

Mecanismos de Degradação e Estabilização Térmica do PVC

Antonio Rodolfo Jr.
Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos, Braskem S/A

Lúcia Helena I. Mei
Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP

Resumo: Este artigo apresenta uma revisão sobre o tema degradação térmica e estabilização do PVC. Os principais mecanismos de degradação desta resina são apresentados e correlacionados com os defeitos estruturais presentes no polímero, bem como os princípios de estabilização.

Palavras-chave: PVC, poli(cloreto de vinila), degradação, estabilização.

Mechanisms of PVC Thermal Degradation and Stabilization: a Review

Abstract: This paper presents a review of PVC thermal degradation and stabilization. The main degradation mechanisms for this resin are shown and correlated to structural defects present in the polymer, as well the stabilization principles

Keywords: PVC, poly(vinyl chloride), degradation, stabilization.

Introdução

O PVC, ou poli(cloreto de vinila), é o segundo termoplástico mais consumido em todo o mundo, com uma demanda mundial de resina superior a 33 milhões de toneladas no ano 2006, sendo a capacidade mundial de produção de resinas de PVC estimada em cerca de 36 milhões t/ano^[1].

Desta demanda total, 22% foram consumidos nos Estados Unidos, 22% nos países da Europa Ocidental e 7% no Japão. O Brasil foi responsável pelo consumo de cerca de 700 mil toneladas, ou 2,1% da demanda mundial de resinas de PVC. Estes dados mostram o potencial de crescimento da demanda de resinas de PVC no Brasil, uma vez que o consumo per capita, na faixa de 4,5 kg/hab/ano, ainda é baixo comparado com estes e outros países^[2].

O PVC pode ser considerado o mais versátil dentre os plásticos. Devido à necessidade da resina ser formulada mediante a incorporação de aditivos, o PVC pode ter suas características alteradas dentro de um amplo espectro de propriedades em função da aplicação final, variando desde o rígido ao extremamente flexível. Esta grande faixa de variação de propriedades permite que o PVC seja utilizado em aplicações que vão desde tubos e perfis rígidos para uso na construção civil até brinquedos e laminados flexíveis para acondicionamento de sangue e plasma. A grande versatilidade do PVC deve-se em parte também à sua adequação aos mais variados processos de moldagem, podendo o mesmo ser injetado, extrudado, calandrado, espalmado, somente para citar algumas das alternativas de transformação.

Em termos estequiométricos o PVC é obtido a partir de 56,8% de cloro, proveniente do cloreto de sódio, e 43,2% de insumos provenientes de fontes não renováveis como o petróleo e o gás natural.

O cloro presente na estrutura molecular do PVC é proveniente do sal marinho ou do cloreto de sódio mineral (salgema), uma fonte praticamente inesgotável de matéria-prima. Além do uso na produção do PVC, correspondente a cerca de 34% de sua demanda mundial, o cloro é utilizado em aplicações nas indústrias de cosméticos, revestimentos, purificação de água, papel e celulose, desinfetantes para piscinas, agricultura e indústria farmacêutica, dentre outras. Devido ao seu processo de obtenção, baseado na eletrólise de uma mistura de sal e água, o cloro deve ser utilizado em balanço com a soda cáustica. O processo ainda fornece hidrogênio, normalmente utilizado como combustível nas próprias plantas de eletrólise para geração de energia.

A presença do átomo de cloro em sua estrutura molecular torna o PVC um polímero naturalmente resistente à propagação de chamas, contribuindo para aplicações nos quais a baixa inflamabilidade é item obrigatório, principalmente em aplicações ligadas à construção civil tais como em fios e cabos elétricos, eletrodutos e forros/revestimentos residenciais. Além disto, o grande teor de cloro presente na estrutura molecular do PVC torna sua molécula extremamente polar, o que aumenta sua afinidade e permite sua mistura com uma gama muito maior de aditivos que a de qualquer outro termoplástico, possibilitando a preparação de formulações com propriedades e características perfeitamente adequadas a cada aplicação.

O átomo de cloro atua ainda como um marcador nos produtos de PVC, permitindo a separação automatizada dos resíduos de produtos produzidos com este material misturados com outros plásticos em meio ao lixo sólido urbano, facilitando assim sua separação para reciclagem.

Autor para correspondência: Antonio Rodolfo Jr., Braskem S/A, Centro de Tecnologia & Inovação - Vinílicos, Rua Guamiranga 1674, CEP: 04220-020, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: antonio.rodolfo@braskem.com.br

Mecanismos de Degradação do PVC

O processo de degradação térmica

A exposição do polímero PVC sem a adição de estabilizantes ao calor, radiação ultravioleta ou, ainda, à radiação gama, pode, dependendo da intensidade e tempo de exposição, causar a liberação de cloreto de hidrogênio (HCl), acompanhado da formação de seqüências poliênicas e ligações cruzadas na cadeia, resultando em um rápido processo de degradação, revelado normalmente pela mudança de coloração para amarelo, até o marrom escuro. Esse processo é conhecido como desidrocloração e a Figura 1 apresenta-o de forma simplificada.

É amplamente aceito que a desidrocloração envolve uma reação progressiva entre átomos de cloro e hidrogênio vizinhos ao longo da cadeia polimérica, sendo formada uma ligação dupla entre os átomos de carbono nas posições em que os dois átomos estavam originalmente ligados; forma-se assim uma estrutura de cloro alílico com o próximo átomo de cloro da cadeia polimérica, átomo de cloro este altamente ativado, que dá prosseguimento ao processo de degradação segundo o esquema mostrado anteriormente. O desenvolvimento da coloração é atribuído ao conjunto de duplas ligações conjugadas formadas nesse processo^[3].

Segundo Jennings e Starnes^[4] a desidrocloração do PVC forma seqüências de polienos conjugados. Estas seqüências conferem coloração indesejada ao polímero sempre que o número de duplas ligações conjugadas é suficientemente gran-

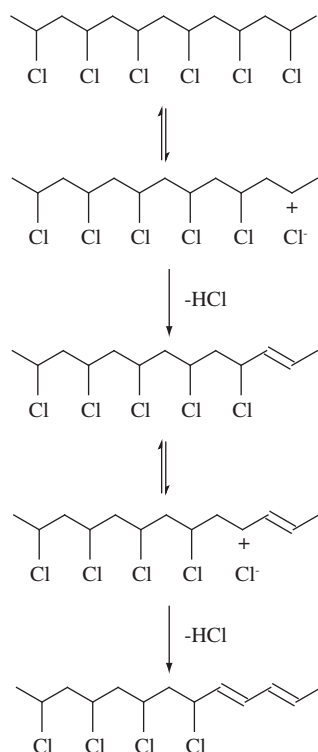


Figura 1. Mecanismo simplificado do processo de desidrocloração do PVC.

de. Estas seqüências também são facilmente oxidadas, sofrem fototransformações sob efeito da radiação UV, envolvem-se na formação de ligações cruzadas e servem como fonte de uma série de compostos aromáticos quando a resina é aquecida a temperaturas elevadas, tais como em situações de combustão. Desta forma, a chave do processo de estabilização do PVC é a prevenção da desidrocloração térmica e a destruição das seqüências poliênicas formadas neste processo.

Cisão de cadeia e ligações cruzadas podem ocorrer à medida que o processo de degradação se desenvolve, tanto em ar quanto em atmosfera inerte, com deterioração geral das propriedades do PVC em decorrência da redução progressiva da massa molar.

A estabilidade térmica do PVC e de seus compostos a uma dada temperatura é definida em função do tempo necessário para que uma das manifestações de degradação atinja certo nível (certa quantidade de HCl liberado, ou uma certa intensidade de cor desenvolvida). Caso a degradação seja tratada como um processo unificado, teoricamente ativado, pode-se escrever uma relação do tipo Arrhenius na forma da Equação 1 abaixo:

$$t = t_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (1)$$

onde t é o tempo necessário para início da degradação; t_0 é uma constante; E é a energia de ativação para a degradação térmica do PVC nas condições e/ou composições propostas; R é a constante ideal dos gases; e T é a temperatura na escala absoluta^[5]. A energia de ativação para a degradação térmica do PVC é da ordem de 160 a 180 kJ/mol, a depender da atmosfera na qual se avalia o processo^[6].

A susceptibilidade à degradação térmica do PVC também varia com o tipo de processo de polimerização: polímeros obtidos pelo processo de polimerização em massa apresentam maior estabilidade térmica que polímeros obtidos pelo processo de polimerização em suspensão, que por sua vez apresentam maior estabilidade térmica que polímeros de emulsão. Isso é normalmente atribuído à quantidade de impurezas presentes no polímero final, particularmente no caso dos polímeros obtidos pelo processo de polimerização em emulsão, que possuem traços de agentes emulsificantes^[5].

