

PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS DO PVC MODIFICADO COM SAIS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Rodrigo Grigolin¹, Maria Isabel Felisberti¹ & Valdir Mano²¹ Instituto de Química - UNICAMP, CP 6154, 13083-970 - Campinas / SP, e-mail: misabel@iqm.unicamp.br² DCNAT - FUNREI, Praça Dom Helvécio - 74, 36300-000 - São João del Rei / MG

RESUMO

A incorporação de sais de metais de transição ao PVC causa queda na sua temperatura de transição vítrea (T_g) e aumento na sua ductibilidade. Análise dinâmico-mecânica revela que o aumento da concentração de sal leva à separação de fases, a qual é, provavelmente, responsável pelo comportamento mecânico complexo do PVC modificado. Os sais de metais de transição atuam como plastificantes na matriz de PVC, entretanto, dados de FTIR mostram que o mecanismo de plastificação não é similar ao de plastificantes convencionais.

Palavras-chave: PVC modificado; sais de metais de transição; propriedades térmicas e mecânicas.

ABSTRACT

The incorporation of transition metal salts to the PVC causes a glass transition temperature (T_g) decrease and a increase in the ductibility. The increase in the salts concentration promotes a phase segregation, as observed by dynamic-mechanical analysis, which is probably responsible for the complex mechanical behaviour of modified PVC films. The transition metal salts act as a plasticizer in the PVC matrix, however, the FTIR results show that the plasticization mechanism is not similar to the conventional plasticizers.

Key-words: Modified PVC; transition metal salts; thermal and mechanical properties.

INTRODUÇÃO

O PVC é um polímero muito popular pela sua versatilidade, sendo compatível com muitos aditivos como plastificantes, retardantes de chama, supressores de fumaça e outros polímeros. Entretanto, o PVC sofre degradação a temperaturas usuais de processamento, tendo sua vida útil reduzida. Essa degradação pode ser catalisada por haletos metálicos como os cloretos de ferro(III)⁽¹⁾, antimônio(III)⁽²⁾ e zinco(II)⁽³⁾. Apesar do interesse que estes sais despertam no mecanismo de degradação do PVC, as conseqüências da sua incorporação sobre as propriedades térmicas e mecânicas deste polímero têm sido pouco exploradas. Em trabalhos anteriores verificamos que o efeito da incorporação de $FeCl_3$ assemelha-se à ação de plastificantes^(4,5) e que $CuCl_2$ e $CoCl_2$ catalisam o processo de desidrocloreção do PVC⁽⁶⁾. Neste trabalho é analisada a influência dos cloretos e nitratos de cobre(II) e cobalto(II) sobre as propriedades térmicas, mecânicas e dinâmico-mecânicas do PVC.

PARTE EXPERIMENTAL

Filmes de PVC impregnados com os sais $CuCl_2 \cdot 6H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ e $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, em concentrações de 2, 5, 10, 15, 20 e 25% em massa, foram preparados pela mistura de soluções de PVC e dos sais em THF, seguida de evaporação sob fluxo de N_2 durante 48h e secagem em

estufa a vácuo por 10h a 80°C. Estes filmes foram caracterizados por calorimetria diferencial de varredura (DSC), ensaios mecânicos de tração, análise dinâmico-mecânica (DMA) e espectroscopia na região do infravermelho.

Os ensaios de DSC foram realizados em um termoanalisador DuPont 2100 sob fluxo de nitrogênio, usando-se o seguinte programa de temperatura:

1. Temperatura inicial de 120°C.
2. Rampa de resfriamento a 20°C.min⁻¹ até -20°C.
3. Isoterma por 3 min.
4. Rampa de aquecimento a 20°C.min⁻¹ até 120°C.

Os dados apresentados neste trabalho correspondem ao segundo aquecimento.

Ensaio mecânico tensão-deformação, no modo tração, foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaio EMIC MEM-500 (com cela de carga de 500 N) segundo a norma ASTM D882-64T a temperaturas de aproximadamente 25°C e velocidade de deslocamento do travessão de 5 mm.min⁻¹.

