

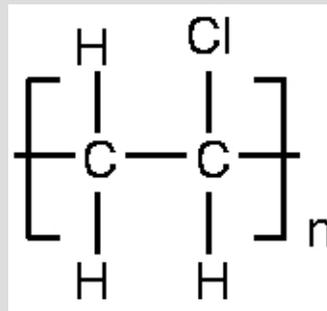
Relações estrutura- microestrutura-propriedades- processamento no PVC



Autor: Cláudio G. Schön

PVC

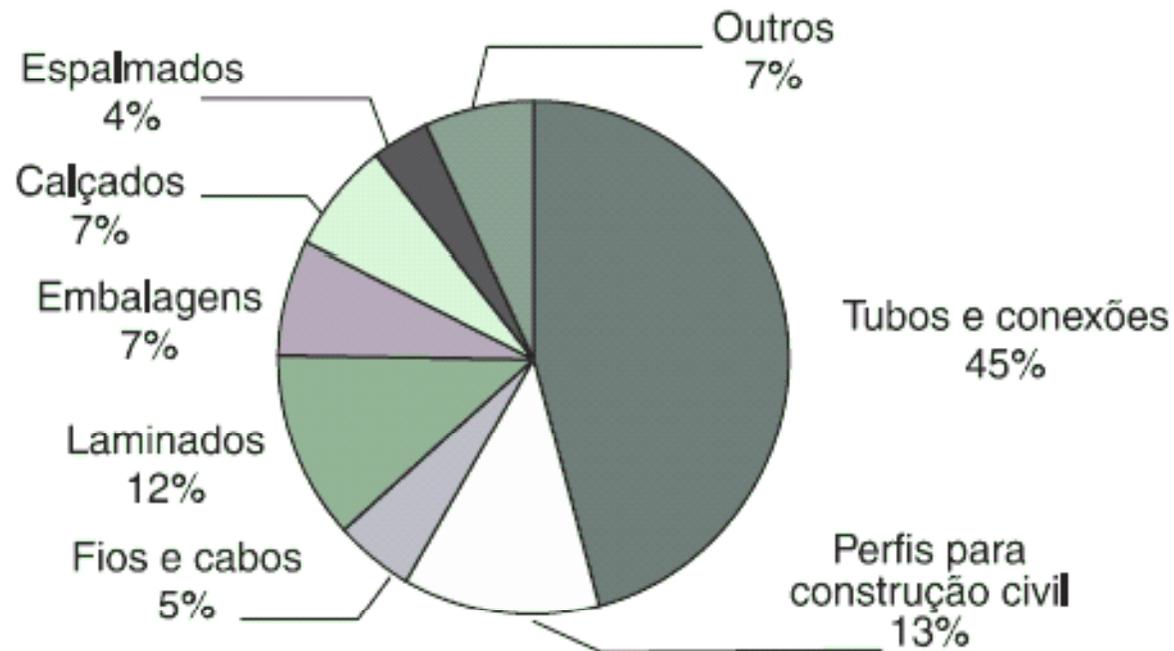
- Poli(cloreto de vinila) – PVC
- é um termoplástico vinílico que se caracteriza por sua versatilidade → propriedades são facilmente alteradas por aditivos (plastificantes, por exemplo).



PVC - Aplicações

Brasil, 2005

Principais mercados de aplicação



Fonte: Nunes, L. C., Rodolfo Jr, A., Ormanji, W. - Tecnologia do PVC, 2ª. ed.,BRASKEM, 2006.

Matérias-primas para a produção de PVC

- Sal + eletricidade \Rightarrow **Cloro** e hidróxido de sódio por eletrólise ($2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2$)

- Petróleo, gás natural, etanol \Rightarrow **eteno**

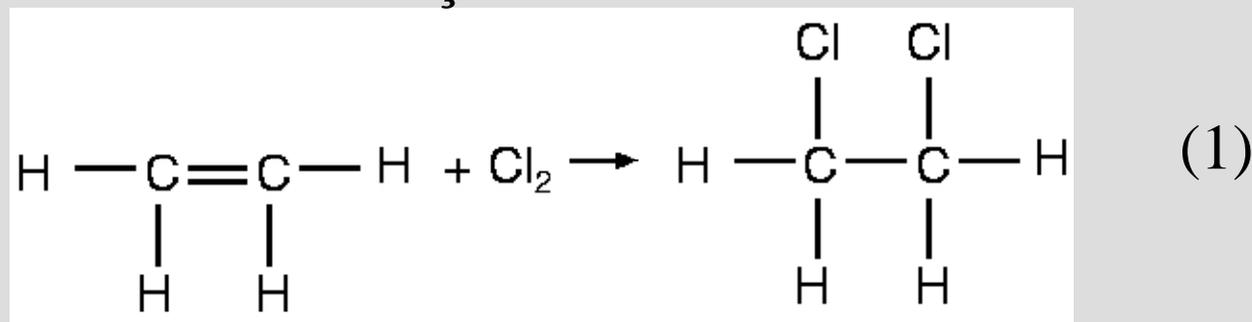
Eteno + cloro \Rightarrow **monômero cloreto de vinila (MVC)**

Fábrica da Braskem em Maceió - AL: usa sal extraído das lagunas (AL), eteno proveniente do etenoduto de Camaçari (BA) e energia elétrica de Paulo Afonso (BA) e produz 240.000 t/ano de PVC e 460.000 t/ano de soda cáustica.

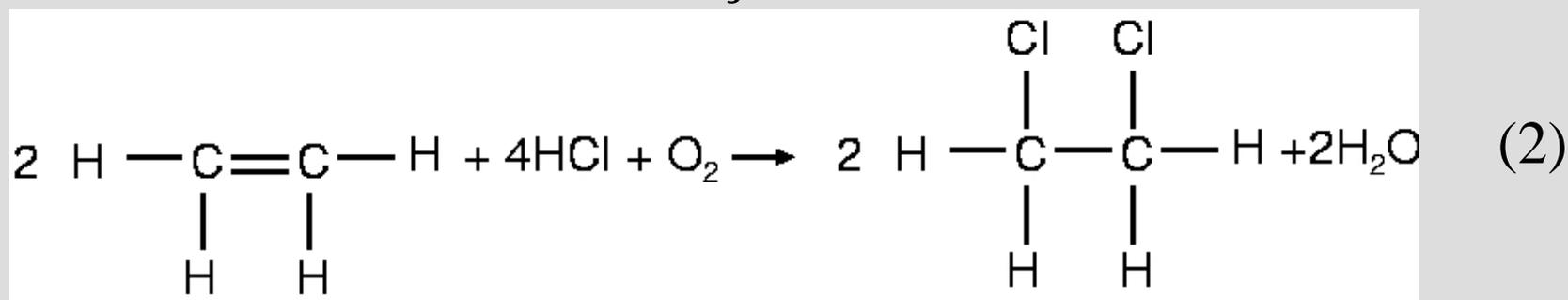
MVC (Processo balanceado)

- Obtenção do 1,2-dicloroetano (EDC) em duas rotas:

Cloração direta

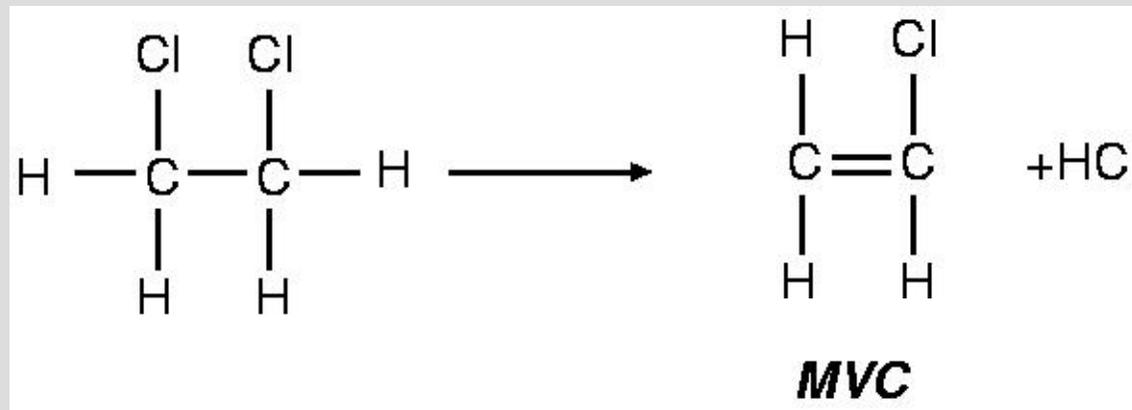


Oxicloração



MVC (Processo balanceado)

- Craqueamento do EDC:

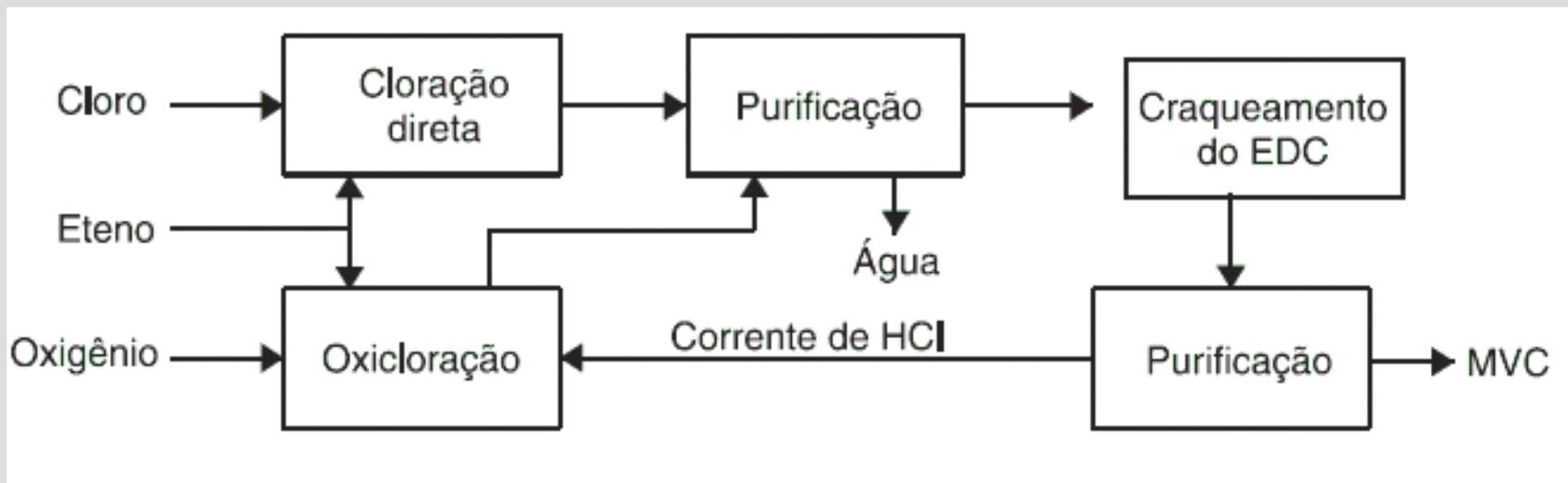


Craqueamento por aquecimento e catálise.

O MVC produzido pode ser usado para polimerização.

O cloreto de hidrogênio produzido nesta etapa é utilizado na rota (2) da produção do EDC, em circuito fechado. Daí o nome “processo balanceado”.