Os homopolímeros, quando comparados aos copolímeros, são mais resistentes à degradação, assim como os polímeros de maior massa molar quando comparados aos polímeros de baixa massa molar. Em compostos, a estabilidade da resina de PVC pode ser influenciada de forma adversa por aditivos tais como plastificantes, agentes antiestáticos e alguns pigmentos.

Defeitos estruturais e o cloreto termicamente lábil: iniciação do processo de desidrocloração

Se fosse possível produzir-se uma cadeia de PVC perfeita, a mesma seria totalmente linear, com todas as unidades repetitivas ligadas entre si em uma configuração cabeça-cauda. Desta forma, todos os átomos de cloro estariam ligados

a átomos de carbono secundários e esta macromolécula não possuiria ramificações, insaturações, grupos terminais diferentes das unidades repetitivas, nem mesmo resíduos de catalisadores, iniciadores e outros agentes de polimerização.

Jennings e Starnes^[4] comentam que, baseados em estudos com modelos – hidrocarbonetos clorados de baixa massa molar contendo somente cloretos secundários alternados – esta molécula perfeita de PVC seria termicamente estável até temperaturas da ordem de 300 °C, muito acima da janela de processamento utilizada para a maioria dos compostos vinílicos.

Os processos de síntese do monômero, polimerização e processamento induzem a formação de defeitos estruturais na cadeia do PVC, ou mesmo deixam ao longo do processo produtivo resíduos diversos, os quais agem como sítios de iniciação do processo de degradação do polímero.

Cadeias de PVC produzidas comercialmente possuem, a depender de sua massa molar, entre 500 e 3.500 unidades repetitivas ligadas entre si essencialmente de forma cabeça-cauda. Estas cadeias possuem diversos tipos de defeitos estruturais na forma de ramificações longas e curtas, insaturações de meio e final de cadeia, grupos terminais de cadeia derivados dos iniciadores de polimerização, e mesmo resíduos de iniciadores e outros agentes de polimerização tais como emulsificantes.

Defeitos estruturais podem também ser decorrentes de oxidação, processo ao qual o polímero é susceptível durante a secagem e armazenamento. Estes defeitos surgem na forma de grupos carbonila, carboxila, hidroperóxido e peróxido nas cadeias do polímero.

Átomos de cloro presentes nestas estruturas defeituosas em geral não são estáveis, sendo na verdade lábeis. Jennings e Starnes^[4] comentam que a susceptibilidade à remoção do átomo de cloro lábil é crescente no sentido cloreto secundário → cloreto alílico terminal → cloreto terciário ≈ cloreto alílico interno → cloretos adjacentes a espécies oxigenadas → cloreto cetó-alílico.

Estudos através de compostos modelo^[7] fornecem suporte para a proposição de que, na verdade, são importantes para o processo de iniciação da degradação do PVC somente os defeitos estruturais do tipo cloreto alílico interno e cloreto ligado a carbono terciário. Estes pesquisadores conseguiram reproduzir com grande precisão as fases iniciais de curvas cinéticas de desidrocloração térmica, incluindo parâmetros como taxa de desidrocloração, constantes de reação e comprimento médio de seqüências de políenos, baseados em compostos organoclorados contendo um ou ambos os tipos de defeitos estruturais.

A incidência de átomos de cloro lábeis é de menos de 0,5% do total de átomos de cloro, mas seu efeito na estabilidade do PVC é marcante: devido à sua presença, este polímero inicia seu processo de degradação em temperaturas inferiores a 100 °C e pode ser rapidamente degradado na faixa de temperatura de processamento, entre 140 e 220 °C.

Os finais de cadeia atuam de forma distinta das ramificações e ligações duplas em termos de estabilidade do PVC. A estabilidade térmica aumenta com o aumento da massa molar

ou valor K do polímero^[3]. Quanto maior a massa molar menor o número de finais de cadeia, que são pontos de maior volume livre, mais vulneráveis à entrada do átomo de oxigênio. A presença do oxigênio pode provocar a reação de oxidação com formação de grupos hidroperóxidos, peróxidos, carbonilas e carboxilas, que são grupos ativadores da reação de iniciação para a desidrocloração, conforme comentado anteriormente.

Diversos pesquisadores^[5,8,9], baseados em ampla revisão bibliográfica, comentam que é aceito hoje que são quatro as principais estruturas ou tipos de defeitos estruturais os responsáveis por contribuição significativa ao processo de degradação do PVC: cloreto alílico interno (IA), ramificação curta ou tipo 2,4-dicloro-n-butil (BB), ramificação longa (LB) e 1,3-di(2-cloroetil) (DEB), representados esquematicamente na Figura 2.

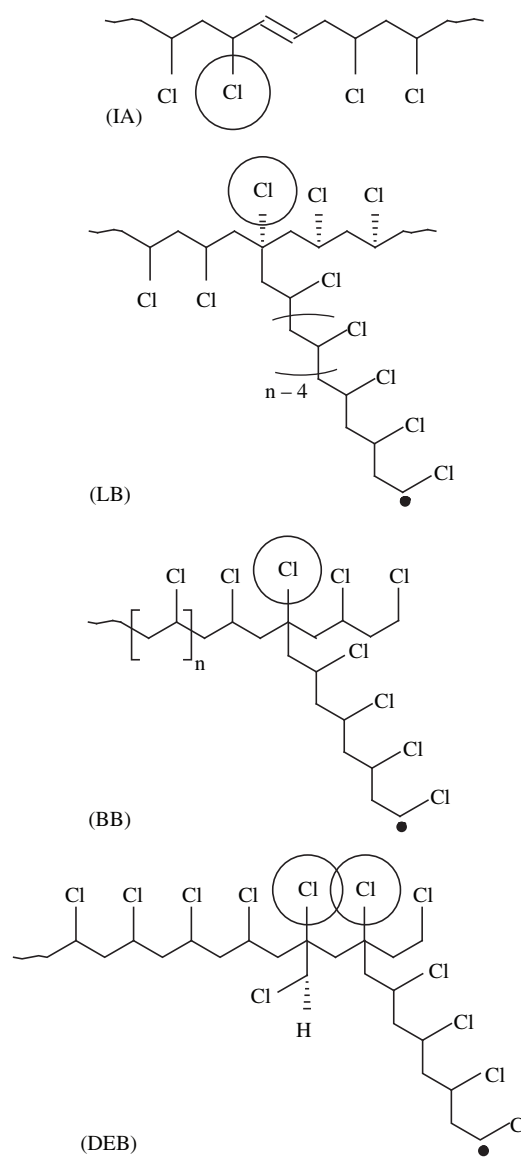


Figura 2. Principais defeitos estruturais responsáveis pela ocorrência de cloro lábil no PVC^[4,5,8,10]: cloreto alílico interno (IA); ramificação curta ou tipo 2,4-dicloro-n-butil (BB); ramificação longa (LB); e 1,3-di(2-cloroetil) (DEB). Os átomos de cloro mais lábeis estão marcados nas estruturas.

O mecanismo para formação da estrutura do tipo IA envolve a abstração de um hidrogênio metilênico de uma cadeia qualquer por um macrorradical em crescimento, seguido da transferência de um átomo de cloro na posição β para uma molécula de cloreto de vinila do meio reacional.

Os macrorradicais ocasionalmente também podem se rearranjar através de transferência intramolecular de hidrogênio em um processo conhecido por *back biting*. Neste processo, o dobramento da cadeia e a transferência de um átomo de hidrogênio, seguida da propagação da reação através do novo sítio ativo, promovem a formação de uma ramificação curta com quatro átomos de carbono (BB). Ramificações longas (defeitos do tipo LB) podem ser formadas de forma semelhante. Neste caso, porém, um macrorradical em crescimento abstrai um átomo de hidrogênio metilênico de uma cadeia já formada, estabilizando-se. A partir do novo sítio ativo cresce uma nova cadeia, constituindo-se de uma ramificação longa da cadeia original.

Os defeitos do tipo 1,3-di(2-cloroetil) (DEB) são formados através de um mecanismo semelhante aos defeitos do tipo BB, porém neste caso ocorrem duas transferências de hidrogênio intramoleculares. Na primeira ocorre a adição de uma nova molécula de cloreto de vinila à cadeia através do novo sítio ativo; enquanto uma segunda transferência de hidrogênio deixa a estrutura DEB formada e a presença de dois cloretos terciários na cadeia em formação.

Starnes^[9] traz em sua ampla revisão bibliográfica sobre o tema uma série de estruturas hipoteticamente lábeis, porém medidas de ^1H e ^{13}C -NMR realizadas em compostos organoclorados tomados como modelo mostraram que as mesmas não ocorrem na realidade.

Hjertberg & Sörvik^[10], além de Witenhafer^[8], listaram as concentrações relativas das diversas irregularidades estruturais presentes em resinas de PVC comerciais, concentrações estas apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Concentração relativa média de diversas irregularidades presentes em resinas comerciais de PVC^[8,10].

