


UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
COMPANHIA PETROQUÍMICA CAMAÇARI-CPC

ENGENHARIA DE MATERIAIS

RELATÓRIO


Estagiário: Gerimário de C. Almeida

CAMPINA GRANDE
1984



Biblioteca Setorial do CDSA. Abril de 2021.

Sumé - PB

Í N D I C E

- . APRESENTAÇÃO DA EMPRESA
- . PVC: PRODUÇÃO, CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES ATIVIDADES REALIZADAS:
 - I - ANÁLISES DE CONTROLE DE QUALIDADE
 - II- TRABALHO DE PESQUISA: "TRANSFORMAÇÃO DO PVC POR INJEÇÃO"
 - III- TRABALHO DE PESQUISA: "MODIFICADORES DE IMPACTO"
- . AGRADECIMENTOS

1. APRESENTAÇÃO DA EMPRESA

1.1 - HISTÓRICO

A empresa constituiu-se em 25 de novembro de 1972, inicialmente, sob a razão social de CPC-Companhia Petroquímica Camaçari Ltda. Objetivo: implantar unidades de fabricação de Cloreto de vinila monomero (MVC) e de cloreto de polivinila polímero (PVC).

Em agosto de 1975, a empresa foi transformada em sociedade anônima, sob denominação atual de CPC-Companhia Petroquímica Camaçari.

Em agosto de 1979 estavam concluídas as fábricas do monômero e do polímero, prontas, para o início da produção.

1.2 - UNIDADE DE MVC

O processo de produção de monômero de cloreto de vinila (MVC) é um processo de alta eficiência. O dicloro etano é produzido, uma parte, na oxihidrocloração e outra parte importada salgem; este EDC é termicamente craqueado, em duas fornalhas, produzindo o monômero de cloreto de vinila (MVC) CLORETO DE HIDROGÊNIO (HCL).

O monômero de cloreto de vinila é recuperado e purificado por destilação convencional como monômero de alta pureza e estocado em esferas de aço carbono. Este monômero pode ser vendido ou então transferido por tubulação para a planta de PVC, onde se

rá transformado em todos os tipos de PVC.

O cloreto de hidrogênio (HCL) RESULTANTE DO CRAQUEAMENTO TÉRMICO do dicloro etano é recuperado como gás anidro a uma determinada pressão e é alimentado diretamente como matéria prima no processo de oxihidrocloração. (parte é suplementada por importação da Isocianatos).

1.3 - UNIDADE DE PVC

No processo de produção adotado pela CPC a polimerização do monocloreto de vinila se dá em bateledas. O monomero é disperso em água desmineralizada, formando uma suspensão, sendo esta a principal característica do processo.

Ao fim da reação de polimerização, segue-se a desidratação e a secagem da resina. Terminada esta etapa, o produto é ensacado e distribuído.

O processo divide-se nas seguintes fases:

a) SEÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO

- REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO: as quantidades de água desmineralizada, agente dispersante, estabilizante térmico, iniciadores de reação e neutralizante, são definidas de acordo com o tipo e especificação do produto final desejado. A temperatura e o tempo de reação também ficam definidas pelos parâmetros mencionados e, finda a polimerização, água e resina

são misturados sob constante agitação, tomam forma e denominação de lama de pvc;

- RECUPERAÇÃO: Ao término da polimerização, o mvc gasoso, remanescente, exerce uma pressão no interior do reator, sendo essa pressão função do tipo de resina. Esse mvc não convertido em polímero é recuperado através da despressurização do reator em uma primeira etapa e vácuo numa segunda etapa;
- PÓS-TRATAMENTO: Concluída a recuperação, a lama de pvc é transferida ao pós reator, cuja função é reduzir a concentração de monômero na resina e neutralizar o caráter ácido da lama. Durante a fase transferência, é alimentada uma solução neutralizante (carbonato de sódio), para o pós reator. A temperatura da lama é elevada novamente sob forte agitação, promovida por dois agitadores, um superior e outro inferior e vácuo, que removem o monômero remanescente na resina.

b) SECÇÃO DE RECUPERAÇÃO DO MVC NÃO REAGIDO E DESTILAÇÃO

O MVC gasoso não reagido, é comprimido e condensado por troca de calor com água de refrigeração. Esse monomero é alimentado a uma sopradora, onde água e impurezas são removidas por evaporação do produto. O MVC já purificado, é condensado e alimentado no vaso de monômero cru recebido da planta de MVC, onde é misturado numa relação de 20%, no máximo, para 80% de cru.

2. CLORETO DE POLIVINILA (PVC): CARACTERÍSTICAS, PRODUÇÃO E APLICAÇÕES:

O cloreto de polivinila (PVC), é um dos membros da família dos polímeros termoplásticos conhecidos como vinílicos, como o polietileno, polipropileno, etc. É uma resina sintética obtida pela polimerização do cloreto de vinila, que consiste na união de várias moléculas, formando longas cadeias.

Desta forma, é possível com a variação das condições de polimerização, a obtenção de resinas com características determinadas para aplicações diversas.

