



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Química

ÍVI MARTINS DE CARVALHO

POLIMERIZAÇÃO *IN SITU* DE TPU EM MATRIZ DE PVC VISANDO À FLEXIBILIDADE DA
MISTURA FINAL

CAMPINAS

2017

ÍVI MARTINS DE CARVALHO

POLIMERIZAÇÃO *IN SITU* DE TPU EM MATRIZ DE PVC VISANDO À FLEXIBILIDADE DA MISTURA
FINAL

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientadora: LUCIA HELENA INNOCENTINI MEI

Coorientador: ANTONIO RODOLFO JUNIOR

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL
DA TESE DEFENDIDA PELA ALUNA ÍVI MARTINS DE
CARVALHO, E ORIENTADA PELA PROF (A). DR (A).
LUCIA HELENA INNOCENTINI MEI

CAMPINAS

2017

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CNPq, 141610/2013-1

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

C253p Carvalho, Ívi Martins de, 1985-
Polimerização *in situ* de TPU em matriz de PVC visando à flexibilidade da mistura final / Ívi Martins de Carvalho. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Lúcia Helena Innocentini Mei.
Coorientador: Antonio Rodolfo Junior.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Blenda polimérica. 2. Cloreto de polivinila. 3. PVC. 4. Poliuretano. 5. Polimerização *in situ*. I. Mei, Lúcia Helena Innocentini, 1953-. II. Rodolfo Junior, Antonio. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: TPU *in situ* polymerization in PVC matrix aiming for flexibility of final blend

Palavras-chave em inglês:

polymer blend

Polyvinyl chloride

PVC

Polyurethane

In situ polymerization

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Doutora em Engenharia Química

Banca examinadora:

Lúcia Helena Innocentini Mei [Orientador]

Elizabeth Grillo Fernandes

Liliane Maria Ferrareso Lona

Fábio Roberto Passador

Carlos Henrique Scuracchio

Data de defesa: 06-02-2017

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:

Profa. Dra. Lucia Helena Innocentini Mei, Presidente

Unicamp

Profa. Dra. Elizabeth Grillo Fernandes

USP

Profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona

Unicamp

Prof. Dr. Fábio Roberto Passador

UNIFESP

Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio

UFSCar

A Ata de Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

Dedicatória

Para minha avó Clotilde Viera Martins, falecida durante meu período no Canadá, que com seu português autodidata misturado ao espanhol nos dizia: “É preciso ter preexistência...”, preexistência para mim é a união de existência com persistência, do passado com o futuro, hoje.

Agradecimentos

A Deus, sabedoria primordial que nos abençoa com memória, razão e sabedoria e, em sua graça, nos permite brincar em seus domínios.

À minha família, que do Rio Grande do Sul se faz perto em orações. E, especialmente, ao “noivorado” Lucas Neves, melhor companhia de estudos desde os tempos de graduação.

À família científica do BIOMAT, que ainda que em meio às reformas, crises políticas, econômicas, científicas e psicológicas se mantêm firme na pesquisa, ensino e aprendizado diário, ênfase no aprendizado facilitado, em muito, pelos seus exemplos de vida.

Aos colegas de FEQ, Kaciane Andreola e José Júnior Butzge sem vocês não haveria análise estatística ou dedinho para contar história, obrigada pela disponibilidade. Da mesma forma, agradeço à Patricia Souza, por finalizar minhas amostras, logo após o acidente.

Aos amigos canadenses, sob o comando dos professores Mohini Sain, na Universidade de Toronto e Suresh Narine, na Universidade de Trent, especialmente, Emily Morisson, Quoc Thien Nguyen e Christopher Anzenberger seus métodos e visões de mundo, certamente, agilizaram as coisas.

À Thomas Ellingham, nos EUA, Marcus Emmel, na Alemanha, e Taimur Rabuske, em Portugal, pois nem sempre o Periódicos Capes tem todos os *papers* que precisamos.

Aos amigos Ananda Nobrega e Germano Possani, obrigada pela companhia nesta jornada, que nós tenhamos a insistência para continuar nos encontrando pelos caminhos.

A Antonio Rodolfo Jr., mentor e idealizador deste projeto. Tijolinho posto na parede, preparemos a isca para a próxima pescaria. Ainda vou ser como você, quando eu crescer.

Ao CNPq pelo apoio financeiro sob projeto 141610/2013-1.

Às professoras Beth Grillo e Ana Rita Morales, participantes da pré-defesa e Liliane Lona, Fábio Passador e Carlos Scuracchio que somam-se à estas na defesa final, obrigada por se preocuparem com as contribuições científicas , pedagógicas e polimento final deste trabalho.

E, especialmente, à “profa” Lúcia Mei, sem a qual nenhum destes agradecimentos seria possível.

É melhor ter sorte.

Mas eu prefiro fazer as coisas sempre bem.

Então, se a sorte me sorrir, estou preparado.

Ernest Hemingway – O velho e o mar

Resumo

O poli(cloreto de vinila) (PVC), o poliuretano termoplástico (TPU) e suas misturas poliméricas estão entre os polímeros comerciais com mais vasta utilização, devido ao grande número de composições e aplicações possíveis. Visando a flexibilidade da mistura PVC/TPU, o objetivo deste trabalho consistiu em realizar a polimerização do TPU nos poros da matriz de PVC durante o processamento e obter uma mistura polimérica com características flexíveis, substituindo o plastificante externo padrão (dioctilftalato - DOP) utilizado para o PVC. As diferentes formulações obtidas foram caracterizadas por análises térmicas (calorimetria exploratória diferencial, termogravimetria e análise dinâmico-mecânica), mecânicas (tração), morfológicas (microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura), químicas (infravermelho) e de combustão (calorimetria de cone). O estudo revelou que é possível polimerizar o TPU, de forma satisfatória, em condições de temperatura adequadas ao processamento do PVC. A formulação utilizada de TPU teve sucesso em flexibilizar o PVC, ainda que em menor proporção que o plastificante externo padrão. A morfologia das misturas mostra boa dispersão do TPU na matriz do PVC, como esperado. A substituição do plastificante DOP pelo TPU aumenta o tempo de ignição e diminui o calor máximo liberado. Dessa forma, podem ser produzidas misturas poliméricas flexíveis, com características de dispersão e combustão melhoradas via polimerização *in situ*.

Palavras – Chave: blendas poliméricas; poli(cloreto de vinila) (PVC); poliuretano termoplástico (TPU); polimerização *in situ*

Abstract

Polyvinyl chloride (PVC), thermoplastic polyurethane (TPU) and their blend are among the most widely used commercial polymers due to the large number of compositions and possible applications. Aiming for a flexible PVC/TPU blend, the main objective of this work is to perform the polymerization of TPU in PVC matrix and obtain a polymer blend with flexible characteristics, replacing the dioctylphthalate – DOP, the standard external plasticizer used for PVC. The resulting samples were characterized by thermal (differential scanning calorimetry, thermogravimetry and dynamic mechanical analysis), mechanical (tensile strength), morphological (optical microscopy, scanning electron microscopy), chemical (infrared microscopy) and combustion (cone calorimetry) analysis. The study revealed that it is possible to polymerize the TPU satisfactorily under suitable temperature conditions for the processing of PVC. The TPU formulation was successful in flexibilizing the PVC, albeit to a lesser extent than the standard plasticizer to which replacement was proposed. The blend morphology shows good dispersion of TPU in the PVC polymeric matrix, as expected. The plasticizer replacement by TPU increases the ignition time and decreases the maximum heat released. Thus, flexible polymer blends with improved dispersion and combustion characteristics were produced by the *in situ* polymerization method.

Keywords: polymeric blends; poly (vinyl chloride) (PVC); thermoplastic polyurethane (TPU); *in situ* polymerization

Lista de ilustrações

| | |
|---|----|
| Figura 1: Morfologia dos grãos de PVC..... | 23 |
| Figura 2: Micrografia de uma partícula de PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão, observada por meio do Microscópio Eletrônico de Varredura. Aumento de 344x. –Adaptado de (RODOLFO JR; NUNES; ORMANJI, 2006) | 27 |
| Figura 3: Representação esquemática das espécies presentes na morfologia de partícula do PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão. Adaptado de (SUMMERS, 1997), imagens de (RODOLFO JR; NUNES; ORMANJI, 2006)..... | 28 |
| Figura 4: Estrutura de repetição de uma cadeia de poliuretano (PU) típica. | 33 |
| Figura 5: Estrutura dos segmentos rígidos e flexíveis de uma PU | 34 |
| Figura 6: Interação de ligações de Hidrogênio em poliuretanos (PRISACARIU, 2011a) | 35 |
| Figura 7: Esquema da rota sintética da polimerização em duas etapas baseada em extensores de cadeia tipo diol | 36 |
| Figura 8: Mecanismo de plastificação do PVC segundo Doolittle. (RODOLFO JR; NUNES; ORMANJI, 2006)..... | 40 |
| Figura 9: Representação esquemática do mecanismo de plastificação de misturas de PVC com plastificantes (RODOLFO JR; NUNES; ORMANJI, 2006) | 42 |
| Figura 10: FT-IR dos materiais do composto de PVC..... | 71 |
| Figura 11: Formação do TPU | 72 |
| Figura 12: Blendas <i>in situ</i> PVC/TPU | 74 |
| Figura 13: Formação do TPU e atenuação do pico característico do Polioliol (1731 cm^{-1}) e definição do pico em 2952 cm^{-1} | 76 |
| Figura 14: Formação do TPU. Atenuação do pico característico do MDI (2263 cm^{-1}) e aparecimento do pico referente ao grupo uretânico em 1523 cm^{-1} | 77 |

| | |
|--|----|
| Figura 15: Formação do TPU. Atenuação do pico característico do BDO (3330 cm^{-1}) e aparecimento do pico em 1051 cm^{-1} , com maior intensidade nas blendas com maior concentração de TPU. | 77 |
| Figura 16: Detalhe do pico a 3330 cm^{-1} | 78 |
| Figura 17: GPC dos principais componentes da blenda PVC/TPU, massa molecular do PVC -Mn:65.082 Da; Mw:137.653 Da; Mw/Mn=2,115; do TPU - Mn=19.734 Da; Mw=78.927 Da, Mw/Mn=3,999 e DOP- Mn=382 Da, Mw=388 Da, Mw/Mn=1,017 | 79 |
| Figura 18: GPC das blendas de PVC/TPU programa de ensaios 1 | 81 |
| Figura 19: GPC das blendas de PVC/TPU programa de ensaios 2 | 82 |
| Figura 20: GPC das blendas de PVC/TPU programa de ensaios 3 | 82 |
| Figura 21: Blenda 30:30 massa molar do TPU volume de detecção=30,847ml; Mn= 5.356 Da; Mw= 11.527 Da; Mw/Mn = 2,152 | 84 |
| Figura 22: Blenda 0:100 massa molar do TPU volume de detecção=31,583 ml; Mn=7.022 Da; Mw= 13.310 Da; Mw/Mn = 1,895 | 84 |
| Figura 23: PVC plastificado com DOP (60:0) massa molar do PVC na mistura - volume de detecção=27,283ml Mn=69.413 Da; Mw= 147.070 Da; Mw/Mn = 2,119; DOP : volume de detecção=39,883ml Mn=414 Da; Mw= 425 Da; Mw/Mn = 1,026 | 85 |
| Figura 24: Curva de DSC das blendas PVC/TPU identificadas pela composição da fase plastificante (concentração DOP: TPU em pcr). Fonte: A autora | 87 |
| Figura 25: Curva de DSC das blendas PVC/TPU identificadas pela composição da fase plastificante (concentração DOP: TPU em pcr). Fonte: A autora | 88 |
| Figura 26: Curva de DSC das blendas PVC/TPU identificadas pela composição da fase plastificante (concentração DOP: TPU em pcr). Fonte: A autora | 88 |
| Figura 27: Módulo de Armazenamento (E') das blendas de PVC /TPU | 90 |
| Figura 28: Módulo de Perda (E'') das blendas de PVC/TPU | 90 |
| Figura 29: Tan δ das blendas de PVC /TPU | 92 |
| Figura 30: Tan δ das blendas de PVC /TPU | 92 |
| Figura 31: Predição de T_g das misturas de PVC/DOP, linhas pontilhadas mostram o limite de intervalo de confiança estatística de 95% | 95 |
| Figura 32: Predição de T_g das blendas de PVC /TPU, linhas pontilhadas mostram o limite de intervalo de confiança estatística de 95% | 96 |

| | |
|---|-----|
| Figura 33: Imagens de microscopia ótica de blendas selecionadas, para comparação morfológica | 97 |
| Figura 34: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de blendas selecionadas, para comparação morfológica | 98 |
| Figura 35: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de fratura criogênica de blendas selecionadas, para comparação morfológica | 99 |
| Figura 36: Mapeando de análise elementar do Cloro: Blenda 30:30 a) imagem em ampliação de 1000x; b) mapeamento sem a imagem, para facilitar a visualização | 100 |
| Figura 37: Mapeando de análise elementar do Cloro: Blenda 0:60 a) imagem em ampliação de 1000x; b) mapeamento sem a imagem, para facilitar a visualização | 100 |
| Figura 38: Curva de TGA comparativa dos estágios de degradação do PVC (formulação plastificada com 60pcr de DOP, indicada como 60:0) e TPU puros | 110 |
| Figura 39: Curva de TGA comparativa dos estágios de degradação das blendas de PVC com baixa plastificação interna (55:5; 50:10; 45:15; 40:20; 35:25; 30:30) em relação ao PVC plastificado externamente com DOP (60:0). | 112 |
| Figura 40: Curva de TGA comparativa dos estágios de degradação das blendas de PVC com alta plastificação interna (50:10; 40:20; 30:30; 20:40; 10:50 e 0:60) em relação ao PVC plastificado externamente com DOP (60:0). | 113 |
| Figura 41: Curva de TGA comparativa dos estágios de degradação das blendas de PVC com alta concentração de TPU (0:60; 0:80 e 0:100) em relação ao PVC plastificado externamente com DOP (60:0). | 114 |

Lista de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Programa de ensaios 1..... | 56 |
| Tabela 2: Programa de ensaios 2..... | 57 |
| Tabela 3: programa de ensaios 3..... | 58 |
| Tabela 4: Concentração mássica do TPU na formulação da blenda com PVC..... | 58 |
| Tabela 5: Contribuição de grupo para Yg | 65 |
| Tabela 6: Contribuição de grupo para os parâmetros de solubilidade de Hildebrand | 68 |
| Tabela 7: Caracterização por infravermelho dos grupos químicos das matérias-primas do composto de PVC | 70 |
| Tabela 8: Caracterização por infravermelho dos grupos químicos das matérias-primas das misturas poliméricas de PVC/TPU | 73 |
| Tabela 9: Caracterização por infravermelho dos grupos químicos das misturas poliméricas de PVC/TPU..... | 75 |
| Tabela 10: Massas molares aparentes para a fração PVC da blenda PVC/TPU | 80 |
| Tabela 11: Massas molares aparentes para a fração TPU da blenda PVC/TPU | 83 |
| Tabela 12: Identificação das temperaturas de transição vítrea (T_g) via DSC das blendas de PVC/TPU identificadas pela composição da fase plastificante (concentração DOP:TPU em pcr) | 86 |
| Tabela 13: Identificação das temperaturas de transição vítrea (T_g) via DMA das blendas de PVC/TPU identificadas pela composição da fase plastificante (concentração DOP:TPU em pcr)..... | 91 |
| Tabela 14: Temperaturas de transição vítrea (T_g) segundo Equação de FOX das blendas de PVC/TPU identificadas pela composição da fase plastificante (concentração DOP:TPU em pcr)..... | 93 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 15: Detalhamento das componentes dos parâmetros de solubilidade de Hildebrand da mistura polimérica..... | 101 |
| Tabela 16: Resultados de Teste de Agrupamento de Tukey gerados com software Minitab e índice de confiança de 95% para deformação na Ruptura das blendas in situ de PVC/TPU | 102 |
| Tabela 17: Resultados de Teste de Agrupamento de Tukey gerados com software Minitab e índice de confiança de 95% para Módulo de Young das blendas in situ de PVC/TPU | 103 |
| Tabela 18: Resultados de Teste de Agrupamento de Tukey gerados com software Minitab e índice de confiança de 95% para Tensão de Ruptura das blendas in situ de PVC/TPU | 103 |
| Tabela 19: Resultados de Teste de Agrupamento de Tukey gerados com software Minitab e índice de confiança de 95% para Deformação na Ruptura das blendas in situ de PVC/TPU para o programa de ensaios 2 | 104 |
| Tabela 20: Resultados de Teste de Agrupamento de Tukey gerados com software Minitab e índice de confiança de 95% para Módulo de Young das blendas in situ de PVC/TPU para o programa de ensaios 2 | 105 |
| Tabela 21: Resultados de Teste de Agrupamento de Tukey gerados com software Minitab e índice de confiança de 95% para Tensão de Ruptura das blendas in situ de PVC/TPU para o programa de ensaios 2 | 106 |
| Tabela 22: Resultados de Teste de Agrupamento de Tukey gerados com software Minitab e índice de confiança de 95% para Deformação na Ruptura das blendas in situ de PVC/TPU para o programa de ensaios 3 | 106 |
| Tabela 23: Resultados de Teste de Agrupamento de Tukey gerados com software Minitab e índice de confiança de 95% para Módulo de Young das blendas in situ de PVC/TPU para o programa de ensaios 3..... | 107 |
| Tabela 24: Resultados de Teste de Agrupamento de Tukey gerados com software Minitab e índice de confiança de 95% para Tensão de Ruptura das blendas in situ de PVC/TPU para o programa de ensaios 3 | 107 |
| Tabela 25: Difractogramas de Raio-X normalizados..... | 108 |

Tabela 26: Identificação das temperaturas início de degradação (onset) e resíduo final das blendas de PVC/TPU identificadas pela composição da fase plastificante (concentração DOP:TPU em pcr)..... 115

Tabela 27: Sumário dos resultados experimentais obtidos nas medidas do calorímetro de cone (25 kW m^{-2})..... 117

Lista de Equações

| | |
|------------|----|
| (1) | 48 |
| (2) | 48 |
| (3) | 48 |
| (4) | 60 |
| (5) | 60 |
| (6) | 60 |
| (7) | 60 |
| (8) | 64 |
| (9) | 64 |
| (10) | 65 |
| (11) | 66 |
| (12) | 66 |
| (13) | 66 |
| (14) | 67 |
| (15) | 67 |
| (16) | 67 |

Lista de abreviaturas e siglas

ABS: acrilonitrila butadieno estireno (*Acrylonitrile-Butadiene-Styrene*)

ASTM: *American Society for Testing and Materials*

ATR: Reflexão Total Atenuada

CE: extensor de cadeia (*Chain Extender*)

DMA: Análise Dinamico-Mecanica (*dynamic mechanical analysis*)

DOP: Plastificante dioctil ftalato, também chamado di-2-etilhexil ftalato (DEHP)

DSC: calorimetria exploratória diferencial (*differential scanning calorimetry*)

DTA: derivada da curva da análise termogravimétrica (*derivative of thermogravimetric analysis*)

E : módulo de Young

E': módulo de armazenamento

E'': módulo de perda

EVA: etileno-acetato de vinila

FEQ: Faculdade de Engenharia Química

FT-IR: Infravermelho com Transformada de Fourier

GPC: Cromatografia por Permeação em Gel

HS: segmento rígido do TPU (*hard segment*)

IPN: Reticulados Poliméricos Interpenetrantes

LASEC: Laboratório da Central Analítica de Cromatografia para Exclusão de Tamanho/UFRGS

LAPOL: Laboratório de Processamento da FEQ/Unicamp

MDI: difenil metano diisocianato

NBR: Borracha de acrilonitrila-butadieno

NCO: grupo isocianato

OH: grupo hidroxila

OHV: valor final de hidroxilas

PA: Poliamida (*polyamide*)

PBA: poli(butileno-adipato)

PCR: Partes por Cem de Resina

PEG: poli(etileno glicol)

PPG: poli(propileno glicol)

PTMG: poli(tetrametileno glicol)

PU: poliuretano

PVC: poli(cloreto de vinila)

RIM: Modelagem por Injeção Reativa

SEM: microscopia eletrônica de varredura /MEV (*scanning electron microscopy*)

SS: segmento flexível do TPU (*soft segment*)

SUP: polímero com memória (*shape memory polymer*)

TDI: tolueno diisocianato

T_g : temperatura de transição vítrea (*glass transition*)

TGA: termogravimetria

TPU: poliuretano termoplástico

Sumário

| | |
|--|-------|
| Dedicatória | V |
| Agradecimentos | VI |
| Resumo | IX |
| Abstract | X |
| Lista de ilustrações | XI |
| Lista de Tabelas | XIV |
| Lista de Equações | XVII |
| Lista de abreviaturas e siglas | XVIII |
| Sumário | XX |
| 1 Introdução..... | 23 |
| 2 Revisão Bibliográfica e Estado da Arte..... | 26 |
| 2.1 A resina de PVC e sua plastificação..... | 26 |
| 2.2 Síntese e Particularidades do TPU | 31 |
| 2.3 A Classificação dos Poliuretanos..... | 37 |
| 2.4 Plastificação e Plastificação Interna..... | 38 |
| 2.5 Blendas poliméricas | 43 |
| 2.6 Blendas PVC/TPU | 45 |
| 2.7 Um pouco de termodinâmica | 48 |
| 2.8 Processamento de blendas PVC/TPU..... | 50 |

| | | |
|-------|---|----|
| 3 | Materiais | 54 |
| 4 | Métodos..... | 55 |
| 4.1 | Métodos de Processamento..... | 55 |
| 4.1.1 | Programa de Ensaio 1: Estudo do efeito das condições de processamento 55 | |
| 4.1.2 | Programa de Ensaio 2: Estudo do efeito do TPU na composição | 57 |
| 4.1.3 | Programa de ensaios 3: Extensão dos resultados | 57 |
| 4.2 | Métodos de caracterização | 59 |
| 4.2.1 | Formação do TPU in situ..... | 59 |
| 4.2.2 | Propriedades Estruturais da Mistura Polimérica | 61 |
| 4.2.3 | Morfologia das microestruturas formadas..... | 61 |
| 4.2.4 | Propriedades Finais da blenda..... | 62 |
| 4.3 | Métodos de estimação e predição de propriedades | 64 |
| 4.3.1 | Estimação da Transição vítrea (Tg)..... | 64 |
| 4.3.2 | Miscibilidade da blenda..... | 67 |
| 5 | Resultados e Discussões..... | 69 |
| 5.1 | Formação do TPU in situ..... | 69 |
| 5.1.1 | Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) . | 69 |
| 5.1.2 | Cromatografia por Permeação em Gel – GPC | 78 |
| 5.2 | Propriedades Estruturais da Mistura Polimérica | 86 |
| 5.2.1 | Propriedades Térmicas – DSC..... | 86 |
| 5.2.2 | Propriedades Dinâmico-Mecânicas – DMA | 89 |
| 5.2.3 | Estimação da Transição vítrea (Tg)..... | 93 |
| 5.3 | Morfologia das microestruturas formadas..... | 96 |
| 5.3.1 | Microscopia Ótica | 96 |
| 5.3.2 | Microscopia Eletrônico de Varredura..... | 98 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 5.3.3 | Miscibilidade da blenda..... | 101 |
| 5.4 | Propriedades finais da blenda | 102 |
| 5.4.1 | Propriedades Mecânicas de Tração..... | 102 |
| 5.4.2 | Cristalinidade via Difração de Raios- X (DRX) | 108 |
| 5.4.3 | Propriedades Termogravimétricas – TGA..... | 109 |
| 5.4.4 | Calorimetria de Cone..... | 116 |
| 6 | Conclusões | 119 |
| 7 | Trabalhos Futuros | 120 |
| | Referências..... | 121 |
| | Apêndice..... | a |

1 Introdução

Blendas poliméricas são materiais resultantes da mistura física de dois ou mais polímeros e, assim como na plastificação, seu objetivo é a obtenção de novos materiais com propriedades intermediárias às dos componentes puros (FEITOSA, 2008; STEVENS, 1999).

Tanto o PVC quanto o TPU estão entre os polímeros comerciais com mais vasta utilização, devido ao grande número de composições e aplicações possíveis (CHATTOPADHYAY; WEBSTER, 2009).

O PVC, devido à presença do Cl em sua composição, é uma resina que possui fortes interações dipolares intercadeias apresentando, portanto, características de um material rígido. Porém, esta característica de molécula altamente polar permite que haja grande interação entre as cadeias da resina de PVC e os demais componentes usados nas formulações industriais desta resina (TITOW, 1984). Além disso, a resina de PVC é constituída de diversas estruturas físicas distribuídas de maneira hierárquica, ilustradas na Figura 1 e estas estruturas são importantes para a performance do material e sua interação com os demais componentes de sua formulação, permitindo uma grande escala de aplicações, desde materiais elastoméricos flexíveis até compostos rígidos (SUMMERS, 1997).

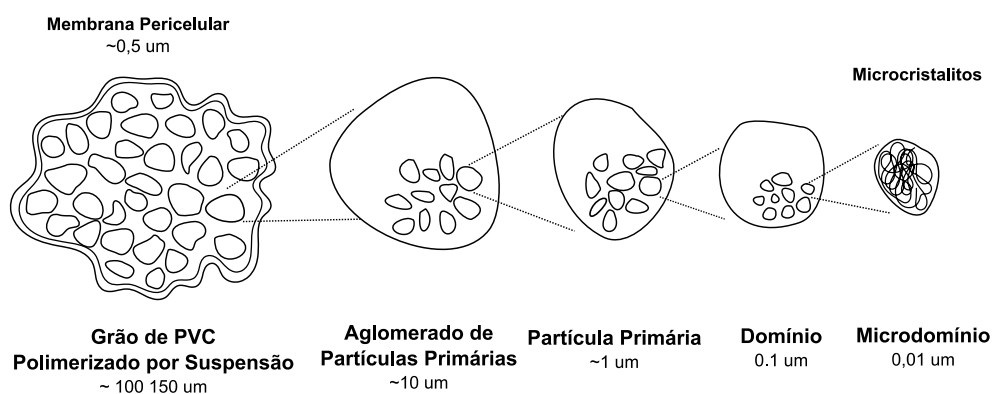


Figura 1: Morfologia dos grãos de PVC

A inclusão de moléculas mais flexíveis dentro das formulações de PVC altera as características da matriz polimérica, tendo por consequência um material final com características intermediárias a estes (TITOW, 1984).

Para Ha e colaboradores (1998), o desenvolvimento de um material com alta resistência ao impacto, plastificado permanentemente, pela incorporação de um polímero de T_g mais baixa, compatível com PVC é o propósito prático de se estudar as blendas de poli(cloreto de vinila) (PVC).

A mistura de PVC com monômeros de TPU e sua subsequente polimerização *in situ* oferece várias vantagens, como a redução de custos e meios de controle da morfologia da blenda final. É esperado que uma escolha correta do TPU, e sua polimerização *in situ* na presença de PVC, produza misturas homogêneas e monofásicas com efeito muito semelhante ao de plastificantes de baixa massa molar, resultando numa forte rede polimérica pelas suas interações. (HA et al., 1998; PITA; SAMPAIO; MONTEIRO, 2002; PARNELL; MIN, 2005a)

Esta pesquisa tem por objetivo principal a tentativa de plastificação permanente do PVC por meio da mistura deste com TPU (poliuretano termoplástico). As hipóteses consideradas foram de que:

- A estrutura dos grãos da resina de PVC é tal que sua porosidade interna de partícula pode oferecer um sítio para a polimerização do TPU;
- A formulação de TPU composta de diisocianato, butanodiol e poliálcool poliéster, na proporção molar de 2:1:1 propicia uma interação ótima com PVC;
- É possível promover a polimerização *in situ* desta formulação em condições normais de processamento do PVC;
- Ao realizar a polimerização *in situ* deste TPU específico, a interação deste material com o PVC altera suas propriedades físicas de tal forma que é possível dizer que houve a plastificação interna do PVC.

Assim, os objetivos específicos passam a ser:

- Definir condições de polimerização do TPU, que estejam dentro dos limites das condições de processamento utilizadas para o PVC.
- Realizar o processamento dos materiais dentro destas condições, nas dependências do LAPOL- Laboratório de Processamento de Polímeros da FEQ (Faculdade de Engenharia Química) da Unicamp e, eventualmente, outros recursos laboratoriais de parceiros.
- Analisar as propriedades dos materiais plastificados obtidos, pelas suas características físicas, químicas (FT-IR), mecânicas (tração), reológicas (reometria de Torque),

morfológicas (MO, MEV) e dinâmico-mecânicas (DMA) com o objetivo de comprovar a plastificação interna.

Esta tese consiste de sete capítulos, tendo uma breve introdução em que se segue o segundo capítulo, que trata das especificidades da resina de PVC e sua plastificação, da síntese e particularidades do TPU, da plastificação e plastificação interna e, finalmente, de blendas poliméricas com ênfase em blendas PVC/TPU. O terceiro e quarto capítulos tratam dos materiais e métodos de processamento utilizados. O capítulo métodos é subdividido em três seções dedicadas ao processamento da blenda polimérica, suas caracterizações e predições de certas características. A seção de caracterizações, por sua vez, segue três subdivisões: primeiramente, a comprovação da formação do TPU durante o processamento da blenda, seguida da observação das microestruturas formadas e, finalmente, as propriedades finais da blenda visando possíveis utilizações. O quinto capítulo mostra resultados e discussões, seguindo a mesma divisão anterior. O sexto e sétimo capítulos trazem as conclusões e sugestões futuras, seguidos pelas referências.

2 Revisão Bibliográfica e Estado da Arte

2.1 A resina de PVC e sua plastificação

Aproximadamente 80% do PVC consumido no mundo é produzido por meio da polimerização do monômero cloreto de vinila em suspensão. As resinas de PVC obtidas pelo processo de polimerização em suspensão e massa consistem em partículas com diâmetro, normalmente, na faixa de 50 a 200 μm , com estrutura interna bastante complexa (RODOLFO JR; NUNES; ORMANJI, 2006).

A morfologia da estrutura interna se deve ao método de polimerização. No caso da polimerização em suspensão, é utilizado um sistema dispersante (coloide protetor ou agente de suspensão) que, juntamente com a agitação, são responsáveis pela estabilidade da suspensão formada e pelo controle do tamanho de partícula da resina obtida. A polimerização ocorre dentro das gotas em suspensão via reações em cadeia por radicais livres, com iniciação dada por um iniciador solúvel no monômero, que se transforma em gotas de diâmetro entre 30 e 150 μm em meio a uma fase aquosa contínua, mantida sob agitação. A agitação pode, ainda, ter influência significativa na porosidade e na densidade aparente do produto obtido, assim como o balanço e quantidades dos sistemas dispersantes primário e secundário (SUMMERS; RABINOVITCH, 1991; RODOLFO JR; NUNES; ORMANJI, 2006).

Dada a imiscibilidade do polímero com o monômero durante a polimerização em suspensão, os grãos de PVC formam uma microestrutura proveniente da precipitação e aglomeração do polímero durante a polimerização. Seja na polimerização em suspensão ou polimerização em massa, com menos de 1% de conversão, é possível observar que partículas de PVC precipitam do monômero como partículas primárias estáveis de aproximadamente 1 μm (BAENA, 2006; SUMMERS; RABINOVITCH, 1991). O interior das partículas ou grãos de PVC obtidos pelo processo de suspensão é formado de aglomerados destas pequenas partículas com diâmetro na faixa de 1 μm , chamadas de partículas primárias. O volume entre essas partículas primárias é o responsável pela porosidade da resina, característica que torna

possível o processo de incorporação dos aditivos ao PVC, por meio da ocupação desse volume livre (SUMMERS; RABINOVITCH, 1991; RODOLFO JR; NUNES; ORMANJI, 2006).

Diferentemente de outros tipos de PVC, a presença da membrana pericelular (0,5 - 5 μm) que envolve cada grão confere uma morfologia singular ao PVC obtido pelo método de suspensão. Acredita-se que, durante a polimerização, moléculas do monômero de cloreto de vinila graftizam no agente de suspensão e formam pequenas partículas. Estas partículas migram sob as forças centrífugas de agitação na interface água-cloreto de vinila e formam a membrana pericelular (DAVIDSON; WITENHAFER, 1980; BAENA, 2006).

A literatura distingue três tipos de porosidade das partículas de PVC produzido via polimerização em suspensão: porosidade entre partículas, porosidade intrapartícula acessível e porosidade intrapartícula inacessível. A figura 2 mostra uma partícula de PVC, na qual a membrana apresenta aberturas pelas quais se pode visualizar sua estrutura interna.

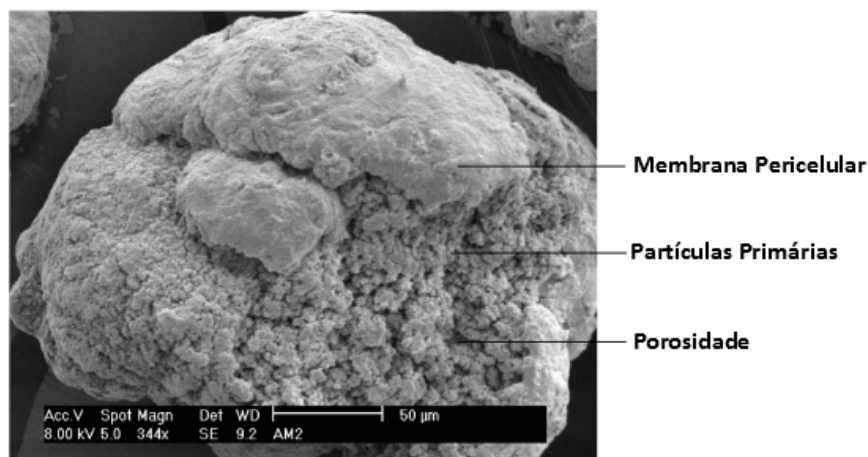


Figura 2: Micrografia de uma partícula de PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão, observada por meio do Microscópio Eletrônico de Varredura. Aumento de 344x. –Adaptado de (RODOLFO JR; NUNES; ORMANJI, 2006)

Na Figura 2 é possível observar a membrana (acima) e as partículas primárias (abaixo), bem como a porosidade interna da resina, sendo possível notar os aglomerados de partículas primárias e os vazios responsáveis pela porosidade intrapartícula. Espera-se que resinas de partículas com esse aspecto absorvam muito mais facilmente os aditivos durante o processo de preparação do composto, uma vez que o acesso ao interior da partícula é facilitado.

Como é possível verificar na Figura 3, existem partículas primárias menores ou "domínios" de cerca de 0,1 μm de diâmetro, que são esféricas também. Estes domínios são compostos de entidades menores, chamadas "microdomínios" de cerca de até 0,01 μm de diâmetro. Estes agregados são microdomínios instáveis de aproximadamente cinquenta cadeias poliméricas formadas durante as fases iniciais de polimerização de PVC, embora a sua identidade seja controversa. Dentro destes microdomínios, sequências sindiotáticas de PVC formam microcristalitos. Estes microcristalitos contribuem para a fração cristalina encontrada nas resinas de PVC comercial (BAENA, 2006; MEYER; SANDE; UHLMANN, 1978; SUMMERS; RABINOVITCH, 1991).

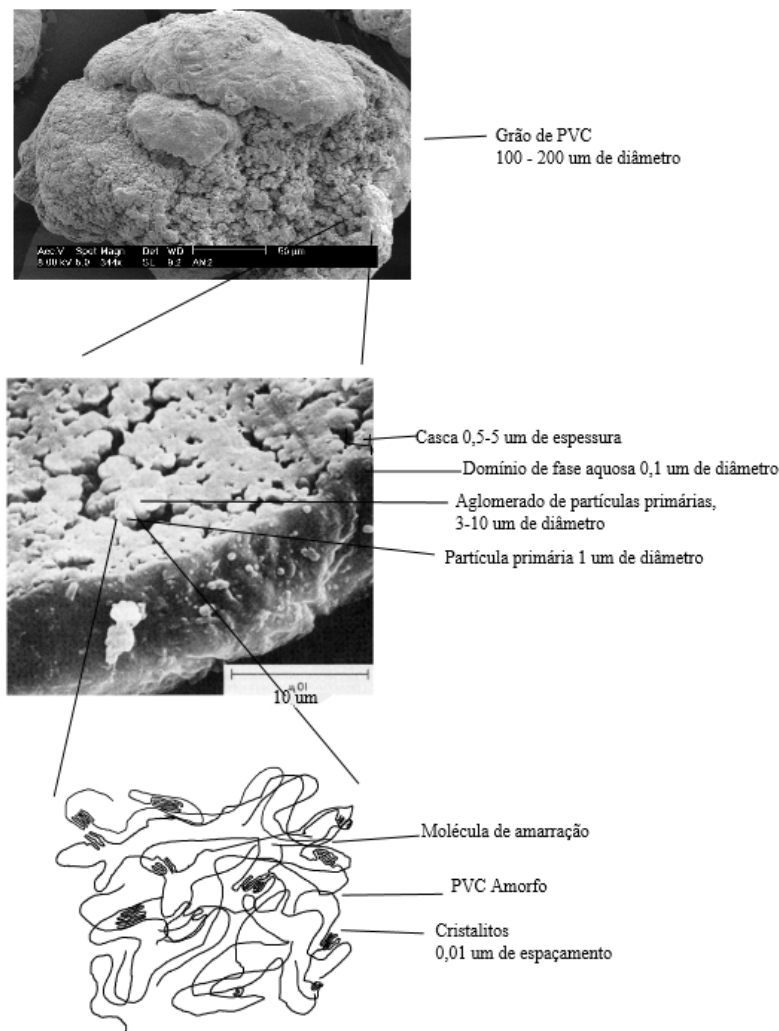


Figura 3: Representação esquemática das espécies presentes na morfologia de partícula do PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão. Adaptado de (SUMMERS, 1997), imagens de (RODOLFO JR; NUNES; ORMANJI, 2006).

O PVC é considerado um polímero amorfo ou de baixa cristalinidade, sendo que a cristalinidade varia conforme as condições de polimerização. Polímeros comerciais possuem cristalinidade da ordem de 8 a 10%. No entanto, em condições especiais, é possível aumentar significativamente esse valor. Sequências sindiotáticas curtas nas cadeias principais são responsáveis pela ocorrência dessa cristalinidade (BAENA, 2006). 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 próxima 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 nm, enquanto possuem um espaçamento de 0,01 µm entre eles, detectável por análise de raios-X (SUMMERS, 1997; SUMMERS; RABINOVITCH, 1991).

A cristalinidade presente no PVC não é totalmente descaracterizada durante o processamento: acredita-se que a cristalinidade remanescente atue como entrelaçamentos entre as moléculas, aumentando significativamente a resistência mecânica do material, principalmente, nas aplicações que exigem flexibilidade (SUMMERS; RABINOVITCH, 1991).

A absorção dos aditivos e plastificantes para o interior das partículas de resina é mais importante que a simples adsorção dos mesmos na superfície das partículas. A absorção efetiva dos plastificantes e aditivos garante que os mesmos estarão interagindo com as moléculas do PVC durante as diversas etapas do processamento (RODOLFO JR; NUNES; ORMANJI, 2006). Acredita-se que esta mesma porosidade intrapartícula é o que permitiria a realização da polimerização *in situ* de outros polímeros (o TPU, por exemplo) e assim aumentaria a interação destes em uma blenda.

Os compostos de PVC recebem denominações distintas dependendo de sua forma de apresentação. Para os compostos produzidos a partir da aditivação de resinas de PVC obtidas pelo processo de polimerização em suspensão, tem-se:

- *dry blend*: composto na forma de pó, obtido após mistura da resina com os aditivos líquidos em misturadores intensivos. Devido à porosidade inerente das partículas de PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão, os aditivos são absorvidos pelas mesmas e a mistura final apresenta-se na forma de um pó seco de fluxo livre. Alguns processos de transformação, principalmente de compostos rígidos, utilizam o composto na forma de *dry blend* para alimentação dos equipamentos de transformação;

- composto granulado: o composto na forma de pó (*dry blend*) sofre um processo de plastificação e homogeneização em extrusora, que transforma o *dry blend* em pequenos grânulos regulares. Em alguns processos de transformação, particularmente, de compostos flexíveis e injeção de compostos rígidos e flexíveis, é recomendada a alimentação do composto na forma granulada, para garantir maior regularidade de produção e melhor qualidade do produto final.

Devido à alta polaridade e alta compatibilidade com uma variedade de outros plásticos de alta performance, é possível facilmente misturar o PVC com estes para formar blendas. Por meio da técnica de mistura, algumas deficiências dos produtos de PVC rígido podem ser superadas.

A adição de NBR (borracha de acrilonitrila-butadieno) ao PVC aumenta a sua resistência ao rasgamento, à abrasão e à compressão. É uma das mais antigas misturas comerciais bem-sucedidas de PVC com polímeros e, por seu baixo custo, tem mantido uma posição privilegiada por muitos anos como o único plastificante permanente de alta massa molar para PVC (BAENA, 2006).

Plastificantes com alta massa molar e alta compatibilidade com PVC são adotados para prevenir exsudação, volatilização e migração dos plastificantes do PVC flexível para outros materiais. Por outro lado, PVCs flexíveis sem adição de plastificantes como no caso do PVC grafitizado com EVA ou um terpolímero composto de etileno-acetato de vinilmonóxido de carbono (EVACO) também são fabricados. PVCs plastificados sem migração ou exsudação em altas temperaturas são usados para componentes elétricos/eletrônicos e cabos resistentes ao calor. Alguns são utilizados para bolsas e tubos de aplicações médicas e mangueiras industriais (PVC.ORG, [s.d.]).

O TPU, por sua vez, torna-se uma boa alternativa como plastificante de alta massa molar, uma vez que suas condições de processamento são similares às utilizadas em compostos convencionais de PVC. Além disso, o incremento no custo da formulação pode ser compensado pelo ganho de propriedades como, por exemplo, elasticidade e abrasão. (RODOLFO JR; NUNES; ORMANJI, 2006)

2.2 Síntese e Particularidades do TPU

A polimerização do poliuretano (PU) é realizada por etapas, em que a ligação uretânica é produzida pela reação de um isocianado (-NCO) com um álcool (-OH). Ainda que a unidade repetitiva considerada seja o grupo uretano, outras funcionalidades como ureia, ésteres, éteres e aromáticas podem estar presentes na estrutura (CHATTOPADHYAY; WEBSTER, 2009).

Poliuretanos são polímeros reconhecidamente versáteis. Enquanto o PVC tem sua versatilidade baseada na incorporação de uma infinidade de possibilidades de aditivos, os PUs são versáteis por meio da combinação de uma ampla variedade de isocianatos e polióis, de diferentes estruturas químicas e massas molares. Com isso, podem ser obtidos produtos desde muito flexíveis até relativamente rígidos, termoplásticos ou termofixos dependendo da combinação diisocianato/extensor de cadeia/poliol (PETROVIĆ; FERGUSON, 1991; ALMEIDA; AKCELRUD, 1999; SYKES, 1999; ALMEIDA; PINTO; AKCELRUD, 2000; CHATTOPADHYAY; KROL, 2007; RAJU, 2007; CHATTOPADHYAY; WEBSTER, 2009; GARCIA, 2010; BAGDI, 2011; PRISACARIU, 2011; KLINEDINST *et al.*, 2012; OLIVEIRA, 2012; SONNENSCHNEIN *et al.*, 2013).

Os poliuretanos termoplásticos (TPU) são materiais bifásicos, geralmente chamados de copolímeros multibloco, que combinam as propriedades de um termoplástico vítreo ou semicristalino e um elastômero macio, permitindo que materiais semelhantes à borracha sejam processados como termoplásticos (OERTEL; ABELE, 1985; BAENA, 2006; SZYCHER, 2012).

Poliuretanos termoplásticos oferecem um número considerável de combinações de propriedades físicas: alta resiliência, baixa deformação permanente, alta resistência à abrasão, ao rasgamento, ao impacto, às condições climáticas e até mesmo aos hidrocarbonetos. Oferece flexibilidade sem a utilização de plastificantes, bem como uma ampla gama de durezas e alta elasticidade. Estas propriedades são denominadas propriedades globais de um material (PRISACARIU, 2011a). São copolímeros lineares e segmentados, consistindo de segmentos rígidos alternados com segmentos flexíveis. Essa microestrutura, por sua vez, depende dos detalhes do empacotamento molecular dos constituintes dentro das fases, incluindo a densidade das ligações de hidrogênio, essa

organização é responsável pelas propriedades globais do material (CHATTOPADHYAY; WEBSTER, 2009).

Polióis são compostos poli-hidroxicos de caráter nucleofílico. Os polióis de alto peso molecular podem ser classificados em dois tipos: os poliéteres e poliésteres (BAENA, 2006). O componente poliol das PUs pode ser um poliéter polifuncional como polietileno glicol (PEG), polipropileno glicol (PPG), politetrametileno glicol (PTMG), poliéster poliol, acrílico poliol, policarbonato poliol, polietileno adipato, óleo de rícino ou uma mistura desses (CHATTOPADHYAY; WEBSTER, 2009).

Já os diisocianatos mais utilizados são o metileno difenil diisocianato (MDI) e/ou tolueno diisocianato (TDI). Muitos TPUs são sintetizados por meio da junção de dióis de alta massa molar (de 800 a 2500 g/mol) e dióis de cadeia curta como o 1,4 butanodiol, utilizando-se o MDI como diisocianato, este é um dos isocianatos mais amplamente utilizados na indústria de poliuretano, devido a sua elevada reatividade (CHATTOPADHYAY; WEBSTER, 2009).

A utilização do MDI é limitada devido a sua tendência para formar dímeros durante o armazenamento e a dificuldade de manuseio devido a sua natureza sólida na temperatura ambiente (T_m : 38°C). Termodinamicamente, o dímero é mais estável e a sua formação pode ocorrer tanto no estado fundido como no estado sólido, no entanto, pode ser minimizado se o MDI é armazenado em temperaturas inferiores a 5°C ou ligeiramente acima do seu ponto de fusão (42-45°C). Assim, a indústria teve que enfrentar o inconveniente de ter um monômero de excelente qualidade com uma vida útil limitada, sem facilidade de manuseio. Para resolver este problema, várias modificações para o 4,4'-MDI foram propostas para substituí-lo, tentando sacrificar o desempenho o mínimo possível. Várias abordagens têm sido encontradas para produzir um MDI líquido modificado. Uma é a mistura de 2,4'- e 4,4'-MDI, outra é um MDI modificado com carbodiimida. Todas essas modificações visam uma melhor estabilidade durante o armazenamento, bem como manuseio facilitado devido a sua natureza líquida, à temperatura ambiente. Além disso, a dimerização é reduzida (BAENA, 2006).

A estrutura final dos TPUs consiste em segmentos rígidos formados pelo MDI e o diol de cadeia curta, gerando domínios cristalinos, os quais mantêm unidos domínios amorfos formados pelo diol de cadeia longa. Estes domínios são designados como rígidos e flexíveis, porque os segmentos flexíveis têm, geralmente, a sua transição vítrea abaixo da

temperatura ambiente, enquanto o segmento rígido é, frequentemente, uma molécula aromática relativamente rígida com a transição vítrea acima da temperatura ambiente, conforme a figura 4. Uma característica estrutural importante a ser explorada é a relação entre a natureza do segmento rígido (grau de cristalinidade) e dos segmentos flexíveis. A cristalinidade é, por vezes, observada na fase rígida de elastômeros de poliuretano comerciais, mas isto é normalmente limitado a apenas uma pequena porcentagem para a maioria das estruturas do segmento rígido, quando o material é solidificado a partir do fundido (PRISACARIU, 2011a).

Elastômeros de poliuretano (PUs) são formados tipicamente pela reação de três constituintes químicos em conjunto: um diisocianato (aromático ou alifático), um diol de cadeia longa (ou "macrodiol"), e um diol ou uma diamina - uma pequena molécula denominada extensora de cadeia, conforme ilustração na figura 4.

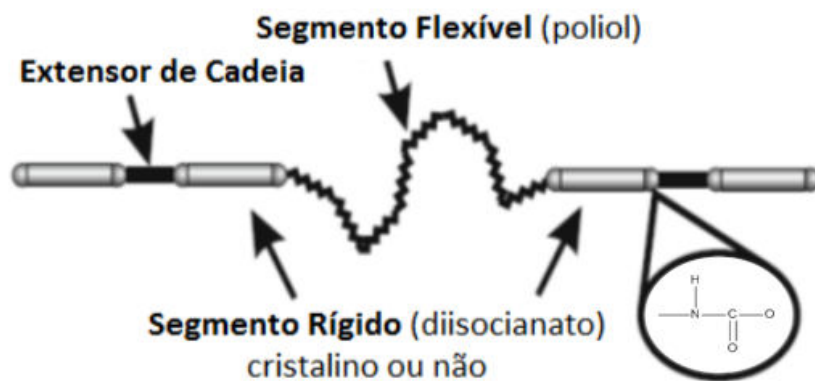


Figura 4: Estrutura de repetição de uma cadeia de poliuretano (PU) típica.

Adaptado de (PRISACARIU, 2011a)

Os segmentos rígidos (*hard segments* – HS) são construídos a partir de sequências alternadas de extensor de cadeia (*chain extender* - CE) e diisocianato, moléculas como dióis ou diaminas, rígidas e altamente polares, enquanto que os segmentos flexíveis (*soft segments* – SS) se originam a partir de dióis ou polióis de cadeia longa linear, que são flexíveis e fracamente polares. Assim, o polímero resultante pode ser considerado um copolímero destas sequências (CHATTOPADHYAY; WEBSTER, 2009; PRISACARIU, 2011a).

Devido à rigidez e associações de ligação de hidrogênio, os segmentos rígidos (vítreos ou cristalinos) se associam em domínios rígidos, que atuam como ligações cruzadas

físicas e como reforço para a matriz flexível como demonstrado na figura 5 (PETROVIĆ et al., 2002; CHATTOPADHYAY; WEBSTER, 2009; PRISACARIU, 2011a).

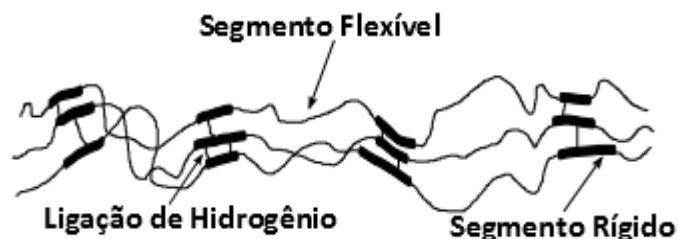


Figura 5: Estrutura dos segmentos rígidos e flexíveis de uma PU

A separação de fases ocorre em TPUs devido à imiscibilidade termodinâmica ou à incompatibilidade entre a fase rígida e flexível (COOPER; TOBOLSKY, 1966; KOUTSKY; HIEN; COOPER, 1970; PETROVIĆ; FERGUSON, 1991; CHATTOPADHYAY; RAJU, 2007; CHATTOPADHYAY; WEBSTER, 2009). O grau de formação de domínios e separação de fases, devido à polaridade e natureza química diferente, depende da natureza e tamanho dos segmentos flexíveis e rígidos (por conseguinte, do tipo de diisocianato e poliálcool utilizados para produzir os pré-polímeros), do tipo de extensor de cadeia, e da massa molar dos segmentos flexíveis. É também influenciado pela formação de ligações de hidrogênio entre as ligações uretânicas, pelo processo de fabricação, e pelas condições reacionais (OERTEL; ABELE, 1985; PETROVIĆ; FERGUSON, 1991; PRISACARIU, 2011a).

Os segmentos rígidos, que formam os cristais nos poliuretanos, podem formar pilhas infinitas de moléculas ordenadas. Eles têm alta interação intercadeias devido às ligações de hidrogênio entre os grupos uretano/ureia (CHATTOPADHYAY; WEBSTER, 2009). Estes segmentos formam ligações de hidrogênio lineares, seja de forma paralela ou antiparalela (Figura 6), ligando os segmentos rígidos e flexíveis juntos, tanto por meio de ligações covalentes quanto por ligações de hidrogênio, que são geralmente dispostas na fronteira entre os domínios (PRISACARIU, 2011a).

