

1. INTRODUÇÃO

1.1. Poli(cloreto de vinila) - PVC: um breve histórico

O desenvolvimento das resinas de PVC teve início em 1835, quando Justus von Liebig descobriu o monômero cloreto de vinila (VC), um gás à temperatura ambiente com ponto de ebulição igual a $-13,8^{\circ}\text{C}$. A descoberta de Liebig fez-se por meio da reação do 1,2-dicloroetano com hidróxido de potássio em solução alcoólica. Entretanto, foi um de seus alunos, Victor Regnault, o responsável pela publicação de um trabalho, em 1839, relatando a ocorrência de um pó branco após a exposição à luz solar de ampolas seladas preenchidas com cloreto de vinila, o qual pensava-se tratar de poli(cloreto de vinila) - PVC, mas estudos indicaram tratar-se do poli (cloreto de vinilideno) ^{1,2}.

O primeiro registro da polimerização do cloreto de vinila e da obtenção do PVC ocorreu em 1872. Baumann detalhou a mudança do monômero induzida pela luz para um produto sólido branco. As propriedades dessa substância, descritas por ele, coincidem com as propriedades apresentadas para o PVC ^{1,2}.

Em 1912, Fritz Klatte descobriu na Alemanha o procedimento básico para a produção do PVC. Klatte descobriu os meios para a produção do cloreto de vinila por intermédio da chamada rota do acetileno, pela reação desse gás com o cloreto de hidrogênio. Descobriu ainda, em 1915, a polimerização do cloreto de vinila via radicais livres por meio de iniciadores do tipo peróxidos orgânicos. Porém, a produção comercial na Alemanha ficou limitada às várias tentativas de se construir equipamentos capazes de processar o PVC, devido à sua instabilidade térmica. Tal fato levou à suspensão da manutenção das diversas patentes editadas, tendo aberto caminho para que outras empresas passassem a tentar produzir o PVC.

Finalmente em 1926, W. Semon descobriu nos Estados Unidos que, misturando o PVC com fosfato de tricresila ou ftalato de dibutila - hoje conhecidos como plastificantes - era possível processá-lo e torná-lo altamente flexível. O problema da baixa estabilidade ao calor foi posteriormente superado com o desenvolvimento de uma série de compostos organometálicos e sais baseados principalmente em chumbo,

cádmio, bário, zinco, cálcio e estanho, com propriedades de estabilização dos intermediários responsáveis pelas reações de degradação térmica.

Com isso, deu-se início à produção comercial do PVC. Os alemães começaram a produzi-lo nos anos 30, enquanto a produção britânica teve início nos anos 40. No Brasil, a produção comercial do PVC teve início em 1954 em uma planta construída mediante a associação da B. F. Goodrich (EUA) e das Indústrias Químicas Matarazzo, utilizando tecnologia da primeira.

Atualmente, o PVC é o segundo termoplástico mais consumido em todo o mundo, com uma demanda mundial superior a 27 milhões de toneladas no ano de 2001, sendo a capacidade mundial de produção de resinas de PVC estimada em cerca de 31 milhões de toneladas/ano. Dessa demanda total, o Brasil foi responsável pelo consumo de cerca de 2,5% de resinas de PVC. Esses dados mostram o potencial de crescimento da demanda de resinas de PVC no Brasil, uma vez que o consumo *per capita*, na faixa de 4,0 kg/hab/ano, ainda é baixo quando comparado ao de outros países¹.

1.2. Polimerização do monômero cloreto de vinila

1.2.1. Processos

A polimerização via radicais livres do cloreto de vinila produz um polímero de coloração branca, com alta massa molar, rígido e quebradiço. A Figura 1 mostra esquematicamente a polimerização do cloreto de vinila.

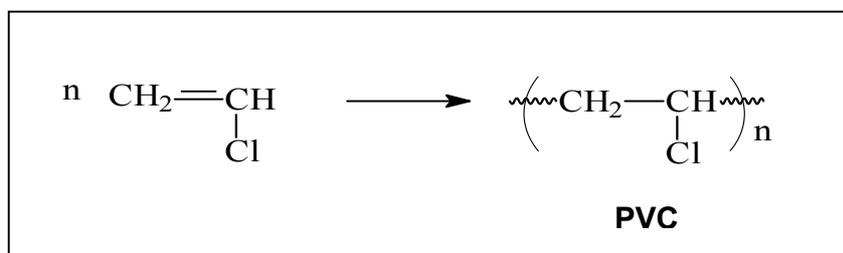


Figura 1 - Representação esquemática da formação do poli(cloreto de vinila) (PVC).

Cerca de 10 a 15% do PVC consumido mundialmente é produzido pelas técnicas de polimerização em emulsão e micro-suspensão. Por estes processos, obtêm-se os chamados látices de PVC, que são definidos como emulsões estáveis de pequenas partículas de polímero em água, contendo ainda pequenas quantidades de constituintes não poliméricos, tais como emulsificantes, no qual as partículas formadas apresentam tamanho médio da ordem de 0,1 a 0,25 μm .

A formulação de látices de PVC é feita considerando-se a incorporação de aditivos tais como estabilizantes térmicos, compatibilizantes, espessantes, anti-espumantes, plastificantes, cargas e pigmentos. O composto líquido resultante é então utilizado como agente promotor de adesão para fibras não-tecidas, base de carpetes, impermeabilização de tecidos diversos e revestimento de papéis especiais, uma vez que seu processamento depende da existência de um suporte para formação do filme de resina de PVC em sua superfície.

Polimerização em massa e polimerização em solução são outras técnicas também empregadas na obtenção do PVC, mas que possuem pouca representatividade no consumo total dessa resina.

Aproximadamente 80% do PVC consumido no mundo é produzido por meio da polimerização do monômero cloreto de vinila, em suspensão¹. Devido ao fato do uso de solvente ser economicamente desinteressante, muitas vezes recorre-se a essa técnica de polimerização, na qual se emprega água como meio de transferência de calor, mantendo o sistema com uma temperatura controlada. Nesse processo, o iniciador é previamente dissolvido no monômero. À mistura adiciona-se um agente de suspensão, normalmente poli(álcool vinílico) - PVAI, o qual forma uma fina membrana pericelular com espessura na faixa de 0,01 a 0,02 μm . E então, inicia-se a agitação que dispersará o monômero na forma de pequenas gotas por todo o volume, mantendo-as estáveis pela ação do agente de suspensão que envolve cada gota. Com o aumento da temperatura, tem-se o início da polimerização de modo individualizado em cada uma das gotas. O produto final consiste de pérolas na dimensão de 50 a 200 μm que são separadas por filtração, lavadas, secas e empregadas^{1,3}.

1.2.2. Aspectos morfológicos relacionados aos processos de polimerização do PVC

O termo morfologia refere-se ao modo como todas as partículas de uma resina de PVC encontram-se organizadas. Essa morfologia de partícula, definida durante a polimerização, influencia fortemente a processabilidade e as propriedades físicas do produto final.

As resinas de PVC obtidas pelos processos de polimerização em suspensão e em massa consistem de partículas com diâmetro normalmente na faixa de 50 a 200 μm , partículas essas de estrutura interna bastante complexa. Se essa partícula é cortada de modo a revelar sua estrutura interna, tal como mostrado na micrografia da Figura 2, observa-se que seu interior é formado de aglomerados de pequenas partículas com diâmetro na faixa de 1 μm , chamadas de partículas primárias. Pode-se observar que o volume entre essas partículas primárias é o responsável pela porosidade da resina, característica essa que torna possível o processo de incorporação de aditivos ao PVC, por meio da ocupação desse volume livre ^{1,2}.

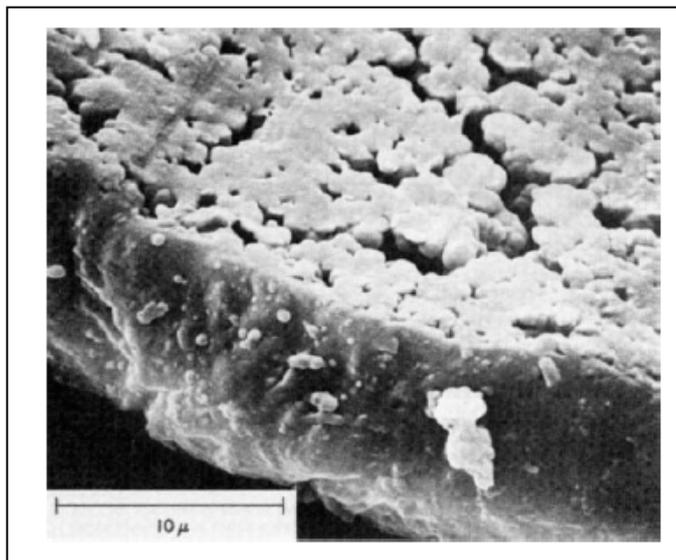


Figura 2 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de uma amostra de PVC polimerizado por suspensão².

O PVC é considerado um polímero amorfo ou de baixa cristalinidade, sendo que essa propriedade varia conforme as condições de polimerização. Polímeros comerciais possuem cristalinidade da ordem de 8 a 10%, mas, em condições especiais, é possível aumentar significativamente esse valor. Polímeros obtidos a 5°C apresentam cristalinidade da ordem de 15%, ao passo que, se a polimerização for realizada a -75°C a cristalinidade é de cerca de 30%. Os cristalitos do PVC são pequenos, em média com 0,7 nm (3 unidades repetitivas) na direção da cadeia, e são empacotados lateralmente em dimensões relativamente maiores, da ordem de 4,1 nm¹. A Figura 3 fornece uma idéia dessa micro-estrutura.

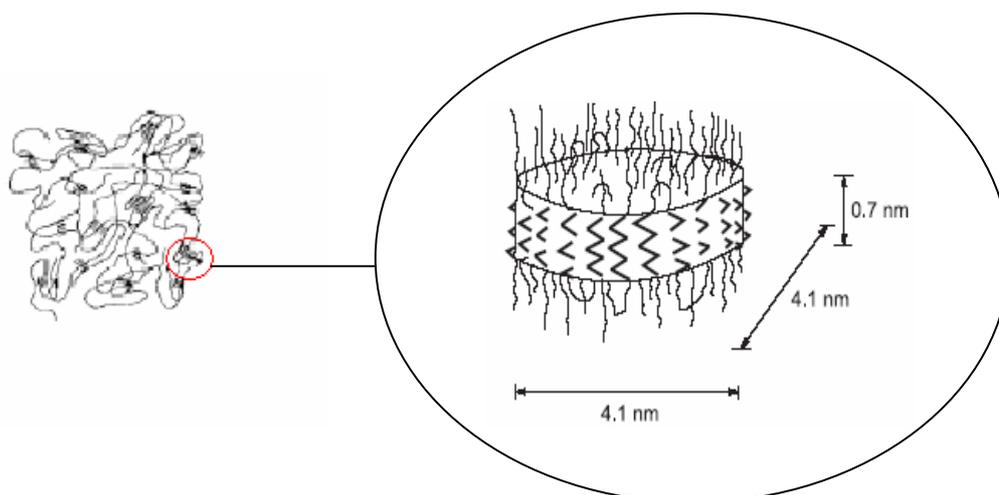


Figura 3 - Representação esquemática de um cristalito de PVC.

White⁴ reportou a polimerização do monômero cloreto de vinila na presença de complexos de uréia, a -78°C, este procedimento deu origem a um polímero altamente sindiotático e de cristalinidade da ordem de 65%. Porém, esse polímero mostrou-se insolúvel em todos os solventes, mesmo ciclohexanona (um tradicional solvente do PVC), além de não apresentar fusão abaixo dos 400°C.

1.2.3. Relação entre estrutura e cristalinidade

A estrutura cristalina dos polímeros está relacionada com a organização das longas cadeias poliméricas. Por isso o processo de cristalização de polímeros difere dos sólidos cristalinos convencionais. Os cristalitos são muito menores, contêm muito mais imperfeições e estão interconectados com as regiões amorfas³.

Polímeros cristalizáveis típicos são os que possuem cadeias lineares; se tiverem ramificações ou grupos laterais, estes devem ser suficientemente pequenos ou dispostos regular e simetricamente ao longo das cadeias. A cristalização pode ser favorecida também, pela existência de grupos que promovam fortes ligações intermoleculares secundárias, tais como grupos polares ou que permitam a formação de ligações hidrogênio entre as moléculas^{3,5,6,7}. Quanto maior a cristalinidade, mais elevadas são as propriedades de densidade, rigidez, resistência à abrasão, temperatura de fusão (T_m), temperatura de transição vítrea (T_g), etc.

1.2.3.1. Taticidade

Polímeros estereorregulares (isotáticos ou sindiotáticos), por apresentarem uma ordem na disposição do grupo lateral e, portanto, uma regularidade, tendem a apresentar cristalinidade. Polímeros atáticos são normalmente amorfos. Polímeros comerciais apresentam baixo grau de sindiotaticidade, o que mantém o grau de cristalinidade em níveis baixos, permitindo assim o processamento do material⁸⁻¹⁶.

1.2.3.2. Grupo lateral

A presença de grupos laterais à cadeia polimérica dificulta (chegando a impedir completamente) um empacotamento regular das cadeias, reduzindo a capacidade de cristalização³.

A cristalinidade presente no PVC não é totalmente descaracterizada durante o processamento: acredita-se que a cristalinidade remanescente atua como ligações

cruzadas virtuais entre as moléculas, aumentando significativamente a resistência mecânica do material¹.

1.3. PVC e suas formulações

1.3.1. Propriedades

A grande versatilidade do PVC atribui-se principalmente à necessidade e à capacidade de incorporação de aditivos antes de sua transformação no produto final. O grande teor de cloro presente na estrutura molecular do PVC lhe confere alta polaridade, o que aumenta sua afinidade e permite sua mistura com uma grande gama de aditivos. Através da escolha e da dosagem adequadas dos componentes da formulação, podem-se obter materiais poliméricos feitos sob medida para aplicações específicas. Dessa maneira, o PVC pode ter suas características alteradas dentro de um amplo espectro de propriedades, variando desde o rígido ao extremamente flexível, tornando-o o mais versátil dentre os polímeros termoplásticos^{1,2,17}.

Dentre os principais aditivos que podem ser incorporados ao PVC, destacam-se: plastificantes, estabilizantes, antiestáticos, lubrificantes, pigmentos, espumantes e modificadores de impacto. Dentre os aditivos citados, sem dúvida aqueles que representam maior importância na indústria do PVC, são os plastificantes¹⁷.

Isso permite a sua adequação aos mais variados processos de moldagem, podendo ser injetado, extrudado, calandrado ou espalmado, dependendo da formulação utilizada e lhe confere excepcionais propriedades, dentre as quais podem ser citadas: transparência; brilho; impermeabilidade; alta resistência ao impacto; densidade relativamente baixa ($1,4 \text{ g/cm}^3$) - o que facilita seu manuseio e aplicação; boa resistência a ação de fungos, bactérias, insetos e roedores; bom isolamento térmico, elétrico e acústico; impermeabilidade aos gases e líquidos; resistência às intempéries (sol, chuva, vento e maresia); durabilidade; resistência à propagação de chamas; pode adquirir diferentes colorações pela incorporação de pigmentos, o que torna seu campo de utilização ainda mais amplo. O PVC ainda permite reciclagem e pode ser fabricado com baixo consumo de energia^{1,17}.

1.3.2. Principais aplicações

Podem-se citar como principais aplicações do PVC e de suas formulações, vários segmentos presentes no mercado, abaixo relacionados.

1.3.2.1. Embalagens

O uso como material de embalagem é devido ao seu excelente comportamento na formação de filme e ao fato de exibir baixo coeficiente de permeação para certos gases, o que evita ou reduz o contato do ar ou umidade com o produto que está sendo protegido. As aplicações do PVC nesse setor são muito variadas, pois as embalagens de PVC podem ser rígidas ou flexíveis e transparentes ou opacas, variando desde bolsas de sangue e *blisters* para a indústria farmacêutica, até grandes silos de estocagem. Passando por materiais de higiene e limpeza, frascos para cosméticos, filmes para proteção de alimentos, garrafas de água mineral, materiais para indústria automobilística, entre vários outros¹⁸⁻²¹.

Nos segmentos de laminados e espalmados, a versatilidade do PVC permite tanto a confecção de couro sintético, quanto de lonas para as mais diversas aplicações¹.

1.3.2.2. Calçados

No segmento de calçados, o PVC surge como excelente opção para a confecção de solados e outros componentes, expandidos ou compactos, com os quais podem ser produzidas tanto sandálias inteiramente moldadas em uma única etapa, quanto calçados mais sofisticados nos quais acabamentos elaborados como transparência ou brilho podem ser dosados mediante a correta formulação do material¹.

1.3.2.3. Construção civil

As aplicações diretamente ligadas à construção civil que abordam: tubos, conexões, perfis, fios e cabos somam aproximadamente 64% da demanda total de PVC no Brasil. Nessas aplicações o PVC mostra excelente relação custo-benefício, confrontado-se com materiais concorrentes como a madeira, metais e cerâmicas, além de apresentar vantagens facilmente perceptíveis em quesitos fundamentais como comportamento antichama, resistência ao intemperismo, isolamento térmico e acústico, facilidade de instalação, baixa necessidade de manutenção e excelente acabamento e estética. A presença do átomo de cloro em sua estrutura molecular torna o PVC um polímero naturalmente resistente à propagação de chamas, contribuindo para aplicações nas quais este item é desejado, tais como fios e cabos elétricos, eletrodutos, forros e revestimentos residenciais. A Figura 4 ilustra os principais mercados nos quais o PVC tem participação no Brasil.

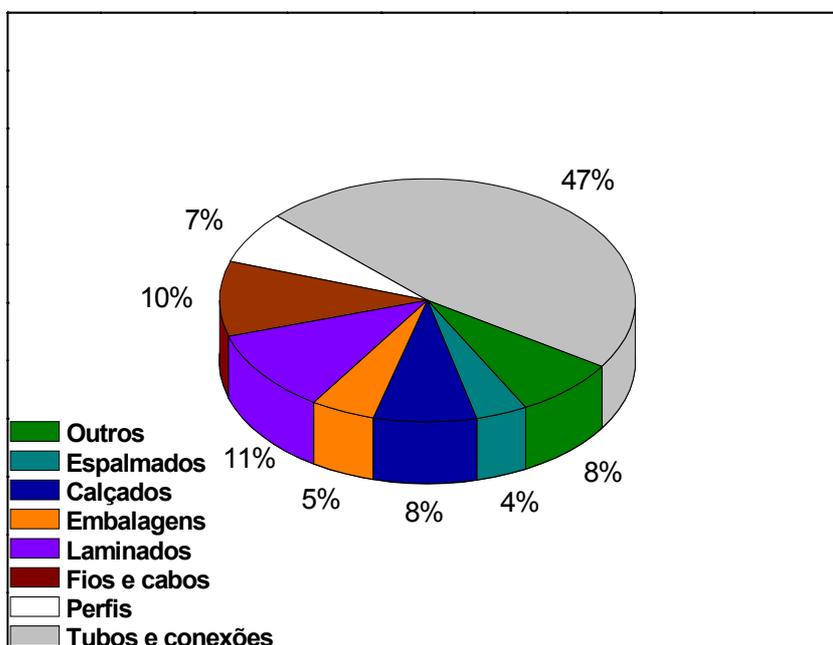


Figura 4 - Principais aplicações do PVC no Brasil.

1.4. Plastificantes

O PVC é o principal polímero plastificado, sendo responsável por mais de 80% do consumo de plastificantes, pois apenas o PVC, dentre os outros polímeros que podem ser plastificados, apresenta a capacidade de receber grandes quantidades deste aditivo, o que se torna fundamental para aplicações nas quais a flexibilidade é requerida¹⁷.

De modo geral, plastificante é uma substância que, adicionada a um material polimérico, modifica importantes propriedades do mesmo, tais como: processabilidade, flexibilidade, módulo de elasticidade, dureza, viscosidade do material fundido e temperatura de transição vítrea (Tg). Os plastificantes comerciais são, de maneira geral: líquidos de alto ponto de ebulição, inodoros, incolores, insolúveis em água e de baixa volatilidade, sendo, em sua grande maioria, ésteres ou poliésteres²².