Na prática, estas características são determinadas pelo valor K de Fikentecher, que é um índice do peso molecular médio.

Apresenta-se na forma de pó branco, muito fino, inodoro e com diferentes valores K. Como polímero puro, requer para o seu processamento, ser composto com aditivos como estabilizantes, plastificantes, etc. Isto lhe permite uma grande flexibilidade em relação aos outros polímeros, pois além de ser disponível em diferentes pesos moleculares que lhe conferem diferentes características, também, na mistura com outros ingredientes, permite cobrir uma ampla gama de propriedades físicas e grandes variações de processamento. Por esta razão um sistema de aditivos é necessário. No caso de compostos rígidos, isentos de aditivos para o alto impacto, o efeito desses aditivos nas propriedades mecânicas é menos acentuado; no caso de compostos plastificados, a introdução de plastificantes, dependente do tipo e quantidade, resultará no desaparecimento da rigidez e na possibilidade de fabricação de produtos que mantêm uma boa flexibilidade, mesmo a baixas tem

peraturas. Um compromisso entretanto, deve ser alcançado em cada caso, considerando os requisitos de resistência mecânica e processabilidade, através de modificações adequadas na formulação.

Os compostos de cloreto de polivimila (PVC), podem ser transformados ou processados por calandragem, extrusão, injeção, moldado por compressão e termoformados.

Apresentamos, a seguir, algumas aplicações do pvc de acordo com o tipo de processamento:

- a) Calandragem as calandras são intensamente utilizadas para a transformação de pvc em laminados, filmes e folhas, rígidos ou plastificados, para revestimento de tecidos, papel, etc.

Filmes e folhas, rígidos, são utilizados para embalagens, podendo ser moldados por termoformagem, placas para construção, etc. Podem ainda ser compostos com cargas inorgânicas para revestimentos diversos.

Filmes e folhas rígidos produzidos com Norvic sp-700, permitem a fabricação de produtos atóxicos, opacos, transparentes.

Filmes e folhas flexíveis e semi-rígidas, são obtidos pelo processo de calandragem para revestimento diversos: cortinas, lonas vinílicas, etc.

A cpc mantém dois tipos de resinas apropriadas para este tipo de transformação; a norvic SP-1100 a 1300. Devido ao seu al

to peso molecular o NORVIC SP-1300 confere ótimas propriedades mecânicas.

b) EXTRUSÃO:

Sendo um processo extremamente versátil, a extrusão permite a fabricação de produtos dos mais diversos como: tubos, perfis, laminados, filmes soprados, revestimentos diversos, etc.

As resinas para extrusão de rígidos, são a SP-1100 e a SP-700.

As resinas para extrusão de plastificados, são a SP-1100 e a SP-1300.

No caso de extrusão a sopro, as peças produzidas são frascos de diversos formatos e tamanhos, para uma infinidade de aplicações como: garrafas para água mineral, vinagre, shampoo, cosméticos em geral, óleos, detergentes, produtos de limpeza, etc.

Para produção de frascos transparentes e opacos, a cpc produz a resina a NORVIC SP-700.

c) INJEÇÃO:

As peças mais conhecidas por nós, fabricadas pelo processo de injeção são: conexões de pvc para água e esgoto (rígidos), solados de sapato, couros de bota, sandálias, botas, artigos domésticos, brinquedos e outros (Plastificados).

Para injeção de rígidos e cpc produz a resina NORVIC SP-700, que atende a todas as características para ser processada por

injeção (rígidos).

Para injeção de plastificados a cpc produz a resina NORVIC SP-1100 e a NORVIC SP-1300 com boas características para absorção de plastificantes.

I - ANÁLISES DE CONTROLE DE QUALIDADE

Í N D I C E

1 - CONTROLE DE QUALIDADE DE PRODUÇÃO	03
1.1 - Determinação do valor K	03
1.2 - Determinação da densidade volumétrica ...	03
1.3 - Determinação da granulometria	04
1.4 - Determinação de materiais voláteis	04
1.5 - Determinação de contaminação	05
1.6 - Tratamento de lama	05
2 - CONTROLE DE QUALIDADE DO PRODUTO FINAL	05
2.1 - Ensaio de processamento de extrusão	05
2.1.1 - Extrusão (resinas SP 900, SP 1100, e SP 1300)	05
2.1.2 - Extrusão sopro (resina SP 700) ..	06
2.2 - Determinação da estabilidade térmica	08
2.3 - Ensaio de gelificação (resina SP 700) ...	09
2.4 - Ensaio de absorção de D.O.P. (resinas SP 900, SP 1100, SP 1300)	10
2.5 - Ensaio para determinação de <i>fish-eyes</i> ...	11

1 - CONTROLE DE QUALIDADE DE PRODUÇÃO

1.1 - Determinação do valor K

Esta análise tem como objetivo determinar através do valor K a viscosidade do polímero e, conseqüentemente, ter um controle sobre o seu peso molecular.

