisóis de cada polímero (quatro no caso de A1) com diferentes teores de plastificante. Na Figura 14 e na Figura 15 está representada a viscosidade dos plastisóis dos 5 polímeros em função da taxa de corte para vários teores de plastificante. É possível concluir que em todos os polímeros a adição de plastificante leva à diminuição da viscosidade do plastisol, sendo que este mantém o comportamento reológico pseudoplástico e/ou dilatante. No caso do polímero A1, a forma da curva reológica é alterada com a adição de plastificante, Figura 15 a). Para 60 e 70 phr o plastisol tem um comportamento apenas pseudoplástico e de forma análoga aos restantes polímeros a viscosidade diminui para 70 phr. Já para 90 e 100 phr a forma da curva é diferente, o plastisol apresenta um comportamento pseudoplástico em toda a gama de taxas de corte, exceto no intervalo entre 0,2 e 0,5 s^{-1} onde se verifica um ligeiro comportamento dilatante, continuando a verificar-se que com o aumento do teor de plastificante (de 90 para 100 phr) a viscosidade diminui. Esta diferença de comportamento reológico entre os diferentes teores de plastificante para A1, leva a que o aumento do teor de plastificante de 70 para 90 phr não tenha um efeito tão efetivo na diminuição de viscosidade para baixas taxas de corte.

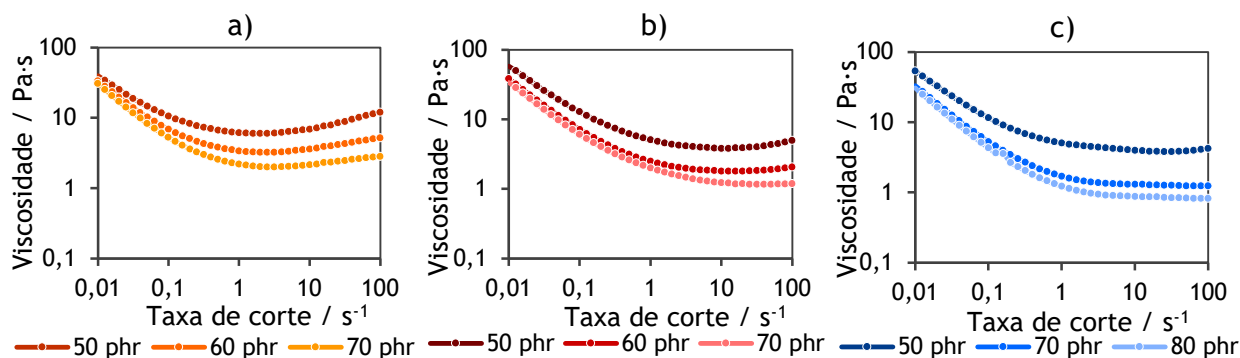


Figura 14 - Viscosidade em função da taxa de corte para os plastisóis dos polímeros: a) B1 com 50, 60 e 70 phr; b) B2 com 50, 60 e 70 phr e c) B3 com 50, 70 e 80 phr de plastificante.

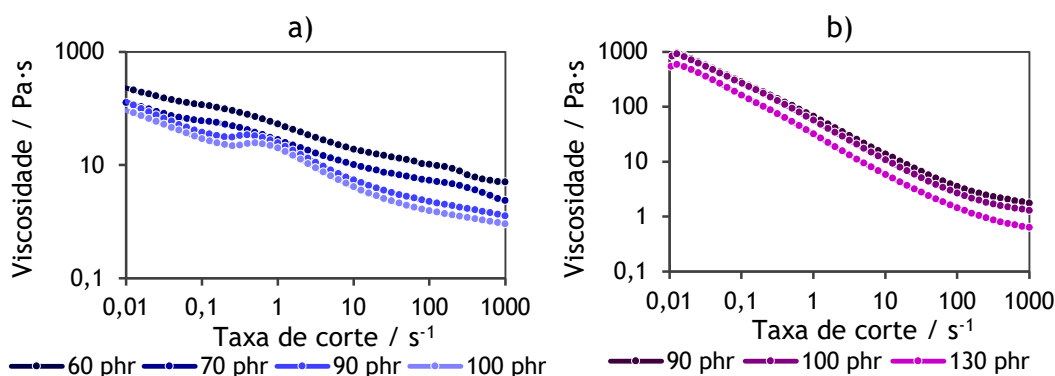


Figura 15 - Viscosidade em função da taxa de corte para plastisóis dos polímeros: a) A1 com 60, 70, 90 e 100 phr e b) A2 com 90, 100 e 130 phr de plastificante.

Também foi estudada a influência da temperatura na reologia de um plastisol, analisando, para tal, os mesmos plastisóis do ensaio anterior a três temperaturas diferentes (23, 30 e 40 °C).

Nos polímeros de baixa viscosidade B1, B2 e B3 (Figura 16 a Figura 18), verifica-se que o aumento da temperatura leva à diminuição da viscosidade e a um aumento de pseudoplasticidade. O aumento da temperatura leva à diminuição da viscosidade do plastificante, diminuindo a viscosidade do plastisol. No caso de B1 também se observa uma diminuição da dilatância.

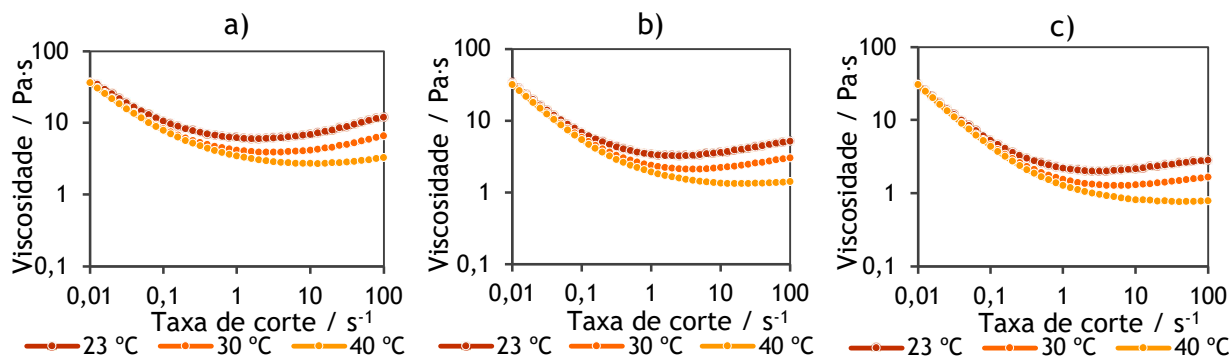


Figura 16 - Viscosidade em função da taxa de corte para o plastisol B1 a 23, 30 e 40 °C para: a) 50 phr; b) 60 phr e c) 70 phr de plastificante.

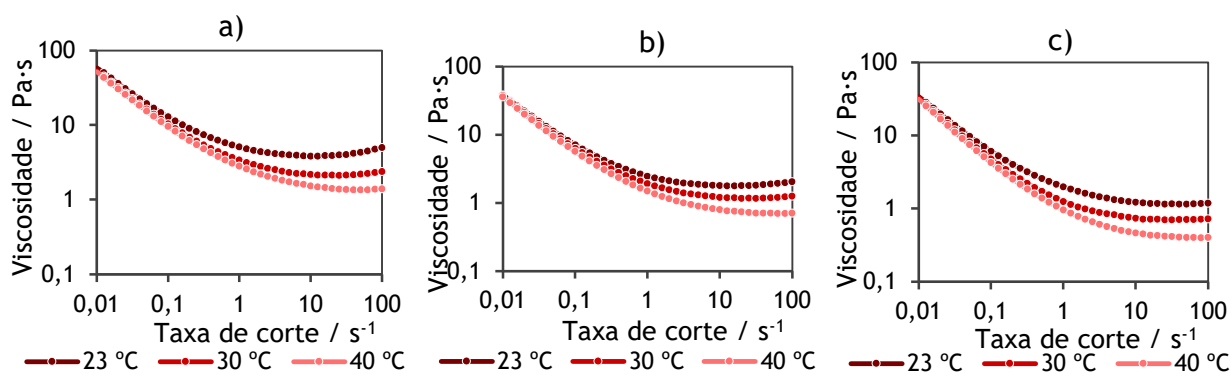


Figura 17 - Viscosidade em função da taxa de corte para o plastisol B2 a 23, 30 e 40 °C para: a) 50 phr; b) 60 phr e c) 70 phr de plastificante.

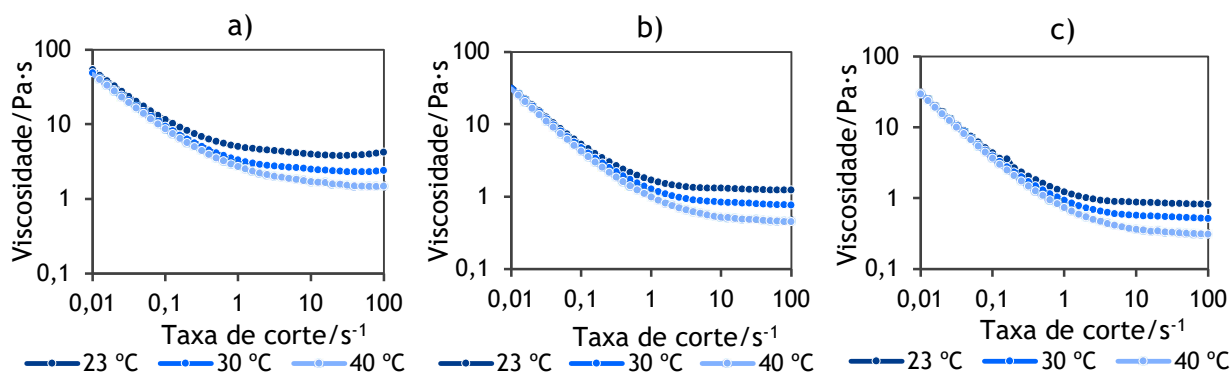


Figura 18 - Viscosidade em função da taxa de corte para o plastisol B3 a 23, 30 e 40 °C para: a) 50 phr; b) 70 phr e c) 80 phr de plastificante.

Analisando os resultados dos plastisóis dos polímeros de alta viscosidade, verifica-se que o A1 não apresenta um comportamento linear com o aumento da temperatura (Figura 19), para baixas taxas de corte a viscosidade não diminui (para teores mais elevados de plastificante verifica-se um aumento), enquanto que para taxas de corte mais elevadas se verifica um comportamento semelhante ao do caso anterior, uma diminuição da viscosidade devido à diminuição da viscosidade do plastificante.

Na Figura 20, observa-se o efeito da temperatura nos plastisóis do polímero A2, sendo semelhante ao observado para os polímeros de baixa viscosidade, verificando-se que o aumento da temperatura leva a uma diminuição da viscosidade do plastificante e consequentemente do plastisol. Não se verifica, no entanto, um aumento significativo da pseudoplasticidade.

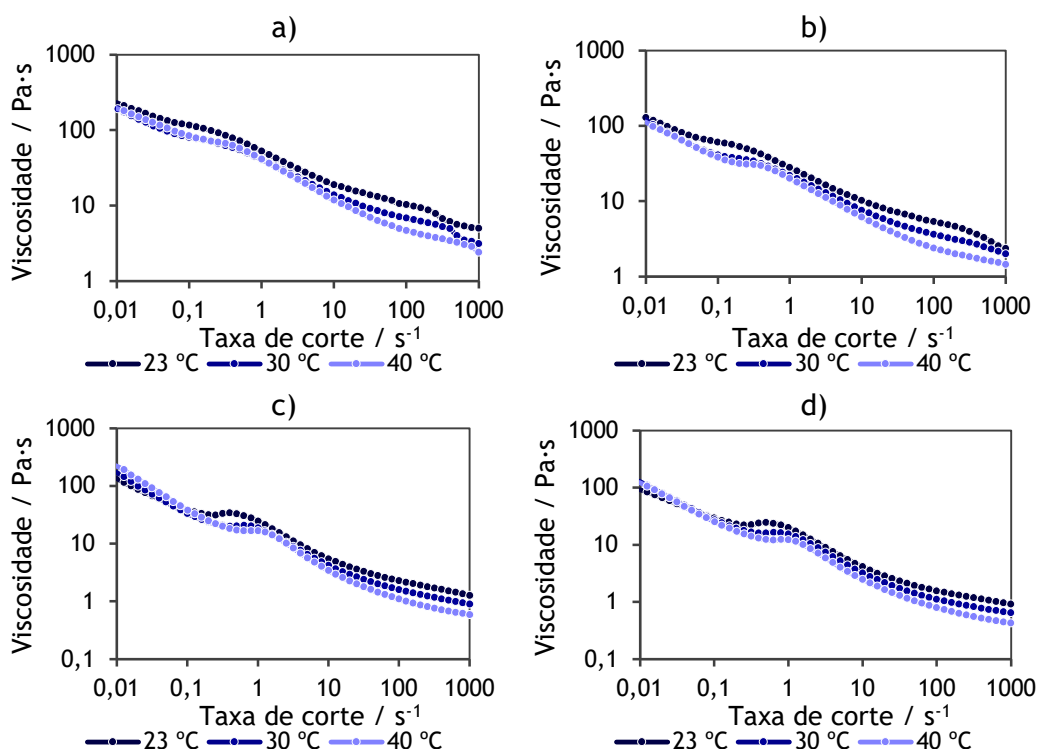


Figura 19 - Viscosidade em função da taxa de corte para o plastisol A1 a 23, 30 e 40 °C para: a) 60 phr; b) 70 phr; c) 90 phr e d) 100 phr de plastificante.

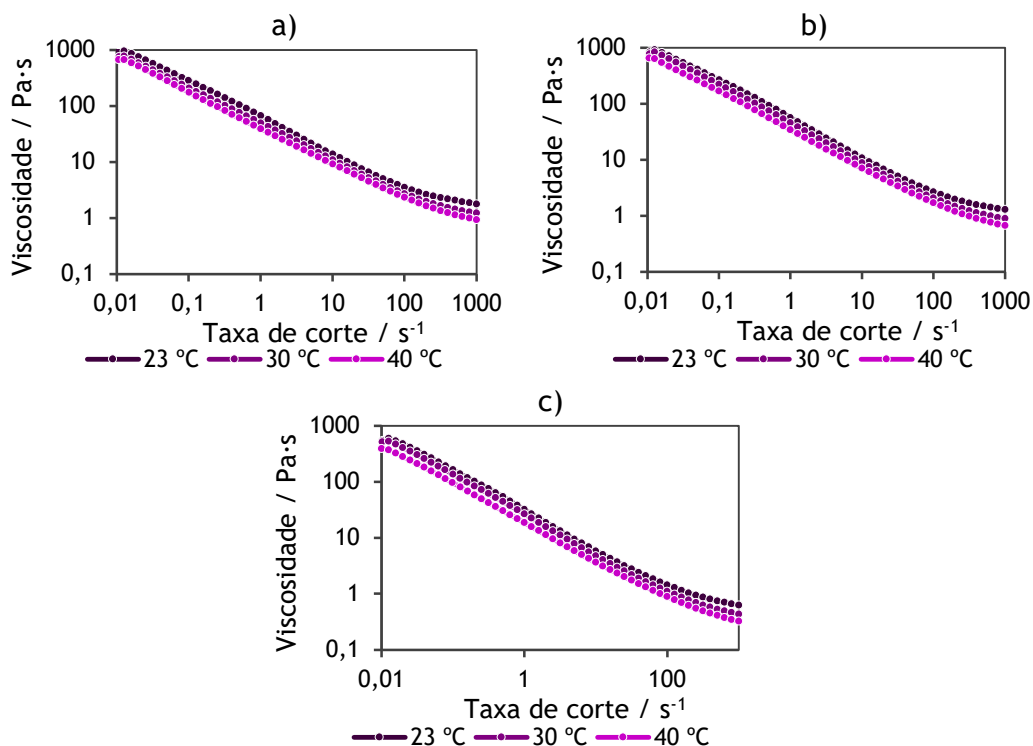


Figura 20 - Viscosidade em função da taxa de corte para o plastisol A2 a 23, 30 e 40 °C para: a) 90 phr; b) 100 phr e c) 130 phr de plastificante.

Procedeu-se à análise comparativa do envelhecimento dos plastisóis, na Figura 21 está representada a viscosidade dos três polímeros de baixa viscosidade em função do tempo. Pode observar-se que o envelhecimento dos plastisóis dos polímeros B2 e B3 é semelhante, tanto no

aumento como nos valores de viscosidade. Os plastisóis do polímero B1 apresentaram viscosidades superiores ao longo do tempo e aumento de viscosidade foi ligeiramente superior.

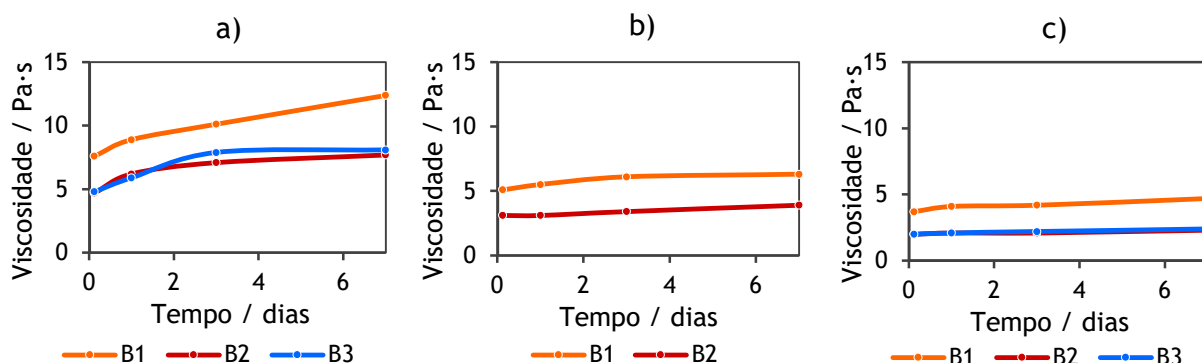


Figura 21 - Viscosidade em função do tempo de envelhecimento dos plastisóis dos polímeros B1, B2 e B3 para: a) 50 phr; b) 60 phr e 70 phr de plastificante.

Comparando agora envelhecimento dos plastisóis de polímeros de alta viscosidade, Figura 22, verifica-se que para o mesmo teor de plastificante (90 e 100 phr) tanto o envelhecimento como a viscosidade são maiores para o plastisol do polímero A2. Verifica-se que o envelhecimento é muito superior para os plastisóis dos polímeros de alta viscosidade

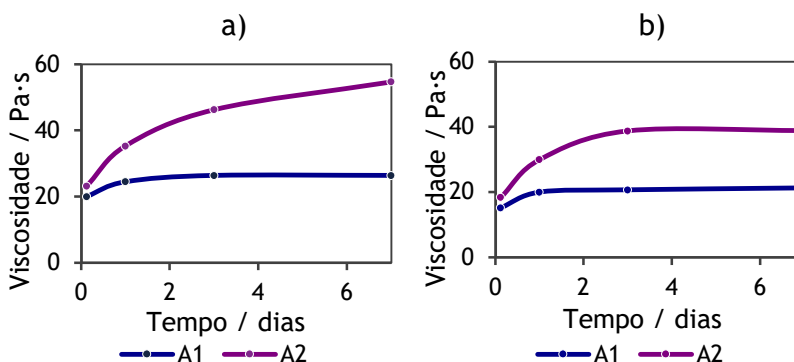


Figura 22 - Viscosidade em função do tempo de envelhecimento dos plastisóis dos polímeros A1 e A2 para: a) 90 phr e b) 100 phr de plastificante.

Durante o envelhecimento há destruição de aglomerados e o plastificante é absorvido pelas partículas, levando ao aumento da viscosidade do plastisol. A destruição de aglomerados aumenta a área de contacto entre as partículas e o plastificante. Com a entrada de plastificante nas partículas de PVC, estas incham, aumentando as interações entre si, contribuindo para o aumento da viscosidade ao longo do tempo. Conclui-se que os plastisóis de B1 têm um envelhecimento ligeiramente superior a B2 e B3 devido à maior quantidade de partículas finas, que origina uma maior área superficial aumentando a absorção de plastificante, e consequentemente aumentando a viscosidade. Comparando os 5 polímeros, A2 origina plastisóis com maior envelhecimento para o qual contribui o seu tamanho de partícula mais reduzido.