Estrutura	Concentração
$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$	0,8 – 0,9/molécula
$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	0,7/molécula
Resíduos de iniciadores	0,2/molécula
Insaturações totais	1/molécula
Duplas ligações internas	0,1 – 0,2/1000 VC*
Seqüências poliênicas	$< 5 \times 10^{-4}/1000 \text{ VC}^*$
Ramificações	
Clorometil	2 – 4/1000 VC*
2-cloroetil	$< 0,5/1000 \text{ VC}^*$
2,4 dicloro-n-butil	1/1000 VC*
Longas	$< 0,5/1000 \text{ VC}^*$
Cloretos terciários	0,5 – 1,5/1000 VC*
Encadeamento tipo cabeça-cabeça	$< 0,2/1000 \text{ VC}^*$

* VC = unidade repetitiva de cloreto de vinila.

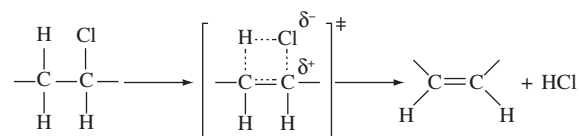


Figura 3. Mecanismo de desidrocloreção do PVC^[5,9].

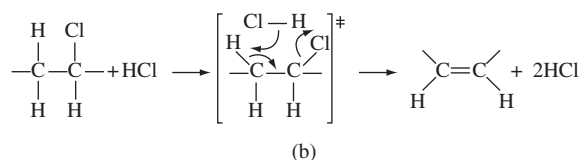
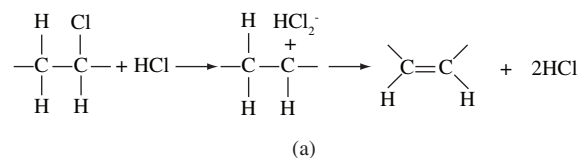


Figura 4. Desidrocloreção do PVC catalisada por HCl: a) mecanismo do par iônico; e b) mecanismo quase iônico^[10-14].

Mecanismo e importância relativa da iniciação da degradação pelo cloreto interno alílico e cloreto terciário

A literatura contém evidências abundantes da desidrocloreção de cloretos alílicos e terciários de maneira iônica ou, mais adequadamente, denominada quase iônica. Jennings & Starnes^[4] comentam que essa denominação é adequada tanto do ponto de vista dos efeitos da estrutura e das condições sobre a taxa de reação quanto da falha de outros mecanismos em responder pelos resultados experimentais observados.

O processo de desidrocloreção envolve a perda de HCl em uma única etapa, de acordo com o mecanismo proposto, através de um estado de transição de quatro centros com grande quantidade de separação de cargas de forma a permitir a cisão da ligação C-Cl^[5,9], conforme mostrado na Figura 3.

A catálise do processo de desidrocloreção pela presença de HCl, um processo amplamente aceito pela comunidade acadêmica^[10-14], é aderente ao mecanismo proposto, conforme mostrado na Figura 4a (mecanismo do par iônico) e 4b (mecanismo quase iônico).

Vale destacar ainda que estes mesmos mecanismos são válidos no processo de crescimento das seqüências poliênicas, na etapa de propagação da reação de desidrocloreção do PVC.

Crescimento e terminação das seqüências poliênicas

Independentemente da natureza do sítio de iniciação da reação de desidrocloreção, a geração de HCl é a principal questão na propagação das seqüências de polienos. Uma característica importante desta reação de propagação destacada por diversos autores^[5,9,10] é que o comprimento máximo das seqüências poliênicas é restrito a cerca de trinta, enquanto que o valor médio varia tipicamente entre seis e 14. Hjertberg & Sörvik^[10] destacam ainda que o comprimento médio de uma seqüência em específico não aumenta gradualmente ao longo do processo; pelo contrário, seqüências longas são formadas logo no início do processo de desidrocloreção, e a

distribuição de tamanhos é deslocada para médias menores com o progresso da conversão. O rápido desenvolvimento de longas seqüências é atribuído a um processo rápido muitas vezes denominado “abertura de zíper” (*unzipping*), no qual o HCl produzido pela formação de uma insaturação age imediatamente como catalisador da desidrocloreção da unidade repetitiva imediatamente vizinha na cadeia do PVC, tal como mostrado na Figura 1 e seguindo o mecanismo proposto nas Figuras 3 e 4. O mecanismo real é infelizmente desconhecido, pois experimentos de diversos pesquisadores, conforme listados por Starnes^[9] e Hjertberg & Sörvik^[10], principalmente, confirmam uma das teorias e refutam a outra, e vice-versa.

Starnes^[9] destaca que dois mecanismos são relevantes no processo de propagação: um deles responde pelo crescimento de uma seqüência poliênica específica, uma vez que a primeira insaturação tenha sido formada; o outro tem a ver com a criação de novas seqüências poliênicas a partir de radicais livres e abstração de cloretos lábeis. Terminação, neste caso, trata-se de qualquer processo que cesse o crescimento de uma dada seqüência poliênica.

Algumas razões são possíveis para a limitação no comprimento total das seqüências poliênicas^[10]:

- Um mecanismo importante de estabilização do sistema ocorre através de ressonância, uma vez que quanto maior o comprimento da seqüência poliênica menos favorável é a abstração de HCl da macromolécula do ponto de vista termodinâmico, demonstrado por pesquisas com cálculos de orbitais moleculares por Haddon & Starnes na década de 1970;
- Outra limitação para o crescimento das seqüências poliênicas decorre da incidência de ramificações do tipo clorometil nas cadeias do PVC. Assumindo uma concentração de 4 ramificações deste tipo para cada 1.000 unidades repetitivas, e um comprimento médio das seqüências poliênicas igual a 10, calcula-se que aproximadamente 10% das seqüências poliênicas deveriam sofrer este tipo de terminação^[10]; e
- Outras razões possíveis decorrem de reações secundárias de terminação como, por exemplo, reações de ciclização intra ou intermolecular.

Estes autores ainda destacam a importância da estereoisomeria, uma vez que foi observado por diversos pesquisadores

que o comprimento médio das seqüências poliênicas aumenta com o aumento do percentual de sindiotaticidade de um dado PVC, uma vez que a velocidade de propagação é favorecida pela conformação *trans-trans*. A eliminação de HCl a partir de uma díade sindiotática leva à formação de um alceno do tipo *trans*, o que impede a estabilização da seqüência poliênica em crescimento por mecanismos de ciclização. Este fato está em concordância com a observação de que polímeros com maior percentual de sindiotaticidade também eliminam menos benzeno durante, por exemplo, sua combustão.

Reações secundárias de terminação da propagação de seqüências poliênicas

Duas reações têm importância particular dentro do mecanismo global de desidrocloreção do PVC, particularmente porque essas reações são amplamente dominadas e promovem alterações estruturais ou efeitos significativos na aplicação final do PVC.

Um dos mecanismos possíveis de terminação de seqüências poliênicas encontra-se representado na Figura 5 e é denominado de condensação de Diels-Alder.

Este processo leva à formação de ligações cruzadas entre as cadeias do PVC e explica, em parte, o menor comprimento médio das seqüências poliênicas com o progresso da conversão, uma vez que a probabilidade de duas cadeias sofrerem este tipo de reação é crescente, pelo próprio aumento de concentração de políenos no meio reacional.

As reações de Diels-Alder respondem por 60-70% da formação de ligações cruzadas durante o processo de desidrocloreção do PVC^[10], e outros mecanismos menos importantes ocorrem em paralelo. De qualquer forma, esta formação de ligações cruzadas em quantidade crescente explica o aumento da viscosidade do PVC com o progresso da degradação, ou mesmo podem indicar um ponto para determinação da estabilidade térmica deste polímero, por exemplo via ensaio de reometria de torque.

O outro mecanismo importante é o de formação de compostos aromáticos voláteis durante o processo de desidrocloreção do PVC. Este mecanismo de formação de benzeno foi identificado por O'Mara em 1977^[10], como sendo predominantemente intramolecular. Misturas de resinas de PVC convencional (PVC-h₃) e PVC produzido a partir de cloreto de

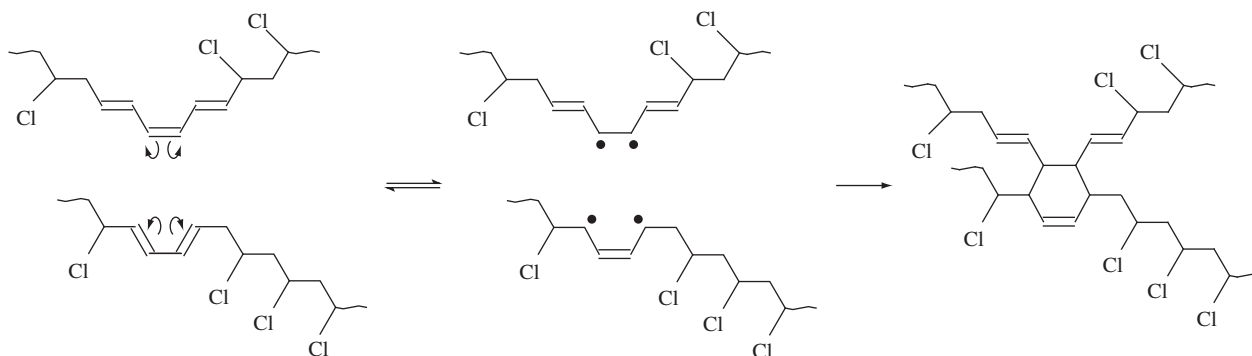


Figura 5. Condensação do tipo Diels-Alder de seqüências poliênicas^[4,8].