O valor K é determinado a partir da relação de Fickentscher:

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad \eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$$

$$\eta_{sp} = \frac{t}{t_0} - 1 \quad \Rightarrow \quad \eta_{sp} = \frac{t-t_0}{t_0}$$

η_r = viscosidade relativa

η_{rs} = viscosidade específica

$$[\eta] = \left(-\frac{\eta_{sp}}{C} \right)_{C=0} = KM^a$$

p/ o PVC, temos: $\log \frac{t}{t_0} = \frac{C (75k^2)}{1+1,5KC} + K^*$

$$K^* = K/100$$

t = tempo de escoamento da solução

t₀ = tempo de escoamento do solvente

C = concentração em g/l

OBS.: O valor k não depende da concentração e sim do solvente.

O método consiste na medição do tempo de escoamento de um determinado volume de solução do polímero, através de um tubo capilar e do tempo do escoamento do solvente puro através deste mesmo viscosímetro.

O solvente utilizado é o ciclo-hexanona (C₆H₁₀O) destilado. Os cálculos acima já estão tabelados bastando obter os valores da viscosidade relativa (t/t₀) e, por comparação, achar o valor K.

1.2 - Determinação da densidade volumétrica

Este ensaio tem como objetivo a determinação da "densidade aparente" do material, já que nele estão in

cluídos os vazios inerentes ao volume i. é, não há uma perfeita compactação.

O método consiste na pesagem de uma determinada quantidade de resina em um recipiente conhecido (usando para isto um funil, de modo que a resina caia bem no centro do recipiente e encha-o por completo) e a divisão desta massa pelo volume do recipiente.

$$D = \frac{A - B}{C}$$

D = densidade relativa em g/ml

A = peso da resina + recipiente

B = peso do recipiente

C = volume do recipiente em ml

1.3 - Determinação da granulometria

Este ensaio tem como objetivo verificar a distribuição granulométrica da resina, baseando-se na classificação percentual por tamanho de partícula.

A resina passa por uma série de malhas padronizadas, durante 25 minutos, colocadas em um agitador (tipo RO-TAP). A fim de evitar a formação de grumos é usado um agente antiestático (sílica).

A seqüência das peneiras para o ensaio é: 60-80-100-120-140-200-230-coletor, sobrepostas umas às outras.

1.4 - Determinação de materiais voláteis

Esta análise tem por objetivo a determinação do teor de materiais voláteis, independentes do tipo, contidos na resina.

O método é baseado na extração por volatilização dos materiais a uma temperatura de 105°C

O procedimento é o seguinte: pesa-se uma certa quantidade de resina colocando-a na estufa, à temperatura de 105°C e durante uma hora. Decorrido este tempo pesa-se novamente a resina e determina-se o teor de voláteis através do seguinte cálculo:

$$\% \text{ voláteis} = \left[\frac{P_1 - P_2}{P_1} \right] \times 100$$

P_1 = peso da resina - peso do recipiente

P_2 = peso da resina após aquecida - peso do recipiente.

1.5 - Determinação de contaminação

Este ensaio tem como objetivo a determinação de corpos estranhos na resina.

Consistindo da observação, a olho nú, da resina, entre duas lâminas de vidro, as quais são atravessadas por uma luz fluorescente.

1.6 - Tratamento de lama

Uma amostra de lama é filtrada e seca até atingir um teor de umidade inferior a 0,30%, sendo então posteriormente processados os ensaios necessários para o conhecimento de sua qualidade.

2 - CONTROLE DE QUALIDADE DO PRODUTO FINAL

2.1 - Ensaio de processamento de extrusão

2.1.1 - Extrusão (resinas SP 900, SP 1100 e SP 1300)

Este ensaio tem como objetivo verificar a qualidade do produto moldado por um processo de extrusão convencional, sob o aspecto visual (aparência da superfície) e sob o aspecto de "processabilidade" da resina (amperagem, produção, ...), sempre sob condições específicas.

Neste ensaio um composto é preparado em um misturador, extrudado, em uma extrusora de rosca simples sob as seguintes condições de operação:

- Rotação: 40 RPM

- Temperaturas:

Zona 1: 155°C

Zona 2: 175°C

Zona 3: 180°C

Zona 4: 155°C

O produto assim obtido é comparado com uma amostra de referência e a comparação é quanto aos itens:

a) Qualitativos:

Transparência, cor, pontos não gelificados e superfície. Estes dados são expressos em termos de inferior, igual ou superior à da amostra de referência.

b) Quantitativos:

- Amperagem (A) - representa o esforço exercido pela máquina para extrudar o composto. Este dado está mais relacionado com as propriedades reológicas da mistura;

- Produção (g/seg) - representa a produção do composto e está relacionada também com as propriedades da resina.