Em termos práticos, a plastificação de um polímero consiste em adicionar os plastificantes para alterar a viscosidade do sistema, aumentando a mobilidade das macromoléculas. O plastificante quando adicionado ao polímero atua como “solvente”, provocando a separação entre as macromoléculas. O efeito final é a diminuição da energia necessária para os movimentos moleculares, caracterizando a flexibilidade^{17,23}.

Os efeitos plastificantes de óleos, graxas e bálsamos são conhecidos desde a antigüidade. O primeiro registro de utilização de plastificantes data de 1865, quando se adicionou, sem grande sucesso, óleo de caroço de algodão e de mamona ao nitrato de celulose. Em 1930, surgiu o ftalato de dioctila (DOP), um dos mais utilizados ainda atualmente. O surgimento de novos plastificantes foi muito acentuado entre as décadas de 30 e 70. Em 1934 haviam cerca de 56 plastificantes conhecidos, tendo este número aumentado para 300 na década de 60. No final dos anos 70, já existiam mais de 600 plastificantes, dentre estes, atualmente cerca de 35 representam a maior parte consumida e outros 100 uma parte menor¹⁷.

14.1. Propriedades dos plastificantes

Para que uma substância seja considerada um bom plastificante, ela deve possuir algumas propriedades^{17,22,23} que podem ser classificadas, de maneira geral, como:

1.4.1.1. Características essenciais

Permanência : relacionada com a volatilidade e com a resistência à migração e à extração por água, óleos, solventes, graxas e combustíveis. É necessário que o plastificante tenha baixa pressão de vapor e baixa taxa de difusão no polímero. A baixa volatilidade evita que haja a liberação de vapores durante o processamento e melhora também as características a longo prazo do material plastificado, especialmente quando sujeito a altas tensões e temperaturas durante o uso. Nessas condições, há sempre o risco de haver degradação térmica, gerando produtos de decomposição de baixa massa molar e induzindo a degradação do polímero-base. As principais consequências deste efeito são: mudança de coloração, formação de superfície pegajosa e odores.

Compatibilidade: depende da polaridade da molécula do plastificante e de sua configuração molecular. A compatibilidade é função da atração relativa entre o polímero e o plastificante, já que podem ocorrer interações do tipo dipolo-dipolo ou ligações hidrogênio entre as moléculas do polímero e do plastificante adicionado. É comum a ocorrência de separação de fases, seja logo após a mistura ou durante o uso do artigo na forma de gotas na superfície da peça, devido à incompatibilidade.

Eficiência: relacionada com o poder de solvatação do plastificante, pois quanto maior o poder de solvatação, maior a capacidade de flexibilização do PVC, ou seja, para se alcançar determinada dureza, quanto maior sua eficiência ou poder de solvatação, menor será a quantidade de plastificante necessária.

1.4.1.2. Características desejáveis

- Baixa inflamabilidade;
- Baixa toxicidade;
- Ausência de odor e cor;
- Baixa migração;
- Alta resistência térmica e aos raios UV;
- Boas características de processamento e baixo custo.

1.4.2. Classificação dos plastificantes

1.4.2.1. Quanto à estrutura química ^{17,22}

Os plastificantes podem ser classificados como:

- Plastificantes monoméricos

A utilização desse termo pode ser confusa, uma vez que nem todas as substâncias pertencentes a esse grupo são monômeros no sentido usual (que geram a unidade de repetição de uma macromolécula). Esse termo deve ser entendido como uma referência ao tamanho da molécula do plastificante, sendo utilizado para classificar substâncias com massa molar até 500 g/mol.

- Plastificantes poliméricos

Novamente um termo que foge da definição utilizada em tecnologia de polímeros. Apesar de fazer referência às substâncias de alta massa molar, nem todos os aditivos pertencentes a essa classe são polímeros no sentido estrito da palavra, ou seja, nem todas as macromoléculas dessa classe possuem uma unidade de repetição. Os plastificantes poliméricos mais utilizados são os poliésteres, que são polímeros no sentido correto da palavra, entretanto, são também assim classificados alguns ésteres complexos e alguns óleos epoxidados. São ainda utilizados em algumas aplicações elastômeros de acrilonitrila-butadieno (NBR), copolímeros de etileno-acetato de vinila

(EVA) com alto teor de acetato de vinila (> 50%) e poliuretanos termoplásticos (TPU's), os quais oferecem flexibilidade ao PVC, aliada às outras características tais como: elevada resistência química e a abrasão e baixa volatilidade.

No que diz respeito às suas características de permanência, os plastificantes poliméricos são mais eficientes do que os de baixa massa molar, tendo em vista que são mais dificilmente removidos da matriz polimérica. Daí sua aplicação cada vez maior, em substituição àqueles, em embalagens de alimentos, bolsas de sangue e brinquedos. Nessas aplicações, uma possível toxidez do plastificante torna-se crítica e limitante do seu uso, tendo em vista que vários plastificantes de baixa massa molar são classificados como cancerígenos, perigosos e altamente tóxicos sendo, então, explicável sua substituição pelos poliméricos ^{19,20,21,24}.

1.4.2.2. Quanto a forma de aplicação

Os plastificantes podem ser classificados^{1,17,22} em dois grandes grupos:

- Auxiliares de processamento

Caracterizam-se por não alterar a temperatura de transição vítrea - T_g (transição do estado rígido para o estado borrachoso, em que as macromoléculas adquirem mobilidade segmentar) da composição, mas diminui a temperatura de amolecimento - T_{am} (temperatura a partir da qual a composição apresenta mobilidade difusional, isto é, torna-se moldável).

- Modificadores do produto final

Observa-se um abaixamento da temperatura de transição vítrea, sem ocorrer nenhuma alteração na temperatura de amolecimento. Em virtude de tal comportamento, a região borrachosa torna-se mais larga, possibilitando a ampliação da faixa de utilização da composição.

1.4.2.3. Quanto a forma de incorporação à resina

Os plastificantes podem ser internos ou externos^{17,22,23}.

- Plastificação interna:

Na plastificação interna, os elementos plastificantes estão covalentemente ligados à cadeia polimérica. Neste caso, o plastificante não constitui um composto químico “per se”. Seu efeito se reflete através de grupamentos volumosos que, por meio de impedimento estéreo, diminuem as interações intermacromoleculares. Exemplos são a derivação de cadeias poliméricas; a copolimerização, como no caso de cloreto de vinila-co-estearato de vinila; e a ramificação, ou seja, a formação de cadeias laterais, as quais devem possuir, preferencialmente, o mesmo tamanho de um plastificante simples.

Tendo em vista que o polímero é modificado quimicamente, os plastificantes encontram-se ligados à cadeia polimérica através de ligações primárias, resultando em um efeito plastificante permanente.

- Plastificação externa:

Na plastificação externa, têm-se a incorporação física do plastificante à resina. Não há ligação química entre os componentes envolvidos na mistura, apenas interações intermoleculares. Por isso, o plastificante pode ser perdido por evaporação, migração ou extração. A aplicação desta classe de aditivos depende da composição, da volatilidade e da estabilidade do plastificante, uma vez que a sua permanência depende de vários fatores, geralmente externos.

1.4.2.4. Quanto à compatibilidade

Os plastificantes adicionados aos polímeros atuam como solventes, provocando a separação entre as macromoléculas e, assim a dissolução. O efeito final é a diminuição da energia necessária para possibilitar os movimentos moleculares, caracterizando então a flexibilidade^{1,17,22,25}.

No caso específico dos sistemas polímero/plastificante, a compatibilidade é definida como a habilidade que estes componentes apresentam em se misturar, resultando numa composição homogênea e com propriedades úteis. Em termos gerais, a compatibilidade desse tipo de sistema pode ser descrita como um fenômeno de solubilidade soluto (polímero) / solvente (plastificante).

Quando se adiciona um plastificante líquido a um polímero, uma dispersão coloidal ou molecular pode ocorrer. Se existe afinidade entre ambos, ocorre dispersão molecular, isto é, o polímero incha no plastificante e, em seguida, como qualquer processo de solubilização de polímeros, forma-se a solução verdadeira. Como representado esquematicamente na Figura 5.

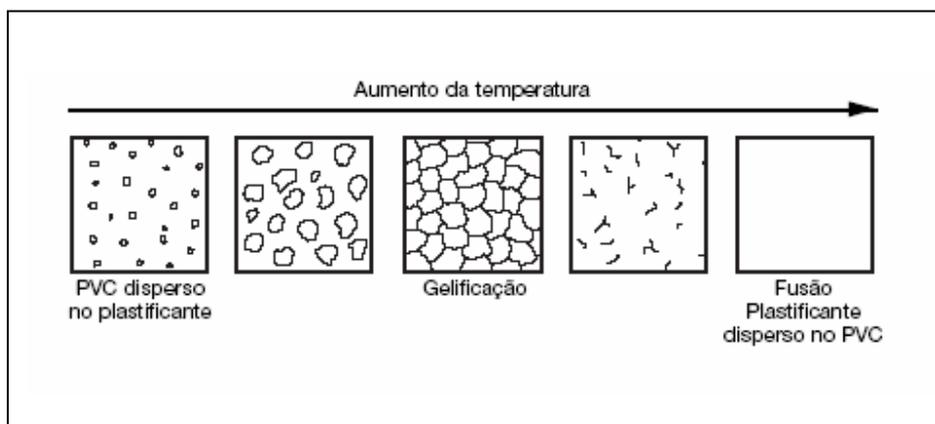


Figura 5 - Representação esquemática da plastificação de misturas de PVC com plastificantes.

Se não existe afinidade, não ocorre o inchamento, caracterizando a incompatibilidade entre ambos e a mistura fica na forma de uma dispersão. É comum a ocorrência de separação de fases, seja logo após a mistura ou durante o uso do artefato, o plastificante surge na forma de gotas, na superfície da peça. Esta separação de fases pode ser devido à incompatibilidade (mais comum), mistura deficiente ou mesmo devido à cristalização do plastificante, que é função da temperatura e ocorre quando quantidades excessivas são adicionadas, normalmente acima do limite de solubilidade.

1.4.2.5. Quanto à eficiência de atuação

Pode-se classificar os plastificantes quanto à sua eficiência de atuação em: plastificantes primários e secundários^{17,22}.

Plastificantes primários são aqueles que apresentam alta compatibilidade com a resina, gelificam rapidamente o polímero e não exsudam durante o uso, enquanto que os **secundários** são aqueles que apresentam baixa compatibilidade com a mesma e menor capacidade de gelificação.

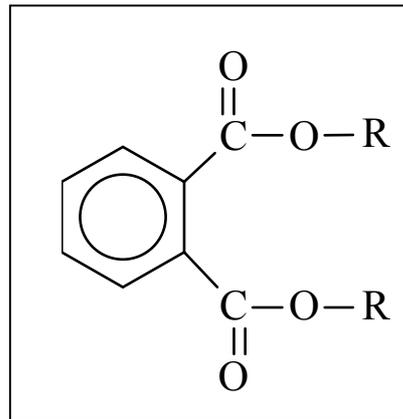
Na maioria das aplicações, os secundários são utilizados junto com os primários, de modo a obter um melhor efeito plastificante global. A distinção entre essas duas classes de plastificantes é vaga, visto que essa compatibilidade depende da resina a ser utilizada, da concentração de plastificante desejada, do uso final do produto e das condições ambientais a que estará exposto, tais como pressão, temperatura, umidade e luz.

Outro aspecto de grande importância prática é a variação da compatibilidade com a temperatura. É comum, em composições binárias de polímeros, a ocorrência do fenômeno da separação de fases com o aumento da temperatura. Vários são os critérios utilizados para prever ou interpretar a compatibilidade de misturas de polímeros, dentre eles destacam-se: transparência ótica, aumento da densidade, depressão do ponto de fusão, variação das propriedades mecânicas, parâmetros de solubilidade e variação da temperatura de transição vítrea (Tg).

Dentre os itens citados, a variação da Tg tem sido mais amplamente utilizada para este fim, sendo que, na maioria das vezes, um sistema compatível exibirá uma única Tg, cuja localização dependerá da composição da mistura. Tal valor situa-se intermediariamente entre as Tg's dos vários componentes. Por outro lado, sistemas incompatíveis mostram duas (ou mais) Tg's, correspondentes às dos componentes envolvidos^{17,22,26}.

1.4.3. Ftalatos

Os ftalatos são os plastificantes mais importantes e mais utilizados na indústria do PVC^{1,17,22}, sendo a maioria de uso geral, contendo mais do que 8 átomos de carbono em cada molécula. A estrutura geral dessa classe de plastificantes é:



Em que, R é um radical alifático com um número variável de átomos de carbono. Exemplos de estrutura de alguns ftalatos amplamente utilizados na indústria de transformação do PVC são: ftalato de dimetila, ftalato de dietila, ftalato de di-(2-metóxi-etila) e ftalato de di-(2-etil-hexila) (vulgarmente conhecido como ftalato de dioctila – DOP). Estes exemplos são representados na Figura 6.

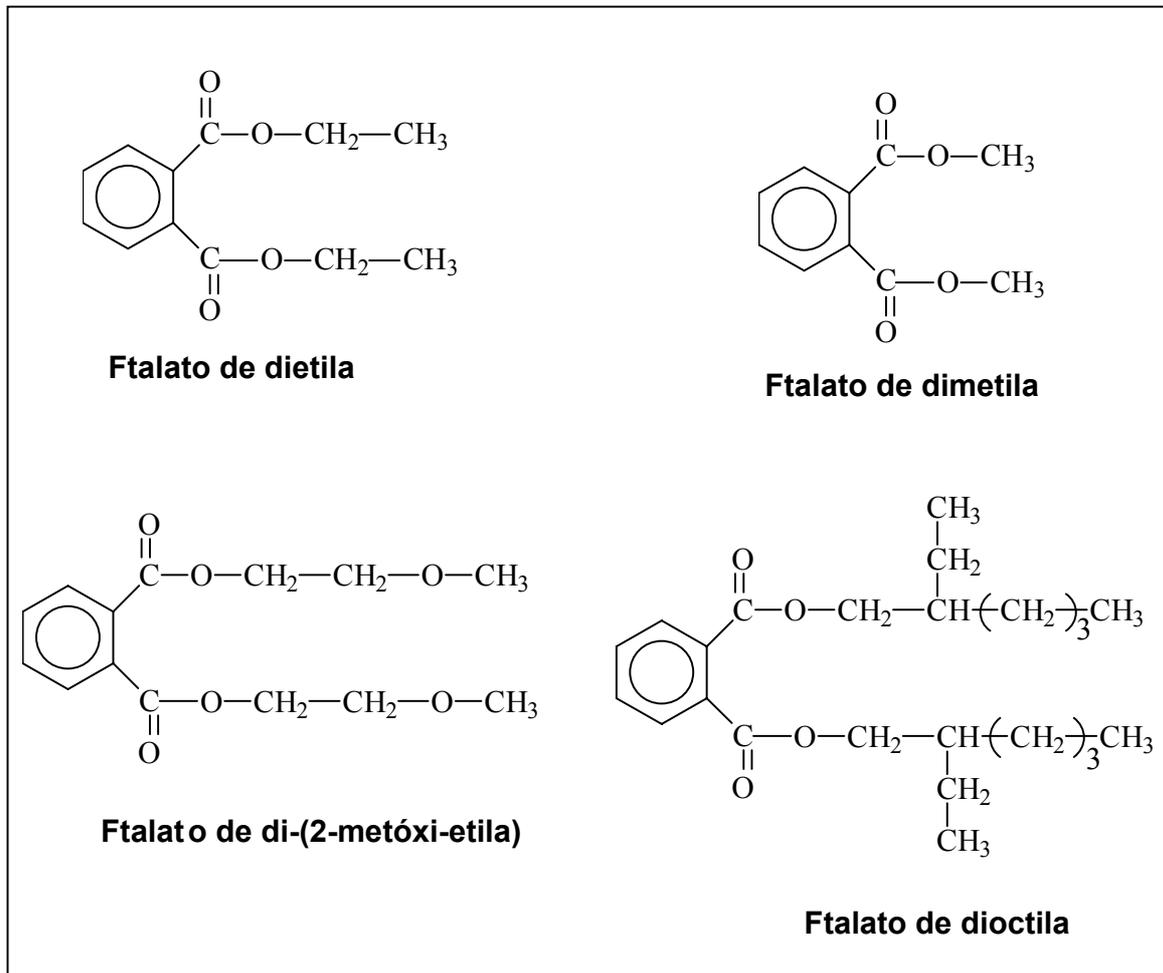


Figura 6 – Estruturas de alguns dos ftalatos mais utilizados na indústria do PVC.

Para ressaltar as diferenças entre os diversos tipos de ftalatos utilizados, essa classe de plastificantes pode ser subdividida em 4 grupos distintos:

- Ftalatos de uso geral
- Ftalatos de alto poder de solvatação
- Ftalatos para uso em baixas temperaturas
- Ftalatos de baixa volatilidade

Desses 4 grupos, destacam-se os ftalatos de uso geral e os ftalatos de alto poder de solvatação, os quais serão descritos a seguir.

1.4.3.1. Ftalatos de uso geral

São os plastificantes mais utilizados em compostos de PVC, sendo os mais comuns aqueles obtidos a partir de álcoois de cadeia ramificada, desde o isopentanol até o isononanol. Destaca-se o DOP, considerado o plastificante padrão da indústria do PVC, por apresentar a melhor relação custo/desempenho e bom balanço de propriedades em aplicações de uso geral.

1.4.3.2. Ftalatos de alto poder de solvatação

São altamente voláteis e de maior custo que os ftalatos de uso geral. São utilizados em mistura com esses últimos e são recomendados para uso em processos que exigem baixas temperaturas ou alta eficiência de gelificação. Além disso, conferem maior resistência à manchas, particularmente em pisos vinílicos. Destacam-se o DIBP (ftalato de diisobutila) e o BBP (ftalato de butila e benzila), esse último considerado padrão na indústria quando um plastificante de alto poder de solvatação é necessário. Além do mais, o BBP apresenta menor volatilidade que o DIBP.

1.4.4. O efeito plastificante

Desde o surgimento dos plastificantes, a importância da utilização de aditivos capazes de conferir boas características de processabilidade e de uso final às composições poliméricas, foi se tornando cada vez maior. Esta classe, portanto, constitui atualmente um campo muito vasto de interesse tanto do ponto de vista tecnológico, como do teórico. Em muitos casos, o plastificante é considerado como sendo o principal componente de uma determinada composição, logo após o polímero-base^{1,17,22, 23,24}.

A Figura 7 mostra, esquematicamente, como interagem as moléculas de PVC quando não plastificadas. Em função da presença do átomo de cloro, altamente eletronegativo, a molécula de PVC possui densidade de carga fortemente negativa nos átomos de cloro, ocasionando uma alta polaridade, fazendo com que estejam presentes

interações do tipo dipolo ao longo das cadeias. Devido à essas interações, as moléculas de PVC sofrem forte atração eletrostática umas pelas outras, resultando em um polímero rígido.

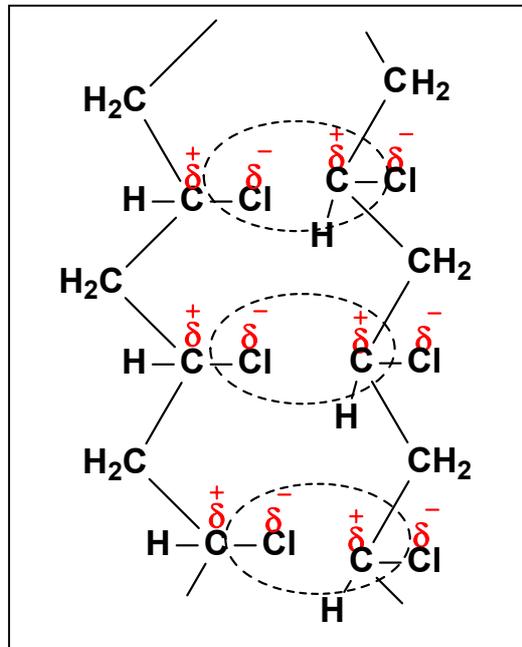


Figura 7 - Esquema do modo de atração, por interação dipolo-dipolo, entre duas cadeias do PVC.