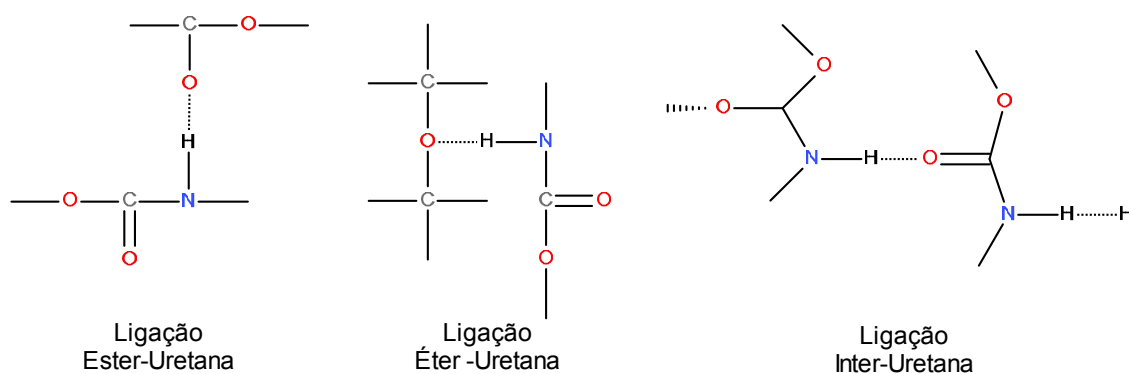


Figura 6: Interação de ligações de Hidrogênio em poliuretanos (PRISACARIU, 2011a)

O comportamento elastomérico do PU requer cadeias altamente flexíveis, isto é, um baixo grau de interação intermolecular, e a presença de reticulações que regulam o grau de deslizamento das cadeias entre si, causando o fluxo plástico. As ligações cruzadas podem ser de natureza química ou física. Reticulações reversíveis (físicas) podem ser conseguidas por meio de ligações de hidrogênio e formação de domínios rígidos, enquanto que ligações cruzadas de origem permanente (química) são introduzidas por meio de componentes tri ou multifuncionais, ou através de reações colaterais de formação dos TPUs. Reticulações químicas, uma vez introduzidas, não podem ser facilmente destruídas por tratamento térmico, ao contrário das ligações cruzadas físicas que produzem uma rede irreversível (com exceção de alguns casos especiais de grupos químicos lábeis). Portanto, PUs reticuladas fisicamente (devido à cristalinidade e/ou ligações de hidrogênio) permitem a fusão múltipla ou dissolução do material, o que é de grande importância prática (OERTEL; ABELE, 1985; PETROVIĆ, 2004; PRISACARIU, 2011a).

Para um poliuretano ser verdadeiramente termoplástico, a reticulação pela ação da umidade absorvida deve ser evitada e isso significa que a composição química em números N de moles ($N_{\text{diisocianato}}:N_{\text{macrodiol}}:N_{\text{extensor de cadeia}}$), é limitada pela estequiometria $N_{\text{diisocianato}} = N_{\text{macrodiol}} + N_{\text{extensor de cadeia}}$. No entanto, variações dramáticas nas propriedades são obtidas pela variação da razão $N_{\text{diisocianato}}:N_{\text{macrodiol}}$, alterando, desse modo, a fração rígida no copolímero (OERTEL; ABELE, 1985; PETROVIC, 2004; PRISACARIU; AGHERGHINEI, 2000; PRISACARIU, 2011a).

A estequiometria 2:1:1 é justificada, pois independentemente do processo utilizado, a proporção estequiométrica de nucleófilos contendo hidrogênio para isocianato deve ser próxima de 1. Se for menor do que 1, um produto de baixa massa molar é obtido,

enquanto que, se for maior do que 1, será obtido um produto parcialmente reticulado, de difícil processamento. A soma das funcionalidades deve ser de aproximadamente 2 para conduzir a uma cadeia linear de elevada massa molar ou com apenas algumas ramificações. A soma de todas as funcionalidades de reagentes não deve exceder 2. Quantidades estequiométricas deficientes ou funcionalidades isocianato abaixo de 2 conduzem à baixa reticulação química (estruturas alofanato e biureto, no caso de excesso de isocianato). Para evitar reações laterais indesejáveis e para manter a estequiometria adequada, a água deve ser removida, mesmo se estiver presente apenas em pequenas quantidades (BAENA, 2006).

A diferença na dureza do TPU depende de diferentes proporções entre segmentos rígidos e flexíveis, que por sua vez conduzem a diferentes massas molares do segmento flexível (HA et al., 1998). No entanto, as propriedades mecânicas do PU são influenciadas não apenas pela fração rígida. O balanço adequado de polióis flexíveis, preferencialmente de elevada massa molar, em geral, confere menores valores de dureza ao TPU resultante. Além disso, as ligações uretânicas terminais de cadeia (–NH–CO–O–) fornecidas pelo isocianato são potencialmente capazes de ligações de hidrogênio com os grupos correspondentes de moléculas vizinhas, o que vai também influenciar as propriedades mecânicas, dependendo do grau em que este potencial é realizado (PRISACARIU, 2011a).

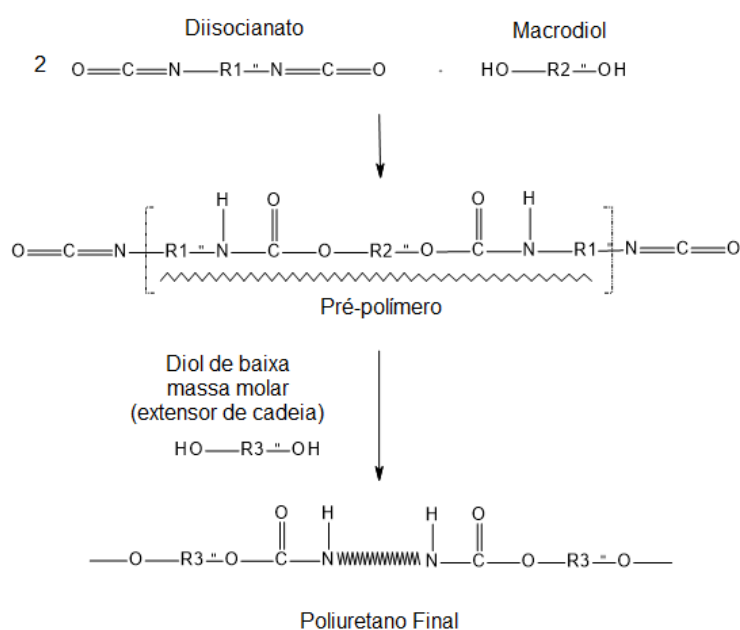


Figura 7: Esquema da rota sintética da polimerização em duas etapas baseada em extensores de cadeia tipo diol

Contudo, na prática, a estrutura flexível, bem como a reação de uretano, segue uma distribuição estatística de Flory, razão pela qual o segmento rígido não é formado de forma perfeitamente alternada e o comprimento do bloco pode variar (PRISACARIU, 2011a).

A separação de fases resulta na formação de estruturas de microdomínio, como proposto pela primeira vez por Cooper e Tobolsky (COOPER; TOBOLSKY, 1966; CHATTOPADHYAY; WEBSTER, 2009). A ligação entre os microdomínios rígidos e flexíveis na estrutura do copolímero PU (por homosseleção ou heterosseleção) só é possível juntando-se o resto isocianico (NCO) de um dos elementos flexíveis ou rígidos com a hidroxila (OH) livre de um outro elemento de grupo flexível ou rígido. O número total de grupos isocianicos em reação é igual ao número total de grupos OH de modo a garantir, teoricamente, a formação de macromoléculas de comprimentos infinitos. Em princípio, podem aparecer estruturas regulares, em que a ordem de segmentos flexíveis e rígidos se repete periodicamente (tipo 1), ou estruturas irregulares (tipos 2, 3 etc.) (PRISACARIU, 2011a).

A força de ligação de hidrogênio em dióis varia na seguinte ordem (PRISACARIU, 2011a): 1,4-diols > 1,3-diols > 1,2- e 2,3-diols.

TPUs são caracterizadas por uma morfologia de duas fases, na qual uma fase flexível contendo poliésteres ou poliéteres é reforçada por meio de condensação com um domínio rígido constituído por um diisocianato aromático estendido por um diol de cadeia curta. Segmentos macios, que são muito móveis e, normalmente, presentes na forma de espiral se alternam com unidades oligourethanas rígidas, denominados segmentos rígidos (HA et al., 1998).

2.3 A Classificação dos Poliuretanos

Embora os seus constituintes químicos básicos sejam muito semelhantes, pequenas variações levam os elastômeros de poliuretano sólidos a serem classificados em três grupos básicos de acordo com suas características de processamento: elastômeros fundidos, termoplásticos e calandráveis (SYKES, 1999).

- Elastômeros de solução: Antes da cura, elastômeros de poliuretano de solução são sistemas líquidos. Eles podem ser processados por técnicas, tais como: fundição em moldes abertos ou fechados, compressão ou moldagem por transferência, revestimento por

pulverização ou moldagem por injeção reativa (RIM). O alcance de propriedades que podem ser exibidas pelos elastômeros moldáveis é muito amplo.

- Elastômeros termoplásticos: são quimicamente muito semelhantes ao elastômero por solução, mas devido a sua natureza linear, são capazes de serem processados usando técnicas convencionais de processamento de termoplásticos, tais como: extrusão, moldagem por injeção e sopro. Um pequeno excesso de isocianato é frequentemente incorporado para permitir a formação de uma estrutura ligeiramente reticulada durante um estágio de pós-cura.
- Elastômeros calandráveis: são processados pelo método de borracha convencional, tal como: moagem, mistura interna, extrusão, calandragem e moldagem, etc. Eles são inicialmente produzidos como pré-polímeros terminados em hidroxila e são subsequentemente reticulados utilizando isocianatos, enxofre ou peróxidos.

TPUs são utilizados em substituição parcial de plastificantes em compostos para solados e mangueiras especiais, nos quais são desejadas características de alta resistência à abrasão, flexibilidade e resistência à fadiga por flexão. Adicionalmente, melhores propriedades mecânicas são obtidas, particularmente, em face da resistência à tração e ao rasgamento. Como no caso das blendas de PVC com borracha NBR, em função da substituição parcial dos plastificantes, o processamento é prejudicado pela maior viscosidade do fundido, além das maiores dificuldades em função da sensibilidade ao calor dos TPUs. TPUs são, ainda, sensíveis à hidrólise. Portanto, cuidados especiais de processamento devem ser considerados, podendo ser necessário até mesmo realizar a pré-secagem dos mesmos antes de sua incorporação ao PVC no processo de mistura, que deve ser feita em equipamentos convencionais de preparação de compostos de PVC. A adição do TPU em pó deve ser feita, preferencialmente, no resfriador ou, como opção, ao final do processo de absorção dos plastificantes pela resina de PVC no misturador intensivo, imediatamente antes da descarga para o resfriador (RODOLFO JR; NUNES; ORMANJI, 2006).

2.4 Plastificação e Plastificação Interna

A composição do PVC envolve misturá-lo com aditivos, que permitem que ele seja processado em um produto com as propriedades desejadas e com o menor custo

possível. Estes aditivos podem ser classificados em dois tipos: os que ajudam no processamento do PVC, e aqueles que alteram as propriedades do produto final. Estabilizantes térmicos, plastificantes, lubrificantes e aditivos são do primeiro tipo, enchimentos, modificadores de impacto e corantes do segundo (BAENA, 2006).

A adição de plastificantes no PVC tem dois objetivos: alterar a processabilidade da resina e modificar as propriedades físicas e mecânicas de longa duração (BAENA, 2006).

De acordo com a norma ASTM D883-12, os plastificantes interrompem interações intermoleculares fortes existentes nos polímeros polares, tais como: PVC, aumentando a mobilidade da cadeia e diminuindo a T_g (ASTM INTERNATIONAL, 2012).

Plastificantes podem ser classificados de acordo com sua natureza em monoméricos ou poliméricos. Duas teorias principais explicam a ação do plastificante sobre o PVC, conferindo-lhe flexibilidade:

- Teoria da lubrificação de Kirkpatrick: 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 de Doolittle: propõe que os plastificantes atenuam as ligações de van der Waals pelo posicionamento das moléculas de plastificante entre as cadeias de PVC, que aumentam a distância entre as mesmas, reduzindo a rigidez do polímero. 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 ligações dipolo-dipolo entre as últimas, criando novos dipolos entre o PVC e o plastificante. Na Figura 8, observa-se o efeito de atenuação das ligações dipolo-dipolo devido à presença da molécula de plastificante tipo ftalato em meio às cadeias poliméricas, bem como o aumento da distância entre as cargas eletrostáticas presentes nas moléculas do PVC.

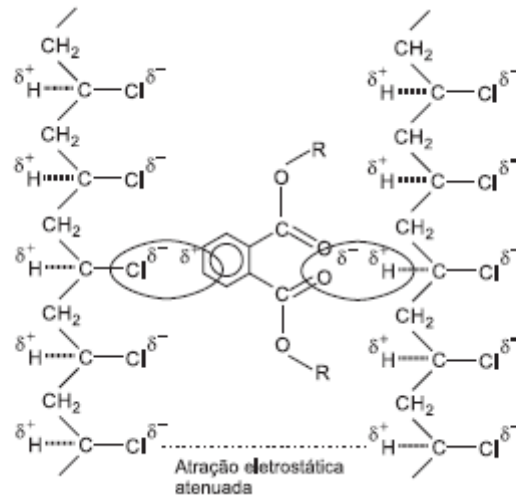


Figura 8: Mecanismo de plastificação do PVC segundo Doolittle. (RODOLFO JR; NUNES; ORMANJI, 2006)

As resinas de suspensão são altamente porosas, e a mistura de uma resina de suspensão com um plastificante, geralmente, em temperaturas que variam entre 80 °C e 110 °C, gera uma mistura seca devido à penetração do plastificante por meio dos poros das partículas, sendo esses compostos denominados *dry blends*. As resinas de emulsão e micro-suspensão, por sua vez, são pouco porosas, não absorvendo o plastificante, formando então compostos na forma de líquido pastoso, denominado *plastisol*. Apesar dessa distinção, toda e qualquer mistura PVC–plastificante, quando aquecida, apresenta o mesmo mecanismo de plastificação, que pode ser resumido em cinco etapas principais:

- adsorção: o plastificante é incorporado à resina de PVC por simples adsorção à superfície das partículas, preenchendo também os espaços livres entre elas. Nessa etapa, o plastificante adsorvido pode ser retirado por centrifugação.
- absorção: sob efeito da temperatura gerada no processo de mistura, geralmente entre 80°C e 90 °C, as partículas de PVC obtidas pelo processo de polimerização em suspensão permitem a difusão do plastificante por meio de seus poros. A mistura torna-se, então, homogênea e seca, constituindo o chamado *dry blend*. Resinas de PVC obtidas pelos processos de polimerização em emulsão e micro-suspensão não absorvem o plastificante, pois apresentam partículas de limitada porosidade e película de emulsificante na superfície das partículas.
- gelificação: o processo de gelificação ocorre nas etapas iniciais do processamento do composto de PVC ou do plastisol. Em ambos os casos, a gelificação consiste na solvatação

das moléculas de PVC pelo plastificante, por meio da difusão intermolecular desse último no polímero, pelo efeito da temperatura. No caso do composto, na forma de *dry blend*, o estado de gel toma a forma de uma massa de partículas agregadas, sem resistência mecânica e sensível à ação de solventes. Já no caso dos plastissóis, o estado de gel é facilmente identificado por meio da completa difusão do plastificante para dentro das partículas de resina, formando também uma massa de baixa resistência mecânica ou, simplificada, fazendo com que o plastissol passe do estado de pasta para um estado parcialmente sólido. Temperaturas típicas de gelificação, tanto de compostos na forma de *dry blend* quanto na forma de plastissóis, situam-se entre 120 °C e 150 °C. Pela utilização de plastificantes de alto poder de solvatação, ou ainda por meio da mistura de homopolímeros com copolímeros de cloreto de vinila/acetato de vinila, é possível conseguir temperaturas de gelificação, substancialmente, mais baixas, podendo atingir 50 °C.

- “fusão”: com o progresso do processamento, normalmente, em temperaturas mais altas que as necessárias para a gelificação, o estado de gel dá lugar a uma massa homogênea de resina e plastificante, na qual não é mais possível distinguir as partículas originais de resina de PVC. Nesse caso, diz-se que o composto de PVC está “fundido”, ou seja, apresenta as características de resistência mecânica e química necessárias à finalização da conformação do produto final. O termo “fundido” é amplamente utilizado, mas deve ser considerado errado, uma vez que o PVC pode ser um polímero quase totalmente amorfo (cristalinidade inferior a 10%), não apresentando fusão cristalina propriamente dita, mas sim uma faixa de temperatura de amolecimento. Entretanto, o termo fundido designa o composto de PVC que passou pelo processo de plastificação de suas moléculas. De maneira análoga à gelificação, a faixa de temperatura de fusão do composto de PVC pode ser reduzida a valores inferiores a 100°C pela utilização de plastificantes de alto poder de solvatação ou mistura de homopolímeros com copolímeros de cloreto de vinila/acetato de vinila.
- endurecimento: após o resfriamento, há um aumento da atuação das forças de van der Waals, aumentando a resistência mecânica e química do produto final. O composto de PVC plastificado pode ser considerado uma mistura de plastificante solvatando as moléculas do PVC.

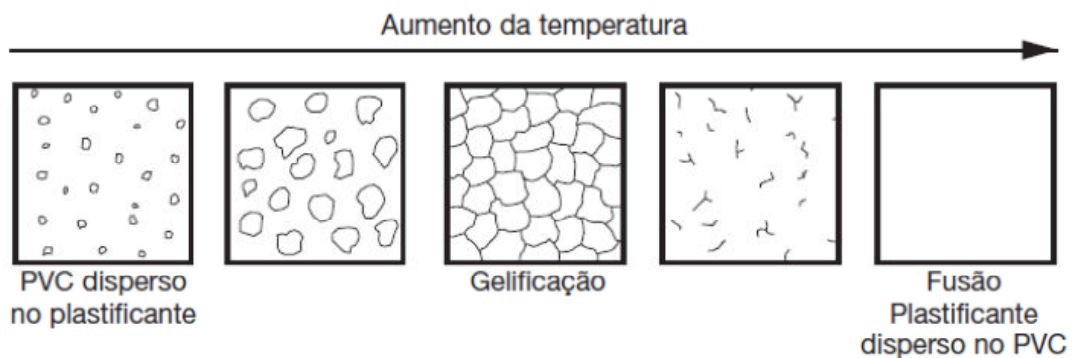


Figura 9: Representação esquemática do mecanismo de plastificação de misturas de PVC com plastificantes (RODOLFO JR; NUNES; ORMANJI, 2006)

O tipo e quantidade de plastificante incorporado ao composto de PVC interfere, significativamente, nas propriedades finais do mesmo (RODOLFO JR; NUNES; ORMANJI, 2006). Conseqüentemente, plastificantes poliméricos foram introduzidos, eles exibem permanência a longo prazo, mas devem ter temperaturas de transição vítrea baixa e devem ser termodinamicamente miscíveis com o PVC (BAENA, 2006).

A plastificação externa do PVC é obtida quando se faz um composto com plastificante, já a plastificação interna é obtida por meio da copolimerização, com o objetivo de obter uma estrutura menos uniforme e, portanto, menos coesiva. Neste caso, a flexibilidade da cadeia deveria aumentar, gerando propriedades semelhantes ao PVC plastificado externamente (TITOW, 1984).

As blendas de PVC/TPU podem ser consideradas como PVC com adição de modificador de impacto ou plastificadas permanentemente por TPU. Apresentam permanência, a flexibilidade à baixa temperatura, e notável resistência ao impacto e à abrasão (BAENA, 2006).

Deve notar-se, que no caso de TPU, as propriedades físicas do PVC plastificado, exceto dureza, podem ser sensivelmente melhoradas pela adição de TPU. A estabilidade térmica das blendas aumenta, mas a flamabilidade é reduzida com o aumento do teor de TPU, embora o nível de retardamento de chama seja alcançado por tais misturas (HA et al., 1998).

2.5 Blendas poliméricas

O termo tecnológico blendas poliméricas é utilizado para descrever misturas de polímeros desenvolvidas com o objetivo de gerar novas propriedades e características otimizadas. Esse termo originou-se da adaptação para o português do original inglês *polymer blends* (RODOLFO JR; NUNES; ORMANJI, 2006).

Blendas poliméricas são sistemas poliméricos originários da mistura física de, no mínimo, dois polímeros ou copolímeros sem que haja um elevado grau de reações químicas entre eles (KELLEHER, 1993). Para serem considerados como blenda, os compostos devem ter concentração acima de 2% em massa do segundo componente (KELLEHER, 1993; PASSADOR; PESSAN; RODOLFO JR, 2006). Brent Strong acrescenta o fato de que a mistura de dois polímeros já formados cria um sistema multifásico e que as interações entre tais fases são responsáveis pelas propriedades da blenda (STRONG, [s.d.]).

Uma classificação possível para as blendas poliméricas pode ser feita por meio dos métodos de obtenção, havendo, assim, três tipos de blendas: por solução, por reticulados poliméricos interpenetrantes (IPN) e por mistura mecânica no estado fundido (UTRACKI, 2003; PASSADOR; PESSAN; RODOLFO JR, 2006).

As blendas por solução são obtidas por meio da preparação de soluções individuais de cada polímero em um solvente comum, com posterior mistura das soluções nas proporções desejadas. O aquecimento pode ser utilizado para aumentar o grau de solubilidade dos componentes individuais ou da mistura. A etapa mais importante é a evaporação do solvente que, normalmente, é feita por meio da formação de um filme e posterior evaporação à temperatura ambiente, em estufa ou sob vácuo. Esse tipo de blenda é de baixa produtividade e, geralmente, desenvolvida em laboratório (PASSADOR; PESSAN; RODOLFO JR, 2006).

As blendas pelo processo de reticulados poliméricos interpenetrantes (IPN ou *interpenetrating networks*) são obtidas por uma mistura polimérica, em que os constituintes estão na forma de reticulados, que se interpenetram e formam um único reticulado, sem que haja qualquer tipo de reação química entre eles. Quando somente um dos constituintes

está na forma reticulada, este tipo de blenda é conhecido como semi-IPNs, como exemplo a blenda PP/EPDM. Os IPNs são tipos especiais de blendas poliméricas e são utilizados para melhorar a interação entre fases e a compatibilidade de blendas por solução e por mistura mecânica (UTRACKI, 2003; PASSADOR; PESSAN; RODOLFO JR, 2006; BEAUFORT COMPOSITES TECHNOLOGIES INC., 2009).

As blendas por mistura mecânica no estado fundido ou *melt blending* são obtidas pela mistura dos componentes poliméricos em seu estado fundido ou amolecido. A mistura mecânica envolve aquecimento e alto cisalhamento, sendo este o método mais utilizado industrialmente por razões econômicas e porque permite a mistura de polímeros em grande escala (PASSADOR; PESSAN; RODOLFO JR, 2006; FEITOSA, 2008).

A técnica de mistura reativa, como na síntese de redes poliméricas interpenetrantes ou vulcanização dinâmica, em que ocorre a pré-mistura de um alto polímero (no caso, o PVC) com os monômeros de um segundo polímero (o TPU) e a subsequente polimerização deste em um polímero de alta massa molar sob um conjunto de condições de processamento adequadas ao PVC supera as dificuldades advindas do processo de mistura no estado fundido (*melt blending*) (PARNELL; MIN, 2005a).

Os fenômenos de compatibilidade e de miscibilidade que ocorrem no desenvolvimento de uma blenda polimérica devem ser analisados de forma distinta. A compatibilidade pode ocorrer independentemente do estado de miscibilidade, pois a primeira só está relacionada com a propriedade desejada e obtida por meio do desenvolvimento da blenda (UTRACKI, 2003). Por exemplo, uma blenda é considerada compatível se suas propriedades atingirem o desempenho desejado, caso contrário, ela será considerada incompatível. Essa análise independe da obtenção de uma blenda miscível ou imiscível. Assim sendo, uma blenda pode ser imiscível e compatível, assim como pode ser miscível e incompatível. O estado de compatibilidade da blenda polimérica pode ser alterado por meio da escolha adequada do agente compatibilizante. O estado de miscibilidade é, portanto, determinado pela formação de uma fase (blenda miscível) ou mais fases (blenda imiscível) pelos componentes das blendas poliméricas. A plastificação de um polímero rígido por outro flexível, geralmente, exige que exista miscibilidade entre esses

polímeros, ou seja, um plastificante polimérico deve se solubilizar no polímero rígido formando uma blenda completamente miscível (RODOLFO JR; NUNES; ORMANJI, 2006).

2.6 Blendas PVC/TPU

Segundo RODOLFO JR; NUNES; ORMANJI (2006), em virtude da extensa disponibilidade de polímeros e elastômeros passíveis de serem utilizados em blendas com o PVC, a seleção dos mesmos deve seguir alguns critérios básicos, por exemplo:

- as características de fluxo e ponto de amolecimento devem ter uma faixa compatível com o PVC;
- o polímero (ou elastômero) candidato a formar blenda deve se misturar, de maneira fácil e homogênea, permitindo uma pré-mistura com a resina de PVC;
- a blenda final deve ser miscível com o PVC ou, na pior hipótese, parcialmente miscível na proporção de mistura para evitar perda de propriedades, especialmente, propriedades mecânicas e transparência¹;
- as condições de processamento da blenda devem ser similares às utilizadas para o processamento dos compostos convencionais de PVC;
- a propriedade final da blenda, caso esta seja miscível, é influenciada pelo polímero escolhido, por exemplo, espera-se que poliuretanos termoplásticos, caracterizados pela

¹ A avaliação da transparência da mistura final é uma regra prática para determinação do grau de miscibilidade entre o PVC e polímeros/elastômeros transparentes. Se ambos são transparentes, formam misturas também transparentes, um dos primeiros sinais de imiscibilidade é perda de transparência pela formação de fases segregadas.

excelente resistência à abrasão, promovam a melhoria dessa propriedade, quando incorporados aos compostos de PVC e, finalmente,

- espera-se que, se houver incremento de custo da formulação do composto de PVC pela incorporação do polímero ou elastômero, esse seja compensado pelo ganho em processabilidade ou propriedades específicas.

As blendas de PVC/TPU bicomponentes foram propostas, inicialmente, pela B. F. Goodrich Co. em 1960, mas rapidamente seguiu-se a proposta de blendas com modificadores: ABS, NBR ou PA. No início dos anos 2000, blendas recicláveis (com TPU e/ou EVAc) passaram a ser empregadas em forma de espuma (por injeção ou extrusão) para solados de calçados anti-derrapantes (UTRACKI, 2003).

As blendas de PVC/TPU também podem ser uma maneira efetiva de produzir polímeros com memória (SMP - *shape memory polymer*) (JEONG et al., 2001; MITTAL, 2012).

Blendas PVC/TPU, obtidas pela mistura no estado fundido destes dois polímeros, são amplamente conhecidas (HA et al., 1998; PITA; SAMPAIO; MONTEIRO, 2002; XIAO et al., 1987) TPUs são tipicamente utilizados em formulações de compostos de PVC na substituição parcial de plastificantes, em compostos para solados e mangueiras especiais, tubos e cabos, nos quais são desejadas características de alta resistência à abrasão, flexibilidade e resistência à fadiga por flexão (GOSWAMI; PARIKH, 1982; UTRACKI, 2003; BAENA, 2006).

Para Cheremisinoff, as blendas de PVC/TPU apresentam as melhores propriedades em modificação do PVC. O TPU apresenta boa compatibilidade com o PVC e, como consequência, boas propriedades mecânicas adequadas aos variados métodos de processamento. Tais blendas se apresentam como material promissor para a área médica e de alimentos, uma vez que eliminam a preocupação da contaminação pelo plastificante (CHEREMISINOFF, 1997).

Embora seja possível misturar, no estado fundido, o PVC e TPUs macios, as altas temperaturas de processamento necessárias (algumas vezes superiores a 190°C) e as viscosidades requeridas para homogeneização destas blendas resultam, frequentemente, em degradação parcial do PVC, mesmo na presença de estabilizantes térmicos (PARNELL; MIN, 2005a).

A preparação de blendas *in situ* PVC/TPU foi desenvolvida, inicialmente, por S. Parnell e K. Min, na Universidade de Akron, nos EUA. A técnica desenvolvida era de extrema complexidade, necessitando de ambiente inerte e utilização de bombas peristálticas e alimentação via *side feeder* em extrusora dupla-rosca co-rotante, o que impediu a implementação prática deste processo desenvolvido (PARNELL; MIN, 2005a).

Poliuretano termoplástico (TPU) à base de poliéster é geralmente misturado com o PVC plastificado, resultando em uma blenda de PVC com uma melhor resistência à abrasão e à fadiga (HA et al., 1998; PITA; SAMPAIO; MONTEIRO, 2002; PARNELL; MIN, 2005b).

Em baixas concentrações, o efeito de TPU é muito semelhante aos plastificantes de baixa massa molar, mas a adição de TPU não perturba o contato das cadeias de PVC com a mesma intensidade, devido às interações entre cadeias serem muito mais fortes do que as interações do PVC com o TPU. As cadeias de TPU formam barreiras entre as cadeias de PVC, mas mantêm outros tipos de ligações entre as cadeias como as interações PVC-TPU e entrelaçamentos. Assim, conforme o teor de TPU na mistura aumenta o nível de perturbações nas interações entre cadeias de PVC não é o mesmo, causando uma diminuição muito menor no módulo e os valores de tensão de escoamento e transição vítrea (T_g) do que plastificantes comuns. Uma maior energia elástica absorvida a tensão de escoamento nos sistemas sugere que uma forte rede é produzida pelas interações entre PVC e TPU, uma vez que, se a energia é muito mais elevada, o sistema necessita de uma rede mais forte para produzir este efeito (PITA; SAMPAIO; MONTEIRO, 2002).

Segundo Parnell e Min (2005a), a reação pode induzir separação de fases, resultando em blendas parcialmente miscíveis, mas com excelentes propriedades de tensão, intermediárias às do PVC e TPU.

Alguns estabilizadores térmicos podem atuar como catalisadores para a polimerização de TPU, embora, dependendo da concentração, podem afetar a solubilidade em tetrahidrofurano (PARNELL; MIN, 2005a).

A composição dos segmentos macios e rígidos afetam a miscibilidade do TPU no PVC e também o seu conteúdo (PARNELL; MIN, 2005a).

O PVC pode ser fortalecido pela introdução de um elastômero. A introdução de borracha ou plastificante contribui para a flexibilidade, influencia o aumento da tenacidade, porém diminui várias outras propriedades físicas, como resistência à tração. Baena observou que, embora os parâmetros cinéticos dependam da estrutura química, da funcionalidade e

da reatividade dos monômeros, o estabilizante do PVC funciona como catalizador na polimerização do TPU (BAENA, 2006).

2.7 Um pouco de termodinâmica

Duas substâncias são mutuamente solúveis se ΔG_M (energia livre de mistura) for negativa. Por definição:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \cdot \Delta S_M \quad (1)$$

Onde:

ΔH_M é a entalpia de mistura

T é a temperatura

ΔS_M é a entropia de mistura

De acordo com Hildebrand, a entalpia de mistura por unidade de volume é:

$$\Delta h_M = \phi_1 \phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2)$$

Em que:

ϕ_1, ϕ_2 são as frações volumétricas

δ_1, δ_2 são os parâmetros de solubilidade

Essa equação prevê que $\Delta h_M = 0$ se $\delta_1 = \delta_2$, então, substâncias com parâmetros de solubilidade iguais deverão ser mutualmente solúveis devido ao fator de entropia negativo. O que concorda com a regra geral de que similaridade química e estrutural favorece solubilidade.

Os parâmetros de solubilidade podem ser calculados pela energia coesiva ou pela constante de atração molar F , já que:

$$\delta = \frac{F}{V} \quad (3)$$

onde V é o volume de um mol.

Na derivação da equação (1) assume-se que nenhuma força específica esteja ativa entre as unidades estruturais envolvidas. Portanto, tal equação não funcionaria para polímeros cristalinos. Se somente uma das substâncias envolvidas contém grupos polares

fortes ou pode formar ligações de hidrogênio, ΔH_M pode tornar-se mais alta que predita e ΔG_M se torna positiva mesmo para $\delta_1 = \delta_2$ e a dissolução não ocorre. Inversamente, se ambas contêm grupos polares ou ligações de hidrogênio a solubilidade é promovida (VAN KREVELEN, 1990).

Miscibilidade é determinada pelo balanço entre interações favoráveis (majoritariamente polares) e desfavoráveis (dispersão e forças polares fracas)(COLEMAN; GRAF; PAINTER, 1991).

Uma mistura polimérica será solúvel dependendo do valor da diferença entre os parâmetros de solubilidade, sendo que seu valor crítico máximo $(\Delta\delta)_{crit}^\circ$ depende da interação específica entre os componentes, variando entre fracas (forças dispersivas, $(\Delta\delta)_{crit}^\circ \leq 0,1 \text{ cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$), moderadas (como as ligações de hidrogênio entre o PVC e ésteres, $(\Delta\delta)_{crit}^\circ = 2,0 \text{ cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$) e fortes (como a formação de dímeros por ligações de hidrogênio de auto associação de poliácidos, $(\Delta\delta)_{crit}^\circ = 3,0 \text{ cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$) (COLEMAN; GRAF; PAINTER, 1991).

A ferramenta mais usada para detecção de miscibilidade de blendas poliméricas é a medida da T_g . Segundo Van Krevelen (1990), a noção de que o aparecimento de somente uma T_g , em uma mistura, é sinônimo de miscibilidade é amplamente aceita. Porém a T_g pode ser insensível a uma diferença de composição menor que 10% em massa, ou quando, nos materiais puros ocorrem em temperaturas similares (menos de 10°C de diferença).

Schults (1980) *apud* Van Krevelen (1990) demonstrou que a T_g não é sensível à miscibilidade termodinâmica, mas sim ao grau de dispersão da mistura polimérica. A miscibilidade termodinâmica parece estar ligada a um tamanho de heterogeneidade composicional (d_d) menor que 10 nm, ou seja, ainda menor que a cadeia polimérica.

Dependendo da natureza química do sistema e sua morfologia, picos duplos de T_g foram reportados para domínios na ordem de 15-20 nm.

Para Van Krevelen:

- se uma blenda consiste de um componente rígido compatível, disperso com um flexível, em nível molecular, este sistema é denominado composto molecular;

- elastômeros termoplásticos são materiais poliméricos multicomponentes com misturas intramoleculares heterogêneas (em micro ou macro escala) de copolímeros em bloco com segmentos de diferentes Tg com a possibilidade de segregação intermolecular e formação de reticulações físicas;
- o PVC plastificado é um sistema de base polimérica, com materiais não poliméricos adicionados (um compósito funcional), homogêneo (em micro ou macro escala);
- “a interação é o segundo pilar da química e física”, em que as interações intermoleculares podem ser: entrelaçamentos de cadeias longas, encaixe intermolecular preciso e formação de redes físicas por ligações de hidrogênio.

Assim, uma rede de polímeros ou copolímeros pode ser comparada com compósitos com enchimento (*fillers*), em que as reticulações agem como partículas de enchimento submicroscópicas. Da mesma forma, polímeros semi-cristalinos são similares a sistemas de compósitos reforçados, com os cristalitos distribuídos na matriz amorfa.

As propriedades destes sistemas multicomponentes são relacionadas a dos homopolímeros, que os compõem de maneira muito complexa. Pela complexidade de suas interações, a aditividade pode ser restrita somente à massa molar, mas pode ser derivada para certas propriedades. Esta derivação é feita, majoritariamente, baseado em tentativa e erro ou métodos de programação linear (VAN KREVELEN, 1990).

Assim, em princípio, a principal razão para a falha dos modelos nas predições da Tg é a desconsideração do nível de interação e, conseqüentemente, de imobilização, causada pela fase rígida do TPU. Segundo o modelo de Struik (1987) para polímeros semicristalinos, a região cristalina perturba a fase amorfa e reduz sua mobilidade segmental na vizinhança dos cristalitos, estendendo a Tg em direção à região de maior temperatura (STRUIK, 1987a, 1987b). Esta justificativa se sustenta, tanto para o TPU quanto para seus efeitos na interação com o PVC.

2.8 Processamento de blendas PVC/TPU

A mistura no estado fundido dos polímeros de PVC e TPU (*melt blending*), mesmo na presença de estabilizadores térmicos, provoca a degradação do PVC, por ser necessária uma temperatura elevada para a fusão de ambos. Além disso, o uso de TPUs é

limitado à baixa massa molar, a fim de evitar dissipação viscosa excessiva e elevadas temperaturas de fusão. Por outro lado, blendas por solução requerem um processo de recuperação de solventes dispendioso, prejudicial para o ambiente. Como consequência, o processo de mistura reativa de PVC com TPU parece ser uma técnica de mistura adequada para superar tais problemas (BAENA, 2006).

O processamento reativo é uma técnica única e inovadora, que combina as reações químicas e de mistura. A mistura reativa propicia propriedades de mistura final e desempenho melhorados em comparação com outras técnicas, devido às condições de processamento mais suaves, que causam menor degradação e uma melhor mistura final que o processo de fusão convencional (BAENA, 2006).

O processo para produzir uma mistura homogênea e monofásica de PVC/TPU pode ser conseguido por meio de um processo de duas etapas: mistura e plastificação do PVC com o polioli e extensor de cadeia do TPU (dióis de cadeia curta) e, após a adição de diisocianato de TPU, a polimerização subsequente dos TPU *in situ* com o PVC para produzir a mistura (PARNELL; MIN, 2005b).

Parnell e Min (2005) usaram MDI com estequiometria de excesso de 2% em relação ao NCO para compensar pequenas quantidades de água residual nos reagentes (PARNELL; MIN, 2005a). Também, o uso de MDI líquido torna mais fácil a condição de estequiometria necessária para a obtenção de um poliuretano de alta massa molar (BAENA, 2006).

Uma temperatura de mistura próxima de 120°C minimizaria a desidrocloração do PVC e seria favorável à polimerização de TPU de alta massa molar. Nesta temperatura de processamento, regiões amorfas de PVC podem misturar-se com a fase flexível do TPU, por exemplo, o poli(butileno adipato) PBA, por meio de auto-difusão deste, porque elas estão bem acima da sua T_g (aprox. 83 °C) e são miscíveis com PBA. Quando PBA difunde-se no PVC e funciona como um plastificante, as moléculas de PVC amorfas, que eram rigidamente unidas por interações intermoleculares, tornam-se mais facilmente desembaraçadas e livres para se mover, quando expostas à tensão. No entanto, se o PVC tem alguma cristalinidade, essas regiões cristalinas do PVC têm uma ampla gama de fusão (de 120 a 210 °C) e atuam como ligações cruzadas físicas, a mistura de fases da blenda fica prejudicada (PARNELL; MIN, 2005a).

Ha *et al.* processaram a mistura de PVC com TPU por fusão, em um misturador de bancada (*bench kneader*), sob condições experimentais de 60 rpm, a 170 °C durante 8 min (HA et al., 1998).

A principal diferença entre os materiais preparados pelo método de pré-polímero e os métodos uma etapa (*one shot*) envolve o crescimento de cadeia. Os PUs obtidos por meio do método de pré-polímero são estatisticamente mais regulares na sequência da cadeia de glicol-di-isocianato-poliéster, enquanto PUs obtidos usando o método de uma etapa (assumindo que o poliéster e o glicol são de igual atividade) tem um sequência mais aleatória. Uma ordem superior de cristalinidade é obtida nos polímeros de uma etapa. O percurso de uma etapa começa com a reação entre o glicol e diisocianato ligeiramente favorecida, que produz elementos de cadeia altamente móveis e cristalinos. Estas áreas de cristalinidade agem como reticulações, e aumentam a resistência à tração dos PUs de uma etapa (PRISACARIU, 2011a).

Em contraste, pela técnica de polimerização em duas etapas (Figura 7, pág. 36), no primeiro passo da reação um pré-polímero é produzido por meio da reação de um oligômero SS com um excesso de diisocianato, seguido por extensão com um com diol de cadeia curta (éster ou uretano) ou uma diamina (ureia, uretanourea, amida, ou éster-amida) para formar o HS e também para aumentar a massa molar total do polímero, uma vez que o método de duas etapas é mais controlado, assim, produz cadeias mais lineares de PU, menos reações laterais e polidispersividades próximas de dois, que é um resultado esperado para polímeros de crescimento por etapa (PETROVIC, 2004; PRISACARIU, 2011a).

Na primeira fase da mistura reativa, o PVC constitui a mistura miscível com os monômeros de polioli de TPU que possuem um efeito plastificante no PVC. A adição destes monômeros de baixa massa molar para o PVC exige uma baixa temperatura da mistura e os resultados na redução da degradação térmica do PVC. Posteriormente, o MDI é adicionado à base de PVC plastificado iniciando a fase posterior do processo de mistura reativo. Ambas as fases da mistura reativa ocorrem em baixas temperaturas e são processos isentos de solventes, assim, reduz-se a degradação térmica do PVC e preocupações ambientais.

O processo de pré-polímero torna possível sintetizar intermediários terminados com isocianato com massa molar média definida, dando um maior controle sobre a estrutura química final do copolímero de blocos. Também permite a conversão completa dos reagentes de baixa reatividade, na ausência de catalisadores (BAENA, 2006).

Estudos de mistura reativa com MDIs diferentes resultaram em propriedades e morfologia de fases diferentes, mas propriedades térmicas similares. O MDI afeta as propriedades das misturas reativas, porque a adição de MDI inicia a reação de polimerização e, por conseguinte, a reação de separação de fases induzidas. Esse fenômeno, atribuível ao caráter segmentar do TPUs, gera a morfologia complexa das misturas reativas e as propriedades dos produtos (BAENA, 2006).

A pressão tem efeito negligenciável na polimerização (nas condições estudadas), mas a taxa de cisalhamento influencia, significativamente, a taxa de polimerização do TPU (BAENA, 2006).

O diferencial deste processo de produção de blendas de PVC/TPU é sua adaptabilidade aos processos industriais mais difundidos para o processamento do PVC, sem a necessidade de inertização do meio, adaptação de equipamentos e uso de solventes, como demonstrado na literatura e estado da técnica.

3 Materiais

Os materiais utilizados para a o composto base de PVC foram os seguintes:

- Resina de PVC NORVIC® SP 1300FA, homopolímero de PVC de alta massa molar (valor K de 71 ± 1) e elevada porosidade obtida pelo processo de polimerização em suspensão (BRASKEM, 2013). Utilizada como recebida.
- Estabilizante térmico OM 710 N, Baerlocher do Brasil. Utilizado como recebido. Além da estabilização térmica, a escolha de um estabilizante térmico à base de estanho se deve ao fato de que o estanho age como catalizador das reações de formação de poliuretanos (PARNELL; MIN, 2005b).
- Lubrificante externo, estearina (ácido esteárico), Baerolub FTA Baerlocher do Brasil utilizado como recebido.
- Plastificante dioctil ftalato (DOP), Scandiflex Eastman Chemical do Brasil Ltda, gentilmente cedido pela empresa Karina Ind. e Com. de Plásticos Ltda, utilizado como recebido. Massa molar= 390,56 g/mol.

Para o TPU, os seguintes materiais foram utilizados após secagem em peneira molecular de 3Å por no mínimo 24h:

- 4,4'-difetil metano diisocianato (MDI), Lupranat MI, Basf S/A, EW=125,13 g/eq.
- Poliol poliéster (PEOH), Eastman Scandiflex SC-4112, Scandiflex do Brasil Ltda., EW=500,89 g/eq.
- Extensor de Cadeia, 1,4 butanodiol (BDO), M. Cassab, EW= 45,06 g/eq.

4 Métodos

Houveram múltiplas tentativas preliminares para definir a metodologia inovativa apresentada. Nos ensaios preliminares foram produzidas placas de PVC plastificado externamente pela adição de DOP e plastificado internamente pela formação da blenda com TPU, bem como uma formulação intermediária. Esses materiais foram produzidos pelo método de *dry blend*, a partir de uma batelada de composto de PVC (resina de PVC, estabilizante térmico à base de estanho e lubrificante externo estearina), que foi separada em bateladas menores que, por sua vez, sofrem a adição dos plastificantes (DOP ou os componentes formadores do TPU: polioliol, isocianato e butanodiol). Neste ensaio preliminar, os *dry blend* foram submetidos à estufa por 15 min a 80°C para melhor interação dos materiais à resina. No caso das composições para blenda *in situ*, em um primeiro momento, foram adicionados o polioliol poliéster e o butanodiol e a mistura é submetida à estufa e após 15 min é adicionado o isocianato, só então o *dry blend* final foi colocado na prensa a 170°C por 5 min.

Embora as condições de temperatura sejam ideais para o processamento do PVC, o processamento em prensa propicia baixo cisalhamento para permitir a quebra do grão da resina e o desenvolvimento da morfologia final ideal da resina de PVC, descrita nos primeiros capítulos deste trabalho. Faz-se portanto necessário um processamento de maior cisalhamento. Para prosseguir com as análises físicas (tração, DMA) e morfológicas (MEV) da blenda foi proposto o seguinte programa de ensaios.

4.1 Métodos de Processamento

4.1.1 Programa de Ensaios 1: Estudo do efeito das condições de processamento

Avaliação da hipótese de que a estrutura porosa dos grãos da resina de PVC podem absorver os reagentes para polimerização *one shot in situ* de TPUs e avaliação dos efeitos da substituição progressiva do plastificante mais amplamente utilizado na indústria

do PVC (DOP) por um TPU formado *in situ* durante a preparação e processamento de um composto de PVC.

Tabela 1: Programa de ensaios 1

| Componente | Referência 60:0 (pcr) | Blenda 55:5 (pcr) | Blenda 50:10 (pcr) | Blenda 45:15 (pcr) | Blenda 40:20 (pcr) | Blenda 35:25 (pcr) | Blenda 30:30 (pcr) |
|-------------------------|-----------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Resina PVC | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Estabilizante Térmico | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Lubrificante | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Plastificante | 60 | 55 | 50 | 45 | 40 | 35 | 30 |
| TPU 2:1:1 (mol:mol:mol) | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 |

Fonte: A autora

Foram preparadas placas de 17,8 x 16,8 cm com aproximadamente 1,2 mm de espessura, segundo as concentrações indicadas na Tabela 1 e o seguinte método:

1. Os componentes do composto base de PVC (resina de PVC, estabilizante térmico e ácido esteárico) foram misturados manualmente;
2. Foram adicionados e misturados os componentes com terminações OH ao composto de PVC;
3. Foi adicionada a fração de MDI correspondente à estequiometria 2:1:1 (MDI:PEOH:OH) em mol.
4. Imediatamente após a mistura, o material foi prensado por 5 min a 180°C com 15 MPa de pressão em prensa MH Equipamentos (Guarulhos/São Paulo), modelo MH-8-MT.
5. A placa obtida em prensagem foi submetida à calandragem por 5 min a 145-155°C
6. Para conformação, o material calandrado foi cortado e novamente prensado por 5 min a 180°C e resfriado sobre pressão por 10 min.
7. Foram retirados os corpos de prova necessários para caracterização do material.

Ressalta-se que no processamento reativo ocorrem concomitantemente os fenômenos descritos nas seções 2.1 e 2.2, qual sejam, a adsorção e absorção dos plastificantes e monômeros de TPU pela resina de PVC nos estágios de 1 a 4 do processamento descrito, com o aumento da temperatura durante a prensagem inicia-se a polimerização dos monômeros de TPU e etapas iniciais da plastificação do PVC, que se

completam durante o processamento em calandra formando a mistura polimérica (blenda PVC/TPU) final.

4.1.2 Programa de Ensaios 2: Estudo do efeito do TPU na composição

Substituição da plastificação externa pela mistura dos dois polímeros com eliminação gradativa do plastificante externo, conforme indicado na Tabela 2, a seguir.

Tabela 2: Programa de ensaios 2

| Componente | Referência 60:0 (pcr) | Blenda 50:10 (pcr) | Blenda 40:20 (pcr) | Blenda 30:30 (pcr) | Blenda 20:40 (pcr) | Blenda 10:50 (pcr) | Blenda 0:60 (pcr) |
|--------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| Resina PVC | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Estabilizante Térmico | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Lubrificante | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Plastificante | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 | 0 |
| TPU 2:1:1 (mol:mol:mol) | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |

Fonte: A autora

4.1.3 Programa de ensaios 3: Extensão dos resultados

Tendo obtido resultados satisfatórios na substituição total do plastificante pela blenda de PVC/TPU, foi realizada a tentativa de estender tais resultados, aumentando a proporção de TPU em relação ao plastificante, para verificação da compatibilidade das blendas, como indicado na tabela 3.

Tabela 3: programa de ensaios 3

| Componente | Referência (pcr) | Blenda | Blenda | Blenda |
|-------------------------|---------------------|---------------|---------------|----------------|
| | | 0:60 (pcr) | 0:80 (pcr) | 0:100 (pcr) |
| Resina PVC | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Estabilizante Térmico | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Lubrificante | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Plastificante | 60 | 0 | 0 | 0 |
| TPU 2:1:1 (mol:mol:mol) | 0 | 60 | 80 | 100 |

Fonte: A autora

Tais substituições, expressas em pcr (partes por cento de resina) traduzem-se em percentuais mássicos de, no máximo, aproximadamente 50% em massa de TPU, conforme indicado na Tabela 4.

Tabela 4: Concentração mássica do TPU na formulação da blenda com PVC

| Formulação | Concentração |
|------------|---------------------------|
| | mássica de TPU (% m/m) |
| 60:0 | 0 |
| 55:5 | 3,1 |
| 50:10 | 6,2 |
| 45:15 | 9,3 |
| 40:20 | 12,4 |
| 35:25 | 15,5 |
| 30:30 | 18,6 |
| 20:40 | 24,8 |
| 10:50 | 31 |
| 0:60 | 37,2 |
| 0:80 | 44,1 |
| 0:100 | 49,6 |

Fonte: A autora

Assim, a amostra em referência, composta somente por PVC plastificado com DOP é identificada como 60:0, em que 60 pcr é a concentração de DOP na composição final da Blenda PVC/TPU e 0 pcr a de TPU. A amostra 55:5 indica 55 pcr de DOP e 5 pcr de TPU na composição final, seguindo assim até 0:60, em que há somente a presença de PVC e TPU (neste caso, 60 pcr) e nas blendas seguintes: 0:80 (80 pcr de TPU em 100 pcr de PVC) e 0:100 (100 pcr de TPU em 100 pcr de resina de PVC), mantendo-se constante a concentração de estabilizante térmico e lubrificante.

4.2 Métodos de caracterização

4.2.1 Formação do TPU in situ

4.2.1.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Espectros no infravermelho foram obtidos em um equipamento Thermo Scientific Nicolet 6700 (Madison/USA), com resolução de 4 cm^{-1} . Para a análise dos materiais líquidos e espalmados foi utilizado um acessório de reflexão total atenuada (ATR) tipo Smart Omni-Sampler. Para garantir a resolução adequada dos espectros foram registradas um total de 128 varreduras por amostra, e tais espectros foram produzidos na faixa de $4000\text{-}675\text{ cm}^{-1}$. Para os materiais com apresentação de pó (resina de PVC e estearina) foram produzidas pastilhas de KBr e estas foram analisadas via transmissão, com espectros produzidos na faixa de $4000\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ e 128 varreduras, varreduras de *background* foram realizadas antes de cada análise para descontar possíveis influências da atmosfera e limpeza do aparelho.

4.2.1.2 Cromatografia por Permeação em Gel – GPC

As placas produzidas via prensagem e calandragem foram submetidas à cromatografia por permeação em gel em um equipamento GPC MaX VE 2001 da Viscotek, com detector de índice de refração TDA 302. Tais análises foram realizadas pelo Laboratório da Central Analítica de Cromatografia para Exclusão de Tamanho (LASEC) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). As amostras foram dissolvidas em THF com concentração de 10,0 mg/ml e analisadas com fluxo de THF com taxa de 1 ml/min a 45°C . Os

principais componentes da formulação: PVC, TPU e DOP foram analisados, separadamente, sob as mesmas condições de solubilização e processo.