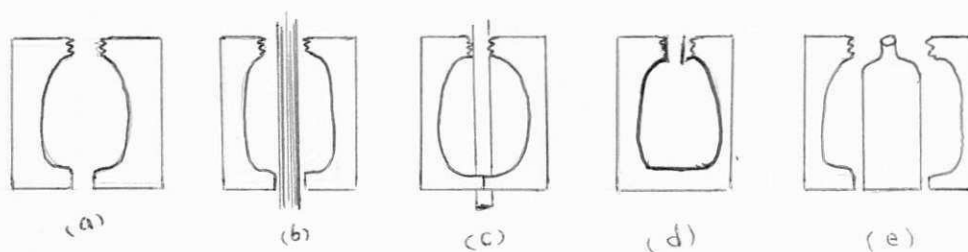
2.1.2 - Extrusão sopro (resina SP 700)

Este ensaio tem por objetivo verificar a qualidade do produto através de parâmetros qualitativos e quantitativos como: características de superfície, tempo de processamento, amperagem da máquina, etc.

Neste método, uma mistura típica de PVC é preparada no misturador, sob condições específicas e processada na sopradora da seguinte forma:

A mistura (*dry blend*) é extrudada, passando por uma matriz e saindo na forma de um tubo

oco (*parison*) que é soprado em um molde, dando a forma final de frasco. Esta etapa está ilustrada no esquema abaixo:



As condições de operação para se processar este ensaio são:

- Pressão:

Hidráulica:	48,0 kg /cm ²
Geral do ar:	5,0 kg /cm ²
De sopro:	3,0 kg /cm ²

- Tempo:

Tempo de reciclo:	3,0 s
Tempo de abertura:	8,0 s
Tempo de mandril:	7,1 s
Tempo de sopro:	2,9 s
Retardo de fechamento:	0,34 s
Retardo de mandril:	0,71 s
Retardo de sopro:	1,42 s

- Rotação do motor: 620 RPM

- Temperatura:

Zona 1:	155°C
Zona 2:	160°C
Curva:	165°C
Cabeçote:	160°C
Trafila:	180°C

Assim como na extrusão convencional, os dados aqui analisados também são qualitativos e quantitativos:

a) Quantitativos:

- Tempo de *parison*:

É o tempo necessário para se processar um frasco;

- Peso do *parison*:

Representa o peso do frasco com rebarbas;

- Peso do frasco:

Representa o peso real do frasco, ou seja, sem rebarbas;

- Espessura do frasco;

- Amperagem:

Representa o esforço da máquina para realizar a extrusão. Se a amperagem apresentar-se muito alta, é um sinal que a máquina está trabalhando forçadamente, ou seja, indica que o composto apresenta uma fluidez abaixo do normal, havendo portanto algum problema com a resina.

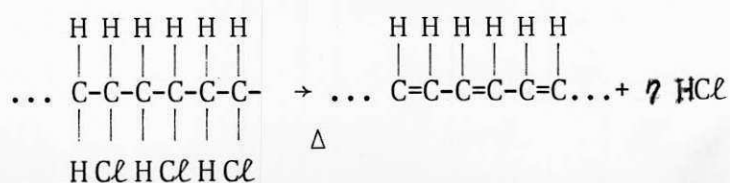
- Produção:

Representa a quantidade em gramas, produzida pela máquina por unidade de tempo.

2.2 - Determinação da estabilidade térmica

Este ensaio tem por objetivo a determinação do tempo necessário para a queima (degradação total) de um composto de PVC, sendo esta queima caracterizada pela cor preta.

A degradação térmica do PVC ocorre devido à liberação de moléculas de gás clorídrico (HCl), formando na estrutura do polímero duplas ligações conjugadas ou alternadas:



Na prática esta degradação é acompanhada de uma variação de cor que vai do amarelamento até o enegrecimento total.

Para este ensaio utilizamos o método A (SP 700) ou método B (SP 900/1100/1300):

Método A:

São extrudadas garrafas de 500 ml, conforme condições especificadas no ensaio de extrusão por sopro.

No método B os corpos de prova são preparados a partir de compostos obtidos em moinhos de dois rolos nas seguintes condições:

- abertura dos cilindros: 0,8 mm
- tempo de trabalho: 5 min
- temperatura de trabalho: 150°C
- espessura final do crepe: 2,00 mm

Os corpos de prova são recortados (das garrafas ou dos crepes) e submetidos a um tratamento térmico durante 90/60 minutos aproximadamente. Este tratamento térmico consiste na imersão dos corpos de prova em um banho de óleo mineral, à temperatura de 180°C, durante um período de tempo pré-fixado em uma escala.

Os corpos de prova são retirados de acordo com a escala afixadas em um formulário apropriado. Observa-se então a variação de cor dos corpos de prova, até a degradação total.

OBS.: no caso de corpos de prova obtidos de garrafas sopradas, estes são embrulhados em papel de alumínio e a temperatura do banho é de 185°C.

2.3 - Ensaio de gelificação (Resina SP 700)

Este ensaio tem como objetivo a medida do trabalho, em função do tempo, necessário para fazer-se uma mistura de PVC (tempo de gelificação), e.é, tempo necessário para a mistura tornar-se gelatinosa.