1.4.5. Mecanismos de plastificação ^{1,17}

Existem duas teorias principais que procuram explicar a ação do plastificante sobre o PVC, conferindo-lhe flexibilidade, são elas:

Teoria da lubrificação: desenvolvida a partir do trabalho de Kirkpatrick e outros, propõe que o plastificante atua como um lubrificante, reduzindo o atrito intermolecular existente entre as cadeias poliméricas ou em segmentos das mesmas.

Teoria do gel: desenvolvida a partir do trabalho de Doolittle, propõe que os plastificantes atuam sobre as interações dipolo-dipolo, atenuando-as, e,

conseqüentemente, reduzindo a rigidez do polímero. A atenuação das interações dipolo-dipolo ocorre uma vez que as moléculas de plastificante, ao se posicionarem entre as cadeias de PVC, aumentam a distância entre as mesmas. A força de atração eletrostática é inversamente proporcional à distância entre as cargas elétricas. Portanto, o aumento da distância intermolecular atenua a força de atração entre as cadeias, flexibilizando o polímero. Em outras palavras, a presença das moléculas do plastificante em meio às cadeias poliméricas do PVC promove a “quebra” das interações dipolo-dipolo entre as últimas, criando novos dipolos entre o PVC e o plastificante, como representado na Figura 8.

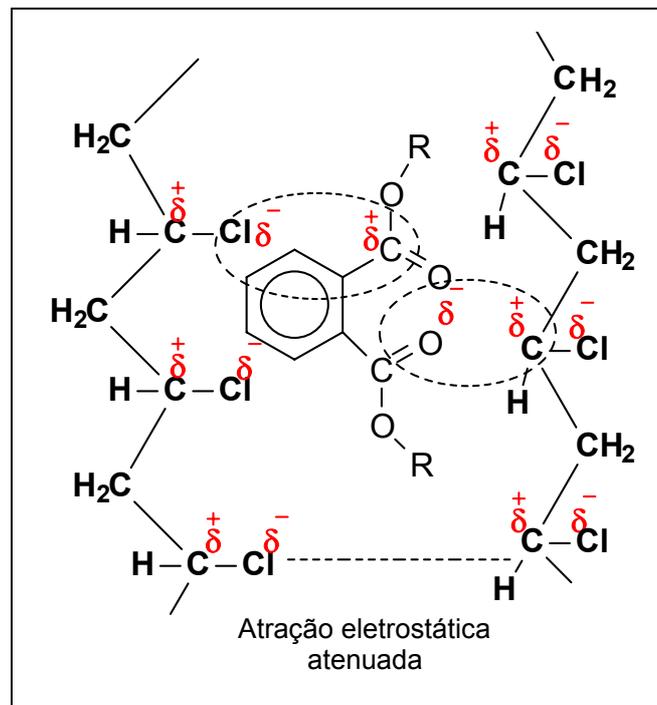


Figura 8 - Mecanismo de plastificação do PVC segundo Doolittle.

1.5. Estabilidade do PVC

O PVC e seus copolímeros são susceptíveis às reações adversas com perda de propriedades durante seu processamento e uso final, quando expostos ao calor, agentes oxidantes ou ao intemperismo. Essas reações adversas são comumente

denominadas de reações de degradação. Considerando o fato de que o processamento do PVC requer temperaturas da ordem de 150 a 220°C e ocorre na presença de oxigênio, o mesmo se torna instável, necessitando o uso de vários tipos de aditivos, tais como estabilizantes térmicos, antioxidantes e estabilizantes ao ultravioleta^{8,27,28,29}.

1.5.1. Mecanismo de degradação do PVC

A exposição do PVC sem a adição de estabilizantes ao calor, radiação ultravioleta ou, ainda, à radiação gama, pode, dependendo da intensidade e do tempo de exposição, causar a desidrocloração do polímero, que envolve uma reação progressiva entre átomos de cloro e hidrogênio vizinhos ao longo da cadeia polimérica. Conseqüentemente, é formada uma ligação dupla entre os átomos de carbono, constituindo uma estrutura de cloro alílico, com o próximo átomo de cloro da cadeia polimérica altamente ativado, resultando em um rápido processo de degradação, revelado normalmente pela mudança de coloração de branco para amarelo, chegando até o marrom escuro³⁰⁻³⁴. O desenvolvimento da coloração é atribuído ao conjunto de ligações duplas conjugadas formadas nesse processo, como mostrado na Figura 9.

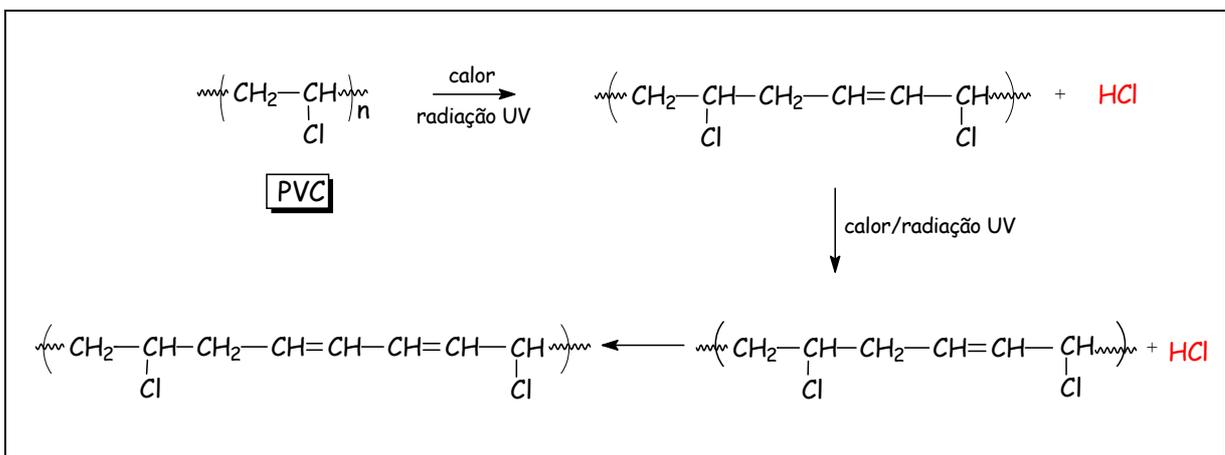


Figura 9 – Mecanismo de degradação do PVC e suas etapas.

1.5.2. Avaliação da estabilidade térmica do PVC

A estabilidade térmica da resina é função tanto dos aditivos incorporados à batelada na polimerização quanto da história térmica à qual foi submetida.

A avaliação da estabilidade térmica da resina pura pode ser feita por meio do procedimento descrito na norma ASTM D-4202, a qual prescreve o aquecimento de uma amostra de resina em um tubo de ensaio a uma temperatura previamente definida, dentro do qual é colocada uma haste de vidro com um pedaço de papel de vermelho do Congo na extremidade. Ao primeiro sinal de início da degradação térmica da resina, ou seja, tão logo seja iniciada a liberação de cloreto de hidrogênio, o papel, sensível ao pH ácido, torna-se azul. A estabilidade térmica da resina é indicada como o tempo necessário ao início da alteração de cor do papel indicador em função da temperatura de ensaio empregada.

Outra alternativa para avaliação da estabilidade térmica¹ da resina pura consiste na análise termogravimétrica ou termogravimetria (TGA): o início da decomposição pode ser indicado pela perda acentuada de massa da resina.

A avaliação da estabilidade térmica de resinas de PVC na forma de composições é mais complexa, uma vez que os efeitos da formulação são sentidos imediatamente nos resultados dos ensaios. De qualquer modo, os ensaios realizados em formulações são válidos para comparação de amostras com diferenças em estabilidade térmica, por meio de alterações na coloração da composição.

A norma ASTM D-2115 descreve a avaliação da estabilidade térmica de composições de PVC na forma de lâminas normalmente calandradas que são expostas à temperatura constante em estufa. No início do ensaio diversas amostras das composições a serem avaliadas são introduzidas na estufa e, em intervalos de tempo predeterminados, são retiradas. Ao final do ensaio, é possível visualizar a evolução da degradação da composição em função do tempo de exposição à temperatura da estufa. Os corpos de prova sofrem alteração na coloração.

Outra alternativa para avaliação da estabilidade térmica de composições de PVC é o ensaio conhecido como teste dinâmico. A norma ASTM D-2538 descreve esse procedimento de ensaio, o qual envolve o monitoramento do processo de plastificação

do composto de PVC em um reômetro de torque. A degradação do composto é caracterizada por um aumento repentino no torque de mistura devido à formação de ligações cruzadas, induzidas pela geração do cloreto de hidrogênio. Os resultados desse ensaio, além de serem diretamente dependentes da formulação utilizada e da temperatura de ensaio, são também sensíveis ao método de carregamento na câmara de mistura, à velocidade de movimentação dos rotores e à massa de amostra carregada na câmara de mistura.

1.6. Modificação do PVC

O PVC oferece grandes possibilidades de modificação química, por apresentar uma estrutura molecular polihalogenada. Para modificar as propriedades específicas do polímero, várias reações podem ser feitas, o que conduz a um aumento no número de aplicações³¹⁻⁵².

A modificação da superfície de um polímero pode ser alcançada por meio de vários processos químicos ou físicos, sendo que as técnicas mais comuns envolvem descarga elétrica, reações químicas, deposição de metais e tratamento térmico³⁶.

Foi reportado, recentemente, que o PVC pode ser usado como material de membrana para a separação de gases quando o polímero é quimicamente modificado. Utilizando agentes de modificação apropriados, tanto a permeabilidade quanto a seletividade da membrana para diferentes gases, podem ser significativamente aumentadas³⁷.

A modificação do PVC pode ser, geralmente, alcançada por reações de substituição nucleofílica dos átomos de cloro, embora a reatividade do PVC seja diferente daquela apresentada para compostos análogos de baixa massa molar, em que simples reações de substituição ocorrem. Em vez disso, a eliminação é favorecida, ocorrendo a formação de duplas ligações consecutivas, resultando em um produto de coloração escura³⁸.

Agentes de modificação apropriados são caracterizados por um forte caráter nucleofílico, embora sua basicidade deva ser baixa para evitar desidrocloração. Paralelamente a essas reações, um outro tipo pode ocorrer, que é a reticulação das

cadeias poliméricas. Para evitar a reticulação, a reação de modificação deve ser feita com uma molécula bifuncional seletiva em que somente um sítio reativo reage com o polímero. Tióis aromáticos bifuncionais têm demonstrado serem reagentes apropriados para a funcionalização do PVC³⁵. Sob certas condições experimentais, as reações de modificação são extremamente seletivas com relação aos grupos mercapto e os copolímeros formados não apresentam reticulação, nem qualquer outro tipo de reação lateral como subproduto. Este tipo de reação é estereoseletiva e pode ser feita em solução, suspensão ou no estado fundido.

Outros nucleófilos como o grupo azida podem ser introduzidos nas cadeias do PVC sem a ocorrência de reações paralelas, quando solventes com uma alta constante dielétrica como por exemplo, dimetilsulfóxido ou dimetilformamida são usados. Tentativas têm sido feitas para a modificação do PVC em suspensão aquosa, sendo este um procedimento muito atrativo do ponto de vista econômico³⁷.

Outra possibilidade de modificação do PVC consiste na sua desidrocloração, produzindo, desta forma, PVC desidroclorado (DPVC). A transformação do polímero original (PVC), no produto desidroclorado (DPVC) é interessante tanto pelo fato de ampliar a possibilidade do seu uso como produto de partida para diversos tipos de modificação química, como também por reduzir uma possível toxicidade atribuída ao PVC, já que compostos clorados perigosos como clorofenóis e dioxinas altamente tóxicas, são gerados durante a combustão do PVC. A formação destes produtos indesejáveis pode ser prevenida pela desidrocloração do PVC antes da combustão³⁰⁻³⁴.

O DPVC pode ser obtido termica, fotoquimicamente por radiação ionizante ou por catálise básica em solução. Isto resulta na eliminação de HCl e ocorre mudança na coloração do polímero. Os sistemas de descloração reportados necessitam de um longo tempo de reação ou de aparatos especiais³⁴. Foi reportado recentemente³¹ que o sistema KOH-polietilenoglicol(PEG)-THF utilizado para a desidrocloração do PVC, a 50 °C e tempo de reação de 1 hora, é um sistema simples e alcança 98% de desidrocloração.

1.7. Reciclagem

O PVC tem um bom desempenho ambiental sob determinado ponto de vista, pois sua produção é uma das mais econômicas em termos de energia. Há ainda que se considerar que a maioria dos produtos de PVC duram, em média, mais de 50 anos. Considerando que as peças de plástico, no Brasil, representam em média 6% em peso do lixo, e que os resíduos de PVC representam em média 0,8% do peso total do lixo domiciliar, isto resulta no acúmulo deste material nos aterros sanitários. Este longo tempo de vida útil do PVC se deve ao fato de que este polímero é mais utilizado em produtos de longa duração¹, conforme mostrado na Figura 10.

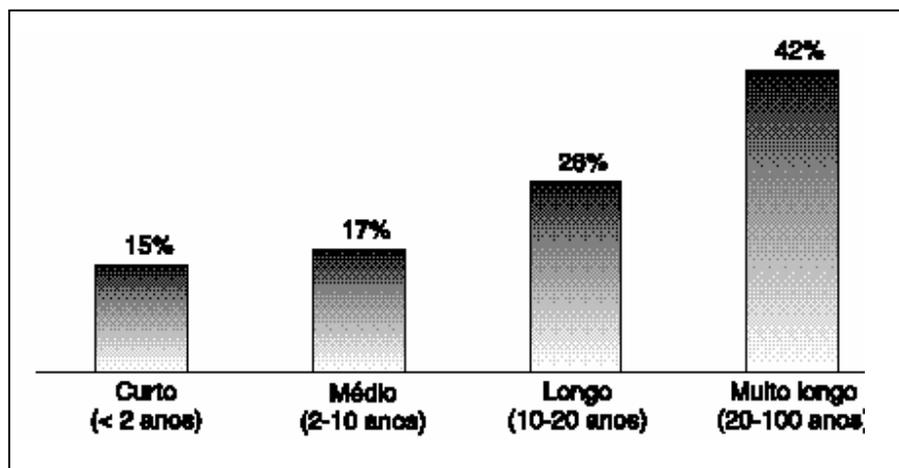


Figura 10 – Tempo aproximado de vida em serviço de produtos de PVC, em função do percentual de aplicação.

- Curto: embalagens, artigos médico-hospitalares, materiais de escritório, frascos.
- Médio: brinquedos, estofados, calçados.
- Longo: laminados e chapas, fios e cabos, pisos móveis, aplicações automobilísticas.
- Muito longo: laminados e chapas, tubos e conexões, mangueiras, perfis.

O grande consumo industrial de PVC pode ser contrabalançado pela possibilidade deste material permitir a reciclagem. Uma vez separado dos outros plásticos, o PVC pode ser reprocessado e isso se aplica tanto para o PVC rígido quanto para o flexível. Dentre as principais formas de reciclagem¹, destacam-se:

1.7.1. Reciclagem mecânica

Consiste na combinação de um ou mais processos operacionais para aproveitamento do material descartado, transformando-o em material apto para a fabricação de novos produtos. Quando o material descartado é proveniente de aparas de indústrias de transformação denomina-se reciclagem primária, enquanto que, no caso de material pós-consumo retirado do resíduo sólido urbano, o processo é denominado reciclagem secundária.

- Reciclagem primária: normalmente realizada dentro das próprias instalações da indústria geradora das aparas, as quais são bastante limpas, isentas de contaminantes de difícil remoção, bastando proceder à sua moagem e eventualmente extrusão para filtração dos contaminantes para se obter um material pronto para novo processamento.

- Reciclagem secundária: o processo é mais complexo e envolve etapas de triagem das aparas, lavagem e secagem (para eliminação de contaminantes provenientes do resíduo sólido urbano), moagem, extrusão, filtração e granulação. A formulação geralmente necessita de correção antes da etapa de extrusão, por meio da incorporação de plastificantes no caso de produtos flexíveis, ou ainda, complementação dos teores de estabilizantes térmicos e lubrificantes para garantir estabilidade durante o processamento.

1.7.2. Reciclagem química

Consiste em processos tecnológicos de conversão do resíduo de PVC em matérias-primas petroquímicas básicas. Alguns processos encontram-se disponíveis para reciclagem química do PVC, consistindo basicamente nas seguintes rotas:

- hidrogenação do resíduo: ácido clorídrico, hidrocarbonetos e betume.
- gaseificação: ácido clorídrico, monóxido de carbono e hidrogênio.
- incineração: ácido clorídrico, dióxido de carbono e água.

1.7.3. Reciclagem energética

Consiste na compactação dos resíduos e subsequente incineração, convertendo a energia química contida nos mesmos em energia calorífica ou elétrica. Os gases gerados nesse processo são tratados para reduzir o impacto sobre a atmosfera, enquanto as cinzas resultantes do processo de incineração são dispostas em aterros.

Todos esses processos podem ser aplicados na reciclagem do PVC, porém, têm-se dado maior ênfase, na atualidade, ao processamento mecânico. Ressalta-se que, uma vez recuperado, o PVC pode ser reprocessado sozinho ou junto com a própria resina virgem ou mesmo com outras, para a produção de uma grande variedade de produtos.

O PVC reciclado tem diversas aplicações. É utilizado na camada central de tubos de esgoto, em reforços para calçados, juntas de dilatação para concreto, perfis, cones de sinalização, etc. No mercado brasileiro, os produtos obtidos com PVC reciclado incluem eletrodutos, solados, laminados flexíveis, mangueiras para jardim, estrados, pisos, dentre outros produtos.

1.8. Toxicidade do PVC e de suas composições

Como citado anteriormente, os plastificantes são os aditivos mais empregados nas formulações de PVC e, portanto merecem atenção especial quanto à toxicidade,

pois são geralmente ftalatos, sendo que o mais comum, DOP (ftalato de dioctila), ainda é utilizado em todos os produtos médicos e cirúrgicos à base de PVC. Devido às evidências de toxicidade do DOP, em testes realizados em animais de laboratório, muito esforço tem sido feito para substituir este plastificante dos artefatos feitos para crianças, tais como brinquedos e mordedores, por citratos ou diésteres alifáticos^{18,19}.

Sabe-se que esse tipo de plastificante é extraído do polímero em condições de stress mecânico (dobra, pressão), ou na presença de gorduras, óleos e saliva. Esses ftalatos foram encontrados acumulados no sangue, no pulmão, no tecido do fígado e na gordura, quando usados como plastificantes de produtos a base de PVC destinados para uso médico. Foram encontrados em alimentos gordurosos, tais como a manteiga, o queijo, e derivados de carne, empacotados com PVC, quantidades significativas de DOP e DINP nas camadas da superfície. Os pacientes de hemodiálise, que usam a tubulação de PVC, mostraram mudanças celulares pré-cancerosas (peroxissomas) após um ano de tratamento^{20,21}.

Outro problema relacionado à toxicidade do PVC, consiste na sua incineração pois durante o processo são produzidos compostos clorados tóxicos, como clorofenóis e dioxinas. A emissão de dioxinas de diversos tipos de atividade industrial, principalmente incineração e combustão de materiais descartados, tem sido um dos muitos problemas sociais nos últimos anos^{53,54}.

Além do risco de câncer, dioxinas afetam os sistemas imunológico e endócrino. Foi reportado que, no caso do PVC, a emissão de dioxinas pode ser suprimida se a temperatura de combustão for controlada acima de 800 °C, entretanto, este método é aplicável em larga escala somente em incineradores. Dioxinas podem ser destruídas por métodos como destruição catalítica, fotólise e decomposição fotocatalítica. Uma outra alternativa para impedir a formação de dioxinas durante o processo de incineração do PVC, é a retirada do HCl gasoso formado no sistema, já que este composto é precursor na reação de formação das mesmas⁵⁵⁻⁵⁷.