Dados de análise dinâmico-mecânica (DMA) foram obtidos utilizando-se um termoanalisador DMA DuPont 983. Amostras de dimensões aproximadas de 2,5 x 0,2 x 7,0 mm foram submetidas à deformação senoidal de 0,2 mm de amplitude e frequência de 1 Hz na faixa de temperatura de -100 a 150°C. As amostras foram aquecidas de 3 em 3 graus, permanecendo a

cada temperatura o tempo necessário para atingir o equilíbrio térmico e mecânico, para então realizar a medida.

Espectros na região do infravermelho (FTIR) foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer FTIR 1600 com resolução de 1 cm^{-1} , sendo realizadas 16 varreduras.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O comportamento térmico dos filmes de PVC modificados com os diferentes sais foi analisado por DSC. Na tabela I e na figura 1 é apresentada a dependência da temperatura de transição vítrea (T_g) com a concentração dos sais.

Tabela I: Temperatura de transição vítrea para o PVC em função do tipo e da concentração do sal.

Massa do sal / %	Temperatura de transição vítrea / °C						
	0	2	5	10	15	20	25
CoCl ₂	85	79	73	67	65	60	61
CuCl ₂	85	79	76	67	80	81	80
Cu(NO ₃) ₂	85	85	83	84	87	85	83
Co(NO ₃) ₂	85	76	76	71	85	84	87

Independentemente do sal incorporado, todos os filmes apresentam queda na T_g para concentrações de até 10% em massa, em um efeito semelhante ao de plastificação de matrizes poliméricas. A partir desta concentração há um incremento na T_g , exceto para os filmes impregnados com CoCl₂ que continuam a apresentar queda na temperatura de transição vítrea.

indicando uma interação complexa entre os sais e o polímero.

Este comportamento complexo também é observado nos ensaios mecânicos, cujos resultados são apresentados nas figuras 2 e 3. As curvas tensão-deformação para os filmes de PVC impregnados com os sais de metais de transição mostram o efeito típico de plastificação pelo aumento na deformação de ruptura e pelo abaixamento no módulo de elasticidade, na tensão de escoamento e na tensão de ruptura. Esta plastificação produz importantes mudanças nas propriedades mecânicas do PVC que se mostra mais dúctil com a incorporação dos sais. Como observado no comportamento térmico, há um evidente efeito de plastificação, porém, não há uma variação regular nas propriedades mecânicas destes filmes, o que reflete a complexidade das interações entre o PVC e os sais.

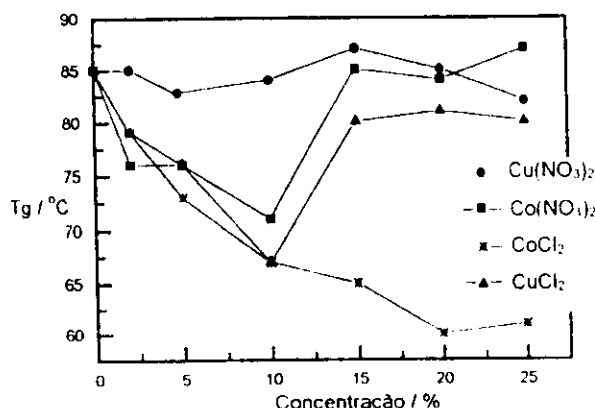


Figura 1: Temperatura de transição vítrea (obtida por DSC) dos filmes de PVC modificados com sais de metais da transição.

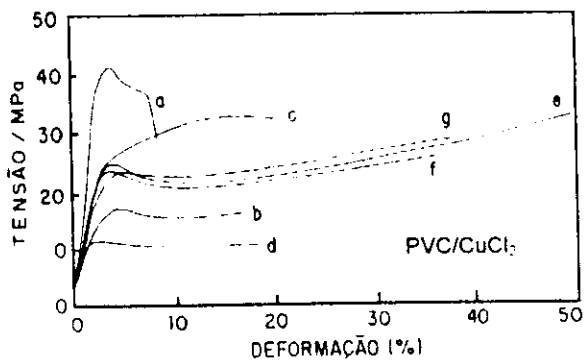
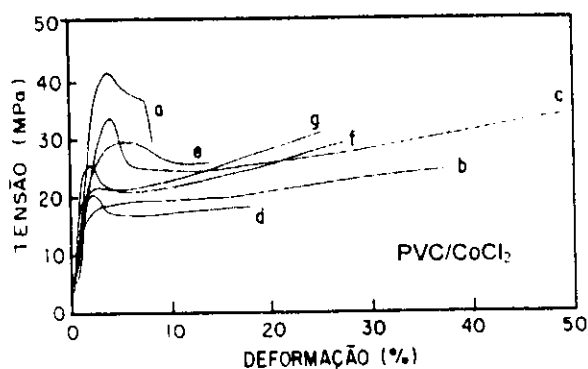