A quantidade de plastificante também influencia o envelhecimento. Na Figura 23 e na Figura 24 está representada a viscosidade em função do tempo após a mistura para plastisóis de polímeros de baixa e alta viscosidade, respetivamente.

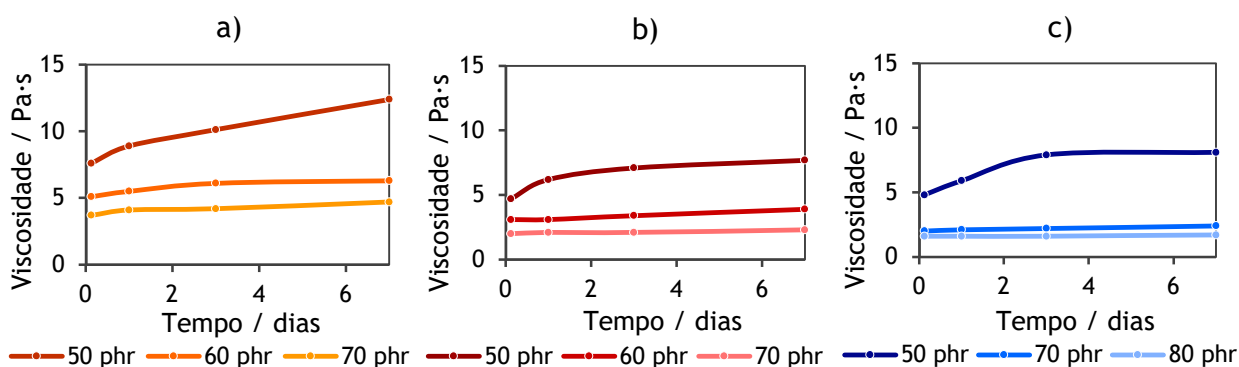


Figura 23 - Viscosidade em função do tempo de envelhecimento dos plastisóis dos polímeros

a) B1 com 50, 60 e 70 phr; b) B2 com 50, 60 e 70 phr e c) B2 com 50, 70 e 80 phr de plastificante

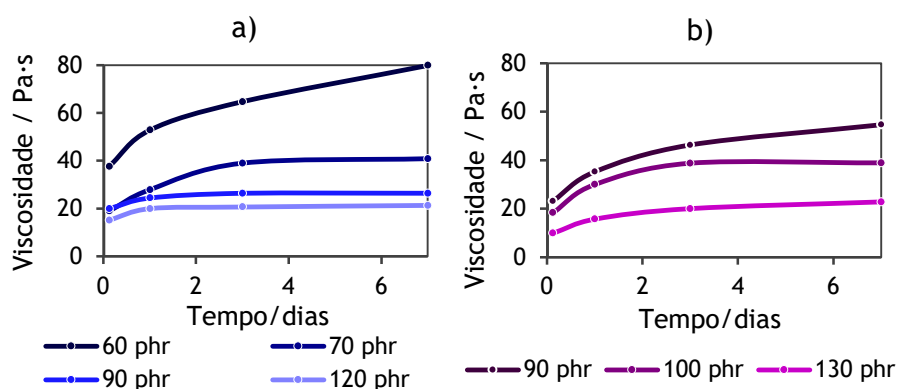


Figura 24 - Viscosidade em função do tempo de envelhecimento dos plastisóis dos polímeros

a) A1 com 60, 70, 90 e 100 phr e b) A2 com 90, 100 e 130 phr de plastificante.

Conclui-se que o aumento do teor de plastificante diminui o envelhecimento para todos os polímeros. Verifica-se ainda que para teores mais elevados de plastificante, a viscosidade do plastisol é aproximadamente constante. Como já foi referido anteriormente, durante o processo de envelhecimento uma parte do plastificante é absorvido pelas partículas, enquanto que o restante continua livre. Ao aumentar o teor de plastificante, a quantidade de plastificante livre irá aumentar, reduzindo as interações entre as partículas apesar de estas aumentarem de tamanho (inchamento das partículas devido à absorção de plastificante), mantendo assim a viscosidade constante para tempos de envelhecimento elevados. Para baixos teores de plastificante não se verifica uma estabilidade da viscosidade com o tempo, uma vez que a quantidade de plastificante livre é menor.

4.2.2 Regime Oscilatório

As propriedades viscoelásticas dos plastisóis são estudadas com base em ensaios em regime oscilatório. Os ensaios realizados foram de varrimento de amplitude de deformação (frequência constante) e de varrimento de frequência (amplitude constante).

Da Figura 25 à Figura 27 pode-se observar o comportamento do ângulo de fase e módulos elástico e viscoso em função da amplitude de deformação para os três polímeros de baixa viscosidade para diferentes teores de plastificante. Verifica-se que os plastisóis dos polímeros de baixa viscosidade têm um comportamento semelhante, onde o módulo viscoso é superior ao módulo elástico, ou seja, estes plastisóis têm uma baixa capacidade de voltar à forma inicial após a aplicação de uma deformação. Para baixas deformações os módulos elástico e viscoso são constantes (e consequentemente também o ângulo de fase), sendo esta zona designada por zona viscoelástica linear. Para deformações mais elevadas o módulo viscoso diminui ligeiramente, aumentando significativamente de seguida. O módulo elástico não acompanha este aumento, traduzindo-se num aumento do ângulo de fase que reflete a aproximação do comportamento do plastisol a um líquido ideal, cujo ângulo de fase é de 90° , revelando uma menor capacidade de o material recuperar a forma inicial para deformações de maior amplitude. Este aumento é mais notório para plastisóis com menores teores de plastificante (B1, B2 e B3 com 50 phr de plastificante).

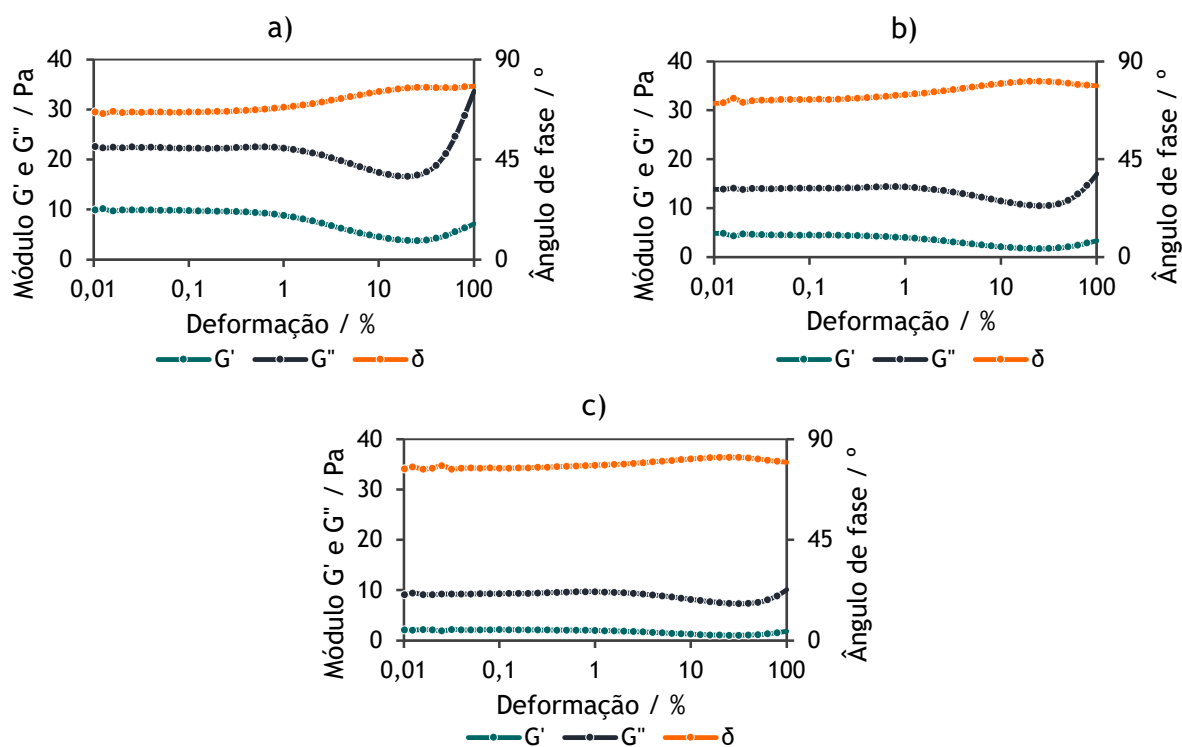


Figura 25 - Ângulo de fase, módulos elástico e viscoso em função da amplitude de deformação de plastisóis de B1 com a) 50 phr; b) 60 phr e c) 70 phr de plastificante.

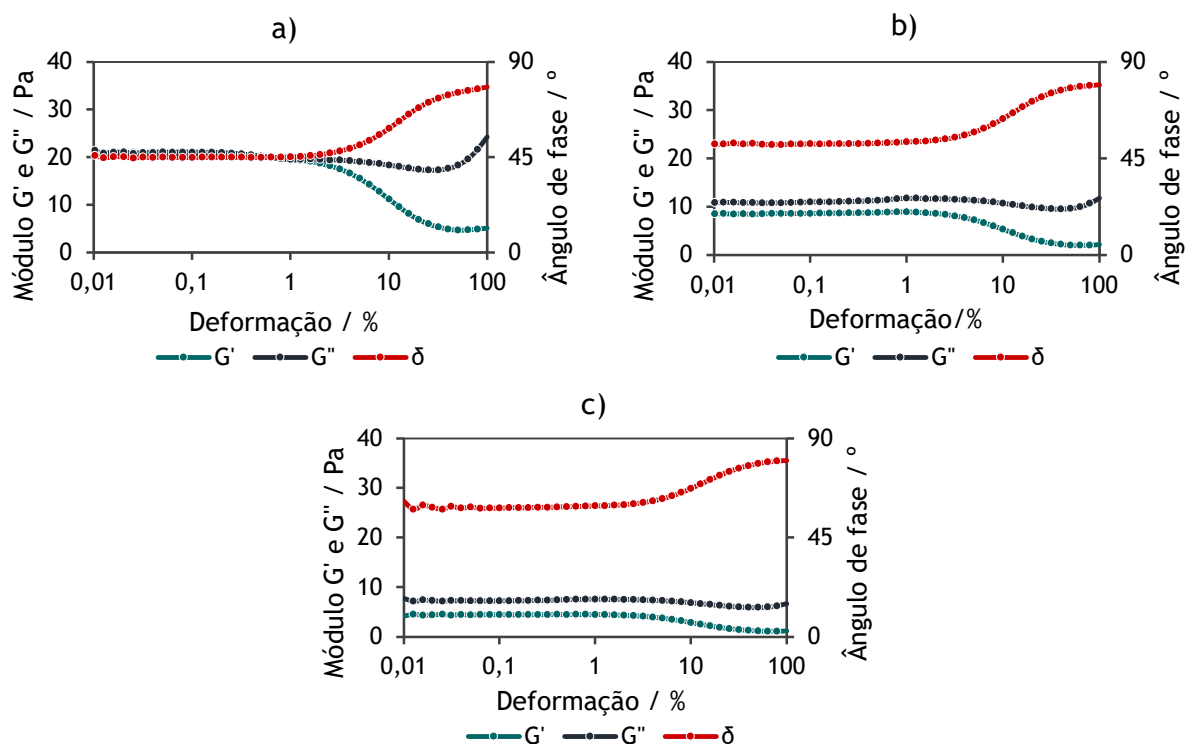


Figura 26 - Ângulo de fase, módulos elástico e viscoso em função da amplitude de deformação de plastisóis de B2 com a) 50 phr; b) 60 phr e c) 70 phr de plastificante.

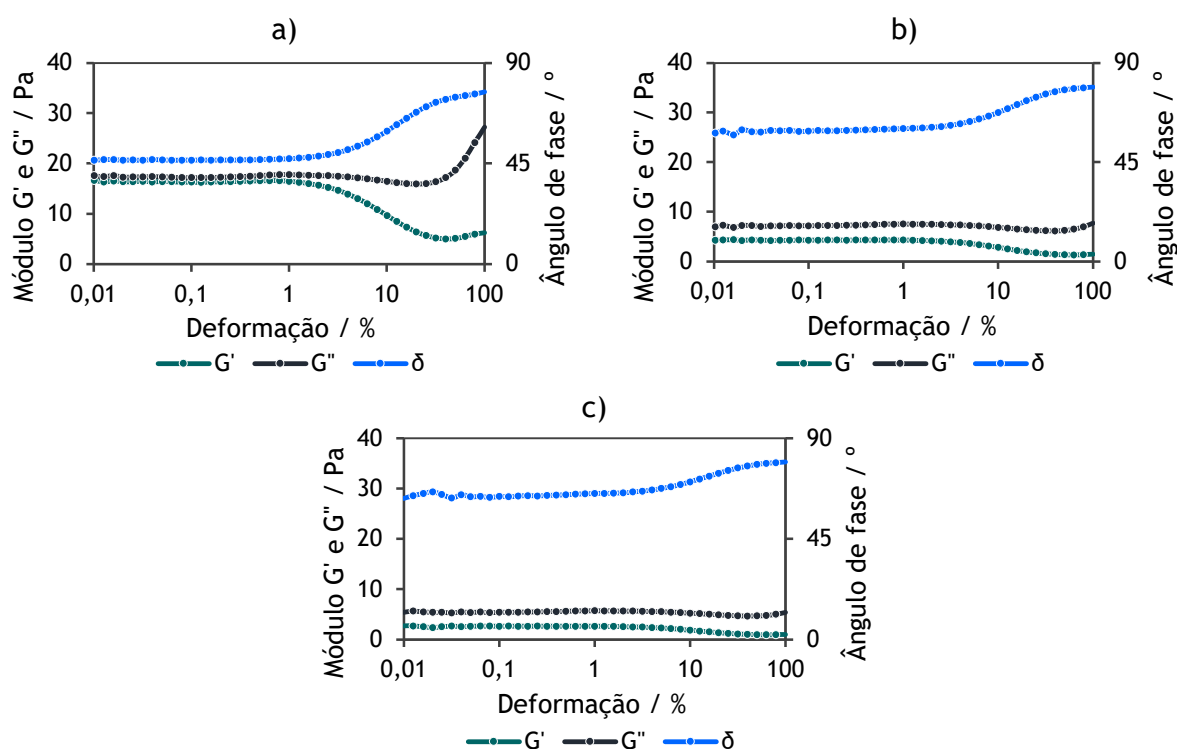


Figura 27 - Ângulo de fase, módulos elástico e viscoso em função da amplitude de deformação de plastisóis de B3 com a) 50 phr; b) 70 phr e c) 80 phr de plastificante.

Quanto à influência do teor de plastificante, este é semelhante para os três polímeros. Com o aumento do teor de plastificante o ângulo de fase para baixas amplitudes de deformação

aumenta (ambos os módulos diminuem, mas em proporções diferentes), ou seja, o aumento do teor de plastificante leva a uma aproximação do comportamento de um líquido ideal. Para deformações de amplitude elevada o valor do ângulo de fase é semelhante.

Analizando o comportamento dos polímeros de alta viscosidade quando sujeitos ao mesmo ensaio, Figura 28 e Figura 29, verifica-se que têm um comportamento semelhante: o módulo elástico é superior ao viscoso. Assim, estes plastisóis têm uma elevada capacidade de recuperar a forma após serem sujeitas a uma deformação, ao contrário dos plastisóis de polímeros de baixa viscosidade. Os plastisóis apresentam igualmente uma zona de comportamento viscoelástico linear, em que o ângulo de fase é constante (assim como os módulos elástico e viscoso).

Nos plastisóis do polímero A1 verificam-se dois comportamentos distintos com o aumento do teor de plastificante. Ao aumentar o teor de plastificante de 60 para 70 phr (Figura 28 a) e b)), o ângulo de fase aumenta ligeiramente. Os módulos elástico e viscoso diminuem em proporções diferentes e o material aproxima-se mais de um líquido ideal (90°) do que um sólido ideal (0°). Quando se aumenta o teor de plastificante para 90 phr, Figura 28 c), o ângulo de fase diminui, uma vez que o módulo elástico aumenta significativamente, sendo assim mais próximo de um sólido ideal do que o teor de plastificante anterior. Para 100 phr de plastificante, Figura 28 d), volta a verificar-se a tendência verificada anteriormente, o ângulo de fase aumenta aproximando o comportamento do plastisol do comportamento de um líquido ideal. Para os dois teores de plastificante mais baixos, o aumento da amplitude de deformação provoca uma diminuição do módulo elástico e do módulo viscoso, e desta forma, o ângulo de fase diminui. Já para os 2 teores de plastificante mais elevados, ambos os módulos diminuem em proporções diferentes e o ângulo de fase também aumenta. Desta forma para elevadas amplitudes de deformação os ângulos de fase têm um valor próximo.

Nos plastisóis do polímero A2 (Figura 29) o aumento da amplitude de deformação leva a uma diminuição do módulo elástico e a um aumento do módulo viscoso, aumentando o ângulo de fase, aproximando o comportamento do plastisol do comportamento de um líquido ideal. O aumento do teor de plastificante leva a uma diminuição dos módulos e a um ligeiro aumento do ângulo de fase, como já tinha sido verificado para os plastisóis de baixa viscosidade.

A viscosidade complexa dos plastisóis é analisada no Apêndice A.1. Conclui-se que o aumento do teor de plastificante diminui a viscosidade para plastisóis de todos os polímeros, exceto para os plastisóis de A1. Os plastisóis de polímeros de baixa viscosidade apresentam um comportamento pseudoplástico e dilatante, enquanto que os plastisóis de polímeros de alta viscosidade apenas apresentam um comportamento pseudoplástico.

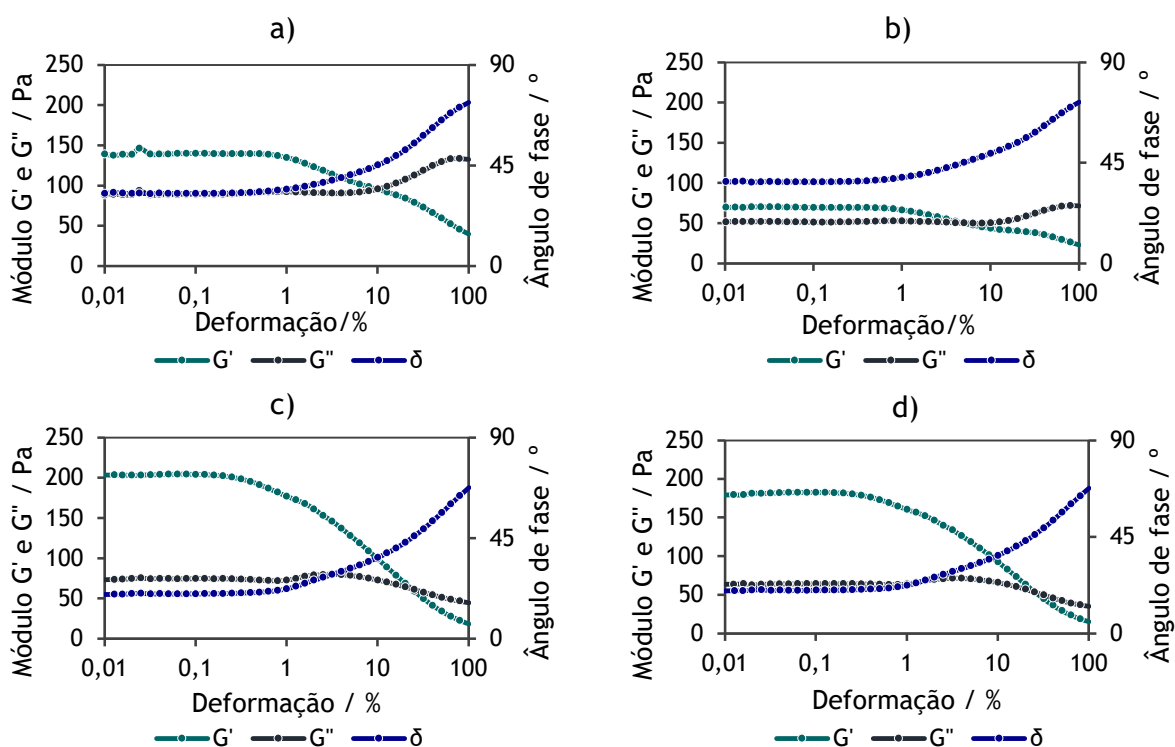


Figura 28 - Ângulo de fase, módulos elástico e viscoso em função da amplitude de deformação de plastisóis de A1 com a) 60 phr; b) 70 phr; c) 90 phr e d) 100 phr de plastificante.