Esses fatores tornam clara a preocupação tanto com a substituição desse tipo de plastificante por outros, que não possam ser extraídos da matriz polimérica ou que apresentem baixa toxicidade, quanto com a diminuição da emissão de compostos

clorados tóxicos durante a queima do PVC o que pode ser minimizado quando tem-se a substituição, mesmo que parcial, dos átomos de cloro presentes na cadeia do polímero.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho consiste na modificação química do poli(cloreto de vinila) - PVC, através de reações de substituição nucleofílica, pela substituição parcial dos grupamentos cloreto presentes na cadeia do polímero por outros grupamentos funcionais passíveis de reação química. Esta modificação visa promover um efeito de plastificação interna ao PVC, devido a introdução de grupamentos volumosos na matriz polimérica, conferindo um efeito de plastificação permanente e, por consequência, maior durabilidade do material. A plastificação interna permite a substituição parcial ou total dos plastificantes tradicionais à base de ftalatos, o que resulta em uma diminuição da toxidez dos produtos à base de PVC confeccionados com este aditivo.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Reagentes e solventes

- Acetato de potássio (Vetec): usado como recebido.
- Ácido mercapto acético (J. T. Baker): usado como recebido.
- Anidrido acético (Merck): usado como recebido.
- Cicloexanona - PE = 155,7 °C (Vetec): seca com sulfato de magnésio (Synth) e purificada por destilação fracionada.
- Etanol - PE = 78,3 °C (Vetec): seco com óxido de cálcio (J. T. Baker) e purificado por destilação fracionada.
- Hidróxido de potássio (Vetec): usado como recebido.
- Hidróxido de sódio (Vetec): usado como recebido.
- Mercaptoetanol (Vetec): usado como recebido.
- Metanol – PE = 64,5 °C (Vetec): seco com sulfato de magnésio (Synth) e purificado por destilação fracionada.
- PVC (Plastwal), obtido por suspensão na forma de pó fino: usado como recebido.
- Piridina (Reagen): seca com óxido de bário (Synth) e purificada por destilação fracionada.
- Tetrahidrofurano – PE = 65,4 °C (Vetec): seco por refluxo com sódio metálico e purificado por destilação fracionada.
- Tetrahidrofurano grau HPLC (Carlo Erba): usado como recebido.

As técnicas utilizadas para a purificação dos reagentes e solventes, foram baseadas na literatura^{58,59}.

3.2. Equipamentos

- Calorímetro Perkin-Elmer DSC-7.
- Espectrômetro de Infravermelho, BIORAD, 100 MHz.
- Cromatógrafo Shimadzu LC – 10 ACD, com detector por índice de refração.

3.3. Técnicas empregadas

3.3.1. Reações de substituição nucleofílica do PVC

3.3.1.1. Utilizando KOH como base

Em balão de fundo redondo (24x40), capacidade de 125 mL, foram adicionados 5 g (80 mmol de unidades repetitivas) de PVC, solubilizados em 100 mL de tetrahidrofurano (THF). Em seguida, foi adicionado KOH, na forma de lentilhas, na proporção molar 1:1 (PVC:KOH). A reação foi mantida sob refluxo, atmosfera de N₂ e agitação magnética, por 8 horas. Ao final da reação, o produto (solução castanha) foi precipitado, gota a gota, em 250 mL de etanol. Em seguida, solubilizado em THF e reprecipitado em etanol. O produto foi filtrado e levado à estufa previamente calibrada a 70°C, na qual permaneceu até peso constante. O produto foi designado **PVC-OH 1**.

3.3.1.2. Utilizando solução etanólica de KOH

Em balão de fundo redondo (24x40), capacidade de 125 mL, foram adicionados 5 g (80 mmol de unidades repetitivas) de PVC sólido, na forma de pó, e 100 mL de solução etanólica de KOH, na proporção molar 1:1 (PVC:KOH). O sistema foi mantido sob refluxo, atmosfera de N₂ e agitação magnética, por 24 horas. Ao final da reação, o produto (sólido marrom) foi filtrado e lavado com água até pH neutro. Em seguida, foi lavado com etanol para facilitar o processo de secagem. O produto foi levado a estufa previamente calibrada a 70°C, na qual permaneceu até peso constante. O produto foi designado **PVC-OH 2**.

3.3.1.3. Utilizando solução aquosa de NaOH

Inicialmente foram adicionados 5 g (80 mmol de unidades repetitivas) de PVC, solubilizados em 50 mL de THF, em balão de fundo redondo (24x40), de 125 mL de

capacidade. Em seguida, foram adicionados 50 mL de solução aquosa de NaOH 10 % (m/V). Houve formação de uma emulsão amarela. O meio reacional foi mantido sob refluxo, atmosfera de N₂ e agitação magnética por 24 horas. Ao final da reação, o produto (emulsão amarela) foi precipitado, gota a gota, em água, na proporção, 1:6 V/V (THF:H₂O). Em seguida, o produto foi solubilizado em THF e reprecipitado em H₂O. O produto foi levado a estufa previamente calibrada a 70°C, na qual permaneceu até peso constante. O produto foi designado **PVC-OH 5**.

3.3.1.4. Utilizando o sistema acetato de potássio/anidrido acético

Em balão de 125 mL foram adicionados 3 mmol de unidades repetitivas de PVC, solubilizados em 40 mL de THF. Em seguida, foram adicionados anidrido acético e acetato de potássio, na proporção molar 1:5:5 (PVC:acetato:anidrido). A reação foi mantida sob refluxo e agitação magnética, por 48 horas. Ao final da reação, o produto (solução amarelada) foi precipitado em H₂O, resultando em um sólido fibroso de cor branca. O sólido foi filtrado e lavado exaustivamente com água destilada. Em seguida, o produto foi solubilizado em THF e reprecipitado em H₂O. O produto foi filtrado e lavado com etanol para facilitar o processo de secagem. O produto foi levado a estufa a vácuo, previamente calibrada a 60°C, na qual permaneceu até peso constante. O produto obtido por esse processo foi designado **PVC-Ac**.

3.3.1.5. Hidrólise ácida do produto PVC-Ac

Em balão de 50 mL, foram adicionados 30 mmol de PVC-Ac e solubilizados em 40 mL de THF. Em seguida, foi adicionado H₂SO₄ em quantidade catalítica. A reação foi mantida sob refluxo e agitação magnética, por 48 horas. Ao final da reação, o produto (solução amarelada) foi precipitado em H₂O, resultando em um sólido fino, de coloração bege. O sólido foi filtrado a vácuo e lavado com água até pH neutro. Em seguida, o produto foi solubilizado em THF, reprecipitado em H₂O e lavado com etanol para facilitar o processo de secagem. O produto foi levado a

estufa a vácuo previamente calibrada a 60°C, na qual permaneceu até peso constante. O produto foi designado **PVC-Ac**.

3.3.1.6. Utilizando ácido mercaptoacético

Em balão de fundo redondo (24x40) de 100 mL de capacidade, foram adicionados 8 mmol (0,5 g) de PVC, solubilizados em 60 mL de ciclohexanona. Em seguida, foram adicionados 8 mmol do ácido mercaptoacético e 1,6 g de K₂CO₃. A reação foi conduzida em atmosfera inerte de N₂, sob agitação magnética, por 24 horas, a 60°C. Ao final da reação, o produto foi precipitado, gota a gota, em uma mistura metanol/H₂O em banho de gelo, resultando em um sólido fino branco. O sólido foi filtrado sob vácuo, solubilizado em THF e reprecipitado em metanol, numa proporção 1:5 (V/V) (THF:metanol). O produto resultante, um sólido fibroso de coloração branca, foi levado a estufa a vácuo previamente calibrada a 60°C, na qual permaneceu até peso constante. Este produto foi designado **PVC-SH2**.

3.3.1.7. Utilizando mercaptoetanol

Em balão de fundo redondo (24x40), de 100 mL de capacidade, foram adicionados 8 mmol (0,5 g) de PVC, solubilizados em 60 mL de ciclohexanona. Em seguida, foram adicionados 8 mmol de mercaptoetanol e 1,6 g de K₂CO₃. A reação foi conduzida em atmosfera inerte de N₂, sob agitação magnética, por 24 horas, a 60°C. Ao final da reação, o produto foi precipitado, gota a gota, em uma mistura metanol/H₂O em banho de gelo, resultando em um sólido fino amarelo. O sólido foi filtrado sob vácuo, solubilizado em THF e reprecipitado em metanol, numa proporção 1:5 (V/V) (THF:metanol). O produto resultante, um sólido grumoso amarelo, foi levado à estufa a vácuo previamente calibrada a 60°C, na qual permaneceu até peso constante. O produto assim obtido foi designado **PVC-SH7**.

Algumas modificações experimentais foram feitas nesse procedimento, tais como: a temperatura da reação, que foi diminuída para 45 – 50°C e o processo de

secagem, que foi realizado a vácuo, sob pentóxido de fósforo, a temperatura ambiente.

3.3.2. Reações de substituição acílica

3.3.2.1. Utilizando o produto PVC-SH2

Em balão de fundo redondo (24x40) de 50 mL, foram adicionados 8mmol de PVC-SH2 (proveniente da reação com ácido mercaptoacético), o qual foi solubilizado em 40 mL de THF. À solução foi adicionado etanol, na proporção molar 1:2 (PVC-SH2:etanol). Em seguida, foi adicionado H₂SO₄ em quantidade catalítica. A reação foi conduzida em atmosfera de N₂, sob refluxo e agitação magnética, por 24 horas. Ao final da reação, o produto (solução levemente amarelada) foi precipitado, gota a gota, em etanol, numa proporção 1:5 V/V (THF:etanol), resultando em um sólido fibroso, de coloração bege. O sólido foi filtrado a vácuo e lavado com água destilada até pH neutro e em seguida, com etanol para facilitar a secagem. O produto resultante (**PVC-SE**), foi levado a estufa a vácuo previamente calibrada a 60°C, na qual permaneceu até peso constante.

3.3.2.2. Utilizando o produto PVC-SH7

Em balão de fundo redondo (24x40) de 50 mL de capacidade, foram adicionados 1,35 mmol de PVC-SH7 (produto da reação do PVC com mercaptoetanol). Em seguida, foram adicionados 10 mL de uma mistura acilante, composta de anidrido acético e piridina. A reação foi conduzida sob refluxo e agitação magnética por 30 minutos. Ao final da reação, foram adicionados 10 mL de água destilada ao produto (solução viscosa, de coloração amarela) o qual precipitou na forma de um sólido grumoso amarelo. A solução foi utilizada para a dosagem dos grupamentos hidroxila e o sólido foi solubilizado em 10 mL de THF e precipitado, gota a gota, em 50 mL de etanol. O produto resultante (**PVC-ACIL**) foi um sólido fino,

que foi filtrado e seco em estufa a vácuo previamente calibrada a 60°C, na qual permaneceu até peso constante.

3.3.3. Caracterização dos produtos de substituição

3.3.3.1. Dosagem dos grupamentos hidroxila

Para a dosagem dos grupamentos hidroxila, é necessária a preparação prévia da mistura acilante, conforme descrição abaixo.

A 100 mL de piridina, foram adicionados 7,5 mL de anidrido acético. A mistura foi conservada em frasco âmbar e tem validade de 15 dias. Cada 25 mL dessa mistura contém 2,16 g de anidrido acético, que consomem 42 mL de solução de NaOH 1 mol/L.

Em balão de fundo redondo de 50 mL, foram pesados aproximada, porém precisamente, 0,1 g de amostra e adicionados 10 mL da mistura acilante, através de pipeta volumétrica. Ao balão foi adaptado um condensador e a solução foi mantida sob refluxo e agitação magnética por 30 minutos. Depois desse tempo, o aquecimento foi interrompido. Após atingir a temperatura ambiente, foi adicionado, 1 mL de piridina e 10 mL de água destilada. Nessa etapa, houve a precipitação do material polimérico, que foi separado da mistura. À solução, foram adicionadas 3 gotas de solução etanólica de fenolftaleína (2% m/V) e esta foi titulada com solução 1 mol/L de NaOH. Todo o procedimento foi realizado em triplicata. Paralelamente foi realizado um ensaio em branco.

O índice de hidroxila, I.OH., é dado pela seguinte expressão:

$$\text{I.OH.} = \frac{(V_b - V_a) \times 40,0 \times f}{m} = (\text{mg NaOH} / \text{g de amostra})$$

Onde:

V_b : volume, em mL, de solução de NaOH gasto na titulação do ensaio em branco;

V_a : volume, em mL, de solução de NaOH gasto na titulação da amostra;

f : fator de correção da solução de NaOH;

m : massa, em gramas, da amostra.

3.3.3.2. Determinação da massa molar²⁶

A avaliação da massa molar do PVC, bem como de seus produtos de substituição foi feita através de cromatografia de permeação em gel (GPC).

As análises cromatográficas foram obtidas em um sistema Shimadzu LC10AD, provido de um detector de índice de refração. Para a análise foram empregadas duas colunas Tosoh TSH-Gel em série, cujos limites de exclusão correspondem a 10^4 e 10^3 u.m.a. respectivamente. As análises foram realizadas a 45°C , utilizando tetrahydrofurano (THF) previamente deaerado como fase móvel, a uma vazão de 1,0 mL/min. O procedimento de injeção foi realizado através de um amostrador automático SIL – 10A, cujo volume de injeção foi de $20\mu\text{L}$. A massa molar aparente foi calculada a partir dos volumes de retenção de padrões monodispersos de poliestireno, dimetilbenzeno e antraceno.

3.3.3.3. Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial – DSC

A análise térmica do PVC, bem como de seus produtos de substituição foi realizada através de calorimetria exploratória diferencial.

As amostras, sob a forma de filme, foram colocadas dentro de cápsulas circulares, que em seguida, foram seladas. A amostra encapsulada foi introduzida na célula calorimétrica e aquecida a uma velocidade constante de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, desde a temperatura ambiente até 120°C , sob constante fluxo de nitrogênio. Em seguida, a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente e, novamente aquecida até 120°C ,

utilizando as mesmas condições. O ciclo aquecimento/resfriamento foi repetido duas vezes, com a finalidade de eliminar a história térmica do material polimérico. De posse das curvas de DSC, a Tg do material pode ser determinada.

3.3.3.4. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

Para a análise por espectroscopia de infravermelho, utilizaram-se duas técnicas de preparo de amostra distintas. Para as amostras insolúveis, foram feitas pastilhas, através de prensagem de 2% em massa da amostra dispersa em KBr seco. Para a análise das demais amostras, foram utilizadas soluções em THF seco e através da evaporação do solvente, foram formados filmes sobre célula de KBr.

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. Caracterização do PVC

Tendo em vista que o objetivo deste trabalho consiste na inserção de grupamentos pendentes na cadeia do PVC, através da modificação química do polímero e posterior avaliação da influência desses grupamentos como promotores de efeito de plastificação interna, inicialmente foi feita a caracterização do PVC não modificado, através de FTIR (filme em THF sobre célula de KBr), GPC e DSC.

4.1.1. Caracterização por FTIR

A análise por FTIR do PVC não modificado revelou as bandas características do polímero^{60,61}: em 1250 cm^{-1} , referente à deformação angular simétrica fora do plano de $\text{CH}_2\text{-Cl}$ e duas bandas, uma em 695 cm^{-1} e outra em 625 cm^{-1} , referente à deformação axial da ligação C-Cl . Também foi observada a banda referente à deformação axial de C-H em aproximadamente 2900 cm^{-1} . O espectro obtido é apresentado na Figura 11.

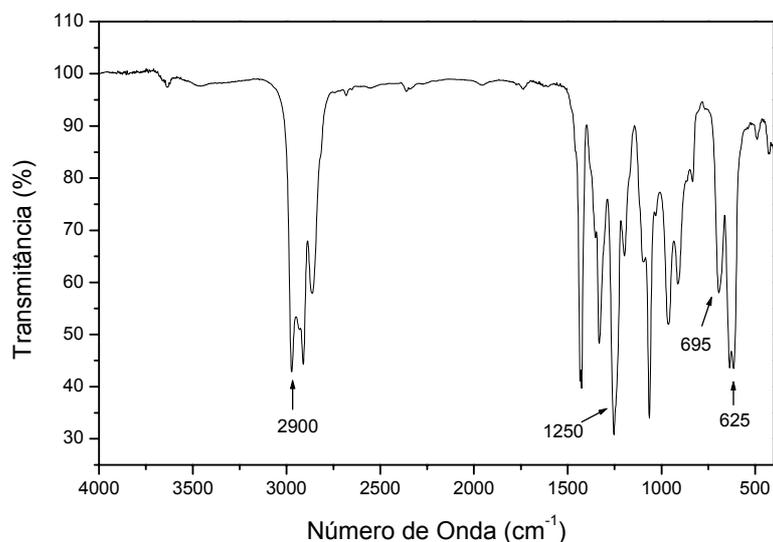


Figura 11 – Espectro de infravermelho (FTIR) do PVC puro.

4.1.2. Determinação da massa molar

A avaliação dos dados referentes à massa molar do PVC não modificado, bem como de seus produtos de substituição foi realizada através de cromatografia de permeação em gel (GPC). Esta técnica permite a determinação simultânea da massa molar numérica média (M_n), da ponderal média (M_w), bem como da distribuição de massa molar.

A separação ocorre exclusivamente por tamanho molecular. O mecanismo de separação é ilustrado na Figura 12. A fase estacionária é constituída de partículas contendo poros de diversos tamanhos, empacotadas em uma coluna de aço inoxidável. O volume total da fase móvel (também denominado de volume de eluição, V_e), corresponde ao volume de poros (V_p) mais o volume intersticial (V_o), também conhecido como volume morto. O volume de poros é o volume ocupado pela fase móvel estagnada nos poros e o volume intersticial é o volume ocupado pela fase móvel fluindo entre as partículas.

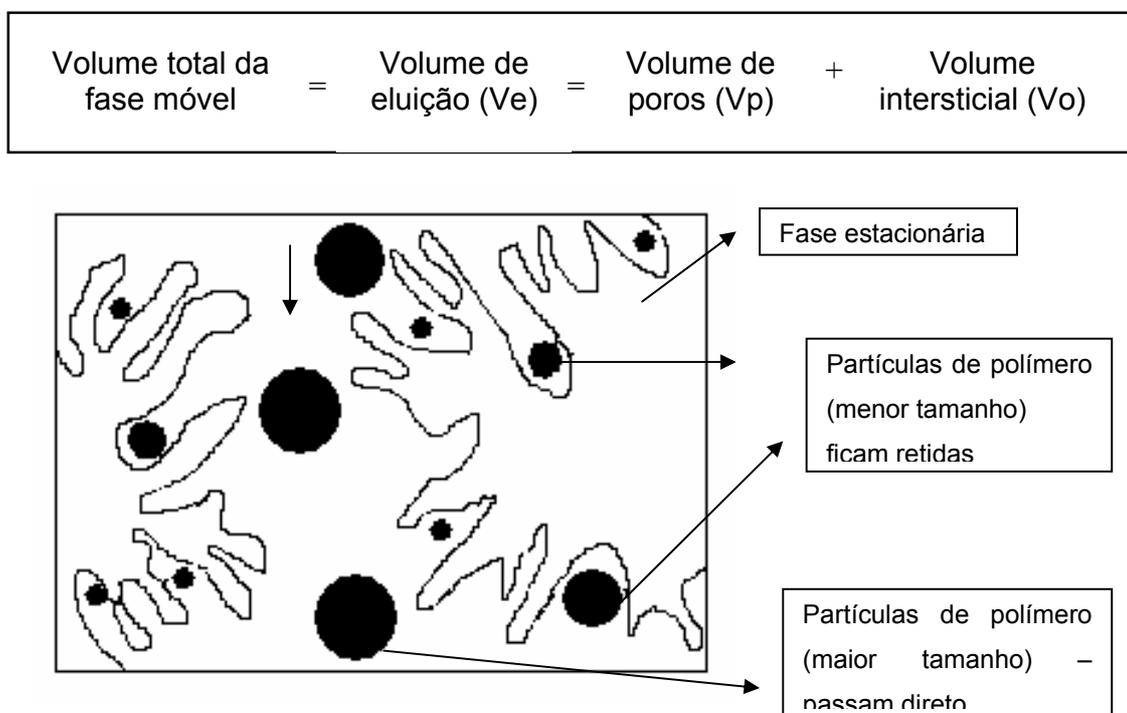


Figura 12 – Mecanismo de separação por GPC.