Para o cálculo das massas molares, os dados foram analisados via software Fitik, em que os picos foram separados via deconvolução, utilizando aproximação via gaussianas, seguindo a equação (WOJDYR, 2010):

$$f(a, c, b) = ae^{-\ln 2 \left(\frac{x-c}{b} \right)^2} \quad (4)$$

Em que:

a é a altura do pico

c é o centro do pico e

b é a metade da largura à meia-altura, que é proporcional ao desvio padrão $b = \sqrt{2 \ln 2} \sigma$

A calibração do equipamento de GPC (utilizando padrões de poliestireno - PS) foi recalculada em software Microsoft Excel e utilizada para leitura da massa molar relativa dos picos deconvoluídos via Fitik, em que (WATERS ASSOCIATES, [s.d.]):

$$\overline{M}_n = \frac{\sum IR}{\sum \frac{IR}{M}} \quad (5)$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum IR \times M}{\sum IR} \quad (6)$$

$$PD = \frac{\overline{M}_n}{\overline{M}_w} \quad (7)$$

Em que:

\overline{M}_n é a massa molar numérica média em daltons;

\overline{M}_w é a massa molar ponderal média em daltons;

PD é a polidispersividade

M é a massa molar da amostra e

IR é o índice de refração da amostra, respectivamente.

4.2.2 Propriedades Estruturais da Mistura Polimérica

4.2.2.1 Propriedades Calorimétricas – DSC

Aproximadamente 10 mg de amostra foram pesadas em Balança Microanalítica Mettler Toledo, Modelo MX5 (Schwerzenbach, Suíça) e colocados em cadinho perfurado de alumínio. As amostras foram analisadas em Calorímetro Exploratório Diferencial (DSC), Mettler Toledo modelo DSC1, (Schwerzenbach, Suíça) sob atmosfera de Nitrogênio com vazão de 150 ml/min na seguinte programação: as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 200°C a 10°C/min; mantidas em isoterma a 200°C por 5 min seguida de resfriamento até -120°C a 10°C/min; isoterma de 2 min; e novo aquecimento até 200°C a 10°C/min. Estas análises foram realizadas nas dependências do Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração-LRAC da FEQ/Unicamp.

4.2.2.2 Propriedades Dinâmico-Mecânicas – DMA

A partir das placas produzidas via calandragem e prensa foram retirados corpos de prova, com dimensões de 38,0 x 13,3 mm (comp. x larg.) e estes submetidos a ensaios dinâmico mecânicos em um DMA Q800, TA Instruments com variação de temperatura de -140 a 100 °C, em incrementos de 2 °C/min no modo *single cantilever* com frequência de 1 Hz e amplitude de 100µm. Estas análises foram realizadas pelo Centro de Tecnologia e Inovação da Braskem S/A.

4.2.3 Morfologia das microestruturas formadas

4.2.3.1 Microscopia Ótica

Apartir das placas produzidas via calandragem e prensa foram analisadas em microscópio óptico modelo: DMLM, Leica (Cambridge, Inglaterra). As medidas foram realizadas no modo de luz incidente, em campo claro e no modo de luz polarizada, com variadas ampliações e ângulos. Estas análises foram realizadas nas dependências do Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração-LRAC da FEQ/Unicamp

4.2.3.2 Microscopia Eletrônico de Varredura

Aparas das placas produzidas via calandragem e prensa foram recobertas com uma camada de ouro de espessura estimada em 200 Å, em equipamento Sputter Coater EMITECH, modelo K450 (Kent, Reino Unido) em preparação às micrografias e microanálise elementar.

As micrografias foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura com detector de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS), modelo Leo 440i, LEO Electron Microscopy/Oxford (Cambridge, Inglaterra) com acessório de EDS modelo 6070. Localizado nas dependências do Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração-LRAC da FEQ/Unicamp

Para obter o mapeamento elementar para o cloro utilizou-se tensão de aceleração igual a 20 kV e corrente do feixe igual a 800 pA.

A amostras foram analisadas na superfície superior e em fratura criogênica.

4.2.4 Propriedades Finais da blenda

4.2.4.1 Propriedades Mecânicas de Tração

Ensaio de tração foram realizados em Máquina de Ensaio Universal MTS modelo Alliance 5/RT, seguindo indicações da norma ASTM D638 (ASTM INTERNATIONAL, 2014). Das placas prensadas com 1,25 mm de espessura, foram cortados cinco corpos de prova, seguindo o formato tipo IV e estes foram ensaiados com velocidade de 50mm/min de alongamento.

Análises estatísticas foram produzidas com o auxílio do Software Minitab 17, foram realizados teste de ANOVA e testes de Agrupamento via Método de Tukey, com nível de confiança de 95%.

4.2.4.2 Cristalinidade via Difração de Raios- X (DRX)

Difratogramas de raios-X (DRX) foram obtidos a partir de amostras retiradas da placa prensada, em um difratômetro X ET – MPD, Philips Analytical X Ray (Almelo,

Netherlands) no modo reflexão utilizando radiação incidente Cu-K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), operado com 40kV e 40 A. As varreduras foram realizadas com passo de $0,010^\circ$, velocidade $0,0166^\circ/\text{s}$ e $2\theta = 5 - 65^\circ$.

Para o cálculo da cristalinidade, os dados foram analisados via software Fitik (WOJDYR, 2010), em que os picos foram separados via deconvolução, utilizando aproximação via gaussianas para cálculo dos halos amorfos.

4.2.4.3 Propriedades Termogravimétricas – TGA

Aproximadamente 15mg de amostra foram colocados em cadinho de alumina. Partindo da temperatura ambiente, cada amostra foi aquecida até 800°C a $5^\circ\text{C}/\text{min}$, sob um fluxo de ar sintético a $50\text{ml}/\text{min}$. Estas análises foram realizadas em um Analisador Termogravimétrico (TGA) SHIMADZU (Kyoto, Japan), modelo TGA-50M em conjunto com uma Balança Microanalítica Mettler Toledo (Zürich, Suíça), modelo MX5 nas dependências do Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração-LRAC da FEQ/Unicamp.

A atmosfera de ar sintético foi escolhida para emular as condições da calorimetria de cone e possíveis aplicações do material, a taxa de aquecimento, considerada baixa, em relação aos experimentos normalmente conduzidos com polímeros se deve à tentativa de simulação computacional do processo, que não foi abordada neste trabalho, mas espera-se será publicada futuramente.

4.2.4.4 Calorimetria de Cone

A calorimetria de cone pode determinar diversos parâmetros importantes na avaliação do risco de incêndio de materiais, entre eles: liberação de calor; tempo necessário à ignição dos gases formados a partir do material pirolisado; calor de combustão médio e instantâneo ao longo do ensaio, além de diversos parâmetros relativos à liberação de fumaça pela amostra.

O princípio de ensaio de calorimetria de cone consiste em medir continuamente a concentração de oxigênio no sistema de exaustão, por meio do fluxo de ar, e compará-la com a concentração original de oxigênio no fluxo de ar que passa pela amostra em

combustão (RODOLFO JR, 2010). Segundo RODOLFO JR, (2010), é opinião de diversos autores que a técnica de calorimetria de cone (ASTM E 1354-04a ou ISO 5660-1:2002) é a mais completa metodologia disponível atualmente para avaliar as propriedades de combustão e emissão de fumaça, de maneira representativa e em apenas um único ensaio, que além de rápido é relativamente simples (ASTM INTERNATIONAL, 2016).

As amostras foram analisadas em montagem horizontal em um Calorímetro de Cone Ineltec (Barcelona, Espanha), modelo BECC, com célula paramagnética Servomex 4900 *Continuous Emission Analyser* (para analisar a concentração de O₂), sem pré-tratamento além do recobrimento da parte inferior e laterais com papel alumínio. Estas análises foram realizadas no Centre Català del Plàstic, Universitat Politècnica de Catalunya graças à colaboração dos professores José Ignacio Velasco e Vera Realinho.

4.3 Métodos de estimação e predição de propriedades

4.3.1 Estimação da Transição vítrea (T_g)

Pelo método da contribuição de grupo:

$$T_g = \frac{\sum_i s_i T_{gi}}{\sum_i s_i} \quad (8)$$

Onde:

T_g é a transição vítrea do material

T_{gi} é a contribuição específica à T_g dada por determinado grupo da unidade estrutural

s_i é o fator atribuído à contribuição de um determinado grupo (fração molar ou mássica, número de átomos na cadeia principal, número de grupos livres ou elementos oscilantes).

Assim, Van Krevelen (1990) propõe a função molar de transição vítrea (Y_g) como:

$$Y_g = \sum_i Y_{gi} = T_g M \quad (9)$$

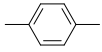
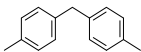
Em que:

Y_{gi} é a contribuição dos grupos relevantes à T_g final

M é a massa molar.

Para o sistema PVC/DOP/TPU tais contribuições estão sumarizadas na Tabela 5:

Tabela 5: Contribuição de grupo para Y_g

| Grupo Funcional Estrutural | Y_{gi} (K. kg.mol ⁻¹) | M_i (g.mol ⁻¹) |
|---|-------------------------------------|------------------------------|
| PVC | | |
| $-CH_2-$ | 2,7 | 14,0 |
| $-CHCl-$ | 19,4 | 48,5 |
| DOP | | |
| $-CH_2-$ | 2,7 | 14,0 |
| $-COO-$ | 1,5 | 44,0 |
|  | 29,5 | 76,1 |
| TPU | | |
| $-O-$ | 4 | 16,0 |
| $-CH_2-$ | 2,7 | 14,0 |
| $-OCONH-$ | 20 | 59,0 |
|  | 70 | 152,2 |

Fonte: (VAN KREVELEN, 1990)

Inicialmente, foi utilizada a equação de Fox (10) para estimação da transição vítrea das blendas de PVC/TPU, cujos resultados podem ser observados na tabela 14, do capítulo 5.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_{PVC}}{T_{g\,PVC}} + \frac{w_{DOP}}{T_{g\,DOP}} + \frac{w_{TPU}}{T_{g\,TPU}} \quad (10)$$

Em que:

w_i é a fração mássica do referido polímero na blenda e

T_{gi} é a transição vítrea do referido polímero puro.

O problema da equação de Fox é que esta é extremamente simples, e sua aderência com os valores reais de T_g da blenda ou do copolímero, em muitas situações, é

reduzida. Foi determinada empiricamente, usando a aproximação negativa da simples regra das misturas. Outros modelos foram propostos ao longo dos anos, por exemplo, aqueles apresentados por Flory e Fox (1950), Gordon e Taylor (1952), Kelley e Bueche (1961) e Kwei (1984), somente para citar alguns. No caso do modelo sugerido por Gordon e Taylor:

$$Tg_{12} = \frac{w_1 Tg_1 + k_{GT} w_2 Tg_2}{w_1 + k_{GT} w_2} \quad (11)$$

Neste caso, o componente de maior valor de T_g é designado como 2 na equação acima, e k_{GT} é uma constante do par definida por:

$$k_{GT} = \frac{\rho_1}{\rho_2} \times \frac{\Delta\alpha_2}{\Delta\alpha_1} \quad (12)$$

O parâmetro de Gordon-Taylor (k_{GT}), dessa forma, leva em conta a variação do coeficiente de expansão linear α na vizinhança da T_g de cada componente do par, e sua densidade. A vantagem da utilização do modelo de Gordon e Taylor, é que pode-se, por regressão linear, a partir de dados de T_g da mistura *versus* a concentração dos componentes estudados, estimar valores para os parâmetros da equação, de forma a obter uma melhor aderência dos dados experimentais aos valores modelados.

Para a análise da blenda, considerou-se como composta por duas fases: a primeira, PVC plastificado com DOP e a segunda, o TPU. Utilizando dados da literatura (VILICS *et al.*, 1997; RUSU; URSU; RUSU, 2006; BRUNETTI *et al.*, 2007; ERYTHROPEL, 2011; RASHMI *et al.*, 2013) simulou-se a T_g de misturas de PVC com DOP no software R de forma a obter o valor do parâmetro de Gordon-Taylor e seu intervalo de confiança de 95%.

Foi possível então, modelar as blendas preparadas neste estudo, utilizando-se o modelo de Gordon-Taylor (eq. 8) para estimar o valor da T_g da mistura DOP/PVC (T_{g12}), e o modelo de Fox (eq. 13) para estimar a T_g da mistura ternária DOP/PVC/TPU (T_{g123}):

$$Tg_{12} = \frac{w_1 Tg_1 + k_{GT} w_2 Tg_2}{w_1 + k_{GT} w_2} \quad (8)$$

$$\frac{1}{Tg_{123}} = \frac{w_{12}}{Tg_{12}} + \frac{w_3}{Tg_3} \quad (13)$$

4.3.2 Miscibilidade da blenda

Os parâmetros de solubilidade de Hildebrand para o cálculo de miscibilidade da mistura polimérica foram estimados pelo método de aditividade de Van Krevelen (1990) de forma que:

$$\delta_d = \frac{\sum F_{d i}}{V} \quad (14)$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{p i}^2}}{V} \quad (15)$$

$$\delta_H = \frac{\sqrt{\sum E_{h i}}}{V} \quad (16)$$

Em que:

δ é o parâmetro de solubilidade

$F_{d i}$ é a constante de atração molar devido à forças de dispersão



$F_{p i}$ é constante de atração molar devido à forças polares

$E_{h i}$ é a energia de interação pela ligação de hidrogênio para o grupo estrutural

V é o volume molar do grupo estrutural

As contribuições devidas a cada grupo estrutural seguem a Tabela 6:

Tabela 6: Contribuição de grupo para os parâmetros de solubilidade de Hildebrand

| Grupo Funcional Estrutural | F_{di} ($J^{1/2}cm^{3/2}mol^{-1}$) | F_{pi} ($J^{1/2}cm^{3/2}mol^{-1}$) | E_{hi} ($J mol^{-1}$) | V_{wi} (cm^3mol^{-1}) |
|--|---|---|------------------------------|--------------------------------|
| PVC | | | | |
| –CH ₂ – | 270 | 0 | 0 | 10,23 |
| –CHCl– | - | - | - | 19,0 |
| –CH– | 80 | 0 | 0 | - |
| –Cl | 450 | 550 | 400 | - |
| TPU | | | | |
| –O– | 100 | 400 | 3000 | 5,5 ou 5,0 |
| –CH ₂ – | 270 | 0 | 0 | 10,23 |
| –OC(=O)NH– | - | - | - | 18 |
| –NH– | 160 | 210 | 3100 | - |
| –OCO– | 390 | 490 | 7000 | 15,2 |
|  (o, m, p) | 1270 | 110 | 0 | 43,30 |
| DOP | | | | |
| –CH ₂ – | 270 | 0 | 0 | 10,23 |
| –OCO– | 390 | 490 | 7000 | 15,2 |
|  (o, m, p) | 1270 | 110 | 0 | 43,30 |

Fonte: A autora

Notas: (VAN KREVELEN, 1990)

5 Resultados e Discussões

Com base no objetivo principal desta tese, isto é, plastificação permanente do PVC pela sua mistura com TPU em substituição ao DOP, neste capítulo estão apresentados os resultados e discussões.

Foram analisadas várias alternativas de processamento dentro dos limites das condições de processamento utilizadas comumente para o PVC, e as condições ótimas finais estão descritas na seção de métodos deste documento. Somente a caracterização dos materiais produzidos nas condições ótimas estão descritas nas seções a seguir.

5.1 Formação do TPU in situ

5.1.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

No que se refere à caracterização química das blendas de PVC/TPU foram procurados indícios da formação do TPU em condições de processamento ideais para o PVC, além da identificação de compostos referentes à formulação padrão do PVC, por exemplo, a própria resina de PVC e a presença do plastificante DOP.

Nos espectros mostrados na figura 10, observa-se a presença de bandas que caracterizam as matérias-primas do composto de PVC, que estão descritas na Tabela 7.

Diferentemente da estearina, a resina de PVC não dispersa homogeneamente no KBr, causando distorções no espectro. Observa-se também a interferência do CO₂ da atmosfera nos espectros, na região de 3200 cm⁻¹. Para o PVC, em particular, a dissolução em THF e confecção de um filme via casting atenuou este problema.

No caso do TPU, todos os componentes são líquidos, não havendo alteração no método (acessório) de análise. Os espectros de FT-IR (mostrados na figura 11) apresentam, então uma intensidade de absorção de ordem mais aproximada, facilitando a interpretação.

Tabela 7: Caracterização por infravermelho dos grupos químicos das matérias-primas do composto de PVC

| Região de Absorbância (cm^{-1}) | Grupo |
|--|---|
| OM 710 | |
| 1118 | C-Sn |
| Estearina | |
| 2924 | CH ₃ estiramento assimétrica |
| 2866 | CH ₂ estiramento |
| 1465 | CH deflexão |
| 1710 | |
| 1293 | |
| DOP | |
| 1723 | C=O estiramento |
| 743 | deflexão do anel orto-dissubstituído |
| PVC | |
| 1460 | CH ₃ estiramento |
| 960 | C-Cl estiramento |
| 611- 637 | sequências sindiotáticas C-Cl |

Fonte: A autora

Notas: (WANG; COOPER, 1981; PASSADOR; RODOLFO JR; PESSAN, 2009; ZEDDAM; BELHANECHÉ-BENSEMRA, 2010; PENG; NI, 2012)

Pode-se identificar na Figura 11 a presença da ligação N-H do grupo uretânico, os grupos alifáticos provenientes dos polióis utilizados (segmentos flexíveis da cadeia, 2700cm^{-1}) e as ligações -CONH- (uretano, 1531cm^{-1}). Observa-se também a presença do grupo -COOC- (éster, 1731cm^{-1}) por se tratarem de poliuretanos do tipo poliésteres, devido a escolha de um poliálcool poliéster como base para os segmentos flexíveis do TPU. Pode-se notar, também, a presença de ligações do tipo aromáticas, originadas da absorção da luz pelo grupo diisocianato MDI (990cm^{-1}), o qual possui dois anéis aromáticos em sua estrutura, conforme indicados na Tabela 8.

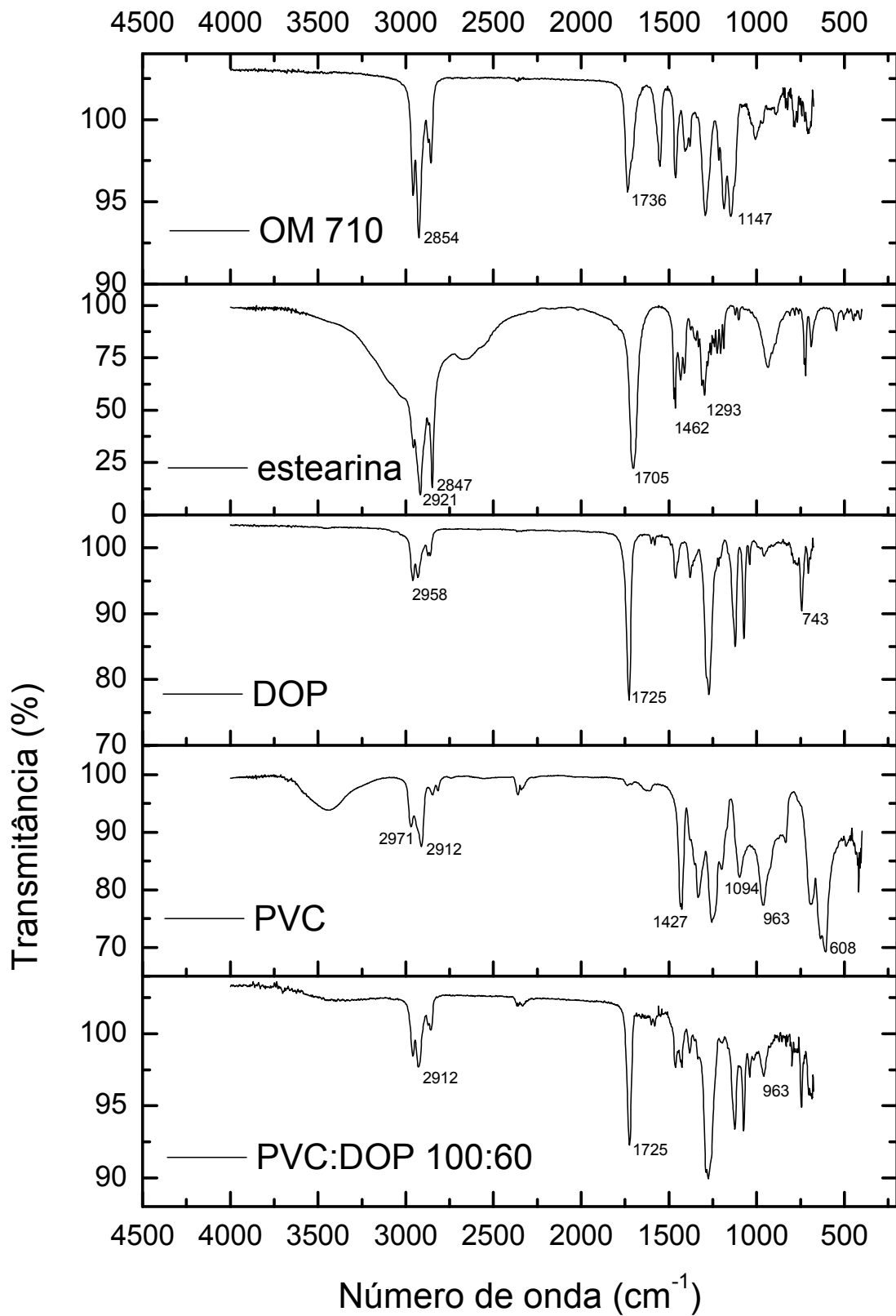


Figura 10: FT-IR dos materiais do composto de PVC

Fonte: A autora

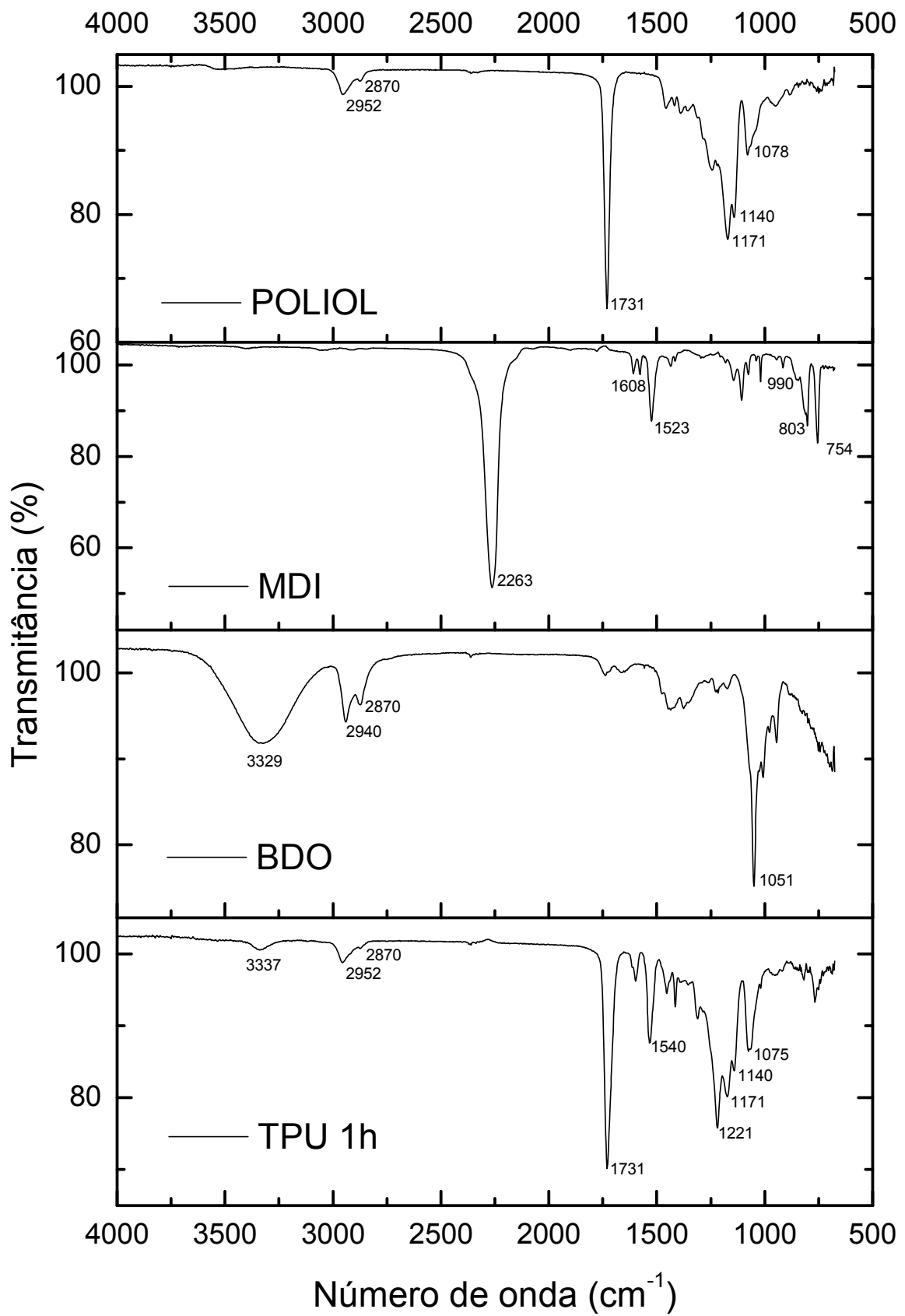


Figura 11: Formação do TPU

Fonte: A autora

Tabela 8: Caracterização por infravermelho dos grupos químicos das matérias-primas das misturas poliméricas de PVC/TPU

| Região de Absorbância (cm⁻¹) | Grupo |
|--|---------------------------------|
| Poliol Poliéster | |
| 2700-3000 | CH grupos alifáticos dos poliós |
| 1171,1140 | C-O esterres e álcoois |
| 1210-1163 | esterres saturados |
| 1731 | C=O éster (estiramento) |
| MDI | |
| 2263 | NCO (estiramento) |
| 1608 | CN esteraramida |
| 1523 | NO estiramento assimétrico |
| 990,803,754 | anel aromático |
| BDO | |
| 2700-3000 | CH grupos alifáticos dos poliós |
| 1300-1000 | CO |
| TPU | |
| 3333 | NH uretânico |
| 2700-3000 | grupos alifáticos polióis |
| 1731 | C=O éster |
| 1637 | C=O carbonila |
| 1531 | -OCONH- uretano |

Fonte: A autora

Notas: (SPINARDI JUNIOR, 2001; OLIVEIRA, 2012; PENG; NI, 2012; WONG; BADRI, 2012; RAGHUNANAN; YUE; NARINE, 2014)

Na caracterização química das blendas de PVC/TPU espera-se que os indícios da formação do TPU em condições de processamento ideais para o PVC, sejam mais claros pelo aumento da intensidade dos picos característicos do TPU (1531cm⁻¹) e melhor definição

causados pelo aumento de concentração do TPU dentro da formulação. Tais grupos estão indicados, visualmente, na figura 12 e descritos na Tabela 9.

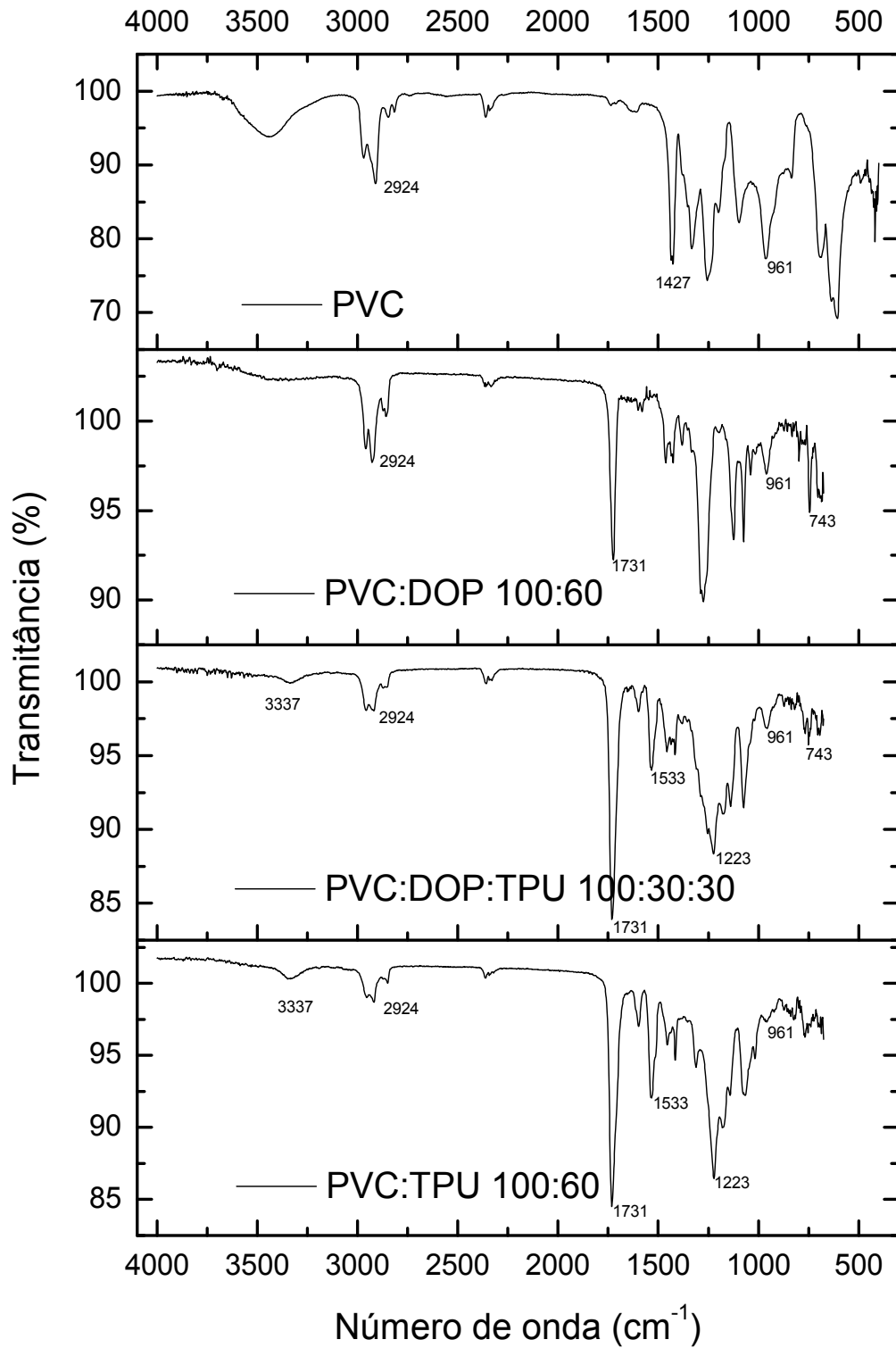


Figura 12: Blendas *in situ* PVC/TPU

Fonte: A autora

Tabela 9: Caracterização por infravermelho dos grupos químicos das misturas poliméricas de PVC/TPU

| Região de Absorbância | Grupo |
|------------------------------|-----------------------------|
| PVC | |
| 2700-3000 | CH grupos alifáticos |
| 1427 | CH ₃ estiramento |
| 961 | C-Cl estiramento |
| PVC:DOP:TPU 100:60 | |
| 2700-3000 | grupos alifáticos |
| 1731 | C=O carbonila |
| 961 | C-Cl estiramento |
| PVC:DOP:TPU 100:30:30 | |
| 3337 | NH uretânico |
| 2700-3000 | grupos alifáticos |
| 1731 | C=O carbonila |
| 1533 | -OCONH- uretano |
| 961 | C-Cl estiramento |
| PVC:TPU 100:60 | |
| 3337 | NH uretânico |
| 2700-3000 | grupos alifáticos |
| 1731 | C=O carbonila |
| 1533 | -OCONH- uretano |
| 961 | C-Cl estiramento |

Fonte: A autora

Notas: (PASSADOR; RODOLFO JR; PESSAN, 2009)

É possível observar a formação do TPU (e conseqüentemente, a formação da blenda *in situ* de PVC/TPU) devido à atenuação de algumas bandas particulares das matérias-primas do TPU, conforme demonstrado nas figuras 13, 14 e 15.

Na figura 13 é possível observar a formação do TPU pela atenuação do pico característico do Polioliol (1731 cm⁻¹) e definição do pico em 2952 cm⁻¹ referente aos grupos

alifáticos no interior das cadeias, tanto do TPU (devido a sua cadeia principal do polioliol) quanto do PVC, com maior intensidade nas blendas com maior concentração de TPU.

Na figura 14 é possível observar a formação do TPU pela atenuação do pico característico do MDI (2263 cm^{-1}) e aparecimento do pico referente ao grupo uretânico em 1523 cm^{-1} (NH assimétrico) com maior intensidade nas blendas com maior concentração de TPU.

Na figura 15 é possível observar a formação do TPU pela atenuação do pico característico do butanodiol (3330 cm^{-1}) e aparecimento do pico em 1051 cm^{-1} (CO alquílico do éster) com maior intensidade nas blendas com maior concentração de TPU, em maior detalhe na figura 16.

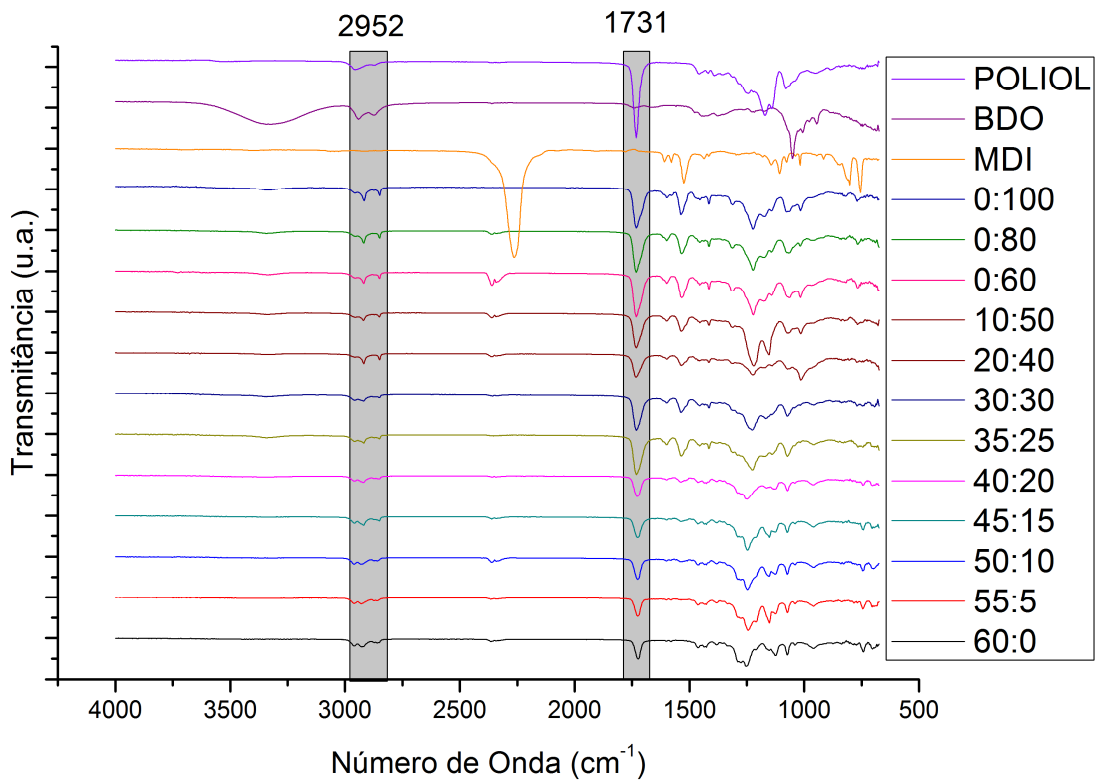


Figura 13: Formação do TPU e atenuação do pico característico do Polioliol (1731 cm^{-1}) e definição do pico em 2952 cm^{-1} .

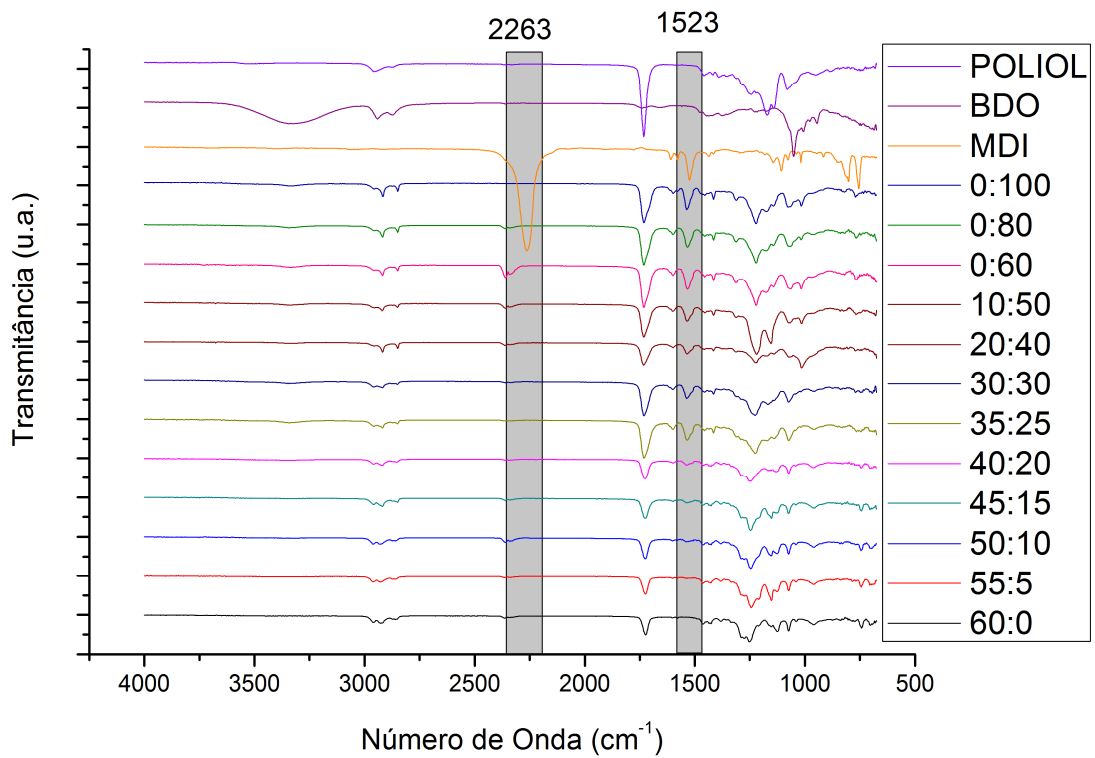


Figura 14: Formação do TPU. Atenuação do pico característico do MDI (2263 cm^{-1}) e aparecimento do pico referente ao grupo uretânico em 1523 cm^{-1} .

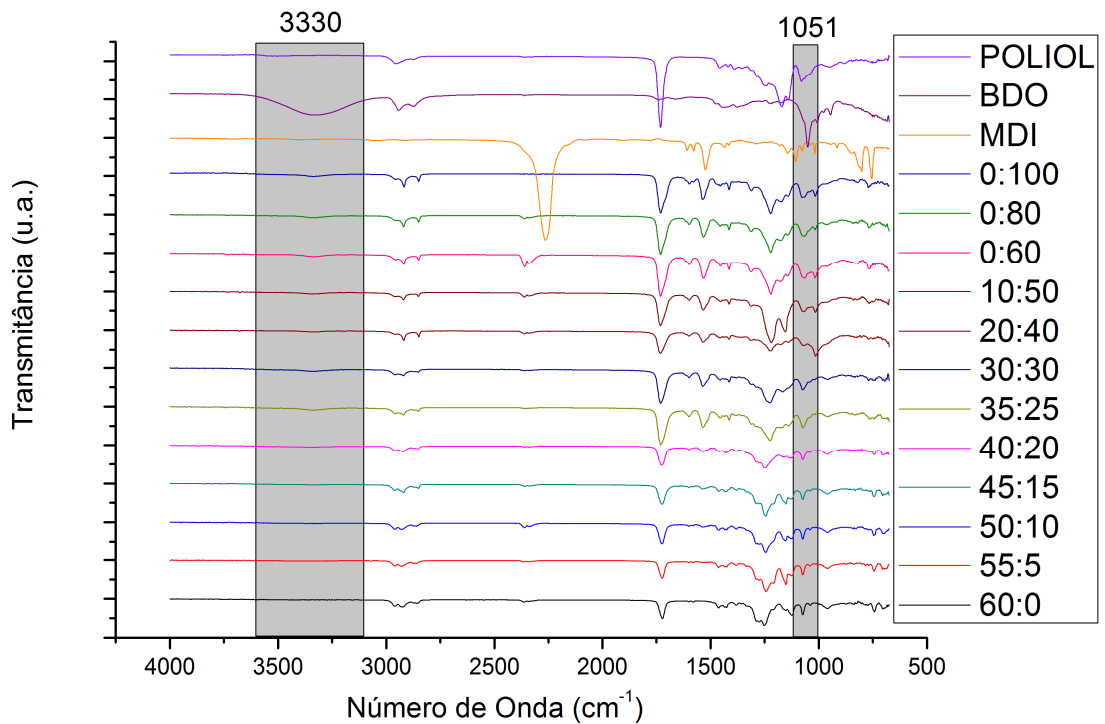


Figura 15: Formação do TPU. Atenuação do pico característico do BDO (3330 cm^{-1}) e aparecimento do pico em 1051 cm^{-1} , com maior intensidade nas blendas com maior concentração de TPU.

A superposição e interação de picos na região de *fingerprint* (abaixo de 1450cm^{-1}) impediu a normalização dos picos, a condição principal para a realização de uma análise quantitativa dos dados.

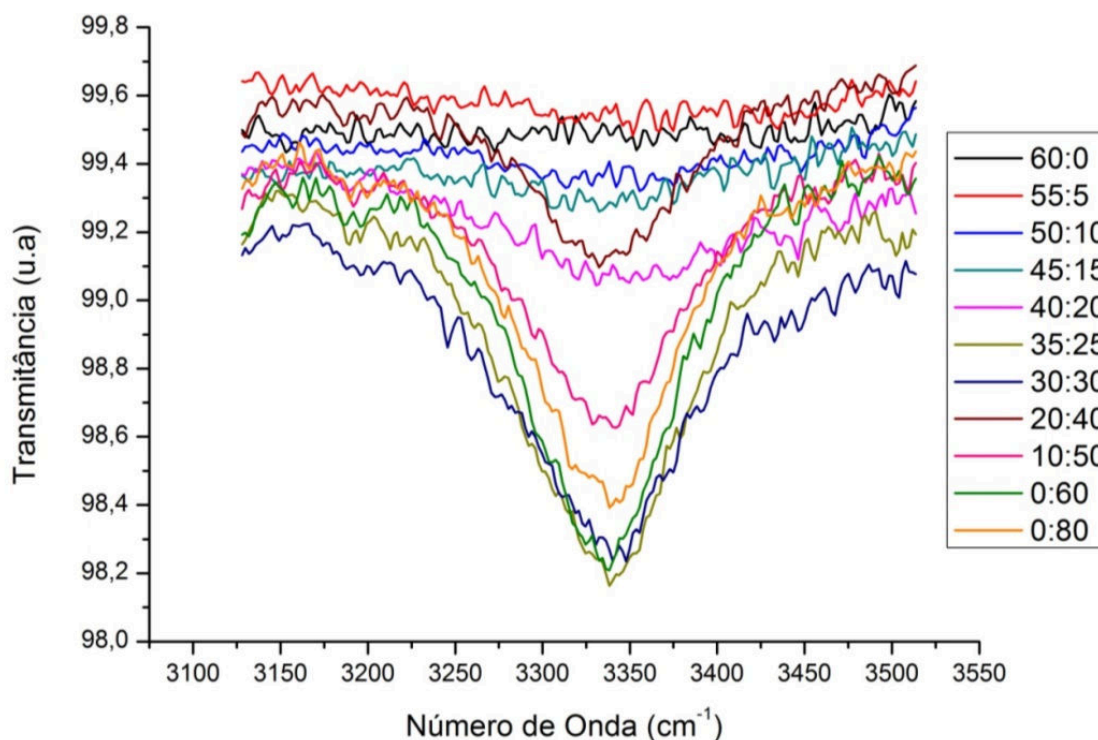


Figura 16: Detalhe do pico a 3330cm^{-1}

Tais resultados, ainda que qualitativos, confirmam a polimerização *in situ* do TPU em condições de processamento favoráveis ao PVC, sem maiores demonstrações de degradação dos materiais.

5.1.2 Cromatografia por Permeação em Gel – GPC

Inicialmente, os principais componentes da blenda PVC/TPU foram analisados separadamente via Cromatografia por Permeação em Gel (GPC) e os resultados obtidos para a massa molar aparente do PVC foram M_n : 65.082 Da; M_w : 137.653 Da; M_w/M_n = 2,115; do TPU, M_n = 19.734 Da; M_w = 78.927 Da, M_w/M_n = 3,999 e DOP, M_n = 382 Da, M_w = 388 Da, M_w/M_n =1,017 tais resultados estão em concordância com as fichas técnicas obtidas do PVC e DOP (BRASKEM, 2013; EASTMAN, 2016) e demonstram uma tentativa bem-sucedida de

polimerização do TPU, em condições simuladas de processamento. Tais resultados podem ser observados na figura 17.

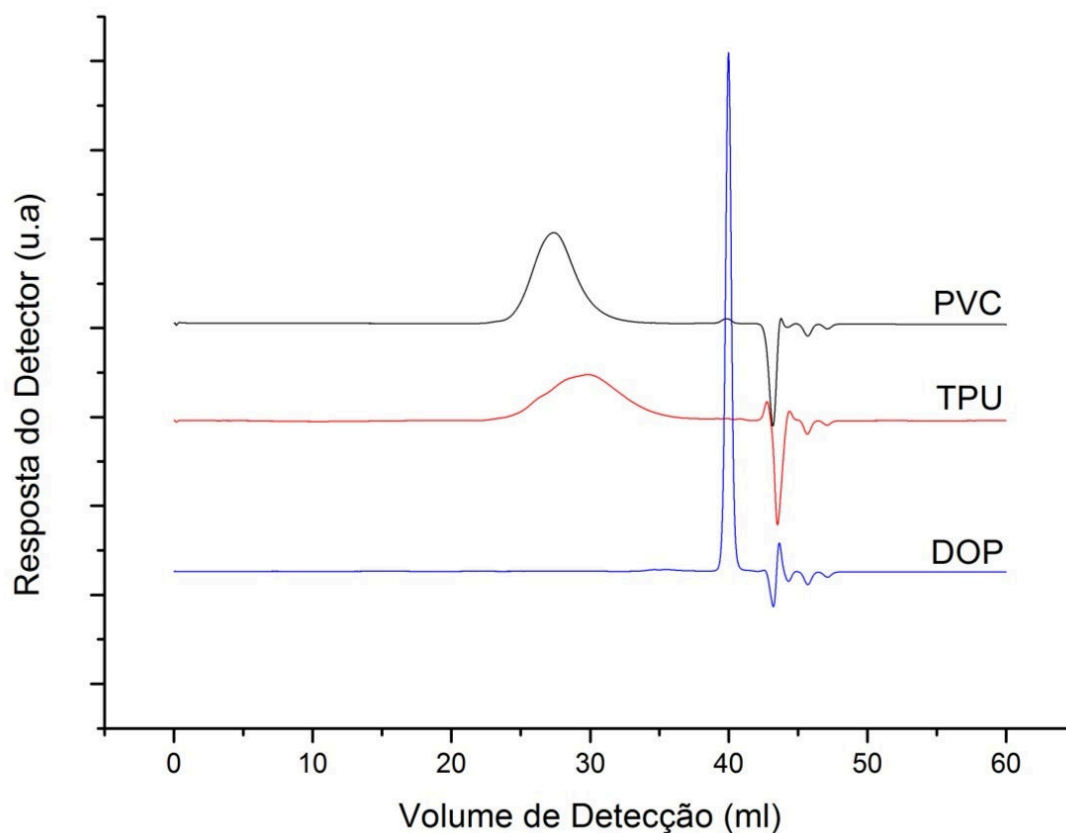


Figura 17: GPC dos principais componentes da blenda PVC/TPU, massa molecular do PVC - M_n :65.082 Da; M_w :137.653 Da; M_w/M_n =2,115; do TPU - M_n =19.734 Da; M_w =78.927 Da, M_w/M_n =3,999 e DOP- M_n =382 Da, M_w =388 Da, M_w/M_n =1,017

Observando os resultados GPC em todas as concentrações da blenda descritos na tabela 10, para a resina de PVC foi obtida uma massa molecular numérica média (M_n) de 81.193 ± 9.608 Da; massa molar ponderal média (M_w) de 137.613 ± 12.136 Da e polidispersividade (M_w/M_n) de $2 \pm 0,13$. A ficha técnica do produto, que descreve um valor K de 71, equivalendo a um M_n de aproximadamente 64.000 g/mol e M_w de aproximadamente 200.000 g/mol (BRASKEM, 2013).

Tabela 10: Massas molares aparentes para a fração PVC da blenda PVC/TPU

| Blenda | Mn (Da) | Mw (Da) | Mw/Mn |
|----------------------|----------------|----------------|--------------|
| 60:0 | 84.971 | 148.199 | 1,744 |
| 55:5 | 75.853 | 131.428 | 1,733 |
| 50:10 | 75.851 | 131.367 | 1,732 |
| 45:15 | 60.227 | 109.307 | 1,815 |
| 40:20 | 82.485 | 133.629 | 1,620 |
| 35:25 | 74.965 | 128.245 | 1,711 |
| 30:30 | 91.230 | 144.368 | 1,582 |
| 20:40 | 72.378 | 137.967 | 1,906 |
| 10:50 | 93.987 | 156.016 | 1,660 |
| 0:60 | 89.177 | 134.955 | 1,513 |
| 0:80 | 93.390 | 142.078 | 1,521 |
| 0:100 | 79.809 | 153.799 | 1,927 |
| Média | 81.193 | 137.613 | 1,705 |
| Desvio padrão | 9.608 | 12.136 | 0,129 |

Fonte: A autora

Para facilitar a visualização, as amostras foram separadas em três grupos, de acordo com os programas de ensaio.

No programa de ensaios 1, a baixa substituição (até 50%) do plastificante DOP pela blenda com TPU, causa o efeito do alargamento da base do pico referente ao PVC, tornando difícil a separação dos picos do PVC e TPU, já que o segundo possui muito baixa concentração, em comparação com o PVC, os efeitos descritos podem ser mais bem observados na figura 18.