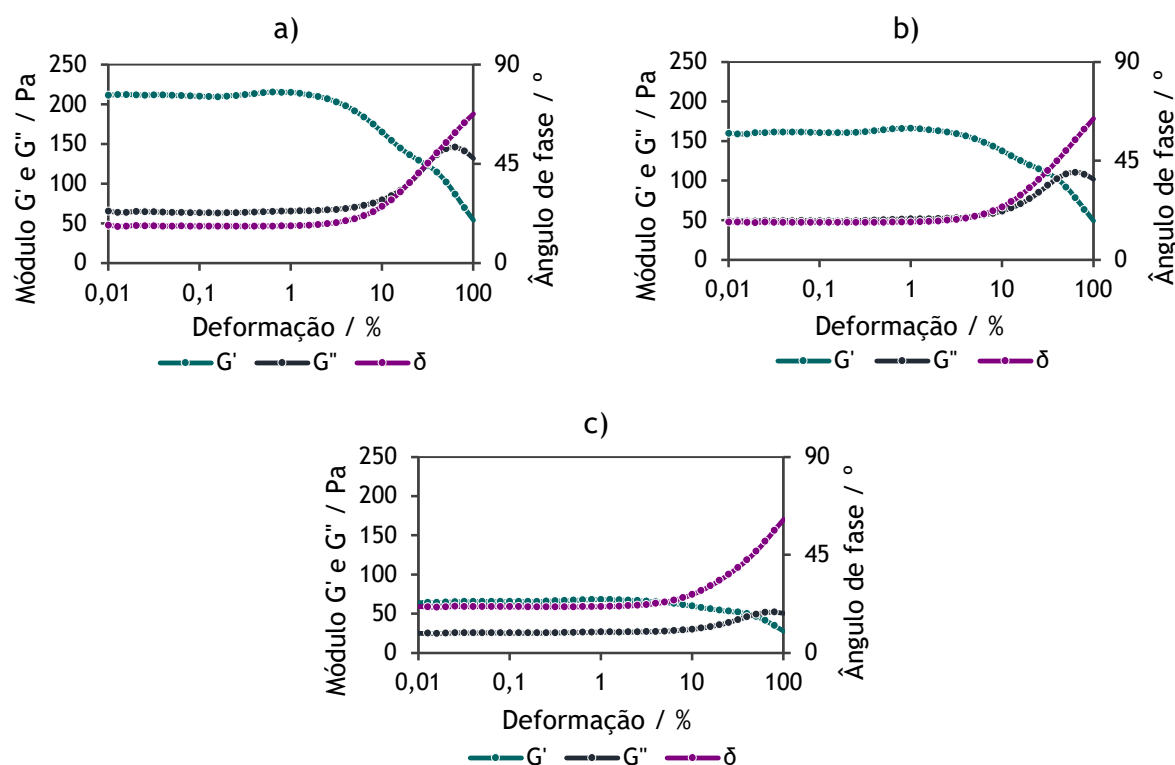


Figura 29 - Ângulo de fase, módulos elástico e viscoso em função da amplitude de deformação de plastisóis de A2 com a) 90 phr; b) 100 phr e c) 130 phr de plastificante.

Nos ensaios acima analisados verificou-se que a amplitude de deformação de 0,1 % estava dentro da zona viscoelástica linear para todos os plastisóis em estudo, por esse motivo foi a amplitude usada nos ensaios de varrimento de frequência. Nestes ensaios verifica-se que alguns plastisóis têm uma frequência crítica, mudando o seu comportamento.

Da Figura 30 à Figura 32 pode-se observar o comportamento dos módulos e do ângulo de fase em função da frequência para três teores de plastificante distintos de plastisóis de B1, B2 e B3.

Na Figura 30, observa-se que à semelhança do que se verificou nos ensaios de varrimento de amplitude para os plastisóis deste polímero, o módulo viscoso é sempre superior ao módulo elástico, ou seja, estes plastisóis têm uma baixa capacidade de recuperar a forma também nesta amplitude de frequências (0,1 a 10 Hz), não exibindo pontos de frequência crítica.

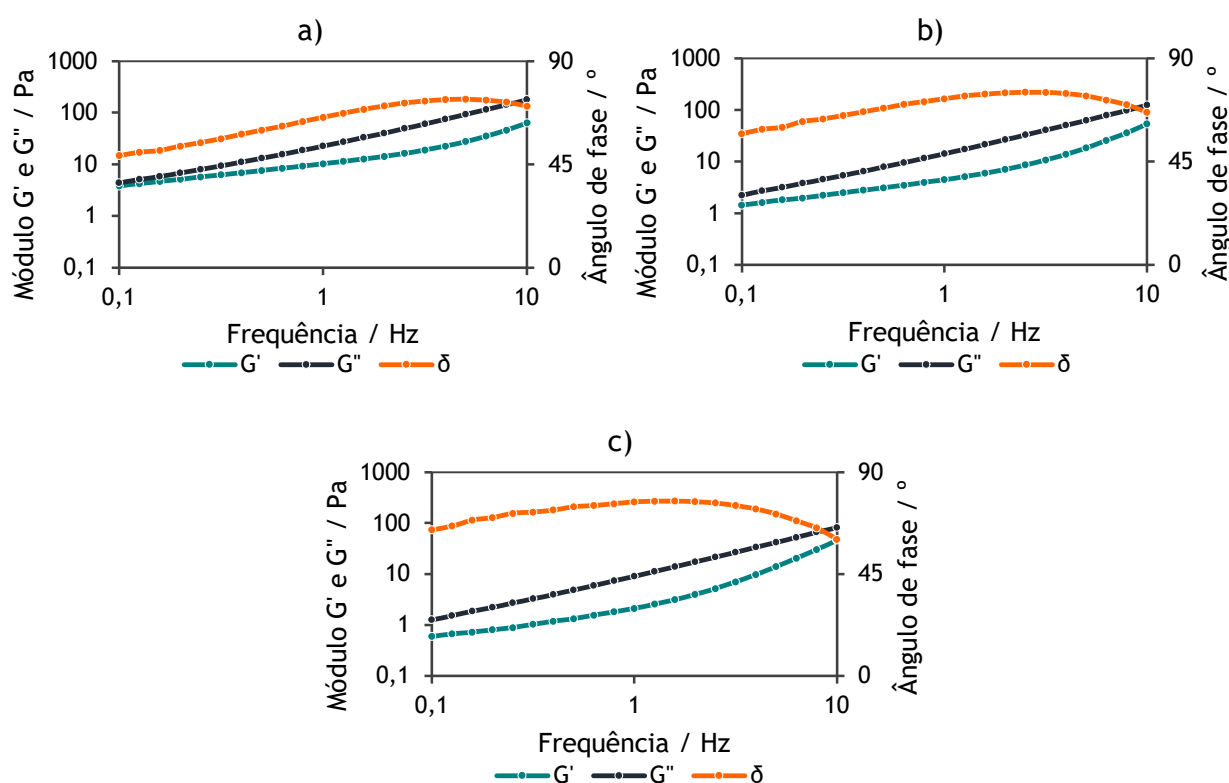


Figura 30 - Ângulo de fase, módulos elástico e viscoso em função da frequência de plastisóis de B1 com a) 50 phr; b) 60 phr e c) 70 phr de plastificante.

Na Figura 31 e na Figura 32 verifica-se que os plastisóis dos polímeros B2 e B3 têm um comportamento diferente de B1 uma vez que apresentam pontos de frequência crítica para alguns teores de plastificante.

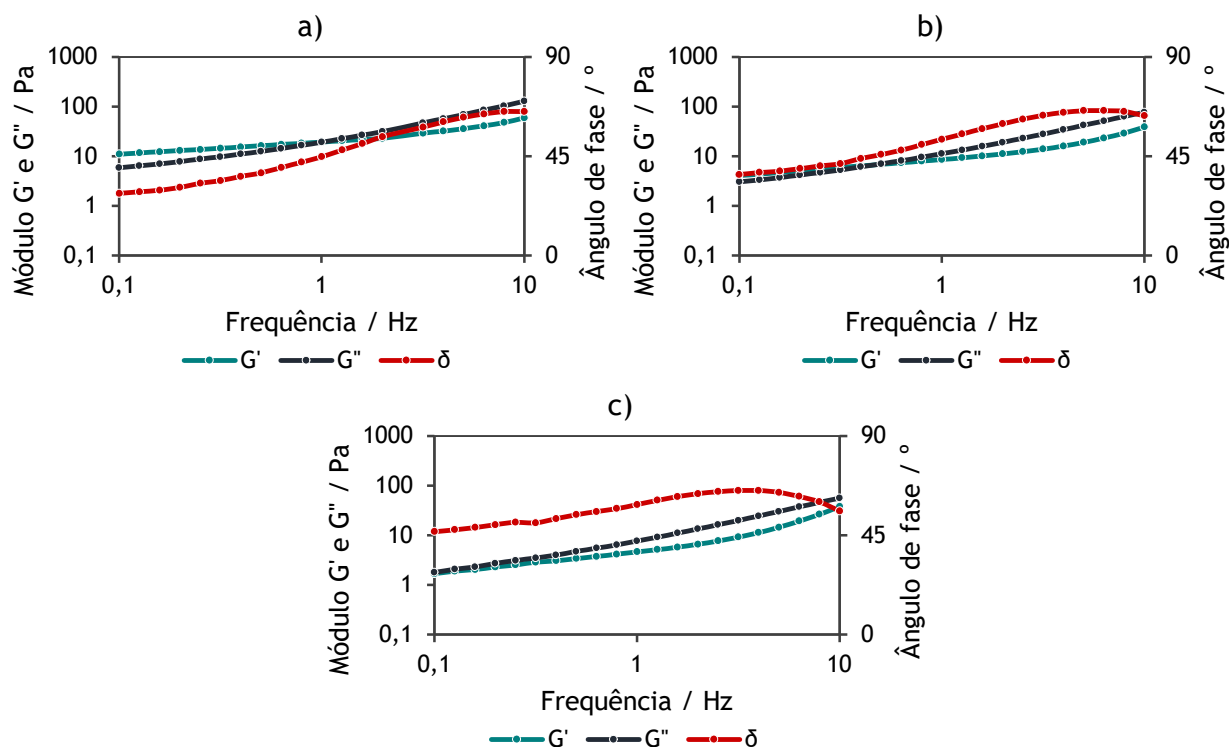


Figura 31 - Ângulo de fase, módulos elástico e viscoso em função da frequência de plastisóis de B2 com a) 50 phr; b) 60 phr e c) 70 phr de plastificante.

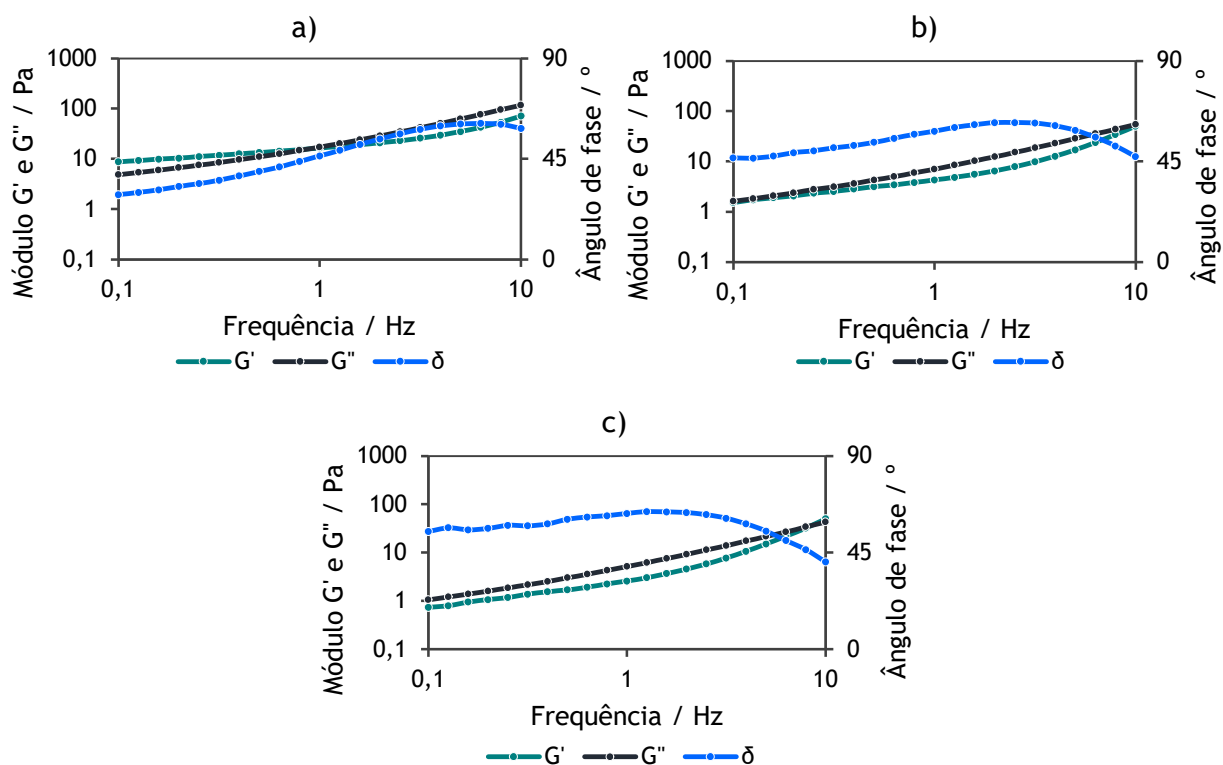


Figura 32 - Ângulo de fase, módulos elástico e viscoso em função da frequência de plastisóis de B3 com a) 50 phr; b) 70 phr e c) 80 phr de plastificante.

O polímero B2 apresenta pontos de frequência crítica com 50 e 60 phr (1 e 0,4 Hz respetivamente). Para estes plastisóis antes do ponto de frequência crítica, o módulo elástico

é superior ao módulo viscoso tendo a capacidade de recuperar parcialmente a forma inicial após sofrer uma deformação. Quando sofre deformações com uma frequência acima da frequência crítica o material já não é capaz de recuperar a forma de igual modo, dado que o módulo viscoso passa a ser superior ao módulo elástico (ângulo de fase mais próximo do ângulo de fase de um líquido ideal). O plastisol deste polímero com 70 phr de plastificante não apresenta um ponto de frequência crítica, o módulo viscoso é sempre superior ao módulo elástico, tal como nos plastisóis de B1, sendo a capacidade de recuperar a forma após uma deformação baixa.

Os plastisóis do polímero B3 têm comportamento distinto para cada teor de plastificante. O plastisol com 50 phr de plastificante apresenta um ponto de frequência crítica (1 Hz) e tem um comportamento semelhante ao dos plastisóis com 50 e 60 phr de B2. O plastisol com 70 phr não apresenta ponto de frequência crítica e o módulo viscoso é sempre superior ao módulo elástico (tal como os plastisóis de B1 e B2 com 70 phr). O plastisol de B3 com 80 phr tem um ponto de frequência crítica (8 Hz) antes do qual o módulo viscoso é superior ao elástico (o material não tem capacidade de recuperar a forma após sujeito a uma deformação). Após esta frequência o módulo elástico passa a ser superior ao módulo viscoso e o material aproxima-se mais do comportamento de um sólido ideal do que de líquido ideal.

Nos plastisóis de polímeros de baixa viscosidade (B1, B2 e B3), de forma análoga ao verificado nos ensaios de varrimento de amplitude, o ângulo de fase inicial aumenta com o aumento do teor de plastificante. Em todos os plastisóis o ângulo de fase aumentou com o aumento da frequência de deformação até cerca de 3 a 5 Hz onde começa a decrescer ligeiramente, aproximando o comportamento do plastisol do comportamento de um líquido ideal ($\delta=0^\circ$).

Os resultados do ensaio de varrimento de frequência do plastisóis de polímeros de alta viscosidade são apresentados seguidamente.

Na Figura 33 pode-se observar o comportamento dos plastisóis de A1 com quatro teores de plastificante quando sujeitos ao mesmo ensaio e na Figura 34 o comportamento plastisóis de A2 com três teores de plastificante diferentes. Nos plastisóis de A1 com os teores mais baixos de plastificante existe um ponto de frequência crítica (4 e 2,5 Hz para 60 e 70 phr de plastificante). De igual modo ao verificado nos plastisóis de B2 e B3 que exibem ponto de frequência crítica, para frequências inferiores à crítica o módulo elástico é superior ao módulo viscoso (capacidade de recuperar a forma após sofrer deformação) e após esta frequência o módulo viscoso é superior ao elástico, ou seja, o material já não tem capacidade de recuperar a forma. Os plastisóis com 90 e 100 phr de plastificante não têm frequência crítica e o módulo elástico é sempre superior ao módulo viscoso. Estes plastisóis terão capacidade de recuperar uma deformação aplicada entre frequências de 0,1 a 10 Hz. O ângulo de fase inicial é aproximadamente igual a 20 para 60 e 70 phr e aproximadamente igual a 12 para 90 e 100 phr,

não se verificando a mesma tendência dos polímeros de baixa viscosidade da diminuição com o aumento de teor plastificante. Em todos os plastisóis o ângulo de fase aumentou com o aumento da frequência de deformação (comportamento mais próximo do comportamento de um líquido ideal ($\delta=0^\circ$)).

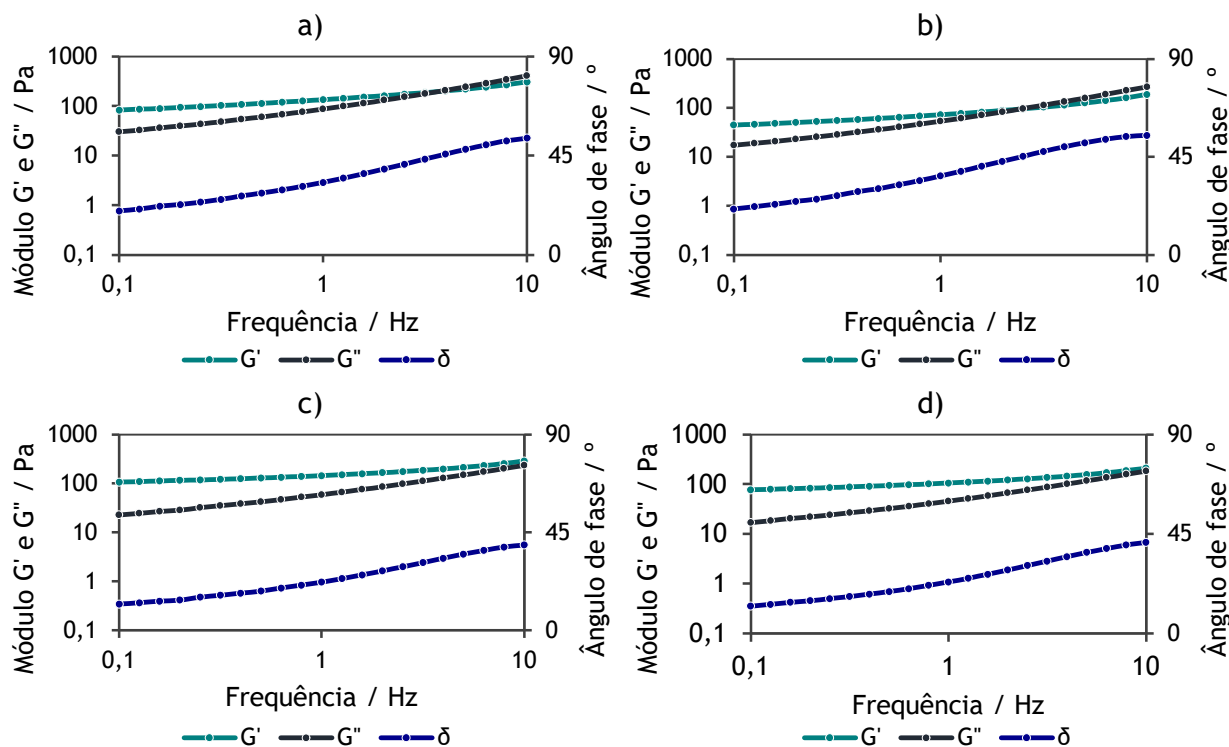


Figura 33 - Ângulo de fase, módulos elástico e viscoso em função da frequência de plastisóis de A1 com a) 60 phr; b) 70 phr; c) 90 phr e d) 100 phr de plastificante.