Uma solução contendo moléculas de polímero de diversos tamanhos é injetada na coluna. Moléculas cujo tamanho é maior do que o tamanho dos poros do recheio, não conseguem penetrar ou se difundir através desses poros e são totalmente excluídas, não são retidas nos mesmos. O volume de eluição dessas moléculas corresponde ao volume intersticial (V_0) e, por isso, elas são eluídas primeiro (limite de exclusão). Por outro lado, moléculas muito pequenas são capazes de se difundir completamente através dos poros do recheio. O volume de eluição dessas moléculas corresponde ao volume intersticial mais o volume de poros ($V_0 + V_p$) e, por isso, elas são eluídas por último. Moléculas de tamanho médio são capazes de penetrar em alguns poros, mas não em todos e o seu volume de eluição corresponde a um volume intermediário, compreendido entre o volume total da fase móvel ($V_0 + V_p$) e o volume intersticial (V_0).

Plotando-se o logaritmo do tamanho molecular *versus* o volume de eluição, obtêm-se uma curva como a ilustrada na Figura 13, na qual pode-se observar que moléculas muito grandes serão totalmente excluídas dos poros e eluirão em um volume correspondente ao limite de exclusão. Moléculas muito pequenas permearão em todos os poros e eluirão no final do evento cromatográfico.

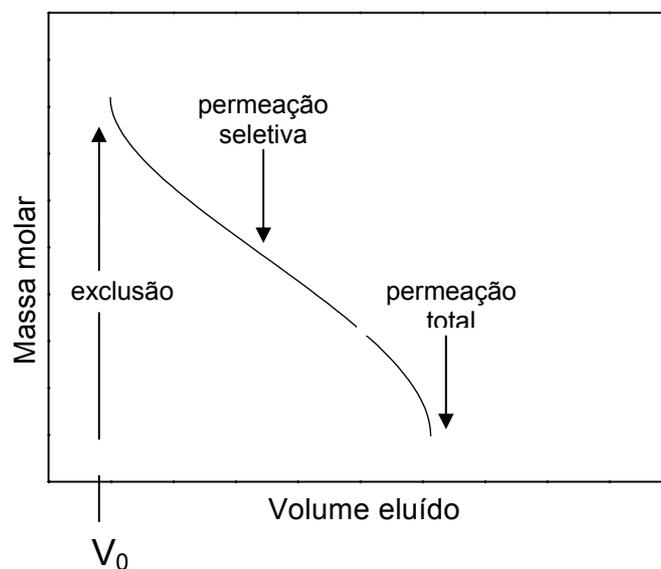


Figura13 – Variação da massa molar com o volume de eluição em GPC.

Colunas estão disponíveis com vários tamanhos de poros e a seleção do tamanho de poros de um recheio depende do tamanho das macromoléculas do soluto a serem analisadas. Devido à variedade de tamanho molecular em uma amostra de polímero, é necessário que o recheio possua uma grande variedade de tamanho de poros. Isto pode ser alcançado utilizando colunas dispostas em série e com tamanhos de poros variados. Neste trabalho foram utilizadas duas colunas cujo recheio (fase estacionária) consiste de um copolímero reticulado de estireno-divinilbenzeno, com diferentes tamanhos de poros. Esse tipo de fase estacionária é o mais comum na técnica de GPC, pois é um polímero semi-rígido que incha muito pouco na presença do solvente, sendo sua porosidade pouco afetada pelo mesmo.

Com a técnica de GPC é possível determinar os valores de M_n , de M_w e da distribuição da massa molar, numericamente representada e traduzida por M_w / M_n . Este último valor numérico é conhecido como dispersão ou polidispersidade que é considerado como um importante parâmetro para a seleção de determinado produto polimérico, visando a sua aplicação prática.

A análise por GPC do PVC não modificado revelou valores de M_n igual a aproximadamente 67400, de M_w igual a 121000 e de M_w/M_n igual a 1,8. O cromatograma correspondente é apresentado na Figura 14.

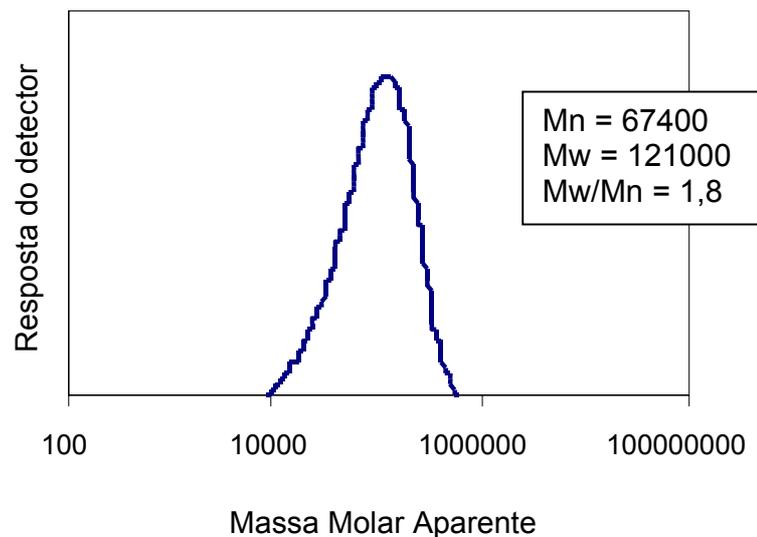


Figura 14 – Distribuição da massa molar do PVC não modificado.

4.1.3. Determinação da temperatura de transição vítrea

A análise térmica do PVC puro, bem como de seus produtos de substituição, foi realizada através de calorimetria exploratória diferencial (DSC), com o objetivo de determinar a temperatura de transição vítrea (T_g), que constitui um dos parâmetros importantes para a caracterização de polímeros, principalmente para avaliar efeitos de plastificação interna ou externa de sistemas poliméricos. De posse da curva obtida, as transições de interesse podem ser observadas.

As curvas obtidas por esta técnica representam a quantidade de energia fornecida para o sistema. Assim, as áreas sob os picos serão proporcionais às variações de entalpia que ocorrem em cada transformação. Em uma curva típica de DSC, três tipos básicos de transformação podem ser detectados: transformações endotérmicas, exotérmicas e transições de segunda ordem^{26, 62}.

Como os polímeros em questão são amorfos, estes não apresentam temperatura de fusão cristalina, T_m , portanto, através das curvas de DSC, somente a T_g dos materiais foi determinada.

O valor da T_g pode ser determinado por três métodos distintos, como mostrado na Figura 15: (a) no início da transição, T_1 ; (b) na meia altura dos prolongamentos, T_2 ; e (c) no ponto de inflexão da curva, T_3 . O início da transição é tomado a partir da interseção dos prolongamentos da descontinuidade. A meia altura dos prolongamentos diz respeito ao prolongamento das linhas tangentes à curva antes e após a transição, traçando-se uma perpendicular a estes prolongamentos, a qual é cortada ao meio pela curva de DSC. O ponto de inflexão é aquele no qual a descontinuidade é máxima.

Nas curvas à esquerda da Figura 15, observa-se que praticamente não há variação no valor da temperatura tomada pelos três métodos distintos. Porém, normalmente, ocorre uma variação na temperatura de transição em função do método de determinação utilizado, como ilustram as curvas à direita. Isto é, dependendo do método utilizado, o valor obtido para T_g será diferente.

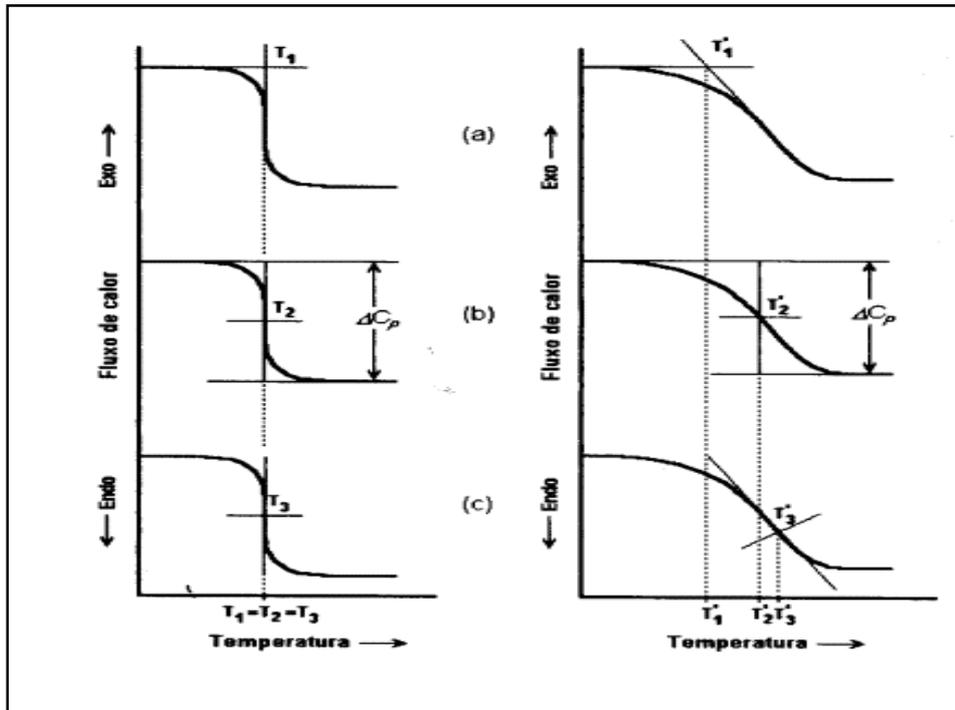


Figura 15 – Métodos de determinação de T_g em curvas de DSC.

De posse da curva de DSC obtida para o PVC não modificado e utilizando o método (b) descrito acima, foi determinada a sua T_g , sendo igual a aproximadamente $83\text{ }^\circ\text{C}$. Este valor está de acordo com o valor citado na literatura para o PVC puro²⁶. O termograma obtido por DSC é apresentado na Figura 16.

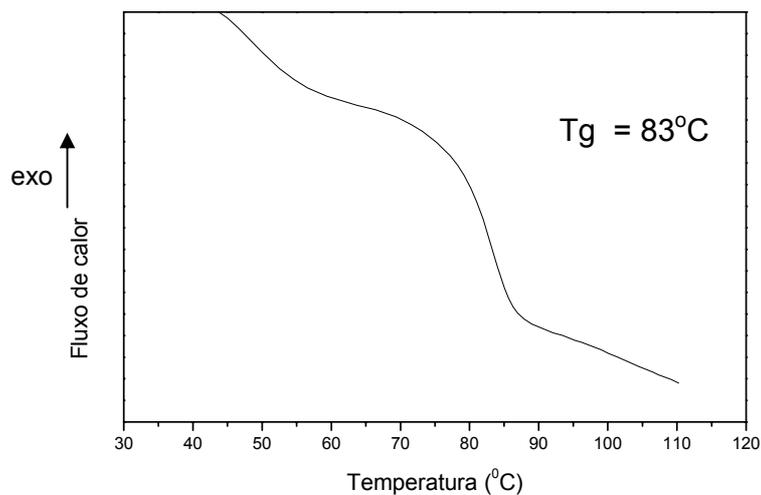


Figura 16 – Curva de DSC obtida para o PVC não modificado ($10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$).

4.2. Reações de substituição nucleofílica de 2ª ordem – S_N2

4.2.1. Substituição nucleofílica utilizando KOH

A primeira tentativa de substituição nucleofílica do PVC foi feita utilizando KOH como base (produto PVC-OH1), devido ao seu baixo custo e grande disponibilidade. Em virtude da diferença de solubilidade entre o PVC e o KOH, esta reação foi realizada em meio heterogêneo, utilizando o polímero em solução de THF. Nessas condições, não foi observado produto de substituição.

Buscando alcançar um resultado positivo, as condições experimentais da reação foram alteradas. Nessa etapa, a reação foi conduzida em meio heterogêneo, utilizando solução etanólica de KOH (0,8 mol/L) e PVC na forma de pó. Foi observado que, já nas primeiras horas de reação o produto, PVC-OH2, apresentou uma coloração alaranjada, a qual foi alterada com o passar do tempo para marrom. Esta mudança de coloração observada foi atribuída, provavelmente, à seqüência de duplas ligações conjugadas que são formadas à medida que HCl vai sendo liberado no meio reacional¹, o que sugere que essas condições experimentais favorecem a reação de eliminação (desidrocloração) ao invés da substituição.

O produto foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho (pastilha de KBr) conforme apresentado na Figura 17. O espectro revelou as seguintes bandas características: 3400 cm⁻¹, relativa à deformação angular de OH; aproximadamente 1600 cm⁻¹ (C=C); 1750 cm⁻¹ atribuído à C=O; 1000 cm⁻¹ (C-O), além das bandas características do PVC em 1250 cm⁻¹ (CH-Cl) e em aproximadamente 680 cm⁻¹ (C-Cl). Estes dados levam a propor a ocorrência de desidrocloração, com a formação de ligações duplas. Porém, também pôde-se constatar a substituição parcial dos átomos de cloro na cadeia do PVC, por grupamentos hidroxila, já que foi observado o surgimento da banda em 3400cm⁻¹.

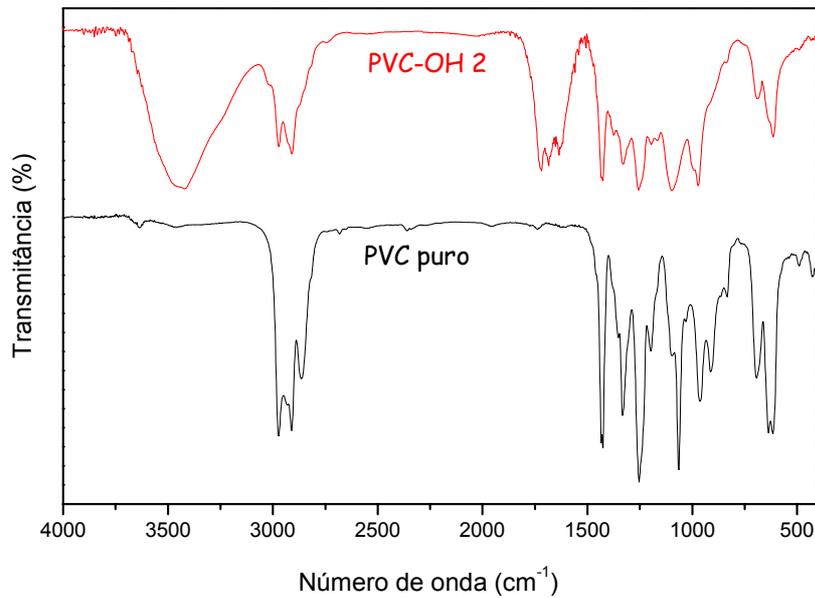


Figura 17 – Espectro de infravermelho do produto da reação de substituição nucleofílica utilizando KOH (PVC-OH 2).

A reação é representada esquematicamente na Figura 18.

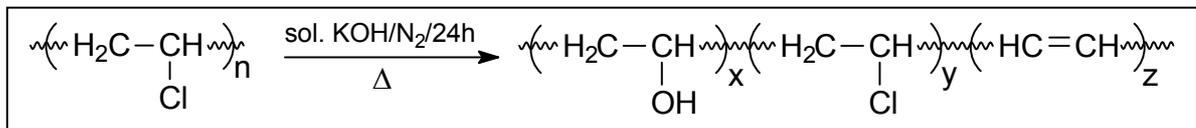


Figura 18 - Esquema representativo da obtenção do produto PVC-OH2.

A presença de carbonila pode ser atribuída a uma possível reação de oxidação ocorrida na cadeia com o aumento da temperatura, pois o polímero pode conter defeitos estruturais resultantes do processo de polimerização, que incluem, entre outros fatores, extremidades de cadeia, que são pontos de maior volume livre, vulneráveis à entrada de oxigênio¹. A presença de oxigênio pode provocar a reação de oxidação com formação de grupos hidroperóxidos, peróxidos, carbonilas e carboxilas, que também são grupos ativadores da reação de iniciação para a desidrocloração. Cabe ainda ressaltar uma provável ocorrência de reticulação das cadeias, pois o produto formado passou a ser insolúvel em todos os solventes testados, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 – Teste de solubilidade do produto PVC-OH 2.

Solvente	Solubilidade a frio	Solubilidade a quente
Acetona	Insolúvel	Insolúvel
Álcool alílico	Insolúvel	Insolúvel
Álcool benzílico	Insolúvel	Insolúvel
Clorofórmio	Insolúvel	Insolúvel
Diclorometano	Insolúvel	Insolúvel
Dimetilformamida	Insolúvel	Insolúvel
Dimetilsulfóxido	Insolúvel	Ocorreu inchamento
Dioxano	Insolúvel	Ocorreu inchamento
Etanol	Insolúvel	Insolúvel
Éter de petróleo	Insolúvel	Insolúvel
Isopropanol	Insolúvel	Insolúvel
Metanol	Insolúvel	Insolúvel
Metil etil cetona	Insolúvel	Insolúvel
Tetracloroeto de carbono	Insolúvel	Insolúvel
Tetrahidrofurano	Insolúvel	Ocorreu inchamento
Tolueno	Insolúvel	Ocorreu inchamento
Xileno	Insolúvel	Ocorreu inchamento

Visando a obtenção de um maior grau de substituição, bem como a redução da formação de produtos indesejáveis e/ou da ocorrência de reações paralelas como eliminação e reticulação das cadeias, foram alterados parâmetros como: tempo e temperatura da reação, cujas condições são mostradas na Tabela 2.

Pôde-se observar que mesmo utilizando condições brandas, como no caso do produto PVC-OH6, houve o favorecimento das reações de eliminação, reticulação e oxidação da cadeia polimérica.

Tabela 2 – Variação das condições experimentais da reação de substituição nucleofílica, utilizando solução etanólica de KOH.

Código da reação	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Resultado (*)	Aspecto do produto
PVC-OH 6	33	24	Eliminação/oxidação/reticulação	Pó bege
PVC-OH 7	60	24	Eliminação/oxidação/reticulação	Pó laranja
PVC-OH 8	60	12	Eliminação/oxidação/reticulação	Pó amarelo
PVC-OH 9	60	6	Eliminação/oxidação/reticulação	Pó bege
(*) Produtos analisados por FTIR e por testes de inchamento				

Devido à dificuldade de solubilização desses produtos (PVCOH 2, 6, 7, 8 e 9) os mesmos não puderam ser caracterizados por GPC.

4.2.2. Substituição nucleofílica utilizando solução aquosa de NaOH

Em seguida, foi proposto um outro sistema, utilizando solução aquosa de NaOH 10% (m/V), com o PVC solubilizado em THF (produto PVC-OH5), como descrito no item 3.3.1.3.. Através da análise por infravermelho do produto, pôde-se perceber que o produto apresentou o mesmo padrão observado para o PVC, ou seja, não houve alteração no polímero-base. As condições empregadas não foram favoráveis à formação do produto de substituição.

Com base nesses resultados, foi observado que, para todos os sistemas utilizados, aqueles que se mostraram mais eficientes na obtenção do produto de substituição, também foram efetivos na formação de uma grande quantidade de produto de eliminação. A formação de tais derivados insaturados compromete, de certa forma, a metodologia adotada, pois estes compostos necessitariam ser oxidados posteriormente, o que acarretaria em, pelo menos, mais uma etapa no processo de derivatização do PVC. Além disso, os produtos resultantes apresentaram características físicas indesejáveis, em quesitos como coloração e solubilidade.

4.2.3. Substituição nucleofílica utilizando acetato de potássio/anidrido acético

Considerando que as reações de desidrocloração ocorrem preferencialmente em meio alcalino e na tentativa de minimizar o problema da formação de produtos de eliminação e de reticulação, foi proposta uma rota alternativa. Segundo esse modelo, após a obtenção do produto de substituição, este seria submetido a uma reação de hidrólise, sendo dessa forma introduzidos grupamentos OH na cadeia do polímero. O esquema sugerido é apresentado na Figura 19.