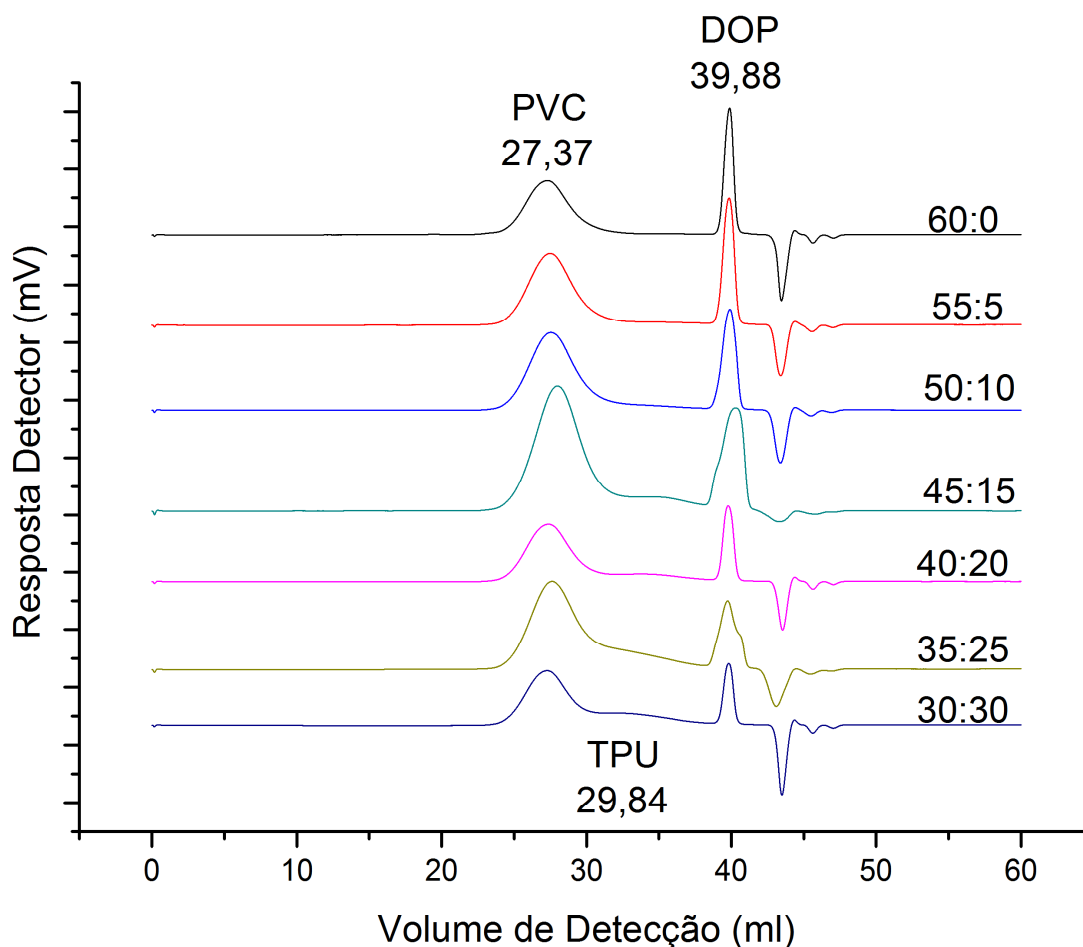


Figura 18: GPC das blendas de PVC/TPU programa de ensaios 1

No programa de ensaios 2 (figura 19), observa-se melhor a interferência entre os picos de detecção do PVC e do TPU.

Na figura 20, a grande concentração de TPU com relação ao PVC nas blendas programa de ensaios 3 permite uma definição melhor dos picos de detecção, via deconvolução, e foi possível inferir que o TPU tem um grau maior de polidispersividade que o PVC.

No caso dos plastificantes, a análise de GPC para o DOP puro identificou um volume de retenção de 39,973 ml; $M_n=382$ Da; $M_w=388$ Das e $M_w/M_n=1,017$ para as blendas em que está presente, o DOP foi identificado massa molar numérica média (M_n) de $407\pm 23,37$ Da; massa molar ponderal média (M_w) de $427\pm 16,61$ Da e polidispersividade (M_w/M_n) de $1\pm 0,04$ com grande concordância com a literatura (390.564 g/mol) (EASTMAN, 2016).

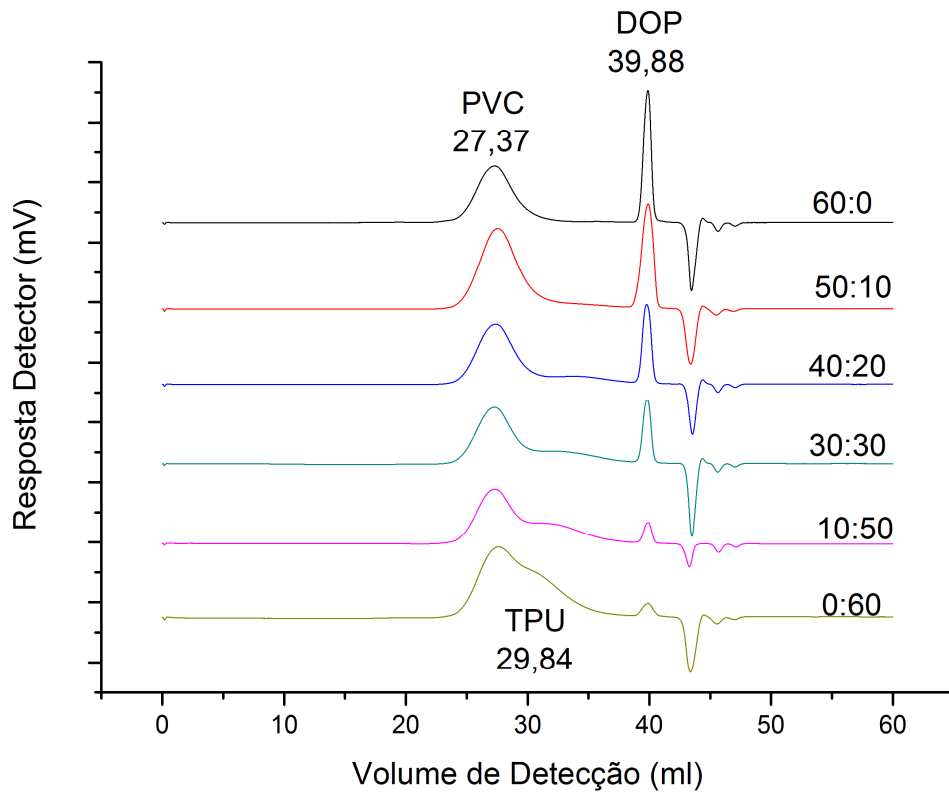


Figura 19: GPC das blendas de PVC/TPU programa de ensaios 2

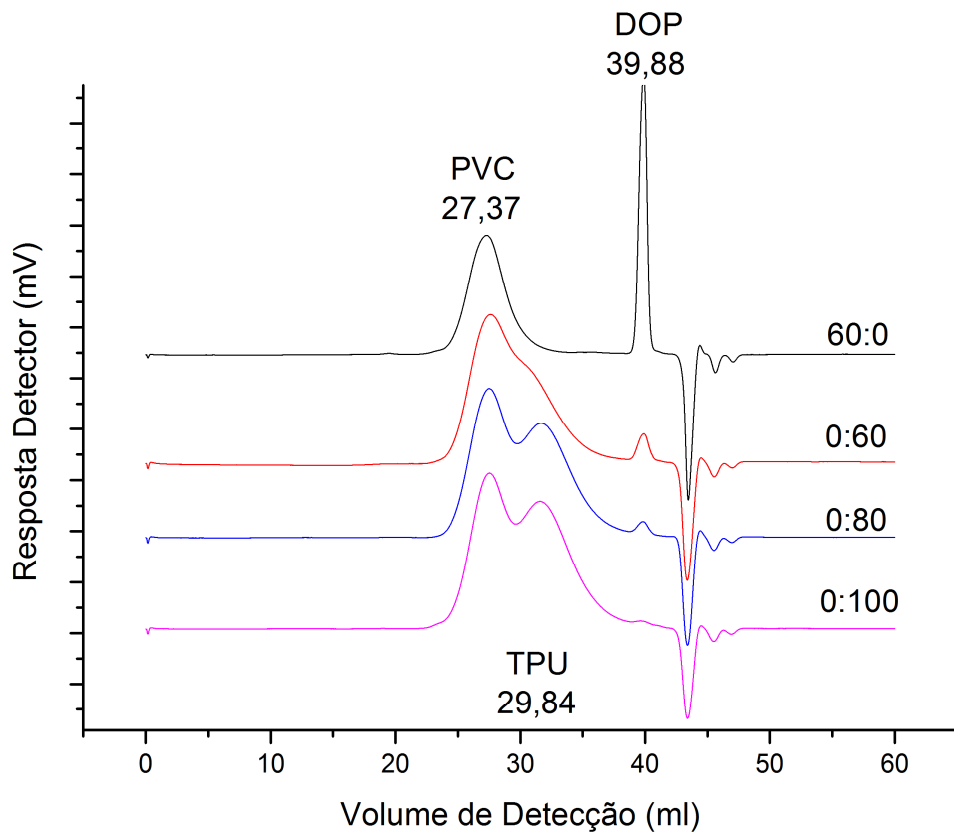


Figura 20: GPC das blendas de PVC/TPU programa de ensaios 3

Observando os resultados GPC em todas as concentrações, como demonstrado na Tabela 11, pode-se confirmar a formação do TPU, tendo este, em média massa molecular numérica (Mn) de 8.975 ± 3.953 Da; massa molar ponderal média (Mw) 30.118 ± 22.241 Da e polidispersividade (Mw/Mn) de $3 \pm 1,3$.

Tabela 11: Massas molares aparentes para a fração TPU da blenda PVC/TPU

| Blenda | Volume de | | | |
|----------------------|------------------|---------|---------|-------|
| | Retenção (ml) | Mn (Da) | Mw (Da) | Mw/Mn |
| 60:0 | - | - | - | - |
| 55:5 | 30,50 | 16.824 | 93.947 | 5,584 |
| 50:10 | 29,84 | 9.704 | 21.111 | 2,176 |
| 45:15 | 32,02 | 3.076 | 18.215 | 5,921 |
| 40:20 | 32,55 | 4.379 | 13.874 | 3,168 |
| 35:25 | 31,26 | 7.984 | 32.483 | 4,069 |
| 30:30 | 30,85 | 7.109 | 19.615 | 2,759 |
| 20:40 | 31,67 | 7.913 | 18.679 | 2,361 |
| 10:50 | 30,08 | 8.608 | 30.820 | 3,580 |
| 0:60 | 35,53 | 14.613 | 36.151 | 2,474 |
| 0:80 | 31,67 | 9.787 | 25.015 | 2,556 |
| 0:100 | 31,58 | 8.730 | 21.385 | 2,450 |
| Média | 31,59 | 8.975 | 30.118 | 3 |
| Desvio padrão | 1,54 | 3.953 | 22.241 | 1,308 |

Fonte: A autora

Qualitativamente, observa-se o alargamento da base do pico de detecção no entorno da faixa de detecção do PVC, mesmo em baixas concentrações (até 18,6 % em massa) tornando-se um pico pronunciado, ainda que de pobre resolução em alta concentração (50% em massa).

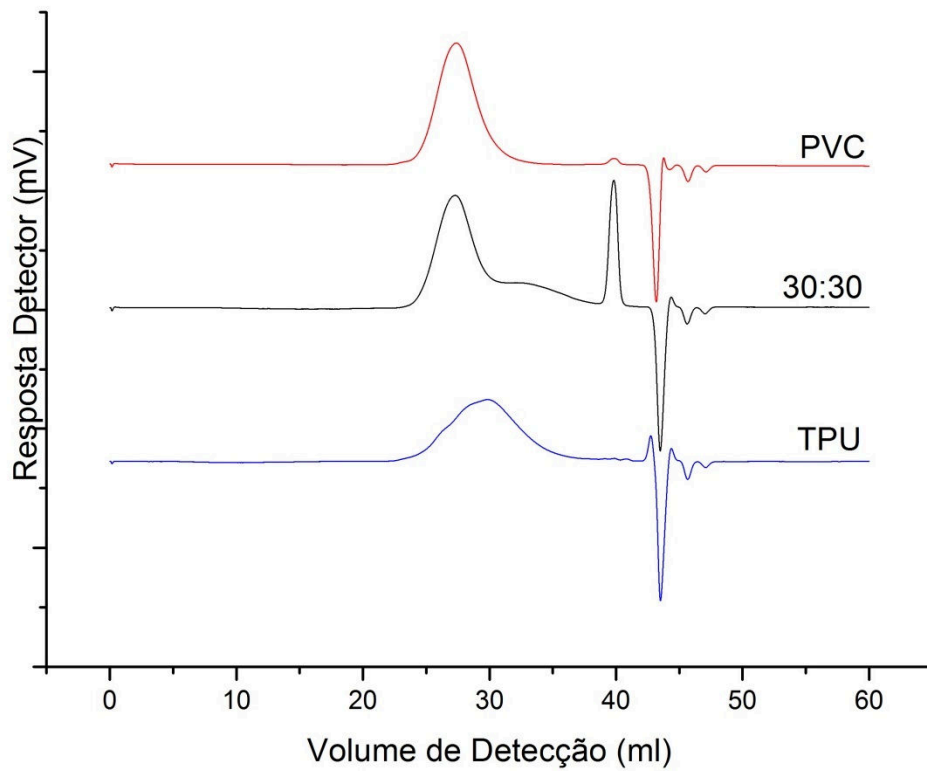


Figura 21: Blenda 30:30 massa molar do TPU volume de detecção=30,847ml;
 $M_n=5.356$ Da; $M_w=11.527$ Da; $M_w/M_n=2,152$

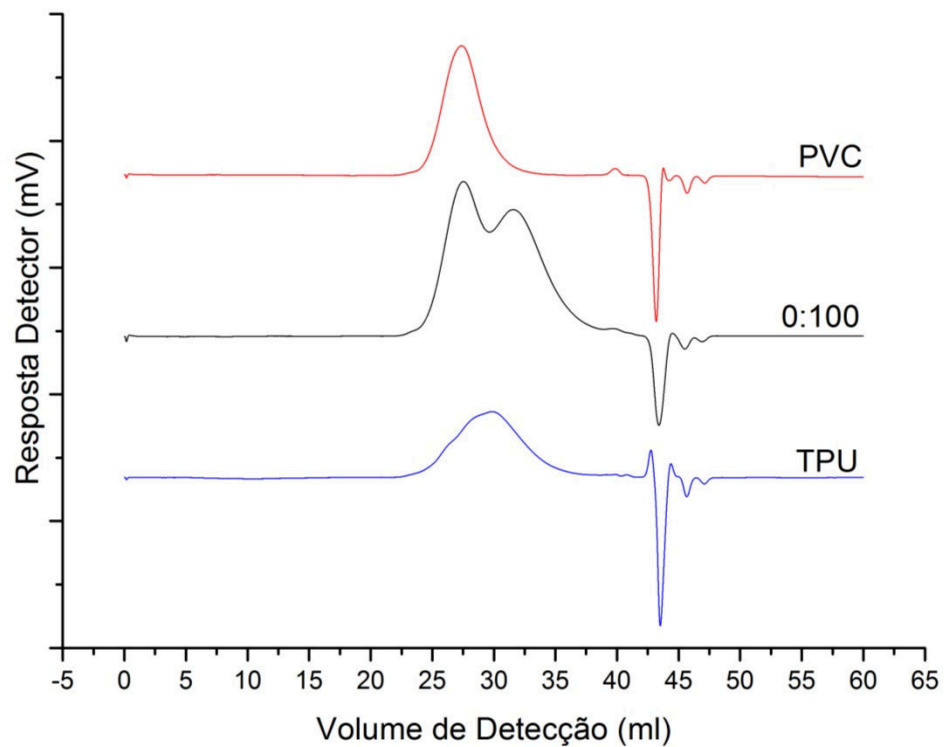


Figura 22: Blenda 0:100 massa molar do TPU volume de detecção=31,583 ml;
 $M_n=7.022$ Da; $M_w=13.310$ Da; $M_w/M_n=1,895$

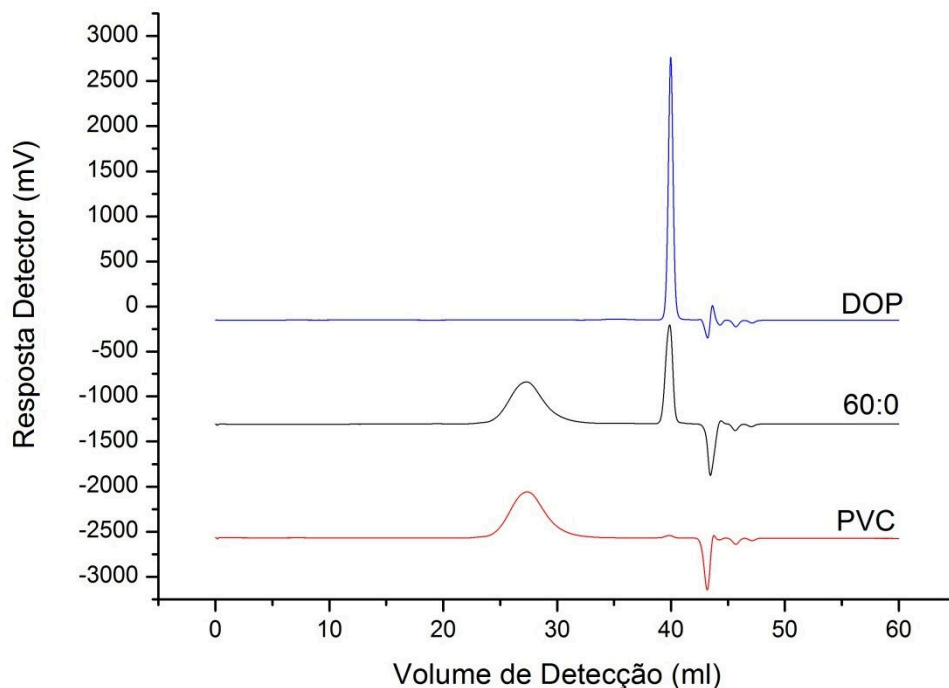


Figura 23: PVC plastificado com DOP (60:0) massa molar do PVC na mistura - volume de detecção=27,283ml Mn=69.413 Da; Mw= 147.070 Da; Mw/Mn = 2,119; DOP : volume de detecção=39,883ml Mn=414 Da; Mw= 425 Da; Mw/Mn = 1,026

Antes do processo de polimerização ocorrem os primeiros estágios de plastificação (RODOLFO JR; NUNES; ORMANJI. 2006). O plastificante e os monômeros de TPU são adsorvidos e, ultimamente, absorvidos pelos grânulos da resina de PVC. Com o aumento da temperatura, os estágios de gelificação e fusão se iniciam. A reação de polimerização do TPU ocorre concomitantemente com a plastificação do PVC. À medida que são formadas, as moléculas dos poliuretanos interagem de maneira mais próxima com a cadeia de PVC (CHATTOPADHYAY; WEBSTER, 2009; PRISACARIU, 2011b) do que as moléculas do plastificante DOP, provavelmente, devido a ligação de hidrogênio mais forte. O processo de polimerização *in situ* pode ser aproximado pela polimerização em massa, sofrendo maiores impedimentos moleculares e perda de mobilidade da cadeia após o ponto de gel, conforme explicado por Kryven e colaboradores (KRYVEN *et al.*. 2016).

Existe a hipótese de que, inicialmente, o plastificante preencha os vazios menores nos finais de cadeia, restringindo a mobilidade destes, o que resultaria em módulo de Young e resistência à tração mais elevados, mas que geralmente são acompanhados pela fragilização do polímero (ANDERSON *et al.*, 1995; TONELLA, 2001). Segundo Utracki (2003), um aumento na rigidez, resistência à tração e/ou transição vítrea em conjunto com a

diminuição da deformação causada pela adição de uma baixa quantidade de plastificante é denominado antiplastificação. Com o aumento da concentração (geralmente acima de 20%) passa a ocorrer o efeito de plastificação, com o aumento da mobilidade das cadeias, e conseqüentemente, flexibilização.

5.2 Propriedades Estruturais da Mistura Polimérica

5.2.1 Propriedades Térmicas – DSC

Pela análise das curvas do segundo aquecimento de DSC, sugere-se que as blendas são miscíveis até a composição de 30pcr de TPU em PVC (18,6% em peso), havendo a formação de mais de uma fase acima desta composição, uma vez que há o surgimento de duas temperaturas de transição vítrea como indicado na tabela 12 (PASSADOR; PESSAN; RODOLFO JR. 2007).

Tabela 12: Identificação das temperaturas de transição vítrea (T_g) via DSC das blendas de PVC/TPU identificadas pela composição da fase plastificante (concentração DOP:TPU em pcr)

| Formulação | T_{g1} (°C) | T_{g2} (°C) |
|------------|---------------|---------------|
| 60:0 | -30 | - |
| 55:5 | -19 | - |
| 50:10 | -15 | - |
| 45:15 | -12 | - |
| 40:20 | -6 | - |
| 35:25 | 0 | - |
| 30:30 | 5 | - |
| 20:40 | -7 | 44 |
| 10:50 | -8 | 47 |
| 0:60 | -4 | 76 |
| 0:80 | -3 | 76 |
| 0:100 | -3 | 76 |

Fonte: A autora

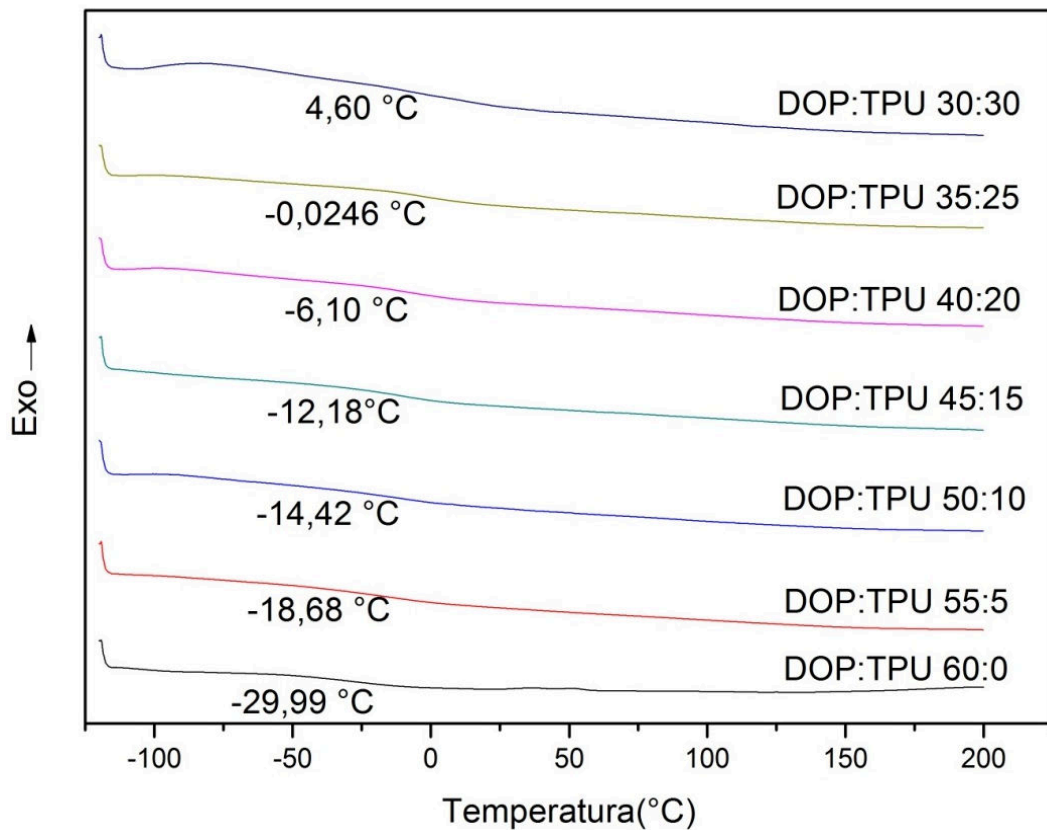


Figura 24: Curva de DSC das blendas PVC/TPU identificadas pela composição da fase plastificante (concentração DOP: TPU em pcr). Fonte: A autora

Para fins de facilidade de visualização, os resultados de GPC foram separados de acordo com os programas de ensaios 1, 2 e 3 e podem ser observados graficamente nas figuras 24, 25 e 26, respectivamente.

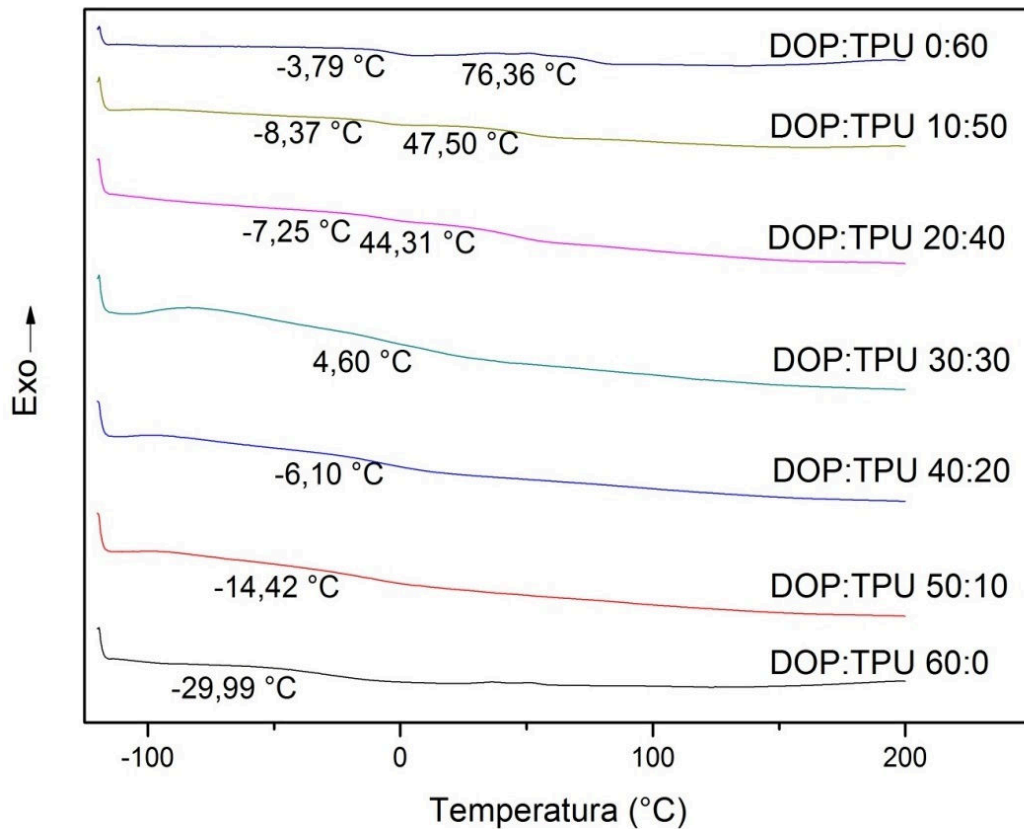


Figura 25: Curva de DSC das blendas PVC/TPU identificadas pela composição da fase plastificante (concentração DOP: TPU em pcr). Fonte: A autora

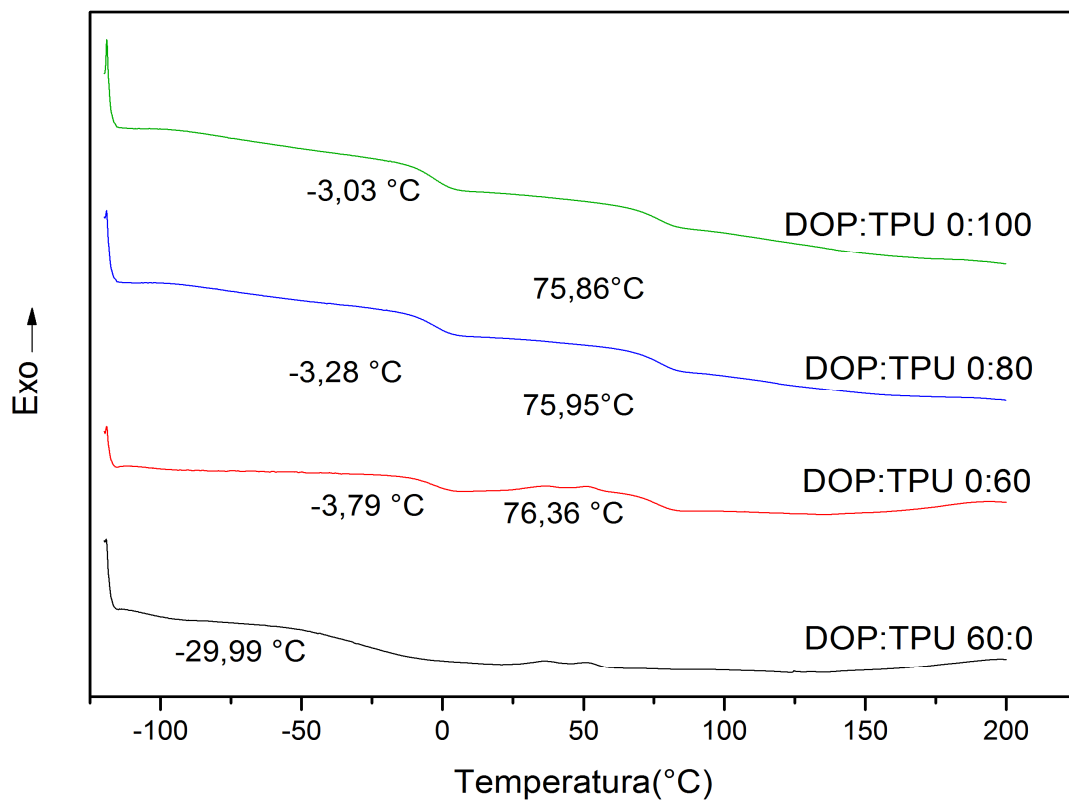


Figura 26: Curva de DSC das blendas PVC/TPU identificadas pela composição da fase plastificante (concentração DOP: TPU em pcr). Fonte: A autora

O grau de miscibilidade entre os segmentos rígidos e flexíveis do TPU e, conseqüentemente, sua miscibilidade com o PVC depende não só do comprimento das cadeias, mas também da afinidade química das moléculas e sua habilidade de formar ligações de hidrogênio. Essas características dependem, especialmente, da composição química do TPU, mas não da quantidade de segmentos rígidos em relação aos segmentos flexíveis (BAENA. 2006; CORCUERA *et al.*. 2010; HU; KOBERSTEIN. 1994; LEUNG; KOBERSTEIN. 1986; VAN BOGART; BLUEMKE; COOPER. 1981).

5.2.2 Propriedades Dinâmico-Mecânicas – DMA

As figuras 27 e 28 mostram as mudanças nos módulos de armazenamento (E') e perda (E'') com a concentração de DOP:TPU das blendas, obtidas em ensaio de DMA em frequência de 1 Hz. As temperaturas de transição vítrea (T_g) determinadas pelo ponto máximo das curvas de E'' em relação à temperatura são maiores de 0,5 a 20 °C (ver tabela 5 e gráficos com maior detalhamento no apêndice) que os determinados por DSC, como geralmente encontrado na literatura (GUO *et al.*. 2002; KONG; NARINE. 2007). A tendência, em ambos os casos, se mantém: a introdução do TPU na formulação do TPU eleva a T_g até a concentração de substituição de 30:30 (DOP:TPU), quando passa ser possível observar múltiplas T_g .

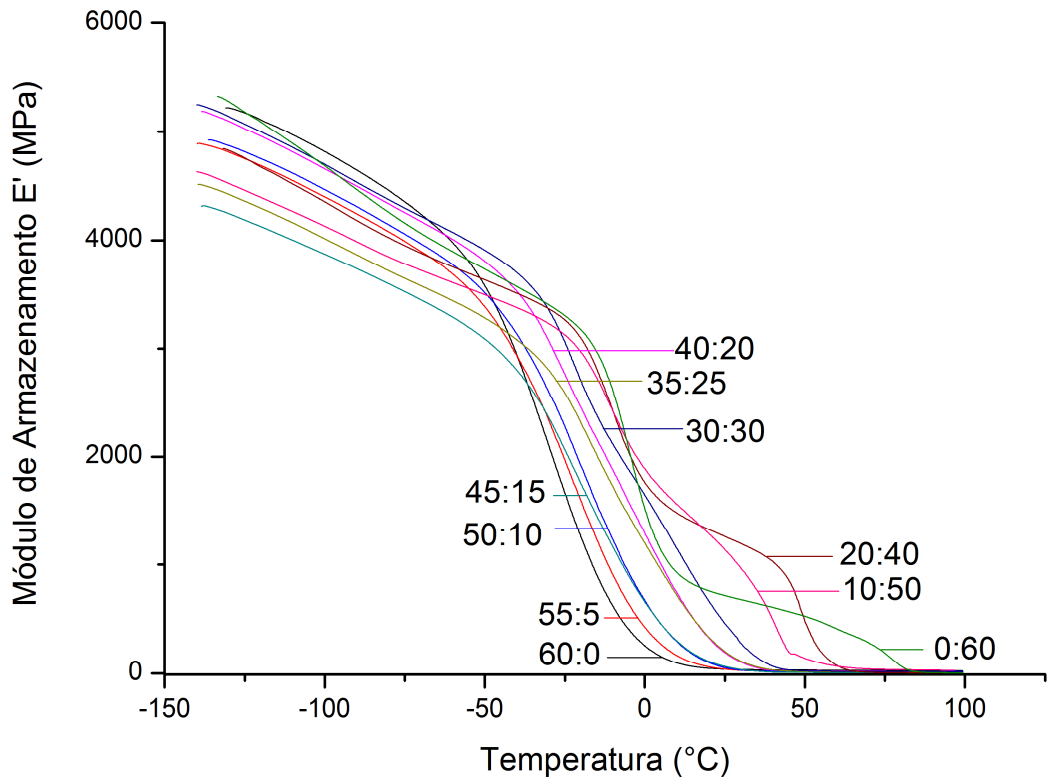


Figura 27: Módulo de Armazenamento (E') das blendas de PVC /TPU

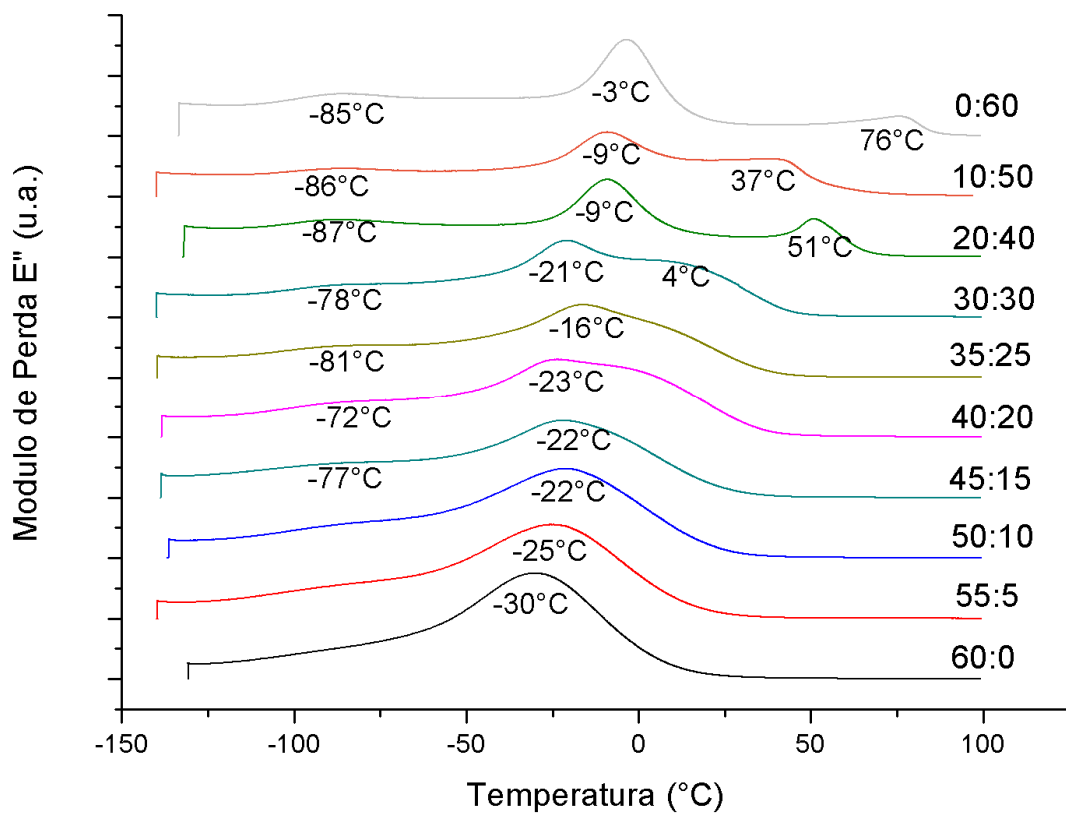


Figura 28: Módulo de Perda (E'') das blendas de PVC/TPU

As T_g identificadas via E'' , demonstradas na Tabela 13, podem ser atribuídas à predominância da T_g dos domínios mais plastificantes (o DOP e o segmento flexível do TPU, T_{g1}), e rígidos (segmento rígido do TPU, T_{g2} e PVC, T_{g3}), ainda que estes segmentos interajam entre eles.

Tabela 13: Identificação das temperaturas de transição vítrea (T_g) via DMA das blendas de PVC/TPU identificadas pela composição da fase plastificante (concentração DOP: TPU em pcr)

| Formulação | T_{g1} (°C) | T_{g2} (°C) | T_{g3} (°C) |
|--------------|---------------|---------------|---------------|
| 60:0 | -30 | - | - |
| 55:5 | -25 | - | - |
| 50:10 | -22 | - | - |
| 45:15 | -77 | -22 | - |
| 40:20 | -72 | -23 | - |
| 35:25 | -81 | -16 | - |
| 30:30 | -78 | -21 | 4 |
| 20:40 | -87 | -9 | 51 |
| 10:50 | -86 | -9 | 37 |
| 0:60 | -85 | -3 | 76 |

Fonte: A autora

Nas blendas, com composição mais ricas em TPU, é possível notar um pico na região de -90°C e -80°C , devido a presença do polioliol, tal fato se confirma com a análise de DSC, em que o polioliol puro apresenta uma T_g em -84°C .

Os picos de $\tan \delta$ variam de largos (quando há maior concentração de DOP) a múltiplos picos estreitos com o aumento da concentração de TPU na blenda, como observados na figura 29. Picos mais largos indicam uma maior variedade de tamanhos de cadeia (CAMBRIDGE POLYMER GROUP, 2014), o que é confirmado pela polidispersividade calculada via GPC.

Para facilitar a visualização, os picos de $\tan \delta$ foram separados e identificados na figura 30. Observa-se que com o aumento da concentração de TPU, há um aumento do amortecimento causado pelo material (aumento de $\tan \delta$), uma maior restrição ao movimento das cadeias poliméricas, estando de acordo com a teoria da antiplastificação.

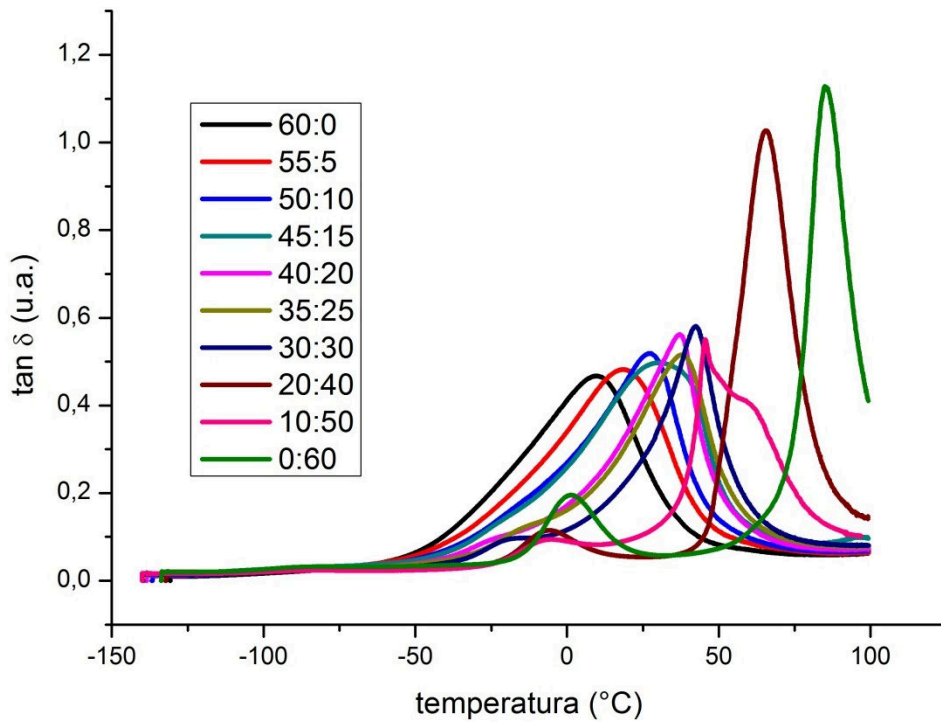


Figura 29: Tan δ das blendas de PVC /TPU

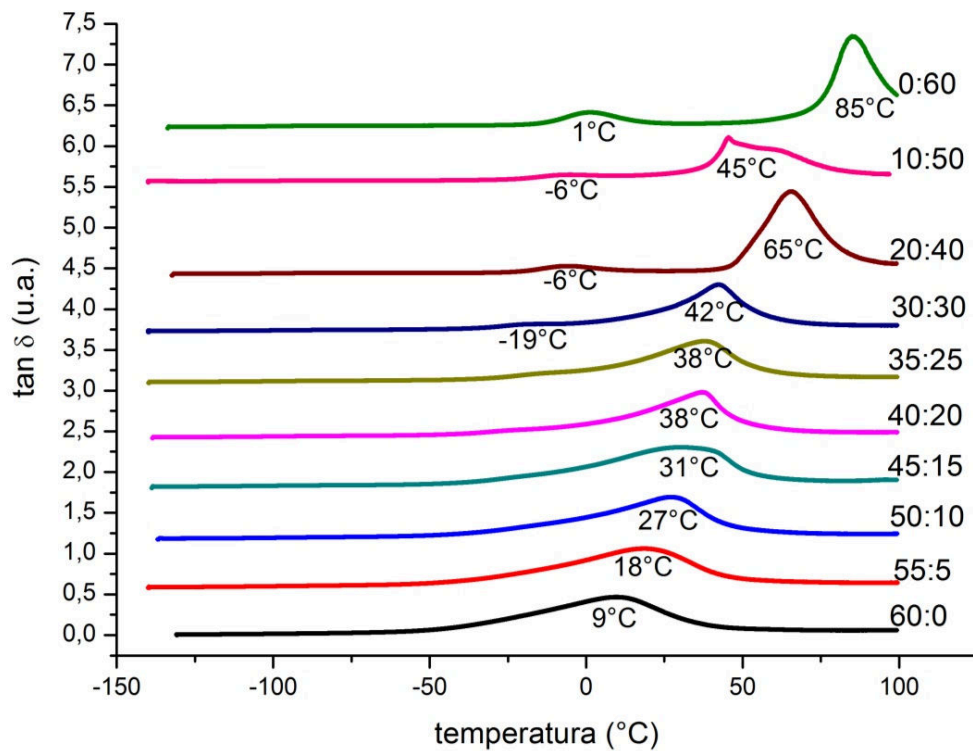


Figura 30: Tan δ das blendas de PVC /TPU

5.2.3 Estimação da Transição vítrea (T_g)

Considerando que a T_g dos componentes puros são 83,85 °C para o PVC, -84,27°C para o DOP e -14,44°C para o TPU foi utilizada a equação de Fox (7) para simulação da transição vítrea das blendas de PVC/TPU, cujos resultados podem ser observados na Tabela 14.

Tabela 14: Temperaturas de transição vítrea (T_g) segundo Equação de FOX das blendas de PVC/TPU identificadas pela composição da fase plastificante (concentração DOP: TPU em pcr).

| Formulação | T_{gFOX} (°C) | T_{gDSC} (°C) |
|-------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 60:0 | -3,32 | -28,54 |
| 55:5 | -3,71 | -15,69 |
| 50:10 | 3,65 | -8,84 |
| 45:15 | 7,07 | -11,12 |
| 40:20 | 10,56 | -3,96 |
| 35:25 | 14,18 | 1,95 |
| 30:30 | 17,29 | 18,04 |
| 20:40 | 25,58 | (-7,30; 45,67) |
| 10:50 | 33,07 | (-7,48; 48,04) |
| 0:60 | 42,29 | (-2,84; 77,64) |
| 0:80 | 34,82 | (-2,65; 75,94) |
| 0:100 | 29,11 | (-2,39; 76,25) |

Fonte: A autora

Embora a simulação via equação de Fox acompanhe, corretamente, a tendência do deslocamento da T_g com o aumento da concentração de TPU na blenda, ela falha em prever a interação das fases, tendo um resultado mais aproximado (erro de 4,15 %) somente na blenda 30:30 (DOP:TPU). Porém, é exatamente a partir desta concentração que é possível observar uma mudança da morfologia da blenda, como demonstrado via DMA e nas observações em microscopias a seguir.

Em uma tentativa de explicar tal comportamento foi utilizado o conceito de contribuição de grupo, levando em conta a contribuição de cada grupo químico para a Tg, segundo o princípio da aditividade, como descrito por Van Krevelen (1990) .

De onde se tem que, pelo princípio da contribuição de grupos, o PVC tem uma Tg de 80,45°C (Tg DSC = 83,85°C), o DOP uma Tg -21,41°C (Tg DSC = -84,27°C) e o TPU, uma Tg para o segmento rígido de 86,87°C e para o segmento flexível, -29,97°C (Tg DSC = -14,44°C).

Embora a simulação de Tg via contribuição de grupo tenha resultados satisfatórios para o PVC e DOP, apresentando erros abaixo de 5%, não se obteve sucesso para o TPU. O primeiro impedimento para uma resolução mais detalhada é a composição da matéria-prima utilizada. Desconhecendo a identidade da molécula de polioli poliéster foram realizadas simulações considerando um polioli poliéster genérico com tamanho de cadeia infinito, um polioli poliéster genérico com aproximadamente 1000 g/mol e considerando este como o polibutileno adipato, mencionado em variadas publicações como sendo comum para a aplicação em TPU (SYKES, 1999; MIN; PARNELL; CAKMAK, 2003; PARNELL; MIN, 2005b; BAENA, 2006; SONNENSCHNEIN et al., 2010). Ainda que considerando o TPU como uma molécula perfeitamente regular, composta de um segmento rígido alternado com um segmento flexível, a Tg é estimada em -64,84 °C.

Uma grande dificuldade na avaliação destas predições de propriedades é o fato de que nenhuma atividade relacionada à transição vítrea pôde ser identificada nestas regiões e, devido às limitações de recursos envolvidos (construção do equipamento, diferentes condições de operação possíveis, tempo disponível para operação do equipamento), não se pode atribuir o fato às condições de análise, aos erros de operação ou avaliação ou de fato, as interações existentes no material.

O valor do parâmetro de Gordon-Taylor foi determinado como sendo $k_{GT}=0,3817$, obteve-se um $r^2=0,9752$, apresentando boa aproximação, conforme observado na figura 31.

Resultados da modelagem utilizando o software R mostram também que o modelo possui elevada aderência com os dados experimentais considerados, denotado pelo valor muito baixo da estatística $p < 2 \times 10^{-16}$ ($p \ll 0,05$, 95% de confiança).

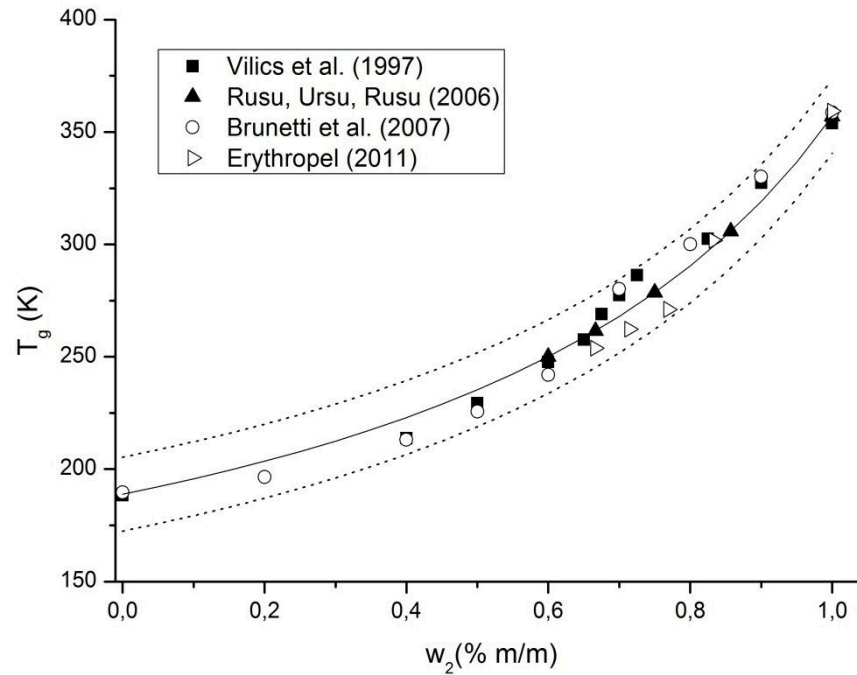


Figura 31: Predição de T_g das misturas de PVC/DOP, linhas pontilhadas mostram o limite de intervalo de confiança estatística de 95%

De posse desses dados, foi possível então modelar as blendas preparadas neste estudo, utilizando-se do modelo de Gordon-Taylor (eq. 8) para estimar o valor da T_g da mistura DOP/PVC (T_{g12}), e o modelo de Fox (eq. 13) para estimar a T_g da mistura ternária DOP/PVC/TPU (T_{g123}) conforme demonstrado na Figura 32.

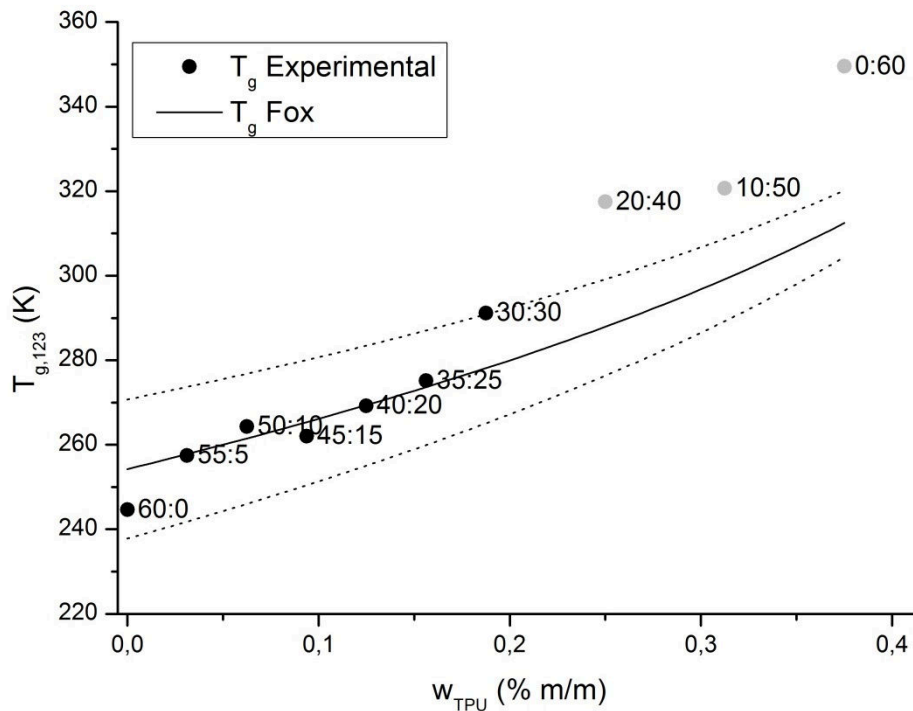


Figura 32: Predição de T_g das blendas de PVC /TPU, linhas pontilhadas mostram o limite de intervalo de confiança estatística de 95%

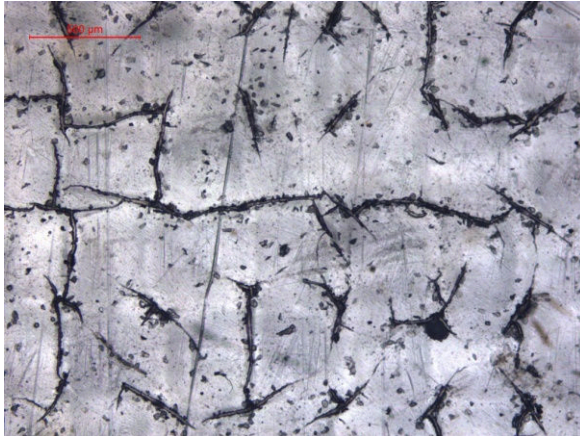
Nota-se na figura 32 que, para as blendas que apresentaram total miscibilidade, até o limite de 30 pcr de TPU, o modelo apresenta excelente correlação, dentro do limite de intervalo de confiança de 95% para o valor de T_g da mistura DOP/PVC. Já nos casos das blendas, que apresentaram separação de fases, por conta de serem desconhecidos detalhes composicionais de cada uma das fases, a modelagem não representa os valores experimentais de T_g para a fase rica em PVC.