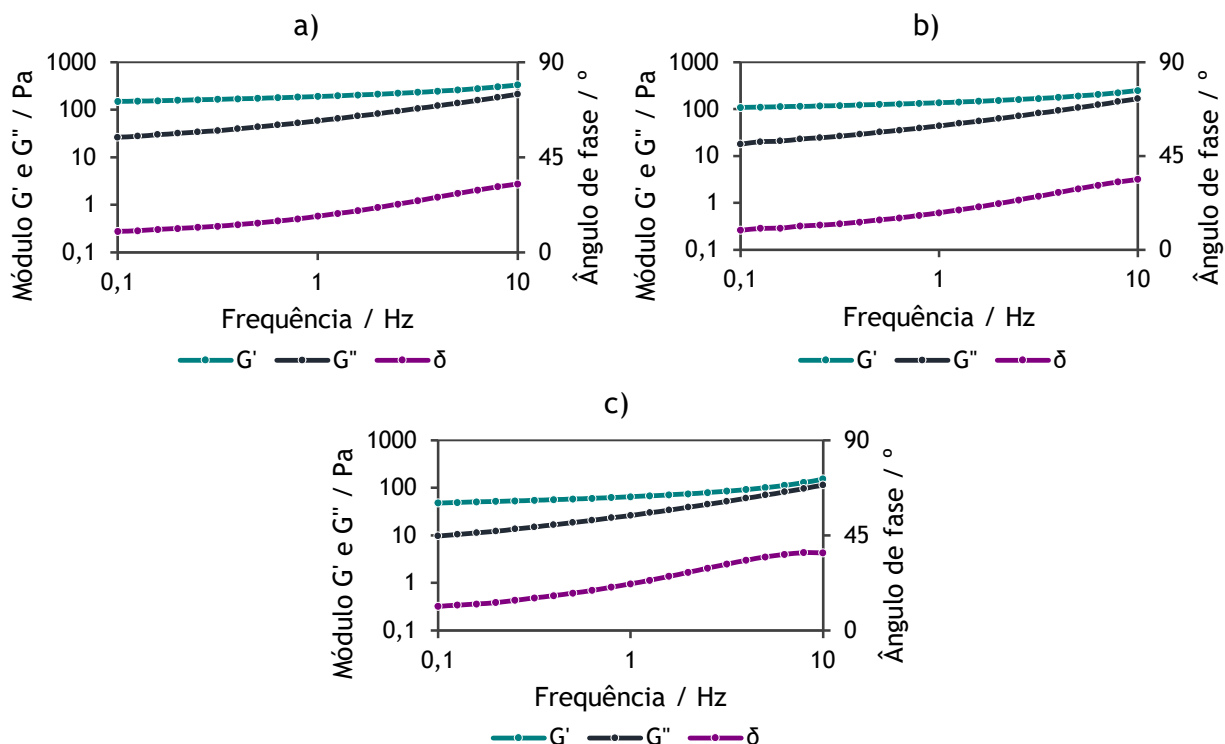


Figura 34 - Ângulo de fase, módulos elástico e viscoso em função da frequência de plastisóis de A2 com a) 90 phr; b) 100 phr e c) 130 phr de plastificante.

O comportamento dos plastisóis de A2 é semelhante para todos os teores de plastificante (90, 100 e 130 phr). O módulo elástico é sempre superior ao módulo viscoso, ou seja, os plastisóis têm capacidade de recuperar a forma após sofrerem deformações dentro desta gama de frequências (tal como nos plastisóis com 90 e 100 phr de A1). Nestes plastisóis o aumento do ângulo de fase inicial não é tão notório como para o plastisóis de polímeros de baixa viscosidade.

A viscosidade complexa dos plastisóis no ensaio de varrimento e frequência é discutida no Apêndice A.2. Tal como se verificou no ensaios de varrimento de amplitude, o aumento do teor de plastificante leva a uma diminuição da viscosidade complexa nos plastisóis de todos os polímeros, exceto para o polímero A1.

4.3 Determinação da temperatura de gelificação

Na Figura 35 e na Figura 36 está representada a viscosidade em função da temperatura. A amostra foi submetida a uma temperatura inicial de 20 °C e posteriormente a um aumento de temperatura (rampa de aquecimento de 10 °C/min). A forma das curvas é semelhante para todos os plastisóis, ocorrendo inicialmente uma diminuição da viscosidade (efeito estudado na secção 4.2.1) devido à diminuição da viscosidade do plastificante com o aumento da temperatura. No ponto de viscosidade mínima (ponto de pré-gelificação) a viscosidade começa a aumentar devido à entrada de plastificante nas partículas (inchamento). Quando este aumento deixa de ser tão significativo verifica-se a gelificação (ponto de gelificação), em que todo o plastificante se encontra dentro das partículas e não existe espaço entre as partículas. Estas estão juntas, mas ainda com as suas fronteiras definidas. As temperaturas correspondentes a estes pontos estão assinaladas nos gráficos.

Comparando os comportamentos da gelificação dos vários polímeros de baixa viscosidade, verifica-se que para os 50 e 60 phr de plastificante os plastisóis de B1 e B2 têm um comportamento muito próximo (temperatura de pré-gelificação e gelificação próximas, assim como declive da curva). No caso de 70 phr de plastificante a temperatura de pré-gelificação é menor para o plastisol de B1 que para os plastisóis de B2 e B3, no entanto a gelificação ocorre à mesma temperatura para B1 e B2 e o declive também é próximo. Os plastisóis de B3 têm temperaturas de pré-gelificação próximas das anteriores, temperaturas de gelificação significativamente mais elevadas e uma gelificação mais lenta (menor declive), devido ao valor K mais elevado que dificulta a entrada de plastificante no interior das partículas.

As diferenças entre os plastisóis de alta viscosidade na gelificação para o mesmo teor de plastificante podem ser observadas na Figura 36, onde as temperaturas de pré-gelificação e gelificação são inferiores para os plastisóis de A2.

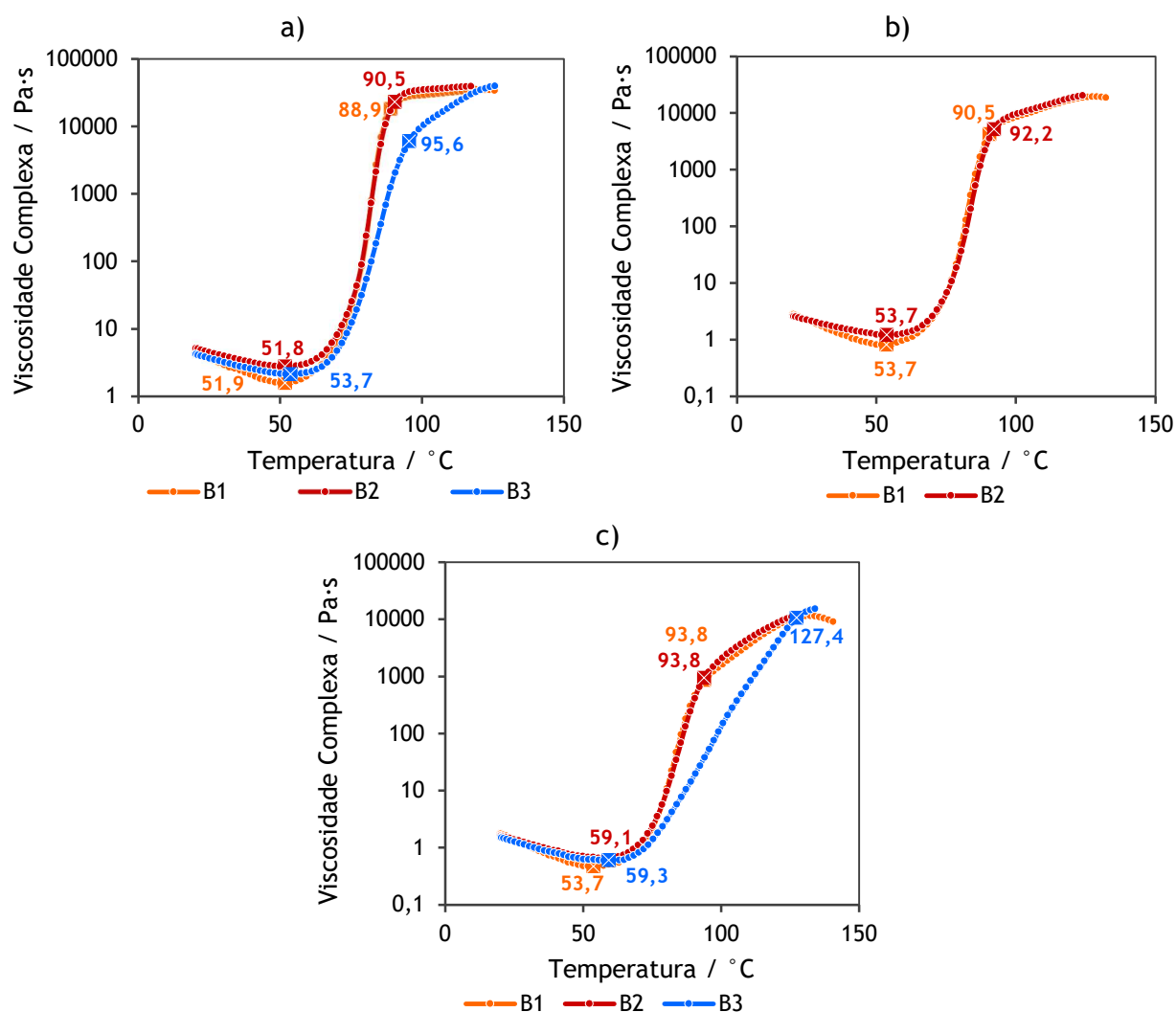


Figura 35 - Viscosidade complexa em função da temperatura (rampa de temperatura de $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$) para plastisóis de: a) B1, B2 e B3 com 50 phr; b) B1 e B2 com 60 phr e c) B1, B2 e B3 com 70 phr de plastificante.

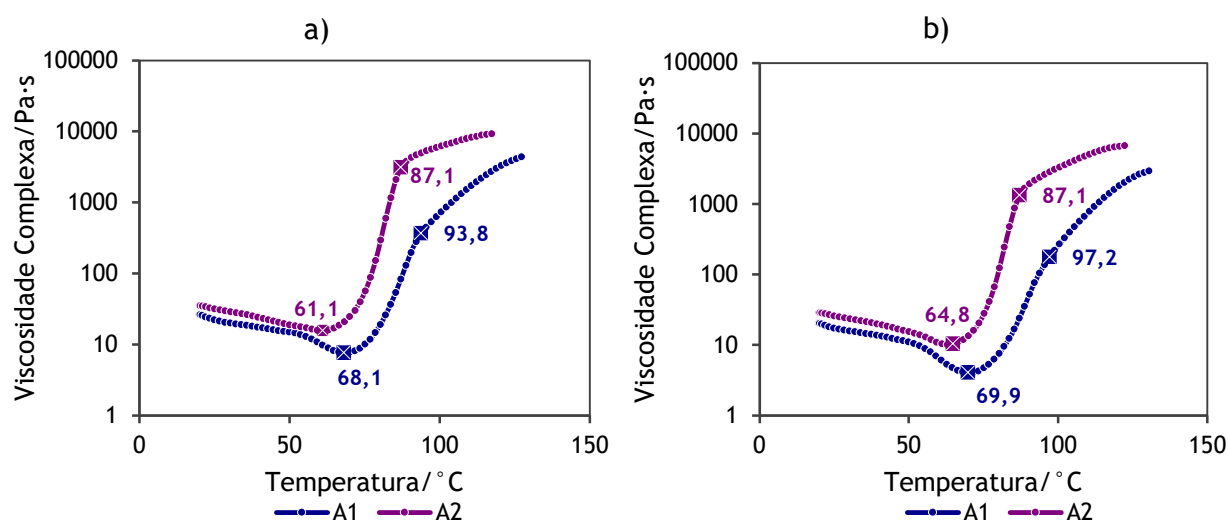


Figura 36 - Viscosidade complexa em função da temperatura (rampa de temperatura de $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$) para plastisóis de A1 e A2 com a) 90 phr e b) 100 phr de plastificante.

Estudando a influência do teor de plastificante no mecanismo de gelificação (Figura 37 e Figura 38) observa-se um aumento das temperatura de pré-gelificação e gelificação com o aumento do teor de plastificante, devendo-se à maior quantidade de plastificante livre, que demora mais tempo e necessita de uma temperatura mais elevada para que seja completamente absorvido pelas partículas e deixe de existir no exterior destas. Este aumento pode ser mais ou menos significativo, dependendo do polímero. Analisando com mais detalhe, no caso dos polímeros B1 e B2 este aumento é muito ligeiro. Nos plastisóis de B3, também existe um pequeno aumento da temperatura de pré-gelificação, sendo mais notório o aumento da temperatura de gelificação de 50 para 70 phr do que ao aumentar o teor de 70 para 80 phr. As temperaturas de gelificação de plastisóis de A1 são próximos para 60 e 70 phr e para 90 e 100 phr, sendo o aumento mais significativo entre 70 e 90 phr. Já as temperaturas de gelificação apresentam um aumento quase regular entre os diferentes teores de plastificante. Os plastisóis de A2 têm temperaturas de gelificação aproximadamente iguais, enquanto que nas temperaturas de pré-gelificação observa-se um pequeno aumento com o aumento do teor de plastificante.

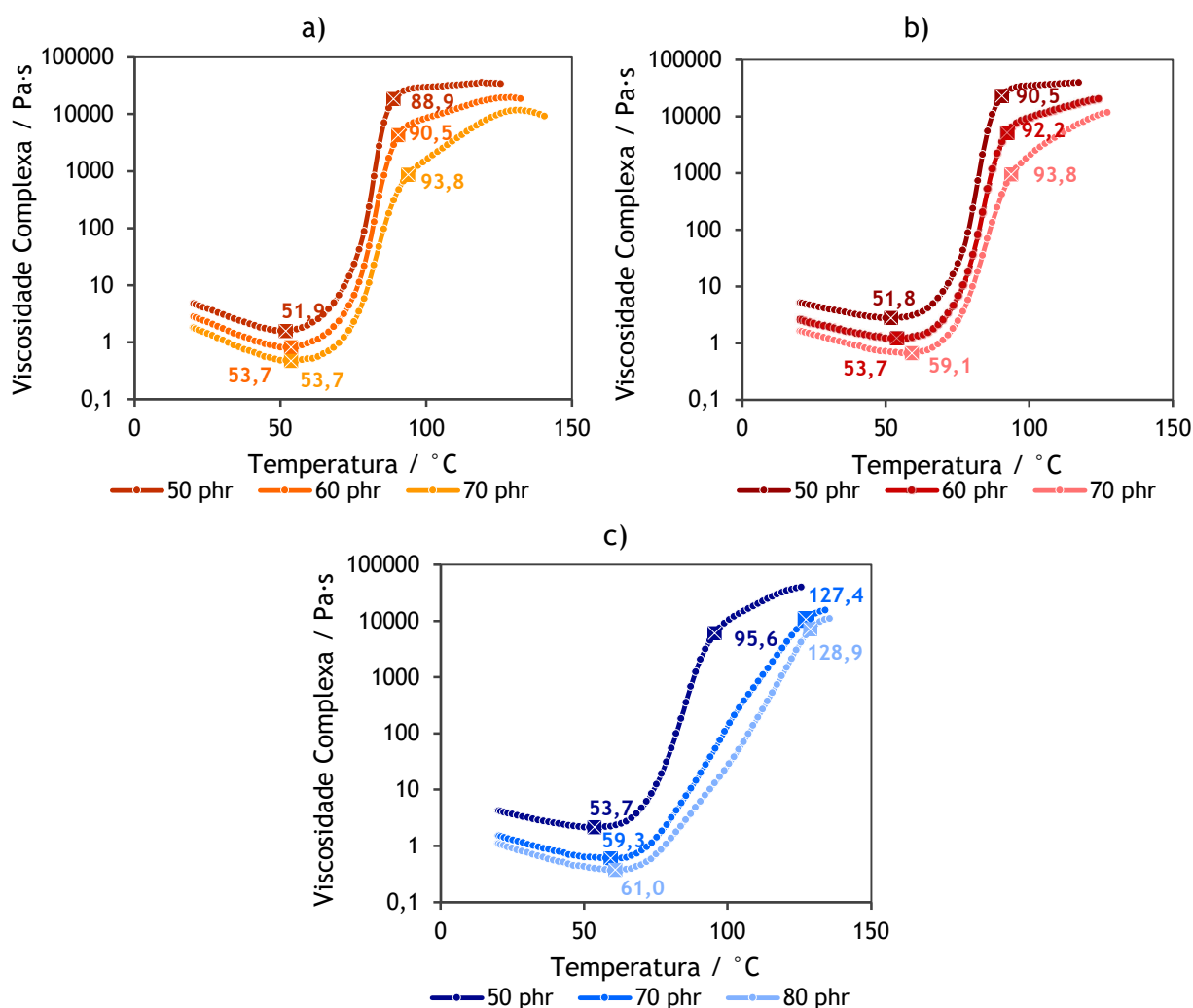


Figura 37 - Viscosidade complexa em função da temperatura (rampa de temperatura de 10 °C/min) para plastisóis de: a) B1 com 50, 60 e 70 phr; b) B2 com 50, 60 e 70 phr e c) B3 com 50, 70 e 80 phr de plastificante.

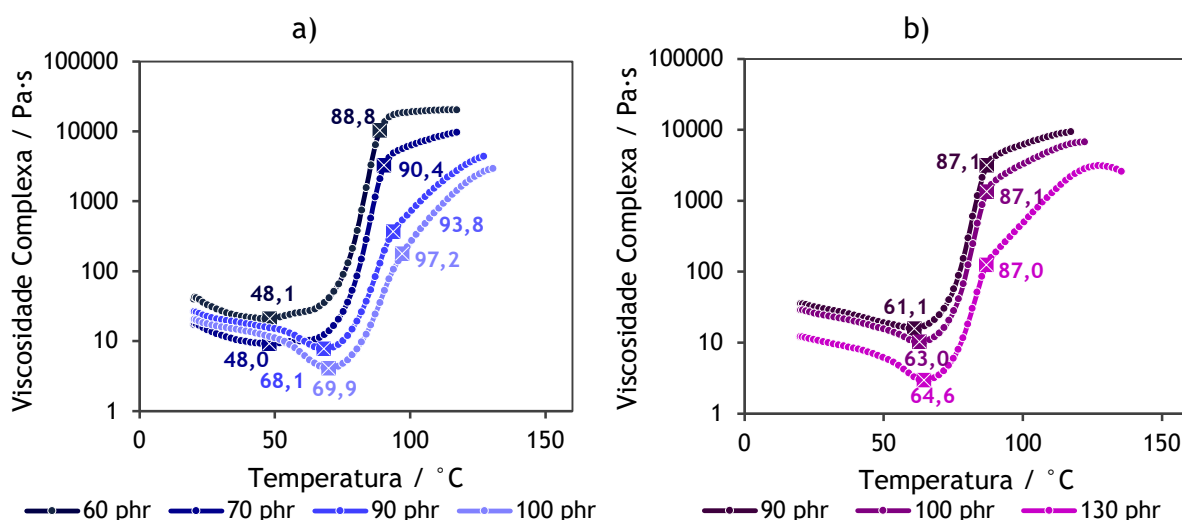


Figura 38 - Viscosidade complexa em função da temperatura (rampa de temperatura de 10 °C/min) para plastisóis de a) A1 com 60, 70, 90 e 100 phr e b) A2 com 90, 100 e 130 phr de plastificante.

O estudo da influência da velocidade de aquecimento é discutido no Apêndice B onde se conclui que as temperaturas de pré-gelificação e gelificação aumentam com o aumento da velocidade de aquecimento, uma vez que não só a temperatura condiciona a entrada de plastificante nas partículas, mas também o tempo.