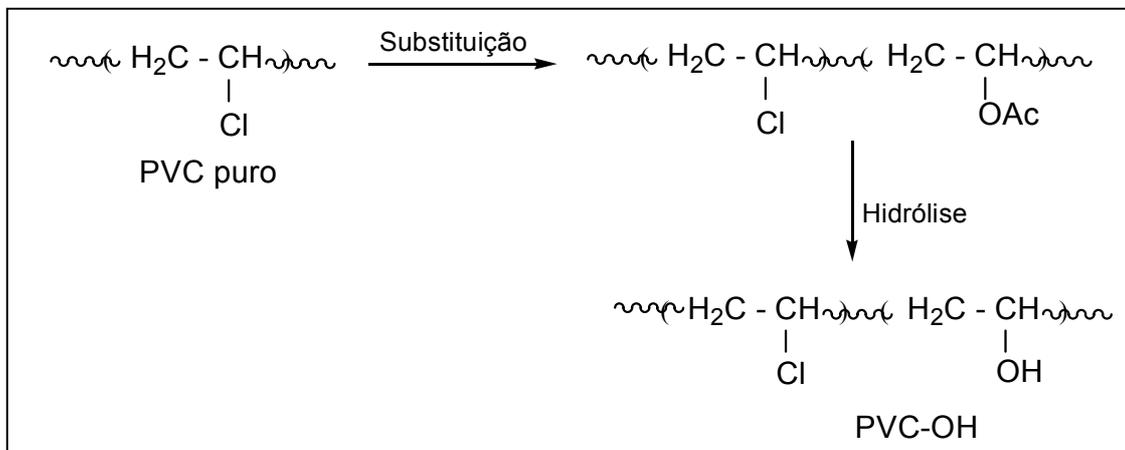


Figura 19 – Modelo proposto para a rota alternativa de obtenção do PVC-OH.

4.2.3.1. – Obtenção do produto de substituição (PVCAc)

Como primeira etapa desta rota alternativa, o PVC puro foi submetido à reação de substituição, utilizando o sistema acetato de potássio/anidrido acético, segundo descrito no item 3.3.1.4. e cujo esquema de reação é mostrado na Figura 20.

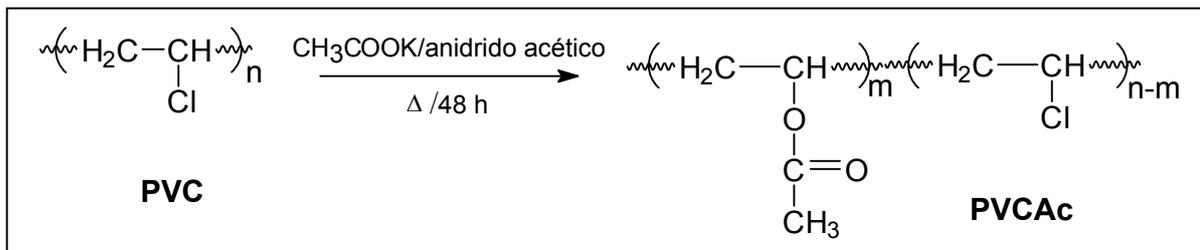


Figura 20 – Representação esquemática da reação utilizando o sistema acetato de potássio/anidrido acético.

A metodologia adotada conduziu à formação de um produto com características muito semelhantes às do PVC puro, no que se refere a aspectos como solubilidade e cor, apresentando-se como um sólido fibroso branco, sendo o rendimento obtido em torno de 84 %.

Analisando o espectro obtido por espectrometria na região do infravermelho (filme em THF sobre célula de KBr), apresentado na Figura 21, pôde-se observar a substituição parcial dos grupamentos cloreto por acetato, devido, principalmente, ao aparecimento da banda característica da deformação axial de C=O, em aproximadamente 1735 cm^{-1} , além das bandas características do composto de partida.

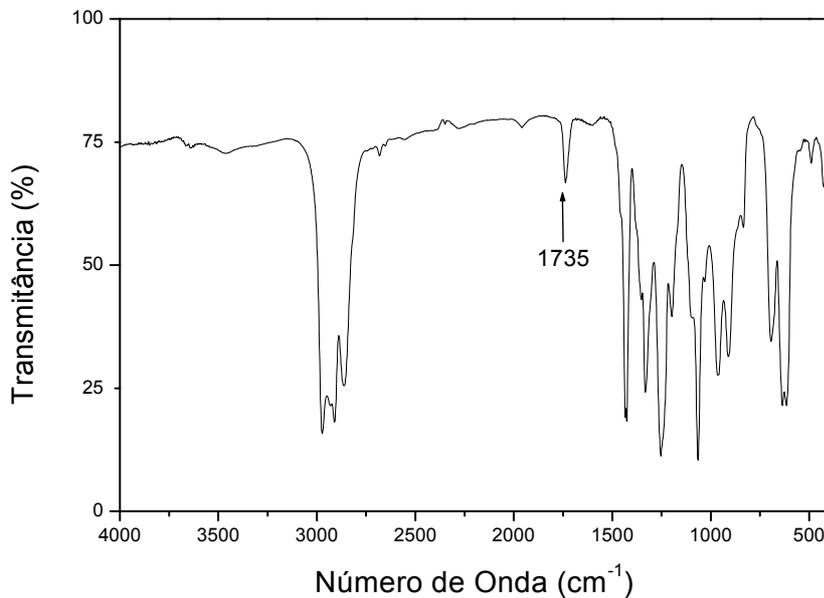


Figura 21 – Espectro de infravermelho do produto PVC-Ac.

É possível afirmar ainda, que, utilizando este sistema a substituição é favorecida, já que não foi observada a formação de duplas ligações (ausência da banda em aproximadamente 1600 cm^{-1}), características de eliminação. Essa afirmação pode ser reforçada através da observação da coloração do produto (branca), já que produtos de eliminação apresentam como característica uma coloração que varia de amarelo a laranja, dependendo da quantidade de ligações duplas conjugadas presentes.

A massa molar do polímero, bem como sua distribuição foi avaliada por cromatografia de permeação em gel (GPC). Os dados relativos a essa análise, são apresentados na Figura 22.

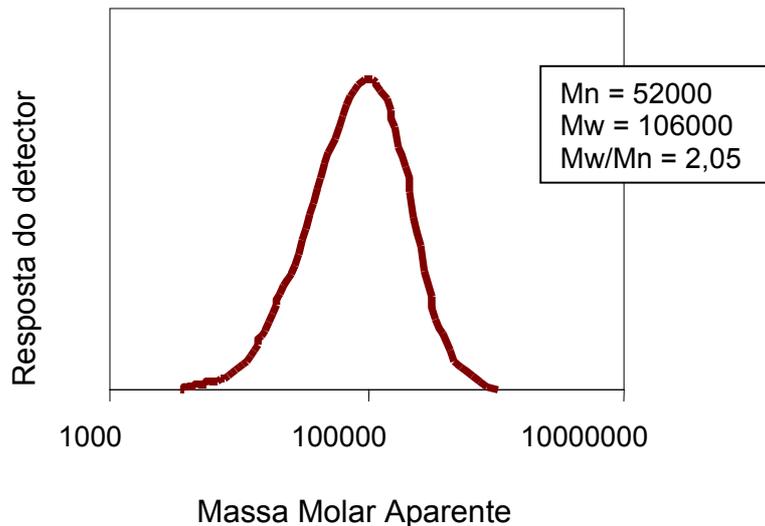


Figura 22 – Distribuição da massa molar do produto PVC- Ac.

Através dos dados obtidos por GPC, pôde-se observar que o produto PVC-Ac apresentou uma redução da massa molar em relação ao PVC não modificado, bem como um aumento na polidispersão. Estes resultados podem estar relacionados com a mudança de polaridade do polímero. Com a substituição de grupamentos cloreto por grupamentos acetato, o polímero se torna menos polar e com isso sua interação com a fase estacionária se torna maior do que a interação com o solvente. Dessa maneira, o polímero é eluído mais lentamente, resultando em valores menores de massa molar.

O produto também foi caracterizado por DSC. Através da curva obtida, apresentada na Figura 23, foi determinada a temperatura de transição vítrea (T_g) do material. O valor determinado foi igual a $72\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este valor representa uma redução de aproximadamente $11\text{ }^{\circ}\text{C}$ na T_g em relação ao PVC não modificado.

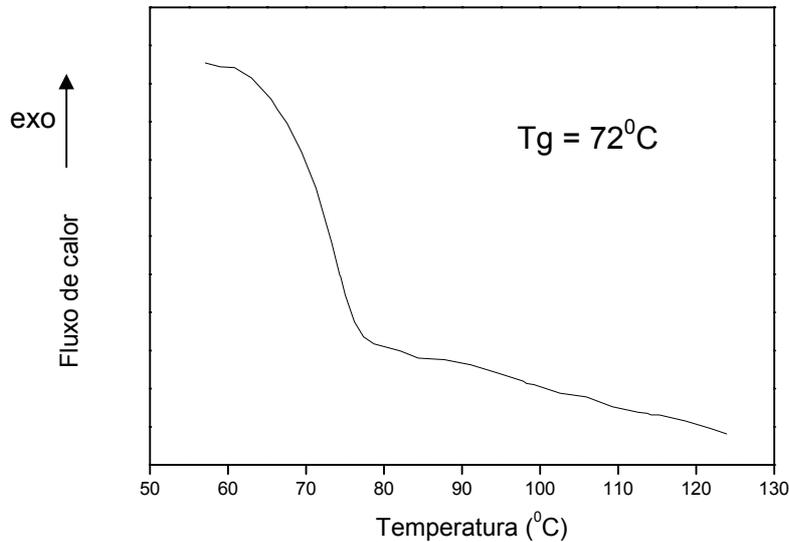


Figura 23 – Curva de DSC obtida para o produto PVC-Ac.

4.2.3.1. – Tentativa de obtenção do produto de hidrólise do PVC-Ac

Após a síntese e a caracterização parcial do PVAc, foi feita a tentativa de hidrólise ácida desse produto, conforme procedimento descrito no item 3.3.1.5. Esta reação foi conduzida de modo a introduzir o grupamento OH na cadeia do polímero, o qual pudesse sofrer posterior reação, com ácidos de cadeia longa, podendo-se obter os grupamentos longos pendentos ligados por ligações covalentes à cadeia do PVC. O esquema da reação é mostrado na Figura 24.

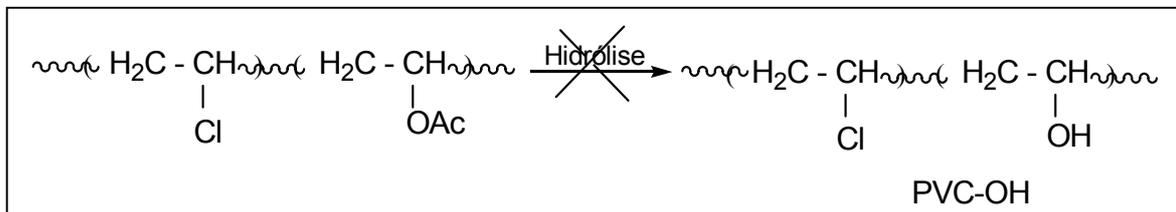


Figura 24 – Representação esquemática da tentativa de hidrólise do PVC-Ac.

Este produto foi caracterizado por IV (filme em THF sobre célula de KBr) e por GPC. Porém, várias tentativas de reprodução da reação foram realizadas, bem como

diversas modificações nas condições experimentais e os resultados não foram reprodutíveis. Dessa forma, essa metodologia foi abandonada.

4.2.4. Substituição nucleofílica utilizando tióis bifuncionais.

De acordo com Herrero e colaboradores³⁵, a modificação química do PVC com tióis bifuncionais pode ser realizada em condições amenas e sem a ocorrência de reações paralelas. Essa metodologia foi adotada, utilizando ácido mercapto acético e mercaptoetanol, segundo descrito nos itens 3.3.1.6. e 3.3.1.7 respectivamente.

4.2.4.1. Substituição nucleofílica utilizando ácido mercaptoacético.

O produto obtido da reação do PVC com ácido mercapto acético foi denominado PVC-SH₂, tendo sido obtido com 88% de rendimento. O PVC-SH₂ apresentou aspecto de um sólido fibroso, de coloração branca. As condições reacionais utilizadas não promoveram a reticulação das cadeias, pois o produto manteve suas características de solubilidade semelhantes às do PVC não modificado. O esquema da reação é mostrado na Figura 25, apresentada a seguir.

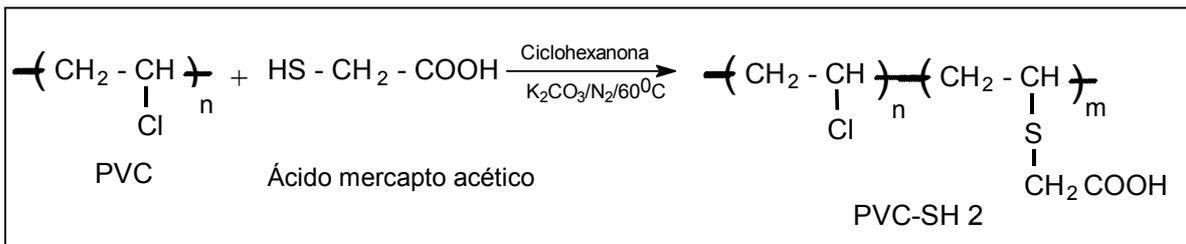


Figura 25 – Representação esquemática da reação com ácido mercaptoacético.

O produto foi caracterizado por IV (na forma de filme em THF sobre célula de KBr), por GPC e por DSC.

Através da análise do espectro de IV, apresentado na Figura 26, pode-se observar, principalmente, a presença das bandas em aproximadamente: 3300 cm^{-1} , característica da deformação axial de O-H; 1720 cm^{-1} relativa à deformação axial do grupamento C=O; aproximadamente 750 cm^{-1} , relativa à vibração de deformação axial da ligação C-S (fraca intensidade); além das bandas características do PVC não modificado, sugerindo a substituição parcial de grupamentos cloreto por grupamentos –SCH₂COOH.

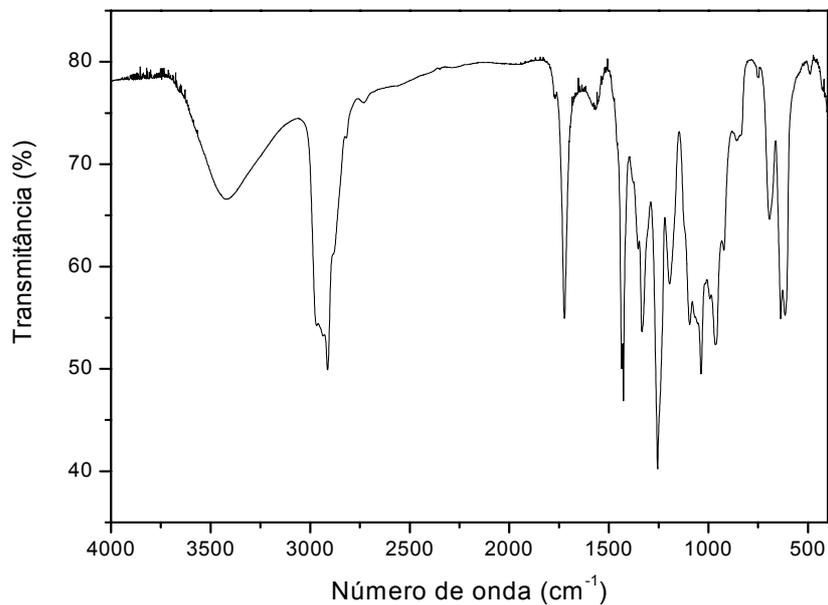


Figura 26 – Espectro de infravermelho do produto PVC-SH2.

A análise de GPC revelou uma pequena diminuição da massa molar do polímero, acompanhada do aumento da polidispersão. Este comportamento pode sugerir uma pequena degradação do polímero promovida pelas condições da reação, ou ainda devido às diferentes interações do polímero pela fase móvel e pela fase estacionária provocadas pela introdução de grupamentos polares na cadeia do polímero. A distribuição da massa molar do produto é apresentada na Figura 27.

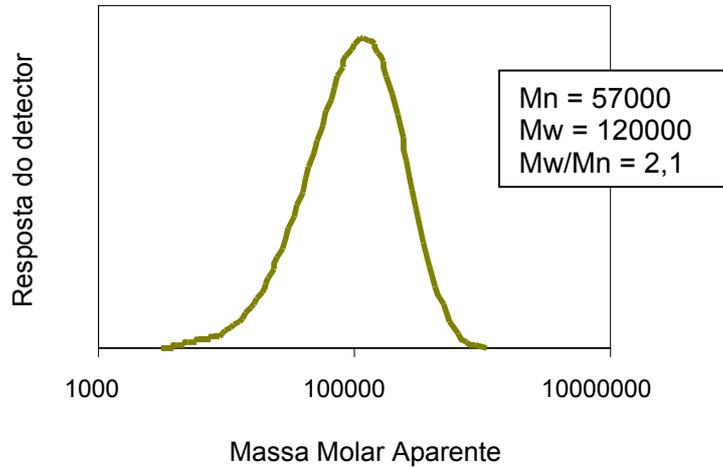


Figura 27 – Distribuição da massa molar do produto PVC-SH2.

Através da análise de DSC, conforme apresentado na Figura 28, pôde-se determinar a T_g do polímero, sendo o valor igual a aproximadamente $83\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este valor é igual ao valor da T_g determinada para o PVC não modificado. Este fato pode ser justificado pela presença de forças intermoleculares do tipo ligações hidrogênio, introduzidas na cadeia através da modificação, as quais promovem maior interação entre as cadeias do polímero. Tal interação dificulta a mobilidade das mesmas, como conseqüência, ocorre um aumento do valor de T_g .

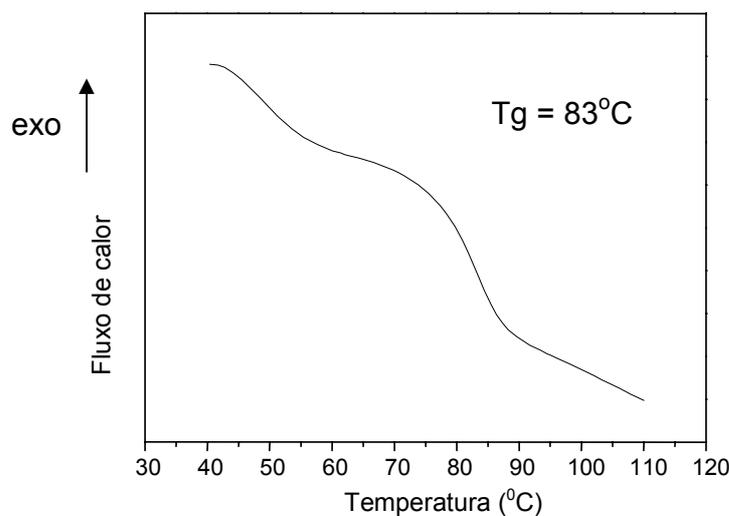


Figura 27 – Curva de DSC obtida para o produto PVC-SH2.

4.2.4.2. Substituição nucleofílica utilizando mercaptoetanol

Inicialmente a reação de substituição nucleofílica no PVC utilizando mercaptoetanol foi realizada conforme descrito no item 3.3.1.7., a 60°C. Dessa forma, o produto obtido foi um sólido amarelo, que ao passar pelo processo de secagem, em estufa a 60°C, tornou-se um sólido de coloração mais intensa, próxima do castanho. Este produto passou a ser insolúvel nos solventes comuns para o PVC. Na presença de THF, somente o inchamento do polímero foi observado, isto sugere uma provável reticulação entre as cadeias, promovida pela temperatura.

Dessa forma, foram realizadas algumas adaptações no experimento: a temperatura da reação foi diminuída para aproximadamente 50°C e o processo de secagem do produto foi realizado a vácuo, sob pentóxido de fósforo, a temperatura ambiente. Com as modificações experimentais realizadas, o produto manteve as características de solubilidade semelhantes às do PVC não modificado.

O produto obtido foi um sólido, de coloração amarela, em 82% de rendimento, denominado PVC-SH7. A Figura 29 mostra esquematicamente a formação do produto da reação.