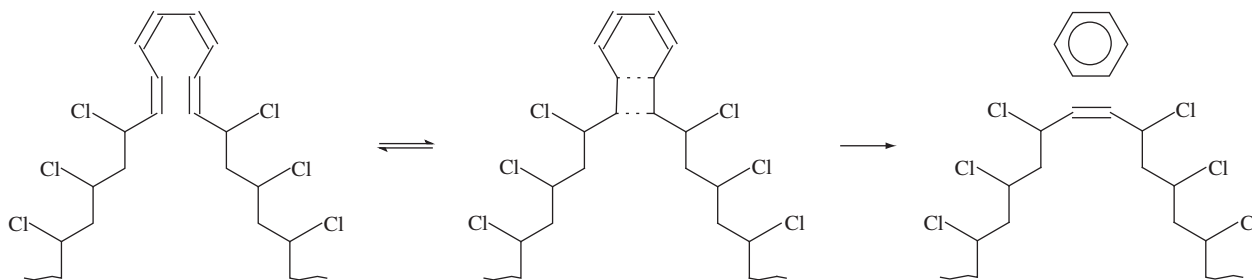


Figura 6. Formação de benzeno a partir do PVC^[5,10,15].

vinila deuterado (PVC-d₂) resultaram na formação de benzeno-h₆ e benzeno-d₆, e somente traços de benzeno com teores variáveis de deutério em sua composição.

As reações secundárias de formação de benzeno e outros compostos aromáticos são responsáveis pela grande quantidade de fumaça preta desprendida pelo PVC em seu processo de combustão. Sua compreensão é o fator chave para a supressão dessa fumaça através da alteração de seus mecanismos de formação^[15].

A Figura 6 mostra uma proposta aceitável para a formação de benzeno através deste mecanismo intramolecular^[4] que ocorre no PVC, porém outras possibilidades de reação são apresentadas por diversos autores^[5,10,15].

Estabilização Térmica do PVC: Aditivos Utilizados e Mecanismos de Ação

Conforme foi apresentado anteriormente, o processo de degradação térmica do PVC ocorre por meio de uma série de reações químicas em cadeia, catalisadas pelo HCl formado durante o próprio processo. Os estabilizantes térmicos atuam no composto de PVC capturando e estabilizando os íons cloreto formados, impedindo a propagação da reação e a consequente autocatálise do processo de degradação. Desse modo, o estabilizante térmico não atua no sentido de impedir a degradação do PVC, mas sim no controle da formação do HCl, evitando que o processo de degradação atinja um estágio que comprometa o desempenho do produto final.

Muito da tecnologia de estabilização do PVC foi desenvolvida de forma absolutamente empírica no decorrer de quase um século, sem o conhecimento pleno da teoria química por detrás dos resultados práticos obtidos^[4]. Os requisitos básicos para que uma substância química possua propriedades de estabilização térmica do PVC são:

- rápida e total dispersão no composto de PVC;
- total compatibilidade com os demais constituintes da formulação do composto de PVC, tanto durante seu processamento quanto no decorrer da vida útil do componente;
- capacidade de rápida captura e coordenação dos radicais cloreto instáveis, estabilizando-os por meio de ligantes de difícil cisão por calor e cisalhamento;
- alta mobilidade em meio à massa polimérica;

- inércia química diante do cisalhamento imposto nos processos de mistura e de processamento;
- não diminuição de seu poder de atuação por outros compostos ou pelo contato com compostos inevitáveis em muitas aplicações, tais como a água;
- ter efeito igualmente eficiente independentemente do tipo e origem da resina de PVC; e
- custo, odor e toxicidade compatíveis com as aplicações a que se destina.

Todas essas características devem ainda ser acompanhadas pela ausência de tendência de formação de sais de HCl, que são ácidos de Lewis, responsáveis pela aceleração do processo de degradação.

Segundo Jennings & Starnes^[4], todos os estabilizantes térmicos atuam no PVC através de um ou mais dentre seis mecanismos básicos:

- Efeito primário:
 - Substituição do cloreto lábil por um ligante estável.
- Efeitos secundários:
 - Neutralização do HCl;
 - Adição a duplas ligações;
 - Prevenção da oxidação;
 - Complexação de produtos da degradação; e
 - Desativação de radicais livres.

Não existe um estabilizante térmico perfeito: o processo de seleção é sempre no sentido de adquirirem-se propriedades consideradas essenciais com o sacrifício de propriedades menos importantes, sempre em uma base que varia de aplicação para aplicação ou caso a caso. Independentemente do tipo de estabilizante térmico considerado, alguns aspectos devem ser sempre considerados no processo de escolha do aditivo, a saber: desenvolvimento de coloração, compatibilidade, transparência, exsudação e migração de componentes da formulação, volatilidade e *fogging*, resistência química e manchamento, dentre outros^[16].

Os estabilizantes térmicos podem ser divididos em dois grandes grupos: estabilizantes metálicos e estabilizantes orgânicos, devendo ainda se considerar suas combinações.

Mecanismos gerais da estabilização térmica do PVC

Sempre que o PVC é submetido ao calor em condições não-oxidativas dois tipos de estabilização podem ser identificados. Uma destas tende a evitar que a estrutura química do polímero seja alterada, podendo ser denominada “estabi-

lização química”. A outra se concentra na recuperação das propriedades do PVC cuja estrutura foi alterada e danificada, exemplificada, segundo Jennings & Starnes^[4], pelas reações que destroem grupos cromóforos das seqüências poliênicas.

Aditivos que promovem a chamada estabilização química possuem grupos funcionais que podem cumprir uma ou mais funções principais. A mais importante destas é, talvez, a substituição do cloreto lábil em defeitos estruturais instáveis, incluindo-se o final cloroalílico de uma seqüência poliênica em crescimento, por grupos químicos menos facilmente removidos pela ação do calor. Este modo de ação acabou por ser denominado de “teoria de Frye-Horst”^[4], desenvolvida no final dos anos 1950 e reconhecida em nome de seus proponentes em 1975, tendo sido posteriormente confirmada e ainda é aceita por praticamente todos os pesquisadores que se dedicam ao estudo dos mecanismos de estabilização do PVC.

Um outro processo que pode levar à estabilização química do PVC é o de neutralização do efeito do HCl formado ao longo do processo de desidrocloreção, através de aditivos com fraco caráter básico – aditivos com caráter básico forte promoveriam a desidrocloreção do polímero, em um efeito contrário do desejado. A desativação de outros catalisadores pró-degradação (ácidos de Lewis) formados ao longo do processo é outra alternativa com potencial de estabilização do PVC.

Mecanismos de ação de estabilizantes térmicos baseados em sais metálicos

Os estabilizantes térmicos mais efetivos para a proteção do PVC são aqueles baseados em sais de diversos metais. Estes sais devem ser básicos o suficiente para neutralizar o efeito do HCl, e esta é possivelmente a única função de aditivos como hidrotalcitas, zeólitas e diversos sais de chumbo divalente. Outros sais, entretanto, reagem com um dos lubrificantes utilizados no PVC (ácido esteárico), de forma a gerar um estearato metálico, como por exemplo estearato de chumbo, um estabilizante do tipo Frye-Horst.

Muitos dos estabilizantes que substituem o cloreto lábil podem ser exemplificados pela estrutura MY_2 , onde M é um cátion metálico do tipo R_2Sn^{+2} (R = alquila), Ba^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} ou mesmo Pb^{+2} , e Y é um ânion orgânico do tipo, por exemplo, tiolato ou carboxilato. A Figura 7 mostra de maneira simplificada o mecanismo de estabilização de um cloreto lábil, onde $R'Cl$ é um cloreto lábil instável.

Um problema surge quando o cloreto metálico formado *in situ* durante o processo de estabilização é um ácido de Lewis muito forte como, por exemplo, $CdCl_2$ ou $ZnCl_2$. Neste caso, estes compostos possuem forte efeito catalítico sobre o processo de desidrocloreção, reduzindo fortemente a estabilidade térmica do composto de PVC, podendo mesmo levar o polímero à sua completa degradação. A Figura 8 mostra o efeito comparativo de diversos cloretos metálicos na estabilidade térmica do PVC, em comparação ao PVC puro. Verifica-se na Figura o forte efeito deletério que os cloretos de zinco e cádmio possuem na estabilidade deste polímero.

