
EFEITO DOS PLASTIFICANTES NA DUREZA DOS COMPOSTOS DE PVC

Introdução

Os produtos de PVC são divididos em duas grandes classes: rígidos e flexíveis. Os plastificantes vêm sendo utilizados há muitos anos na produção de PVC flexível para uma grande variedade de aplicações. O nível e o tipo de plastificante utilizado é selecionado para se obter as características necessárias para cada aplicação. Eles são em geral líquidos incolores e inodoros, relativamente não voláteis e que exibem baixa solubilidade em água. São em sua grande maioria ésteres ou poliésteres, incluindo outros com base em ácidos adípicos, fosfóricos, sebáceos, trimetílicos ou azeláticos.

Basicamente a ação do plastificante consiste em diminuir a intensidade de ligação entre as moléculas do polímero. Estas ligações, conhecidas como força de Van der Waals, conferem ao PVC uma rigidez extremamente alta. O plastificante diminui estas forças, reduzindo a atração intermolecular e por conseqüência aumentando a flexibilidade da cadeia polimérica e provocando interferências nas condições de processamento e propriedades do produto final, tais como dureza, temperatura de amolecimento Vicat, flexibilidade, dentre outras.

Propriedades

A perda de plastificante do sistema polimérico pode provocar alterações nas suas propriedades. Existem 3 formas principais de perda do plastificante a partir de um polímero plastificado:

Volatilização: perda do plastificante do material para a atmosfera;

Extração: perda do plastificante do material para os líquidos (óleos, água, graxas entre outros agentes). Neste caso, quanto mais alto for o peso molecular do plastificante maior será sua resistência a extração;

Migração: perda do plastificante por transferência entre duas superfícies que estão em contato.

Os plastificantes são divididos de acordo com suas características químicas:

Diésteres:

Ftalatos: DIBP (di iso butil ftalato), DOP(di octil ftalato), DIDP (di iso decil ftalato)

Adipatos: DOA (di octil adipato)

Azelatos: DOZ (di octil azelato)

EFEITO DOS PLASTIFICANTES NA DUREZA DOS COMPOSTOS DE PVC

Triésteres: TOTM (tri octil trimelitato)

Poliésteres: plastificantes poliméricos

Epoxidados: OSE (óleo de soja epoxidado)

Fosfatos: TCP (tri cresil fosfato)

Os plastificantes que possuem alta compatibilidade com o PVC são tidos como plastificantes primários e os que apresentam compatibilidade limitada, como secundários. Os plastificantes ftálicos (DOP, DIBP e DIDP) são os mais largamente empregados em função da favorável relação custo/desempenho. Entretanto, dependendo das exigências de cada produto, pode ser adequado o uso de adipatos para se obter melhor flexibilidade a baixas temperaturas, fosfatos para propriedades retardantes de chama e ainda poliméricos quando se deseja elevar a permanência em condições de exposição ao calor ou produtos químicos agressivos. O plastificante secundário mais utilizado é o OSE (óleo de soja epoxidado), que também atua como auxiliar na estabilização térmica do PVC em conjunto com estabilizantes a base de sais de bário, cádmio e zinco.

Propriedades físicas dos plastificantes

	DIBP	DOP	DIDP	TOTM
Peso molecular	278	390	446	546
Densidade a 25 C (g/cm ³)	1,035	0,983	0,966	0,987
Viscosidade a 20 C (cP)	42	85	113	300
Ponto de ebulição 760 mmHg (C)	327	370	256*	-
Ponto de fulgor (C)	177	218	232	225
Volatilidade 105 C a 1 hora (%)	0,2	0,2	-	0,2
Índice de refração	1,489	1,485	1,483	1,483

(*) a 110 mmHg

Seleção de um plastificante

Para se selecionar um plastificante para determinada aplicação, deve-se considerar algumas características importantes:

Compatibilidade: depende principalmente da configuração das moléculas incluindo sua polaridade e peso molecular; pode ser entendida como atração relativa entre polímero e plastificante.

EFEITO DOS PLASTIFICANTES NA DUREZA DOS COMPOSTOS DE PVC

Permanência: depende da volatilidade e suscetibilidade à extração.

Eficiência: depende do poder de solvatação.

Plastificantes mais utilizados e suas aplicações

Ftalatos

Constituem a classe de plastificantes mais usada para combinações com resinas vinílicas. Estes plastificantes são largamente empregados em função de seu baixo custo e das boas propriedades no produto acabado. Desta classe, os plastificantes mais conhecidos são:

DOP (di octil ftalato): é o ftalato mais usado no mundo e pode ser aplicado na maioria das formulações do PVC. É utilizado em bolsas de sangue, simuladores de tecidos humano, embalagens, calçados, tubos e perfis, etc. O DOP representa mais de 50% do total de plastificantes produzidos no mundo.