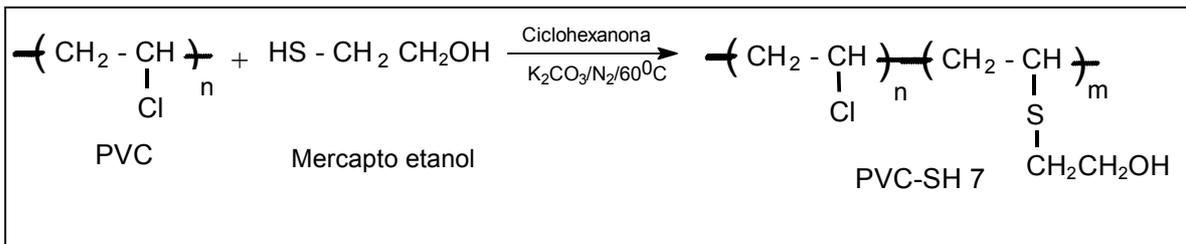


Figura 29 - Representação esquemática da reação de substituição nucleofílica com mercaptoetanol.

O produto foi caracterizado por IV (na forma de filme em THF sobre célula de KBr), GPC e DSC. O espectro de IV é apresentado na Figura 30.

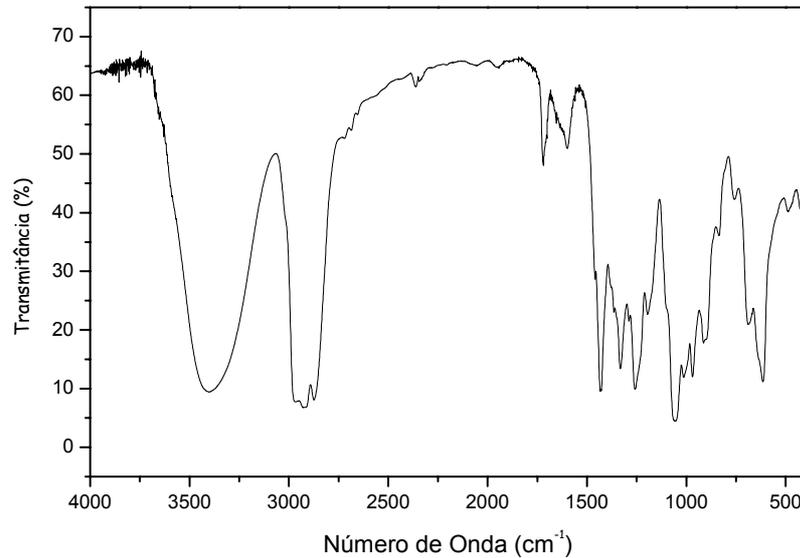


Figura 30 – Espectro de infravermelho do produto PVC-SH7

Através da análise do espectro, pode-se observar principalmente a presença da banda larga e intensa em aproximadamente 3400 cm^{-1} , característica de deformação axial de O-H de álcool; a presença de uma banda fraca em aproximadamente 750 cm^{-1} , relativa à vibração de deformação axial da ligação C-S; além das bandas características do PVC não modificado. A presença da banda em aproximadamente 1750 cm^{-1} relativa à deformação axial do grupamento C=O pode ser atribuída a uma possível reação de oxidação ocorrida durante o processo, como mencionado na literatura¹.

A análise de GPC revelou, novamente, uma diminuição da massa molar do polímero acompanhada do aumento da polidispersão, em relação ao PVC não modificado. Esta diminuição foi mais acentuada do que no caso da reação com ácido mercapto acético. A Figura 31 apresenta a distribuição da massa molar do material obtida através de GPC. Este comportamento pode sugerir uma pequena degradação do polímero promovida pela oxidação e também devido às diferentes interações do polímero pela fase móvel e pela fase estacionária provocadas pela introdução de grupamentos $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (polares) na cadeia do polímero.

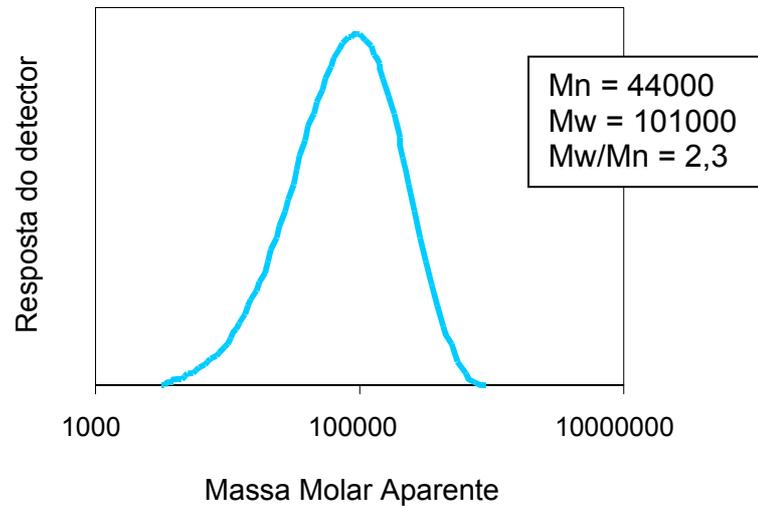


Figura 31 - Distribuição da massa molar do produto PVC-SH7.

O produto também foi caracterizado por DSC, que revelou um abaixamento na Tg do material, quando comparado com o PVC não modificado. O valor encontrado para a Tg do produto foi igual a 80 °C (Figura 32).

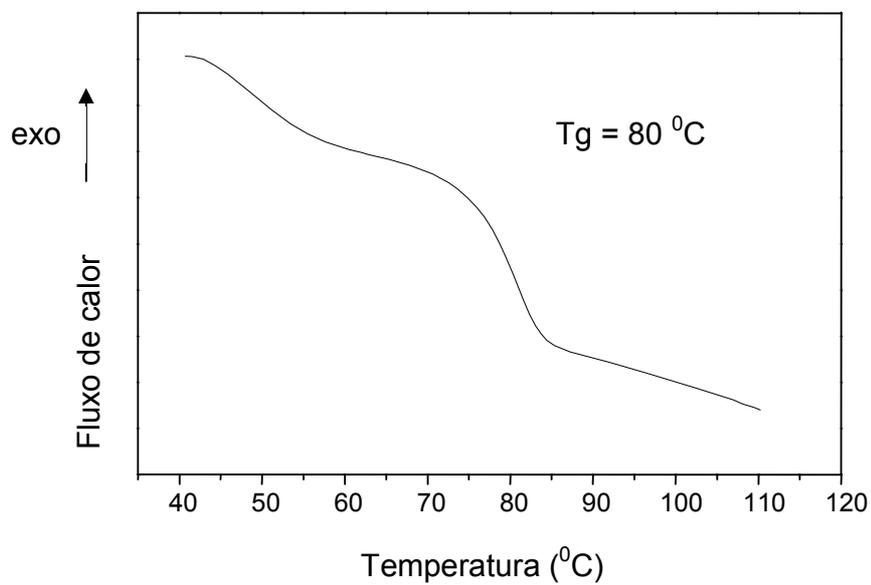


Figura 32 – Curva de DSC obtida para o produto PVC-SH7.

O valor de Tg encontrado para o produto, sugere que a introdução de grupamentos $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, promove um maior afastamento entre as cadeias do polímero, o que favorece a mobilidade das mesmas, causando uma pequena redução no valor da Tg .

O produto também foi caracterizado através da dosagem titulométrica dos grupamentos hidroxila, conforme descrito no item 3.3.3.1.1. Através dessa dosagem, foi possível quantificar a substituição como sendo igual a 507,4 mg de KOH/g de amostra. Este resultado confirma o alto grau de substituição promovido pelas condições de reação empregadas.

4.3. Reações de substituição acíclica

4.3.1. Utilizando o produto PVC-SH2

A reação foi feita utilizando o produto PVC-SH2, produto proveniente da reação de substituição com ácido mercaptoacético, conforme descrito no item 3.3.2.1. Inicialmente foi utilizado um álcool de cadeia pequena (etanol), visando diminuir possíveis efeitos de impedimento estéreo e mobilidade que pudessem ser causados pela presença de álcoois de cadeia longa.

O produto foi obtido com 74% de rendimento e foi denominado PVC-SE. A Figura 33 mostra esquematicamente a formação do produto da reação.

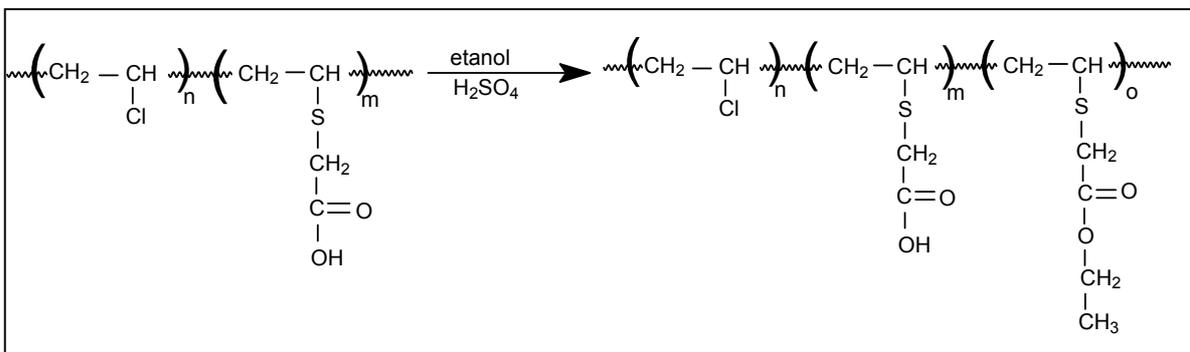


Figura 33 – Representação esquemática da reação de formação do produto PVC-SE.

O produto foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho, cromatografia de permeação em gel e calorimetria diferencial de varredura. O espectro de IV (filme em THF sobre célula de KBr) é apresentado na Figura 34.

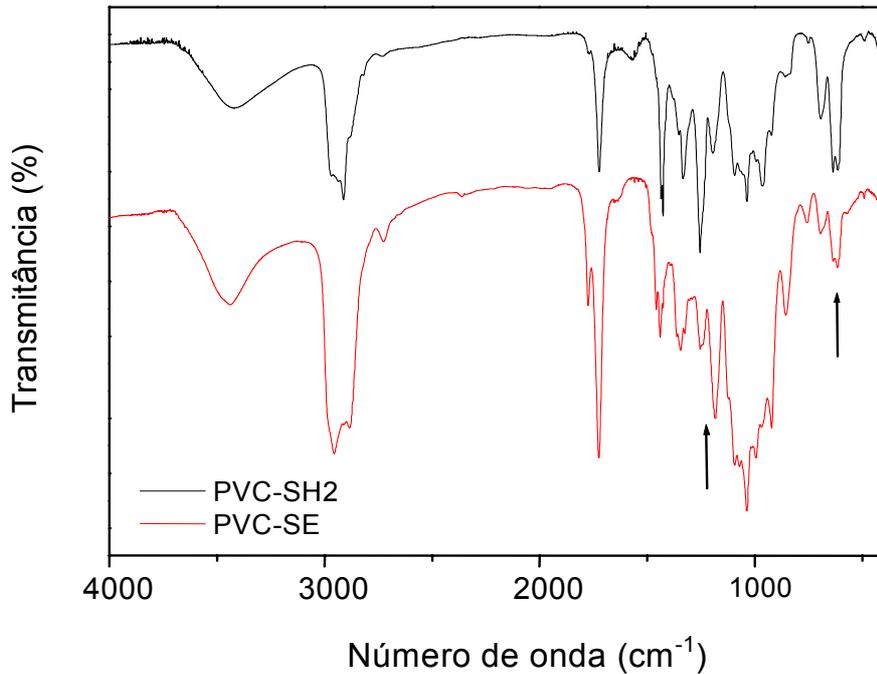


Figura 34 - Espectro de infravermelho do produto PVC-SE.

Através da análise do espectro de infravermelho, foi possível observar mudanças significativas na região entre 1100 e 1250 cm^{-1} , como demonstrado na Figura 34. Pôde-se perceber que a banda centrada em 1247 cm^{-1} diminuiu em relação àquela em 1180 cm^{-1} , quando comparadas com as mesmas bandas observadas no espectro do produto de partida PVC-SH2. Ao mesmo tempo, as bandas em aproximadamente 630 e 690 cm^{-1} , atribuídas à absorção de C-Cl alifático diminuíram. Estes resultados levam a propor que o etanol tenha atuado como agente nucleofílico, por meio de uma reação de substituição ao cloreto, com formação de uma ligação do tipo éter. Essa proposta justificaria o aumento da banda em 1180 cm^{-1} característica da deformação axial assimétrica de C-O-C e, por conseqüência, a diminuição da banda em 1247 cm^{-1} , referente à deformação angular simétrica fora do plano de CH_2 do

grupamento CH_2Cl . Outra possibilidade para a diminuição das bandas atribuídas a absorção de C-Cl, seria a ocorrência de reação de eliminação.

Através dos dados obtidos por GPC, pôde-se observar (Figura 35), um grande aumento da massa molar do polímero, bem como da sua dispersão, em relação ao PVC-SH2. Isso pode ser atribuído à introdução de grupamentos mais apolares na cadeia do polímero.

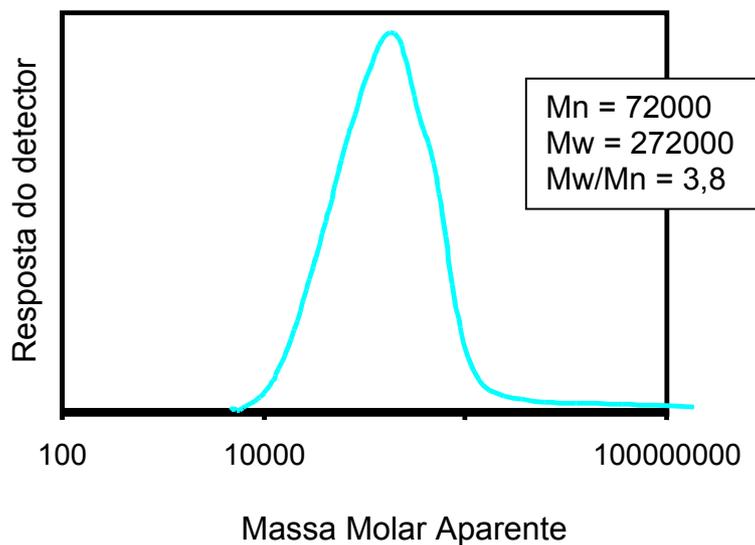


Figura 35 – Distribuição da massa molar do produto PVC-SE

O produto também foi caracterizado por DSC, que revelou um leve abaixamento na T_g do material, quando comparado com o PVC não modificado. O valor encontrado para a T_g do produto PVC-SE foi igual a $81\text{ }^\circ\text{C}$, como pode ser observado na Figura 36.

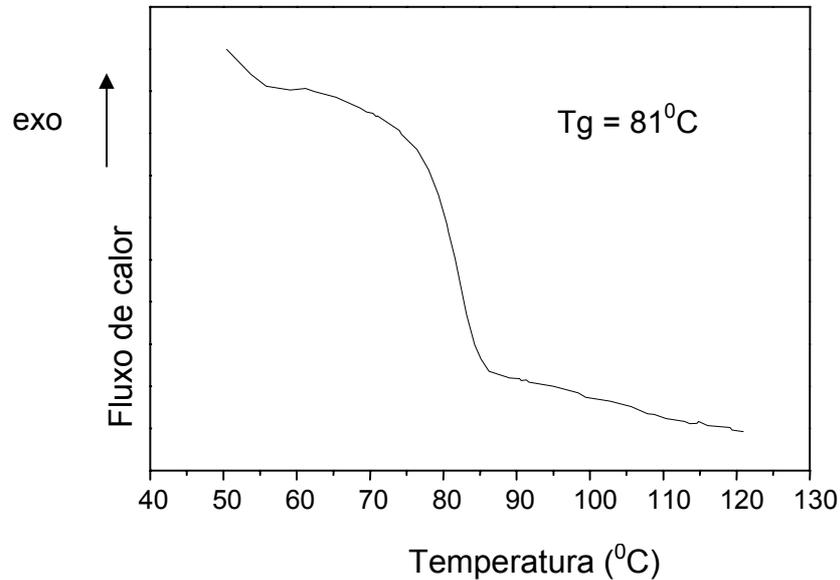


Figura 36 – Curva de DSC obtida para o produto PVC-SE.

A princípio, esse valor pode ser considerado alto, tendo em vista que, com a inserção dos grupos laterais, dois fatores estão exercendo influência sobre a estrutura do polímero: a diminuição da polaridade e a conseqüente diminuição das interações intermacromoleculares. Estes dois fatores deveriam acarretar num abaixamento na Tg. Porém, o abaixamento foi muito discreto o que pode ser devido a um pequeno grau de substituição.

4.3.2. Utilizando o produto PVC-SH7

A reação foi feita utilizando o produto PVC-SH7, proveniente da reação de substituição com mercaptoetanol, conforme descrito no item 3.3.2.2.

O produto foi obtido com 81% de rendimento e foi denominado PVC-ACIL, sendo caracterizado por espectroscopia de infravermelho e calorimetria diferencial de varredura. A Figura 37 mostra esquematicamente a formação do produto da reação.

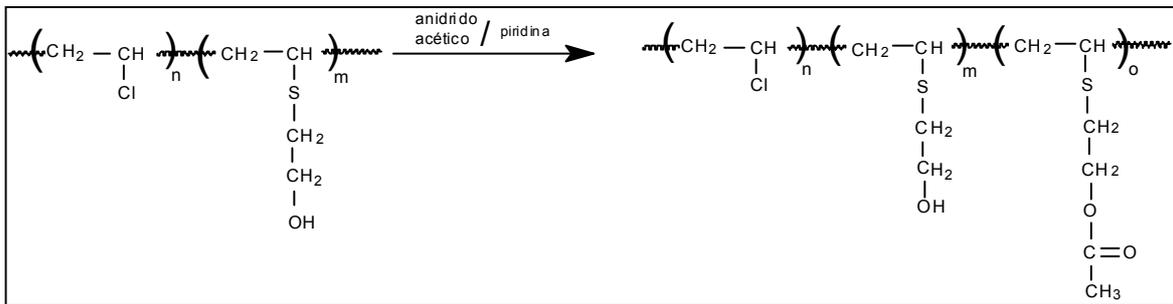


Figura 37 – Representação esquemática da reação de formação do produto PVC-ACIL.

Inicialmente, o produto foi caracterizado por infravermelho (filme em THF sobre célula de KBr). O espectro é apresentado na Figura 38.

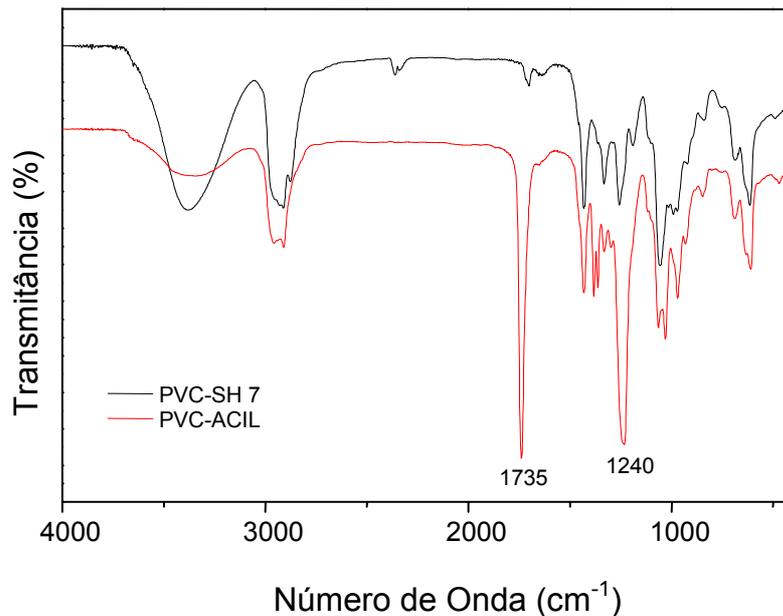


Figura 38 – Espectro de infravermelho do produto PVC-ACIL.

Através da análise do espectro, foi possível observar principalmente um aumento significativo da banda em 1735 cm⁻¹, atribuída ao grupamento C=O. Observa-se também uma diminuição na banda em aproximadamente 3400 cm⁻¹, referente à deformação axial de OH. Embora já estivesse presente no produto de partida devido a

possíveis produtos de oxidação, a banda relativa a carbonila, apresentou um aumento de intensidade em relação tanto à banda atribuída à deformação axial de OH em aproximadamente 3400 cm^{-1} , quanto àquela em aproximadamente 2900 cm^{-1} relativa à deformação de CH. Outra mudança importante pode ser observada na banda localizada em 1240 cm^{-1} , observa-se um aumento tanto na intensidade, comparativamente às bandas citadas acima, quanto na largura da mesma. Essa banda pode ser atribuída à deformação axial da ligação C-O-C, que teve suas características alteradas devido a uma possível superposição à outra já existente, presente no produto de partida.