4.4 Remoção de ar dos plastisóis

Na Tabela 7 pode-se observar a viscosidade e teor de plastificante de cada plastisol sujeito à remoção de ar. Uma vez que a remoção de ar é tanto mais fácil quanto menor for a viscosidade inicial do plastisol, tentou-se obter viscosidades iniciais próximas de modo a eliminar o efeito da viscosidade. Os plastisóis de polímeros de baixa viscosidade estudados têm 50 phr de plastificante e viscosidades próximas. Nos plastisóis de polímeros de alta viscosidade foram estudados plastisóis com o mesmo teor de plastificante (90 phr), mas uma vez que as viscosidades apresentadas eram significativamente diferentes (21,5 Pa·s e 40 Pa·s), foi necessário aumentar o teor de plastificante de A2 para 120 phr, obtendo a viscosidade de 18,5 Pa·s, mais próxima da viscosidade do plastisol em estudo do polímero A1.

Tabela 7 - Viscosidade dos vários plastisóis sujeitos à remoção de ar.

Polímero	B1	B2	B3	A1	A2	
Teor plastificante (phr)	50	50	50	90	90	120
Viscosidade (Pa·s)	6,0	5,0	5,5	21,5	40,0	18,5

Os resultados deste ensaio podem ser observados na Figura 39, onde está assinalado o tempo de formação de superfície espelhada para cada plastisol, indicando que todo o ar foi removido do plastisol. Assim é possível concluir que o plastisol com menor tempo de remoção do ar é do

polímero B2. Entre os polímeros de alta viscosidade, com o teor de plastificante ajustado para viscosidades próximas, o plastisol de A1 têm um tempo de remoção de ar inferior.

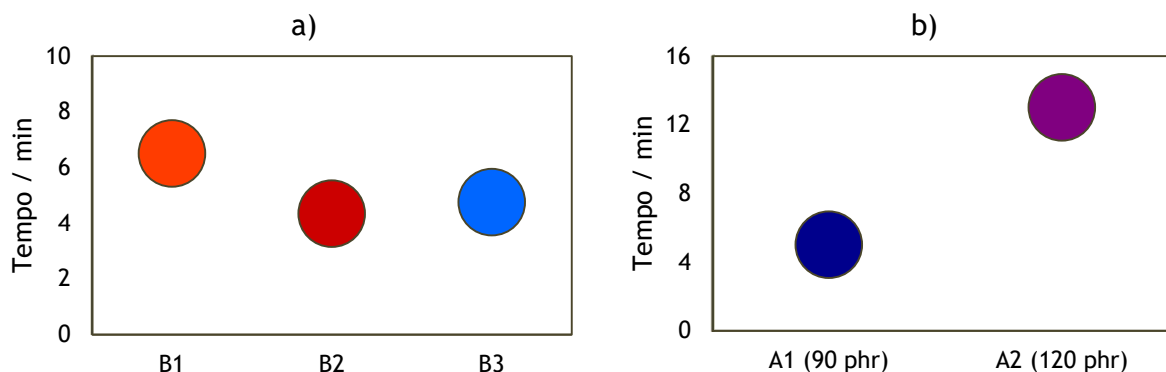


Figura 39 - Tempo de formação de superfície espelhada para plastisóis com: a) 50 phr de de B1, B2 e B3 e b) 90 e 120 phr de plastificante de A1 e A2 respectivamente.

4.5 Absorção de água

A absorção de água pelos filmes de plastisóis de E-PVC foi estudada usando dois estabilizantes distintos na formulação e três teores de plastificante nos filmes de B1.

Em primeiro lugar serão analisados os resultados obtidos com o estabilizante 2 (Ba/Zn). Na Figura 40 está representada a variação da massa de água absorvida em função do tempo, quando os filmes foram submersos em água a 23 °C. No caso dos filmes de polímeros de baixa viscosidade, os filmes de B1 têm uma menor absorção de água, enquanto que a absorção de água dos filmes de B2 e B3 é semelhante. Já para os filmes de polímeros de alta viscosidade a absorção de água é próxima embora seja ligeiramente inferior para o polímero A2.

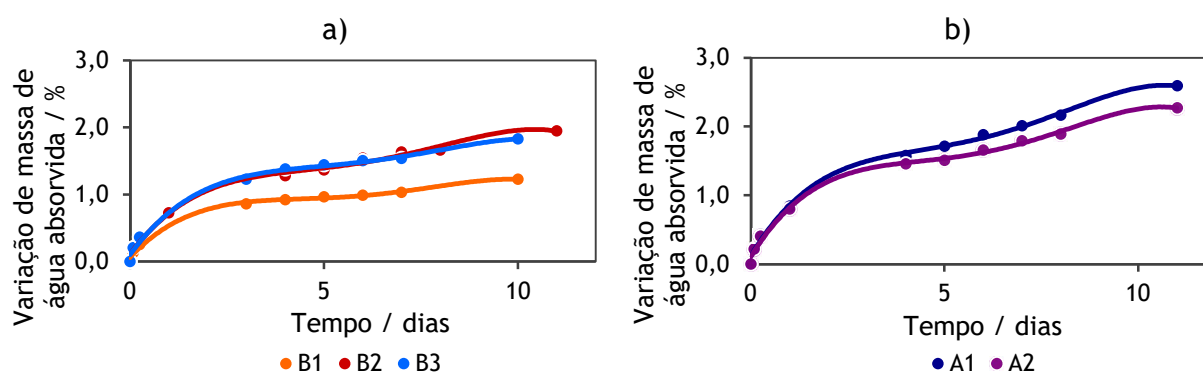


Figura 40 - Variação da massa de água absorvida em função do tempo para filmes de plastisóis de a) B1, B2 e B3 com 60 phr e b) A1 e A2 com 100 phr de plastificante, submersos em água a 23 °C e com o estabilizante 2.

Os resultados obtidos quando usado o estabilizante 3 (Ca/Zn) na formulação estão representados na Figura 41. Para os filmes de polímeros de baixa viscosidade a conclusão é igual à retirada com o estabilizante 2: os filmes de B1 têm uma menor absorção de água, e a

absorção de água é semelhante para os filmes de B2 e B3. Os filmes de polímeros de alta viscosidade também apresentaram um comportamento semelhante ao anterior: curvas bastante próximas sendo a absorção de água dos filmes de A2 ligeiramente inferior.

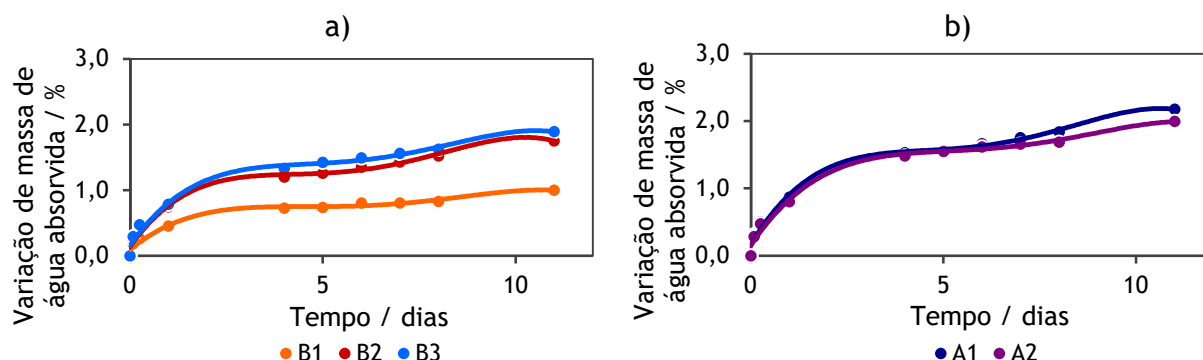


Figura 41 - Variação da massa de água absorvida em função do tempo para filmes de plastisóis de a) B1, B2 e B3 com 60 phr e b) A1 e A2 com 100 phr de plastificante, submersos em água a 23 °C e com o estabilizante 3.

Os diferentes comportamentos na absorção de água pelos filmes dos diversos polímeros devem-se às diferenças nas receitas de polimerização de cada um. No caso específico de B1 é usado um emulsionante não iônico com baixa afinidade com a água, que providencia uma menor absorção de água. Assim os filmes com menor absorção de água são em todos os casos de plastisóis de B1.

As diferenças entre a absorção de com os diferentes estabilizantes usados são discutidas mais pormenorizadamente no Apêndice C. Verifica-se que o estabilizante 3 (Ca/Zn) leva a uma menor absorção de água que o estabilizante 2 (Ba/Zn), mais uma vez estas diferenças devem-se às diferentes receitas de polimerização de cada polímero e interação com o estabilizante.

De modo a aprofundar o estudo a absorção de água, foi estudada a influência do teor de plastificante. Foram submersos em água a 23 °C filmes de B1 (polímero que origina filmes com menor absorção de água) com três teores de plastificante diferentes (50, 60 e 70 phr), Figura 42. Da observação deste gráfico é possível concluir que o aumento do teor de plastificante se reflete numa diminuição da absorção de água, devido à absorção de água também por parte do plastificante

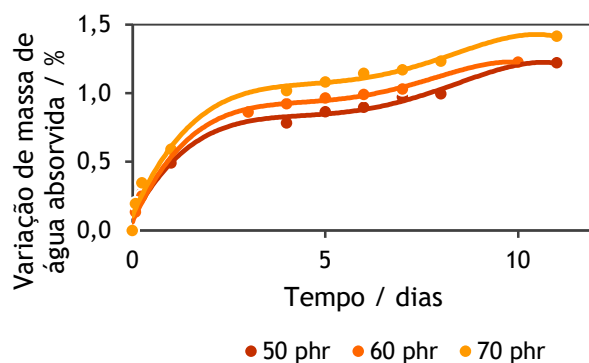


Figura 42 - Variação da massa de água absorvida em função do tempo para filmes de plastisóis de B1 com 50, 60 e 70 phr de plastificante, submersos em água a 23 °C e com o estabilizante 2.

4.6 Qualidade das espumas

Os parâmetros de qualidade de uma espuma avaliados foram a taxa de expansão, a homogeneidade e o tamanho das células formadas e a cor. No Apêndice D estão descritos os resultados de expansão e cor obtidos nas espumas dos plastisóis de baixa e alta viscosidade.

A análise de cor é importante uma vez que esta formulação de plastisóis tem uma cor amarela devido à ADCA, ou seja, espumas amarelas revelam que não ocorreu a decomposição completa deste componente e, portanto, a espuma não foi completamente formada. Assim as espumas com uma cor amarela, amarelada ou branca* (branco pérola) não foram completamente formadas. Verifica-se que percentagem de expansão de espumas de baixa viscosidade aumenta com o aumento da temperatura e do tempo. O polímero B3 origina espumas com baixa expansão enquanto que as espumas de plastisóis de B1 têm uma expansão superior às restantes. Nas espumas de alta viscosidade também se verifica um aumento da taxa expansão com o aumento do tempo e da temperatura, sendo que o polímero A1 origina espumas com uma maior expansão. Pode observar-se que a taxa expansão das espumas de plastisóis de baixa viscosidade é superior à de plastisóis de alta viscosidade.

No entanto, para a qualidade de uma espuma, é igualmente importante a sua homogeneidade e tamanho das células da estrutura. Assim foram tiradas fotos de perfil de todas as espumas produzidas. Verificou-se que nem para todos os polímeros a espuma com maior taxa de expansão é a de maior qualidade (homogeneidade). Nas Figura 43 a Figura 46 podem ser observadas as espumas com maior expansão e/ou qualidade da estrutura dos diferentes polímeros.

As espumas de polímeros de alta viscosidade têm células mais finas e regulares do que as espumas produzidas com polímeros de baixa viscosidade. A melhor qualidade das espumas de A1 e A2 deve-se ao emulsionante usado durante o processo de polimerização (emulsionante

aniónico), que confere boas propriedades ao polímero para a formação de espuma e também resultado da melhor elasticidade destes plastisóis (módulo elástico mais elevado).

Comparando as espumas dos polímeros de baixa viscosidade, verifica-se que B3 produz espumas com homogeneidade reduzida e uma baixa taxa de expansão (como já tinha sido observado no Apêndice D). A espuma do polímero B1 com maior homogeneidade não tem a maior taxa de expansão. No entanto, comparando as espumas de melhor qualidade de B1 e B2 (ensaio 14 e 18 respetivamente) conclui-se que a espuma de B1 tem células mais finas e regulares que a espuma de B2, assim como maior expansão. Nas espumas dos polímeros de alta viscosidade, a espuma de A1 com maior expansão (ensaio 19) não tem a melhor homogeneidade (ensaio 18). Comparando esta com a espuma de melhor qualidade e expansão de A2, verifica-se que a espuma de A2 tem células mais finas, mas com mais irregularidades na face inferior, enquanto que a espuma de A1 têm células de maior dimensão que a anterior, mas não apresenta irregularidades e tem uma expansão superior.

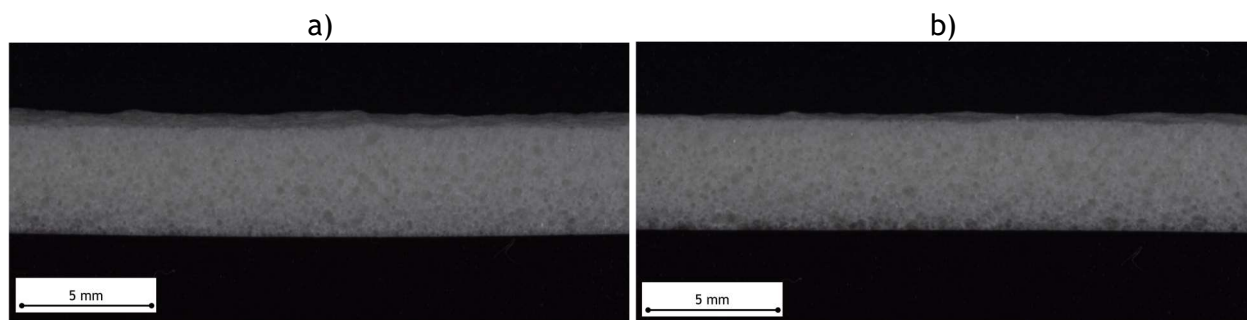


Figura 43 - Fotografia do perfil de espumas de plastisóis de B1 nas condições de ensaio a) 14 (maior qualidade) e b) 15 (maior expansão), ampliação 3,5×.

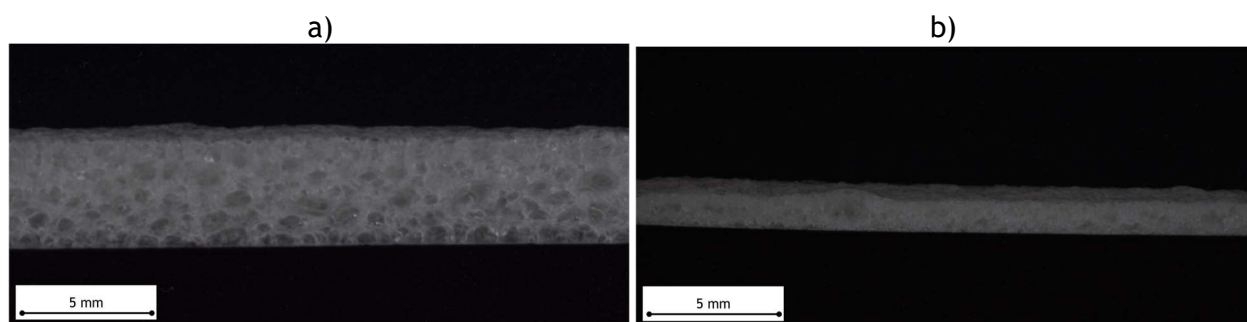


Figura 44 - Fotografia do perfil de espumas de plastisóis de a) B2 nas condições de ensaio 18 e b) B3 nas condições de ensaio 17 ambas correspondendo à espuma de maior qualidade e expansão do respetivo polímero, ampliação 3,5×.

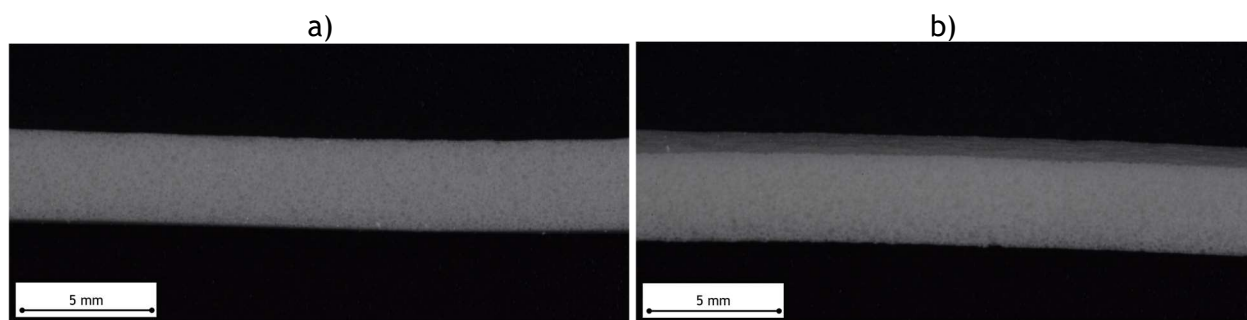


Figura 45 - Fotografia do perfil de espumas de plastisóis de A1 nas condições de ensaio 18 (maior qualidade) e 19 (maior expansão), ampliação 3,5×.



Figura 46 - Fotografia do perfil da espuma do plastisol de A2 nas condições de ensaio 18, ampliação 3,5× (maior qualidade e expansão).

A taxa de expansão e homogeneidade mais elevada para cada polímero é obtida com condições de temperatura e tempo diferentes. Assim, para as formulações e equipamento utilizado, as condições ótimas para as quais se obtêm a taxa de expansão mais elevada e melhor homogeneidade estão apresentadas na Tabela 8, da qual se pode concluir que as condições de operação devem ser otimizadas em função do polímero a utilizar.

Tabela 8 - Condições de produção de espuma ótimas para o plastisol de cada polímero.

Polímero	Ensaio	Tempo (min)	Temperatura (°C)
B1	14	2:00	200
B2	18	2:00	210
B3	17	1:30	210
A1	18	2:00	210
A2	18	2:00	210

5 Conclusões

O PVC de emulsão tem diversas aplicações, que requerem diferentes características. Uma vez que estas diferem conforme a sua receita de polimerização, é de elevada importância conhecer as propriedades de cada polímero produzido, assim como as propriedades dos plastisóis por ele constituídos e ainda produtos acabados (filmes compactos ou com espumas). O estudo destas características permite o melhor conhecimento da gama de E-PVC da CIRES e aplicações mais indicadas para cada polímero.

Os cinco polímeros de emulsão produzidos pela CIRES podem ser classificados em polímeros de baixa e alta viscosidade. Todos eles têm um valor K de 70 com exceção do polímero B3, cujo valor K é igual a 80. A partir da análise de SEM e da distribuição de tamanho de partículas é possível concluir que o E-PVC é constituído por partículas esféricas de dimensão variada que formam aglomerados. Os polímeros têm distribuição de tamanho de partículas bimodal e unimodal, podendo apresentar partículas designadas de finas e aglomerados de maior dimensão.

Os ensaios reológicos rotacionais permitem estudar as propriedades dos plastisóis em escoamento. Assim conclui-se que o polímero B1 origina plastisóis com um comportamento pseudoplástico para baixas taxas de corte e dilatante para taxas de corte elevadas. Os restantes polímeros dão origem a plastisóis apenas com comportamento pseudoplástico. De um modo geral o aumento do teor de plastificante leva a uma diminuição da viscosidade dos plastisóis. Nos plastisóis de A1 esta diminuição não é tão efetiva e o comportamento não se mantém no aumento de 70 para 90 phr de plastificante, uma vez que a partir de 90 phr de plastificante os plastisóis exibem uma pequena zona dilatante. Concluiu-se que o aumento da temperatura leva a uma diminuição da viscosidade do plastificante e consequentemente do plastisol. O envelhecimento será maior para os plastisóis de polímeros de alta viscosidade (entre estes é superior para plastisóis de A2). Entre os plastisóis de polímeros de baixa viscosidade, plastisóis de B2 e B3 apresentam um envelhecimento semelhante e ligeiramente inferior ao de plastisóis de B1. Também se verifica que o aumento do teor de plastificante diminui o envelhecimento.

O estudo da reologia dos plastisóis em modo oscilatório permite conhecer as propriedades viscoelásticas dos materiais. Nos ensaios de varrimento de amplitude de deformação verifica-se que nos plastisóis de polímeros de baixa viscosidade o módulo viscoso é mais elevado que o módulo elástico, traduzindo-se num ângulo de fase mais elevado com baixa capacidade de recuperar a forma inicial após uma deformação. Nos plastisóis de polímeros de alta viscosidade, ao contrário dos anteriores, o módulo elástico é superior ao módulo viscoso, ou seja, estes plastisóis têm uma maior capacidade de recuperar a forma após serem sujeitos a uma

deformação. O aumento do teor de plastificante leva ao aumento do ângulo de fase (aproximando o plastisol de um líquido ideal), exceto nos plastisóis de A1, onde se verifica que nos teores de 90 e 100 phr o módulo elástico sofre um aumento, aumentando o ângulo de fase.