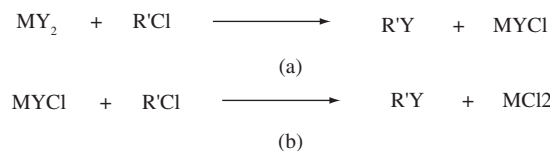


Figura 7. Mecanismo de estabilização do cloreto lábil^[4].

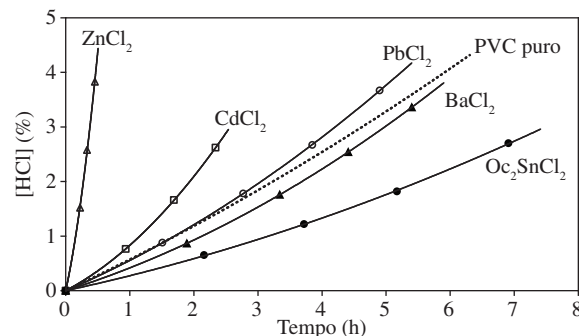


Figura 8. Efeitos de diferentes cloretos metálicos na estabilidade térmica do PVC^[4].



Figura 9. Reação de dupla troca em sistemas estabilizantes baseados em mistura de metais com diferentes níveis de acidez de Lewis^[4].

A alternativa é o uso de misturas de sais metálicos cujo efeito, em par, é sinérgico, tais como estearatos ou lauratos de Ca/Zn, ou Ba/Cd, somente para citar dois casos onde esta sinergia é observada. A Figura 9 mostra, de maneira simplificada, o mecanismo de ação destas misturas de metais, onde M é o metal de maior acidez de Lewis, tal como Zn ou Cd.

Este mecanismo de ação tem outra virtude além da neutralização do efeito deletério do ácido de Lewis, que é a regeneração *in situ* do estabilizante do tipo Frye-Horst (ex. ZnY_2)^[4].

Mecanismos de ação de estabilizantes térmicos orgânicos

No PVC, em geral, o efeito estabilizante térmico de uma substância química puramente orgânica é fraco para permitir seu uso sozinho^[4,5]. Porém, um grande número delas pode ser utilizado de forma vantajosa, como co-estabilizantes, em conjunto com estabilizantes térmicos principais baseados em sais metálicos.

Em determinados casos, a função principal de um co-estabilizante é a de neutralizar o HCl, ou mesmo deslocar cloretos lábeis através de reações de alquilação. Determinadas substâncias orgânicas podem ainda desativar cloretos metálicos de caráter ácido através de complexação. Desta forma, o modo de ação dos co-estabilizantes orgânicos lembra em muito (porém com menor eficiência) os estabilizantes baseados em sais metálicos descritos anteriormente.

O principal co-estabilizante orgânico utilizado industrialmente em compostos de PVC são os óleos de soja epoxidados, aceitos como neutralizadores do HCl através de seus grupos oxiranas^[4] (Figura 10).

Acredita-se também que estes grupos participem dos processos de transferência de HCl para o estabilizante térmico



Figura 10. Neutralização do HCl por óleos de soja epoxidados^[4].

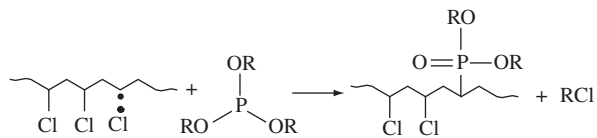


Figura 11. Mecanismo de estabilização de antioxidantes do tipo fosfito^[4].

principal, e da troca de clóretos lábeis da estrutura do polímero por grupos do estabilizante^[5].

Já o mecanismo de ação dos co-estabilizantes baseados em antioxidantes do tipo fosfito pode ser simplificado, como mostra a Figura 11.

Porém a função pela qual este tipo de co-estabilizante é mais conhecido é a de complexação de clóretos metálicos formados ao longo do processo de estabilização térmica do PVC; tal efeito de complexação, além de reduzir os efeitos deletérios da presença dos clóretos metálicos em meio à massa polimérica, promove o aumento da transparência em compostos deste tipo.

Compostos à base de chumbo

Sistemas de estabilizantes baseados em chumbo são os mais antigos e os mais utilizados, proporcionando ao PVC estabilidade de longo prazo em níveis satisfatórios, boa relação custo-benefício e boas propriedades dielétricas, fundamentais em compostos para isolamento de fios e cabos elétricos. Segundo Jennings & Starnes^[4], os efeitos dos compostos de chumbo sobre o processo de desidrocloração foram descobertos na indústria da borracha nos primórdios desta indústria, no início do século passado, quando se observou que compostos de borrachas cloradas pigmentados com litargira (PbO ou óxido de chumbo), eram menos susceptíveis à degradação pelo calor. Os primeiros estabilizantes térmicos do PVC foram exatamente o óxido de chumbo e o carbonato de chumbo, pigmentos brancos utilizados na indústria de tintas na época. Seus problemas eram muitos: baixa resistência à luz e tonalidade amarelada (óxido de chumbo), e tendência de decomposição em temperaturas acima de 180 °C (carbonato de chumbo), problemas estes que foram resolvidos com o desenvolvimento, na década de 1940, do sulfato tribásico de chumbo como estabilizante térmico para o PVC.

Possuem desvantagens que limitam o seu uso em certas aplicações, entre as quais a impossibilidade de conseguir produtos transparentes (devido ao elevado índice de refração), tendência de causar manchas quando em contato com sulfetos ou outros compostos contendo enxofre, além de, obviamente, presença do metal pesado.

Para contornar as dificuldades de formulação e mistura de compostos de PVC estabilizados com sais de chumbo, bem como os problemas de saúde ocupacional vinculados à expo-

sição a esses produtos na forma de pó, foram desenvolvidos há muitos anos sistemas de estabilizantes baseados em complexos ou co-precipitados de chumbo. Esses estabilizantes constituem-se da mistura de sais de chumbo e outros aditivos como lubrificantes e antioxidantes, na forma de pequenas esferas ou escamas. Esses lubrificantes são dosados conforme o processo de transformação final do composto, oferecendo excelente perfil de plastificação, além de eliminar os pós de sais de chumbo, tornando o processo de mistura mais limpo e ocupacionalmente mais seguro.

Os principais estabilizantes térmicos baseados em chumbo são:

- carbonato básico de chumbo – $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$: no passado foi um dos estabilizantes mais populares devido a seu baixo custo. Decompõe-se quando aquecido a temperaturas próximas de 200 °C com liberação de água e dióxido de carbono, fato que deve ser levado em conta quando de sua incorporação em compostos rígidos ou pouco plastificados sujeitos a condições de processamento mais severas. Suas boas propriedades dielétricas permitem o uso em compostos para fios e cabos elétricos. Por não apresentar características de lubricidade, faz-se necessário o uso de lubrificantes quando da formulação do composto, tipicamente estearato dibásico de chumbo;
- sulfato tribásico de chumbo – $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: é um bom estabilizante para aplicação em altas temperaturas, utilizado em processos de extrusão de alta velocidade ou fabricação de produtos rígidos, o que confere um baixo nível de porosidade devido à ausência de decomposição, não havendo a liberação de gases. Também confere boas propriedades dielétricas, sendo muito utilizado em compostos para isolamento de fios e cabos elétricos;
- sulfato tetrabásico de chumbo – $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: similar ao sulfato tribásico de chumbo, porém de maior efeito estabilizante. Seu baixo conteúdo de água associada à molécula reduz a tendência de liberação de gases durante a extrusão de compostos rígidos. Absorve radiação UV, dando proteção a pigmentos sensíveis. Seu uso combinado com fosfitos dibásicos de chumbo oferece melhor proteção ao PVC em aplicações expostas às intempéries;
- fosfito dibásico de chumbo – $2\text{PbO} \cdot \text{PbHPO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$: é um dos melhores estabilizantes entre os compostos de chumbo, sendo particularmente efetivo quando exposto à radiação UV e às intempéries. Por esse motivo é amplamente utilizado em aplicações externas, em que são necessárias ação anti-UV e antioxidante;

- estearato de chumbo – $\text{Pb}(\text{COOC}_{17}\text{H}_{35})_2$ e estearato dibásico de chumbo – $2\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{COOC}_{17}\text{H}_{35})_2$; apresentam efeito estabilizante moderado, agindo principalmente como lubrificantes externos associados aos sais de chumbo convencionais. No passado foram utilizados em associação a compostos de bário e cádmio, em aplicações em que se desejava maior estabilização à radiação UV, como em alguns perfis rígidos para exposição ao intemperismo; e
- ftalato dibásico de chumbo – $2\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_4$; é o preferido dos estabilizantes térmicos à base de chumbo para formulações flexíveis. Possui caráter menos básico que o sulfato tribásico de chumbo e, por conseqüência, possui menor tendência de reagir com plastificantes baseados em ésteres através de saponificação, não gerando compostos voláteis em aplicações de alta temperatura, o que o torna excelente opção para formulações de fios e cabos elétricos. Seu uso pode ser complementado pela adição de fosfito dibásico de chumbo ou estearatos de chumbo quando se deseja maior lubricidade ou efeito de proteção ao UV.