Este método é baseado na utilização do *plastôgrafo Brabender*, regulado às condições constantes de velocidade, temperatura, peso de amostra, sendo a única variável o torque em função do tempo necessário para fazer a mistura.

RESULTADOS:

No gráfico resultante (VIDE ANEXO) (gelificação), são assinaladas as medias efetuadas do tempo de reversão, tempo de gelificação do produto e todos os ajustes da operação.

A análise é feita basicamente em torno do tempo de gelificação. Quanto menor for este tempo, melhor a *processabilidade* da resina.

2.4 - Ensaio de absorção de D.O.P. (resinas SP 900, SP 1100, SP 1300)

Este ensaio tem por objetivo a medida do tempo necesário para que um composto de PVC absorva o plastificante.

Isto é observado através da variação do torque, registrado em um gráfico. Ao adicionar-se o plastificante, o torque sofre um aumento considerável, permancendo com este torque máximo durante o tempo de absorção e, ao término deste tempo, sofre uma queda permanecendo constante.

No início a mistura é seca, fluindo facilmente. Após a adição do plastificante, ela fica úmida, viscosa, até ocorrer toda a absorção passando ao estado de fácil escoamento,

Neste método é utilizado o *plastôgrafo Brabender* com o misturador sigma.

Este ensaio é de importância fundamental pois quanto menor o tempo de absorção menor será o tempo de processamento desta resina. Conseqüentemente, melhor a *processabilidade* da mesma.

2.5 - Ensaio para determinação de *fish-eyes*

Este ensaio tem por objetivo a determinação, quantitativa, de pontos não gelificados denominados *fish eyes* (olho de peixe) que se apresentam como *pontos brilhantes* em uma película.

A presença de *fish-eyes* indica que houve, nestes pontos, uma baixa absorção do plastificante pelas partículas de PVC.

Estes *fish-eyes* podem ser provenientes de causas como: contaminação, reações secundárias, má distribuição de peso molecular (regiões de pesos moleculares diferentes apresentam propriedades diferentes).

O método consiste em prepararmos uma película do composto por calandragem, em um moinho de dois cilindros (calandra) e em outra calandra de quatro cilindros em "L" invertido, sob condições específicas; e observar os *fish-eyes* contidos neste película, com ajuda de um megatoscópio.

- Condições de processamento:

a) Calandra de dois cilindros:

Temperatura: $145 \pm 1,0$ (°C)

Tempo de mistura: 7,0 minutos

Abertura entre os cilindros: 0,1 mm

Distância entre os limitadores: 240 mm

b) Calandra de quatro cilindros em "L" invertido:

Temperatura: 153°C

Tempo de mistura: 3 minutos

Abertura entre os cilindros: 1º e 2º: 0,4 mm

2º e 3º: 0,2 mm

3º e 4º: 0,1 mm

Rotação dos cilindros: 1º cilindro: 15,0 RPM

Demais: 12,5 RPM

Unidade de aquecimento:

- Pressão do óleo: 1,55 (kg /cm²)

- Temperatura do óleo: 200°C

Depois de pronta a película é marcada com um padrão formado por três quadrados de 10 cm de lado para, a seguir, ser levado a uma sala escura, colocada sobre o megatoscópio, identificada e contados os *fish-eyes* a olho nú.

A contagem é efetuada em cada quadrado, marcando-se sempre o número total de *fish-eyes* e entre os parênteses o número de *fish-eyes* grandes.

Sendo os *fish-eyes* pontos "rígidos" no sistema, além de prejudicarem a aparência tendem a comprometer as propriedades mecânicas do produto final.

II - TRANSFORMAÇÃO DO PVC POR INJEÇÃO

Í N D I C E

1 - INTRODUÇÃO TEÓRICA	03
1.1 - Aquecimento	05
1.2 - Degradação térmica	06
1.3 - Taxa de resfriamento	08
1.3.1 - Efeito da taxa de resfriamento na cristalinidade	09
1.4 - Gradiente de densidade ao longo do moldado	09
1.5 - Efeito da taxa de resfriamento sobre o aca bamento superficial	10
2 - ACIONAMENTO DA INJETORA	12
2.1 - Objetivo	12
2.2 - Procedimento	12
3 - OPERAÇÃO DA INJETORA.....	14
3.1 - Objetivo	14
3.2 - Procedimento	14
4 - PROCESSAMENTO DO PVC	16
4.1 - Objetivo	16
4.2 - Procedimento	16
5 - CONCLUSÃO	19
6 - ALGUMAS OBSERVAÇÕES GERAIS SOBRE INJEÇÃO	20
B I B L I O G R A F I A	22

1 - INTRODUÇÃO TEÓRICA

O processo de moldagem de plásticos por injeção consiste essencialmente no amolecimento do material num cilindro aquecido e sua conseqüente injeção em alta pressão, por meio de um pistão, para o interior de um molde relativamente frio, onde o polímero endurece e toma a forma final. O artigo moldado pode então ser expelido do molde por meio dos *pinos ejetores*, ar comprimido, prato de arranque, etc. Moldados de apenas umas gramas até alguns quilos, podem ser moldados por esse processo. O processo é utilizado preferencialmente para processar termoplásticos, apesar de borrachas e recentemente termorrígidos também poderem ser processados.