MVC (Fluxograma do processo balanceado)



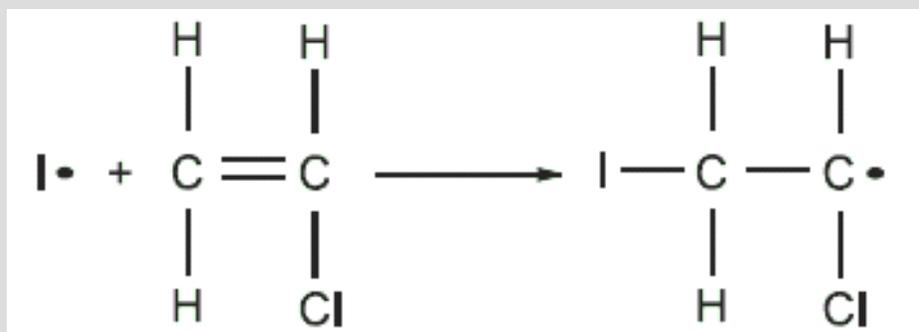
Síntese do PVC

- O PVC é obtido por polimerização em cadeia via radicais livres.
- Três reações envolvidas:
 - Iniciação (iniciador gera 2 centros ativos)
 - Propagação (transferência de centro ativo e crescimento de cadeia)
 - Terminação (interrupção do crescimento por desaparecimento do centro ativo)

Obs.: Constantes cinéticas diferentes para cada reação.

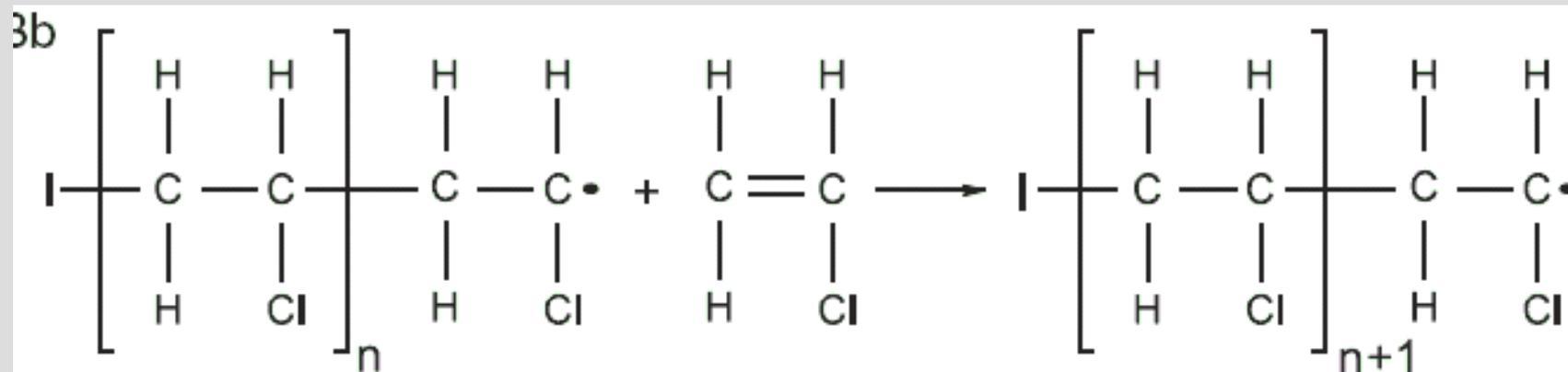
Síntese do PVC (reações)

Iniciação:



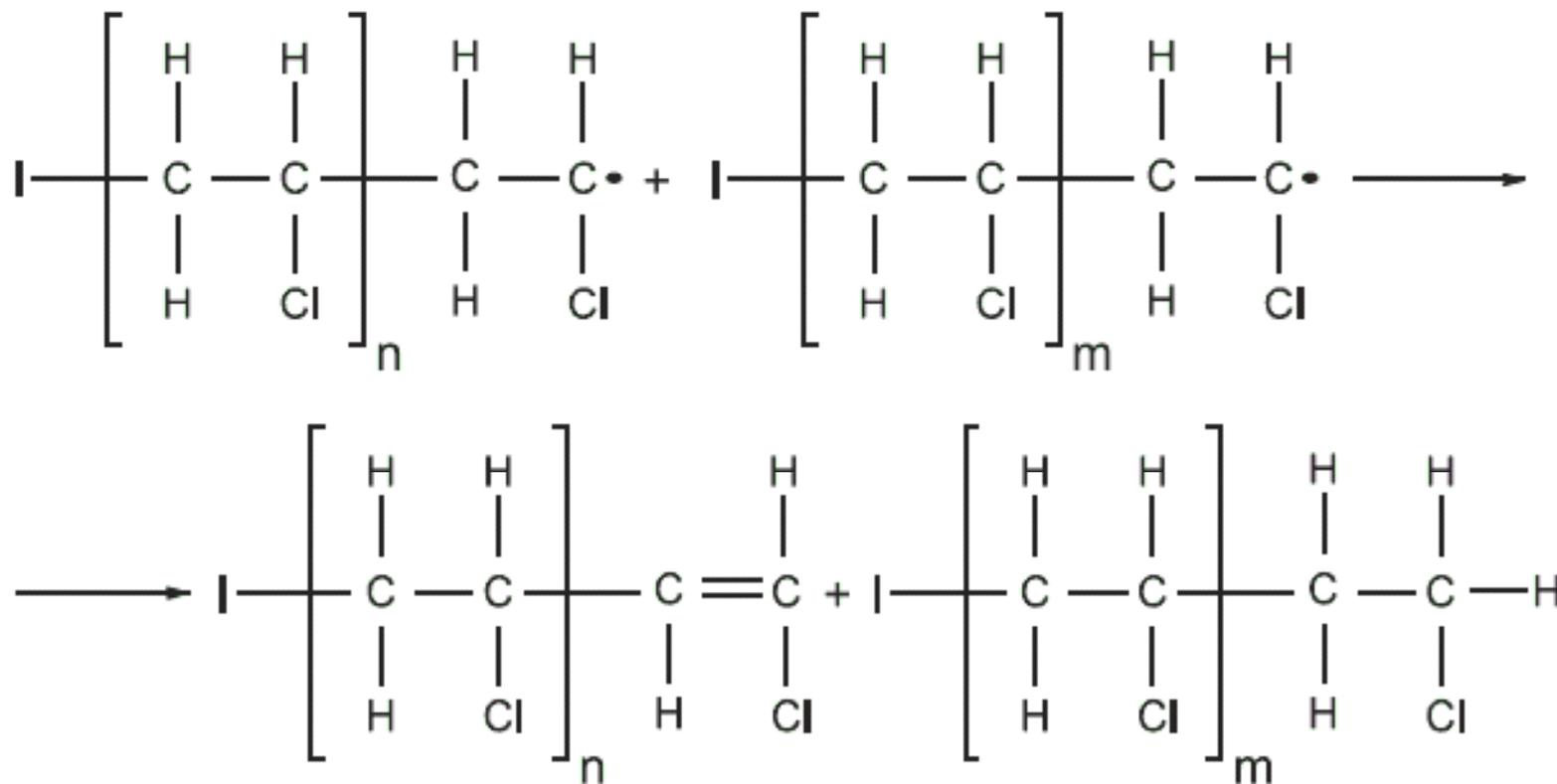
“Iniciador” é uma molécula instável, p.ex. peróxidos orgânicos, formando centros ativos.

Propagação:



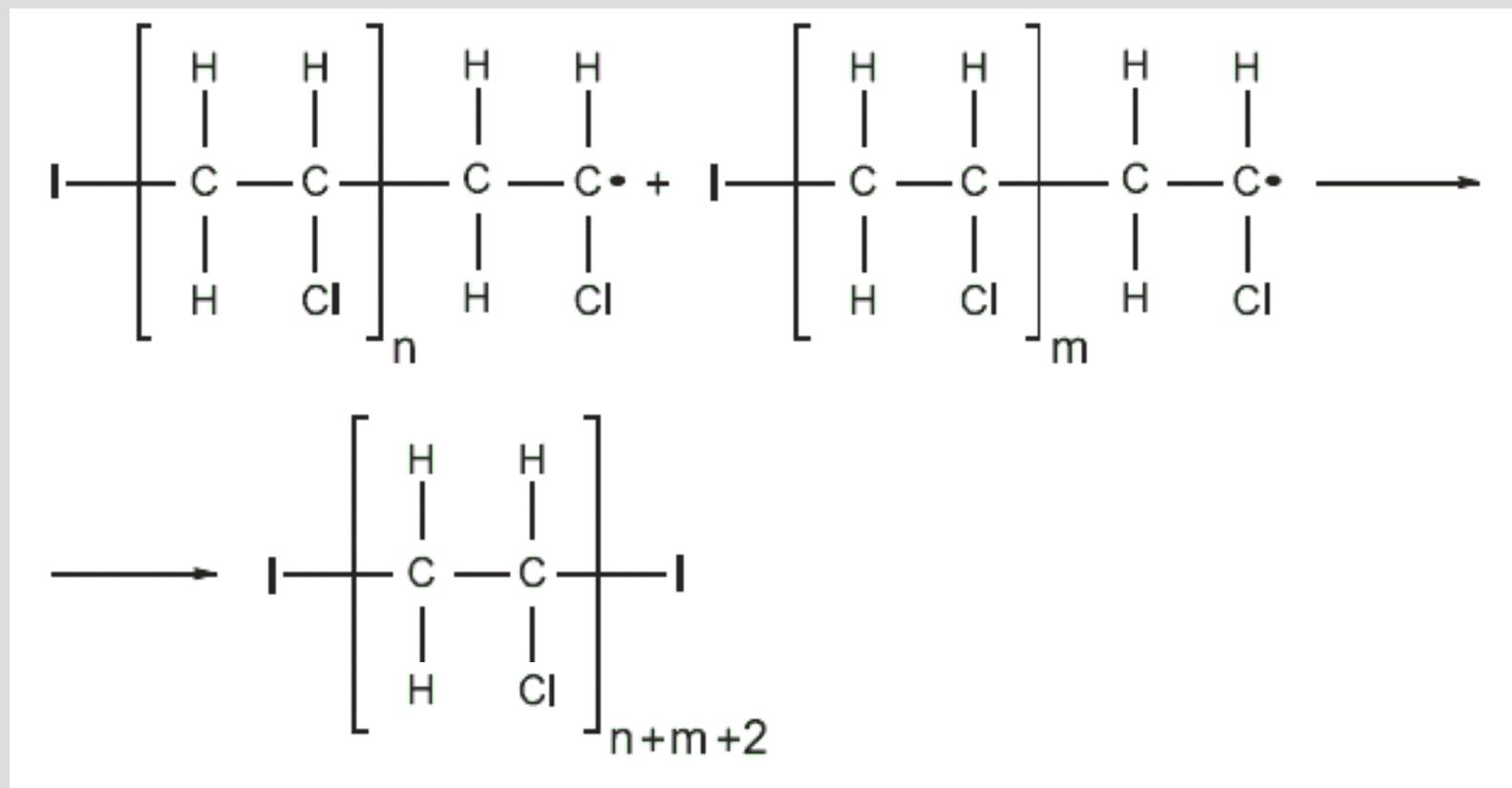
Síntese do PVC (reações)

Terminação (desproporcionamento):



Síntese do PVC (reações)

Terminação (combinação):



Moléculas variam de 250 a 2000 meros

Síntese do PVC (Processos)

- Processos de Polimerização:
 - **Suspensão**
 - **Emulsão e Micro-suspensão**
 - Massa e solução (pouco usados)