Através da análise de DSC, foi possível determinar o valor da Tg do material, como pode ser observado na Figura 39.

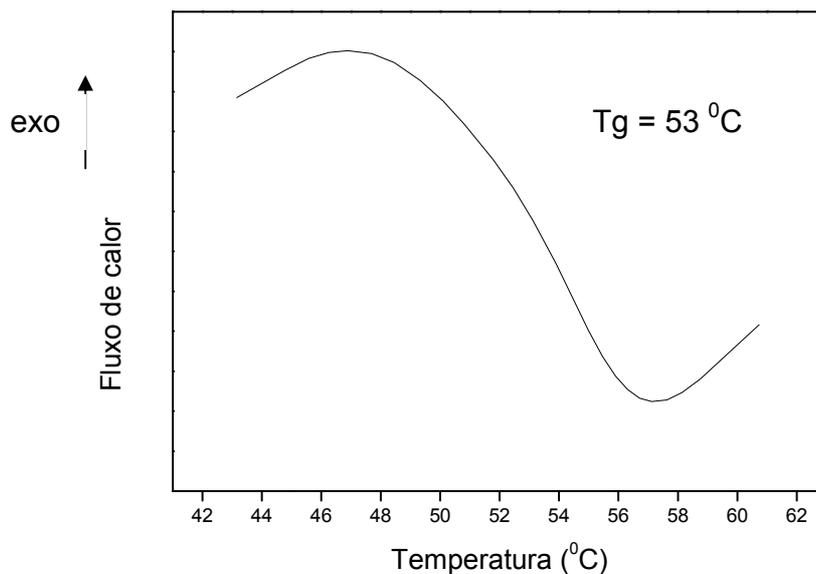


Figura 39 – Curva de DSC obtida para o produto PVC-ACIL.

Analisando a Figura 39 pode-se perceber o efeito de abaixamento do valor da Tg do produto PVC-ACIL quando comparado ao valor obtido para o produto de partida (PVC-SH7) que foi igual a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Estes resultados confirmam a eficiência da substituição pelo grupamento $-\text{COOCH}_3$, que promoveu o afastamento das cadeias do polímero, induzindo à maior mobilidade das mesmas.

A Tabela 3 resume os valores de Tg determinados para todos os produtos de reação.

Tabela 3 – Valores de temperatura de transição vítrea do PVC puro e derivados.

Produto	Tg (°C)
PVC não modificado	83
PVC-Ac	72
PVC-SH2	83
PVC-SH7	80
PVC-SE	81
PVC-ACIL	53

Comparando os valores de Tg para os diferentes produtos, foi possível perceber o efeito mais significativo de alguns dos grupamentos inseridos na matriz do polímero base. Os produtos que mostraram as diferenças mais acentuadas foram: o PVC-Ac, o qual mostrou uma Tg em torno de 72^oC e o PVC-ACIL, que revelou uma Tg em, aproximadamente, 53^oC. Considerando que o último produto citado mostrou um efeito mais pronunciado, demonstrado pela diferença de aproximadamente 30 ^oC, pode-se sugerir que a presença do grupo lateral volumoso nesse sistema promove, efetivamente, o efeito de plastificação interna do polímero.

Para a comprovação da composição estrutural dos materiais obtidos no presente trabalho, tentou-se fazer a caracterização através de análise por ressonância magnética nuclear de hidrogênio e de carbono (¹H-RMN e ¹³C-RMN). Para tal avaliação, foi utilizado dimetil sulfóxido deuterado como solvente. No entanto, a solubilização das amostras foi dificultada pela formação de um gel, impossibilitando a caracterização dos materiais por esta técnica.

6. OBSERVAÇÕES E CONCLUSÕES

Os sistemas estudados permitiram avaliar o comportamento do PVC frente às distintas reações. As condições empregadas para o sistema KOH/etanol conduziram à formação do produto de substituição parcial (PVC-OH₂), além dos produtos de eliminação e de reticulação, com perda de algumas propriedades do polímero, principalmente no que diz respeito à cor e às características de solubilidade.

A utilização de solução aquosa de NaOH, não provocou nenhuma alteração no composto de partida.

Utilizando o sistema acetato de potássio/anidrido acético, foi obtido, preferencialmente produto de substituição (PVC-Ac), com redução de aproximadamente 11 °C no valor da T_g em relação ao PVC não modificado.

A utilização de tióis bifuncionais mostrou ser a metodologia mais interessante e promissora para promover a substituição nucleofílica no PVC, tendo em vista que possibilita a substituição parcial dos grupamentos cloreto, dessa forma foram obtidos os produtos PVC-SH₂ e PVC-SH₇. O emprego destes sistemas permite reação posterior de derivatização, sem que ocorram reações paralelas indesejáveis, principalmente reticulação. Sendo que a utilização de mercaptoetanol na presença de K₂CO₃, mostrou ser a metodologia mais eficiente, tendo em vista que promoveu elevado grau de substituição.

Foi possível a obtenção de um PVC derivatizado (PVC-ACIL) com características de plastificação interna, considerando a redução de 30 °C na temperatura de transição vítrea (T_g) em relação ao polímero não modificado.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

- Comprovação da composição estrutural dos produtos: PVC-Ac, PVC-SH2, PVC-SH7, PVC-SE e PVC-ACIL através de análise por ressonância magnética nuclear de hidrogênio e de carbono (H^1 -RMN e C^{13} -RMN);
- Determinação da composição dos copolímeros: PVC-Ac, PVC-SH2 e PVC-SE através de análise titulométrica;
- Utilização de PVC de rejeito nas reações estudadas, visando a possibilidade de reciclagem do material;
- Utilização do produto PVC-ACIL em composição com DOP para verificação de sua influência no efeito de plastificação;
- Avaliação da estabilidade térmica dos produtos obtidos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. NUNES, L. R.; RODOLFO, A. Jr.; ORMANJI, W., **Tecnologia do PVC**. São Paulo: ProEditores / Braskem, 2002.
2. NASS, L. I.; HEIBERGER, C. A. **Encyclopedia of PVC**. V. 1, p. 271, New York: Marcel Dekker, 1976.
3. CANEVAROLLO Jr., S.V., **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**, São Paulo: Artliber, 2002, p. 90.
4. WHITE, D.M. **Journal of American Chemical Society**, v. 82 (21), p. 5678-5685, 1960.
5. CLANCY, T.C.; MATTICE, W.L. Miscibility of Poly(vinyl chloride) Melts Composed of Mixtures of Chains with Differing Stereochemical Composition and Stereochemical Sequence. **Macromolecules**, v. 34, p. 6482-6486, 2001.
6. TIEMBLO, P.; GUZMÁN, J. *et al.* Effect of Physical Aging on the Gas Transport Properties of PVC and PVC Modified with Pyridine Groups. **Polymer**, v. 42, p. 4817-4823, 2001.
7. SUN, Q. *et al.* Crystallization and Relaxation Behavior of Partially Disentangled Poly(vinyl chloride) Prepared from Large Molecule Solvent Dioctyl Phthalate. **Macromolecules**, v. 35, p. 7089-7092, 2002.
8. BEHNISCH, J.; ZIMMERMANN, H.; ANDERS, H. The Influence of Tacticity on the Thermal Degradation of PVC. **Polymer Degradation And Stability**, v. 13, p. 113-119, 1985.
9. MILLAN, J.; MARTINEZ, G. Nucleophilic Substitution in PVC. Additional NMR Proof of the conformational mechanism. **European Polymer Journal**, v. 27, p. 483-486, 1991.
10. GUARROTEXENA, N. *et al.* Solvent Dependence of Stereoselective Substitution Reaction on Poly(Vinyl Chloride). A Useful Tool to Investigate the Tacticity Effect on Tg. **European Polymer Journal**, v. 29, p. 685-688, 1993.
11. MIJANGOS, C.; MARTÍNEZ, G.; MILLÁN, J. New Approaches to the Study of labile Structures in Poly(vinyl chloride) by Phenolysis. **European Polymer Journal**, v. 18, p. 731-734, 1982.
12. GARROTXENA, N.; MARTÍNEZ, G.; MILLÁN, J. Local Chain Configuration Dependence of the mechanisms of Analogous Reactions of Poly(vinyl chloride) 4. Nucleophilic Substitution with Sodium Thiobenzoate. **Polymer**, v. 40, p. 629-636, 1999.
13. GARROTXENA, N.; MARTÍNEZ, G.; MILLÁN, J. Local Chain Configuration Dependence of the mechanisms of Analogous Reactions of PVC-3. An Approach to S_N2 Nucleophilic Substitution in Condensate State. **European Polymer Journal**, v. 33, p.1473-1479, 1997.
14. CONTRERAS, J.M.; MARTÍNEZ, G.; MILLÁN, J. Local Chain Configuration Dependence of the Mechanisms of Chemical Reactions of PVC. 8. New Results from the Reductive Dechlorination Reaction. **Polymer**, v. 42, p. 9867-9876, 2001.

15. MARTINEZ, G.; *et al.* Specific Polymer-Solvent Interaction and Stereospecificity of Nucleophilic Substitution Reaction of PVC. **Polymer Bullitin**, v. 28(4), p. 427-33, 1992.
16. GUARROTXENA, N.; MARTINEZ, G.; MILLAN, J. Local Chain Configuration Dependence of the Mechanisms of Analogous Reactions of PVC. A Further Evidence Through the Changes in Conformationally Sensitive FTIR Bands with Degree of Nucleophilic Substitution. **Journal of Polymer Science; Part A: Polymer Chemistry**, v. 34(13), p. 2563-2574, 1996.
17. RABELLO, M. S. **Aditivação de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2000;
18. LAKSHMI, S.; JAYAKRISHNAN, A. Photocross-linking of Dithiocarbamate-Substituted PVC Reduces Plasticizer Migration. **Polymer**, v. 39, p. 151-157, 1998.
19. DAVID, R.M.; LOCKHART, L.K.; RUBLE, K.M. Lack of Sensitization for Trimellitate, Phthalate, Terephthalate and Isobutyrate Plasticizers in a Human Repeated Insult Patch Test. **Food and Chemical Toxicology**, v.41, p. 589-593, 2003.
20. LAKSHMI, S.; JAYAKRISHNAN, A. Synthesis, Surface Properties and Performance of Thiosulphate-Substituted Plasticized Poly(vinyl chloride). **Biomaterials**, v. 23, p. 4855-4862, 2002.
21. FERRUTI, P. *et al.* Polycaprolactone-POLY(ETHYLENE GLYCOL) Multiblock Copolymers as Potential Substitutes for Di(ethylhexyl) Phthalate in Flexible Poly(vinyl chloride) Formulations. **Biomacromolecules**, v. 4, p. 181-188, 2003.
22. ZAWADZKI, S.F. **Poliésteres Oligoméricos Como Plastificantes Para PVC**. Tese de Mestrado, Instituto de Química - UFRJ, Rio de Janeiro, 1989.
23. ELÍCEGUI, A.; DEL VAL, J.J.; MILLÁN, J.; MIJANGOS, C. α and β Relaxation Processes Internally Plasticized Poly(vinyl chloride). **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 235, p. 623-627, 1998.
24. ELICEGUI, A. *et al.* A study of plasticization effects in poly(vinyl chloride). **Polymer**, v. 38, p. 1647-1657, 1997.
25. MARCILLA, A.; GARCIA, S.; GARCIA-QUESADA, J.C. Study of the migration of PVC plasticizers. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 71, p. 457-463, 2004.
26. LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros - Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2001.
27. RATNAM, C. T.; ZAMAN, K. Enhancement Of Polyvinyl Chloride (PVC)/Epoxidised Natural Rubber (ENR) Blend Properties by Electron Beam Irradiation: Effect of Antioxidants. **Polymer Degradation and Stability**, v. 65, p. 481-490, 1999.
28. MOHAMED, N. A.; AL-AFALEQ, E. I. Aromatic 1,3,4-oxadiazoles as Thermal Stabilizers for Rigid Poly(vinyl chloride). **Polymer**, v. 40, p.617-627, 1999.
29. OWEN, E.D.; SHAH, M.; TWIGG, M.V. Phase Transfer Catalysed Degradation of Poly(vinyl chloride). I: Product Characterization and Handling. **Polymer Degradation and Stability**, v. 51, p. 151-158, 1996.

30. SHIN, S.-M.; YOSHIOKA, T.; OKUWAKI, A. Dehydrochlorination behavior of rigid PVC pellet in NaOH solutions at elevated temperature. **Polymer Degradation And Stability**, v. 61, p. 349-353, 1998.
31. GUO, L.; SHI, G.; LIANG, Y. Poly(ethylene glycol)s Catalyzed Homogeneous Dehydrochlorination of Poly(vinyl chloride) with Potassium Hydroxide. **Polymer**, v. 42, p. 5581-5587, 2001.
32. GHOSH, P. *et al.* Studies on the Kinetics of the Dehydrochlorination of Poly(vinyl chloride) in Solution Induced by a Weak Base. **European Polymer Journal**, v. 23, p. 493-496, 1987.
33. HOLLÄNDER, A.; ZIMMERMANN, H.; BEHNISCH, J. Chemical Dehydrochlorination of Poly(vinyl chloride). Dehydrochlorination by Alkaly Alkoxides. **European Polymer Journal**, v. 27, p. 959-963, 1991.
34. ENDO, K.; EMORI, N. Dechlorination of Poly(vinyl chloride) Without Anomalous Units Under High Pressure and a High Temperature in Water. **Polymer Degradation and Stability**, v. 74, p. 113-117, 2001.
35. HERRERO, M. *et al.* PVC Modification with New Functional Groups. Influence of Hydrogen Bonds on Reactivity, Stiffness and Specific Volume. **Polymer**, v. 43, p. 2631-2636, 2002.
36. ROUDMAN, A. R.; KUSY, R. P. UV-visible Spectroscopic Study of the Reaction Kinetics of Methylpiperazine-Modified Poly(vinyl chloride) for use as Fixed-State Proton Carrier Membranes. **Polymer**, v. 39, p. 3641-3649, 1998.
37. SACRISTÁN, H. R.; MIJANGOS, C. Surface Modification of PVC Films in Solvent-Non-Solvent Mixtures. **Polymer**, v. 41, p. 5577-5582, 2000.
38. GUARROTXENA, N., *et al.* On the Relationship Between Stereochemical Microstructure and the Glass Transition Temperature (T_g) of the Poly(vinyl chloride): Some Conclusive Evidence Given by Stereospecific Modification with Sodium 2-mercaptothiobenzoate. **Polymer**, v. 41, p. 3331-3336, 2000.
39. REINECKE, H.; MIJANGOS, C. Synthesis and Characterization of Poly(vinyl chloride)-Containing Amino Groups. **Polymer**, v. 38, p. 2291-2294, 1997
40. SPITZ, R.M. *et al.* Stereoselective Nucleophilic Substitution of Poly(vinyl chloride) with Sodium Thiophenolate in Cyclohexanone Solution: Influence of the Reaction Temperature on the Mechanism. **Journal of Polymer Science; Part A: Polymer Chemistry**, v.30, p. 99-104, 1992.
41. ROBILA, G.; BURUIANA, E. C.; CARACULACU, A. Chemical Modification of PVC With Phenolic Groups. **J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.**, v. A32(2), p. 301, 1995.
42. BICAK, N. *et al.* Vinylamine Polymer Via Chemical Modification. **European Polymer Journal**, v. 37, p. 801-805, 2001.
43. BICAK, N.; SENKAL, B.,F.; GAZI, M. Epoxide containing spherical beads from PVC. **Polymer Bulletin**, v. 51, p. 231-236, 2003.

44. LABARTA-REYES, J. *et al.* Wetchemical Surface Modification of Plasticized PVC. Characterization by FTIR-ATR and Raman Microscopy. **Polymer**, v. 44, p., 2263-2269, 2003.
45. MIJANGOS, C.; MARTÍNEZ, G.; MÉNDEZ, A.; GÓMEZ-ELVIRA, J.M.; MILLÁN, J. Stereoselective Nucleophilic Substitution on Poly(vinyl chloride) in Concentrated Dioctylphthalate Solution as an Approach to Substitution in the Melt. **European Polymer Journal**, v. 25, p. 361-364, 1989.
46. GUARROTXENA, N.; MARTINEZ, G.; MILLAN, J. Chemical Modification of Molten PVC-Based Mixtures. Compatibility Effects on Reaction Mechanisms. **Rev. Plast. Mod.**, v. 68(462), p. 549-560, 1994.
47. GUARROTXENA, N.; *et al.* Conformational Specificity of the Nucleophilic Substitution of PVC as a Contribution to the Understanding of Interaction Phenomena and the Glass Transition in the Polymer. **Rev. Plast. Mod.**, v. 65(441), p. 252-6, 1993.
48. SACRISTÁN, J. *et al.* Selective Surface Modification of PVC Films as Revealed by Confocal Raman Microspectroscopy. **Macromolecules**, v. 33, p. 6134-6139, 2000.
49. LÓPEZ, D. *et al.* Viscoelastic Properties of Thermoreversible Gels from Chemically Modified PVCs. **Macromolecules**, v. 29, p. 7108-7115, 1996.
50. REINECKE, H. *et al.* Light-Scattering Study of Thermoreversible Aggregates from Chemically Modified PVCs: Outcomes for the Gel States. **Macromolecules**, v. 33, p. 2049-2054, 2000.
51. HIDALGO, M.; REINECKE, H.; MIJANGOS, C. PVC Containing Hydroxyl Groups I. Synthesis, Characterization, Properties and Crosslinking. **Polymer**, v. 40, p. 3525-3534, 1999.
52. HIDALGO, M.; REINECKE, H.; MIJANGOS, C. PVC Containing Hydroxyl Groups II. Characterization and Properties of Crosslinked Polymers. **Polymer**, v. 40, p. 3535-3543, 1999.
53. OKUDA, K. *et al.* Solubilization of Dechlorinated Poly(vinyl chloride) in Water by Wet Oxidation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 79, p. 105-110, 2003.
49. SUN, R.D. *et al.* Suppressing Effect of CaCO₃ on the Dioxins Emission from Poly(vinyl chloride) (PVC) Incineration. **Polymer Degradation and Stability**, v. 79, p. 253-256, 2003.
54. KUBATOVÁ, A. *et al.* Dechlorination of Lindane, dieldrin, Tetrachloroethane, Trichloroethene and PVC in Subcritical Water. **Environ. Sci. Technol.**, v. 36, p. 1337-1343, 2002.
55. RATNAM, C.T.; ZAMAN, K. Enhancement of Poly(vinyl chloride) (PVC/Epoxidised) Natural Rubber (ENR) Blend Properties by electron Beam Irradiation: Effect of Antioxidants. **Polymer Degradation and Stability**, v. 65, p. 481-490, 1999.
56. MA, S.; LU, J.; GAO, J. Study of the Low Temperature Pyrolysis of PVC. **Energy & Fuels**, v. 16, p. 338-342, 2002.
57. GOTLIB, E. M. *et al.* Composition of the Incineration Products of Plasticized PVC Materials. **Reactive & Functional Polymers**, v. 48, p. 209-213, 2001.
58. MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R.M.V. **Manual de Soluções, Reagentes e Solventes**. São Paulo: Edgard Blücher, 1968.

59. PERRIN, D.D.; ARMAREGO, W.L.F. **Purification of Laboratory Chemical**. 3. ed. New York: Pergamon Press, 1988.
60. SILVERSTEIN., R.M.; BASSLER, G.C.; MORRIL, T.C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994.
61. BELTRÁN, M.; GARCÍA, J.C.; MARCILLA, A. Infrared Spectral Changes in PVC and Plasticized PVC During Gelation and Fusion. **European Polymer Journal**, v. 33, p. 453-462, 1997.
62. GROHENS, Y. *et al.* Glass Transition of Ultra-thin Films of Modified PVC. **Polymer**, v. 42, p. 6419-6423, 2001.