Figura 2: Curvas tensão-deformação para filmes de PVC modificados com CoCl₂ e CuCl₂ em função da concentração dos sais: (a) 0, (b) 2, (c) 5, (d) 10, (e) 15, (f) 20 e (g) 25% em massa.

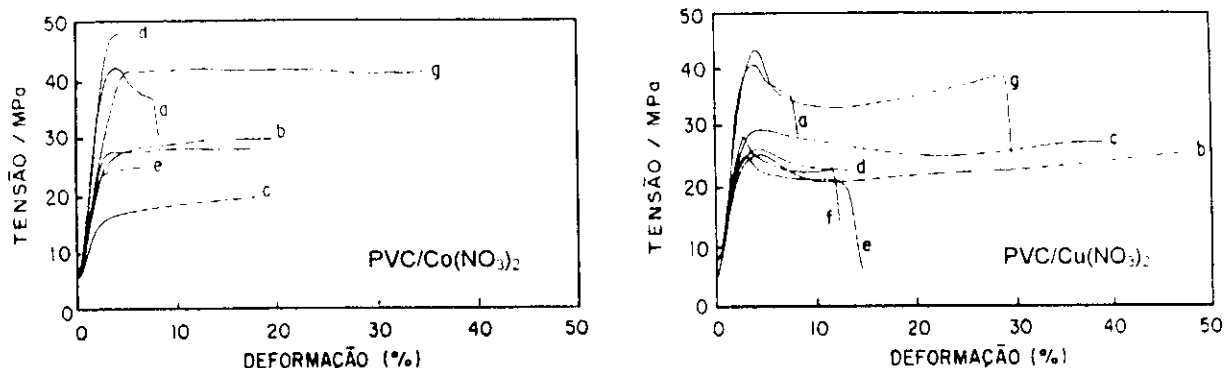


Figura 3: Curvas tensão-deformação para filmes de PVC modificados com $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ em função da concentração dos sais: (a) 0, (b) 2, (c) 5, (d) 10, (e) 15, (f) 20 e (g) 25% em massa

A figura 4 ilustra o comportamento do fator de perda ($\tan \delta$) com a temperatura em função da concentração de CoCl_2 na matriz de PVC. Nota-se que, com o aumento na concentração do sal, há um deslocamento no máximo do pico referente à Tg para menores temperaturas e o surgimento de um ombro.

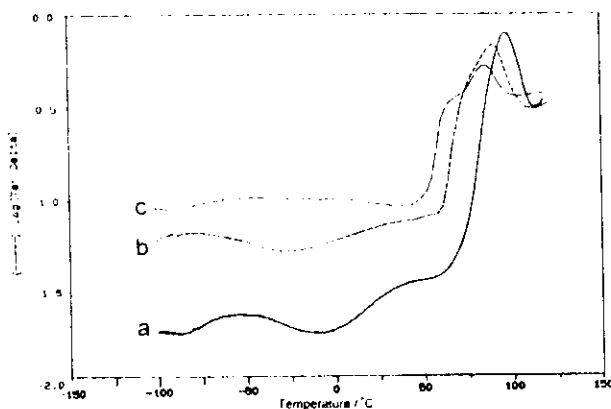


Figura 4: Fator de perda ($\tan \delta$) em função da temperatura para filmes de PVC dopados com (a) 0, (b) 5 e (c) 10% de CoCl_2 em massa.