Nos ensaios de varrimento de frequência foram observados comportamentos distintos nos plastisóis dos diferentes polímeros e para diferentes teores de plastificante. Nos plastisóis de B1 o módulo viscoso é sempre superior ao módulo elástico, traduzindo-se numa baixa capacidade destes plastisóis recuperarem a forma após sofrerem uma deformação. Os plastisóis dos polímeros B2, B3 e A1 apresentam pontos de frequência crítica para os teores mais baixos de plastificante, desta forma antes desta frequência o módulo elástico é superior ao viscoso e os plastisóis têm alguma capacidade de recuperar deformações sofridas abaixo desta frequência. Nos plastisóis de A2, o módulo elástico é superior ao viscoso para toda a gama de frequência, indicando uma boa capacidade de o material recuperar a forma.

O estudo do mecanismo de gelificação é de elevada importância, uma vez que os plastisóis passam por estes processos ao serem processados a nível industrial. Foi possível concluir que os plastisóis de B1 e B2 têm temperaturas de pré-gelificação e gelificação semelhantes, enquanto que B3 apresenta temperaturas de gelificação mais elevadas, devido ao seu valor K superior. Os plastisóis de polímeros de alta viscosidade apresentam temperaturas de pré-gelificação mais elevadas enquanto que os pontos de gelificação são próximos dos plastisóis dos polímeros anterior. O aumento do teor de plastificante leva a um aumento das temperaturas de pré-gelificação e gelificação, assim como aumento da velocidade de aquecimento.

Verificou-se que a facilidade de remoção do ar de um plastisol está principalmente relacionada com a viscosidade inicial deste, e assim os plastisóis de polímeros de baixa viscosidade têm um tempo de remoção de ar inferior aos de polímeros de alta viscosidade. Conclui-se que os plastisóis de B2 têm uma maior facilidade de remoção de ar (embora próxima dos restantes polímeros de baixa viscosidade). Entre os plastisóis de polímeros de A1 e A2, com valores de viscosidade próximos e diferentes teores de plastificante, A1 têm uma maior facilidade de remoção de ar.

A absorção de água por filmes de plastisóis não é desejável uma vez que dá origem a defeitos dos produtos finais e diminui o seu desempenho. Conclui-se que os plastisóis de B1 dão origem a filmes com uma menor absorção de água. Os filmes de A1 e A2 obtiveram uma absorção de água semelhante entre si e superior aos restantes. E os filmes de B2 e B3 tiveram uma absorção de água intermédia e semelhante entre si.

As espumas de PVC têm diversas utilidades e é desejável que estas tenham uma boa expansão, com células finas e regulares. Conclui-se que os plastisóis de A1 e A2 dão origem a espumas com uma menor expansão, mas com células mais finas e regulares que os plastisóis de baixa viscosidade.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

O objetivo deste trabalho consistia na caracterização dos polímeros de emulsão produzidos pela CIRES dos seus plastisóis e das suas aplicações. Eram objetivos bastante ambiciosos que foram completamente cumpridos.

Na caracterização dos polímeros foi efetuada: a caracterização de diversas propriedades levada a cabo pelo laboratório da CIRES e a distribuição granulométrica realizada pelo Centro de Investigação - CIEPQPF do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

A caracterização dos plastisóis dos cinco polímeros de emulsão incluiu o estudo do comportamento reológico em modo rotacional e oscilatório. No primeiro, foi estudada a influência do teor de plastificante, a influência da temperatura e a evolução da viscosidade com o tempo (envelhecimento). No modo oscilatório apenas foi estudado o comportamento dos plastisóis dos diferentes polímeros e a influência do teor de plastificante. Na determinação das temperaturas de gelificação, foi estudado o comportamento dos diferentes plastisóis e ainda a influência do teor de plastificante e da velocidade de aquecimento.

Foi também avaliada a facilidade de remoção do ar de plastisóis dos cinco polímeros, tendo sido desenvolvido um método para este fim. Foi ainda elaborado um método no laboratório para a remoção de ar aquando da preparação de filmes ou amostras para clientes.

No estudo das características das aplicações, foi estudada a absorção de água de filmes de plastisóis, estudando o comportamento dos diferentes polímeros, de dois estabilizantes e do teor de plastificante. Também foi estudada a qualidade das espumas produzidas a partir de plastisóis de diferentes polímeros, tendo-se desenvolvido um procedimento para esta caracterização. Por último foi realizada uma pesquisa bibliográfica sobre aplicações de E-PVC com poliuretano.

6.2 Apreciação Final

A realização da dissertação em ambiente empresarial permitiu não só adquirir conhecimentos na área do PVC de emulsão, mas também ter contacto com a indústria. Possibilitando o contacto com o processo de produção e o controlo de qualidade. O trabalho realizado é importante para a CIRES, uma vez confirma e dá novas informações sobre os produtos de E-PVC.

7 Referências

- [1] R. F. Grossman, *Handbook of polyvinyl chloride formulating*, Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2008.
- [2] A. Tomás, “Polimerização de cloreto de vinilo Desenvolvimento e caracterização de novos produtos e optimização do processo,” Tese de Doutoramento em Eng. Química, Faculdade de Ciência e Tecnologia da Universidade de Coimbra., 2009.
- [3] P. Walters, D. Cadogan e C. Howick, “Plasticizers,” *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2020.
- [4] E. G. Barroso, F. M. Duarte, M. Couto e J. M. Maia, “A Rheological Study of the Ageing of Emulsion and Microsuspension-Based PVC Plastisols,” *Wiley InterScience*, 2008.
- [5] N. Nakajima e E. R. Harrell, “Rheology of PVC Plastisol: Partile Size Distribution and Viscoelastic Properties,” *Journal of Colloid and Interface Science*, 2 Fevereiro 2001.
- [6] L. Nass, C. Heiberger e R. Grossman, *Encyclopedia of PVC*, New York: Marcel Dekker, 1998.
- [7] CEN - Comité Europeu de Normalização, “Plastics - Determination of water absorption (ISO 62:2008)”.
- [8] A. Winter, *Paste PVC Foam: Innovative PVC Grades for Improved Foam Performance*, Vinnolit, Ed., Burghausen: Vinnolit, 2017.
- [9] G. Wypych, *PVC Formulary*, Toronto: ChemTec Publishinhng, 2015.
- [10] M. Szycher, *Szychers’s Handbook of polyurethanes*, CRC Press, 2013.
- [11] CIRES, “CIRES Website,” [Online]. Available: <http://www.cires.pt/pt/>. [Acedido em 23 Março 2020].
- [12] H. Eichholz e D. Martinez, *SolVin Paste PVC Handbook*, Bruxelles: Solvay S.a., 2010.
- [13] H. Barnes, J. Hutton e K. Walters, *An introduction to rheology*, Amsterdam: Elsevier, 1989.
- [14] Malvern Instruments Limited, “A Basic Introduction to Rheology,” 2016.
- [15] N. Nakajima e E. R. Harrell, “Non-linear Viscoelastic Behavior of PVC Plastisol,” *Hanser Publishers*, pp. 8-13, 2005.
- [16] N. Nakajima e D. Ward, “Gelation and Fusion Characteristics of PVC Resins in Plastisols by Determination of Their Viscoelasticity,” *Rubber Chemistry and Technology*, 1981.
- [17] A. Marcilla, J. C. García e M. Béltran, “9 - Plasticization Steps,” em *Hanbook of Plasticizers*, 2ª ed., G. Wypych, Ed., ChemTec Publishing, 2012.
- [18] J. Edenbaum, *Plastics additives and Modifiers Handbook*, Chapman and Hall, 1996.
- [19] P. Kroushl, “Resin Selection for PVC Application,” em *Handbook of Vinyl Formulating*, 2ª ed., R. F. Grossman, Ed., John Wiley & Sons, Inc, 2008.
- [20] R. A. Marshall, “Moisture Absortion by PVC Plastisol Components,” *Journal of Vinyl Technology*, pp. 195-197, Dezembro 1990.
- [21] ChemOrbis, “BorsodChem,” [Online]. Available: <http://www.borsodchem-pvc.com/Learn-about-PVC/Glossary.aspx?letter=K>. [Acedido em 13 10 2020].
- [22] P. Bergounhon e B. Ernst, “Plastisol foams - rheological and rheo-optical approach to developing new grades of poly(vinyl chloride),” *Plastics, Rubber and Composites*, pp. 317-319, 1999.

- [23] M. Omoto, D. Kempner e K. C. Frish, "Polyurethane-Polyvinyl Chloride Interpenetrating Polymer Networks," em *Advances in Polymer Blends and Alloys Technology*, K. Finlayson, T. Ed e Francis, Edits., New York, USA, Taylor & Francis, 1989, pp. 111-160.
- [24] D. Petit e M. Landang, "Modified Polyvinyl Chloride Composition". Bélgica Patente US 5 428 087, 27 Junho 1995.
- [25] J. M. Gerace e M. J. Gerace, "Electrophoretic coatable sealant compositions comprising polyvinyl chloride and furnace carbon black". Ohio Patente US 5 143 650, 1 Setembro 1992.
- [26] T. Huynh-Tran, F. Jachimowicz e A. C. Paton, "One Package Polyurethane/Termoplast Plastisol Composition". Nova York Patente US 5 284 918, 8 Fevereiro 1994.
- [27] A. Marcilla e M. Beltrán, "5 - Mechanisms of Plasticizers Action," em *Handbook of Plasticizers*, 2ª ed., G. Wypych, Ed., ChemTec Publishing, 2012.
- [28] A. Kirkpatrick, "Some Relations Between Molecular Structure and Plasticizing Effect," *Journal of Applied Physics*, p. 255, 1940.
- [29] F. W. Clark, *Chem. Ind.*, p. 255, 1941.
- [30] R. Houwink, "Proc. XI Int. Cong. Pure Appl. Chem.," Londres, 1947, pp. 575-583.
- [31] W. Aiken, T. Alfrey, Janssen A. e H. Mark, *Journal of Polymer Science*, pp. 1978-198, vol. 2 1947.
- [32] J. D. Meade, R. L. Tichenos e R. M. Fuoss, *Journal of the American Chemical Society*, p. 283, vol. 64 1942.
- [33] P. J. Flory, *Journal of the American Chemical Society*, p. 1057, vol 62 1940.
- [34] T. G. Fox, *Journal of the American Chemical Society*, p. 2384, vol. 70 1948.
- [35] Ueberreiter K. e G. Kaning, *Journal of Colloid Science*, p. 551, 1951.
- [36] M. A. Minnath e E. Purushothaman, "Blends and Interpenetrating Polymer Networks Based on Polyurethane Polymers with Natural and Synthetic Rubbers," em *Polyurethane Polymers: Blends and Interpenetrating Polymer Networks*, S. Thomas, J. Datta, J. T. Haponiuk e A. Reghunadha, Edits., Amsterdam, The Netherlands, Elsevier Inc., 2017.
- [37] A. Reghunadhan e S. Thomas, "Polyurethanes: Structures, Properties, Synthesis, Characterization, and Applications," em *Polyurethane Polymers: Blends and Interpenetrating Polymer Networks*, S. Thomas, J. Datta, J. T. Haponiuk e A. Reghunadha, Edits., Amsterdam, The Netherlands, Elsevier Inc., 2017.
- [38] A. U. Vala, A. V. Rane, K. Kanny, V. K. Abitha e S. Thomas, "Ageing Behavior of Polyurethane Based Blends and Interpenetrating Polymer Networks," em *Polyurethane Polymers: Blends and Interpenetrating Polymer Networks*, S. Thomas, J. Datta, J. T. Haponiuk e A. Reghunadha, Edits., Amsterdam, The Netherlands, Elsevier Inc., 2017.
- [39] G. Wypych, *PVC Degradation & Stabilization*, Toronto: ChemTec Publishing, 2015.
- [40] V. Kamble, N. Samarth, Abitha, V. K. Abitha, O. Gohatre e K. Kanny, "Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Polyurethane Blends and Interpenetrating Polymer Networks," em *Polyurethane Polymers: Blends and Interpenetrating Polymer Networks*, S. Thomas, J. Datta, J. T. Haponiuk e A. Reghunadha, Edits., Amsterdam, The Netherlands, Elsevier Inc., 2017.
- [41] Y. Tong e M. Song, "Role of Nanofillers in Polyurethane Based Blends and Interpenetration Networks," em *Polyurethane Polymers: Blends and Interpenetrating Polymer Networks*, S. Thomas, J. Datta, J. T. Haponiuk e A. Reghunadha, Edits., Amsterdam, The Netherlands, Elsevier Inc, 2017.

Anexo A - Informação Complementar ao Estado da Arte

A.1 Processo de produção de PVC de emulsão

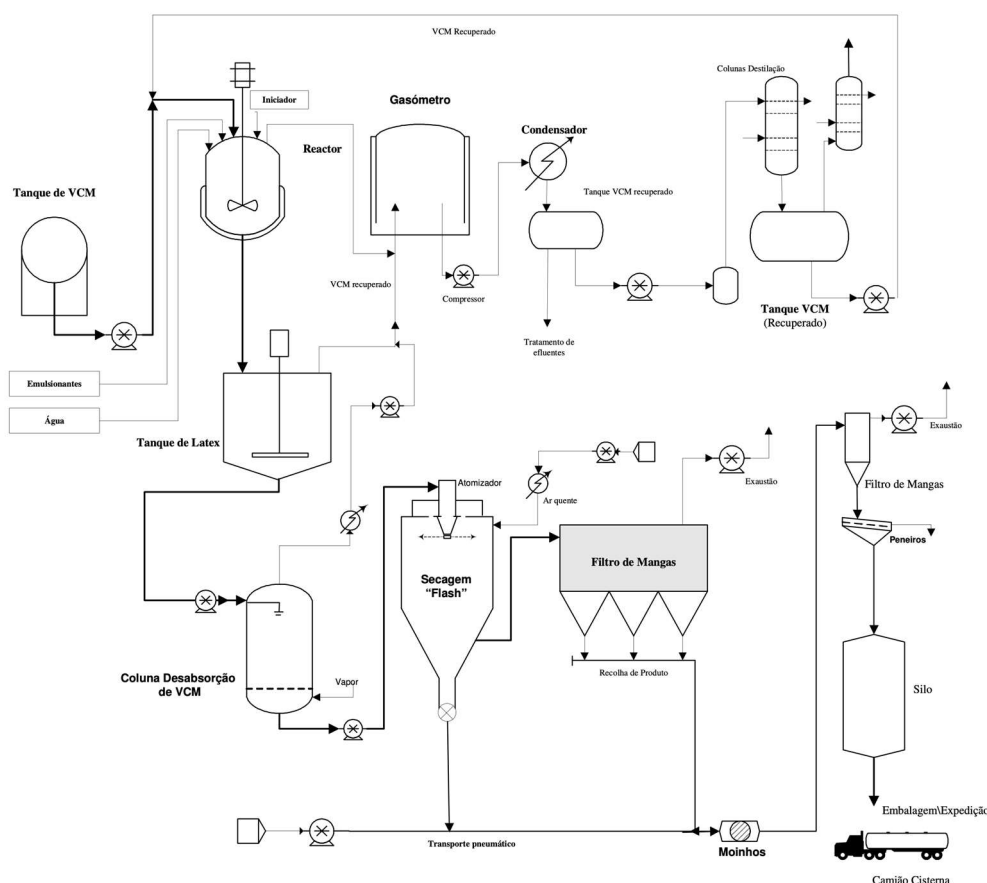


Figura 47 - Representação esquemática do processo de produção de PVC em emulsão. [2]

A.2 Grupos de Plastificantes

Os plastificantes primários têm uma boa afinidade com o PVC e são em geral efetivos na plastificação. Podem destacar-se alguns grupos destes plastificantes, tais como [3, 12]:

- Ésteres ftálicos - Estes compostos são diésteres de álcoois anidridos ftálicos com cadeias de 4 a 7 carbonos conhecidos como LMW (Low molecular weight - baixo peso molecular). São orto-ftalatos e eram usados em várias formulações de PVC principalmente pela sua facilidade de gelificação e processamento. No entanto foram classificados pela REACH (*Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical* - Registro, Avaliação, Autorização e Restrição de Substâncias Químicas) como substâncias de alta preocupação (SVHC - Substances of very high concern), tendo assim sido substituídos

por outras alternativas. Um dos exemplos mais conhecidos é o DOP (ftalato de dioctilo). As alternativas a estes passam pelos plastificantes de HMW (high molecular weight - peso molecular elevado) que podem ser orto-ftalatos, tereftalatos ou benzoatos e têm vindo a substituir os ftalatos de baixo peso molecular. O DINP (ftalato de di-isononilo) e o DIDP (ftalato de di-isodecilo) são exemplos de compostos amplamente usados. Estes plastificantes têm normalmente uma boa resistência ao calor, luz e tempo. Quanto mais longa for a sua cadeia, maior será a capacidade de gelificação e a estabilidade da viscosidade e menor será a migração e volatilidade.

- Ésteres Tereftalatos - O uso de ésteres de ácidos tereftalatos ou 1,4-benzenodicarboxílico tem crescido desde 2010 como uma alternativa aos plastificantes LMW. Assim um dos mais aceites pela indústria é o DOTP (tereftalato de dioctilo), usado como plastificante de uso comum e em aplicações sensíveis como brinquedos e aplicações médicas e alimentares. Tem propriedades de plastificantes semelhante ao DINP. Quando adicionado a plastisóis a viscosidade inicial é reduzida e oferece bons desempenhos a baixas temperaturas. Requer uma temperatura de fusão e processamento mais elevada devido aos baixos níveis de compatibilidade com o PVC.
- Ésteres trimelitatos - Estes plastificantes são usados pela sua baixa volatilidade, temperatura de gelificação mais elevada e resistência à extração, no entanto têm a desvantagem de a sua eficiência de plastificação ser mais baixa do que a dos ftalatos correspondentes. Os compostos mais usados são o TOTM (Tris(2-etil-hexil) trimelito) e TEHTM (tri-(2-etil-hexil) trimelito).
- Ésteres fosfóricos - Conhecidos pela sua baixa volatilidade e capacidade de retardar chamas.
- Ésteres de citratos - São compostos seguros e cada vez mais usados como plastificantes de base bio. São preferencialmente usados em aplicações sensíveis como equipamentos médicos, embalagem de alimentos, revestimentos farmacêuticos, mas também em cosméticos, vedantes e adesivos.

Os plastificantes secundários têm pouca afinidade com o PVC, mas podem melhorar a maciez do polímero quando usados em conjunto com plastificantes primários e podem-se destacar alguns como os adipatos, os azelatos e os benzoatos [12].

A.3 Mecanismos de plastificação

Existem várias teorias acerca do mecanismo de plastificação. As teorias clássicas foram desenvolvidas por volta da década de 1940, tendo como objetivo explicar alguns dos fenómenos observados durante a plastificação. Entre elas encontram-se a teoria da lubrificação e a teoria do gel. Nos anos seguintes, foram propostas mais teorias, entre as quais se destaca a teoria do

volume livre, que dá explicações mais precisas. Recentemente, não foram desenvolvidas mais teorias, no entanto foram elaborados modelos matemáticos baseados no conceito do volume livre [27].

A.3.1 Teoria da Lubrificação [27]

Na teoria da lubrificação a função do plastificante consiste em reduzir a fricção intermolecular entre as moléculas de polímero, lubrificando o movimento das mesmas e reduzindo a resistência interna em deslizar. Esta teoria tem vários autores entre eles Kirkpatrick, Clark, Houwink.

Kirkpatrick [28] estabeleceu que a plastificação resulta da combinação da ação do solvente e da lubrificação das micelas de plástico, ou seja, uma parte da molécula de plastificante liga-se ao polímero (ação solvente), enquanto as porções não ligadas atuam como lubrificante entre as moléculas de polímero. Nesta teoria os fatores mais importantes para uma boa plastificação são a presença de grupos que suportem pontos de atração mútua tanto no polímero como no plastificante, a localização desses grupos em relação uns aos outros permite que o plastificante tenha a configuração adequada para dar as características físicas desejadas.