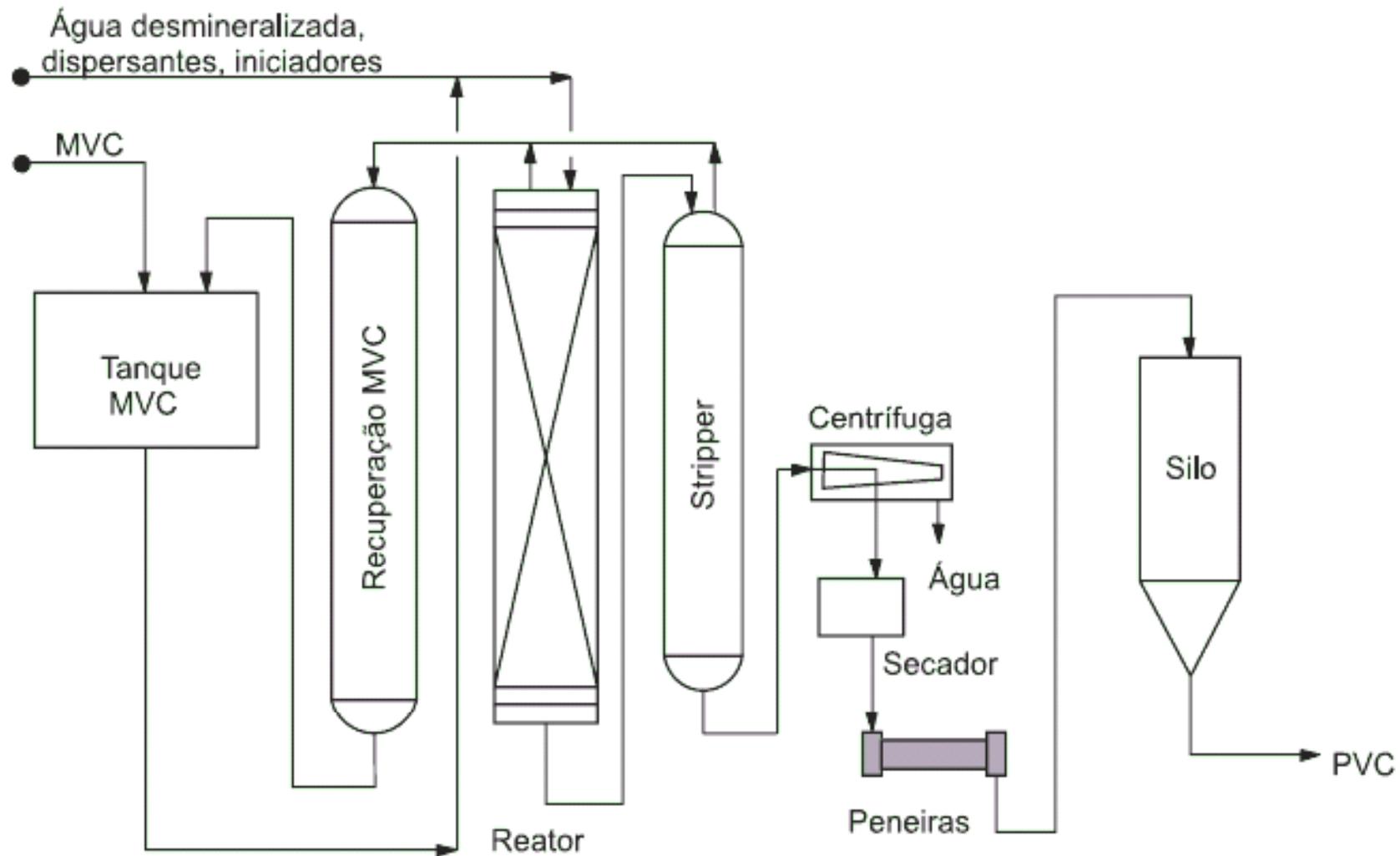
Polimerização por suspensão

- MVC é disperso na forma de gotas de 30 a 150 μm em uma mistura aquosa contendo um agente dispersante por agitação vigorosa.
- O iniciador é solúvel no MVC e a reação se dá no interior das gotas.
- Ocorre em reatores de batelada (atualmente 200 m^3)
- A reação de polimerização é fortemente exotérmica – Remoção do calor é um desafio!

Polimerização por suspensão

- O reator é carregado com água desmineralizada, agentes dispersantes, aditivos e iniciadores
- É feito vácuo para eliminar O_2
- Adiciona-se o MVC, que não é solúvel, forma gotas.
- Temperatura de reação: 50 a 70°C
- A reação é terminada com 75 a 95% de conversão e o MVC remanescente é recuperado (stripping: contracorrente de vapor sob pressão)

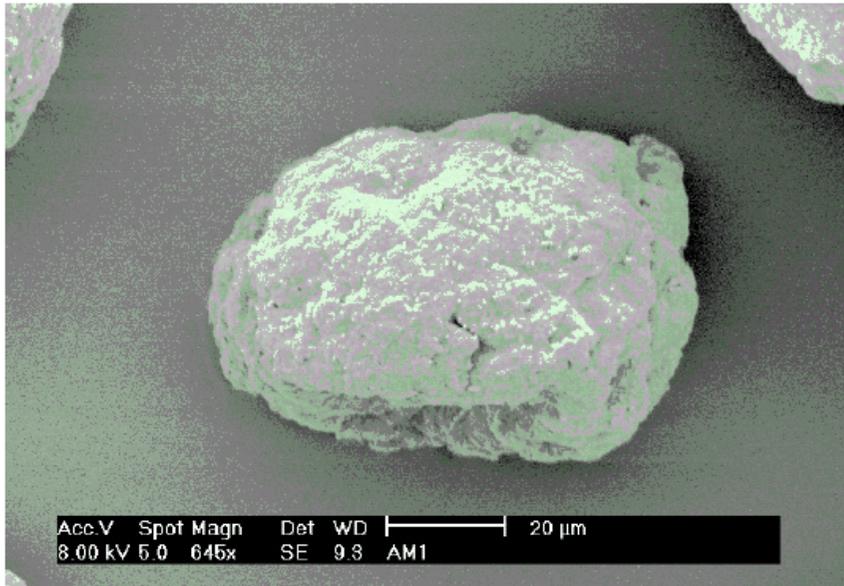
Polimerização por suspensão



Adaptado de CMAI (2000). World vinyls analysis.

Polimerização por suspensão

Partícula de PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão visualizada no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Aumento de 645x.

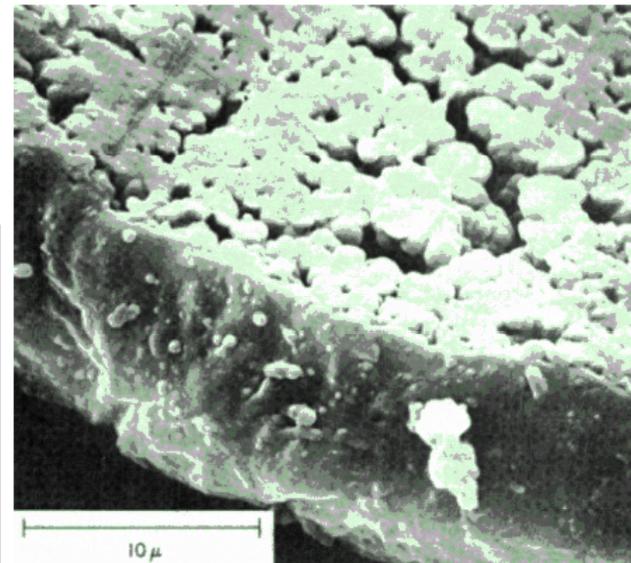


Fonte: Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos.

Partículas primárias de 1µm e porosidade que auxilia na absorção de aditivos

Partículas de 50 a 200µm com estrutura interna complexa.

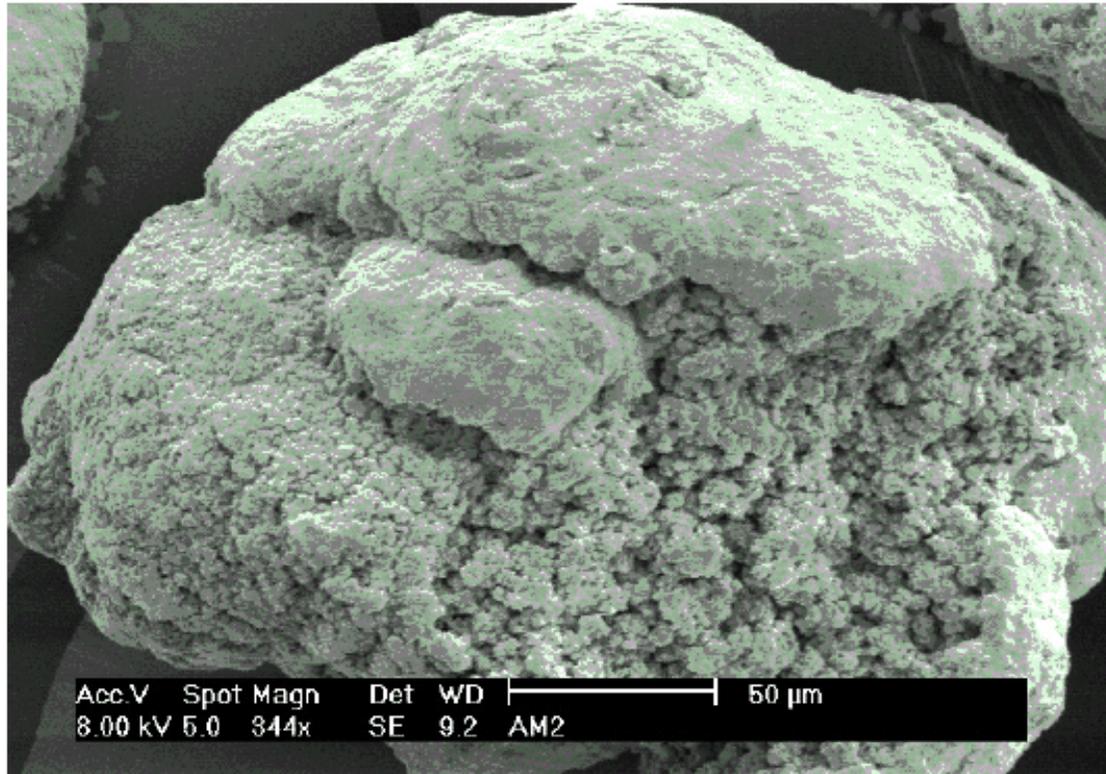
Micrografia de uma partícula de PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão, cortada de modo a exibir sua estrutura interna e observada através do Microscópio Eletrônico de Varredura. Observam-se a membrana (abaixo) e as partículas primárias (acima), bem como a porosidade interna da resina.



Extraído de Nass, L. I.; Heiberger, C. A. (editores) (1986). Encyclopedia of PVC - Volume 1: Resin manufacture and properties.