5.3 Morfologia das microestruturas formadas

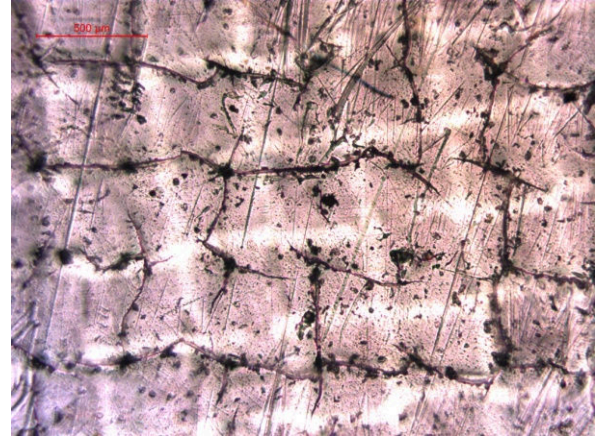
5.3.1 Microscopia Ótica

Foram realizadas microscopias óticas (figura 33) em uma tentativa de medir a rugosidade superficial do material. A trama facilmente observada na Figura 33 é da ordem de 400 μm e tem origem no material antiaderente (“lençol de armalon”) utilizado para auxílio do processamento em prensa. Tais irregularidades impedem a análise via AFM.

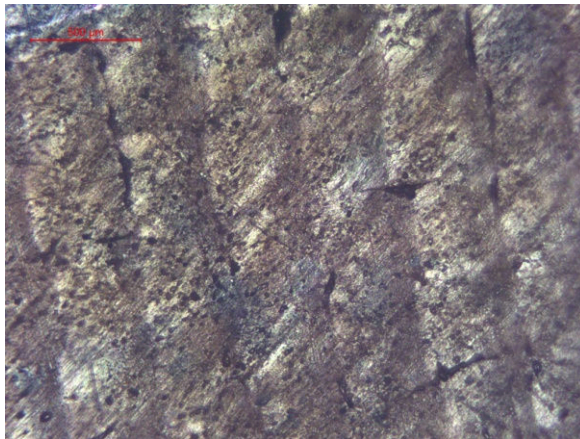
É possível também perceber na figura 33d aglomerações, possivelmente, grãos não plastificados do PVC devido a pobre dispersão dos componentes.



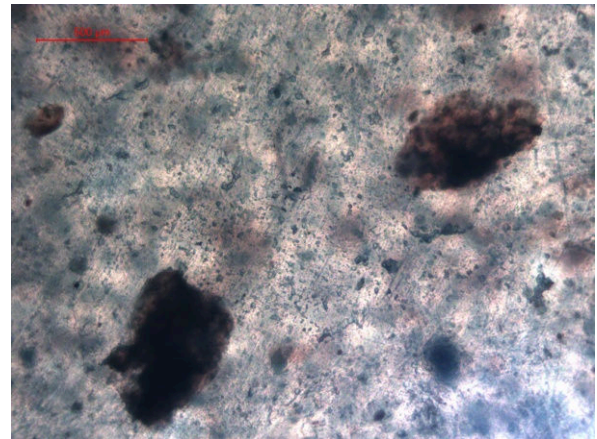
a. 60:0, luz incidente, ampliação 50x



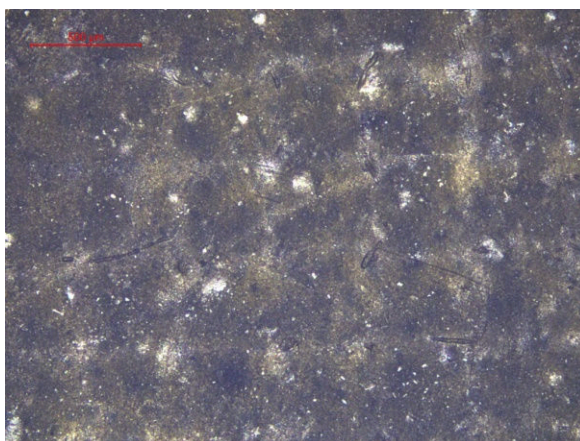
b. 60:0, luz polarizada 0°, ampliação 50x



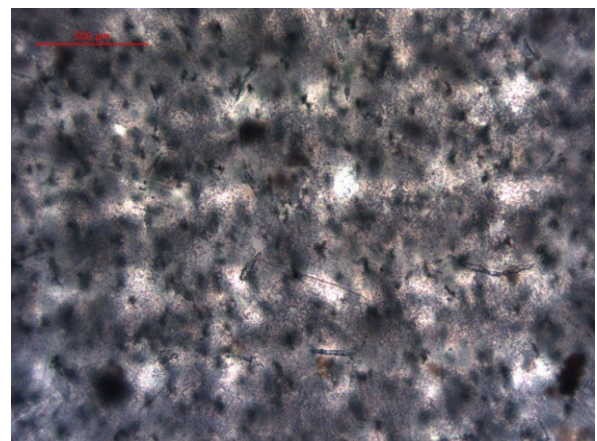
c. 30:30, luz incidente, ampliação 50x



d. 30:30, luz polarizada 0°, ampliação 50x



e. 0:60, luz incidente, ampliação 50x

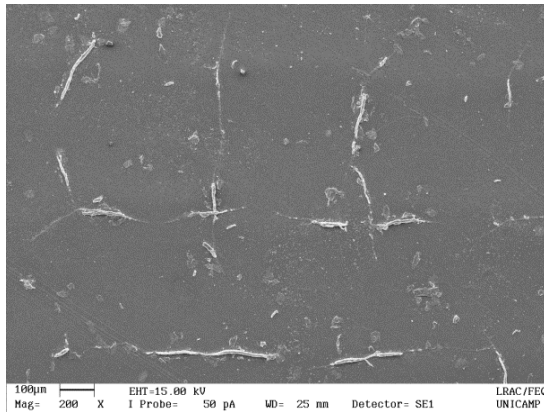


f. 0:60, luz polarizada 0°, ampliação 50x

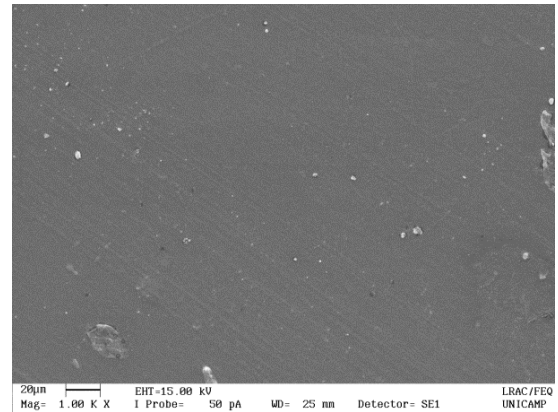
Figura 33: Imagens de microscopia ótica de blendas selecionadas, para comparação morfológica

5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

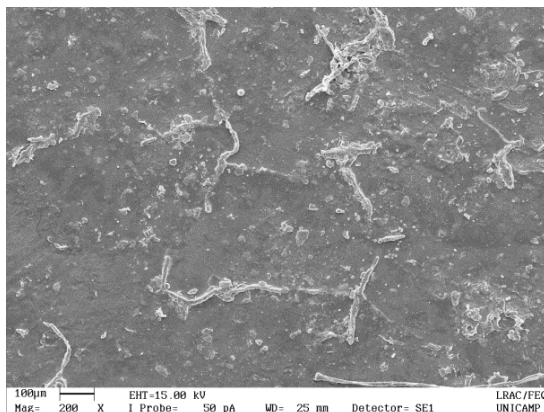
O aumento do teor de TPU promove uma nítida separação de fases, como mostra a figura 34. Tal resultado, não tão claro em algumas micrografias, é corroborado pelo DMA, especialmente, nas curvas de E'' e $\tan\delta$ a amostra 30:30 (figura 34d) apresenta duas fases discretamente diferentes.



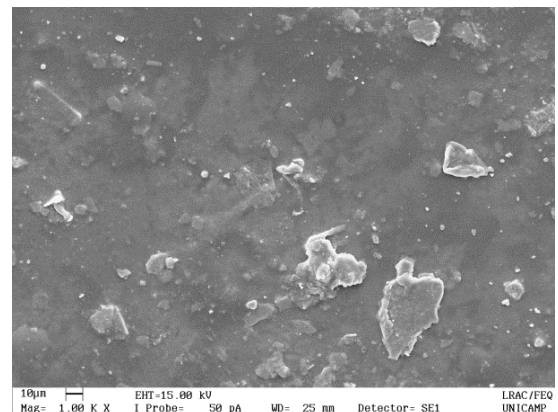
a. 60:0, Referência, aumento 200x



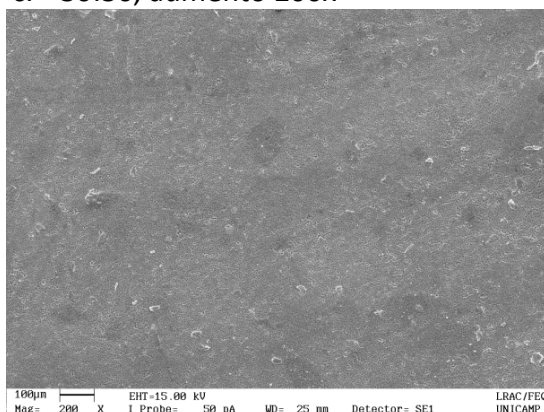
b. 60:0, Referência, aumento 1000x



c. 30:30, aumento 200x



d. 30:30, aumento 1000x



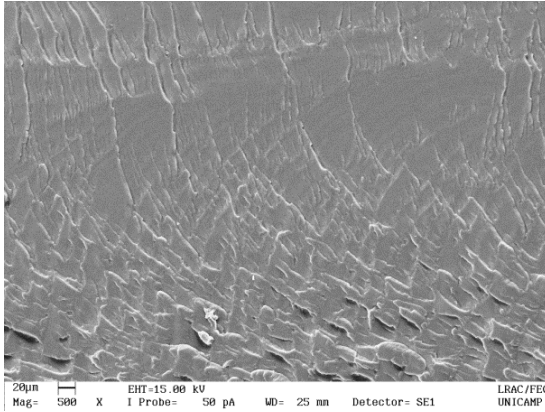
e. 0:60, aumento 200x



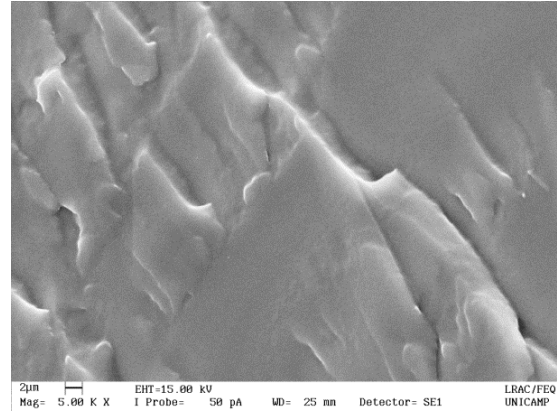
f. 0:60, aumento 1000x

Figura 34: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de blendas selecionadas, para comparação morfológica

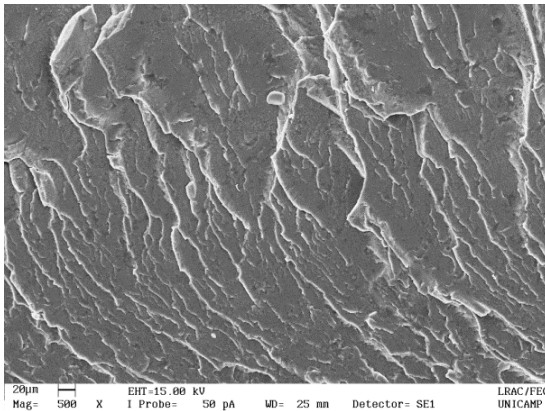
Na Figura 35 observa-se as mesmas amostras submetidas à fratura criogênica, onde observa-se o aumento da rugosidade com o aumento de concentração do TPU na mistura polimérica.



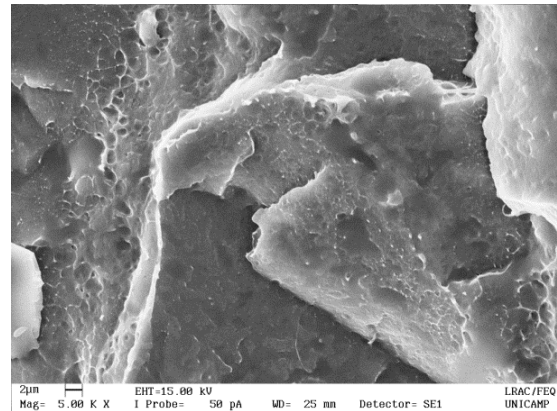
a. 0:60, Referência, aumento 500x



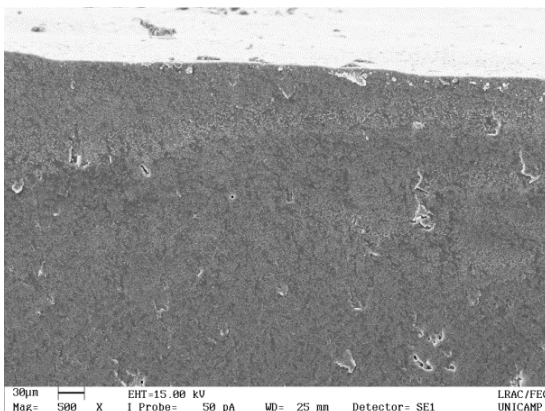
b. 0:60, Referência, aumento 5000x



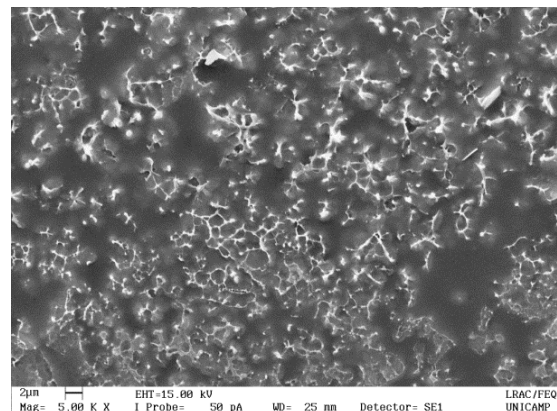
c. 30:30, aumento 500x



d. 30:30, aumento 5000x



e. 0:60, aumento 500x



f. 0:60, aumento 5000x

Figura 35: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de fratura criogênica de blendas selecionadas, para comparação morfológica

Mapeamentos elementares, identificando o átomo de cloro do PVC demonstram a separação de fases promovida pelo crescente teor de TPU, mais facilmente observável na blenda 30:30 (figura 36).

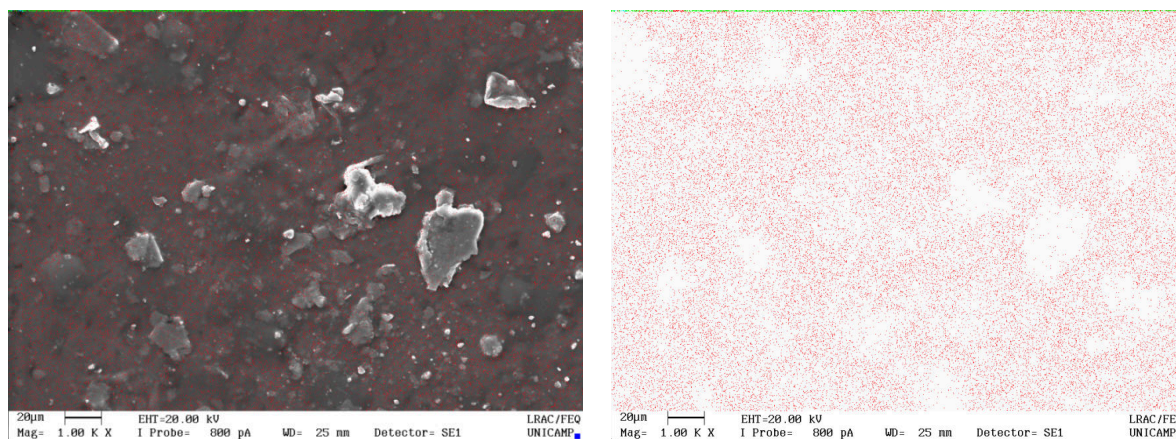


Figura 36: Mapeando de análise elemental do Cloro: Blenda 30:30 a) imagem em ampliação de 1000x; b) mapeamento sem a imagem, para facilitar a visualização

Com o aumento da concentração de TPU os domínios do TPU tornam-se menores (figura 37), ainda mantendo a separação de fases.

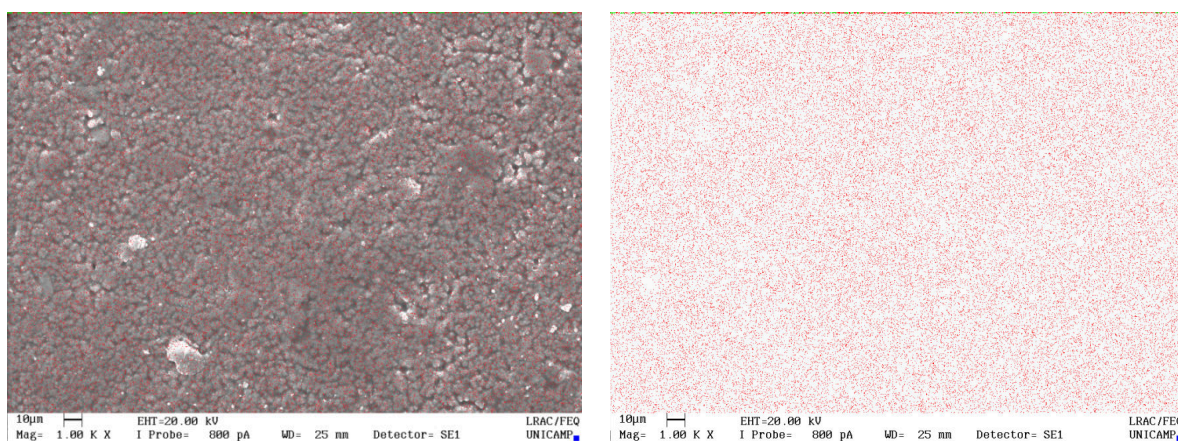


Figura 37: Mapeando de análise elemental do Cloro: Blenda 0:60 a) imagem em ampliação de 1000x; b) mapeamento sem a imagem, para facilitar a visualização

Tal fenômeno pode ser atribuído a um resultado pobre de mistura, uma vez que esta foi realizada sem a utilização de misturador intensivo, de forma manual.

5.3.3 Miscibilidade da blenda

Pelo método de aditividade de Van Krevelen (1990), os parâmetros de solubilidade dos polímeros envolvidos na mistura polimérica foram estimados em:

$$\delta_{PVC} = 16,3 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

$$\delta_{DOP} = 15,2 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

$$\delta_{TPU,HS} = 15,3 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

$$\delta_{TPU,SS} = 14,0 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

Onde os componentes devidos às forças de dispersão (δ_d), polares (δ_p) e energia de interação das ligações de hidrogênio (δ_H) estão detalhadas na tabela 9, a seguir:

Tabela 15: Detalhamento das componentes dos parâmetros de solubilidade de Hildebrand da mistura polimérica

| | δ_d ($\text{cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$) | δ_p ($\text{cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$) | δ_H ($\text{cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$) |
|----------------|--|--|--|
| PVC | 13,4 | 9,2 | 1,8 |
| DOP | 13,4 | 3,6 | 6,0 |
| TPU, HS | 14,0 | 2,3 | 5,7 |
| TPU, SS | 12,5 | 1,7 | 6,2 |

Fonte: A autora

E, portanto, os componentes da blenda PVC/TPU podem ser solúveis em determinadas concentrações, se as interações interfases favoráveis forem maiores que as desfavoráveis (autoassociações entre as fases). Ainda que seja possível a quantificação destas interações via FT-IR, o sistema PVC/TPU é de tal complexidade, que alterações no espectro não puderam ser determinadas, com clareza, requerendo estudos futuros mais precisos.

Analisando as interações interfases observadas no MEV, utilizando o software para análise de imagens Image J, 60,4 % das partículas têm diâmetro estimado abaixo de 0,2 μm (200 nm) na blenda PVC/TPU 30:30 e 60,3% das partículas têm diâmetro estimado

abaixo de 0,5 μm (500 nm) na blenda PVC/TPU 0:60, ou seja, a interação obtida entre as resinas de PVC e TPU é da ordem dos micro-domínios do PVC.

5.4 Propriedades finais da blenda

5.4.1 Propriedades Mecânicas de Tração

A progressiva substituição do plastificante DOP por TPU não causou grandes alterações durante o processamento do PVC, mas em alguns experimentos a diferença em concentração não foi suficiente para demonstrar diferença em propriedades.

Os resultados das análises de Deformação na Ruptura demonstram que as amostras com concentrações substitutivas de TPU de 5 a 20 pcr não são significativamente diferentes com 95% de confiança, como demonstrado pela Tabela 16.

Tabela 16: Resultados de Teste de Agrupamento de Tukey gerados com software Minitab e índice de confiança de 95% para deformação na Ruptura das blendas in situ de PVC/TPU

| Amostra | Deformação na Ruptura Média (%) | Agrupamento |
|----------------|--|--------------------|
| 60:0 | 325 \pm 32 | A |
| 55:5 | 252 \pm 29 | BC |
| 50:10 | 271 \pm 18 | B |
| 45:15 | 256 \pm 28 | BC |
| 40:20 | 266 \pm 22 | BC |
| 35:25 | 218 \pm 19 | C |
| 30:30 | 126 \pm 16 | D |

Fonte: A autora

Notas: A nomenclatura das amostras corresponde à concentração em partes por cento de resina (pcr) de plastificantes DOP e TPU

Para Módulo de Young, mostrado na Tabela 17, as amostras de 0 a 15 pcr de TPU não são significativamente diferentes com 95% de confiança e a última, ainda, não é significativamente diferente da amostra com 20 pcr de TPU.

Tabela 17: Resultados de Teste de Agrupamento de Tukey gerados com software Minitab e índice de confiança de 95% para Módulo de Young das blendas in situ de PVC/TPU

| Amostra | Módulo de Young Médio (MPa) | Agrupamento |
|----------------|------------------------------------|--------------------|
| 60:0 | 10,8 ± 0,2 | D |
| 55:5 | 14,1 ± 0,7 | D |
| 50:10 | 15,7 ± 0,6 | D |
| 45:15 | 17,7 ± 0,8 | CD |
| 40:20 | 33,8 ± 4,3 | C |
| 35:25 | 83,2 ± 14 | B |
| 30:30 | 238 ± 16 | A |

Fonte: A autora

Notas: A nomenclatura das amostras corresponde à concentração,

em partes por cento de resina (pcr) de plastificantes DOP e TPU

Para a tensão de ruptura, as amostras com 0, 10, 15 e 25 pcr de substituição de plastificante por TPU não são significativamente diferentes com 95% de confiança estatística, bem como as amostras com 5 e 30 pcr de TPU não diferem entre si de maneira significativamente estatística com 95% de confiança. Tais resultados podem ser mais bem visualizados na Tabela 18.

Tabela 18: Resultados de Teste de Agrupamento de Tukey gerados com software Minitab e índice de confiança de 95% para Tensão de Ruptura das blendas in situ de PVC/TPU

| Amostra | Tensão de Ruptura Média (MPa) | Agrupamento |
|----------------|--------------------------------------|--------------------|
| 60:0 | 18,2 ± 1,8 | BC |
| 55:5 | 17,1 ± 1,0 | CD |
| 50:10 | 19,9 ± 1,2 | B |
| 45:15 | 19,8 ± 1,6 | B |
| 40:20 | 23,5 ± 1,1 | A |
| 35:25 | 20,5 ± 1,0 | B |
| 30:30 | 15,4 ± 1,2 | D |

Fonte: A autora

Notas: A nomenclatura das amostras corresponde à concentração

em partes por cento de resina (pcr) de plastificantes DOP e TPU

Os resultados das análises de Deformação na Ruptura do programa de ensaios 2 demonstram que as amostras com substituições de TPU de 10 e 20 pcr não são significativamente diferentes entre si com 95% de confiança, assim como o grupo composto pelas amostras com 40, 50 e 60 pcr de TPU, mas diferem significativamente da amostra plastificada com DOP, e da amostra com substituição de 50% do plastificante (amostra 30:30), como demonstrado pela Tabela 19.

Tabela 19: Resultados de Teste de Agrupamento de Tukey gerados com software Minitab e índice de confiança de 95% para Deformação na Ruptura das blendas in situ de PVC/TPU para o programa de ensaios 2

| Amostra | Deformação na Ruptura Média (%) | Agrupamento |
|----------------|--|--------------------|
| 60:0 | 325 ± 32 | A |
| 50:10 | 271 ± 19 | B |
| 40:20 | 267 ± 22 | B |
| 30:30 | 126 ± 16 | C |
| 20:40 | 10 ± 0,4 | D |
| 10:50 | 1 ± 0,2 | D |
| 0:60 | 1 ± 0,4 | D |

Fonte: A autora

Notas: A nomenclatura das amostras corresponde à concentração, em partes por cento de resina (pcr) de plastificantes DOP e TPU

Para Módulo de Young, mostrado na Tabela 20, as amostras do programa de ensaio 2 de 0 a 30 pcr de TPU não são significativamente diferentes com 95% de confiança, porém diferem das demais. Ainda, as amostras com 40 e 50 pcr de TPU não diferem significativamente entre si. Somente a amostra com 60 pcr difere significativamente das demais, apresentando um aumento de aproximadamente 50 vezes no módulo de Young e, portanto, um efeito de antiplastificação.

Quando o módulo de Young e a resistência à tração são aumentados significativamente e a alongação é diminuída diz-se que o polímero foi antiplastificado pelo aditivo (ANDERSON et al., 1995; JACKSON; CALDWELL, 1967; TONELLA, 2001).

O mecanismo da antiplastificação é uma combinação de diversos fatores: redução do volume livre da cadeia polimérica, interação entre grupos polares e uma ação de

imobilização de cadeias causada pela presença de cadeias rígidas adjacentes ao antiplastificante (JACKSON; CALDWELL, 1967; VAN KREVELEN, 1990).

Tabela 20: Resultados de Teste de Agrupamento de Tukey gerados com software Minitab e índice de confiança de 95% para Módulo de Young das blendas in situ de PVC/TPU para o programa de ensaios 2

| Amostra | Módulo de Young Médio (MPa) | Agrupamento |
|----------------|------------------------------------|--------------------|
| 60:0 | 10,8 ± 0,2 | C |
| 50:10 | 15,7 ± 0,6 | C |
| 40:20 | 33,8 ± 4,3 | C |
| 30:30 | 238,5 ± 16,9 | C |
| 20:40 | 1176,3 ± 104,7 | A |
| 10:50 | 1110 ± 357 | A |
| 0:60 | 558,2 ± 129,7 | B |

Fonte: A autora

Notas: A nomenclatura das amostras corresponde à concentração, em partes por cento de resina (pcr) de plastificantes DOP e TPU

Quando é comparada a tensão de ruptura das amostras do programa de ensaios 2, observa-se que, exceto pela amostra 50:10, que não é significativamente diferente da amostra plastificada com DOP (60:0) com 95% de confiança estatística, todas as demais amostras com TPU diferem entre si de maneira significativamente estatística com 95% de confiança. Tais resultados podem ser mais bem visualizados na Tabela 21.

Tabela 21: Resultados de Teste de Agrupamento de Tukey gerados com software Minitab e índice de confiança de 95% para Tensão de Ruptura das blendas in situ de PVC/TPU para o programa de ensaios 2

| Amostra | Tensão de Ruptura Média (MPa) | Agrupamento |
|----------------|--------------------------------------|--------------------|
| 60:0 | 18,2 ± 1,8 | B |
| 50:10 | 19,9 ± 1,2 | B |
| 40:20 | 23,5 ± 1,1 | A |
| 30:30 | 15,4 ± 1,2 | C |
| 20:40 | 10,1 ± 1,3 | D |
| 10:50 | 7,1 ± 0,6 | E |
| 0:60 | 4,1 ± 0,9 | F |

Fonte: A autora

Notas: A nomenclatura das amostras corresponde à concentração em partes por cento de resina (pcr) de plastificantes DOP e TPU

No caso da deformação na ruptura do programa de ensaios 3, as blendas de PVC/TPU não diferem entre si com 95% de confiança estatística (Tabela 22).

Tabela 22: Resultados de Teste de Agrupamento de Tukey gerados com software Minitab e índice de confiança de 95% para Deformação na Ruptura das blendas in situ de PVC/TPU para o programa de ensaios 3

| Amostra | Deformação na Ruptura Média (%) | Agrupamento |
|----------------|--|--------------------|
| 60:0 | 325 ± 32,1 | A |
| 0:60 | 1 ± 0,4 | B |
| 0:80 | 1 ± 0,4 | B |
| 0:100 | 2 ± 0,6 | B |

Fonte: A autora

Notas: A nomenclatura das amostras corresponde à concentração, em partes, por cento de resina (pcr), de plastificantes DOP e TPU

Porém, as blendas de PVC/TPU do programa de ensaios 3 diferem entre si com 95% de confiança estatística, quando considerado o módulo de Young (Tabela 23), exceto pelas amostras 0:80 e 0:100.

Tabela 23: Resultados de Teste de Agrupamento de Tukey gerados com software Minitab e índice de confiança de 95% para Módulo de Young das blendas in situ de PVC/TPU para o programa de ensaios 3

| Amostra | Módulo de Young Médio (MPa) | Agrupamento |
|----------------|------------------------------------|--------------------|
| 60:0 | 10,8 ± 0,2 | A |
| 0:60 | 560,6 ± 129,5 | C |
| 0:80 | 337,3 ± 68,8 | B |
| 0:100 | 231,9 ± 66,1 | B |

Fonte: A autora

Notas: A nomenclatura das amostras corresponde à concentração em partes por cento de resina (pcr) de plastificantes DOP e TPU

Considerando o programa de ensaios 3, a tensão de ruptura das amostras com 60, 80 e 100 pcr de TPU não são significativamente diferentes com 95% de confiança estatística, mas diferem da amostra plastificada com DOP. Tais resultados podem ser mais bem visualizados na Tabela 24.

Tabela 24: Resultados de Teste de Agrupamento de Tukey gerados com software Minitab e índice de confiança de 95% para Tensão de Ruptura das blendas in situ de PVC/TPU para o programa de ensaios 3

| Amostra | Tensão de Ruptura Média (MPa) | Agrupamento |
|----------------|--------------------------------------|--------------------|
| 60:0 | 18,2 ± 1,8 | A |
| 0:60 | 4,1 ± 0,9 | B |
| 0:80 | 2,3 ± 1,1 | B |
| 0:100 | 2,8 ± 0,3 | B |

Fonte: A autora

Notas: A nomenclatura das amostras corresponde à concentração em partes por cento de resina (pcr) de plastificantes DOP e TPU

A formação de TPU dá origem a uma morfologia de duas fases, com uma fase mais organizada, cristalina, rígida - denominada fase rígida e uma fase amorfa mais móvel - a fase flexível. A fase rígida interage por meio de ligações de hidrogênio induzindo cristalitos e pseudo-reticulações dentro do TPU e também com a matriz de PVC, criando um material

permanentemente plastificado e tendo um efeito de antiplastificação local (ROBESON, 1969; HEUX *et al.*, 1998; SAUVANT; HALARY, 2001).

É possível observar que a interação do TPU com o PVC altera suas propriedades físicas, porém o efeito de plastificação é significativamente menor que o proporcionado pela adição de DOP.

5.4.2 Cristalinidade via Difração de Raios- X (DRX)

A figura abaixo apresenta os resultados de DRX com intensidade normalizada para as amostras selecionadas 0:60, 30:30 e 60:0 (amostra de referência).

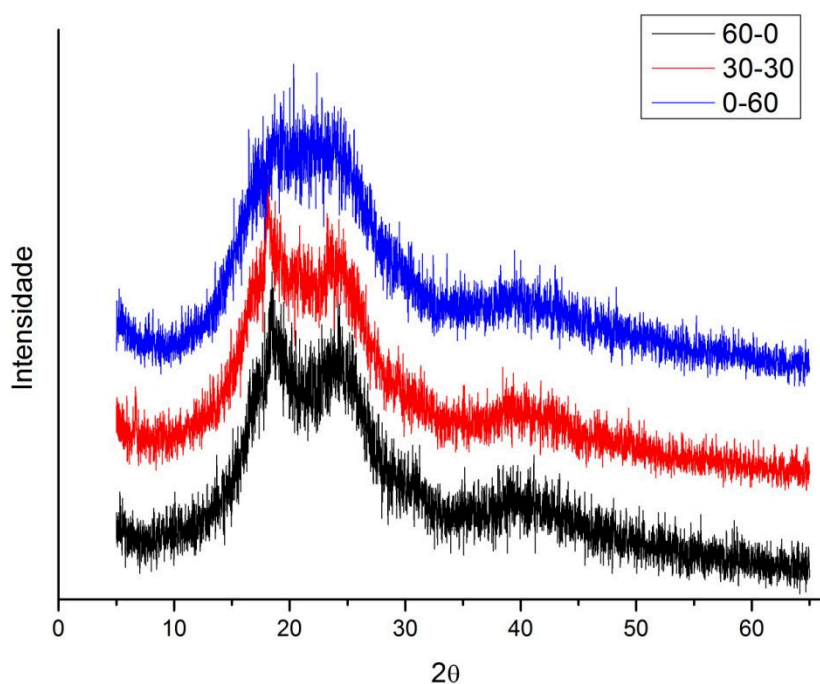


Tabela 25: Difratogramas de Raio-X normalizados

Distâncias interlamelares basais foram calculadas via Lei de Bragg ($n\lambda=2d \sin \theta$) para todas as amostras observam-se bandas características no entorno da região de 18° ($d=4,93 \text{ \AA}$) $24,4^\circ$ ($d= 6,65 \text{ \AA}$) correspondentes ao PVC (DA SILVA *et al.*, 2011). A intensidade de ambas sofre influência da adição do plastificante, com intensificação da primeira e atenuação da segunda, como reportado por Da Silva (2011).

Aparentemente a adição de TPU ao PVC diminui a cristalinidade da mistura polimérica, porém calculando-se a cristalinidade via deconvolução utilizando o software Fityk (WOJDYR, 2010), obtêm-se teor de cristalinidade de 19% para as mostra 60:0 (referência) e 30:30, sem ser possível quantificar para a amostra 0:60, que seria, então totalmente amorfa. Porém segundo Pizatto (2000) , a banda referente ao TPU encontra-se na região de 20° ($d=4,43 \text{ \AA}$), sobrepondo-se às demais. Assim é possível que o comportamento do gráfico seja devido à sobreposição matemática devido à proximidade dos picos e a falta de definição de possíveis picos de cristalinidade pelas condições operacionais do método.

5.4.3 Propriedades Termogravimétricas – TGA

Tanto o PVC como o TPU possuem três estágios de degradação, como demonstrado na figura 38. Para facilitar a diferenciação de estágios, uma vez que estes podem se superpor, foi adicionado ao gráfico a sua derivada.

A estabilidade do poliuretano depende do equilíbrio entre despolimerização e polimerização de seus grupos funcionais. Sabe-se que o primeiro estágio da degradação é relacionado com a decomposição da ligação uretânica, em que há a dissociação das cadeias para isocianato e álcool. Neste estágio, há formação de amins primárias e grupos terminais olefínicos na cadeia de poliéster e também a formação de amins secundárias e CO_2 . O segundo estágio da degradação corresponde ao segmento flexível da cadeia. Em um terceiro estágio ocorre a quebra de ligações carbônicas (CORCUERA et al., 2010; HABLLOT et al., 2008; KONG; NARINE, 2007; LEVCHIK; WEIL, 2004; PETROVIC et al., 1994).

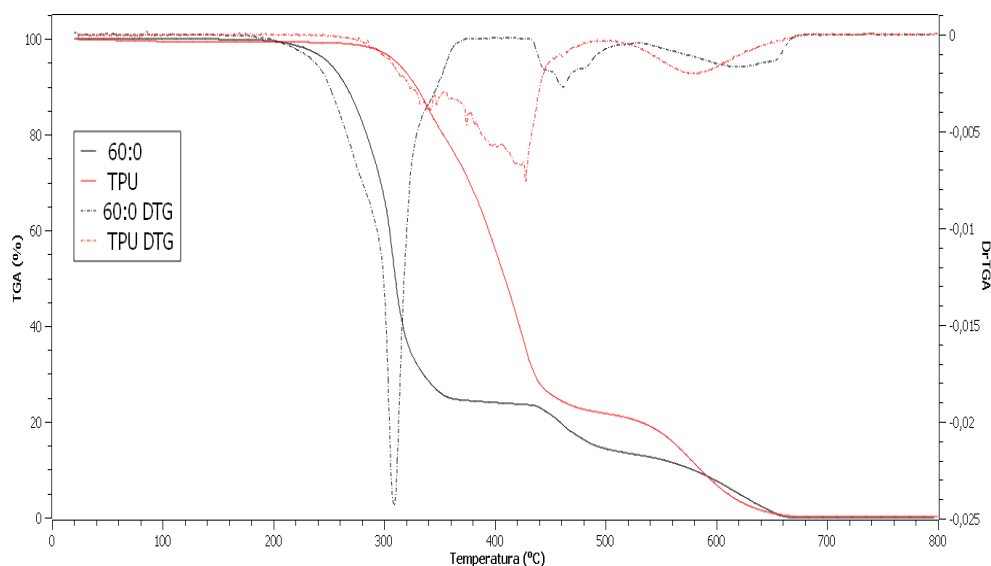


Figura 38: Curva de TGA comparativa dos estágios de degradação do PVC (formulação plastificada com 60pcr de DOP, indicada como 60:0) e TPU puros

Quando são sintetizados poliuretanos segmentados, o processo de degradação ocorre, principalmente, em dois eventos, que consistem na degradação do segmento rígido e, após do segmento flexível. Desta forma, um aumento de interação da ligação de hidrogênio no segmento rígido e, em consequência, aumento da cristalinidade leva a uma maior estabilidade térmica e vice-versa (CORCUERA et al., 2010).

No caso do PVC, a degradação térmica tem uma química complexa (MARONGIU et al., 2003) e, muito simplificadamente, pode ser descrita pelos seguintes três estágios: inicialmente, por meio da decomposição da cadeia polimérica em estruturas poliênicas, gerando espécies aromáticas tipo benzeno e naftaleno por meio de reações de Diels-Alder e sucessivas desalquilações de moléculas poliênicas; estas moléculas são liberadas, conjuntamente com HCl. Este primeiro estágio é denominado desidrocloração, os segundo e terceiro estágios são a condensação e fragmentação, em que são liberadas espécies químicas do tipo hidrocarbonetos alquilaromáticos, finalmente, restando somente a parte inorgânica e resíduo carbonáceo (MARONGIU et al., 2003; RODOLFO JR.; MEI, 2007). Nem sempre a terceira fase pode ser observada claramente, devido às diferentes espécies químicas e reações de decomposição que podem ocorrer pelos diferentes defeitos de cadeia (segmentos estruturais termicamente lábeis) existentes na cadeia polimérica do PVC (MARONGIU et al., 2003; STARNES, 2002), por esse motivo é possível também encontrar na

literatura tal degradação descrita como dois estágios (SÁNCHEZ-JIMÉNEZ et al., 2010; ZHU et al., 2008).

O DOP é uma molécula de tamanho pequeno e volátil, quando comparada às demais. O que diminui a estabilidade térmica do composto como um todo.

Quando o PVC é misturado com outros materiais formando blendas poliméricas, sua decomposição ocorre de forma não usual (STARNES, 2002), demonstrando efeitos notáveis de estabilidade (STARNES, 2002). Tais efeitos podem ser creditados tanto aos fenômenos químicos (reações preferenciais com radicais) ou físicos (diminuição da taxa de difusão do HCl)(STARNES, 2002). Os efeitos da estabilidade concedido pela mistura com o TPU podem ser observados, mais claramente, nas figuras 39 a 41 e estão sumarizados na Tabela 25.

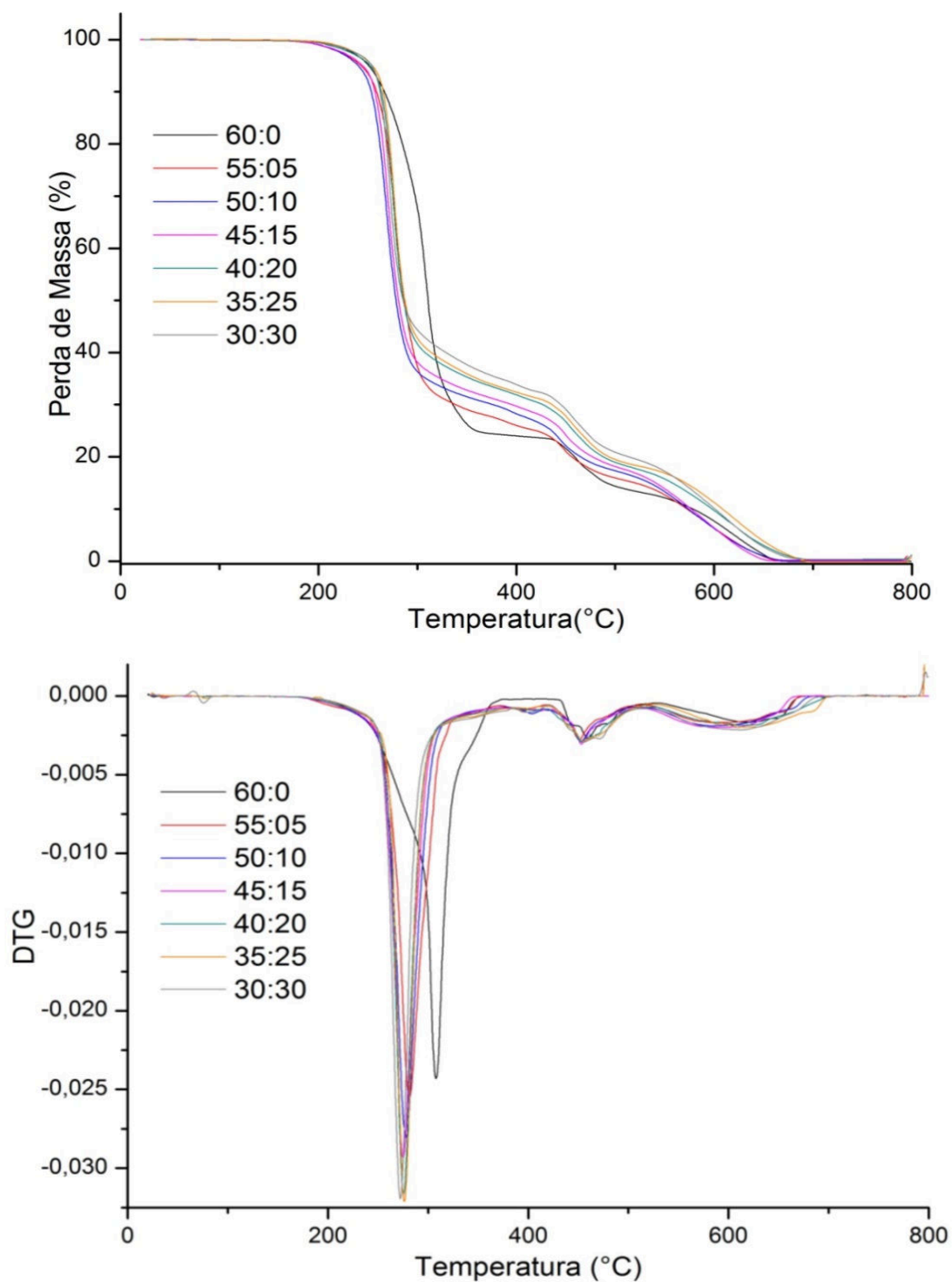


Figura 39: Curva de TGA comparativa dos estágios de degradação das blendas de PVC com baixa plastificação interna (55:5; 50:10; 45:15; 40:20; 35:25; 30:30) em relação ao PVC plastificado externamente com DOP (60:0).

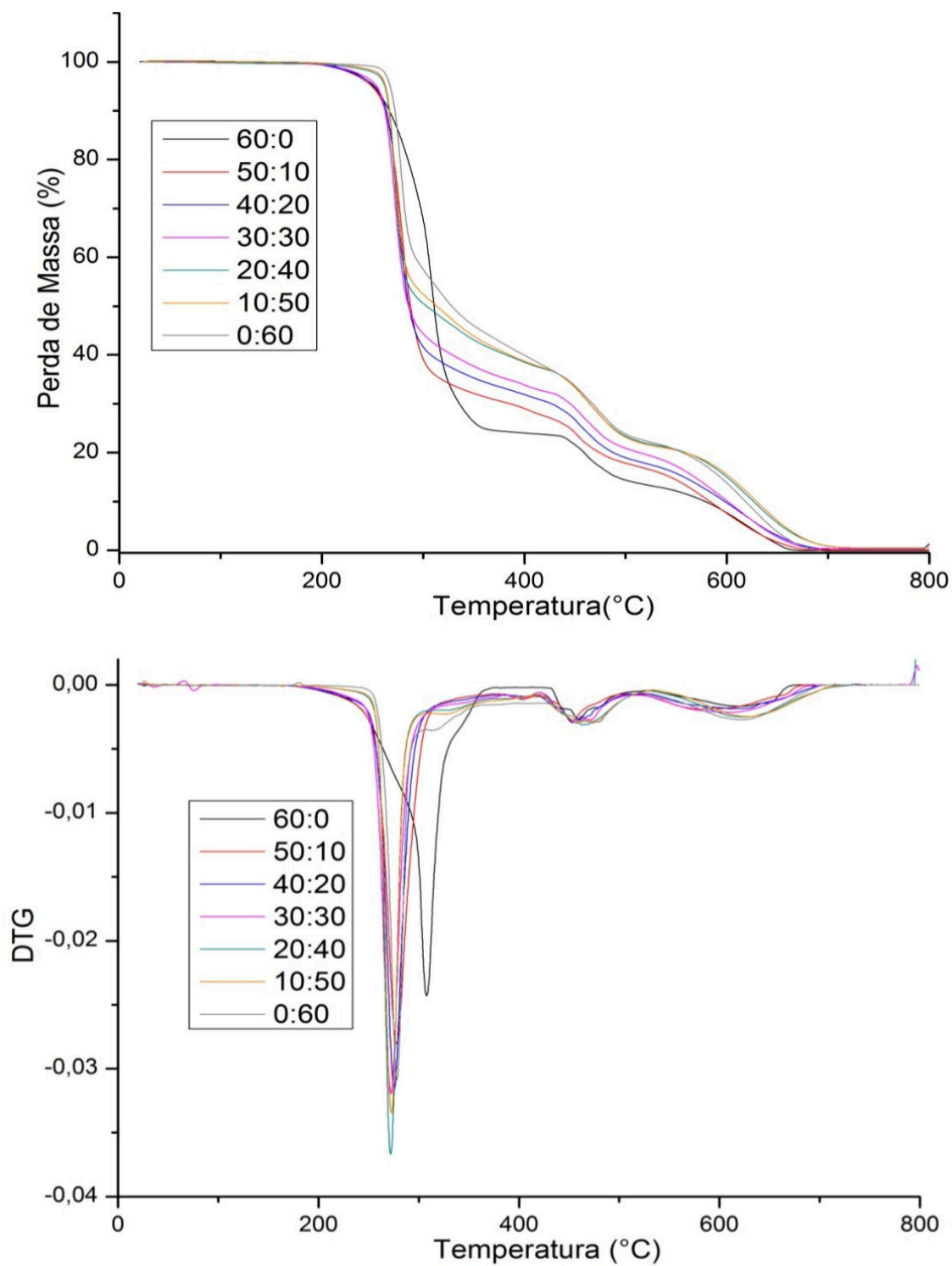


Figura 40: Curva de TGA comparativa dos estágios de degradação das blendas de PVC com alta plastificação interna (50:10; 40:20; 30:30; 20:40; 10:50 e 0:60) em relação ao PVC plastificado externamente com DOP (60:0).

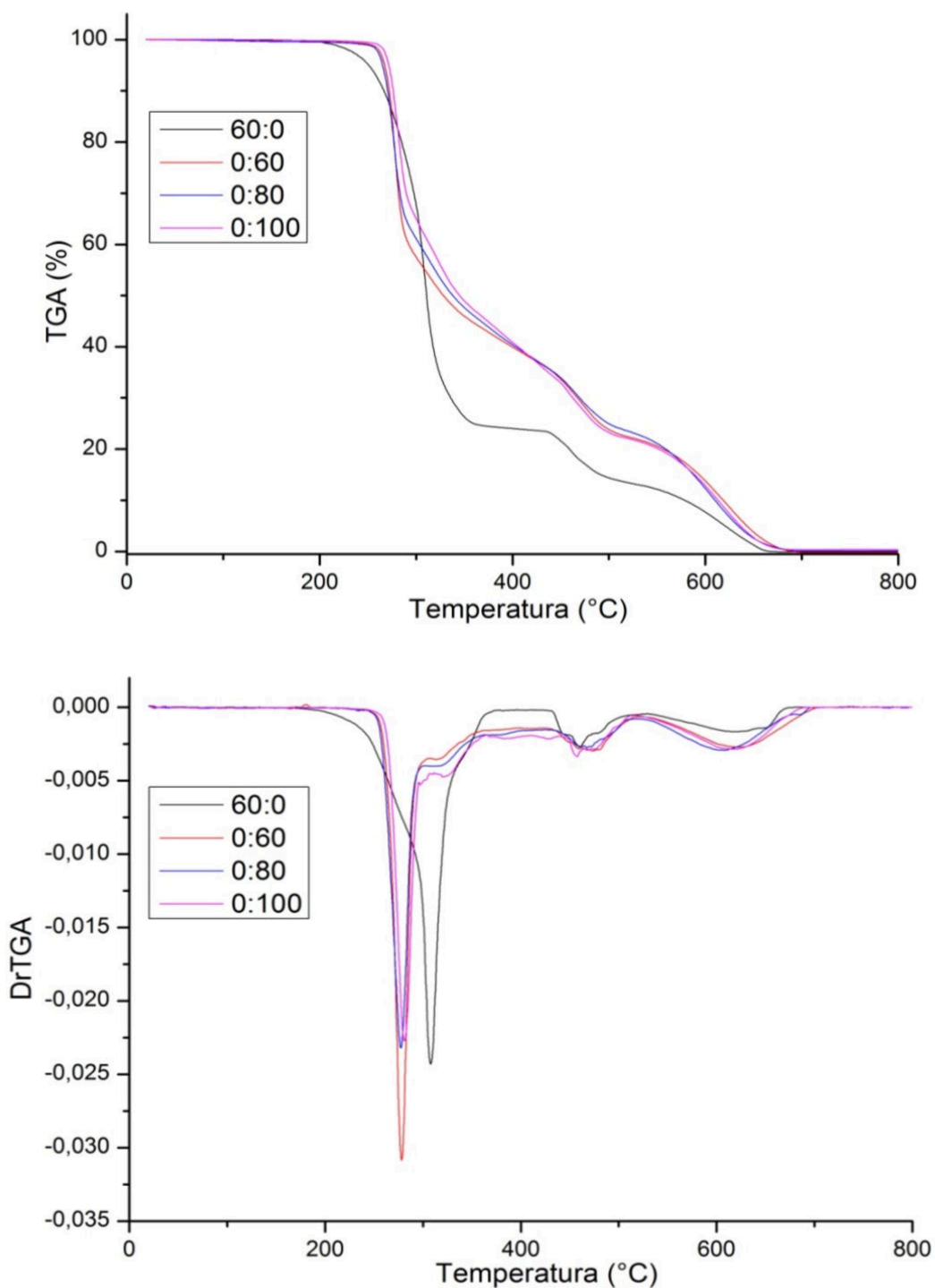


Figura 41: Curva de TGA comparativa dos estágios de degradação das blendas de PVC com alta concentração de TPU (0:60; 0:80 e 0:100) em relação ao PVC plastificado externamente com DOP (60:0).