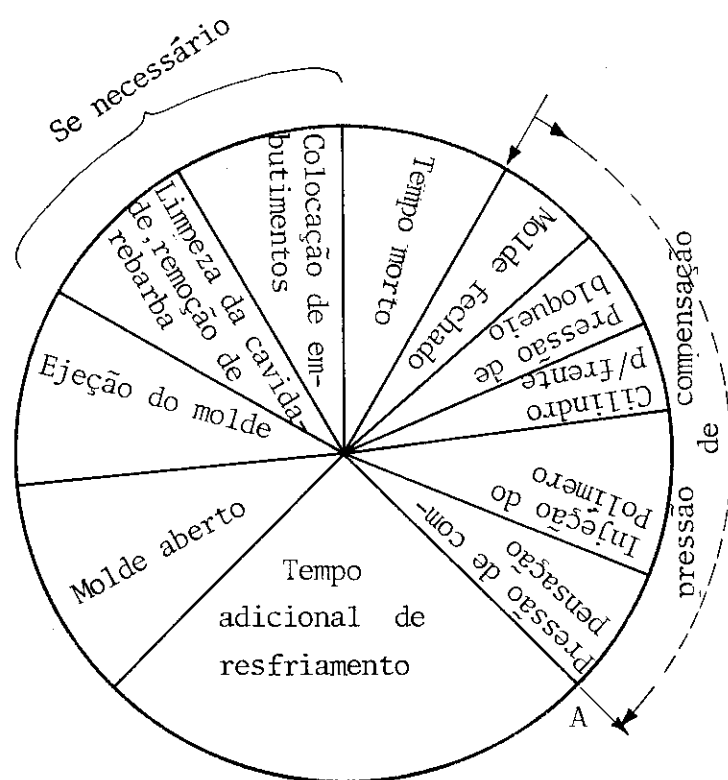
Este processo pode ser dividido nas seguintes etapas:

- O molde é fechado e a força de bloqueio aplicada;
- O pistão se move para frente, carregando uma larga sólida do material até a região de aquecimento do cilindro e deslocando o material previamente aquecido e plastificado, através do orifício do bico injetor que está em contato íntimo com o molde. O material plastificado flui através da abertura da matriz (bucha), passa pelos canais de injeção, até os orifícios que levam ao interior da cavidade do molde. A pressão de injeção é mantida até o enchimento total das cavidades do molde;
- A pressão de compensação é mantida durante o período inicial de resfriamento do plástico;
- O pistão é retirado;
- Tempo adicional de resfriamento do material;
- O molde abre e finalmente o artigo é retirado, o mecanismo de alimentação é regulado pelo percurso do pistão e uma nova carga do material é depositada durante o curso de retorno do pistão, estando pronta para o próximo ciclo.

Neste trabalho utilizamos uma injetora de parafuso recíproco. Este tipo de máquina incorpora o princípio de plastificação por parafuso, acoplado com a ação do parafuso como um pis

tão de injeção. O parafuso se move longitudinalmente sem rotação e desloca o material fundido para frente que é injetado no molde e permanece na posição dianteira enquanto o material resfria. O parafuso depois gira e retrai-se para a traseira do barril, enquanto o material se move para a frente. Durante esta parte do ciclo o parafuso é valioso, visto que ele aumenta a transferência de calor nas paredes do cilindro de aquecimento e também cria considerável aquecimento por meio de fricção e cisalhamento do material. Outra vantagem da máquina com parafuso recíproco está na sua ação de mistura e homogeneização.

A essência do processo completo é o ciclo de operação. O controle deste é necessário para obter moldados de boa qualidade.



Deve-se notar, na figura acima, que a pressão de compensação deve ser mantida até o ponto A, ponto que indica o congelamento do polímero na região de entrada para cavidade do molde. Tempos de pressão de compensação inferiores a este ponto ideal (A), resultam em queda drástica de pressão no interior da cavidade do molde, que por sua vez significa baixa qualidade de moldado. Por outro lado, tempos acima do ponto A, signifi-

ca desperdício da pressão, visto que o congelamento do material na entrada impede a queda drástica de pressão no interior do molde. Isto resulta num processo não econômico.

O principal dilema do processo de moldagem por injeção é a realção entre o tempo do ciclo de operação e a qualidade do moldado. Um ciclo curto apesar de diminuir o custo do processo, geralmente resulta em queda da qualidade do moldado. Por outro lado, um ciclo de operação longo para melhorar a qualidade do moldado significa alto custo de operação. Em termos comerciais o ótimo moldado é o moldado mais barato, que satisfatoriamente obedece às especificações exigidas do produto.

