

EDUCAÇÃO e — TECNOLOGIA



Revista do Instituto Politécnico da Guarda

EDUCAÇÃO E TECNOLOGIA

Propriedade

Instituto Politécnico da Guarda

Director

João Bento Raimundo

Redacção

Serviços Centrais do IPG - Quinta do Zambito

6300 Guarda

telf. 222634 * telecópia 222690

Composição

Gabinete Editorial do IPG

Execução Gráfica e Impressão

Secção de Reprografia do IPG

Periodicidade

Semestral

Tiragem

1.000 ex.

Depósito Legal

nº 17.981/87

nº XII - Julho de 1993

Foto da Capa : Campo de Jogos e vista parcial
da Escola Superior de Educação

EVIDÊNCIAS e VALORES

A Revista "**Educação e Tecnologia**" apresenta hoje o seu décimo segundo volume.

Poderemos afirmar, sem hesitações, que é uma publicação solidamente firmada, um título bem projectado no panorama das edições desta natureza.

A nossa Revista, como facilmente se pode verificar, traduziu a evolução registada por este estabelecimento de ensino superior, consubstanciando essa própria evolução, alicerçando colaborações e incentivando novos trabalhos, em vários domínios.

E este percurso não pode passar indiferente às novas estruturas projectadas e que vão ser de importância fundamental para a prossecução de todo um trabalho subjacente à dinâmica cultural, científica e pedagógica de um estabelecimento de ensino superior. Neste contexto, a construção de uma Biblioteca Central no IPG vai responder às exigências hodiernas e contemplar as previsíveis alterações do futuro, tornando-se num permanente centro de documentação e pesquisa.

Dai resultarão, estamos certos, novos e importantes contributos para esta publicação que também aí terá um estatuto de relevo, como produção própria do IPG e veículo de difusão de ciência e cultura.

É que, continuamos de olhos postos no futuro, apostados em servir cada vez melhor, sempre dentro de rigorosos critérios de competência e com permanente afirmação de qualidade.

Se é certo que o sonho comanda a vida, *"aquilo que só existe no sonho — como escreveu Georges Gusdorf — resiste melhor à usura do tempo, à degradação das evidências e dos valores."*

João Raimundo

Presidente da Comissão Instaladora
do Instituto Politécnico da Guarda

POLIMERIZAÇÃO POR SUSPENSÃO DO CLORETO DE VINILO

José Reinas dos Santos André*

INTRODUÇÃO

É paradoxal notar que um dos polímeros comerciais menos estáveis seja um dos plásticos mais consumidos presentemente. Contudo, isto é o que acontece com o poli(cloreto de vinilo), (PVC), material cujo sucesso comercial se deve à utilização de estabilizantes e outros aditivos na sua formulação.

O poli(cloreto de vinilo) aparece mencionado pela primeira vez na literatura em 1872 [1]. Foi sintetizado por Baumann por acção da luz solar sobre o cloreto de vinilo e o brometo de vinilo contidos em tubo fechado. Contudo, é apenas em 1912 que surge a patente da firma Griesheim-Elektron para a produção de cloreto de vinilo através da reacção do acetileno com o ácido clorídrico.

O interesse comercial sobre a síntese do poli(cloreto de vinilo) foi de tal ordem que em 1928 surgiram várias patentes: Carbide e Carbon Chemical Corporation, Du Pont e I G Farben. No entanto, todas elas se referem a copolímeros de cloreto de vinilo-acetato de vinilo, dado que o homopolímero só podia ser processado no estado fundido a temperaturas em que as taxas de decomposição eram muito elevadas.

O desenvolvimento da produção industrial do PVC só se verificou a partir dos anos 30, devido essencialmente a duas razões: por um lado a disponibilidade de matérias primas (acetileno inicialmente e etileno depois) para o fabrico do monómero, factores que permitiram a produção do PVC a um preço competitivo, e por outro, o desenvolvimento das tecnologias de transformação e processamento. Assim, é nos anos 30, na Alemanha e Estados Unidos da América, que o PVC começa a ser produzido industrialmente. Na Grã-Bretanha a ICI em 1942 e a Distillers Company em 1943, iniciaram também a produção à

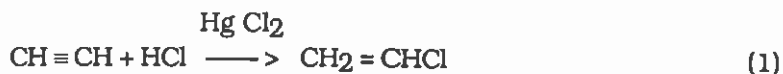
* Professor Adjunto da ESTG.

escala industrial do PVC, material, então, procurado para fins militares, como isolante de cabos eléctricos e em uniformes e outros equipamentos impermeáveis.