Mecanismo de ação dos estabilizantes à base de chumbo

Jennings e Fletcher^[16] listam quatro fortes razões para que os estabilizantes à base de chumbo sejam tão efetivos na proteção do PVC contra os efeitos deletérios da desidrocloração:

- O óxido de chumbo (PbO) é um excelente captor de HCl em função de seu caráter básico e tamanho de partícula extremamente fino;
- O PbO é uma base fraca, o que não faz com que promova ou catalise a desidrocloração do PVC *per se*;
- Cloreto de chumbo (PbCl_2), produto da reação entre o HCl e o óxido de chumbo, não é um ácido de Lewis forte e conseqüentemente não catalisa a desidrocloração do PVC (conforme visto na Figura 8);
- O PbCl_2 é um dos poucos cloretos metálicos não solúveis em água, nem ionizável. Desta forma, não reduz as propriedades elétricas de compostos de PVC submetidos ao calor e/ou umidade.

Segundo Titow^[5] o principal modo de ação dos estabilizantes à base de chumbo é através da neutralização do HCl formado durante o processo de desidrocloração do PVC. Isto se deve principalmente ao forte caráter básico dos compostos à base de PbO .

O estearato dibásico de chumbo e o ftalato dibásico de chumbo, por serem sais de ácidos carboxílicos fracos, possuem a capacidade de funcionarem tanto via neutralização de HCl quanto através da substituição de cloretos lábeis por ligantes do tipo carboxilato.

O sulfato tribásico de chumbo e o fosfito dibásico de chumbo não possuem essa mesma habilidade inerente, mas podem atuar como estabilizantes primários, através de uma reação lateral. Na presença de ácido esteárico como lubrificante, ou de plastificantes baseados em ésteres, ocorre a rea-

ção destes com o PbO presente nos estabilizantes, formando carboxilatos de chumbo que podem substituir o cloreto lábil na cadeia do PVC. De acordo com Jennings & Starnes^[4], este mecanismo foi originalmente proposto por Michell em 1986.

Dos principais estabilizantes baseados em chumbo utilizados em formulações de PVC somente o fosfito dibásico de chumbo possui alguma característica antioxidante.

Compostos à base de estanho

Compostos baseados em organoestanho são utilizados como estabilizantes de PVC há muito tempo. São a escolha principal dos formuladores do PVC quando se deseja um composto rígido de elevada transparência. Foram desenvolvidos nos anos 1930 pela Union Carbide, que buscava a produção de compostos de PVC com elevada transparência, impossível à época utilizando-se dos estabilizantes térmicos baseados em chumbo disponíveis no momento. O primeiro produto comercialmente disponível, dilaurato de dibutilestanho, foi lançado em 1939. Porém o elevado caráter lubrificante deste produto levou ao desenvolvimento, no início dos anos 1940, dos maleatos de dibutilestanho, os quais definiram daí em diante os parâmetros de transparência em compostos de PVC. No final dos anos 1940 a Firestone, por sua vez, desenvolveu novos compostos baseados em estanho, desta vez mercaptídeos.

Trata-se, tipicamente, de complexos orgânicos de estanho tais como os apresentados na Figura 12, onde os grupos alquila (R_1) são metil, butil, octil, lauril ou grupos de éster acrílico, por exemplo, e R_2 são grupos do tipo carboxilatos ou ésteres (lauratos e maleatos), ou ainda mercapto (ácidos, ésteres ou mercaptídeos).

A estrutura (a) caracteriza os organoestanhos di-substituídos, enquanto a estrutura (b) caracteriza os organoestanhos mono-substituídos. Existe também a possibilidade de produção de derivados tri-substituídos, com estrutura do tipo $(\text{R}_1)_3\text{Sn}(\text{R}_2)$, porém seu efeito estabilizante é muito menor que o dos outros compostos, além do fato de exibirem elevada toxicidade^[5].

No Brasil os estabilizantes baseados em estanho são empregados basicamente em embalagens sopradas, filmes retráteis (*shrink*) e laminados rígidos. Nos Estados Unidos são

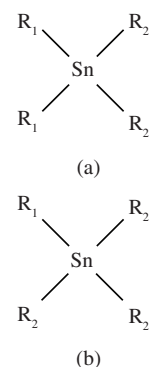


Figura 12. Complexos orgânicos de estanho com diferentes radicais^[3,5].

largamente empregados na extrusão de tubos e injeção de conexões, além de perfis rígidos, incluindo aqueles que requerem elevada resistência ao intemperismo. Esta prática pouco comum no Brasil devido à cultura da utilização de compostos de chumbo e cálcio/zinco nestas aplicações, herança européia sobre nossa indústria.

- Lauratos: foram os primeiros estabilizantes baseados em estanho. Caracterizam-se pela excelente compatibilidade com o PVC, fraca ação lubrificante e formação de coloração durante a aplicação final;
- Maleatos: a substituição dos lauratos por ligantes insaturados como os maleatos resultou em maior eficiência e menor custo dos estabilizantes baseados em estanho. São amplamente utilizados em aplicações em que se deseja alta transparência com baixo nível de odor, bem como excelente resistência à luz. Destaca-se o dioctil maleato de estanho, permitido em muitos países para contato com alimentos e fármacos;
- Mercaptídeos: também conhecidos como tioestanhos, possuem alta compatibilidade com o PVC, oferecendo excelente resistência térmica ao composto, principalmente manutenção da coloração inicial. Apresentam como efeito indesejável o forte odor, impossibilitando seu uso em aplicações nas quais a ausência de odores é um requisito fundamental, tais como em embalagens, apesar do octil mercaptídeo possuir aprovação para contato com alimentos e fármacos em diversos países; e
- Mercaptocarboxilatos: combinam as características de cada família, em particular a boa estabilidade térmica e cor inicial dos mercaptídeos com a boa resistência à luz dos carboxilatos.

Compostos de estanho são usualmente utilizados em sinergia com óleos epoxidados, como o óleo de soja epoxidado, os quais aumentam a efetividade dos mesmos. Outros agentes sinérgicos importantes são antioxidantes fenólicos (ex. BHT) e estearatos metálicos, principalmente de cálcio.

Mecanismos de ação dos estabilizantes à base de estanho

Estabilizantes baseados em estanho, tais como o bis(iso octilmercaptoacetato) de dibutilestanho podem estabilizar o PVC através de uma série de mecanismos, tais como através da substituição de cloretos lábeis, como mostrado na Figura 13.

Compostos de estanho podem ainda neutralizar o HCl formado durante o processo de desidrocloração do PVC, gerando mercaptanas, como mostrado na Figura 14.

As mercaptanas, por sua vez, podem subsequentemente decompor hidroperóxidos (reação importante em processos de proteção à degradação fotolítica, Figura 15a), ou mesmo sofrer adição a seqüências poliênicas (Figura 15b), reduzindo a incidência de coloração no composto.

Os estabilizantes à base de estanho estão dentre os mais eficientes na proteção do PVC, uma vez que em níveis tão baixos quanto 0,5% podem estabilizar compostos rígidos. Isto se deve tanto à elevada compatibilidade química com a

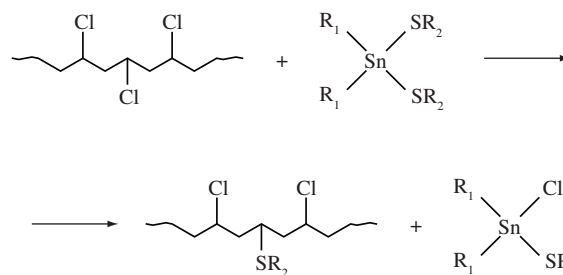


Figura 13. Estabilização do PVC por compostos de estanho, através da substituição de cloretos lábeis^[3,5].

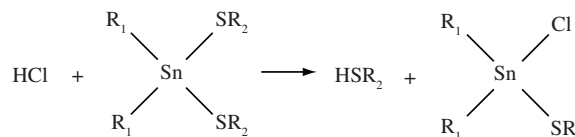


Figura 14. Neutralização do HCl formado na desidrocloração do PVC através da formação de mercaptanas^[3,5].

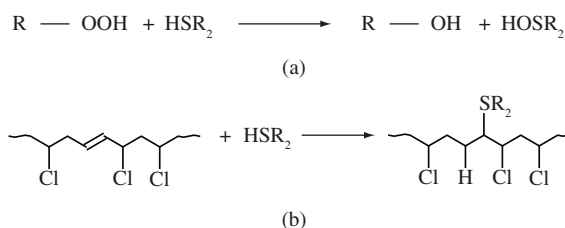


Figura 15. a) Decomposição de hidroperóxidos por mercaptanas; e b) adição de mercaptanas em seqüências poliênicas^[3,5].

resina de PVC quanto à sua forma física, usualmente líquida, o que facilita a rápida absorção do mesmo para dentro dos grãos de PVC.