DIDP (di iso decil ftalato): é aplicado na fabricação de fios e cabos, brinquedos, etc.

DIBP (di iso butil ftalato): por possuir elevada eficiência facilita o processamento, porém apresenta limitada permanência. É normalmente empregado em conjunto com DOP em calçados e mangueiras de jardim. Sua utilização deve ser muito criteriosa para não prejudicar o desempenho do produto final.

Trimelitados

Os triésteres de anidridos trimetílicos vêm se tornando uma importante classe de plastificantes para utilização em resinas vinílicas. Os trimelitados são similares a família dos ftalatos em relação à compatibilidade e à eficiência de plastificação. Quando associados a outros plastificantes monoméricos, contribuem significativamente no processamento, compatibilidade, resistência a extração por água, apresentando ainda baixa volatilidade.

Os trimelitados não possuem boa resistência a óleos e solventes à base de hidrocarbonetos. Nesta classe o plastificante mais conhecido é o **TOTM (tri octil trimelitato)**. São normalmente empregados em compostos de PVC para revestimentos de fios e cabos elétricos de elevado desempenho.

EFEITO DOS PLASTIFICANTES NA DUREZA DOS COMPOSTOS DE PVC

Citratos

Os citratos têm uso restrito devido ao seu custo elevado. Esta classe de plastificante é bastante indicada para ser utilizada na área médica por serem considerados produtos naturais. O plastificante mais conhecido desta família é o **ATBC (acetil tributil citrato)**.

Adipatos

São especialmente indicados quando se deseja a manutenção da flexibilidade do produto em baixas temperaturas. O plastificante mais conhecido desta família é o **DOA (di octil adipato)**. Entre outras aplicações é utilizado em filmes esticáveis para embalagem.

Teoria da plastificação

Duas grandes teorias foram propostas para explicar os efeitos da plastificação: **teoria da lubrificação e a teoria do gel**.

Kirkpatrick e colaboradores, desenvolveram a **teoria da lubrificação**, considerando que o plastificante atua como lubrificante, provocando o deslizamento das cadeias poliméricas e facilitando sua formação devido à redução do atrito intermolecular.

Doolittle, desenvolveu a **teoria do gel**, propondo que a resistência à deformação do polímero amorfo é proveniente da deformação de uma estrutura interna tridimensional (estrutura gel), que contribui para diminuir o limite de elasticidade, pois os centros de atração entre as cadeias macromoleculares estão bem próximos, impedindo assim seu movimento.

O PVC apresenta muitos pontos de interação ao longo de sua cadeia, e a introdução de um plastificante provoca um afastamento dessas cadeias macromoleculares, dificultando suas interações e “mascarando” os centros de forças de atração intermoleculares, produzindo um efeito similar ao de um polímero com poucos pontos de ligação.

Ftalatos e o meio ambiente

A liberação dos ftalatos para o meio ambiente pode ocorrer durante sua síntese, produção ou na utilização dos produtos em que os ftalatos são aplicados. Durante a transformação do PVC flexível em produto final, apenas de 0,02% a 0,07% do plastificante total utilizado é emitido para a atmosfera, representando uma quantidade insignificante e inofensiva.

Os ftalatos não são persistentes no meio ambiente. Eles são facilmente removidos por reações fotoquímicas, oxidação e degradação biológica.