Polimerização por suspensão

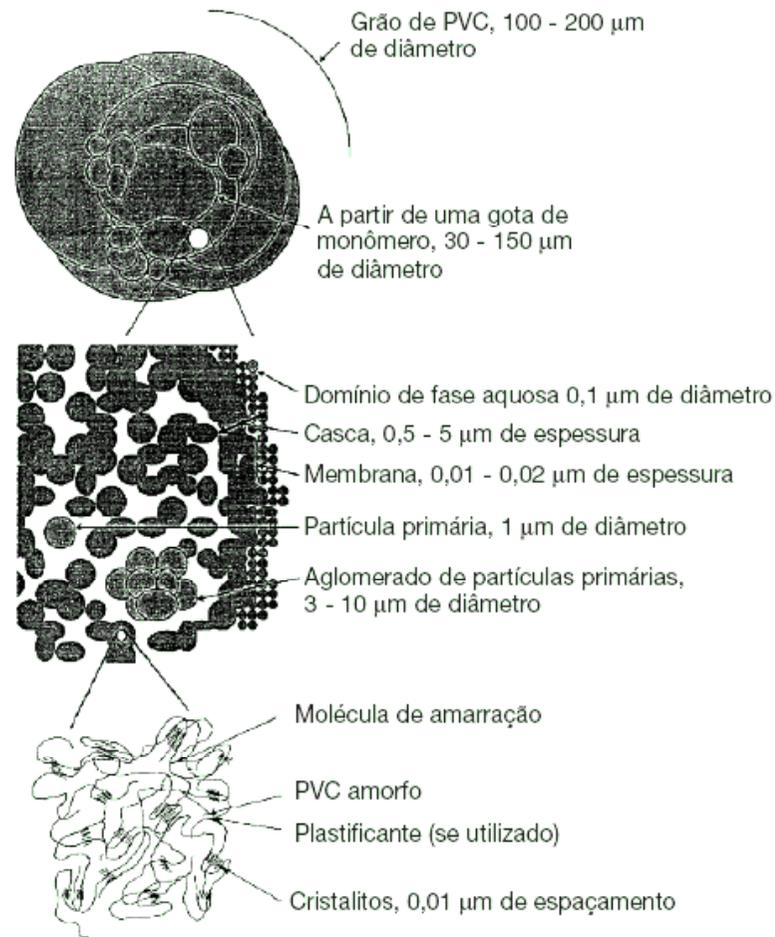
Micrografia de uma partícula de PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão, observada através do Microscópio Eletrônico de Varredura, na qual a membrana apresenta aberturas que permitem acesso à estrutura interna da mesma. Observam-se facilmente os aglomerados de partículas primárias e os vazios responsáveis pela porosidade. Aumento de 344x.



Fonte: Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos.

Polimerização por suspensão

Representação esquemática das espécies presentes na morfologia de partícula do PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão



Extraído de Summers, J. W. (1997). A review of vinyl technology.

Hierarquia microestrutural de uma partícula de PVC obtida por polimerização em suspensão.

Partícula primária: formada durante polimerização pois PVC é insolúvel em MVC

PVC: amorfo (cristalinidade < 10%)

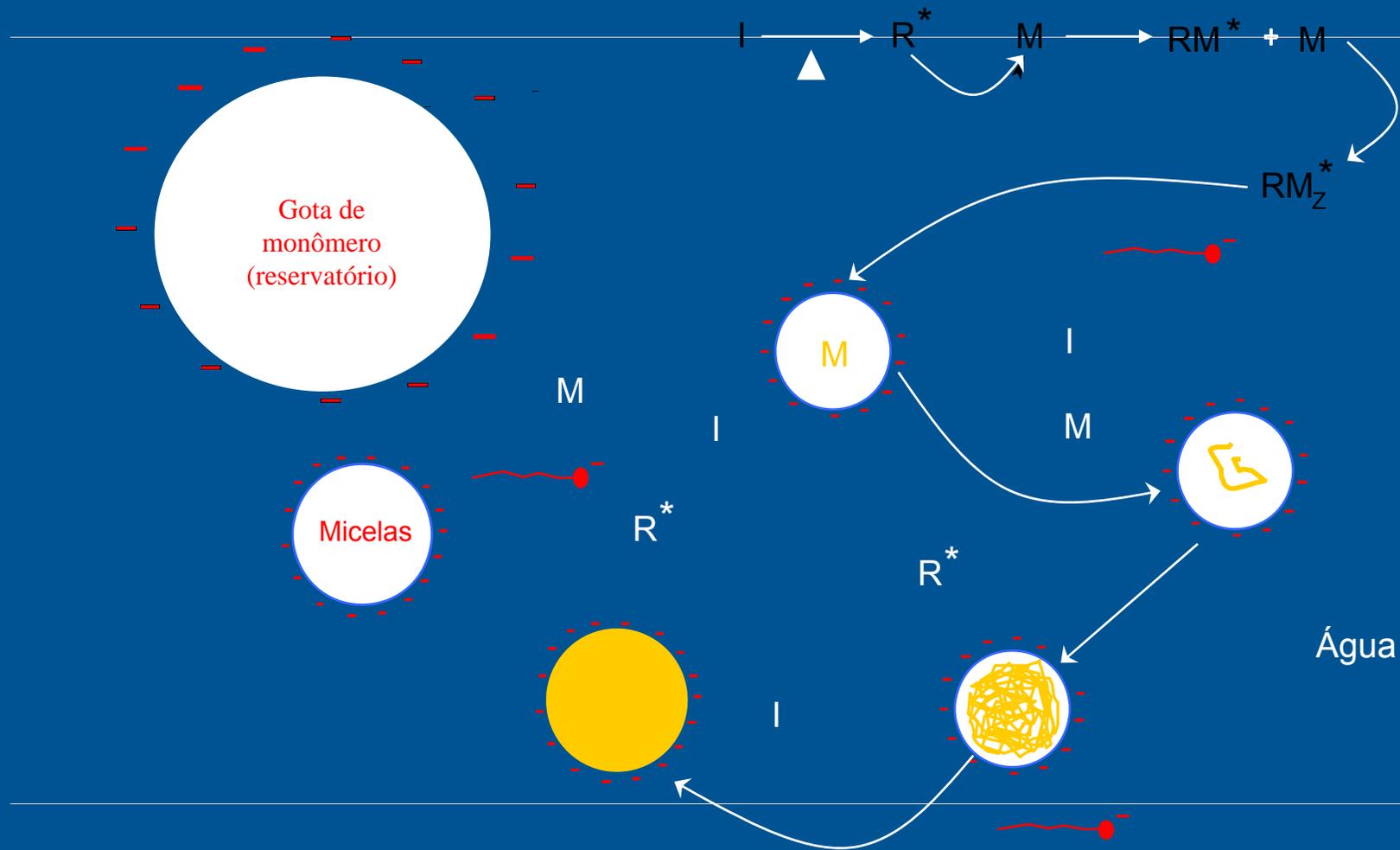
Polimerização por emulsão

- O MVC é disperso em gotas entre 0,1 e 1 μm em um meio aquoso contínuo por agitação vigorosa e por ação de um agente emulsificante.
- Suspensão é instável, emulsão é meta-estável.
- O iniciador (persulfatos de potássio) é solúvel na água \Rightarrow a reação ocorre nas micelas (partículas emulsificadas).

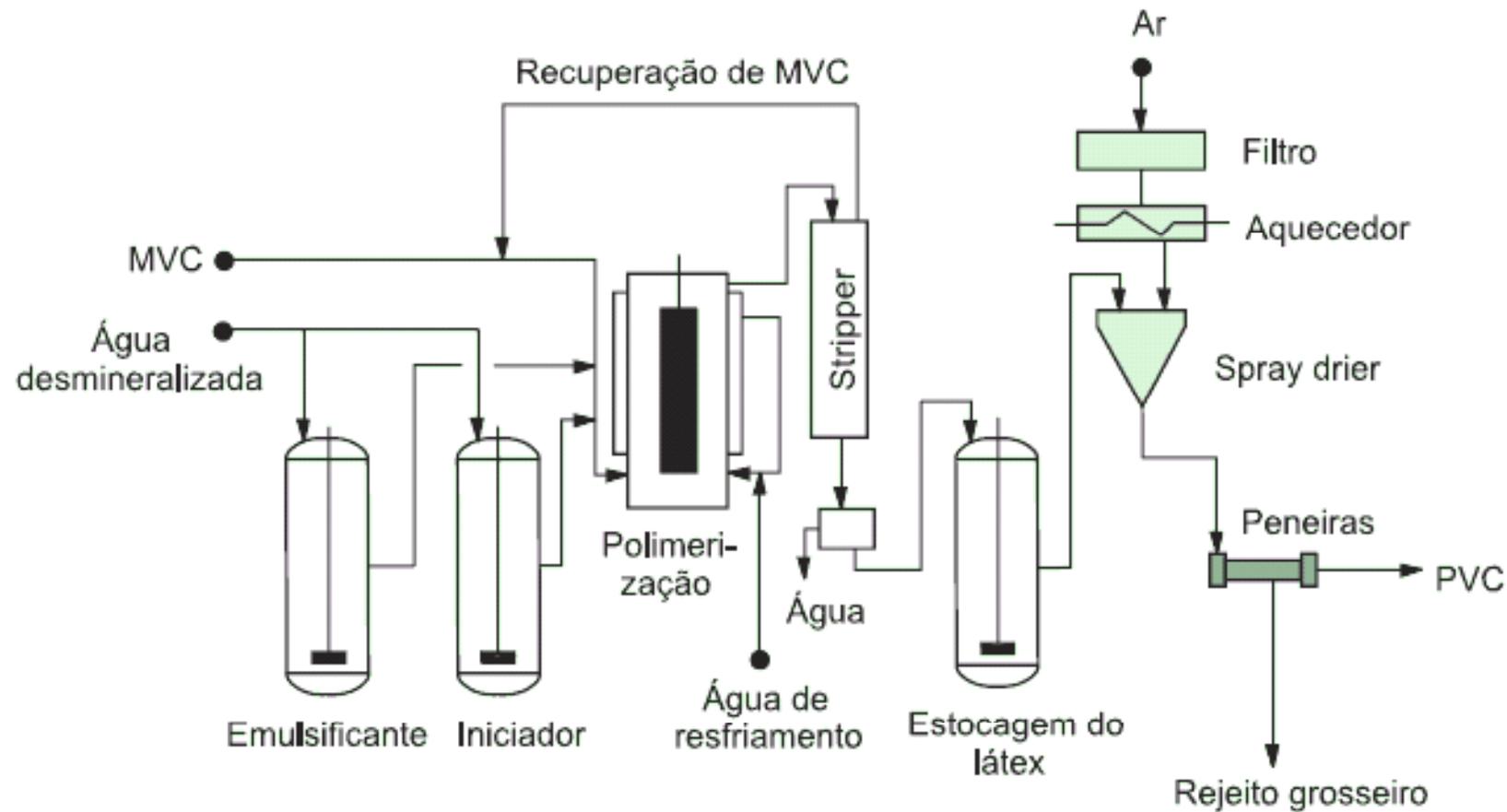
Polimerização por emulsão

- Temperatura de reação entre 40 e 60 °C e alta pressão de vapor do MVC geram pressões de trabalho entre 0,4 e 10 atm e taxas de conversão entre 85 e 95%.
- Reatores de batelada de 30 a 100 m³.
- Um balanço correto entre sistema de resfriamento, agitação e estabilidade mecânica do Latex é fundamental para evitar coagulação excessiva das partículas.
- Latex: qualquer polímero em emulsão (dispersão coloidal de material polimérico em água).