Já para Clark [29] uma boa plastificação envolve o preenchimento dos espaços vazios na rede, desta forma o plastificante preenche estes espaços atuando como lubrificante. Para Clark quando a plastificação são formadas camadas alternadas de plastificante com o polímero e assim, na aplicação de uma força, os planos deslizam um sobre o outro. Este autor, foi o primeiro a considerar as polaridades do polímero e do plastificante com úteis para a escolha do plastificante correto.

Houwink [30] enfatiza o conceito de planos deslizantes e da importância da polaridade do polímero e do plastificante. Assim colocou duas hipóteses de deslizamento que podem explicar o processo de amolecimento do polímero. Na primeira os planos deslizantes estão no solvente e as moléculas de solvente irão preferencialmente aderir ao polímero, e assim quando sujeito a uma força, as moléculas de solvente irão deslizar umas sobre as outras. Já na segunda os planos estão na superfície do polímero, uma vez que a energia para separar as ligações polímero-polímero e líquido-líquido é maior que a energia para libertar líquido-polímero. Neste caso o polímero e o plastificante repelem-se um ao outro.

A.3.2 Teoria do gel

Esta teoria expande a teoria da lubrificação no sentido em que diz que o plastificante quebra as ligações partícula-partícula (forças de *Van der Waals*, pontes de hidrogénio, entre outras) e impede a sua reformação [3]. Considera que os polímeros são formados por uma estrutura em colmeia tridimensional mantida por ligações soltas entre as cadeias. Existe um equilíbrio solvatação-dessolvatação e agregação-desagregação entre as moléculas de polímero e plastificante. A rigidez dos polímeros é devido à resistência das suas estruturas tridimensionais

mais do que às fricções internas, como sugeria a teoria da lubrificação. A função do plastificante é reduzir o número dos pontos de ligação polímero-polímero, deixando o polímero ser deformado sem quebrar. O plastificante reduz a rigidez do polímero reduzindo a agregação de moléculas de polímero [27].

Aiken [31], um dos principais autores desta teoria, concluiu que os grupos polares do plastificante e do polímero se rearranjavam para formar dipolos de solvatação nas cadeias de PVC, sendo que as partes não polares da molécula, sendo incompatíveis com o PVC, se agrupavam deixando uma grande parte da cadeia desprotegida, levando à formação de ligações entre si. Assim seria constituída uma estrutura em gel, responsável pelo comportamento viscoso. De acordo com Aiken o plastificante facilitava a mobilidade dos segmentos da cadeia de PVC, aumentando a sua elasticidade. Esta explicação não é suficiente e assim propôs a existência de uma estrutura tridimensional de gel. Em primeiro lugar existiria um equilíbrio dinâmico entre o processo de solvatação-dessolvatação, assim o plastificante poderia difundir-se pela estrutura polimérica abrindo os contactos polímero-polímero temporariamente, e permitindo à estrutura abrir e fechar numa posição diferente. Este mecanismo seria estático onde as ligações polímero-plastificante têm um tempo de vida longo comparado com o tempo da movimentação dos segmentos [27]. Estas conclusões são coincidentes com as observações de outros autores, tais como Meade, Tichenos and Fous [32], que verificaram que os plastificantes com longas cadeias alifáticas são mais eficientes do que os que contêm estruturas cíclicas. Outros autores entendem a plastificação como a agregação-desagregação das moléculas de polímero na presença de plastificante ou que a estrutura tridimensional é mantida por pontos de ligação do polímero [27].

A teoria é insuficiente para explicar o mecanismo de plastificação, pois apenas uma pequena fração do plastificante interage com as moléculas de polímero, sendo que o restante permanece não ligado atuando mais de acordo com a teoria da lubrificação, inchando a estrutura e facilitando o movimento do plastificante, aumentando a flexibilidade. As moléculas que atuam deste modo podem, na verdade, constituir uma grande parte das moléculas de plastificante [3].

A.3.3 Teoria do volume livre

Esta teoria prolonga as duas teorias anteriores e permite uma avaliação quantitativa do processo de plastificação. Combinando esta teoria com as 2 anteriores conclui-se que as moléculas de plastificante que não interagem com o polímero preenchem o volume livre que é criado por aquelas que o fazem e, assim, previnem a reformação da rede rígida [3].

A teoria do volume livre foi elaborada na tentativa de explicar diferentes propriedades dos polímeros, como a evolução de certas características como função da temperatura, volume específico, coeficientes de expansão térmica e viscosidade, relacionando estas características

com propriedades como a estrutura do polímero, peso molecular, conteúdo em grupos terminais, presença de outro monómero e presença dos plastificantes. Para os polímeros plastificados a teoria tenta explicar a diminuição da temperatura de transição vítrea [27].

Segundo esta teoria entre moléculas e átomos não existe nada a não ser volume livre. O volume livre foi inicialmente definido por Fox e Flory [33, 34], a temperaturas abaixo da transição vítrea, como a diferença entre o volume específico abaixo da temperatura de transição e o volume específico sólido extrapolado à mesma temperatura. Esta definição implica que o volume livre a qualquer temperatura abaixo da temperatura de transição vítrea seria igual a 0. Assim foi proposta uma nova definição por Kanig [35], como a diferença entre o volume observado à temperatura do zero absoluto e o volume medido para o cristal real, vidro, ou líquido à temperatura usada. Esta definição continua a ser a mais exata, apesar da dificuldade em medir o volume específico no zero absoluto. Com o aumento da temperatura é observada uma diminuição do volume livre, fenómeno atribuído à diminuição do espaço entre os átomos e as moléculas [27]. Num plastisol o volume livre surge devido à mobilidade das terminações da cadeia, das cadeias laterais e da cadeia principal [3].

Assim de acordo com esta teoria a introdução de moléculas de plastificante no polímero não só implica a adição de moléculas com uma T_g mais baixa que a do polímero, como também a adição de volume livre pela presença de moléculas relativamente pequenas de plastificante e garantem que este é mantido quando a mistura é arrefecida [3]. Desta forma, plastificantes com baixa T_g são mais eficientes a reduzir a temperatura de transição vítrea do sistema plastificado. A eficiência de um plastificante também depende da sua configuração e peso molecular, sendo que, para o mesmo peso molecular um plastificante ramificado é mais eficiente que um linear, uma vez que há mais volume livre associado. Verifica-se também que ao aumentar o peso molecular do plastificante, aumenta-se também o volume livre introduzido no polímero, e assim a eficiência de plastificação [27].

A.4 Blends de PVC com Poliuretano

A.4.1 Definição de *Blend*

Blends são misturas de dois ou mais polímeros e são de elevada importância quer industrial quer académica, uma vez que permitem a modificação de propriedades para fins específicos. As propriedades físicas dependem não só das propriedades dos polímeros em si, como da forma como são combinados [23].

Os polímeros podem ser combinados mecanicamente ou quimicamente. Na combinação mecânica os polímeros lineares são misturados, no estado líquido, podendo ser fundidos ou estar na forma de solução ou dispersão. Já na combinação química é feita a mistura de dois ou

mais polímeros (ou respetivos monómeros), resultando num material com ligações covalentes, podendo ser atingida por copolimerização aleatória, alternada, por blocos, ou por enxerto [23]. A mistura de dois polímeros é uma forma económica e fácil de produzir novos materiais, com excelentes propriedades. Entre as várias vantagens destacam-se: o aumento do uso e diversificação dos polímeros existentes; processamento fácil e extensa gama de aplicações; propriedades melhoradas em relação aos homopolímeros correspondentes; diminuição da reciclagem de lixo e diminuição de resíduos [36].

A.4.2 Poliuretano

Os poliuretanos (PU's) são uma classe de polímeros muito versáteis, que devido às suas propriedades superiores são usados em diversas aplicações. Uma particularidade deste polímero é que não existem monómeros de uretano. O seu nome resulta do facto de possuir o grupo funcional uretano ($-NHCOO-$), que consiste na parte mais reativa deste composto. O poliuretano tem boas propriedades mecânicas, químicas, boa resistência e resiliência, e, dada a presença de vários grupos funcionais tem elevada compatibilidade com outros polímeros sendo adequado para a formação de redes estruturadas [37]. Este polímero tem uma elevada miscibilidade com outros uma vez que pode conter cadeiras alifáticas aromáticas, grupos éter, éster, uretano e ureia, oferecendo uma grande gama de polaridades e ligações de hidrogénio [10].

Os elastómeros de poliuretano são uma classe muito importante deste polímero dado que possuem baixo custo, resistência a elevadas cargas, elevada resistência à compressão e podem ser facilmente formulados e coloridos. São considerados um substituto às borrachas, dada a sua elevada resistência à abrasão, solventes e químicos, elevada resistência ao impacto e baixa absorção de humidade. Assim são adequados para materiais de embalagem, na indústria de produtos de saúde, e na indústria da impressão [37].

Os poliuretanos mais importantes são os termoplásticos (TPU's), são poliuretanos segmentados, em que alternam blocos duros e macios, sendo comprimento destes blocos controlado na sua síntese. Esta característica aliada ao facto de ser um copolímero linear faz do TPU um polímero amplamente utilizado para combinações com outros polímeros, nomeadamente com o PVC. Sendo frequentemente usado em equipamento médico, ferramentas elétricas, desporto, e indústria de calçado [10, 37].

A.4.3 Blends de PVC/PU

A mistura de PVC com PU também tem um impacto positivo em contrariar o envelhecimento, uma vez que o envelhecimento do poliuretano ocorre devido ao ataque químico e às condições ambientais. Numa mistura destes dois polímeros verifica-se o aumento da resistência química do PU, apresentando resistência a ambientes marinhos contra o NaCl, à luz UV (ultravioleta)

entre outros, tendo consequentemente menor decaimento das suas propriedades ou envelhecimento. [38]

Existe uma forma específica de combinar polímeros em que pelo menos um deles é reticulado denominada de IPN (*interpenetrating Polimeric network* - rede polimérica interpenetrante), estes materiais são de elevada importância devido às suas propriedades únicas e potenciais aplicações tecnológicas [10]. Nestas estruturas, os polímeros constituintes são sintetizados e/ou reticulados na presença do outro. Não tendo ligações covalentes entre si, apenas com o próprio polímero, as redes ficam presas umas às outras apenas por emaranhados das suas cadeias [23]. A principal diferença entre uma mistura de polímeros comum e uma IPN é que na primeira uma vez fundida pode ser dissolvida por solventes, enquanto que uma IPN é insolúvel na maior parte dos solventes, não tendo ponto de fusão específico ou ponto de decomposição [36].

As IPN são a forma mais eficaz de combinar polímeros com ligações cruzadas, pois uma mistura normal iria resultar em várias fases distintas devido à imiscibilidade termodinâmica de polímeros, devido a baixos ganhos de entropia e às restrições de proximidade impostas pelas longas cadeias. Com recurso à IPN a separação de fase não pode acontecer sem a quebra de ligações [23].

Existem vários tipos de IPN's: sequenciais, nas quais um monómero é polimerizado seguido da polimerização de outro monómero, produzindo a rede de forma sequencial; IPN novas, em que o polímero é composto por duas ou mais redes de polímero, parcialmente interligados à escala molecular, mas não ligados covalentemente, e não podendo ser separados sem a quebra de ligações; simultaneous interpenetrating networks (SIN's), onde os monómeros e/ou os pré-polímeros, os agentes reticulantes e os iniciadores de ambas as redes são colocados juntos e é feita a polimerização simultânea; semi-IPN's, que são IPN's sequenciais nas quais um dos polímeros é reticulado, e o outro é linear [36].

Nas IPN de PVC/PU é formada uma rede de poliuretano que contém entre os seus espaços vazios, partículas discretas de plastisol de PVC. Estes materiais são obtidos através da mistura de TPU's com PVC. A mistura começa com dois componentes designados por A (um ou mais polióis) e por B (um poliisocianato). Estes componentes são colocados em contacto um com o outro e é adicionado um catalisador de poliuretano (um dos componentes pode já conter este catalisador). O plastisol pode estar na composição de qualquer um dos componentes anteriores, mas preferencialmente no A. A reação de formação de uma IPN dá-se em duas etapas, na primeira após a mistura dos 2 componentes por pulverização ou extrusão, os polióis e poliisocianatos reagem entre si formando aproximadamente 90 % da rede de poliuretano. Neste ponto o plastisol está disperso como partículas entre a rede de PU, inalterado. Esta rede de PU é muito importante, porque forma um esqueleto rígido que assegura uma configuração

uniforme. Neste ponto, a IPN atinge resistência inicial suficiente para formar uma camada de revestimento vedante/adensivo. Na segunda etapa, a mistura de PU/PVC é aquecida à temperatura e tempo necessário para gelificar o plastisol (140 a 200 °C; 10 a 30 min). Estas condições variam consoante os polióis e poliisocianatos usados). As partículas de plastisol unem-se e formam a sua rede, resultando em dois polímeros interpenetrados. Qualquer poliál e poliisocianato residual irá reagir durante este processo e completar a rede de PU, dando à IPN a sua força mecânica máxima. Durante este processo também podem ocorrer ramificações e reticulações, se desejado, que podem ser auxiliadas pela adição de extensores de cadeia e reticuladores [10].

Os poliisocianatos mais usados são obtidos a partir de isocianatos como: o IPDI (Diisocianato de isoforona), TDI (Diisocianato de tolueno), MDI (Metileno difenil diisocianato), entre outros ou combinações destes. Os polióis podem ser de baixo ou alto peso molecular (ou combinação dos dois), como por exemplo: glicerol, butanotriol-1,2,3, penta-glicerol, eritritol, ϵ -Caprolactona, poliéster polióis, entre outros. Os catalisadores incluem principalmente aminas, compostos de estanho ou metais orgânicos [24, 25, 26].

Estas IPN's têm várias aplicações, tais como vedantes (especialmente para componentes automóveis, devido às suas propriedades superiores). [10] Também incluem juntas expandidas (folhas e espumas de juntas), e ainda em aplicações de revestimento por imersão (luvas, revestimento de fios). A formulação pode ser modificada adicionando um agente expensor, levando à expansão da mistura (espuma) antes da reação de polimerização, resultando numa espuma de propriedades melhoradas. As aplicações automóveis têm particular aplicação em revestimento da carroçaria, vedantes de dobradiças (portas, capô, porta-malas) ou ainda vedante de costura, almofadas anti vibração. Estas IPN podem ser ligadas a um substrato ou podem ser aplicadas como uma ligação lamelar entre substratos, onde propriedades como a resistência à lavagem, aderência ao aço oleoso, flexibilidade, capacidade de pintura, possibilidade do revestimento e resistência à corrosão são de elevada importância [24, 25, 26].

Apêndice A - Viscosidade complexa em ensaios reológicos oscilatórios

A.1 Ensaios de varrimento de amplitude

Para os plastisóis de polímeros de baixa viscosidade, está representada na Figura 48 a viscosidade complexa em função da amplitude de deformação. Verifica-se que a viscosidade complexa diminui com o aumento do teor de plastificante em cada polímero. Inicialmente, para baixas amplitudes de deformação, a viscosidade complexa mantém-se constante. Com o aumento da amplitude de deformação o plastisol apresenta um comportamento pseudoplástico, e para amplitudes de deformação muito elevadas apresenta um comportamento dilatante. Esta pseudoplasticidade e esta dilatância são menos pronunciadas nos plastisóis com um maior teor de plastificante (70 e 80 phr).

Na Figura 49 está representada a viscosidade complexa em função da amplitude de deformação para os plastisóis dos polímeros de alta viscosidade. Para o polímero A1 (Figura 49 a)), é possível observar que o comportamento da viscosidade complexa é diferente para os vários teores de plastificante. Para os dois teores de plastificante mais baixos (60 e 70 phr) a viscosidade mantém-se constante para baixas amplitudes de deformação, e apresenta uma ligeira pseudoplasticidade e dilatância para amplitudes mais elevadas. A viscosidade do plastisol com 70 phr é inferior à viscosidade do plastisol com 60 phr. Os plastisóis com os teores de plastificante mais elevados apresentam uma viscosidade inicial superior aos anteriores. As viscosidades mantêm-se constantes para baixas amplitudes de deformação e verifica-se um comportamento pseudoplástico pronunciado para amplitudes de deformação mais elevadas, sendo a viscosidade final mais baixa que a observada para os plastisóis com menores teores. A viscosidade do plastisol com 100 phr é inferior à viscosidade do plastisol com 90 phr. Para o polímero A2 (b)) verifica-se a mesma tendência observada que para os plastisóis de polímeros de baixa viscosidade: o aumento do teor de plastificante diminui a viscosidade complexa. Para o teor de plastificante mais baixo (90 phr) a viscosidade mantém-se constante para baixas amplitudes de deformação, apresentando comportamento pseudoplástico para amplitudes mais elevadas e uma pequena zona de dilatância (de 25 a 50 %). Para 100 phr apenas se verifica a viscosidade constante e a pseudoplasticidade. Para o teor de plastificante mais alto (130 phr) a viscosidade mantém-se aproximadamente constante.

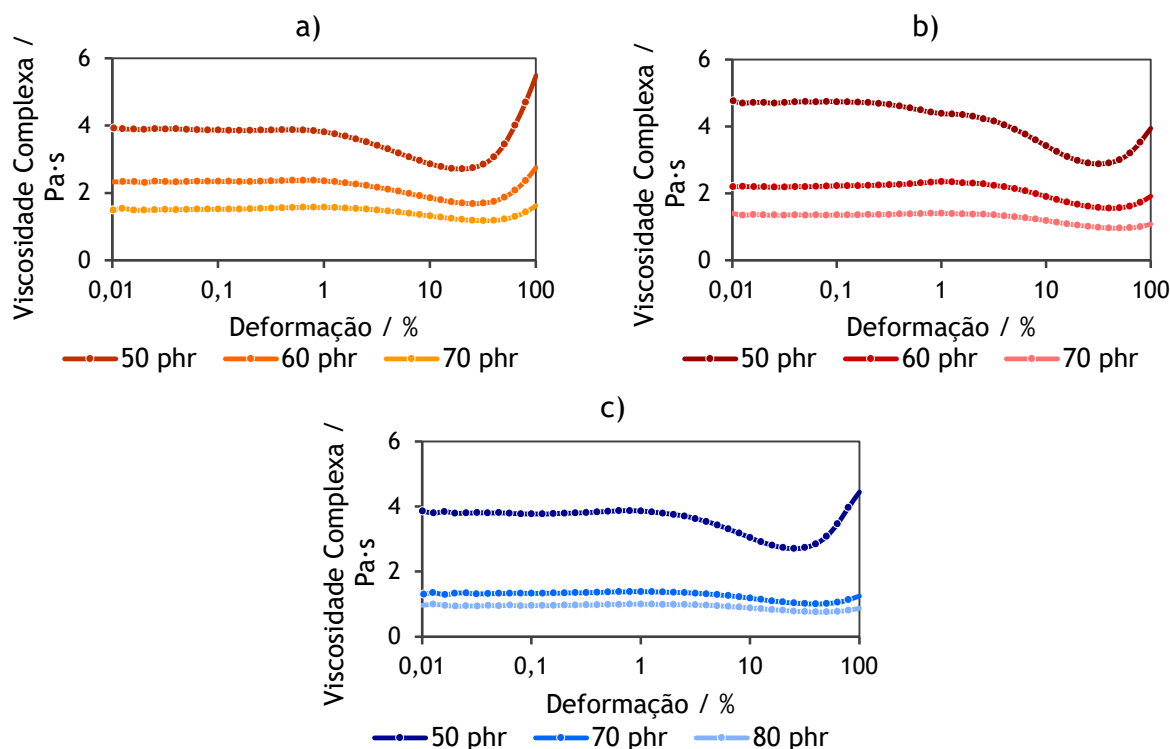


Figura 48 - Viscosidade complexa em função da amplitude de deformação de plastisóis de a) B1 com 50, 60 e 70 phr; b) B2 com 50, 60 e 70 phr e c) B3 com 50, 70 e 80 phr de plastificante.