Este mesmo comportamento foi observado para os filmes de PVC modificados com CuCl_2 . O deslocamento da Tg para menores temperaturas é uma

evidência do efeito de plastificação exercido por estes sais. Já o ombro observado a temperatura menor que a Tg é indicativo de separação de fases, devido à formação de estruturas iônicas. El-Shafee e Saad⁽⁷⁾ constatarem através de análise dinâmico-mecânica-dielétrica que filmes de PVC contendo CoCl_2 apresentam duas fases: uma correspondente à matriz polimérica, com pequeno conteúdo iônico, e outra composta de agregados iônicos. Estas fases são, provavelmente, responsáveis pelas relaxações observadas na região da transição vítrea nos ensaios de DMA. As fortes interações iônicas entre as cadeias poliméricas e os íons metálicos originam reticulações transientes que, aliadas à separação de fases, podem ser responsáveis pela complexidade nos comportamentos térmico e mecânico.

Os resultados apresentados indicam que os sais de metais de transição atuam como plastificantes no PVC. Theodorou e Jasse⁽⁸⁾ e Maddams e Tooke⁽⁹⁾ relataram que o efeito de plastificação exercido por plastificantes convencionais, tais como ftalatos e fosfatos, reflete-se nas bandas da ligação C-Cl do PVC na região de 600 a 700 cm^{-1} . Entretanto, no presente trabalho, não são observadas variações nos espectros de FTIR nesta região, sugerindo que outro mecanismo de plastificação está atuando nestes sistemas. Esta plastificação pode estar relacionada com a formação de pares iônicos entre o polímero e o sal, criando segmentos mais flexíveis na cadeia, de modo similar ao observado para o PVC modificado com FeCl_3 ⁽⁵⁾. A formação destes pares iônicos enfraquece as interações dipolo-dipolo existentes entre as cadeias poliméricas, resultando em aumento na mobilidade das mesmas na região da Tg.

CONCLUSÕES

A incorporação de sais de metais de transição causa abaixamento da Tg do PVC tornando-o mais ductil. Os comportamentos térmico e mecânico do PVC a diferentes concentrações dos sais são bastante complexos e podem ser explicados pela segregação de fases e pela interação entre as cadeias poliméricas e os ions metálicos. Resultados de infravermelho indicam que o mecanismo de plastificação é diferente do observado para o PVC com plastificantes convencionais.

Agradecimentos: FAPESP

REFERÊNCIAS

- (1) OWEN, E.D.; BROOKS, S.R. A reversible photoreaction of iron(III) chloride in poly(vinyl chloride) film. *Polym. Photochem.*, V. 6, p. 21-30, 1985.
- (2) OWEN, E.D.; MSAYIB, K.J. Catalyzed degradation of poly(vinyl chloride). II. Antimony(III) chloride photocatalysis. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, V. 23, p. 1833-1838, 1985.
- (3) OWEN, E.D.; MSAYIB, K.J. Catalyzed degradation of poly(vinyl chloride). III. Zinc(II) chloride catalysis. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, V. 27, p. 399-408, 1989.
- (4) MANO, V.; FELISBERTI, M.I.; De-PAOLI, M.-A. Efeito da incorporação do FeCl₃ nas propriedades mecânicas e térmicas do poli(cloreto de vinila). In: 16^ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA; Maio, 1993, Caxambu, Resumos, QM-34.
- (5) MANO, V.; FELISBERTI, M.I.; De-PAOLI, M.-A. Influence of FeCl₃ on the mechanical, thermal and dynamic-mechanical behavior of PVC. *Macromolecules*, submetido.
- (6) FELISBERTI, M.I.; GREGOLIN, R.; MANO, V. Degradação do PVC catalisada pelos cloretos de cobre(II) e cobalto(II). In: 3^º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, Setembro, 1995, Rio de Janeiro, Anais, p. 309-312.
- (7) EI-SHAFEE, E.; SAAD, G.R. Dielectric analysis of poly(vinyl chloride) films doped with cobalt(II) chloride. *Polym. Degrad. Stab.*, V. 41, p. 25-29, 1993.
- (8) THEODOROU, M.; JASSE, J. Fourier-transform infrared study of conformational changes in plasticized poly(vinyl chloride). *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, V. 21, p. 2263-2274, 1983.
- (9) MADDAMS, W.F.; TOOKE, P.B. Quantitative conformational studies on poly(vinyl chloride). *J. Macromol. Sci. Chem.*, V. A17, p. 951-968, 1982.