Polimerização por emulsão



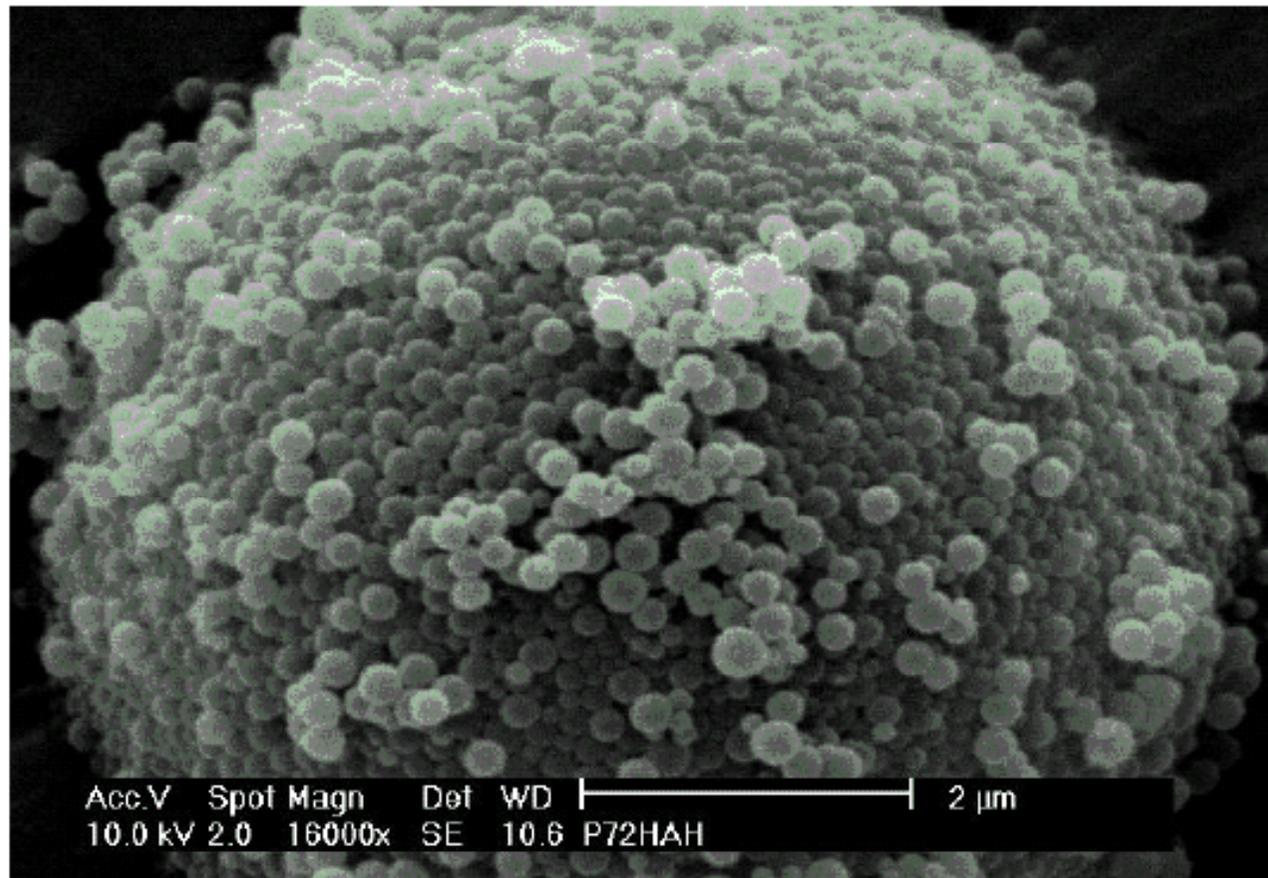
Polimerização por emulsão



Adaptado de CMAI (2000). World vinyls analysis.

Polimerização por emulsão

Micrografia de uma resina de PVC obtida pelo processo de polimerização em emulsão, observada através do Microscópio Eletrônico de Varredura. Aumento de 16.000x.

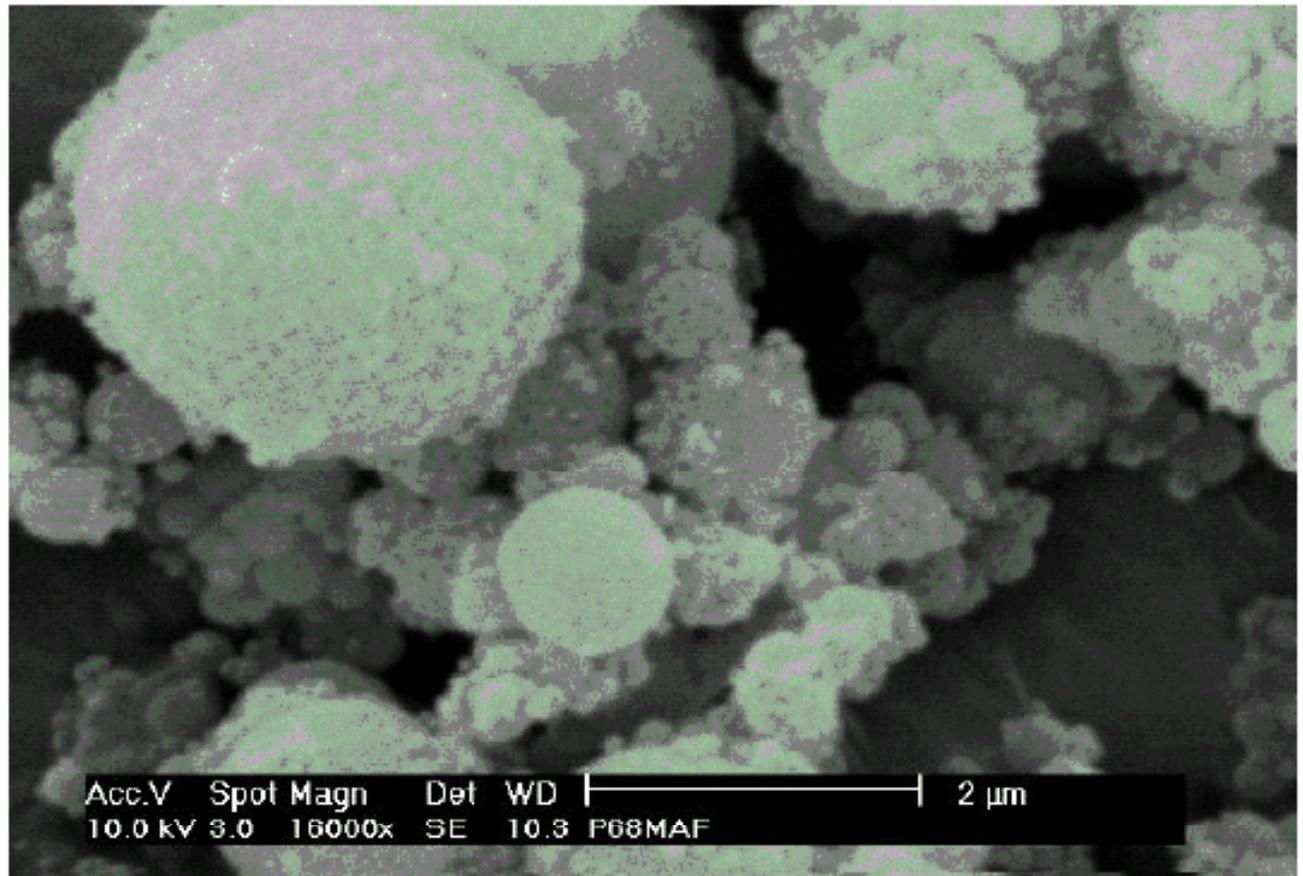


Fonte: Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos.

Polimerização em micro-suspensão

A micro-suspensão difere da emulsão pelo uso de iniciadores solúveis no monômero e no tamanho de partículas (até $3\mu\text{m}$) E difere da suspensão pois as gotas são menores.

Micrografia de uma resina de PVC obtida pelo processo de polimerização em micro-suspensão, observada através do Microscópio Eletrônico de Varredura. Aumento de 16.000x.



Fonte: Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos.

Síntese do PVC (Processos)

- Processos de Polimerização:
 - **Suspensão**
 - (80% da produção: **Tubos, injetados**)
 - **Emulsão e Micro-suspensão**
 - 10 a 15% da produção: onde muito plastificante pode ser adicionado -
plastisol: **bolas, bonecas, produtos flexíveis**

Fim da 1ª parte

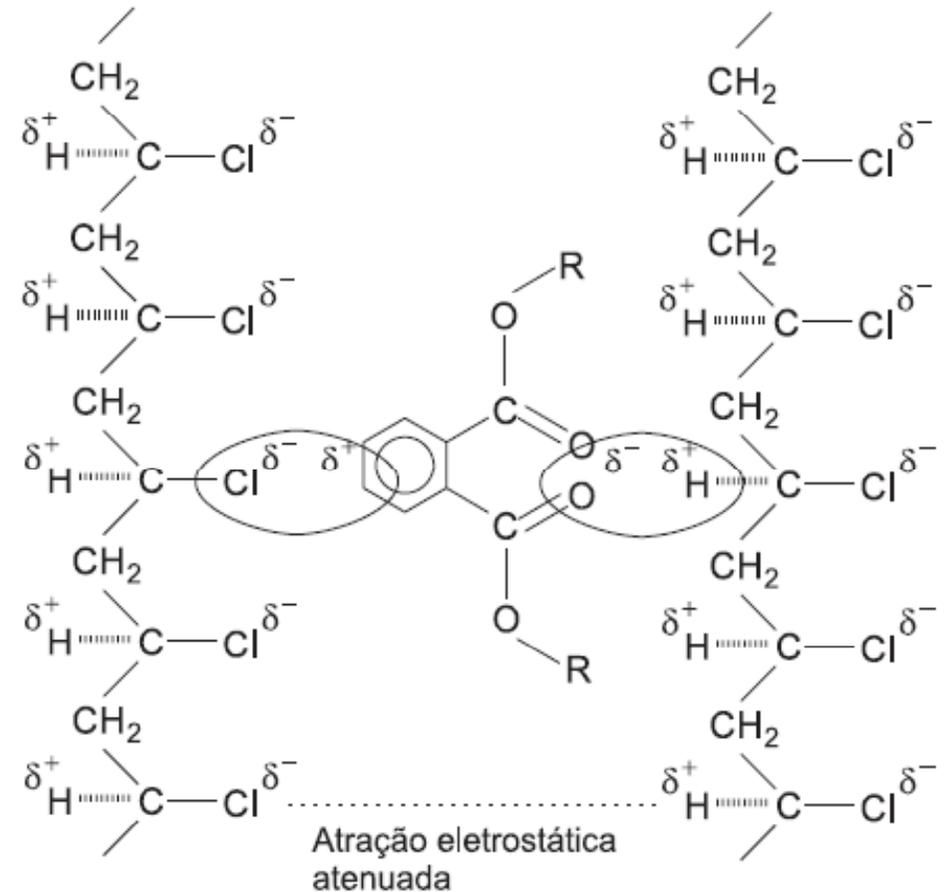
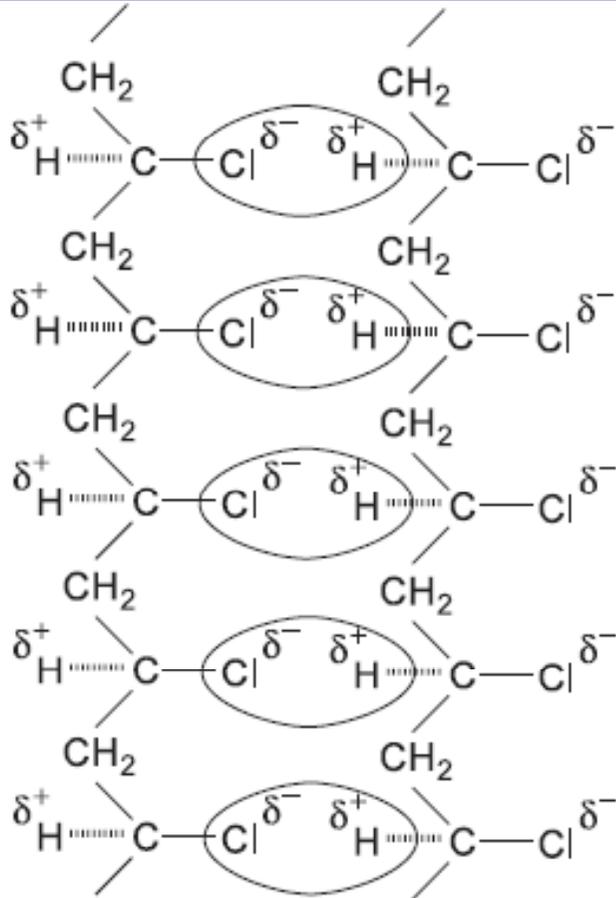
Compostos de PVC

- A síntese da resina é apenas a primeira etapa da obtenção do material tecnológico. Para ser útil o polímero deve receber suas cargas e seus aditivos, formando o composto:
 - Plastificantes
 - estabilizante
 - Pigmentos
 - Reforços

Plastificantes

- De maneira geral, os produtos de PVC podem ser classificados como pertencentes a dois grandes grupos: *rígidos e flexíveis*.
- A resina de PVC é naturalmente rígida; entretanto, durante a produção dos compostos de PVC, uma classe especial de aditivos pode ser incorporada de modo a gerar compostos flexíveis:
 - **os plastificantes.**
- Em geral é um éster ftálico.