Para as blendas de PVC/TPU 0:60, 0:80 e 0:100, a partir do segundo estágio de degradação, as mesmas temperaturas de degradação se mantêm, indicando a ocorrência de um mesmo mecanismo de degradação (HABLOT et al., 2008).

Tabela 26: Identificação das temperaturas início de degradação (onset) e resíduo final das blendas de PVC/TPU identificadas pela composição da fase plastificante (concentração DOP:TPU em pcr).

| Blenda | Onset 5% (°C) | Onset 10% (°C) | DTG1 (°C) | Resíduo final (%) |
|-------------------|--------------------------|---------------------------|----------------------|------------------------------|
| PVC(60:0) | 250,0 | 266,1 | 307,9 | 0,00 |
| 55:5 | 247,1 | 263,0 | 281,0 | 1,00 |
| 50:10 | 249,6 | 262,5 | 277,7 | 0,10 |
| 45:15 | 249,9 | 262,0 | 274,9 | 0,07 |
| 40:20 | 252,7 | 263,6 | 275,3 | 1,20 |
| 35:25 | 254,7 | 265,5 | 276,2 | 0,74 |
| 30:30 | 252,3 | 261,9 | 272,3 | 1,02 |
| 20:40 | 262,2 | 266,4 | 271,8 | 1,34 |
| 10:50 | 262,6 | 266,0 | 272,6 | 0,54 |
| 0:60 | 267,5 | 272,3 | 278,2 | 0,00 |
| 0:80 | 265,6 | 270,8 | 277,6 | 0,11 |
| 0:100 | 271,2 | 276,0 | 281,0 | 0,33 |
| TPU | 311,7 | 329,0 | 277,8 | 0,14 |

Fonte: A autora

Nota-se na Tabela 25 que a introdução do TPU na formulação aumenta a temperatura de resistência à degradação em aproximadamente 20°C, mas não é possível detectar comportamentos distintos de degradação entre as fases PVC e TPU. A adição do TPU, embora aumente a temperatura do início da degradação, também produz uma degradação inicial mais acentuada (a perda de massa após o *onset* é mais sensível ao aumento da temperatura).

5.4.4 Calorimetria de Cone

Um das principais características do PVC é seu ótimo desempenho, quando em situações de incêndio. O risco que um dado material oferece, quando se considera o aspecto incêndio, é dependente de uma combinação de diferentes fatores, a saber (HIRSCHLER, 2001): ignitabilidade, facilidade de extinção, propagação de chamas, liberação de calor, obscuração e toxicidade da fumaça liberada (RODOLFO JR., 2010).

De maneira simplificada, a combustão de um material polimérico se resume a dois processos. Em um primeiro momento, a interação do polímero com o calor gera os produtos da decomposição térmica. Estes, por sua vez, irão reagir com radicais oxigenados gerando os produtos de combustão e mais calor. O combustível fornecido pela fase sólida movimenta-se por convecção e difusão na direção da região da chama, misturando-se com o oxidante, e sofre o processo de queima. Os produtos finais desta reação são produtos gasosos e, sob determinadas condições, material particulado, que são transportados para longe da região da chama. O calor gerado na região da chama é retroalimentado para a fase sólida por condução e radiação, o que garante a geração de mais material combustível e manutenção do processo. A espessura de cada uma das camadas no material polimérico, e mesmo a existência de uma região de resíduo carbonáceo depende, diretamente, da natureza do material em questão (RODOLFO JR, 2010).

Tabela 27: Sumário dos resultados experimentais obtidos nas medidas do calorímetro de cone (25 kW m⁻²)

| Formulação | TTI (s) | PHRR (kWm ⁻²) | TPHRR (s) | THR (MJm ⁻²) | CR (%) |
|--------------|---------|---------------------------|-----------|--------------------------|--------|
| 60:0 | 20 | 451 | 57 | 25,1 | 20% |
| 55:5 | 25 | 487 | 66 | 27,1 | 18% |
| 50:10 | 23 | 463 | 60 | 26,9 | 20% |
| 45:15 | 20 | 446 | 63 | 24,0 | 20% |
| 40:20 | 23 | 379 | 54 | 23,8 | 20% |
| 35:25 | 23 | 430 | 51 | 23,8 | 20% |
| 30:30 | 27 | 376 | 60 | 25,2 | 19% |
| 20:40 | 28 | 313 | 75 | 21,2 | 21% |
| 10:50 | 29 | 345 | 69 | 20,1 | 21% |
| 0:60 | 50 | 286 | 129 | 20,7 | 23% |

Nota: TTI: *time-to-ignition* (tempo para ignição); PHRR: *peak of heat release rate* (taxa máxima de liberação de calor); TPHRR: tempo da máxima taxa de liberação de calor; THR: *total heat released* (calor liberado total); CR: *char residue* (Quantidade de resíduo carbonáceo)

Fonte: A autora

Conhecer a taxa de liberação de calor de um dado material em condição de incêndio, segundo HIRSCHLER (2001), é a propriedade mais crítica para se determinar ou ponderar o risco deste dado material em iniciar ou sustentar um incêndio real. Por outro lado, só existe incêndio se algum material sofre ignição. Desta forma, garantir baixa ignitabilidade é a primeira linha de defesa frente a incêndios. Assim, quanto maior a temperatura, o tempo ou a energia necessários para que o material sofra ignição, melhor.

Na avaliação dos dados descritos na Tabela 26, nota-se um aumento de até 50% no tempo de ignição com a substituição do plastificante DOP pelo TPU, com considerável elevação de 2,5 vezes, quando da total substituição do plastificante. Tais resultados eram esperados, já que houve a substituição de uma molécula menor, mais móvel e mais volátil (DOP) por outra maior e menos volátil, o TPU.

Também a máxima liberação de calor da blenda PVC/TPU é de aproximadamente 63% daquela da resina plastificada por DOP, tendo o pico da liberação retardado em até 72s. Ainda, o calor liberado total, é 17,3% menor no caso da blenda PVC/TPU, quando comparado com o PVC plastificado. Tais efeitos podem ser importantes, para aplicação do material, já que, em caso de incêndio, por exemplo, este será “menos quente” e “mais lento”, tais condições podem tanto facilitar a fuga de possíveis vítimas, quanto o combate ao próprio incêndio.

Os resultados estão em concordância com a análise termogravimétrica do material, que também registou um início de degradação mais lento nas blendas concomitante com o aumento da concentração de TPU na formulação total.

6 Conclusões

O estudo revelou que é possível polimerizar o TPU de forma satisfatória em condições de temperatura adequadas para o processamento do PVC (180 °C por 5 min em prensa, seguido por 5 min de processamento em calandra a 150 °C).

A caracterização por infravermelho (FT-IR) demonstrou a formação do TPU pela atenuação de picos característicos às matérias-primas do TPU, tais como: Polioliol (1731 cm^{-1} , C=O ester), MDI (2263 cm^{-1} , NCO) e butanodiol (3330 cm^{-1} , OH), com o aparecimento de grupos característicos à formação do TPU, referentes aos grupos alifáticos no interior das cadeias (2952 cm^{-1}) e grupo uretânico em 1523 cm^{-1} com maior intensidade nas blendas com maior concentração de TPU, como seria esperado com o aumento de concentração deste na composição da blenda.

A caracterização por GPC, em concordância com as características esperadas para a resina de PVC e o DOP, confirma a formação do TPU, tendo este, em média, massa molecular numérica (Mn) de 9.608 ± 4.587 daltons; massa molar ponderal média (Mw) 36.576 ± 28.731 daltons e polidispersividade (Mw/Mn) de $3,68 \pm 1,39$.

A polimerização *in situ* do TPU e conseqüente formação de uma blenda deste com PVC apresentou características de plastificação, ainda que em menor proporção que o plastificante externo padrão ao qual se propôs substituição.

A blenda formada, ainda que apresente, em concentrações superiores de TPU, características de heterogeneidade, tem interação entre as fases na ordem dos microdomínios do PVC.

A substituição do plastificante DOP pelo TPU aumenta o tempo de ignição e diminui o calor máximo liberado, retardando o pico da liberação em até 72s. Mesmo o calor liberado total é 17,3% menor no caso da blenda PVC/TPU, quando comparado com o PVC plastificado com DOP.

7 Trabalhos Futuros

Para aprofundar os estudos realizados, até o momento, são sugeridos os seguintes trabalhos futuros:

- Análise de DMA em diferentes frequências (1 a 100 Hz) para cálculos de energia de ativação e análise de falha;
- Análise via SAXS para estrutura da blenda (medição da distância entre domínios) (AURILIA et al., 2011);
- Estudos de morfologia em função da sequência de incorporação de monômeros em misturador intensivo;
- Buscar pares poliol/isocianato, que tenham valores de Tg mais favoravelmente baixos para maior eficiência como plastificante;
- Comparar propriedades de blendas *in situ* e *ex situ* similares.

Referências

- ALMEIDA, C. L.; AKCELRUD, L. C. Síntese e caracterização de poliuretanos segmentados contendo blocos de peso molecular controlado: parte 1 preparação e caracterização dos materiais. **Polímeros**, v. 9, n. 2, p. 23–29, jun. 1999.
- ALMEIDA, C. L.; PINTO, M. R.; AKCELRUD, L. C. Síntese e Caracterização de Poliuretanos Segmentados Contendo Blocos de Peso Molecular Controlado . Parte 2 : Correlações entre Morfologia e Comportamentos Térmico e Mecânico. **Polímeros**, v. 10, n. 4, p. 193–201, 2000.
- ANDERSON, S. L. et al. A Model for Antiplasticization in Polystyrene. **Macromolecules**, v. 28, n. 8, p. 2944–2954, abr. 1995.
- ASTM INTERNATIONAL. **D883-12 Standard Terminology Relating to PlasticsAnnual Book of ASTM Standards**, 2012.
- ASTM INTERNATIONAL. **D638-14 Standard Test Method for Tensile Properties of PlasticsAnnual Book of ASTM Standards**, 2014.
- ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E 1354-16a: Standard Test Method for Heat and Visible Smoke Release Rates for Materials and Products Using an Oxygen Consumption Calorimeter**, 2016.
- AURILIA, M. et al. Detailed analysis of dynamic mechanical properties of TPU nanocomposite: The role of the interfaces. **European Polymer Journal**, v. 47, n. 5, p. 925–936, 2011.
- BAENA, J. **PROCESSING AND KINETIC STUDIES OF THE REACTIVE BLENDS OF POLY(VINYL CHLORIDE) AND THERMOPLASTIC POLYURETHANES**. [s.l.] Akron, 2006.
- BAGDI, K. et al. Specific interactions, structure and properties in segmented polyurethane elastomers. **Express Polymer Letters**, v. 5, n. 5, p. 417–427, 16 mar. 2011.
- BEAUFORT COMPOSITES TECHNOLOGIES INC. **composites.com**. Disponível em: <composites.com>. Acesso em: 15 out. 2013.
- BRASKEM. **Folha de Dados Policloreto de Vinila Norvic SP1300FA**, 2013.
- BRUNETTI, D. et al. **New PVC plasticizers from Renewable Resources**Lecce, Italy, 2007.

CAMBRIDGE POLYMER GROUP. **Glass Transition Determination by DMA** Boston, 2014.

Disponível em: <www.campoly.com>

CHATTOPADHYAY, D. K.; RAJU, K. V. S. N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. **Progress in Polymer Science**, v. 32, n. 3, p. 352–418, mar. 2007.

CHATTOPADHYAY, D. K.; WEBSTER, D. C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 10, p. 1068–1133, out. 2009.

CHEREMISINOFF, P. **Handbook of Engineering Polymeric Materials**. [s.l.] CRC Press, 1997.

COLEMAN, M. M.; GRAF, J. F.; PAINTER, P. C. **Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends**. 10. ed. Lancaster, Pennsylvania, USA: Technomic Publishing Company, 1991.

COOPER, S. L.; TOBOLSKY, A. V. Properties of linear elastomeric polyurethanes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 10, n. 12, p. 1837–1844, dez. 1966.

CORCUERA, M. A. et al. Microstructure and properties of polyurethanes derived from castor oil. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 11, p. 2175–2184, 2010.

DA SILVA, M. A. et al. Polyvinylchloride (PVC) and natural rubber films plasticized with a natural polymeric plasticizer obtained through polyesterification of rice fatty acid. **Polymer Testing**, v. 30, n. 5, p. 478–484, 2011.

DAVIDSON, J. A.; WITENHAFFER, D. E. Particle Structure of Suspension Poly (Vinyl Chloride) and Its Origin in the Polymerization Process. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics**, v. 18, p. 51–69, 1980.

EASTMAN. **Technical Data Sheet Eastman™ DOP Plasticizer** Time, 2016.

ERYTHROPEL, H. C. **Designing Green Plasticizers**. [s.l.] McGill University, 2011.

FEITOSA, M. A. F. **Compatibilização de Blenda Polimérica de Poliamida 6 , 6 / Polietileno de Baixa Densidade Utilizando Radiação Ionizante de Feixe de Elétrons**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2008.

FOX, T. G.; FLORY, P. J. Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. Influence of molecular weight. **Journal of Applied Physics**, v. 21, n. 6, p. 581–591, 1950.

GARCIA, C. P. **Síntese e caracterização de nanocompósitos à base de poliuretano dispersos em água com argilas hidrofílica e organofílica**. [s.l.] Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2010.

- GORDON, M.; TAYLOR, J. S. IDEAL COPOLYMERS AND THE SECOND-ORDER TRANSITIONS OF SYNTHETIC RUBBERS. I. NON-CRYSTALLINE COPOLYMERS. **Journal of Applied Chemistry**, p. 493–500, 1952.
- GOSWAMI, J. C.; PARIKH, S. V. **U. S. Patent No 4,350,792** United States, 1982.
- GUO, A. et al. Polyols and Polyurethanes from Hydroformylation of Soybean Oil. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 10, n. April, p. 49–52, 2002.
- HA, C.-S. et al. Fracture toughness and properties of plasticized PVC and thermoplastic polyurethane blends. **Polymer**, v. 39, n. 20, p. 4765–4772, 1998.
- HABLOT, E. et al. Polyurethanes based on castor oil: Kinetics, chemical, mechanical and thermal properties. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 293, n. 11, p. 922–929, 2008.
- HEUX, L. et al. Dynamic mechanical and ¹³C n.m.r. analyses of the effects of antiplasticization on the β secondary relaxation of aryl-aliphatic epoxy resins. **Polymer**, v. 39, n. 6–7, p. 1269–1278, 1998.
- HIRSCHLER, M. M. Fire performance of organic polymers, thermal decomposition, and chemical composition. **ACS Symposium Series**, 2001.
- HU, W. C.; KOBERSTEIN, J. T. The Effect of Thermal Annealing on the Thermal-Properties and Molecular-Weight of a Segmented Polyurethane Copolymer. **Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics**, v. 32, n. 3, p. 437–446, 1994.
- JACKSON, W. J.; CALDWELL, J. R. Properties of Antiplasticizable Polymers *. v. 11, n. September 1966, p. 227–244, 1967.
- JEONG, H. M. et al. Miscibility and shape memory property of poly (vinyl chloride)/ thermoplastic polyurethane blends. **Journal of Materials Science**, v. 6, n. 36, p. 5457–5463, 2001.
- KELLEHER, P. G. **Reinforced Thermoplastics: Composition, Processing and Applications**. [s.l.] iSmithers Rapra Publishing, 1993.
- KELLEY, F. N.; BUECHE, F. Viscosity and glass temperature relations for polymer-diluent systems. **Journal of Polymer Science**, v. 50, n. 154, p. 549–556, abr. 1961.
- KLINEDINST, D. B. et al. The effect of varying soft and hard segment length on the structure–property relationships of segmented polyurethanes based on a linear symmetric diisocyanate, 1,4-butanediol and PTMO soft segments. **Polymer**, v. 53, n. 23, p. 5358–5366, out. 2012.

- KONG, X.; NARINE, S. S. Physical Properties of Polyurethane Plastic Sheets Produced from Polyols from Canola Oil. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 7, p. 2203–2209, jul. 2007.
- KOUTSKY, J. A.; HIEN, N. V.; COOPER, S. L. Some results on electron microscope investigations of polyether-urethane and polyester-urethane block copolymers. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters**, v. 8, n. 5, p. 353–359, 1970.
- KRÓL, P. Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers. **Progress in Materials Science**, v. 52, n. 6, p. 915–1015, ago. 2007.
- KRYVEN, I. et al. Random Graph Approach to Multifunctional Molecular Networks. **Macromolecular Theory and Simulations**, v. 25, n. 5, p. 449–465, set. 2016.
- KWEI, T. K. The Effect of Hydrogen Bonding on the Glass Transition of Polymer Mixtures. **Journal of Polymer Science**, v. 22, n. 1, p. 307–313, 1984.
- LEUNG, L. M.; KOBERSTEIN, J. T. DSC annealing study of microphase separation and multiple endothermic behavior in polyether-based polyurethane block copolymers. **Macromolecules**, v. 19, n. 3, p. 706–713, 1986.
- LEVCHIK, S. V.; WEIL, E. D. Thermal decomposition, combustion and fire-retardancy of polyurethanes - A review of the recent literature. **Polymer International**, v. 53, n. 11, p. 1585–1610, 2004.
- MARONGIU, A. et al. Thermal degradation of poly(vinyl chloride). **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 70, n. 2, p. 519–553, 2003.
- MEYER, M.; SANDE, J. VANDER; UHLMANN, D. R. On the Structure of Glassy Polymers . VI . Electron Microscopy of Polycarbonate , Poly (ethylene Terephthalate), Poly (vinyl Chloride), and Polystyrene. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v. 16, p. 2005–2014, 1978.
- MIN, K.; PARNELL, S.; CAKMAK, M. Kinetic studies of polyurethane polymerization with Raman spectroscopy. **Polymer**, v. 44, n. 18, p. 5137–5144, ago. 2003.
- MITTAL, V. FUNCTIONAL POLYMER BLENDS: Synthesis, Properties, and Performance. In: **Functional Polymer Blends**. [s.l.] CRC Press, 2012. p. i–xii.
- OERTEL, G.; ABELE, L. **Polyurethane handbook: chemistry, raw materials, processing, application, properties**. Hanser: Distributed in the USA by Macmillan Pub. Co.: Hanser, 1985.
- OLIVEIRA, D. R. DE. **Síntese e Caracterização de membranas de poliuretano modificadas por**

reticulação e por incorporação de nanopartículas de sílica. [s.l.] UFRJ, 2012.

PARNELL, S.; MIN, K. Reactive blending of thermoplastic polyurethane in situ with poly(vinyl chloride). **Polymer Engineering & Science**, v. 45, n. 6, p. 876–887, 2005a.

PARNELL, S.; MIN, K. Reaction kinetics of thermoplastic polyurethane polymerization in situ with poly(vinyl chloride). **Polymer**, v. 46, n. 11, p. 3649–3660, maio 2005b.

PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A.; RODOLFO JR, A. Estado de Mistura e Dispersão da Fase Borrachosa em Blendas PVC / NBR. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 3, p. 174–181, 2006.

PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A.; RODOLFO JR, A. Blendas PVC / NBR por Processamento Reativo I: Desenvolvimento do Processo de Vulcanização Dinâmica in situ. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 2, p. 80–84, 2007.

PASSADOR, F. R.; RODOLFO JR, A.; PESSAN, L. A. In Situ Dynamic Vulcanization of Poly (Vinyl Chloride)/ Acrylonitrile-butadiene Rubber Blends. **Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics**, v. 48, p. 282–298, 2009.

PENG, Y.; NI, Z. Tribological Properties of Stearic Acid Modified Multi-Walled Carbon Nanotubes in Water. **Journal of Tribology**, v. 135, n. 1, p. 12001, 20 dez. 2012.

PETROVIĆ, Z. S. et al. Thermal-Degradation of Segmented Polyurethanes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 51, n. 6, p. 1087–1095, 1994.

PETROVIĆ, Z. S. et al. Effect of OH/NCO molar ratio on properties of Soy-Based Polyurethane Networks. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 10, n. 1/2, p. 5–12, 2002.

PETROVIĆ, Z. S. **Handbook of Polymer Synthesis**. 2nd. ed. [s.l.] CRC Press, 2004. v. 20041654

PETROVIĆ, Z. S.; FERGUSON, J. POLYURETHANE. **Progress in Polymer Science**, v. 16, p. 695–836, 1991.

PITA, V. J. R. R.; SAMPAIO, E. E. M.; MONTEIRO, E. E. C. Mechanical properties evaluation of PVC/plasticizers and PVC/thermoplastic polyurethane blends from extrusion processing. **Polymer Testing**, v. 21, n. 5, p. 545–550, jan. 2002.

PIZATTO, L. et al. **MORFOLOGIA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE. 10^o CBPol. Anais...2000**

PRISACARIU, C. **Polyurethane Elastomers: From Morphology to Mechanical Aspects**. New York: Springer Wien, 2011a.

PRISACARIU, C. Chemistry of polyurethane elastomers. **Polyurethane Elastomers : From Morphology to Mechanical Aspects**, p. 1–22, 2011b.

PRISACARIU, C.; AGHERGHINEI, I. Reactions in Solid State Within Polyurethanes. Kinetics and

Postcure Reaction Mechanism in Casting Polyurethane Elastomers. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, v. 37, n. 7, p. 785–806, 22 jun. 2000.

PVC.ORG. **Property modification of PVC products - PVC**. Disponível em: <<http://www.pvc.org/en/p/property-modification-of-pvc-products>>.

RAGHUNANAN, L.; YUE, J.; NARINE, S. S. Synthesis and characterization of novel diol, diacid and Di-isocyanate from oleic acid. **JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 91, n. 2, p. 349–356, 2014.

RASHMI, B. J. et al. Development of bio-based thermoplastic polyurethanes formulations using corn-derived chain extender for reactive rotational molding. **Express Polymer Letters**, v. 7, n. 10, p. 852–862, 2013.

ROBESON, L. M. The effect of antiplasticization on secondary loss transitions and permeability of polymers. **Polymer Engineering & Science**, v. 9, n. 4, p. 277–281, 1969.

RODOLFO JR., A.; MEI, L. H. I. Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC: a review. **Polímeros**, v. 17, n. 3, p. 263–275, set. 2007.

RODOLFO JR, A. **Nanocompósitos de PVC, argila organicamente modificada e óxidos metálicos: estudo do processo de preparação e propriedades de combustão e emissão de fumaça**. [s.l.] UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, 2010.

RODOLFO JR, A.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC**. 2^a ed. São Paulo: ProEditores / Braskem, 2006.

RUSU, M.; URSU, M.; RUSU, D. Poly(vinyl chloride) and Poly(ϵ -caprolactone) Blends for Medical Use. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 19, n. 2, p. 173–190, 1 mar. 2006.

SÁNCHEZ-JIMÉNEZ, P. E. et al. Kinetic model for thermal dehydrochlorination of poly(vinyl chloride). **Polymer**, v. 51, n. 17, p. 3998–4007, 2010.

SAUVANT, V.; HALARY, J. L. Novel formulations of high-performance epoxy-amine networks based on the use of nanoscale phase-separated antiplasticizers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 82, n. 3, p. 759–774, 2001.

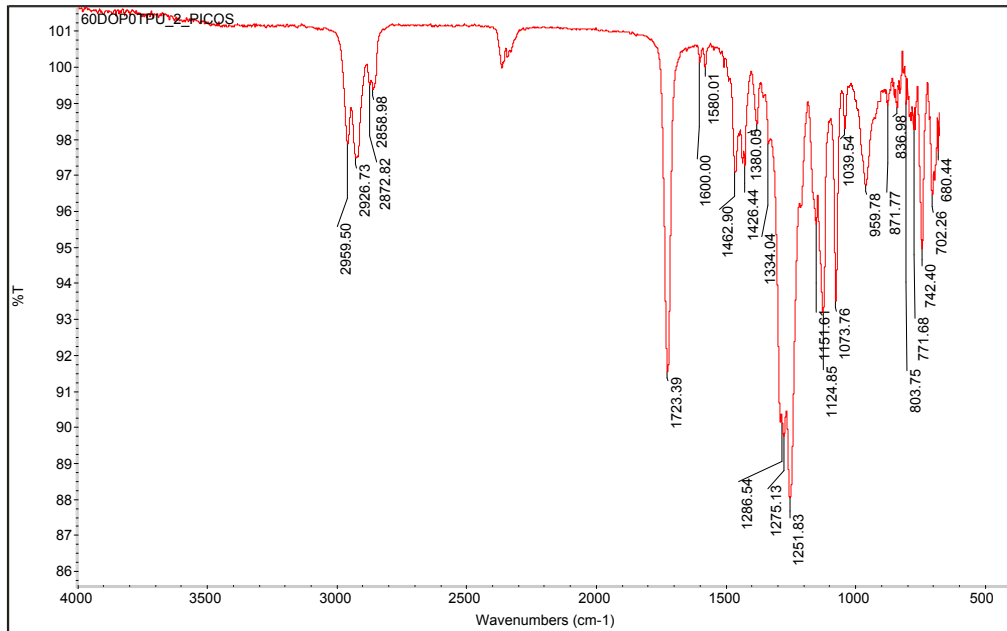
SONNENSCHNEIN, M. F. et al. Comparison of adipate and succinate polyesters in thermoplastic polyurethanes. **Polymer**, v. 51, n. 16, p. 3685–3692, 2010.

SONNENSCHNEIN, M. F. et al. Design, polymerization, and properties of high performance thermoplastic polyurethane elastomers from seed-oil derived soft segments. **Polymer**, v. 54, n. 4, p. 1350–1360, fev. 2013.

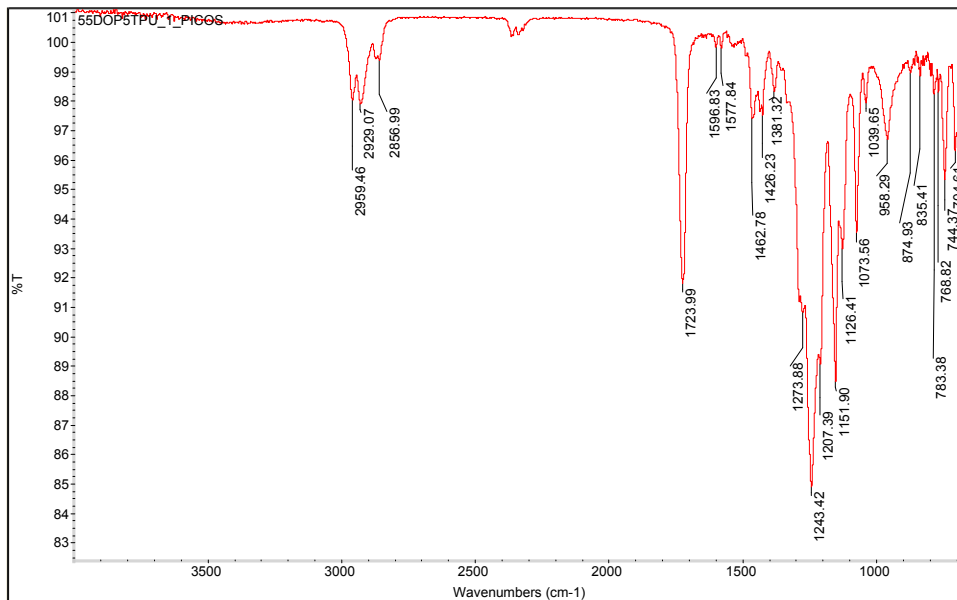
- SPINARDI JUNIOR, W. **SÍNTESE DE DISPERSÕES AQUOSAS DE POLIURETANO COMO PROPOSTA DE SUBSTITUIÇÃO AO LÁTEX NATURAL**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2001.
- STARNES, W. H. **Structural and mechanistic aspects of the thermal degradation of poly(vinyl chloride)**. [s.l.: s.n.]. v. 27
- STEVENS, M. P. **Polymer Chemistry: An introduction**. 2. ed. New York: Oxford University Press, 1999.
- STRONG, A. B. **COPOLYMERS, ALLOYS, AND BLENDS — THEY ARE EVERYWHERE YOU LOOK**. Disponível em: <<http://strong.groups.et.byu.net/pages/articles/articles/copolymer.pdf>>.
- STRUIK, L. C. E. The mechanical behaviour and physical ageing of semicrystalline polymers: 2. **Polymer**, v. 28, n. 9, p. 1534–1542, ago. 1987a.
- STRUIK, L. C. E. The mechanical and physical ageing of semicrystalline polymers: 1. **Polymer**, v. 28, n. 9, p. 1521–1533, ago. 1987b.
- SUMMERS, J. W. A review of vinyl technology. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 3, n. 2, p. 130–139, 1997.
- SUMMERS, J. W.; RABINOVITCH, E. B. The effects of polyvinyl chloride hierarchical structure on processing and properties. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 13, n. 1, p. 54–59, mar. 1991.
- SYKES, P. A. **Structure-Property Relationships of Chain-Extended Thermoplastic Polyurethane Elastomers**. [s.l.] Loughborough University, 1999.
- SZYCHER, M. **Szycher's Handbook of Polyurethanes, Second Edition**. [s.l.] CRC Press, 2012.
- TITOW, W. V. **PVC Technology**. 4. ed. London: Elsevier Applied Science Publishers Ltda, 1984.
- TONELLA, J. E. P. **Efeito de antiplastificação em Poli(cloreto de vinila) (PVC) através da adição de DOP e DOS**. [s.l.] UFSCar, 2001.
- UTRACKI, L. A. **Polymer Blends Handbook**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2003.
- VAN BOGART, J. W. C.; BLUEMKE, D. A.; COOPER, S. L. Annealing-induced morphological changes in segmented elastomers. **Polymer**, v. 22, n. 10, p. 1428–1438, 1981.
- VAN KREVELEN, D. W. **Properties of polymers: their correlation with chemical structure, their numerical estimation and prediction from additive group contributions**. 3. ed. Amsterdam: Elsevier, 1990.
- VILICS, T. et al. A new approach to PVC-plasticizer interaction by using a Tg concentration power equation. **Polymer**, v. 38, n. 8, p. 1865–1870, 1997.

- WANG, C. B.; COOPER, S. L. Morphology and Properties of Poly (vinyl Chloride) - Polyurethane Blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 26, p. 2989–3006, 1981.
- WATERS ASSOCIATES. **Calibration of GPC Systems**, [s.d.].
- WOJDYR, M. Fityk: A general-purpose peak fitting program. **Journal of Applied Crystallography**, v. 43, n. 5 PART 1, p. 1126–1128, 2010.
- WONG, C. S.; BADRI, K. H. Chemical Analyses of Palm Kernel Oil-Based Polyurethane Prepolymer. **Materials Sciences and Applications**, v. 3, n. 2, p. 78–86, 2012.
- XIAO, F. et al. Studies on the morphology of blends of poly(vinyl chloride) and segmented polyurethanes. **Polymer**, v. 28, n. 13, p. 2335–2345, dez. 1987.
- ZEDDAM, C.; BELHANECHÉ-BENSEMRA, N. Kinetic Study of the Specific Migration of an Organotin Heat Stabilizer from Rigid Poly(vinyl chloride) into Food Simulants by FTIR Spectroscopy. **International Journal of Polymeric Materials**, v. 59, n. 5, p. 318–329, 18 mar. 2010.
- ZHU, H. M. et al. TG-FTIR analysis of PVC thermal degradation and HCl removal. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 82, n. 1, p. 1–9, 2008.

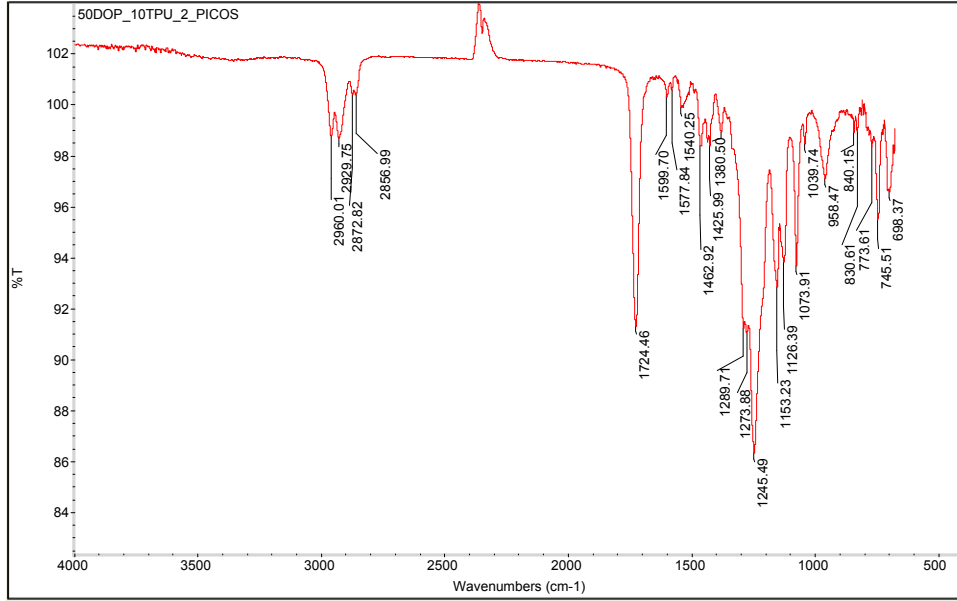
Apêndice



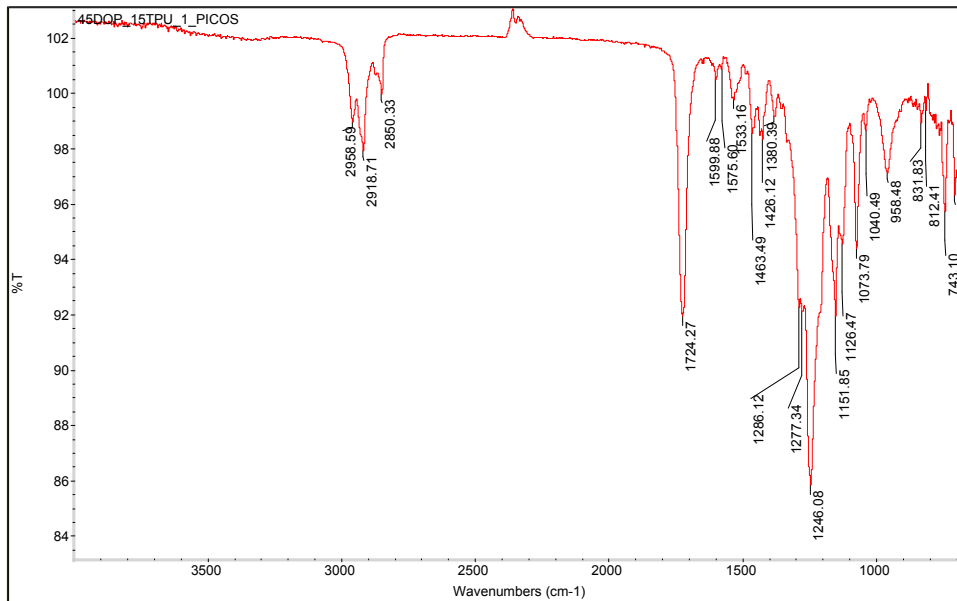
Apêndice A: Análise de FT-IR da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 60:0 pcr



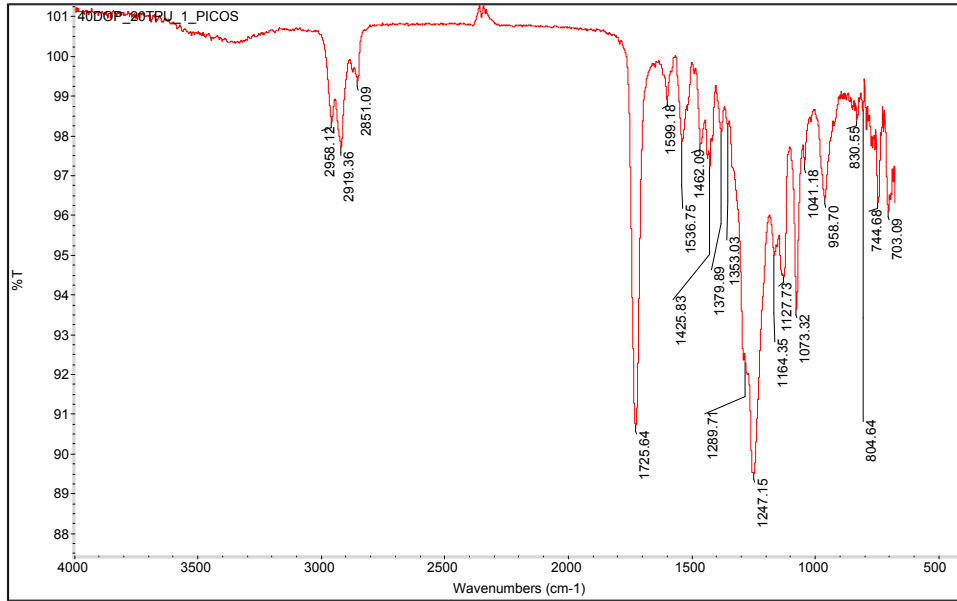
Apêndice B: Análise de FT-IR da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 55:5 pcr



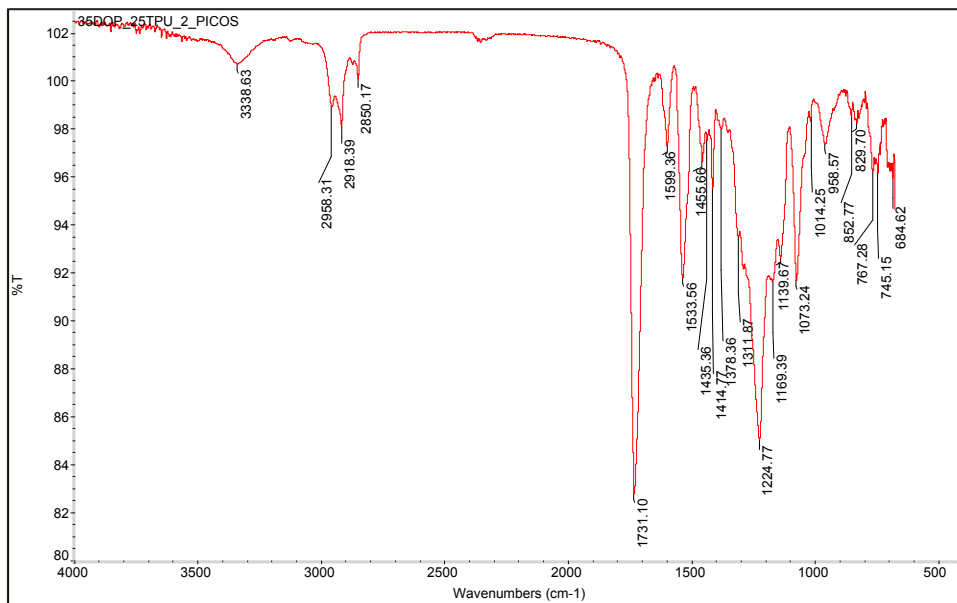
Apêndice C: Análise de FT-IR da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 50:10 pcr



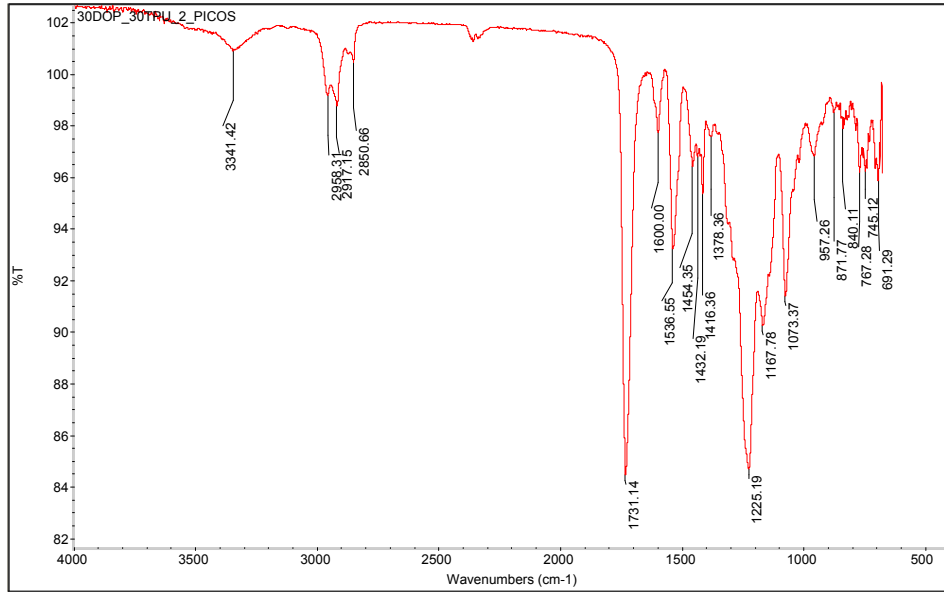
Apêndice D: Análise de FT-IR da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 45:15 pcr



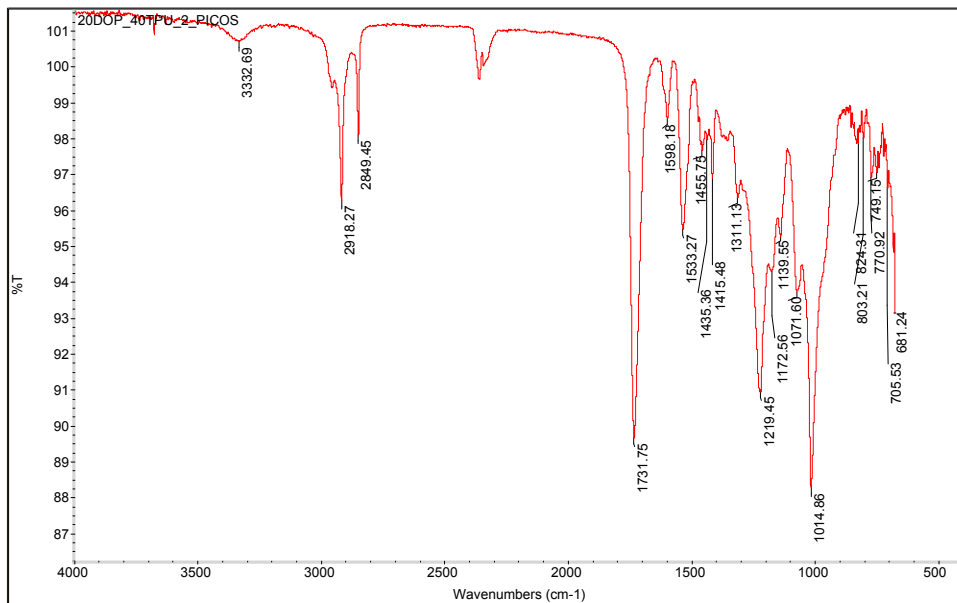
Apêndice E: Análise de FT-IR da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 40:20 pcr



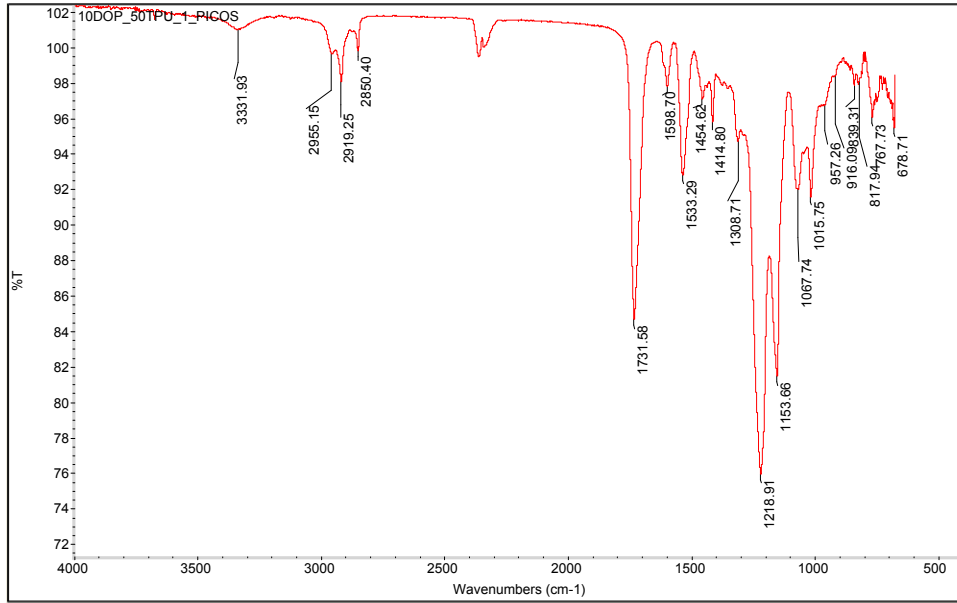
Apêndice F: Análise de FT-IR da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 35:25 pcr



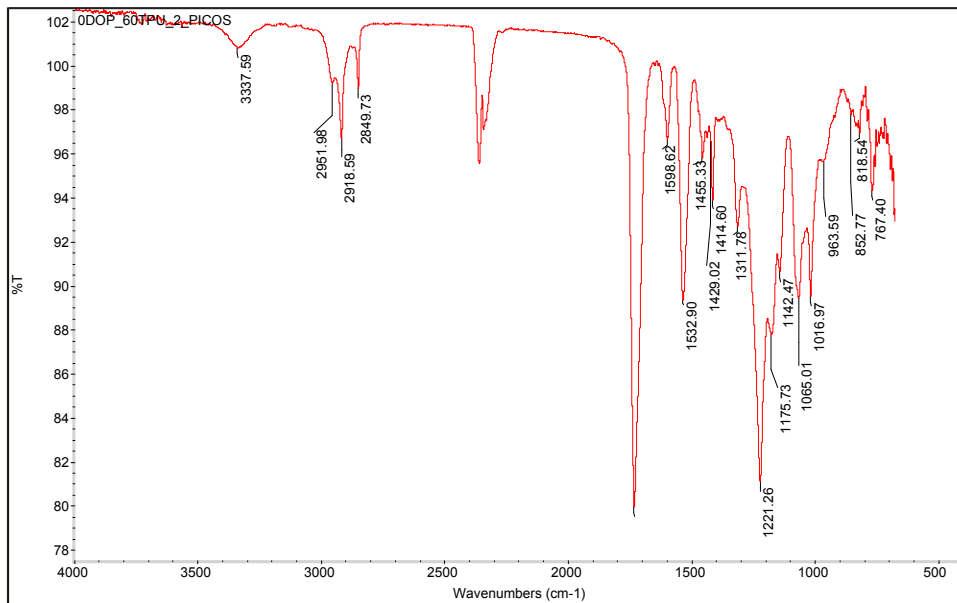
Apêndice G: Análise de FT-IR da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 30:30 pcr



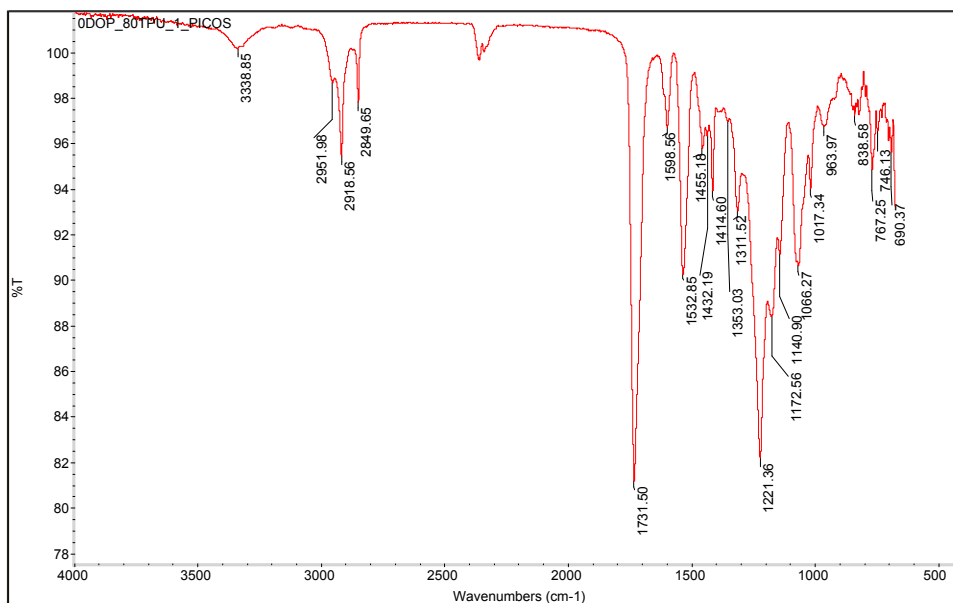
Apêndice H: Análise de FT-IR da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 20:40 pcr



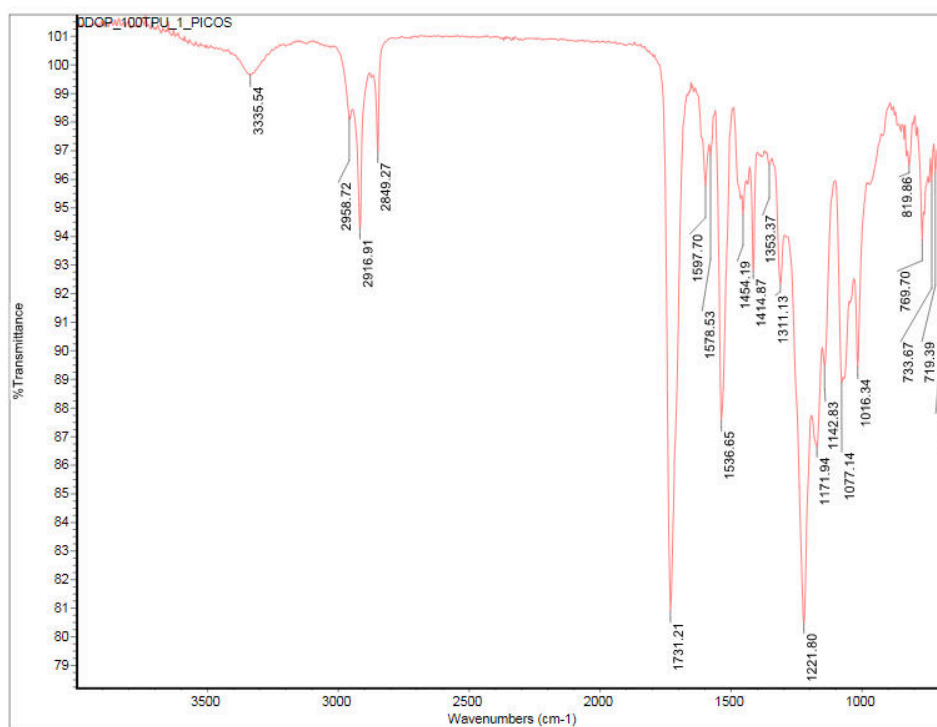
Apêndice I: Análise de FT-IR da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 10:50 pcr



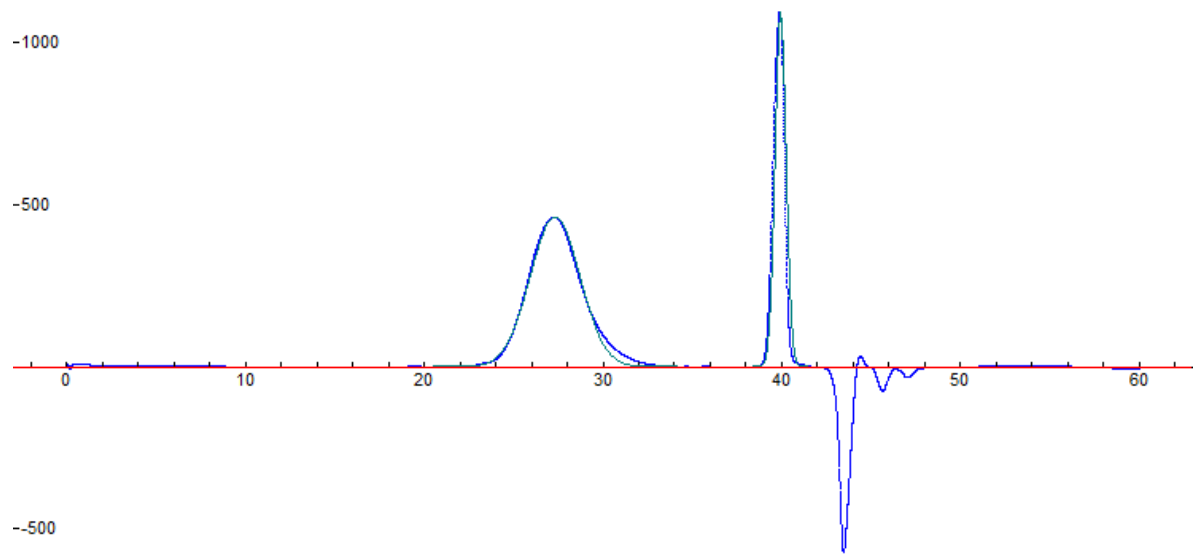
Apêndice J: Análise de FT-IR da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 0:60 pcr



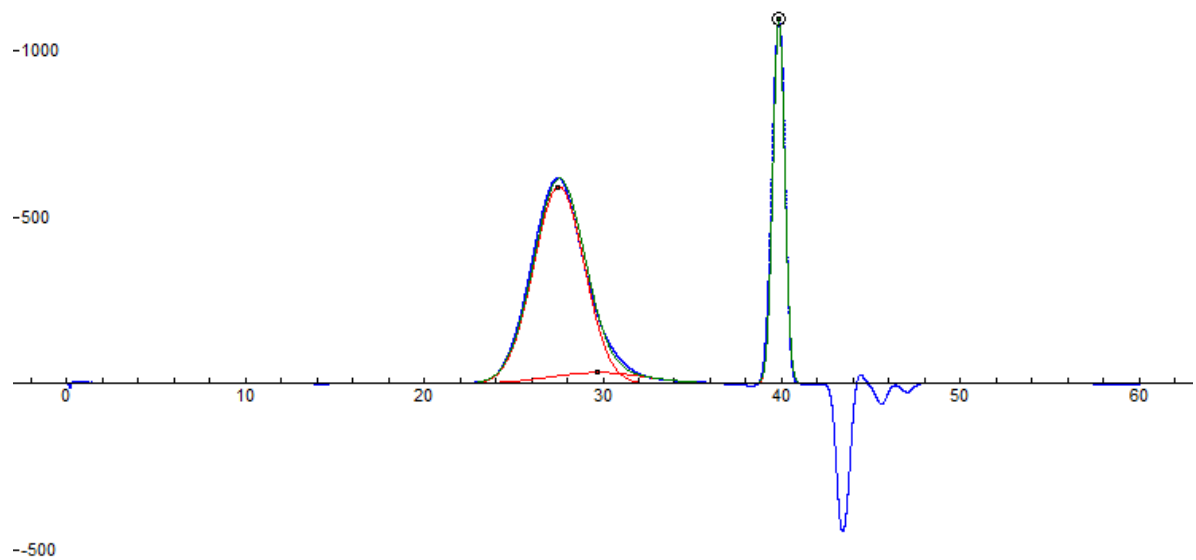
Apêndice K: Análise de FT-IR da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 0:80 pcr



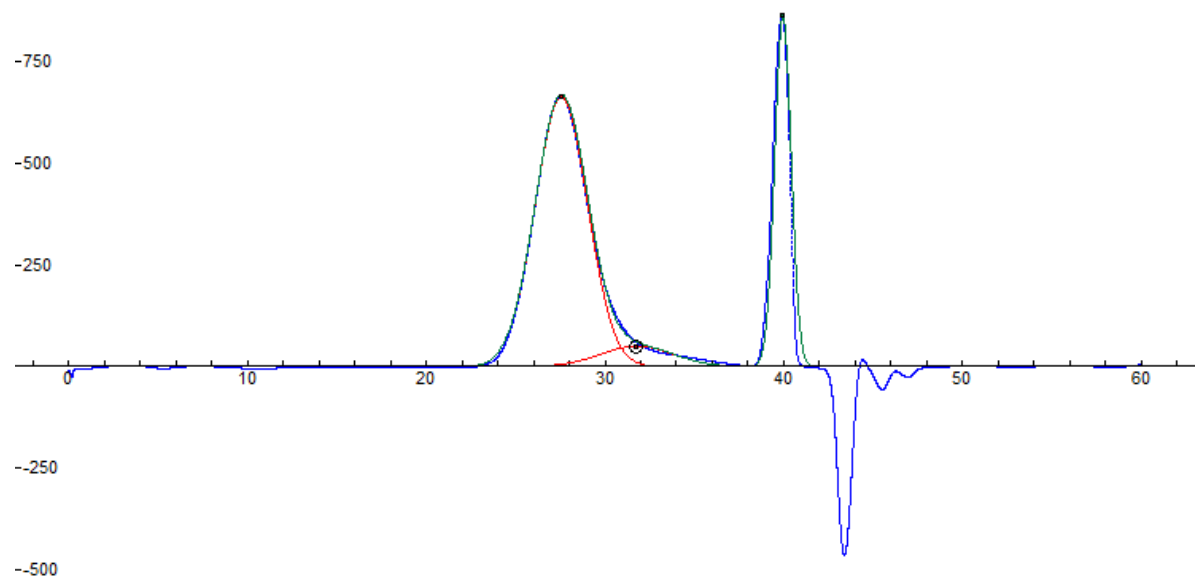
Apêndice L: Análise de FT-IR da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 0:100 pcr



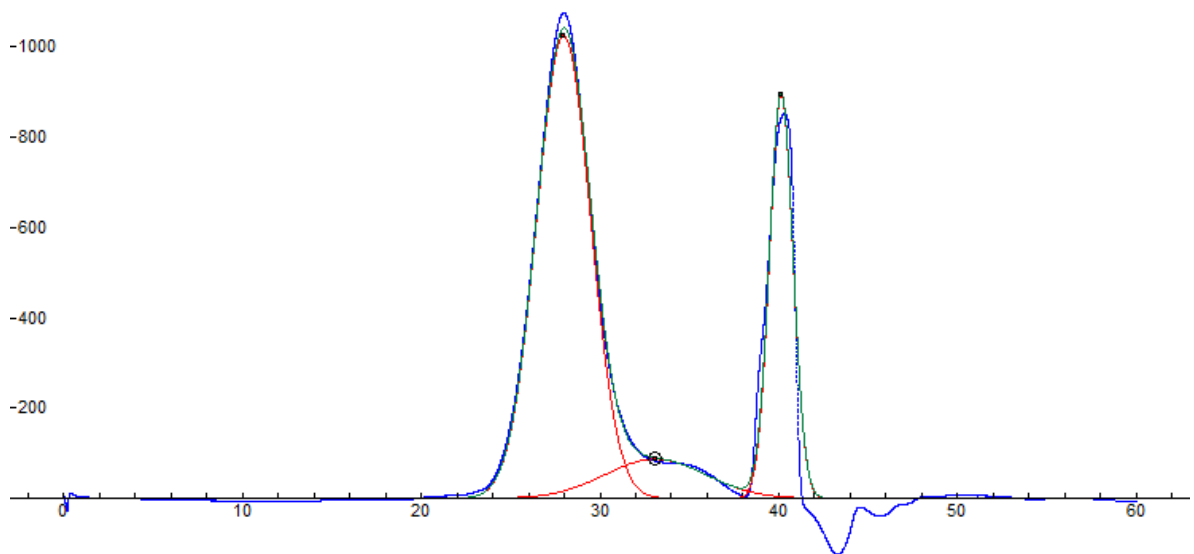
Apêndice M: Deconvolução da curva de GPC via software Fityk da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 60:0 pcr.