Os fatores de controle do processo aquecimento, pressão, taxa de fluxo (velocidade de injeção) e o tempo do ciclo de operação, são altamente independentes na sua interação com o polímero e o controle destes influi nas propriedades básicas do moldado. Entretanto, os fatores secundários como temperatura, distribuição de pressão e sua variação dentro do polímero são importantes no controle da qualidade do moldado.

O projeto do molde também é uma variável tão importante como os acima mencionados. Em particular, a espessura da cavidade, o comprimento de percurso de fluxo, linhas de solda, condições de resfriamento, tamanho e comprimento dos corredores (canais de injeção, posição e dimensões das entradas e cavidade do molde, etc.).

1.1 - Aquecimento

A transferência do material do cilindro de injeção para o molde esta em função da viscosidade e pressão no polímero. O aquecimento é obtido:

- a) pela condução de calor direto das camisas de aquecimento no barril de injeção; e
- b) por atrito e cisalhamento do polímero entre as paredes do cilindro e o parafuso.

A viscosidade dos diferentes materiais plásticos varia consideravelmente durante a moldagem: nylon por exemplo, apresenta extremamente baixa viscosidade à

temperatura de moldagem, enquanto que o polícarbonato tem uma viscosidade relativamente alta. Também as viscosidades de diferentes qualidades do mesmo material varia. Estes são influenciados pelo peso molecular e sua distribuição, níveis de lubrificante, plastificante, etc., incorporados.

1.2 - Degradação térmica

Plásticos e especialmente termoplásticos apresentam baixa condutividade térmica e portanto são particularmente suscetíveis a aquecer demais. Caso o polímero seja exposto a excessivas temperaturas ou prolongados tempos de residência no barril, degradação térmica da resina pode resultar. Este comportamento é típico de polímeros tais como PVC, polipropileno, onde o aquecimento prolongado a temperaturas normais de processamento apresenta pequeno prejuízo ao polímero, porém altas temperaturas e largos períodos de residência resultam numa queda drástica da viscosidade (peso molecular) indicando que ocorreu a degradação no material.

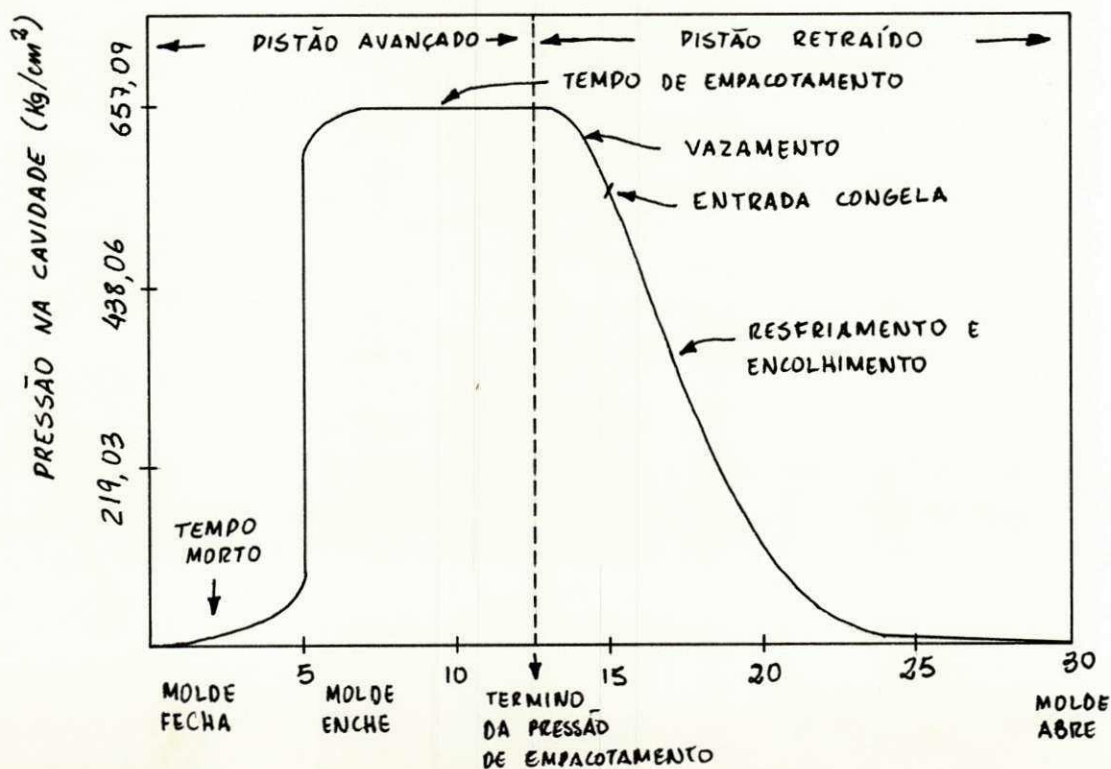
A degradação é facilitada pela presença de oxigênio atmosférico, mas no caso de injeção por parafuso temos uma expulsão mais eficiente do ar no material de alimentação e também a eliminação de pontos quentes no fundido, reduzindo desta forma a tendência de oxidação. Aos materiais suscetíveis a degradação a temperaturas normais de processamento, deve-se incorporar antioxidantes, ou estabilizadores para eliminar o oxigênio, terminar as reações de radicais livres ou para combinar com cloreto de hidrogênio liberado (no caso do PVC), durante a degradação.