Função do plastificante

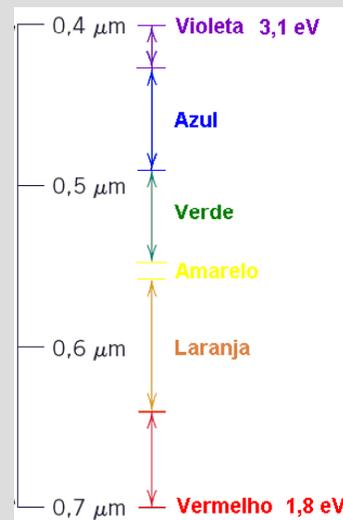


Função: Aumentar a flexibilidade do material
Diminui T_g e aumenta o volume livre.

aditivos

Estabilizantes:

- Estearato de Ca e Zn (captura de íons)
- Função: evitar a degradação do PVC pela perda de HCl e formação de ligações duplas
- Absorve fótons na região do azul, ocorrendo amarelecimento.



Pigmentos

- TiO_2 e negro de fumo.
- Função: Cor e barreira a UV.

Reforços

- Função: aumentar dureza e resistência.

Carga

Função: reduzir custo e melhorar estabilidade dimensional.

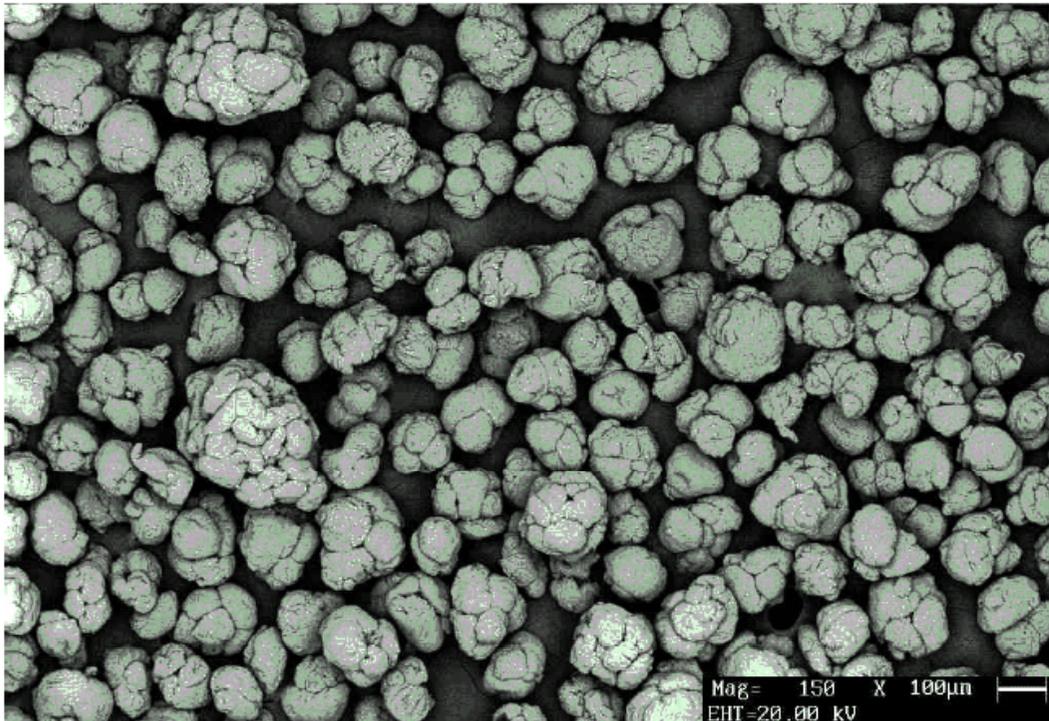
Morfologia x processamento

- A morfologia da partícula influi na habilidade que o polímero apresenta em incorporar seus aditivos e cargas.
- Por exemplo, a elevada porosidade do PVC produzido por polimerização em suspensão irá auxiliar na incorporação de plastificantes à resina.

Compostos de PVC

Sem aditivo

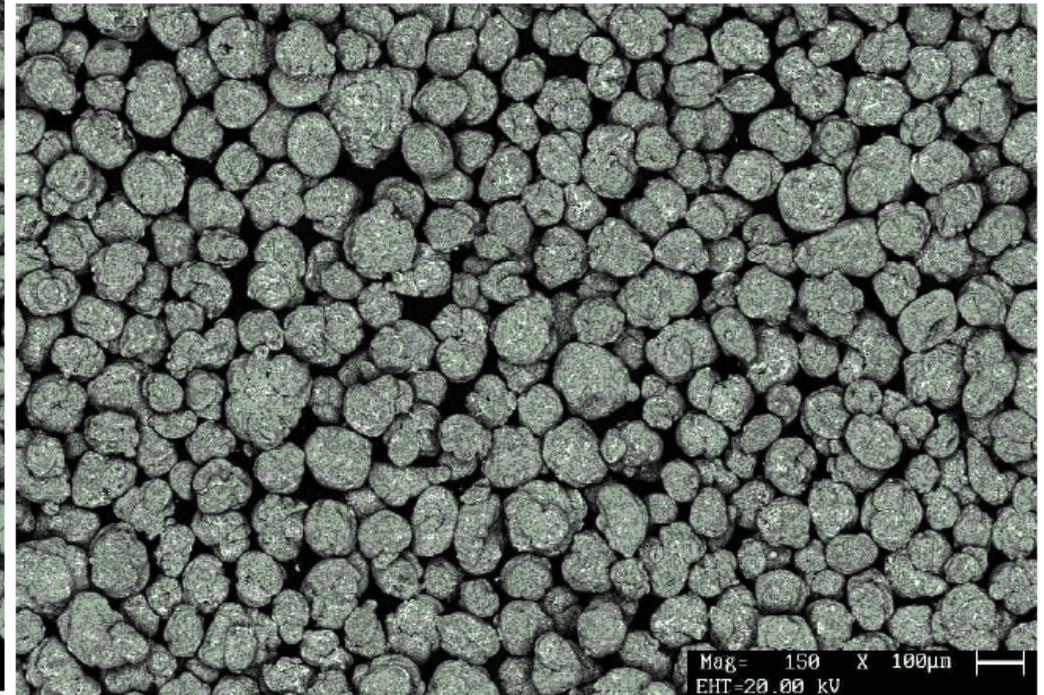
Micrografia eletrônica de varredura de uma resina de PVC obtida pelo processo de polimerização em suspensão. Aumento de 150x



Fonte: Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos.

com aditivo

Micrografia eletrônica de varredura de um composto PVC rígido. Observa-se o completo revestimento das partículas de resina de PVC com os aditivos incorporados ao composto. Aumento de 150x



Fonte: Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos.

Incorporação dos aditivos

- A incorporação dos aditivos ocorre pela aplicação de cisalhamento e temperatura.
- pode ser estudada pela técnica de **reometria de torque**. Nesta o polímero é colocado em uma câmara aquecida e submetido à ação de rotores que aplicam um torque à massa polimérica. O torque é então medido em função da temperatura e do tempo e a curva obtida é analisada.

Reometria de Torque



Polimero

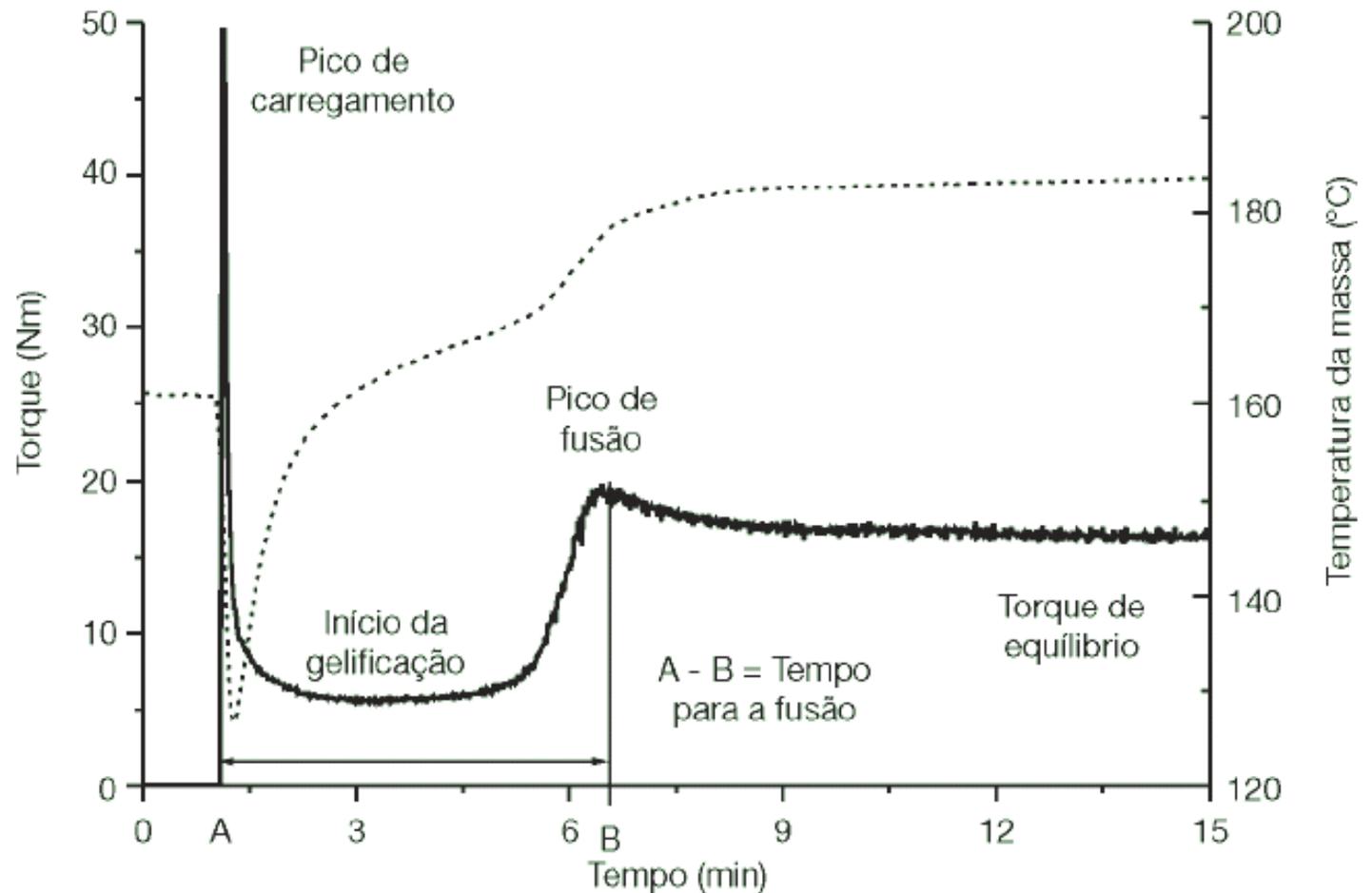


Gelificação e fusão do composto

Resultado típico de ensaio de reometria de Torque (com aumento progressivo da temperatura)

- Gel: um sólido aparentemente, de material gelatinoso formado de uma dispersão coloidal em que o disperso apresenta-se no estado sólido e o dispersante no estado líquido.