EFEITO DOS PLASTIFICANTES NA DUREZA DOS COMPOSTOS DE PVC

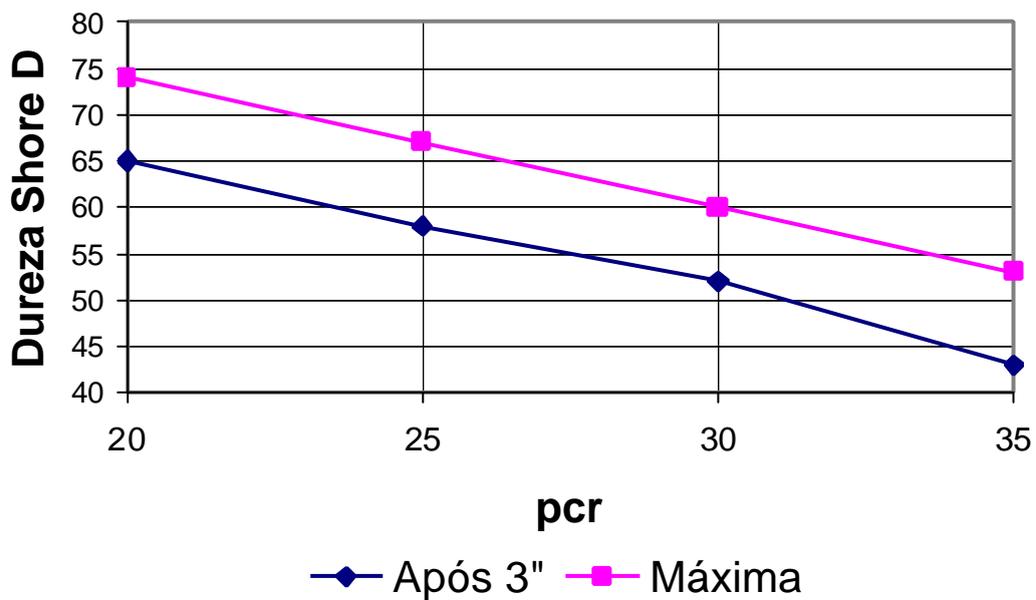
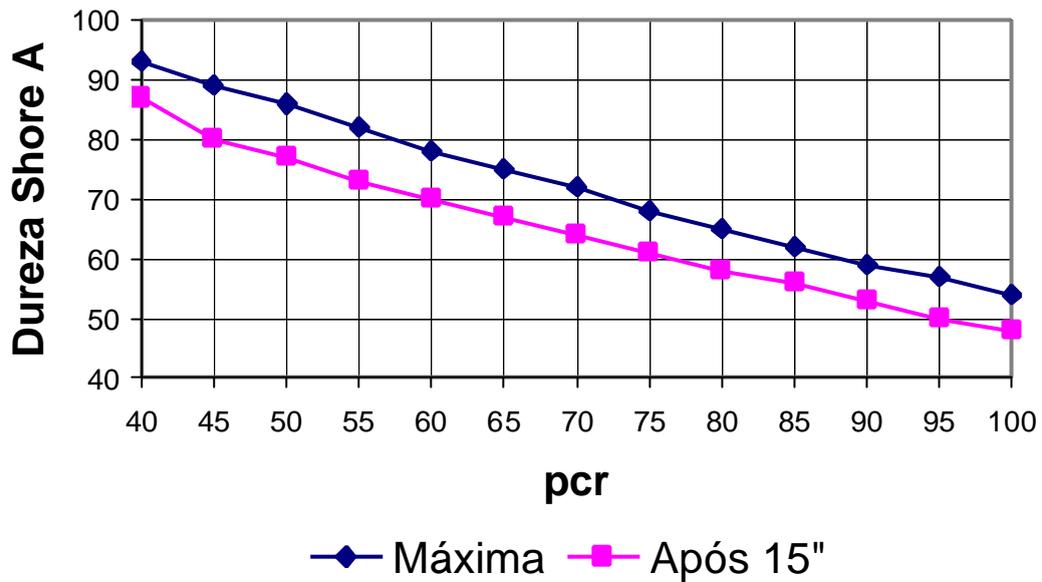
EFEITO DOS PLASTIFICANTES NA DUREZA DOS COMPOSTOS DE PVC**Efeito do DOP na dureza de compostos de PVC****Norma ASTM D-2240 (23°C / 24 horas)**

Formulação	pcr
PVC – Norvic SP 1100HP	100
Plastificante - DOP	Variável
Estabilizante térmico líquido	2
Estearina – lubrificante externo	0,2

Dureza Shore A do PVC (produto final)		
pcr	Após 15"	Máxima
40	87	93
45	80	89
50	77	86
55	73	82
60	70	78
65	67	75
70	64	72
75	61	68
80	58	65
85	56	62
90	53	59
95	50	57
100	48	54

Dureza Shore D do PVC (produto final)		
pcr	Após 3"	Máxima
20	65	74
25	58	67
30	52	60
35	48	54

EFEITO DOS PLASTIFICANTES NA DUREZA DOS COMPOSTOS DE PVC



EFEITO DOS PLASTIFICANTES NA DUREZA DOS COMPOSTOS DE PVC
Efeito dos plastificantes na dureza de compostos de PVC
Norma ASTM D-2240 (23°C / 24 horas)

Formulação	pcr
PVC – Norvic SP 1100HP	100
Plastificante	Variável
Estabilizante térmico líquido	2
Estearina – lubrificante externo	0,2

Dureza Shore A - máxima