1 - PRODUÇÃO DO MONÓMERO

São três os métodos mais utilizados para a preparação do monómero de cloreto de vinilo, um apenas com interesse laboratorial e dois de produção industrial [2].

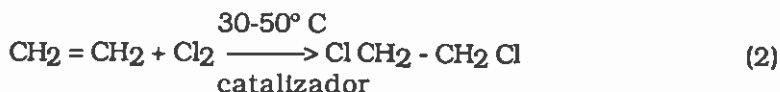
Um dos processos é o resultante da reacção do acetileno com ácido clorídrico na presença de um catalizador, de acordo com a reacção:



O outro processo ocorre em duas etapas:

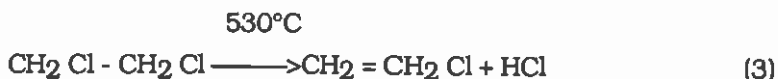
- formação de dicloroetileno
- formação de cloreto de vinilo.

A formação de dicloroetileno resulta da reacção do etileno com cloro de acordo com a reacção:



Durante esta reacção, dado que ela é exotérmica, há necessidade de controlar a temperatura de modo a que a coloração do etileno não conduza à formação de tricloroetano ou mesmo tetracloroetano.

A segunda etapa de formação do monómero resulta da decomposição por acção controlada de calor (530°C) do dicloroetano de acordo com a reacção seguinte:



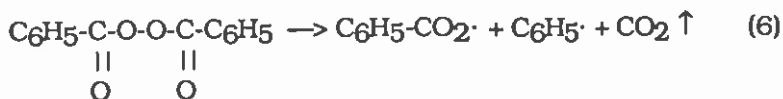
2 - POLIMERIZAÇÃO DO CLORETO DE VINILO

O cloreto de vinilo é um monómero cuja polimerização se processa por meio de uma reacção de adição de radicais em cadeia (poliadição) [3]. Estas reacções caracterizam-se essencialmente pela existência de três estádios: iniciação, propagação e terminação.

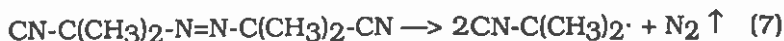
No estágio de iniciação são criados centros activos por reacção dos radicais livres, $I\cdot$, resultantes da decomposição do iniciador, I , com a molécula do monómero, M :



A velocidade de formação dos radicais depende da concentração do iniciador, da temperatura e da presença de outros agentes químicos. Dois exemplos de substâncias que ao decomporem-se produzem os radicais são: peróxido de benzoilo e azo-bis-isobutironitrilo. Como exemplo da reacção (4) podem representar-se as decomposições das duas substâncias acima referidas:



ou



Concretizando a reacção (5) para o caso do cloreto de vinilo, teoricamente, dois tipos de reacções podem ocorrer:



e



No entanto, é pouco provável a formação do centro activo em (9), pois os efeitos estereoquímicos entre $I\cdot$ e o átomo de cloro não favorecem a sua formação. Além disso o centro activo em (8) é mais estável do que em (9).

Os radicais formados em (5) podem reagir com outra molécula de monómero, produzindo outro radical com a mesma ordem de reactividade:



Esta reacção pode repetir-se muitas vezes, até alguns milhares de unidades de monómero se terem junto, num tempo da ordem de um segundo, conduzindo à formação de uma cadeia macromolecular (11) e (12). É este o estágio de propagação.