Curva típica obtida em um ensaio de avaliação do perfil de gelificação e fusão de uma resina ou composto de PVC. A linha sólida denota o torque, enquanto que a linha pontilhada denota a temperatura da massa.



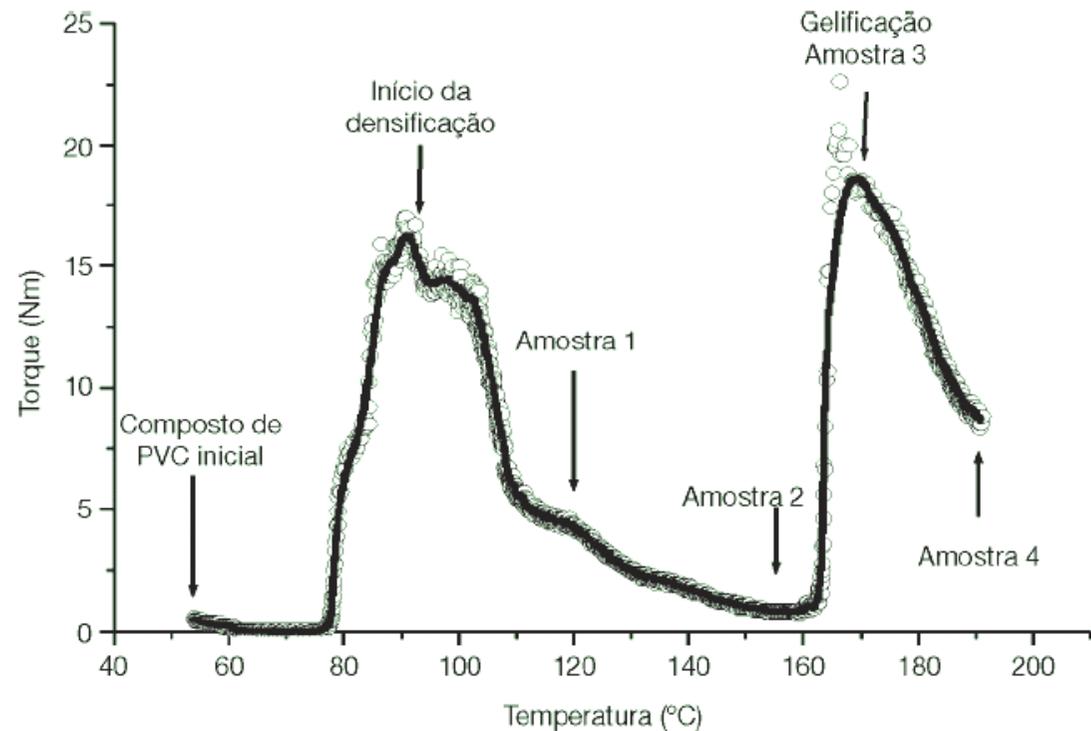
Gelificação e fusão do composto

- a) Densificação do composto (destruição dos aglomerados)
- b) Gelificação (destruição das estruturas da partícula, mantendo as partículas primárias)
- c) Fusão (formação de uma massa fundida, contendo, entretanto, a parcela cristalina inalterada)
- d) Fusão verdadeira
- e) Degradação do polímero

Gelificação e fusão do composto

Composto de PVC compatibilizado com sal de chumbo e isento de outros aditivos. Resultado de experimento em reômetro de torque mostrando os instantes em que amostras foram retiradas da câmara para análise microestrutural.

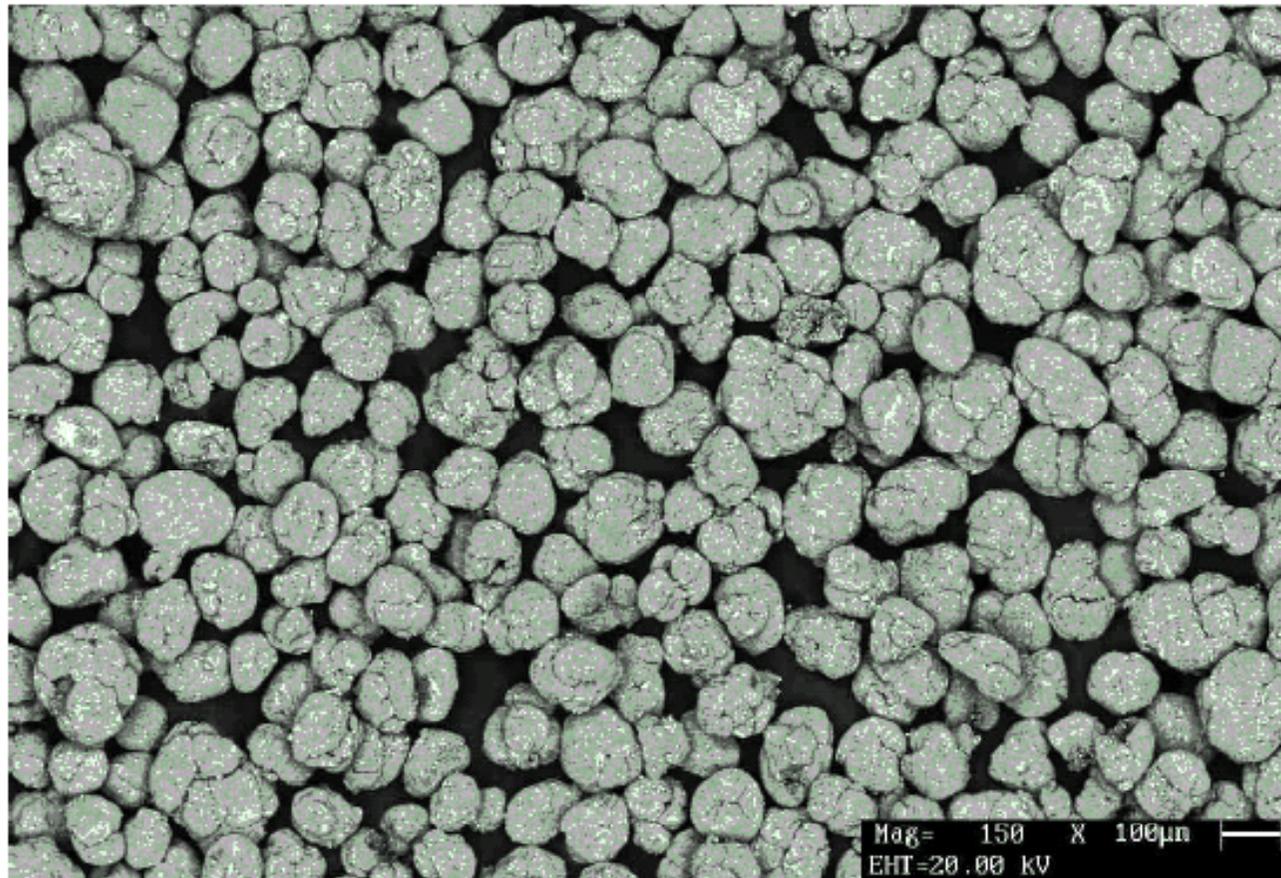
Resultado do experimento conduzido no Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos da Braskem S/A.



Fonte: Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos.

Gelificação e fusão do composto

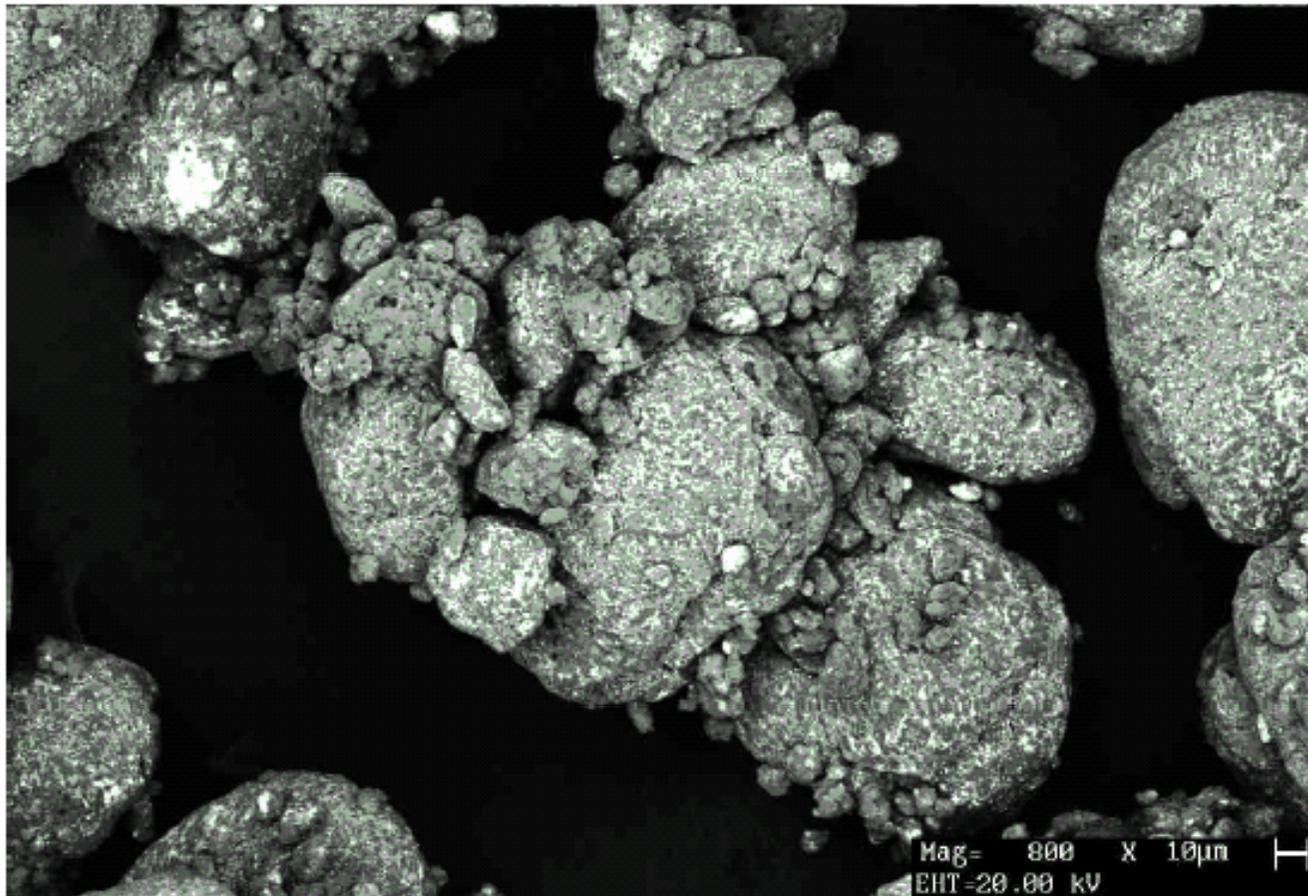
Micrografia eletrônica de varredura de um composto PVC que passou pela etapa de densificação durante a fase inicial do processo de gelificação (Amostra 1). Aumento de 150x



Fonte: Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos.