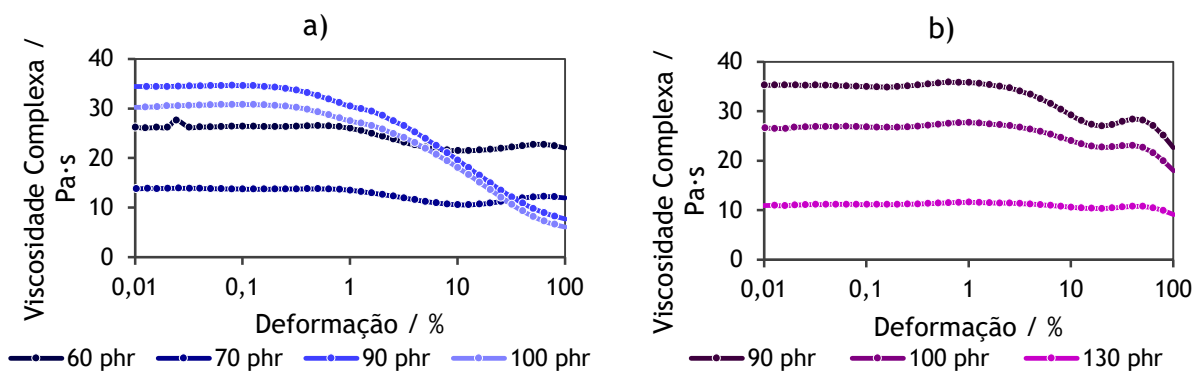


Figura 49 - Viscosidade complexa em função da amplitude de deformação de plastisóis de a) A1 com 60, 70, 90 e 100 phr e b) A2 com 90, 100 e 130 phr de plastificante.

A.2 Ensaios de varrimento de frequência

A viscosidade complexa dos plastisóis nos ensaios de varrimento de frequência está representada na Figura 50 e na Figura 51. Todos os plastisóis exibem um comportamento pseudoplástico, nos plastisóis de B1, B2, B3 e A2, verifica-se que o aumento do teor de plastificante diminui a viscosidade e a pseudoplasticidade. Nos plastisóis de A1 as viscosidades com teores de plastificante de 60 e 100 phr são semelhantes. O plastisol com a viscosidade

inicial mais elevada tem 90 phr de plastificante e com a mais baixa 70 phr, não se verificando a mesma tendência dos plastisóis dos outros quatro polímeros.

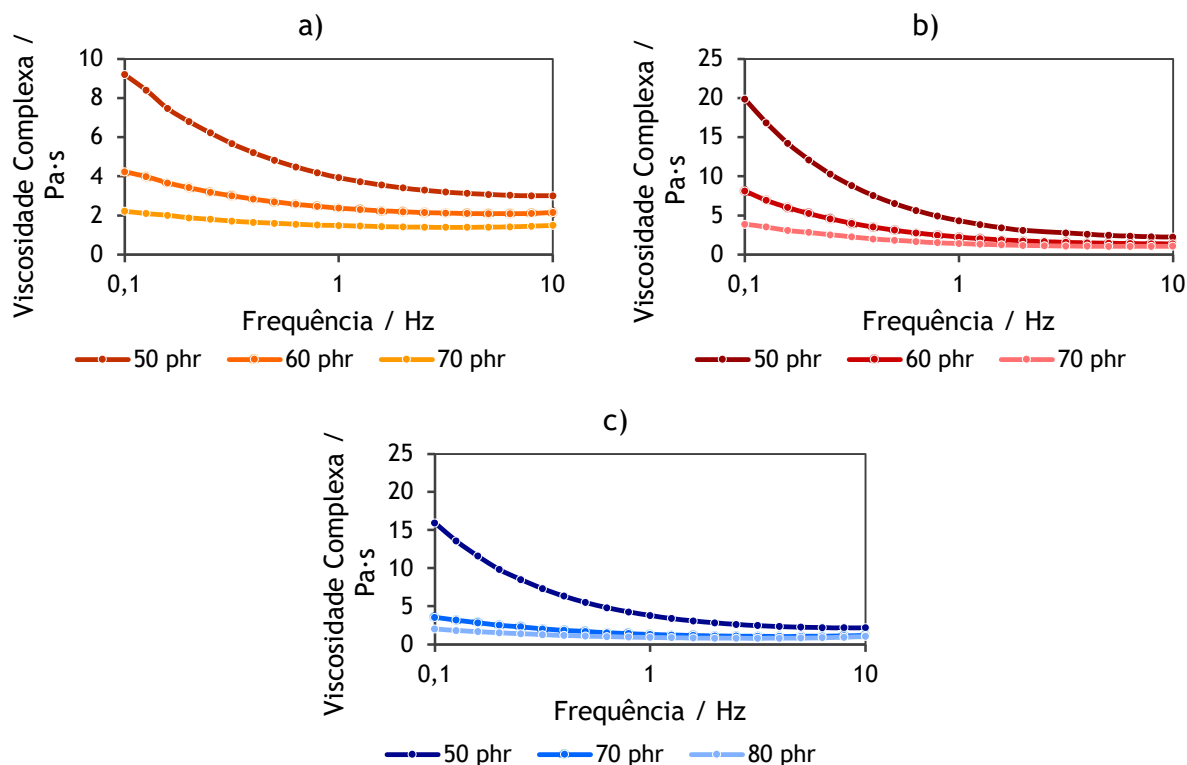


Figura 50 - Viscosidade complexa em função da frequência de plastisóis de a) B1 com 50, 60 e 70 phr; b) B2 com 50, 60 e 70 phr e c) B3 com 50, 70 e 80 phr de plastificante.

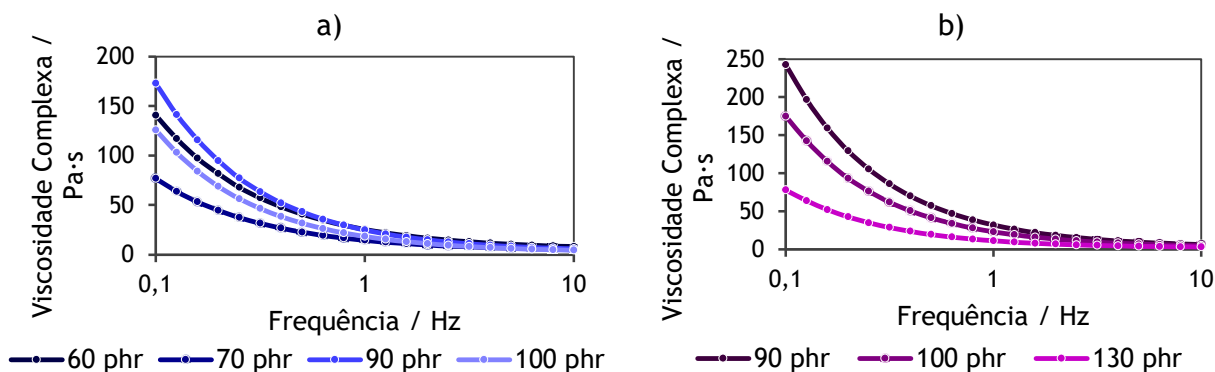


Figura 51 - Viscosidade complexa em função da frequência de plastisóis de a) A1 com 60, 70, 90 e 100 phr e b) A2 com 90, 100 e 130 phr de plastificante.

Apêndice B - Influência da velocidade de aquecimento na gelificação

Na Figura 52 são exibidos os resultados do estudo da influência da velocidade de aquecimento. Pode-se observar que para todos os teores de plastificante dos plastisóis de B2 as temperaturas de pré-gelificação e gelificação aumentam com o aumento da velocidade de aquecimento, uma vez que não só a temperatura condiciona a entrada de plastificante nas partículas, mas também o tempo. Num aquecimento mais rápido, a amostra atinge mais rapidamente temperaturas mais elevadas sem dar tempo que o plastificante entre nas partículas, influenciando o início do aumento da viscosidade (temperatura de pré-gelificação) e do início da estabilização da viscosidade em valores elevados (temperatura de gelificação).

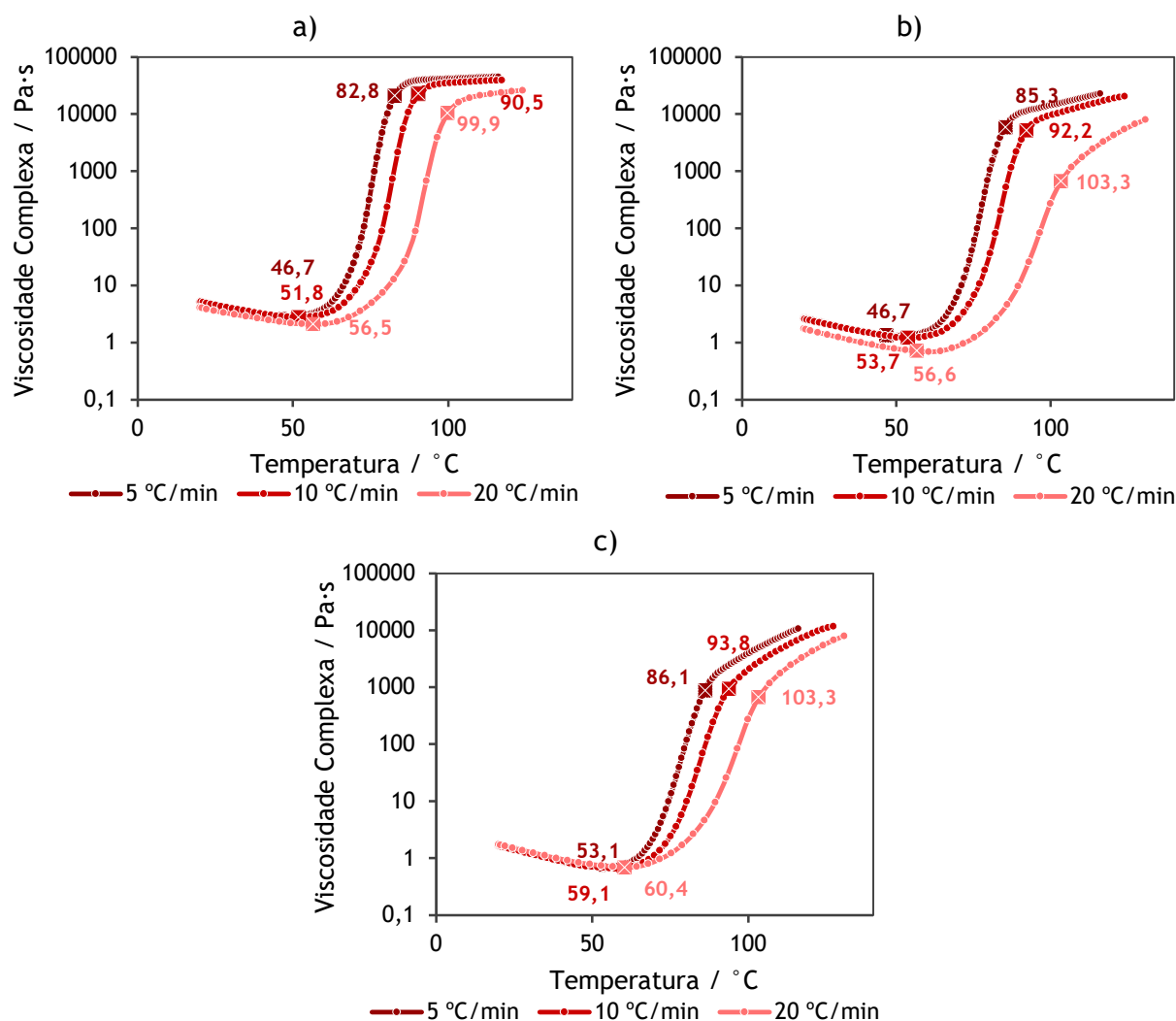


Figura 52 - Viscosidade complexa em função da temperatura (rampa de temperatura de 5, 10 e 20 °C/min) para plastisóis de B2 com: a) 50; b) 60 e c) 70 phr de plastificante.

Apêndice C - Influência do estabilizante na absorção de água

As diferenças entre a absorção de com os diferentes estabilizantes usados são discutidas neste apêndice. Verifica-se que o estabilizante 3 (Ca/Zn) leva a uma menor absorção de água que o estabilizante 2 (Ba/Zn), exceto no caso de filmes de B3 em que as curvas são aproximadamente iguais. No caso de filmes de B2, A1 e A2, a diminuição da absorção de água foi menos significativa que no caso de filmes de B1. Mais uma vez, estas diferenças devem-se às diferentes receitas de polimerização de cada polímero e interação com o estabilizante.

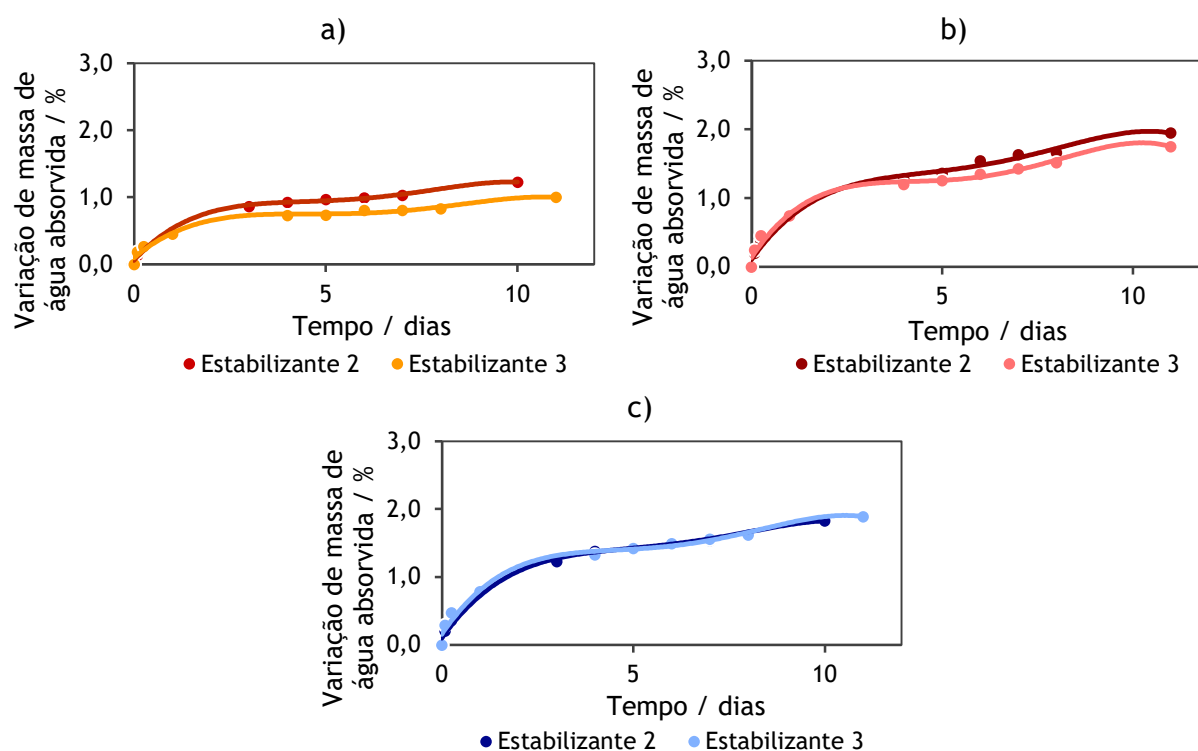


Figura 53 - Variação da massa de água absorvida em função do tempo para filmes de plastisóis: a) B1, b) B2 e c) B3. Com 60 phr de plastificante e estabilizantes 1 e 2, quando submersos em água a 23 °C.

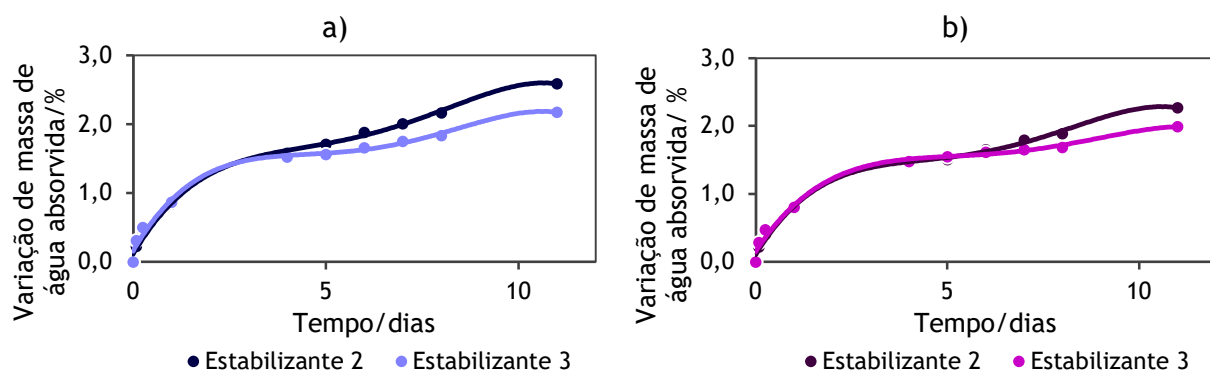


Figura 54 - Variação da massa de água absorvida em função do tempo para filmes de plastisóis a) A1 e b) A2. Com 100 phr de plastificante e estabilizantes 1 e 2, submersos em água a 23 °C.

Apêndice D - Dados adicionais ao estudo da qualidade das espumas

Tabela 9 - Expansão e cor das espumas de plastisóis de baixa viscosidade para várias condições de ensaio.

Ensaio	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Expansão (%)			Cor (avaliação qualitativa)		
			B1	B2	B3	B1	B2	B3
1	1:30	170	18,3	24,5	21,6	Amarelo	Amarelo	Amarelo
2	2:00	170	57,0	86,3	22,0	Amarelo	Amarelo	Amarelo
3	2:30	170	78,2	71,2	25,0	Amarelo	Amarelo	Amarelo
4	3:00	170	91,5	68,8	23,0	Amarelo	Amarelo	Amarelo
5	1:30	180	53,7	68,1	29,1	Amarelo	Amarelo	Amarelo
6	2:00	180	161,0	180,7	42,0	Amarelo	Amarelo	Amarelo
7	2:30	180	229,4	194,1	45,7	Amarelado	Amarelado	Amarelado
8	3:00	180	251,7	230,3	44,1	Amarelado	Amarelado	Amarelado
9	1:30	190	131,1	154,0	55,1	Amarelado	Amarelado	Amarelado
10	2:00	190	394,8	319,8	65,3	Branco*	Branco*	Amarelado
11	2:30	190	456,0	407,9	65,1	Branco*	Branco*	Amarelado
12	3:00	190	468,0	425,0	59,5	Branco*	Branco*	Amarelado
13	1:30	200	383,4	313,4	81,1	Branco*	Branco*	Amarelado
14	2:00	200	492,5	450,4	84,1	Branco	Branco	Branco*
15	2:30	200	493,8	448,5	79,4	Branco	Branco	Branco*
16	3:00	200	473,0	417,8	55,8	Branco	Branco	Branco*
17	1:30	210	472,9	444,2	84,6	Branco*	Branco*	Branco*
18	2:00	210	477,5	455,1	72,6	Branco	Branco	Branco*
19	2:30	210	473,7	436,0	55,8	Branco	Branco	Branco*
20	3:00	210	473,8	415,7	48,0	Amarelado	Amarelado	Amarelado

Tabela 10 - Expansão e cor das espumas de plastisóis de alta viscosidade com várias condições de ensaio.

Ensaio	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Expansão (%)		Cor (avaliação qualitativa)	
			A1	A2	A1	A2
1	1:30	170	50,1	47,2	Amarelo	Amarelo
2	2:00	170	120,1	116,6	Amarelo	Amarelo
3	2:30	170	138,1	135,5	Amarelado	Amarelado
4	3:00	170	204,8	206,7	Amarelado	Amarelado
5	1:30	180	100,9	105,1	Amarelado	Amarelado
6	2:00	180	245,4	209,9	Amarelado	Amarelado
7	2:30	180	263,2	252,5	Branco*	Branco*
8	3:00	180	324,5	306,5	Branco*	Branco*
9	1:30	190	180,9	177,7	Amarelado	Amarelado
10	2:00	190	339,7	318,8	Branco*	Branco*
11	2:30	190	357,7	338,3	Branco	Branco
12	3:00	190	356,9	324,9	Branco	Branco
13	1:30	200	319,4	280,9	Branco*	Branco*
14	2:00	200	347,6	316,7	Branco	Branco
15	2:30	200	354,4	326,5	Branco	Branco
16	3:00	200	339,8	314,9	Branco	Branco
17	1:30	210	369,1	317,3	Branco	Branco
18	2:00	210	372,1	341,7	Branco	Branco
19	2:30	210	375,3	341,5	Branco	Branco
20	3:00	210	371,3	333,2	Branco	Branco