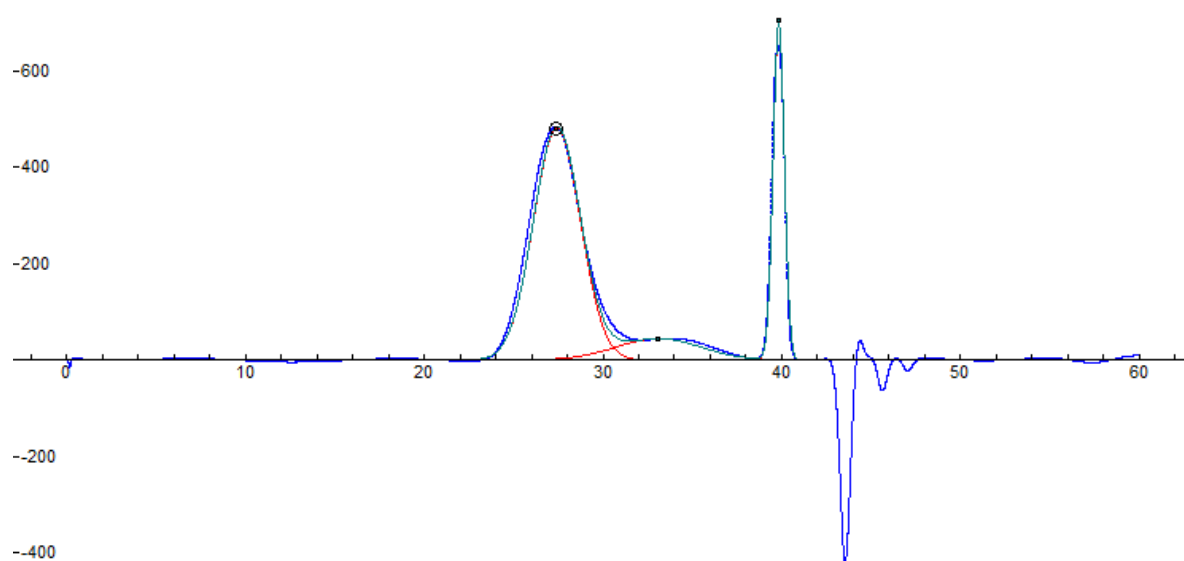
Apêndice N: Deconvolução da curva de GPC via software Fityk da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 55:5 pcr.



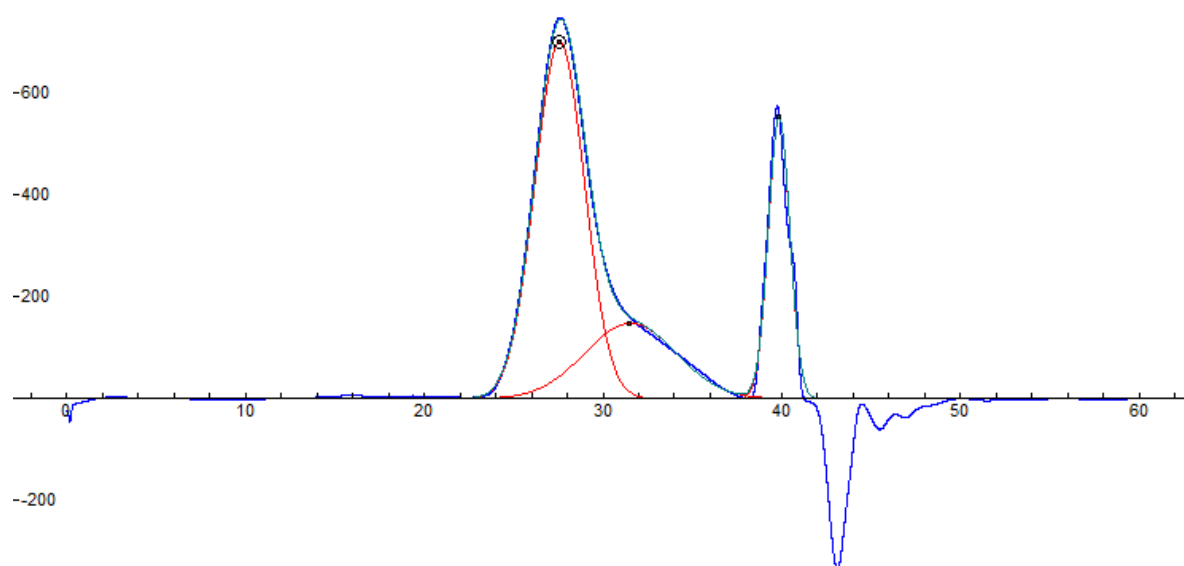
Apêndice O: Deconvolução da curva de GPC via software Fityk da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 50:10 pcr.



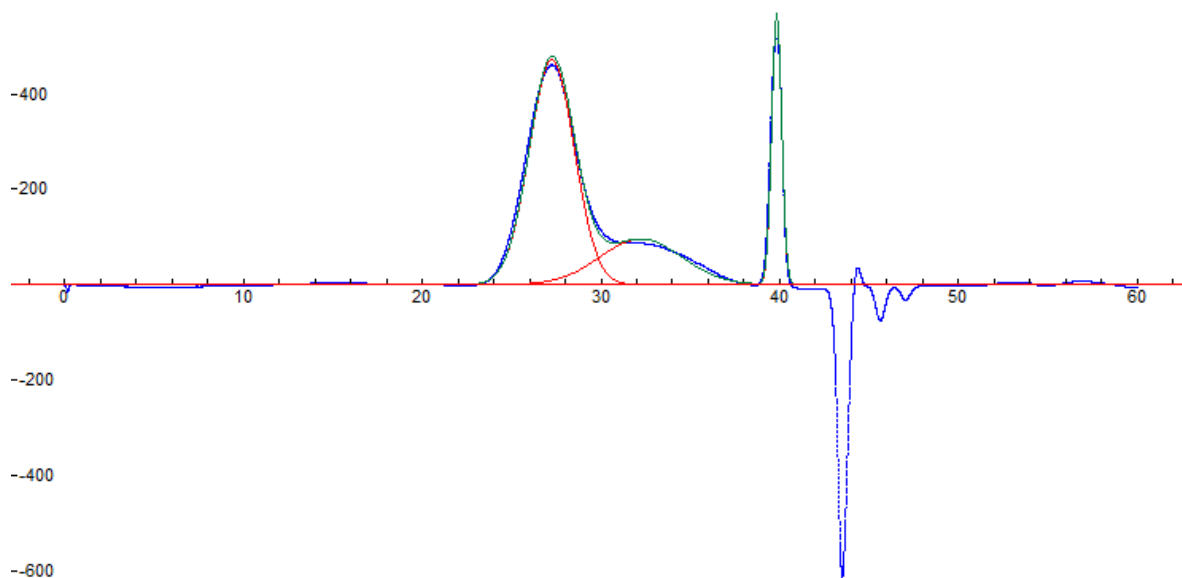
Apêndice P: Deconvolução da curva de GPC via software Fityk da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 45:15 pcr .



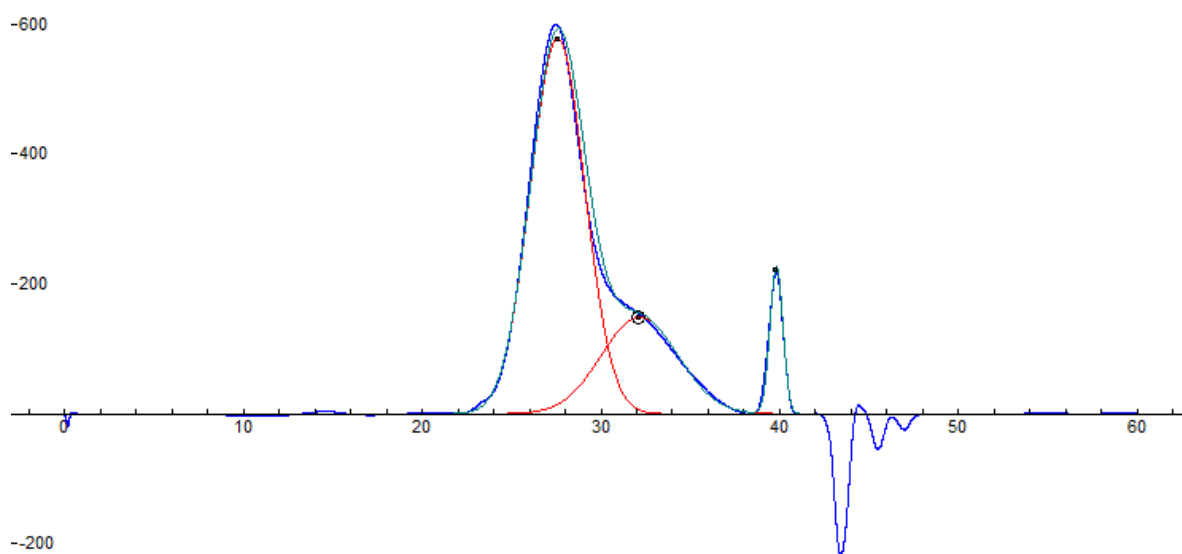
Apêndice Q: Deconvolução da curva de GPC via software Fityk da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 40:20 pcr.



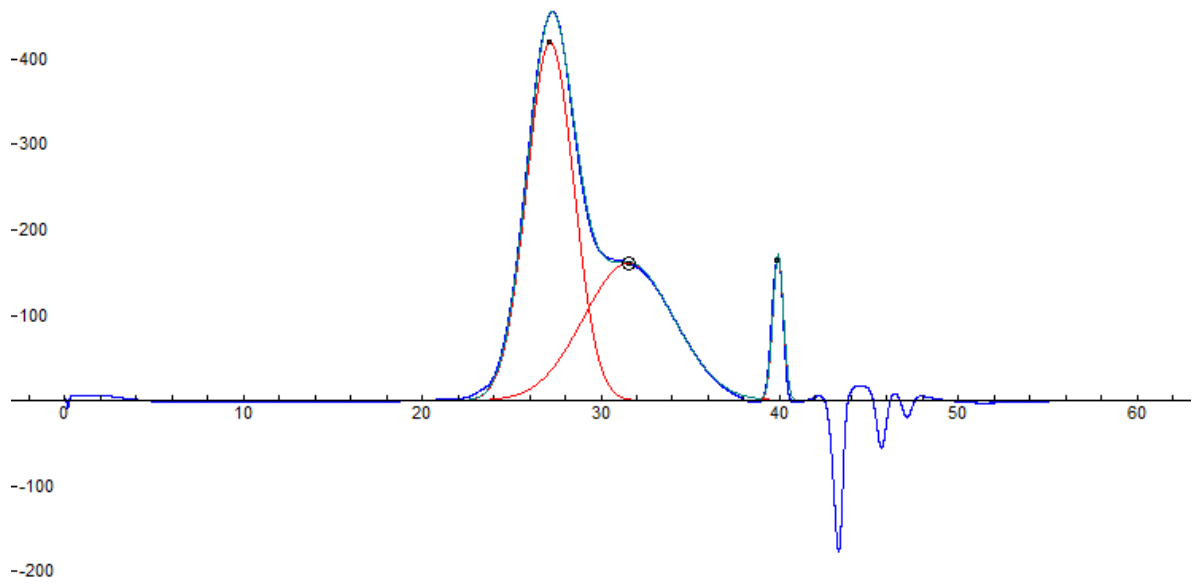
Apêndice R: Deconvolução da curva de GPC via software Fityk da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 35:25 pcr.



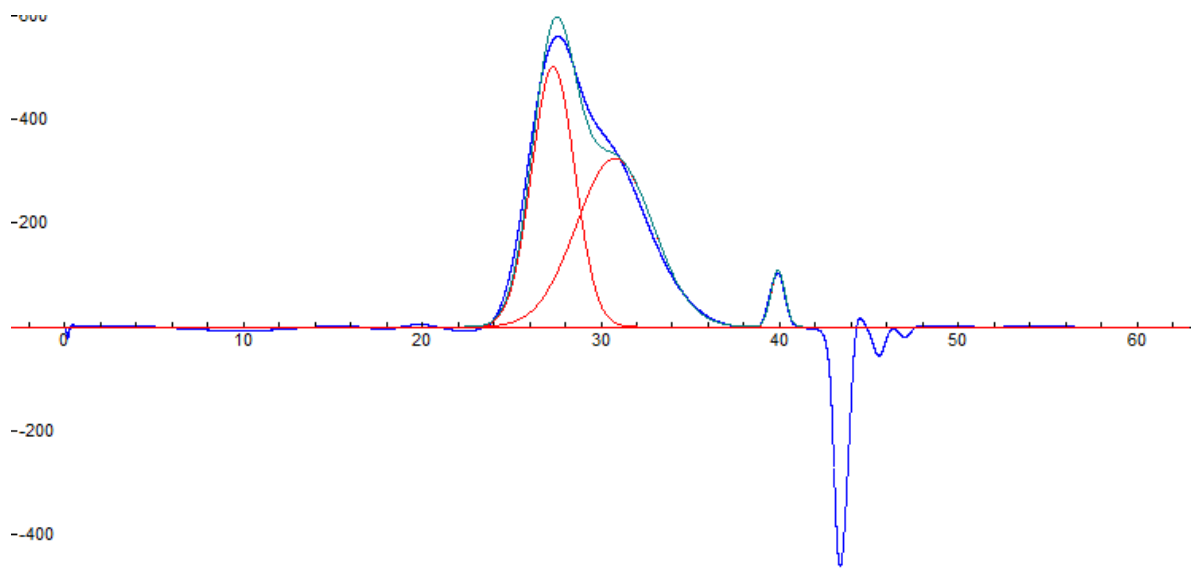
Apêndice S: Deconvolução da curva de GPC via software Fityk da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 30:30 pcr.



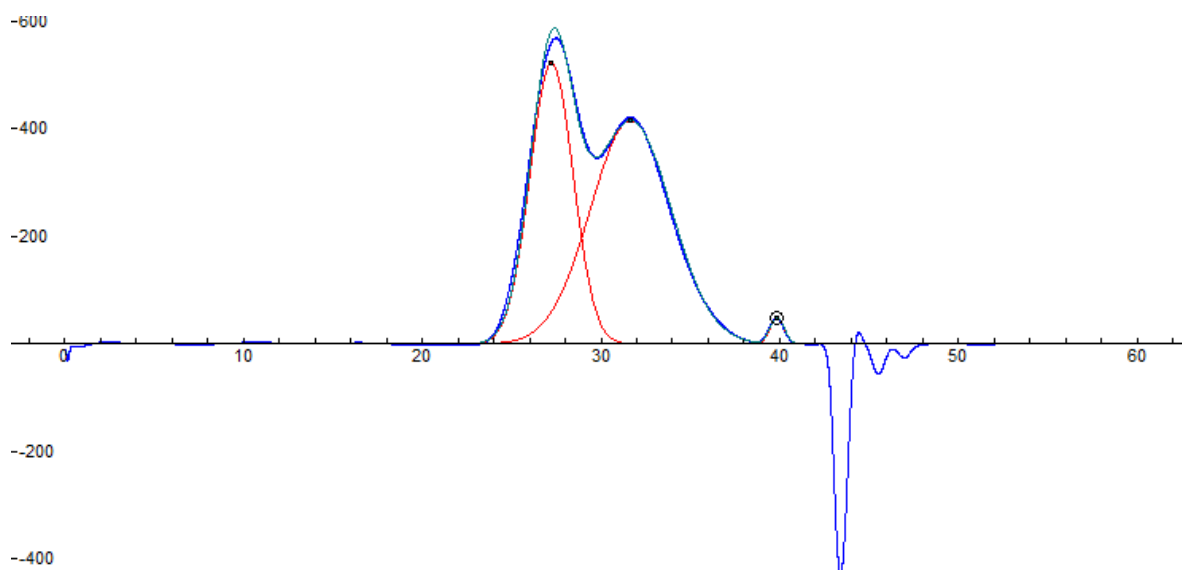
Apêndice T: Deconvolução da curva de GPC via software Fityk da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 20:40 pcr.



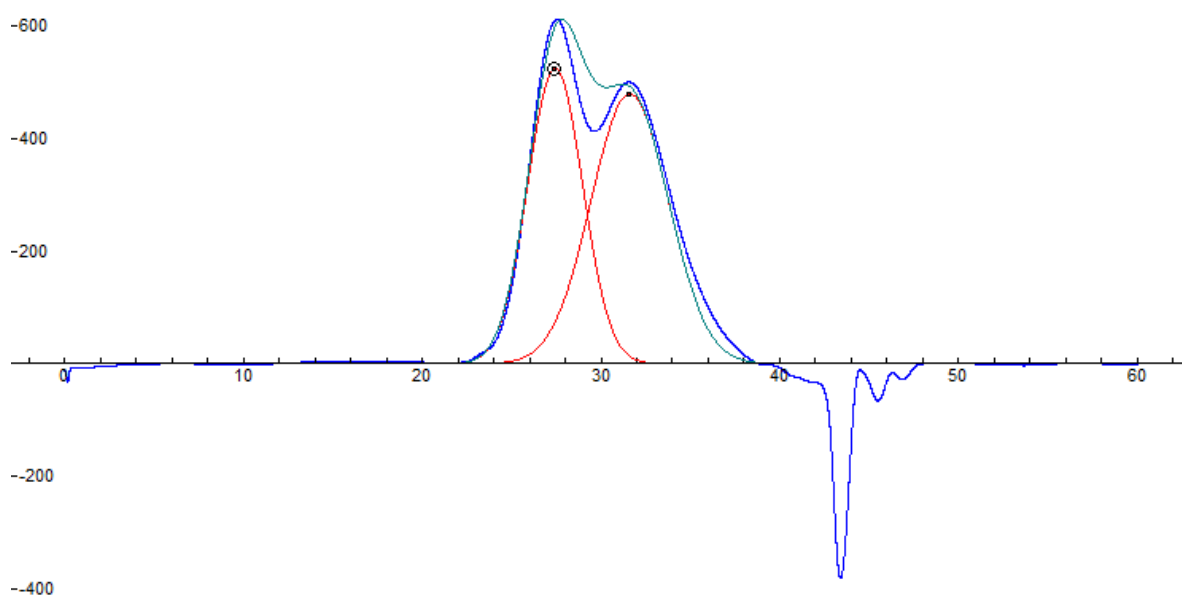
Apêndice U: Deconvolução da curva de GPC via software Fityk da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 10:50 pcr.



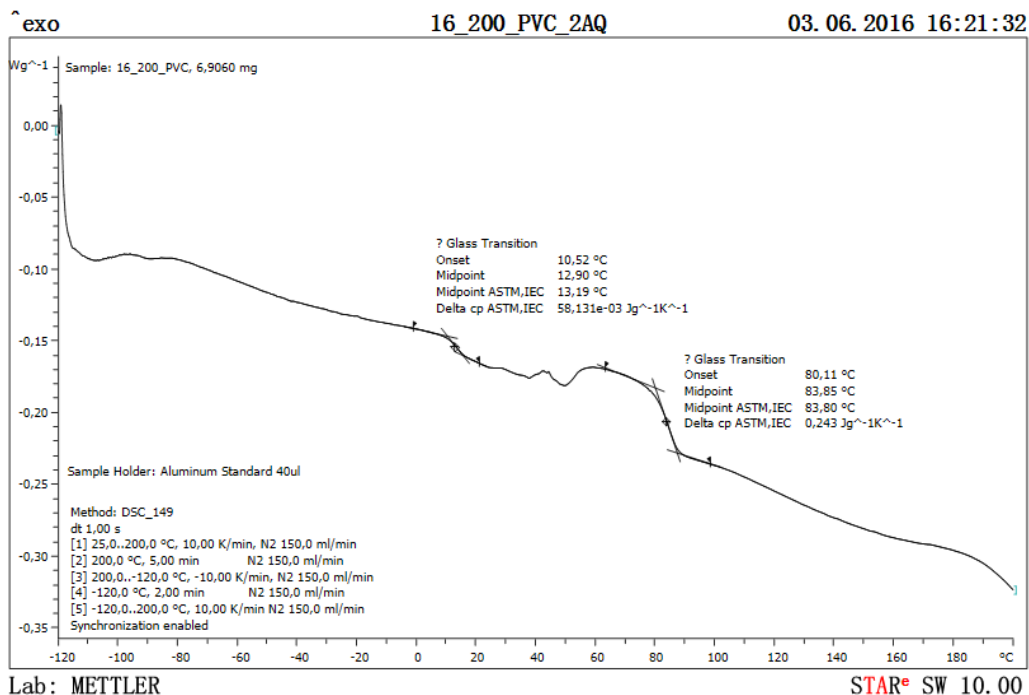
Apêndice V: Deconvolução da curva de GPC via software Fityk da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 0:60 pcr.



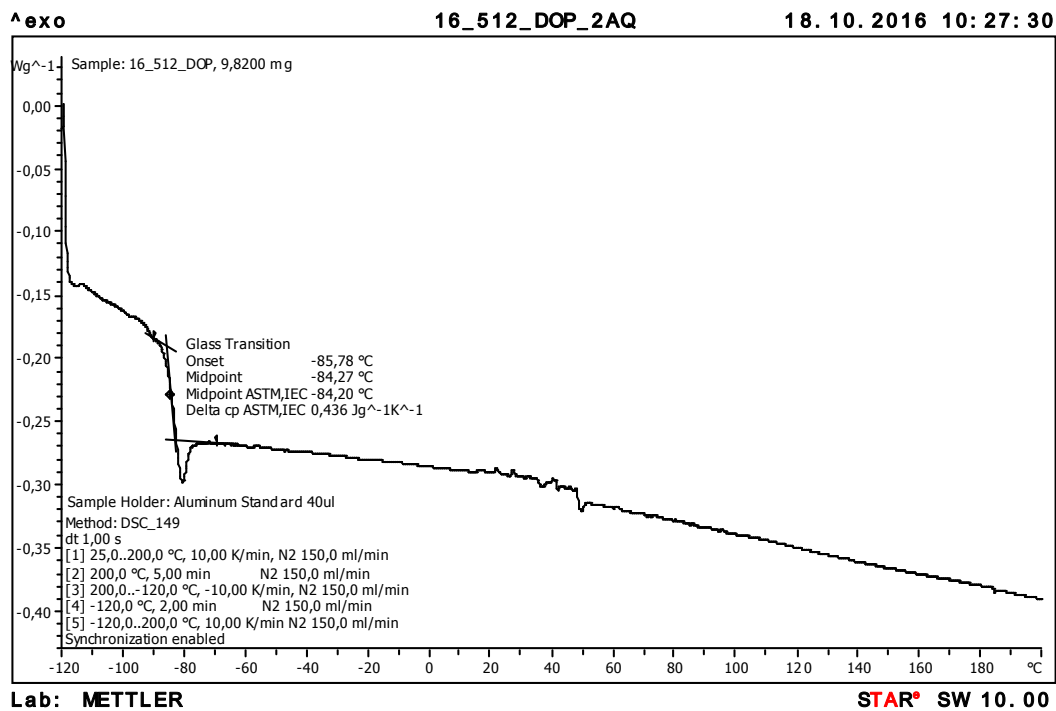
Apêndice W: Deconvolução da curva de GPC via software Fityk da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 0:80 pcr.



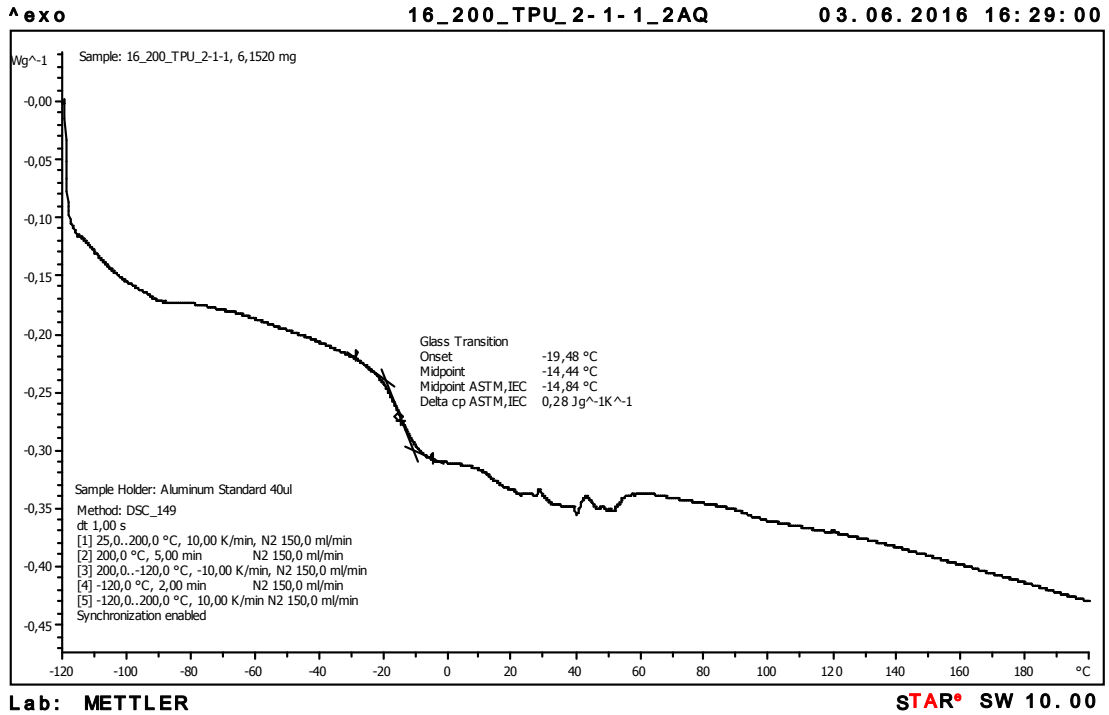
Apêndice X: Deconvolução da curva de GPC via software Fityk da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 0:100 pcr.



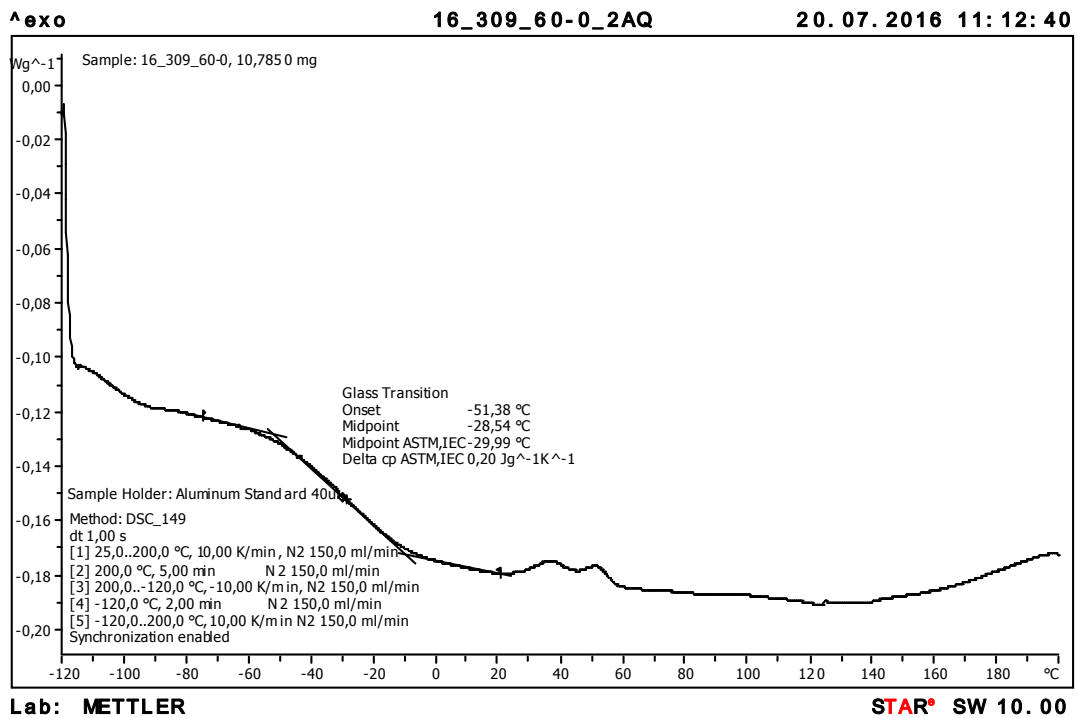
Apêndice Y: Análise de de DSC da resina de PVC Norvic SP1300, como recebida



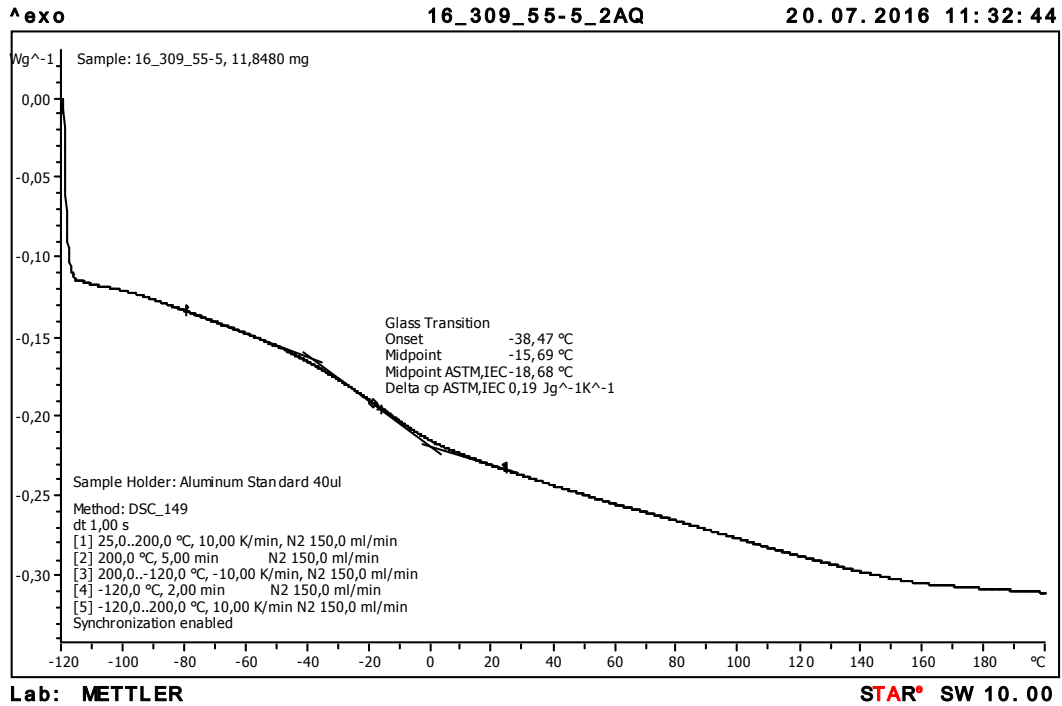
Apêndice Z: Análise de DSC do plastificante DOP, como recebido



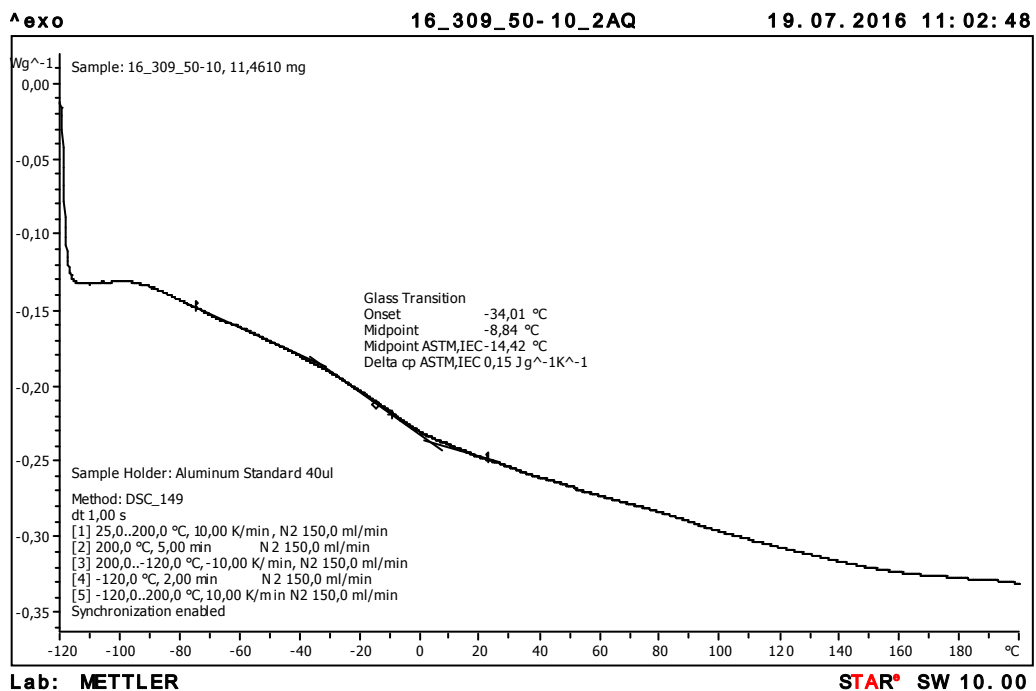
Apêndice AA: Análise de DSC da resina de TPU, em proporção molar de MDI:poliol:DOP de 2:1:1



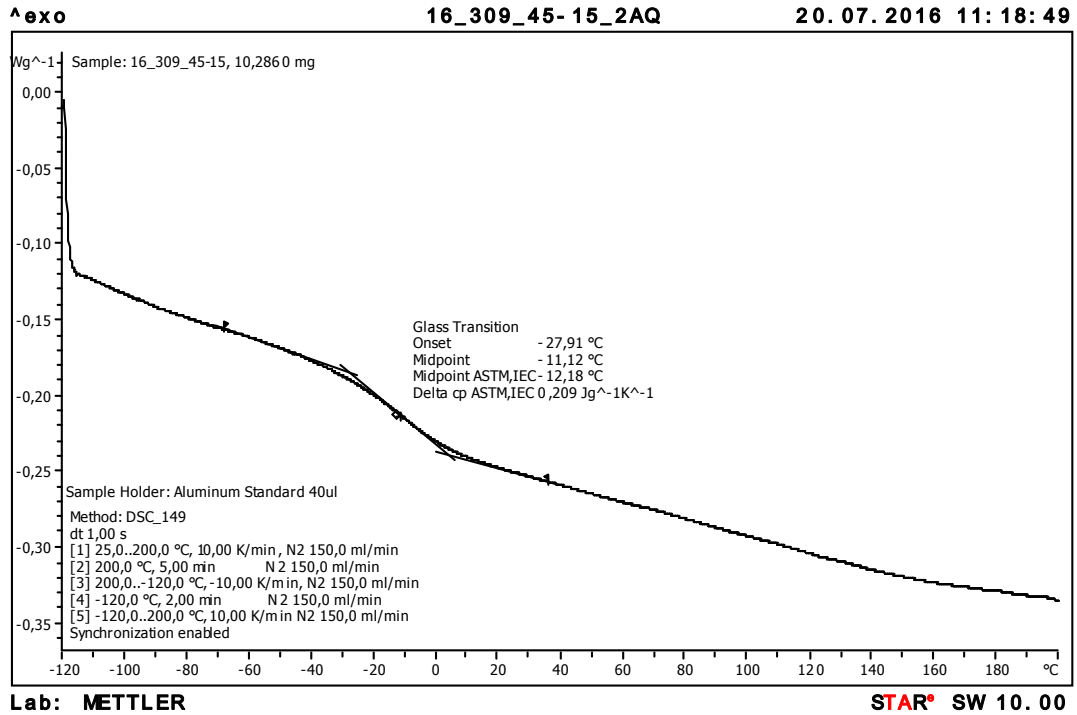
Apêndice BB: Análise de DSC da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 60:0 pcr



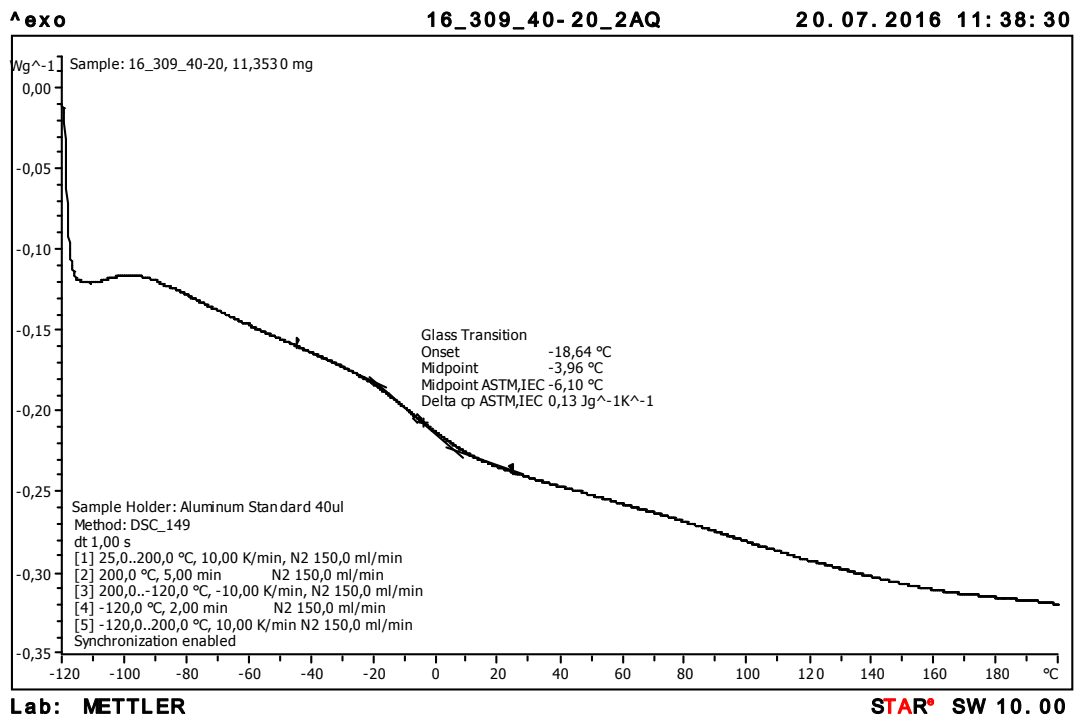
Apêndice CC : Análise de DSC da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP:
TPU 55:5 pcr



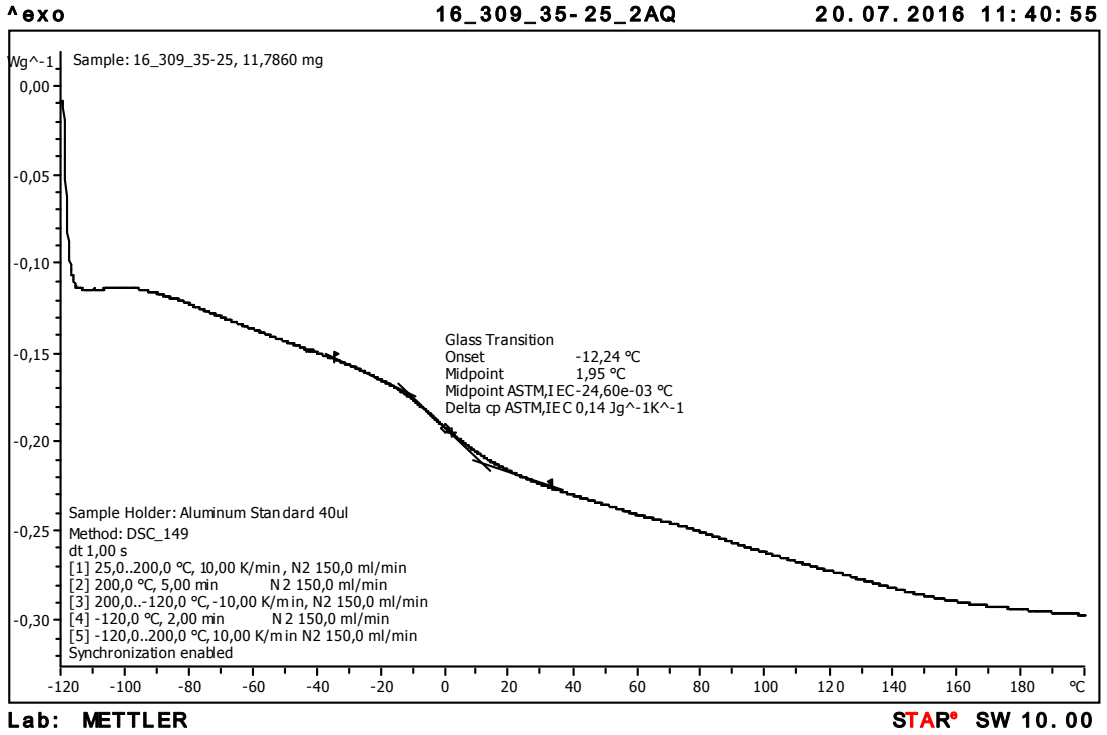
Apêndice DD: Análise de DSC da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP:
TPU 50:10 pcr



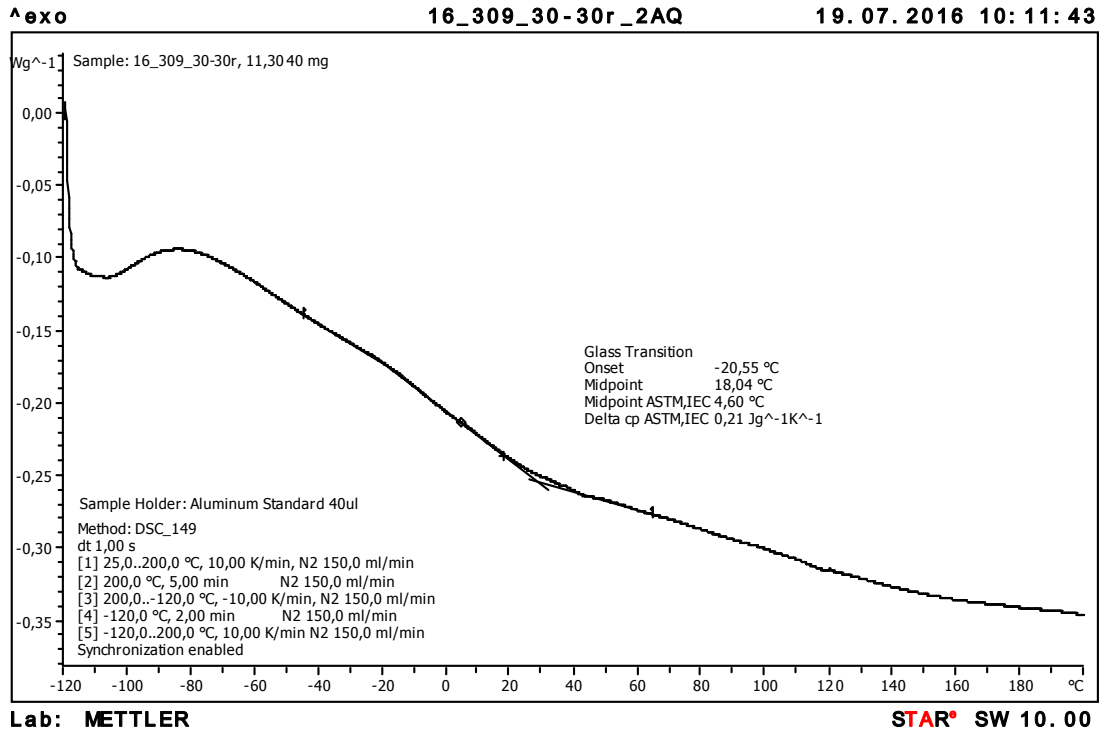
Apêndice EE: Análise de DSC da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 45:15 pcr