Gelificação e fusão do composto

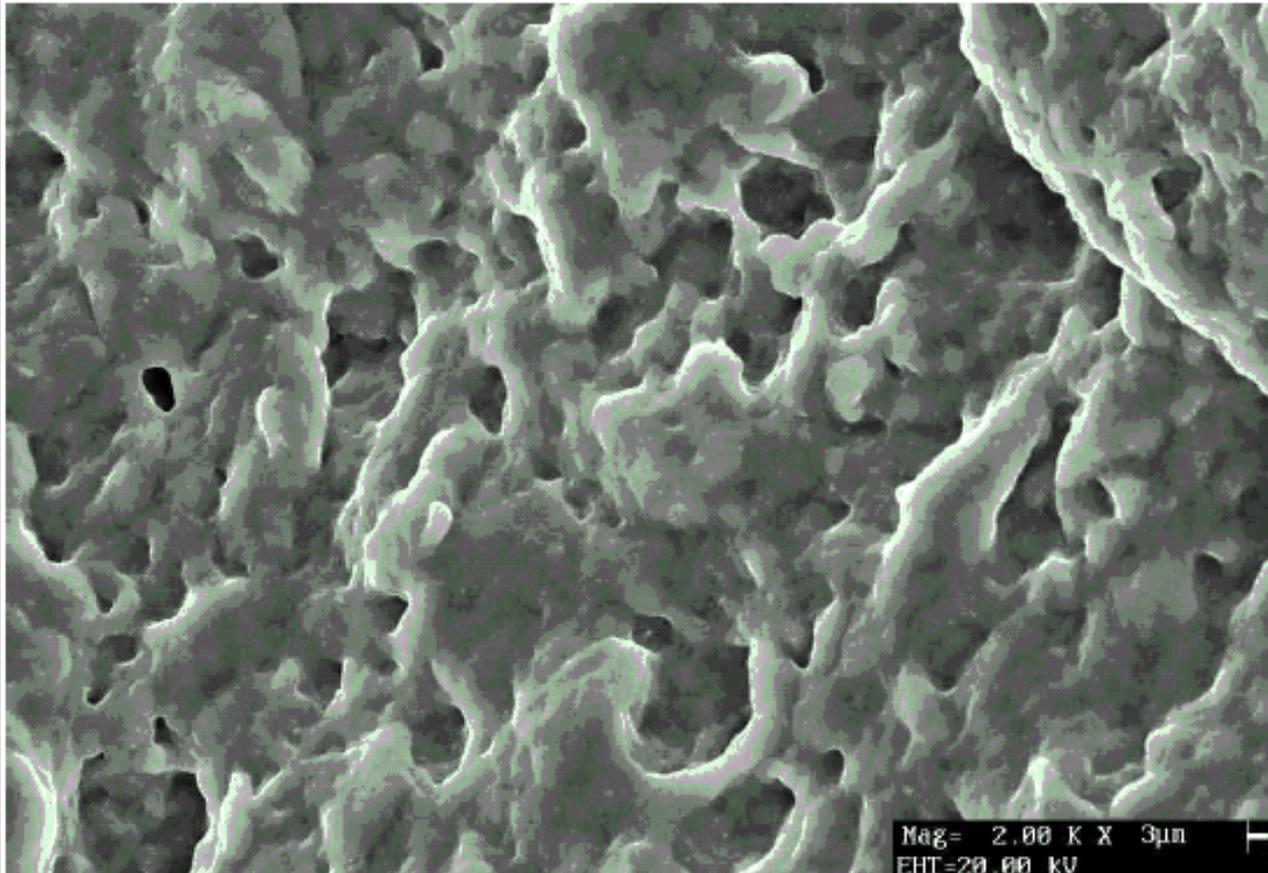
Micrografia eletrônica de varredura de um composto PVC rígido no início do processo de gelificação (Amostra 2). Aumento de 800x



Fonte: Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos.

Gelificação e fusão do composto

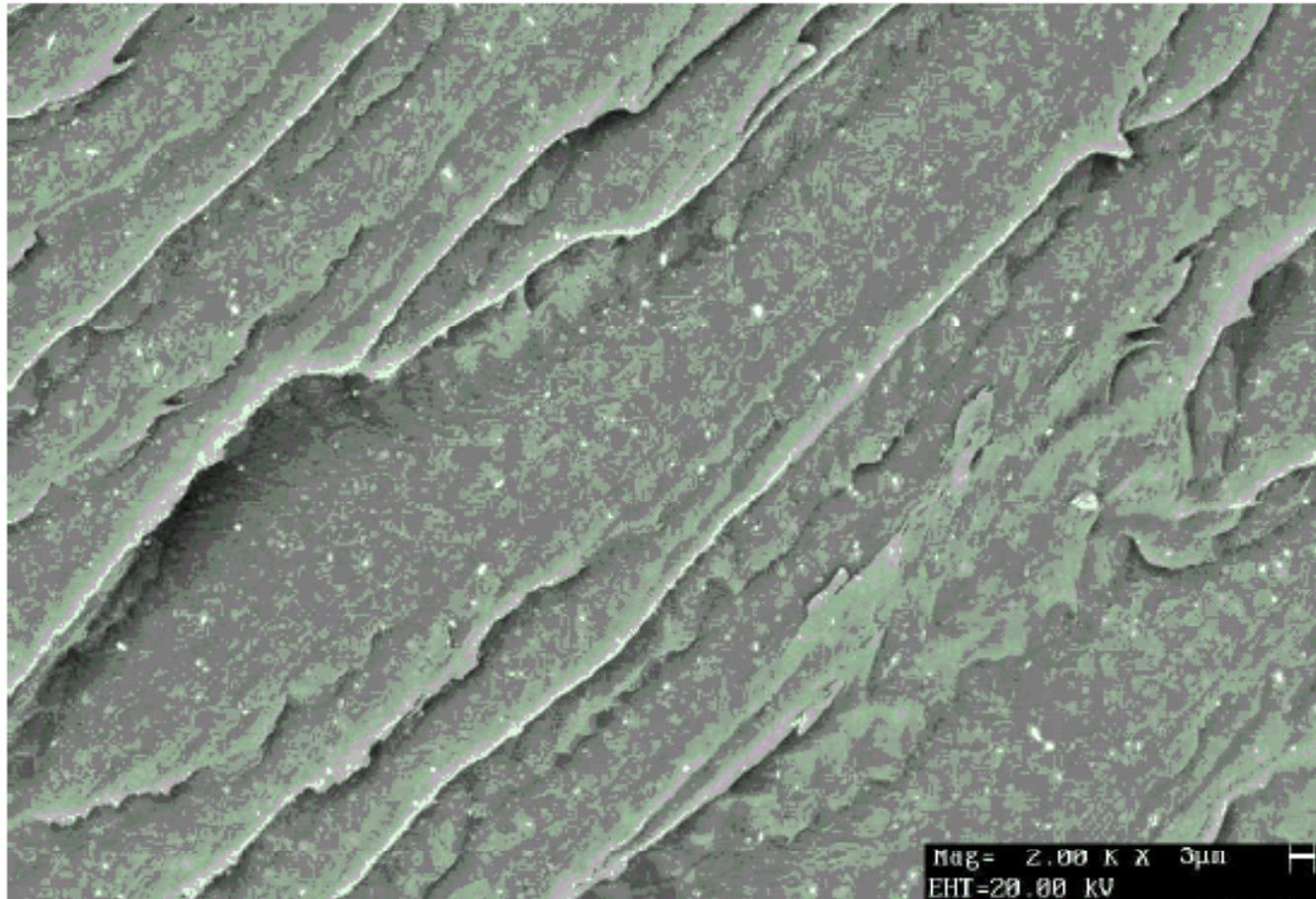
Micrografia eletrônica de varredura de um composto PVC rígido gelificado e no início do processo de fusão das partículas primárias (Amostra 3).
Aumento de 2.000x



Fonte: Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos.

Gelificação e fusão do composto

Micrografia eletrônica de varredura de um composto PVC rígido completamente fundido (Amostra 4). Aumento de 2.000x

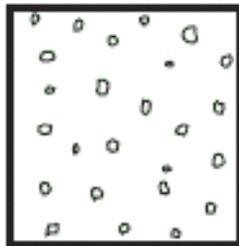


Fonte: Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação - Vinílicos.

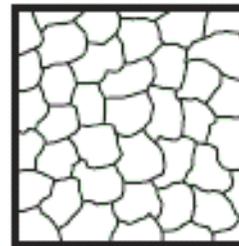
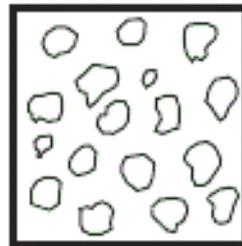
Gelificação e fusão do composto

Representação esquemática do mecanismo de plastificação de misturas de PVC com plastificantes

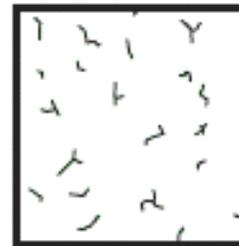
Aumento da temperatura →



PVC disperso no plastificante



Gelificação



Fusão
Plastificante disperso no PVC

Por exemplo: Progressão na rosca de uma extrusora.

exercício

Assinale a alternativa correta, depois de considerar as seguintes afirmações a respeito dos processos de polimerização por suspensão e por emulsão quando aplicados ao processamento de PVC:

- I. As principais diferenças entre os dois processos estão na dimensão das gotículas de MVC, sendo maior na polimerização por suspensão, e na solubilidade do iniciador, que na polimerização por emulsão é solúvel em água.
- II. As partículas de PVC produzidas na polimerização por suspensão tem superfície irregular e uma estrutura interna com grande quantidade de cavidades, o que facilita a incorporação de aditivos, no processamento posterior do material.
- III. Aditivos são incorporados ao PVC pela aplicação de cisalhamento e temperatura.
- IV. as partículas de PVC produzidas nos dois processos diferem na dimensão e morfologia.

Alternativas:

- a. Todas as afirmações são corretas.
- b. Apenas a afirmação IV é incorreta.
- c. Nenhuma das afirmações é correta.
- d. Apenas as afirmações I e III são corretas.
- e. Apenas a afirmação III é incorreta.

Referência

- A. Rodolfo Jr., L. R. Nunes, W. Ormanji
“Tecnologia do PVC” 2ª. Edição, BRASKEM,
São Paulo, 2006.
 - Capítulos 6 e 7, pp. 30-52.
 - Capítulo 32, pp. 207-215.