Compostos à base de misturas de sais metálicos

Estabilizantes térmicos baseados em misturas de sais metálicos funcionam a partir da interação entre ao menos dois componentes, tais como explicado anteriormente, e são a principal escolha mundo afora para produtos flexíveis de PVC, sendo também utilizados de forma crescente em substituição aos sais de chumbo em aplicações rígidas.

Esta classe de estabilizantes também faz uso, em suas formulações, de grandes quantidades (tipicamente 50%) de coestabilizantes ou agentes sinérgicos, principalmente ésteres epoxidados, hidrotalcitas e zeólitas (absorvedores de HCl), polióis como o pentaeritritol ou sorbitol (complexadores de ácidos de Lewis), 1,3-dicetonas ou β -dicetonas (deslocadores de cloreto lábil), ésteres fosfitos orgânicos (multifuncionais), além de antioxidantes fenólicos.

Sabões metálicos enquanto estabilizantes de PVC foram descobertos na década de 1930 por pesquisadores da Union Carbide – em 1937, os quais depositaram uma patente reivindicando o laurato de cádmio como um potente estabilizante térmico para o PVC. Waldo Semon, o famoso inventor do PVC flexível, também pesquisou sobre o tema, descobrindo o silicato de sódio como uma alternativa para estabilização do PVC.

A pesquisa contínua de sabões metálicos levou à conclusão de que todos se tratavam de aditivos com capacidade de lubrificação do PVC. Sabões de metais do grupo IIA (Mg, Ca, Sr e Ba) apresentavam excelente estabilidade térmica sob cisalhamento por longos períodos, porém provocavam descoloração do PVC rapidamente para tonalidades amareladas; sabões de metais do grupo IIB (ex. Zn e Cd), por sua vez, não provocavam essa mesma descoloração, porém a degradação do PVC sob cisalhamento ocorria de forma rápida e catastrófica após alguns minutos. De acordo com Jennings & Starnes^[4], a história não guardou o nome de quem decidiu por combinar sabões metálicos de metais dos grupos IIA e IIB, mas já no final dos anos 1930 já se sabia que as melhores combinações eram as de lauratos de bário e cádmio e estearatos de cálcio e zinco.

A grande ruptura ocorreu em 1951, com o desenvolvimento pela Argus Chemical dos alquilfenatos de bário combinados com carboxilatos de cádmio ou zinco, além de ésteres fosfitos orgânicos. A composição líquida resultante resolveu grande parte dos problemas de compatibilidade de soluções anteriores, além de promover grande melhoria na transparência e estabilidade de cor das formulações.

A partir dos anos 1970, com a crescente pressão pela eliminação do cádmio, fez com que a preferência fosse dada de forma crescente a sistemas baseados em Ba/Zn.

Compostos à base de cálcio/zinco

Diversos compostos baseados em sais de cálcio e zinco são utilizados como estabilizantes do PVC. Possuem aprovação para utilização em contato com alimentos e fármacos. Atualmente é crescente a utilização de estabilizantes baseados em cálcio/zinco em aplicações anteriormente exclusivas de compostos de chumbo, tais como compostos para fios e cabos elétricos, tubos, conexões e perfis rígidos, incluindo aqueles que requerem elevada resistência ao intemperismo, tais como perfis para esquadrias. Em brinquedos, vedantes de embalagens, embalagens sopradas de água mineral e laminados flexíveis para bolsas de soro, sangue e seus derivados emprega-se, de longa data, compostos de cálcio/zinco como estabilizantes térmicos.

Compostos típicos de cálcio/zinco são os estearatos e lauratos, porém moléculas mais complexas como octoatos são largamente utilizados em compostos comerciais, muitas vezes em combinação com óleos epoxidados como o óleo de soja epoxidado.

Compostos à base de bário/cádmio, bário/zinco e bário/cádmio/zinco

Gradativamente os sistemas baseados em bário e zinco têm predominado nas aplicações flexíveis, com conseqüente redução da participação dos sistemas que empregam sais de cádmio, substituídos por efeito da legislação cada vez mais restritiva a esse metal pesado de elevada toxicidade.

Compostos baseados em sais de bário e cádmio foram por muito tempo utilizados na estabilização de compostos de

PVC, em aplicações em que um elevado nível de estabilização e manutenção de cor, aliados à transparência, era desejado, tais como em calçados, laminados e mangueiras.

Os compostos à base de bário conferem boa manutenção de cor em longo prazo, enquanto os compostos de cádmio são os responsáveis pela manutenção da coloração inicial. Entretanto, devido à proibição do uso de sais de cádmio em diversos países, foram alternativamente desenvolvidos sistemas baseados somente em bário e zinco.

Sistemas baseados em bário/cádmio, bário/cádmio/zinco e bário/zinco são normalmente utilizados em combinação com óleos epoxidados, como o óleo de soja epoxidado, ou, ainda, em conjunto com fosfitos orgânicos.

Mecanismos de ação de estabilizantes à base de misturas de sais metálicos

Sabões de metais alcalino-terrosos, tais como Ba e Ca, possuem caráter iônico, o que faz com que estes metais ajam como estabilizantes do PVC principalmente através de neutralização do HCl^[4], como na Figura 16. Estes sabões metálicos, porém, não possuem a capacidade de substituir cloretos lábeis.

Os sabões de metais do grupo IIB, tais como Cd e Zn, podem neutralizar o HCl (Figura 17), em reações parecidas com a mostrada na Figura 16, ou ainda substituir cloretos lábeis, tal como mostrado na Figura 18.

Tanto CaCl₂ quanto BaCl₂ não possuem efeito sobre o PVC; entretanto ZnCl₂ e CdCl₂ são ácidos de Lewis bastante fortes, e quando formam-se no PVC provocam a aceleração de sua desidrocloração conforme mostrado anteriormente.

No final dos anos 1950, conforme mencionado por Jennings & Starnes^[4], Frye & Horst, através de estudos com infravermelho e traçadores radioativos, demonstraram que a sinergia observada entre sabões de metais do grupo IIA e

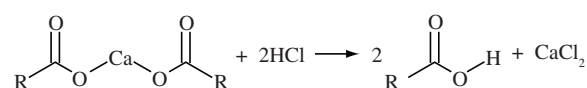


Figura 16. Neutralização de HCl através da reação com sabões de cálcio^[3-5].

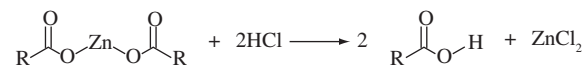


Figura 17. Neutralização de HCl através da reação com sabões de zinco^[3-5].

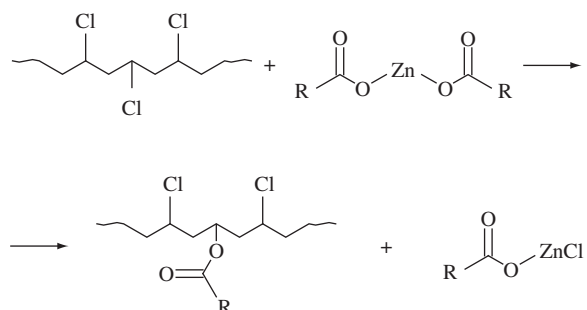


Figura 18. Estabilização de HCl através do deslocamento nucleofílico de cloretos lábeis por sabões de zinco^[4].

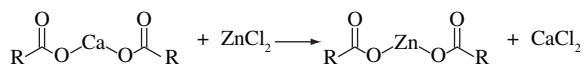


Figura 19. Regeneração de carboxilatos de zinco e neutralização do cloreto de zinco através da reação com carboxilatos de cálcio durante o processo de estabilização térmica do PVC por sabões destes metais^[3-5].

IIIB (Ba e Cd, no estudo específico) devia-se à reação entre o carboxilato do metal do grupo IIA com o cloreto do metal do grupo IIIB (Figura 19). Desta forma, regenera-se o carboxilato do metal do grupo IIIB e previne-se o acúmulo na massa do PVC do cloreto deste mesmo metal, deletério para a estabilidade térmica do sistema.

Apesar de não ter sido originalmente elaborado por Frye & Horst, este mecanismo é facilitado pela estrutura micelar dos sabões metálicos, que resulta na proximidade do par dos diferentes metais em micelas laminares^[4].

Estabilizantes orgânicos diversos

Ésteres de ácido aminocrotônico

Tipicamente possuem a seguinte estrutura química apresentada na Figura 20.

Muitos compostos comerciais desse tipo possuem aprovação para aplicações para embalagens de produtos alimentícios em diversos países europeus. São muito utilizados em composições rígidas para filmes de embalagens e frascos soprados. São utilizados em conjunto com óleos epoxidados e necessitam do uso de lubrificantes. Alguns estabilizantes do tipo aminocrotonato possuem compatibilidade limitada com alguns plastificantes.

Derivados de uréia

Estruturas químicas representativas desse grupo são as que seguem na Figura 21.