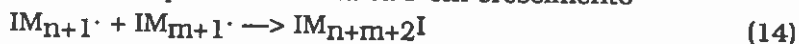


No caso em estudo, cloreto de vinilo, os vários passos do estágio de propagação podem esquematizar-se do seguinte modo:

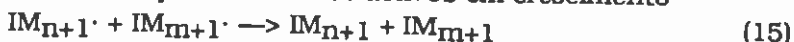


No estágio de terminação a cadeia cinética pode ser interrompida de vários modos:

1) Combinação de dois radicais em crescimento



2) Dismutação dos centros activos em crescimento



3) Reacção do centro activo com um radical iniciador

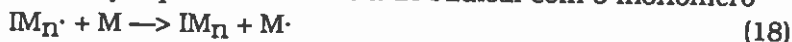


4) Reacção por transferência de radical com uma molécula XY adequada

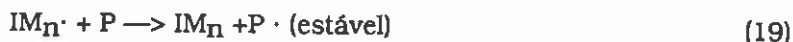


(esta reacção termina o crescimento da cadeia molecular, mas através do radical Y pode iniciar-se o crescimento de outras cadeias)

5) Reacção por transferência de radical com o monómero

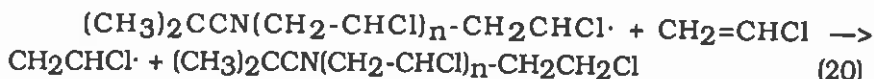


6) Reacção com uma molécula para se formar um radical livre estável

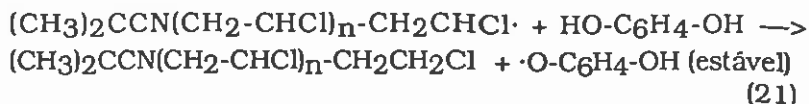


Os mecanismos 1) e 2), acima ilustrados, são os mais frequentes nas reacções de terminação.

Exemplificando, respectivamente, os processos 5) e 6) para o caso do cloreto de vinilo:



e considerando a hidroquinona como exemplo:



Um dos processos que pode ser utilizado para reduzir o peso molecular do polímero é através do aumento da temperatura de polimerização. Contudo, simultaneamente, podem ocorrer reacções não desejáveis. Por outro lado, utilizando pequenas quantidades de um agente de transferência (17) pode-se controlar o peso molecular do polímero. Exemplos destes materiais também designados por reguladores, são os compostos com cloro, tetracloreto de carbono, tricloroetileno e o dodecilmercaptano.

3 - PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO

As reacções de polimerização são efectuadas segundo quatro técnicas principais: polimerização na massa, em solução, em suspensão e em emulsão.

Somente se fará apresentação do processo de polimerização por suspensão dado ser de todos o mais importante.

3.1 - Polimerização em Suspensão

Neste processo o monómero é introduzido no reactor, após previamente se efectuar a evacuação da câmara de modo a diminuir a taxa de oxigénio presente que é um inibidor da reacção, juntamente com água desmineralizada, agentes tensio-activos e catalizador. O reactor é previamente aquecido por circulação de água na camisa a 95° C com objectivo de fornecer a energia de activação necessária à iniciação da reacção. Em seguida, dado o carácter exotérmico da reacção, o reactor é arrefecido com água fria.

A temperatura é um dos parâmetros mais importantes a controlar na polimerização, pois dela depende o peso molecular e a homogeneidade da resina. O grau de polimerização (n) diminui com o aumento da temperatura.

Quando a polimerização atinge um grau de conversão próximo de 80% a reacção de polimerização torna-se muito lenta conduzindo a um processo não economicamente viável. Assim, adiciona-se nesta altura um inibidor cuja função é terminar o processo [4].

A recuperação do monómero ainda existente faz-se através de um gasómetro onde é recolhido o monómero.

O produto da reacção de polimerização é descarregado em tanques com agitação e enviado para decantadores centrífugos

onde se dá a separação da água do PVC, o qual contém ainda uma percentagem significativa de monómero. Para efectuar a remoção do monómero recorre-se a um "stripper". Este consiste numa coluna de desadsorção aquecida com pratos perfurados onde circula em contracorrente vapor de água. O monómero vai-se evaporando aumentando a sua concentração na fase de vapor. Em seguida a suspensão de PVC é arrefecida e novamente decantada e seca em secadores de leito fluidizado e ensacada.

Bibliografia

- [1] J. A Brydson, *Plastics Materials*, Butterworths, 5ª ed., England, 1989.
- [2] *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 14, 1972.
- [3] Adélia C. Pereira F. Rocha, *Durabilidade dos Plásticos de base Poli(cloreto de vinilo)*, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, 1980.
- [4] André, J. R. S., *Influência da Carga e do Pigmento na Resistência ao Envelhecimento do PVC Rígido*, Braga, 1992.