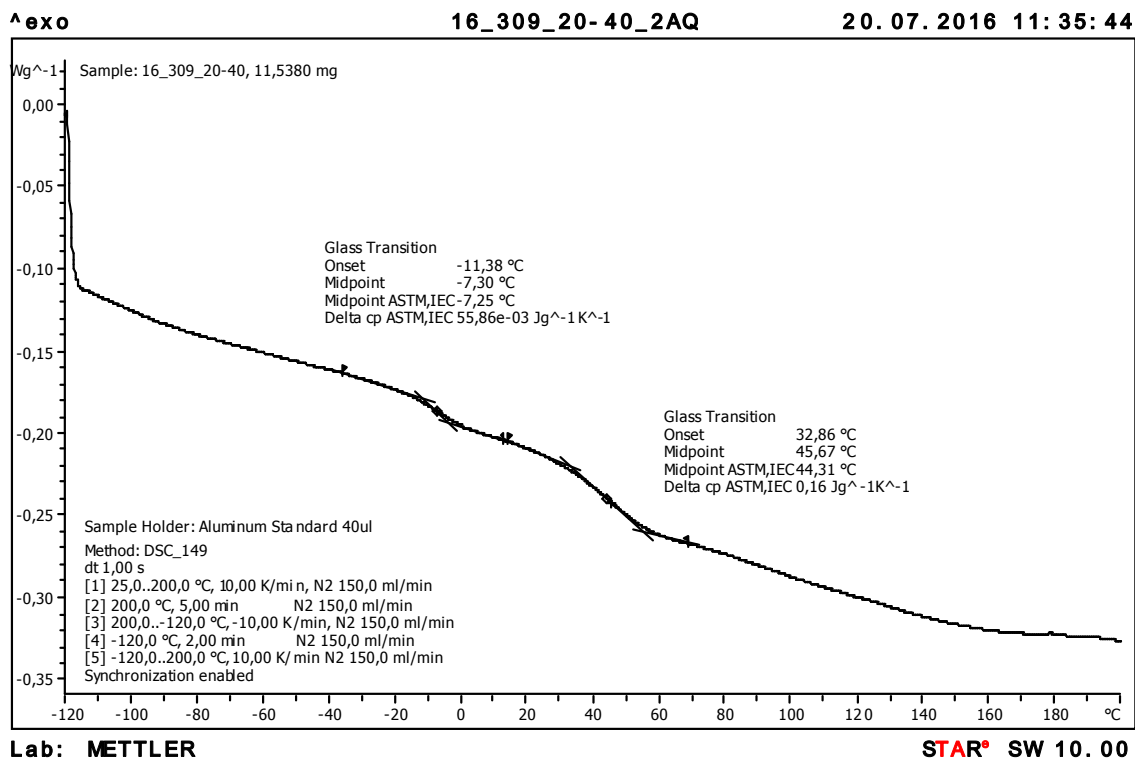
Apêndice FF: Análise de DSC da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 40:20 pcr



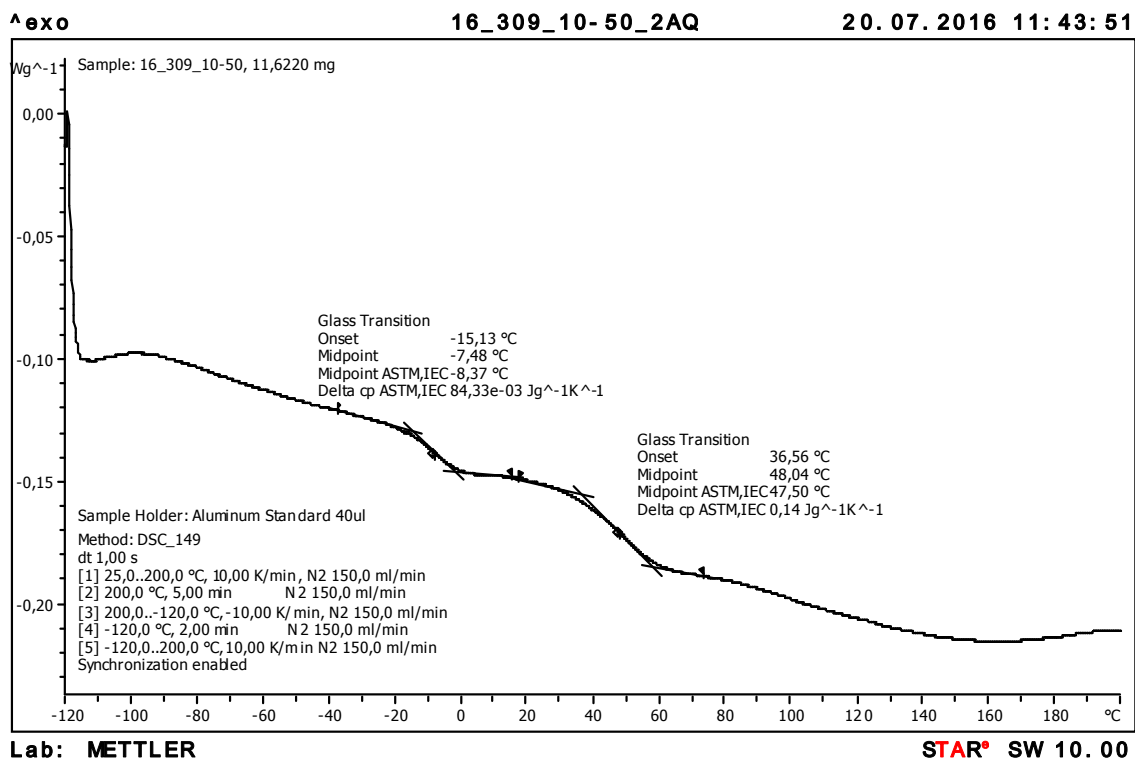
Apêndice GG: Análise de DSC da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 35:25 pcr



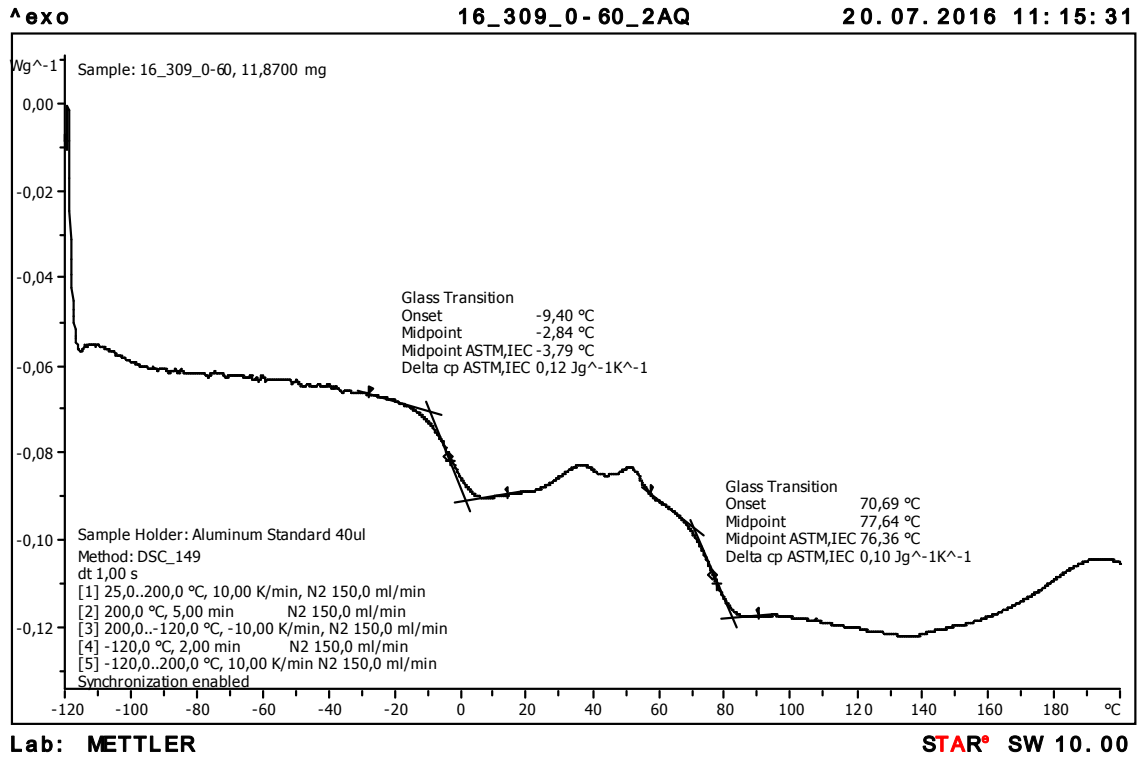
Apêndice HH: Análise de DSC da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 30:30 pcr



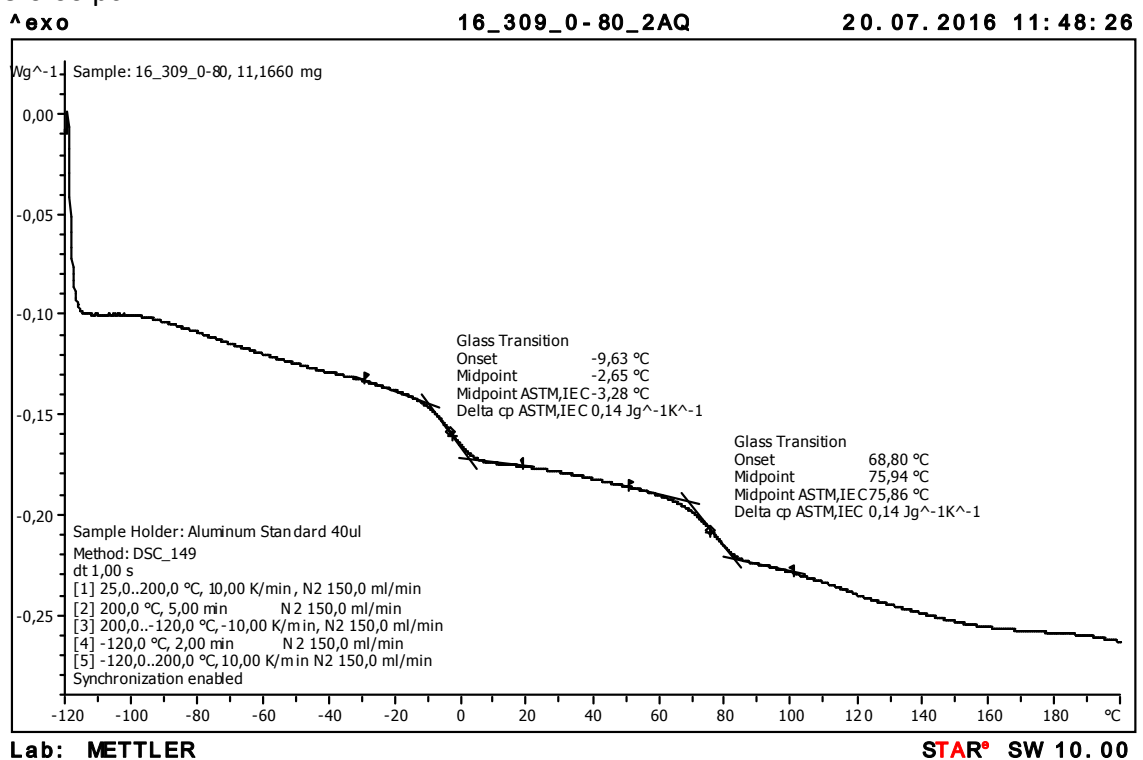
Apêndice II: Análise de DSC da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 20:40 pcr



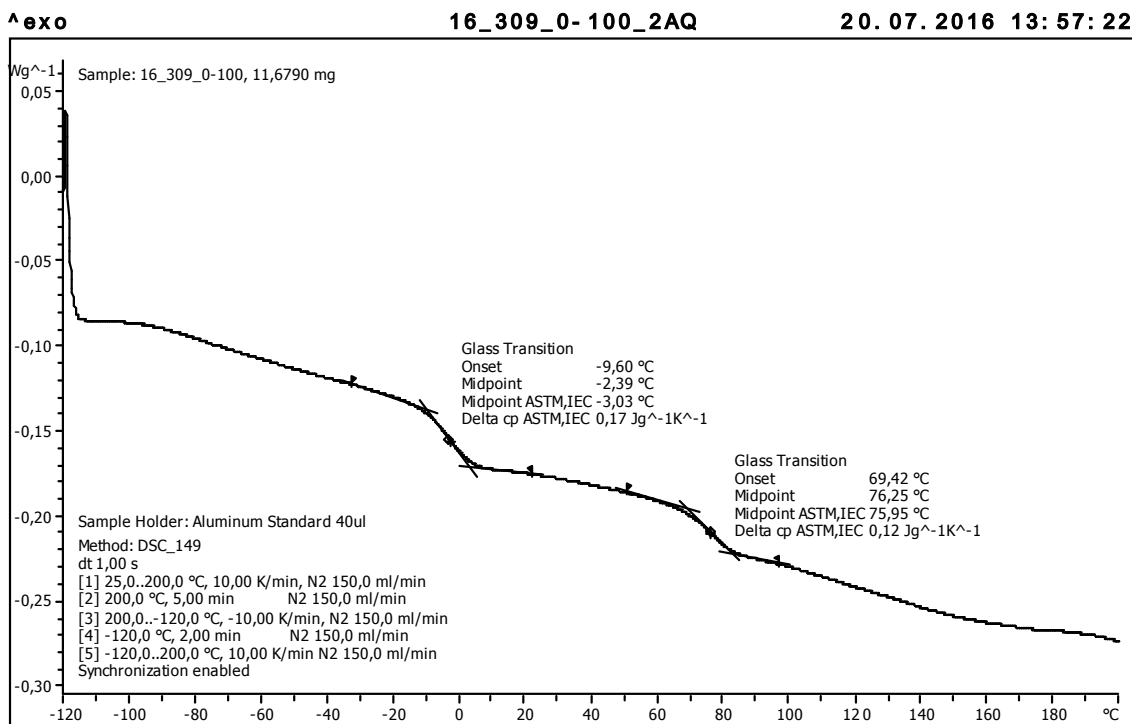
Apêndice JJ: Análise de DSC da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 10:50 pcr



Apêndice KK: Análise de DSC da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP:
TPU 0:60 pcr



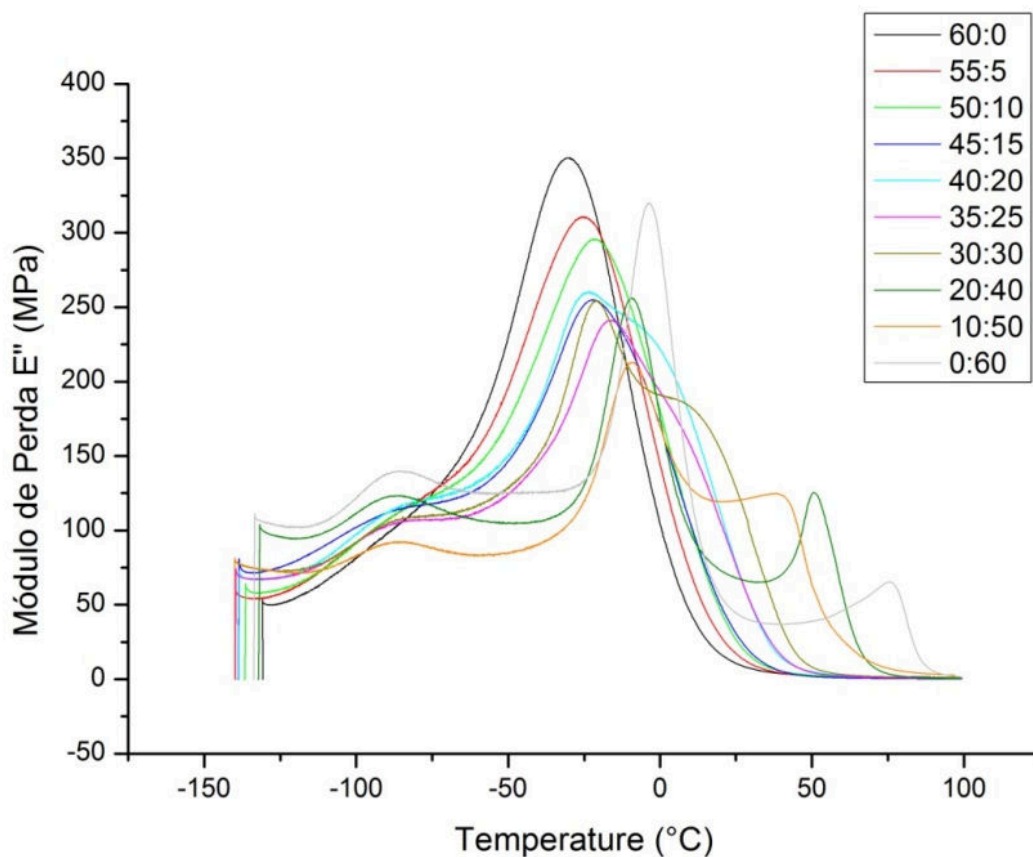
Apêndice LL: Análise de DSC da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP:
TPU 0:80 pcr



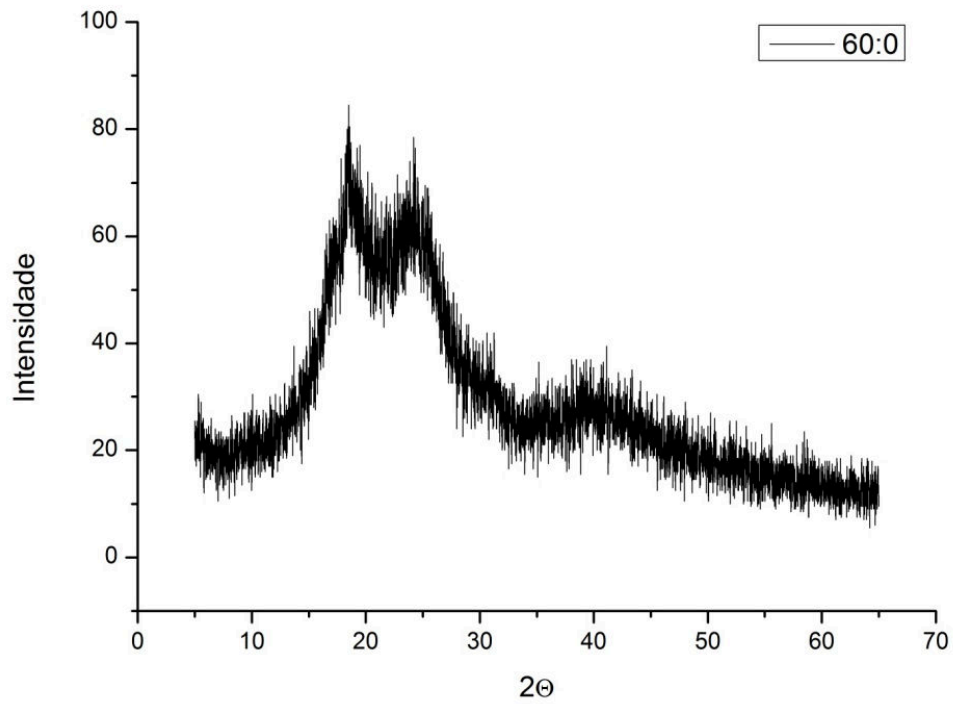
Lab: METTLER

STAR[®] SW 10.00

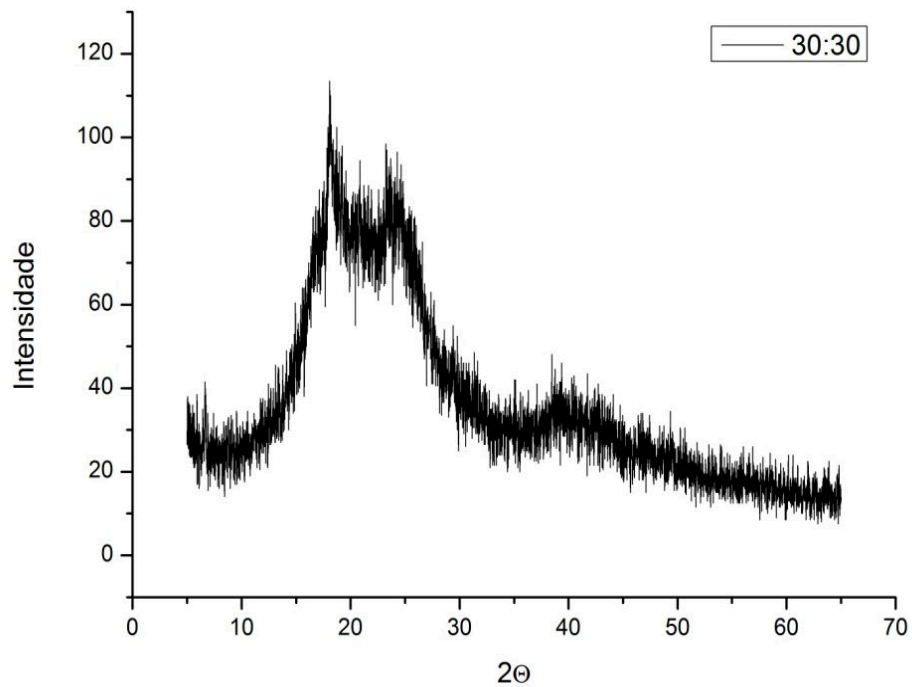
Apêndice MM: Análise de DSC da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP:
TPU 0:100 pcr



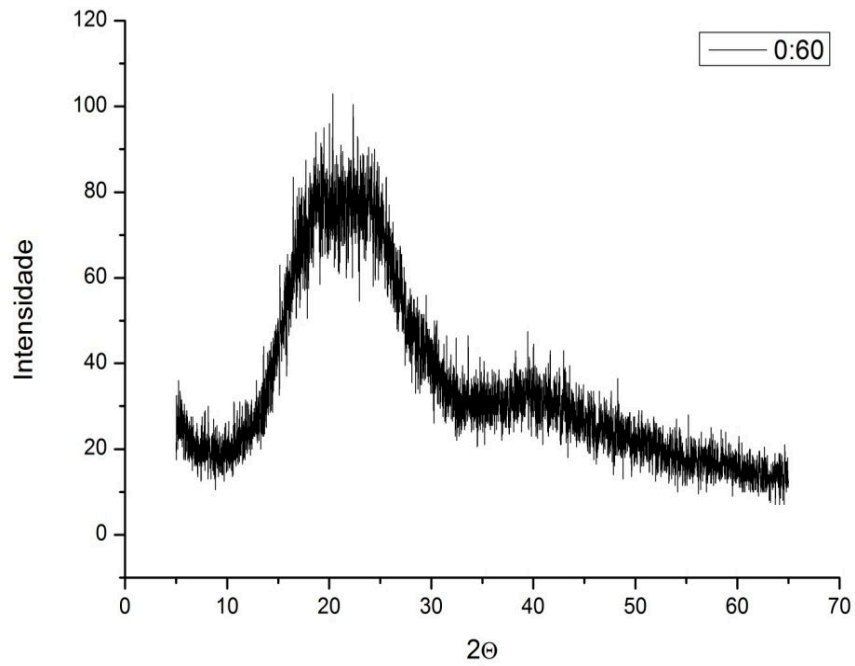
Apêndice NN: Módulo de Perda (E'') das blendas de PVC /TPU



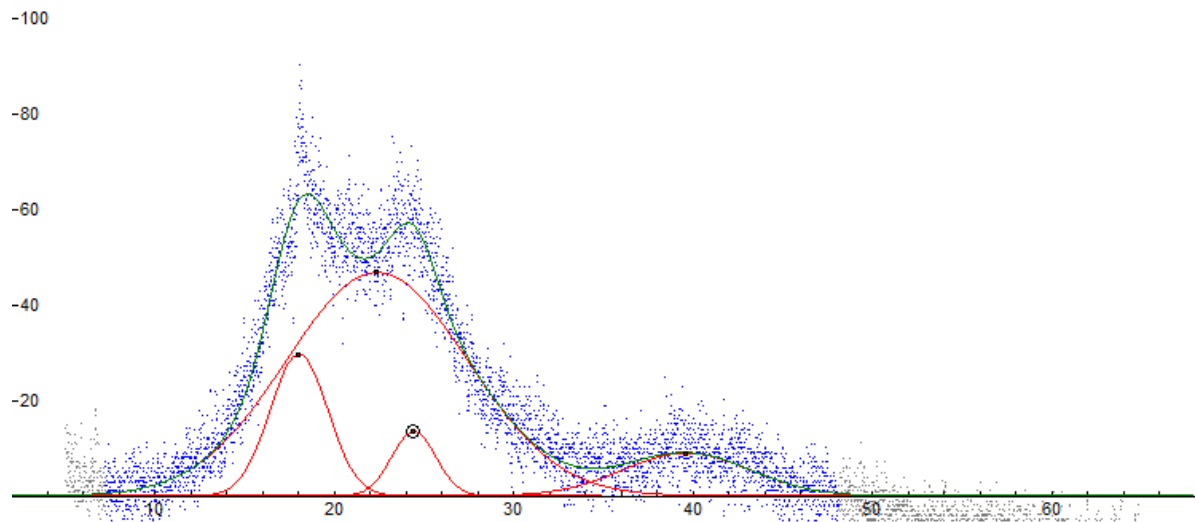
Apêndice OO: Difratoformas de Raio-X da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 0:60 pcr



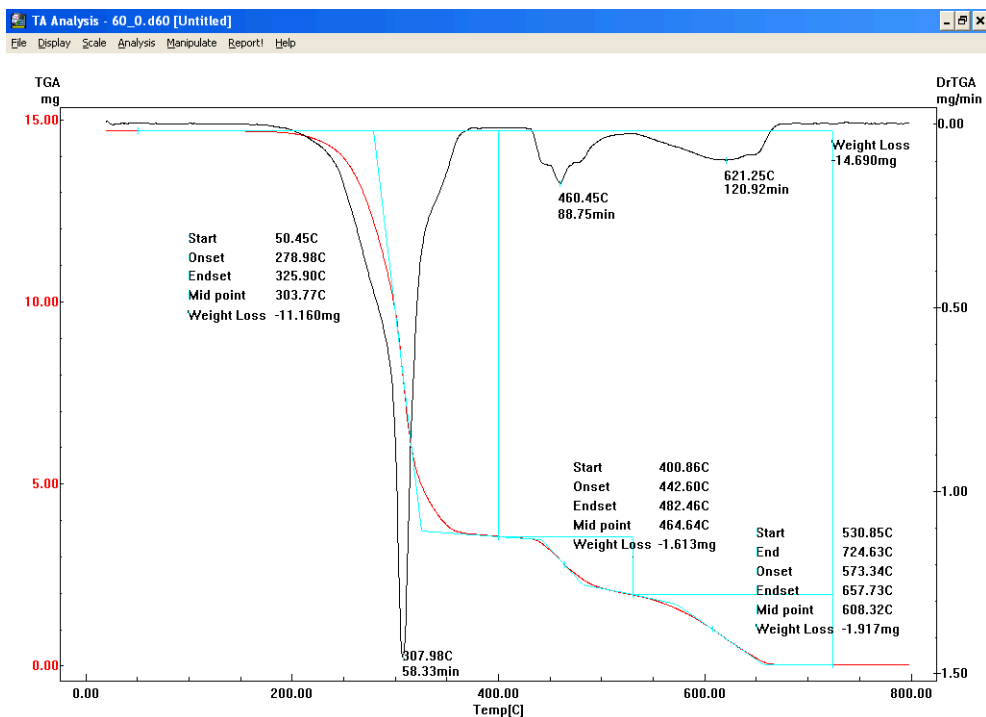
Apêndice PP: Difratoformas de Raio-X da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 30:30 pcr



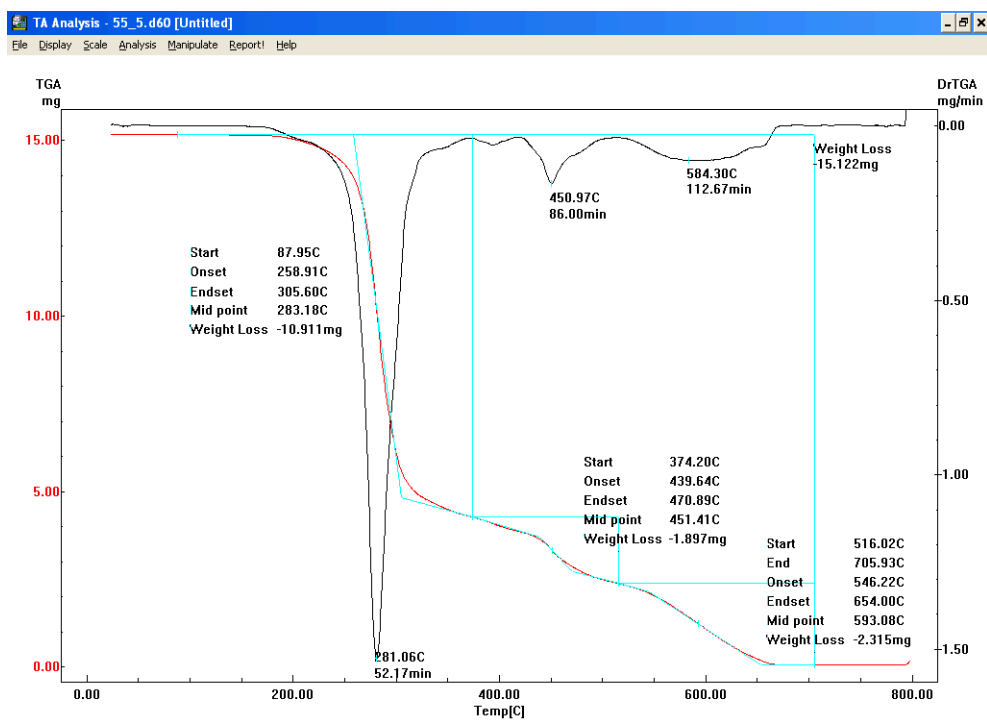
Apêndice QQ: : Difratomogramas de Raio-X da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 60:0 pcr



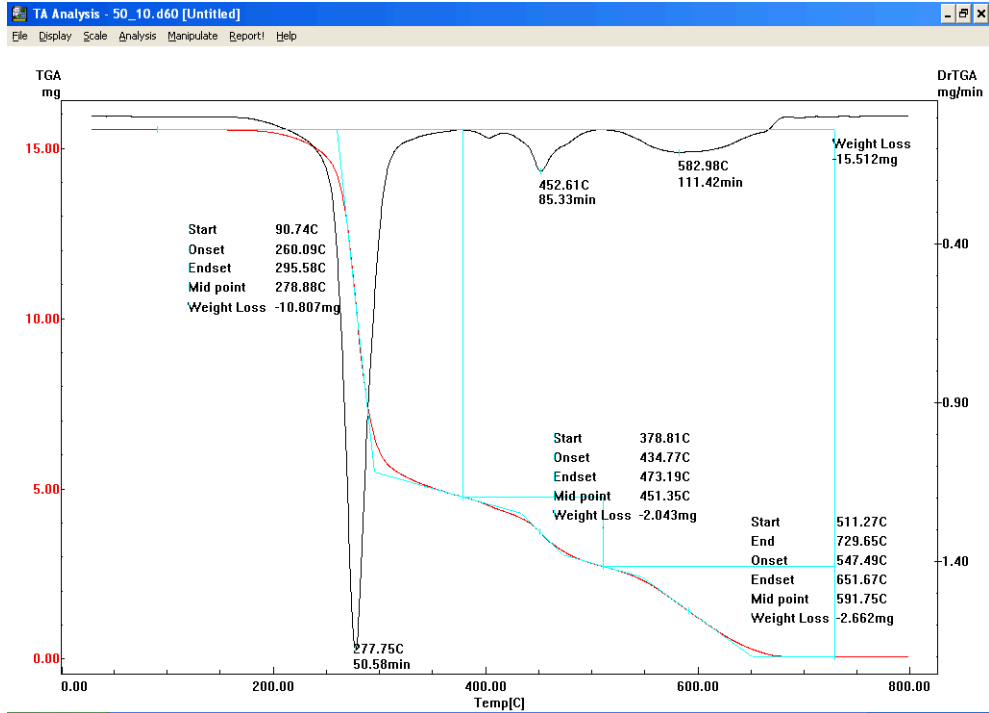
Apêndice RR: Deconvolução de difratogramas de Raio-X da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 30:30 pcr



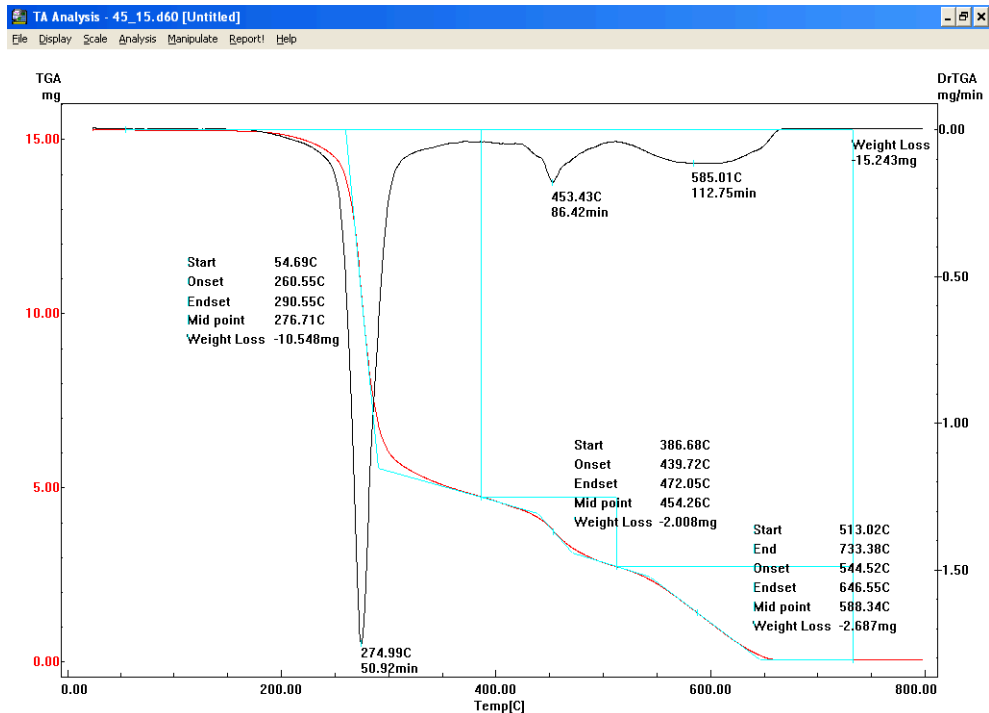
Apêndice SS: Análise de TGA da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 60:0 pcr



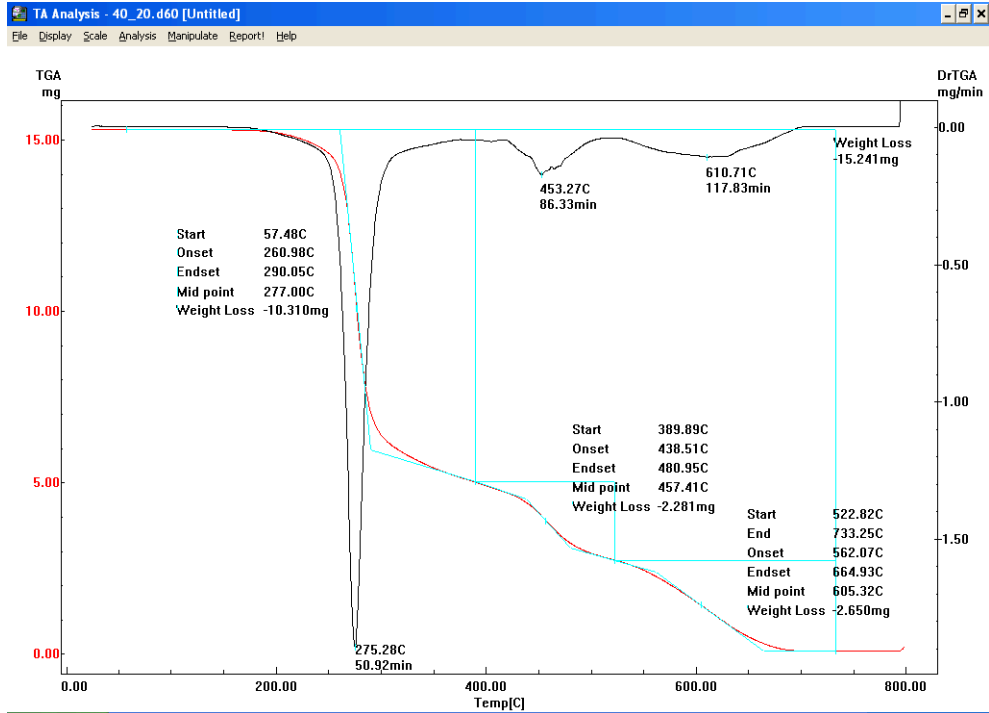
Apêndice TT: Análise de TGA da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 55:5 pcr



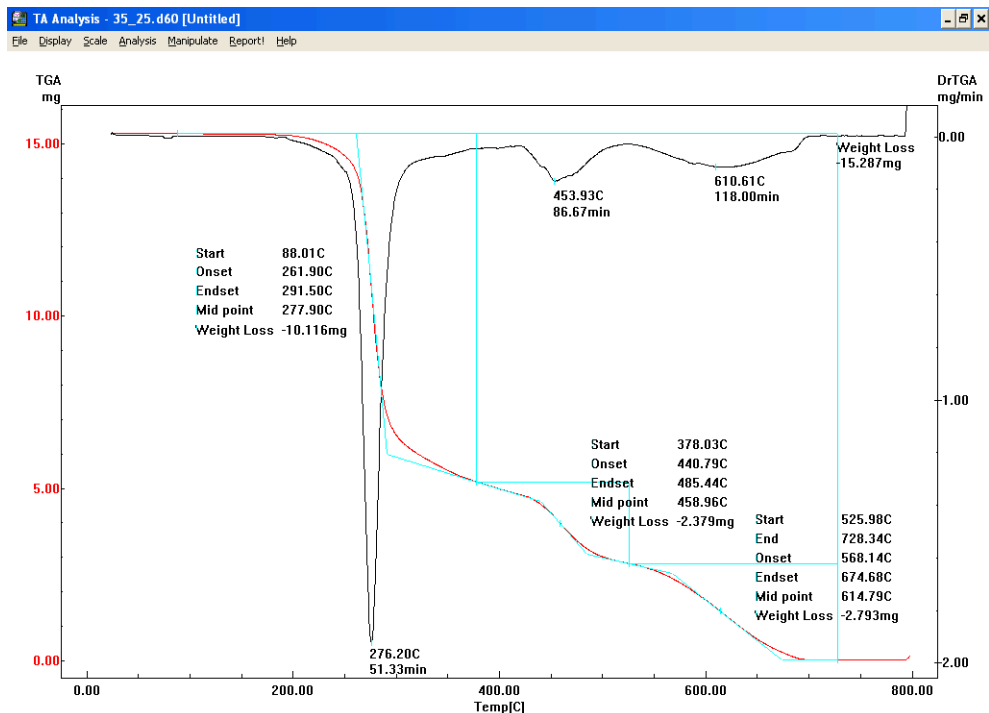
Apêndice UU: Análise de TGA da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 50:10 pcr



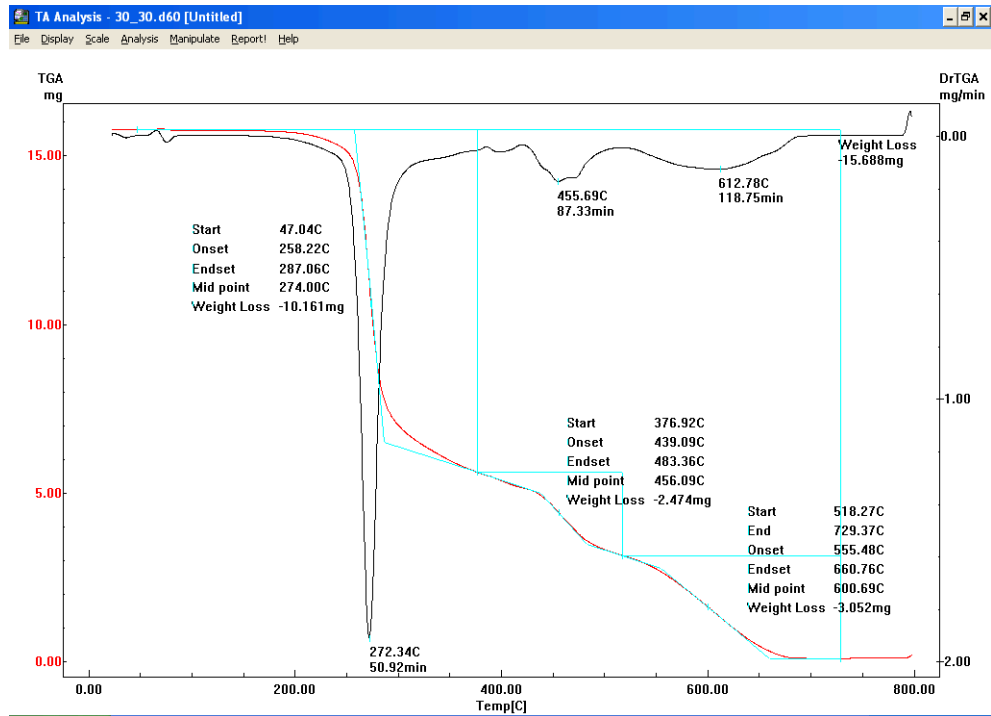
Apêndice VV: Análise de TGA da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 45:15 pcr



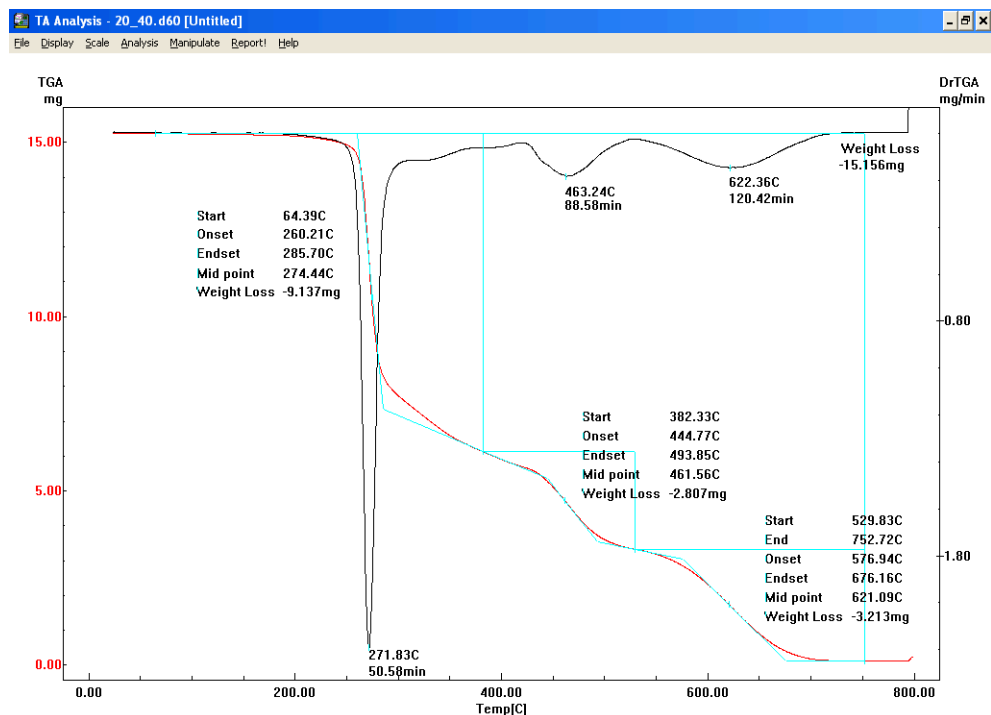
Apêndice WW: Análise de TGA da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 40:20 pcr



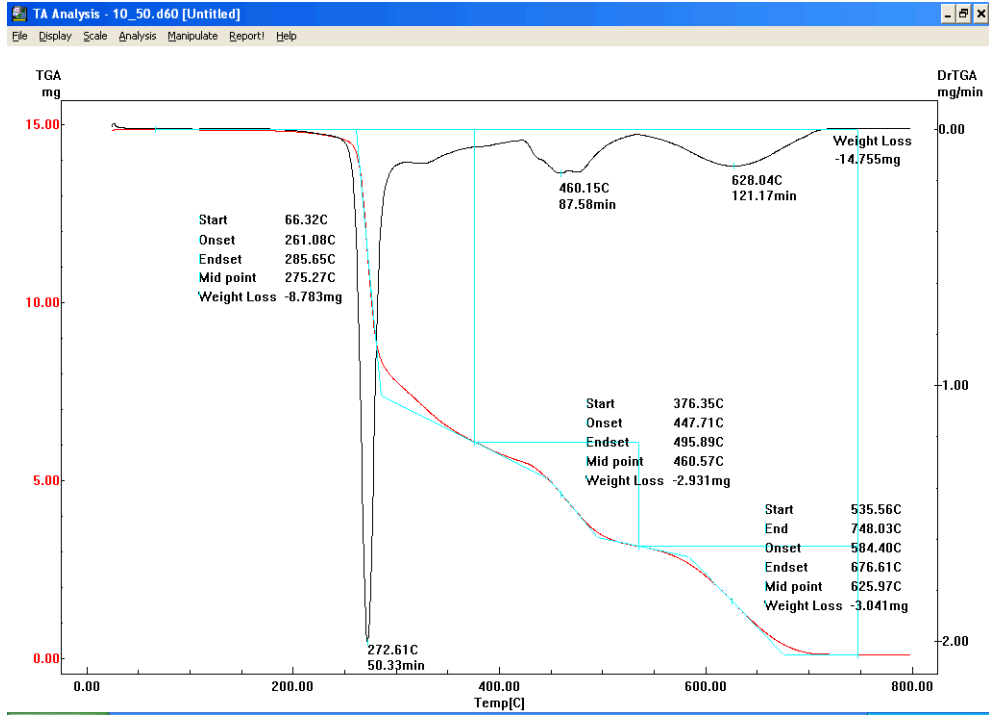
Apêndice XX: Análise de TGA da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 35:25 pcr



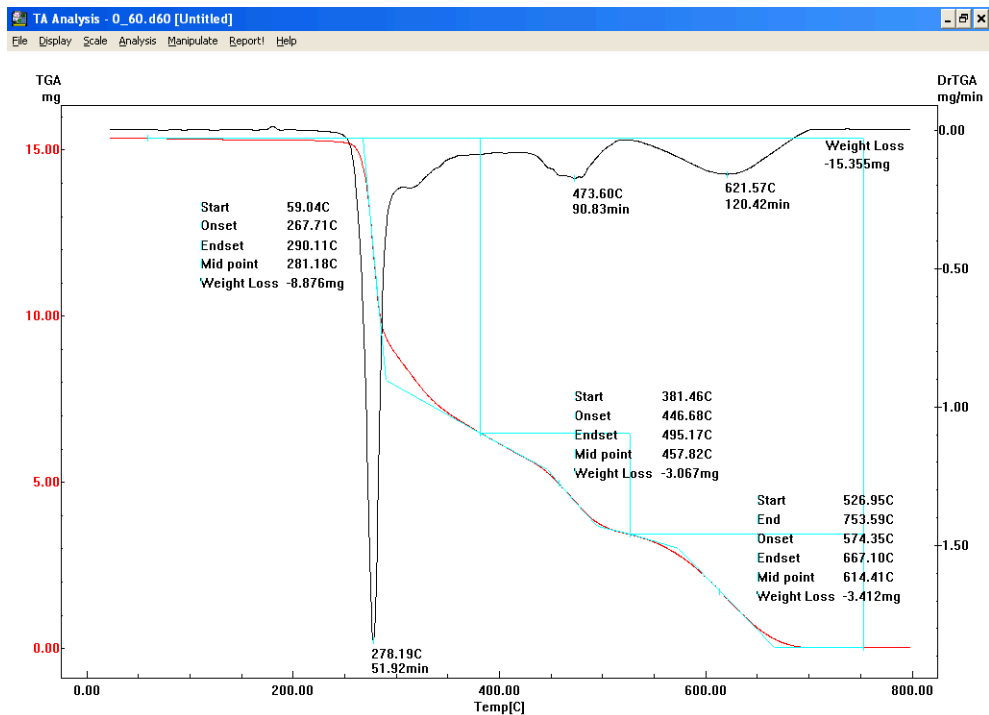
Apêndice YY: Análise de TGA da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 30:30 pcr



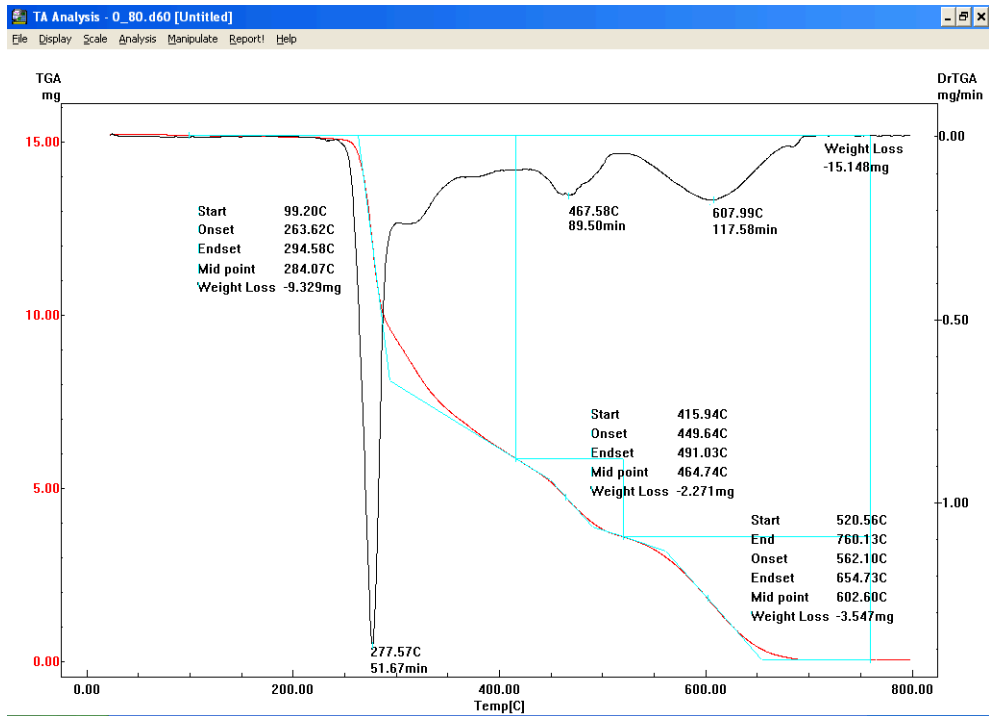
Apêndice ZZ: Análise de TGA da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 20:40 pcr



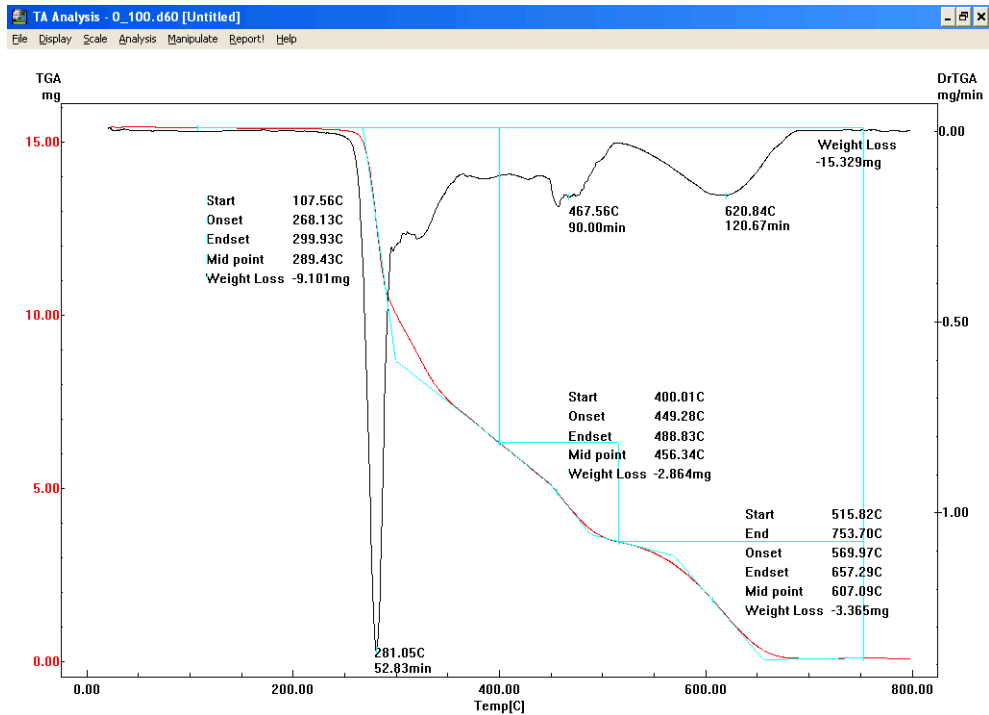
Apêndice AAA: Análise de TGA da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 10:50 pcr



Apêndice BBB: Análise de TGA da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 0:60 pcr



Apêndice CCC: Análise de TGA da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 0:80 pcr



Apêndice DDD: Análise de TGA da Blenda PVC/TPU com plastificação em concentração DOP: TPU 0:100 pcr