Podem ser utilizados como estabilizantes térmicos, de pequena ação sobre a estabilidade à luz, especialmente em compostos plastificados. Possuem também alguma ação antioxidante. São utilizados normalmente em combinação com óleos epoxidados.

Óleos epoxidados

Compostos epoxidados, tais como o óleo de soja epoxidado e alguns ésteres de epóxi são utilizados como co-estabilizantes em sinergia com compostos metálicos e alguns estabilizantes orgânicos. Em geral, melhoram tanto as características de estabilidade ao calor quanto à luz, com a vantagem de muitos compostos epoxidados possuírem aprovação para uso em contato com alimentos.

As limitações de seu uso se devem à susceptibilidade ao ataque microbiológico e possibilidade de exsudação.

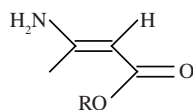
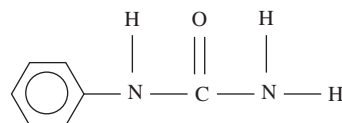
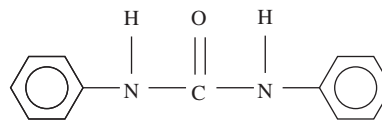


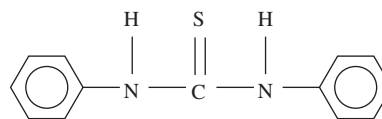
Figura 20. Estrutura química dos ésteres de ácido aminocrotônico^[3].



(a)



(b)



(c)

Figura 21. Estruturas químicas de alguns derivados de uréia utilizados como estabilizantes térmicos de PVC^[4]. a) feniluréia; b) difeniluréia; e c) difenil-tiouuréia.

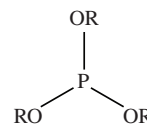


Figura 22. Estrutura química dos fosfitos orgânicos^[3,4].

Fosfitos orgânicos

Também conhecidos como fosfitos quelantes; trata-se de co-estabilizantes utilizados principalmente em conjunto com estabilizantes de metais diversos, principalmente bário/cádmio, bário/cádmio/zinco, bário/zinco e cálcio/zinco. O seu uso em conjunto com esses estabilizantes primários melhora a transparência, a estabilidade às intempéries e à luz, assim como a estabilidade térmica, especialmente no PVC plastificado.

Possuem estrutura química do tipo mostrado na Figura 22, sendo R usualmente grupos químicos tipo alquila, arila (fenila, normalmente), alquila-arila e derivados de álcoois polihídricos. Fosfitos orgânicos comercialmente disponíveis são o trifenil fosfito, tridecil fosfito, difosfito de diesteril de pentaeritritol e trisonilfenil fosfito.

Ésteres-tióis

Pesquisados recentemente pelo grupo de pesquisa do Prof. Starnes, do College of William and Mary nos EUA, podem ser uma boa aposta futura em estabilizantes térmicos para o PVC. Seu mecanismo baseia-se na destruição de sítios defeituosos ativos e, ao contrário do que se suspeita, apresentam odor fraco em virtude do baixo teor de compostos voláteis. Algumas estruturas típicas são apresentadas abaixo^[4], na Figura 23.

Antioxidantes

Um dos mecanismos de degradação do PVC envolve processos de oxidação da cadeia em hidroperóxidos, os quais contribuem para o processo de catálise da desidrocloração do PVC. Em aplicações específicas, onde o composto de PVC

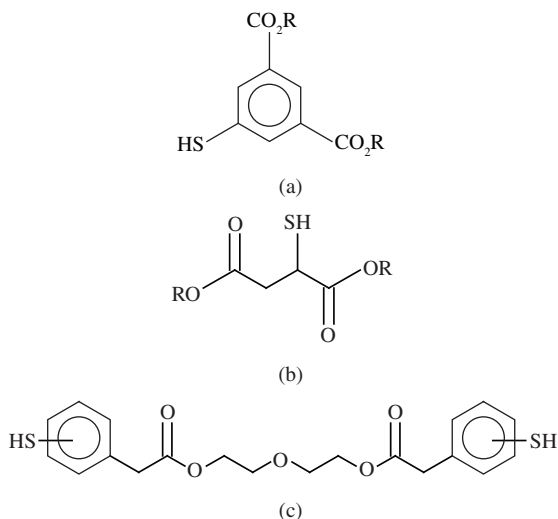


Figura 23. Algumas estruturas possíveis de ésteres-tióis candidatos a estabilizantes térmicos para PVC^[4].

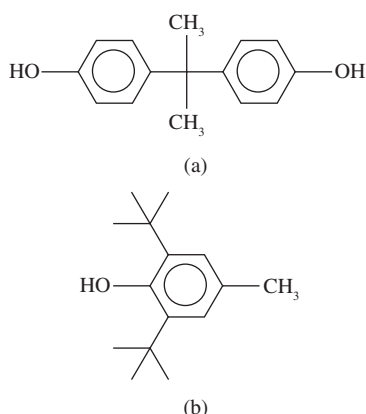


Figura 24. Exemplos de fenóis especialmente impedidos utilizados como antioxidantes em formulações de PVC^[3,4,10]. a) Bisfenol A; e b) BHT.

pode ser submetido a condições favoráveis de oxidação, tais como em alguns tipos de fios e cabos elétricos, utilizam-se antioxidantes que impedem ou retardam esse processo.

Os antioxidantes podem ser divididos em duas classes principais: primários, ou seja, aqueles que possuem efeito de estabilização térmica exclusivamente junto aos radicais livres, e secundários, que possuem algum efeito de estabilização térmica e atuam como decompositores de hidroperóxidos, formando derivados quimicamente inativos.

Exemplos de antioxidantes primários utilizados em compostos de PVC são os derivados de fenóis especialmente impedidos e algumas aminas aromáticas. No caso de antioxidantes secundários são utilizados basicamente os fosfitos orgânicos, citados anteriormente (Figura 24).

Conclusões

Nesta revisão bibliográfica procurou-se apresentar os principais aspectos do processo de degradação e estabilização do PVC. Foram apresentados os principais mecanismos de degradação térmica do PVC, a partir de seus defeitos estruturais e de seus processos de formação. Foram também apresen-

tados os diversos mecanismos de estabilização do PVC e os principais aditivos atualmente utilizados para este fim.

Referências Bibliográficas

1. Perottoni Jr., A. - Correspondência particular ao autor, baseada em números da consultoria Chemical Market Associates, Inc. (2007).
2. Rodolfo Jr., A.; Nunes, L. R. & Ormanji, W. - "Tecnologia do PVC", 2. ed., ProEditores Associados, São Paulo (2006).
3. Braun, D. & Bezdadea, E. - "Theory of degradation and stabilization mechanisms", in: Encyclopedia of PVC – Volume 1: Resin manufacture and properties, 2. ed, L. I. Nass & C. A. Heiberger (ed.), Marcel Dekker, Nova York (1986).
4. Jennings, T. C. & Starnes Jr., W. H. - "PVC stabilizers and lubricants", in: PVC handbook, C. E. Wilkes, J. W. Summers & C. A. Daniels (ed.), Hanser Gardner Publishers, Cincinnati (2005).
5. Titow, W. V. - "Stabilizers: General aspects", in: PVC technology, 4. ed, W. V. Titow (ed.), Elsevier Applied Science Publisher, Londres (1984).
6. Šimon, P. - Polymer Degradation and Stability, **36**, p.85 (1992).
7. Troitskii, B. B. & Troitskaya, L. S. - European Polymer Journal, **33**, p.1289 (1997).
8. Witenhafer, D. E. - "Resins structure and properties", in: Encyclopedia of PVC – Volume 1: Resin manufacture and properties, 2. ed., L. I. Nass & C. A. Heiberger (ed.), Marcel Dekker, Nova York (1986).
9. Starnes Jr., W. H. - Progress in Polymer Science, **27**, p.2133 (2002).
10. Hjertberg, T. & Sörvik, E. - "Thermal degradation of PVC", in: Degradation and stabilisation of PVC, E. D. Owen (ed.), Elsevier Applied Science Publishers, Londres (1984).
11. Varand, A. V. & Pudov, V. S. - Polymer Science U.S.S.R., **29**, p.107 (1987).
12. Martinsson, E.; Hjertberg, T. & Sörvik, E. - Macromolecules, **21**, p.136 (1988).
13. Troitskii, B. B. & Troitskaya, L. S. - European Polymer Journal, **31**, p.533 (1995).
14. Šimon, P. & Valko, L. - Polymer Degradation and Stability, **35**, p.249 (1992).
15. Starnes Jr., W. H. & Edelson, D. - Macromolecules, **12**, p.797 (1979).
16. Jennings, T. C. & Fletcher, C. W. - "Actions and characteristics of stabilizers", in: Encyclopedia of PVC – Volume 2: Compound design and additives, 2. ed, L. I. Nass & C. A. Heiberger (ed.), Marcel Dekker, Nova York (1988).