O aquecimento do polímero fundido apresenta dois principais efeitos físicos: redução da viscosidade e aumento do volume devido à expansão térmica. Aplicação de pressão aumenta ligeiramente a viscosidade porém reduz o volume do fundido por compressão. Esta interação da temperatura e pressão no volume do fun

dido é de alta importância no processo de moldagem por injeção.

Geralmente em termoplásticos o aumento no volume do fundido devido a um acréscimo de temperatura é maior do que a redução no volume do fundido devido a um acréscimo de pressão, de forma que menor quantidade do material fundido é injetado no molde, resultando no encolhimento do mesmo no molde devido a contração térmica durante o resfriamento. Em condições normais de operação este encolhimento devido a contração térmica é de ordem de 7-8%, com polímeros amorfos é de 15-22%, com materiais cristalinos. Isto significa que será necessária uma pressão adicional para compensar o encolhimento devido a contração térmica, reduzindo desta forma as perdas volumétricas para 3-10%. Um método de minimizar o encolhimento no molde é manter a pressão no material da cavidade durante o seu resfriamento. Isto permite que maior quantidade do material seja forçado no molde durante a contração térmica, desta forma compensando até certo ponto as perdas volumétricas.

PRESSÃO NA CAVIDADE DO MOLDE



A figura acima apresenta a pressão na cavidade do molde versus tempo do ciclo. Quando o pistão (parafuso no caso) começa o percurso de injeção, o material fundido passa do bocal através da bucha, o sistema de corredores, e finalmente, através das entradas, começa a encher o molde. Devido à resistência da cavidade, a pressão necessária para encher o molde atinge o pico apresentado na figura. Durante o resfriamento inicial, mais material é forçado para contrabalançar os efeitos de contração térmica até o término do tempo de empacotamento, quando o pistão de injeção é retraído. Isto permite a vazão do material através da entrada da cavidade, até que a ação combinada da queda de pressão na cavidade e resfriamento do material fundido induz o congelamento da entrada, desta forma evitando maiores perdas do material. A pressão interna do fundido no molde continua, porém com o resfriamento e encolhimento do material a pressão na cavidade apresenta uma queda contínua até que a pressão residual cessa. O molde pode ser aberto neste ponto porém o moldado necessita tempo adicional de resfriamento para atingir adequada rigidez, evitando distorção na sua ejeção do molde.

1.3 - Taxa de resfriamento

A taxa de resfriamento do moldado é importante em determinar a taxa de produção porém ela também controla os seguintes fatores que contribuem para a qualidade do moldado:

- a) nível de acabamento superficial;
- b) grau de orientação e conseqüentemente o nível de tensões congeladas no moldado;
- c) grau de cristalinidade (para polímeros cristalinos).

A taxa de resfriamento é controlada pela entalpia do polímero à temperatura de moldagem e a sua efetiva taxa de transferência de calor, junto com a temperatura do molde e sua habilidade de transferir calor

da face do molde até o sistema de refrigeração.

1.3.1 - Efeito da taxa de resfriamento na cristalinidade

Baixa taxa de resfriamento (prolongado período de resfriamento) resulta em alta cristalinidade para moldados de termoplásticos cristalinos, o efeito sendo apresentado pelo aumento da densidade do material. Com o aumento do grau de cristalinidade atingido (aumento da densidade) as propriedades dependentes da densidade do material também variam: resistência à fluência mecânica (aumenta), módulo de rigidez (aumenta), permeabilidade (diminui), dureza (aumenta), resistência ao impacto (diminui), etc.

Entre resfriamento instantâneo (têmpera) e resfriamento prolongado, a cristalinidade pode sofrer, em condições extremas, variações de até 40-50%, como é o caso do nylon.

Finalmente, a taxa de resfriamento é também controlada pela temperatura do fundido, sendo que altas temperaturas do fundido resulta em baixa taxa de resfriamento e portanto um aumento de densidade do moldado.

1.4 - Gradiente de densidade ao longo do moldado

A densidade ao longo do moldado não é constante por vários motivos. Primeiro: a capacidade das diferentes regiões do molde para remover o calor varia devido a diferenças na espessura do metal do molde e distância das paredes da cavidade do molde aos canais de refrigeração. Além disto, a região da entrada para a cavidade do molde é mais quente que as extremidades, visto que a primeira é aquecida pela passagem constante do material fundido para o interior da cavidade, de forma que diferenças de temperatura no molde da ordem de 50-100°C, são possíveis entre

esta região e as extremidades. Isto significa que o material na região da entrada leva mais tempo para resfriar-se, apresentando maior cristalinidade, observada pelo aumento de densidade nesta região. Estas condições favorecem a formação de um gradiente de densidade ao longo do moldado.

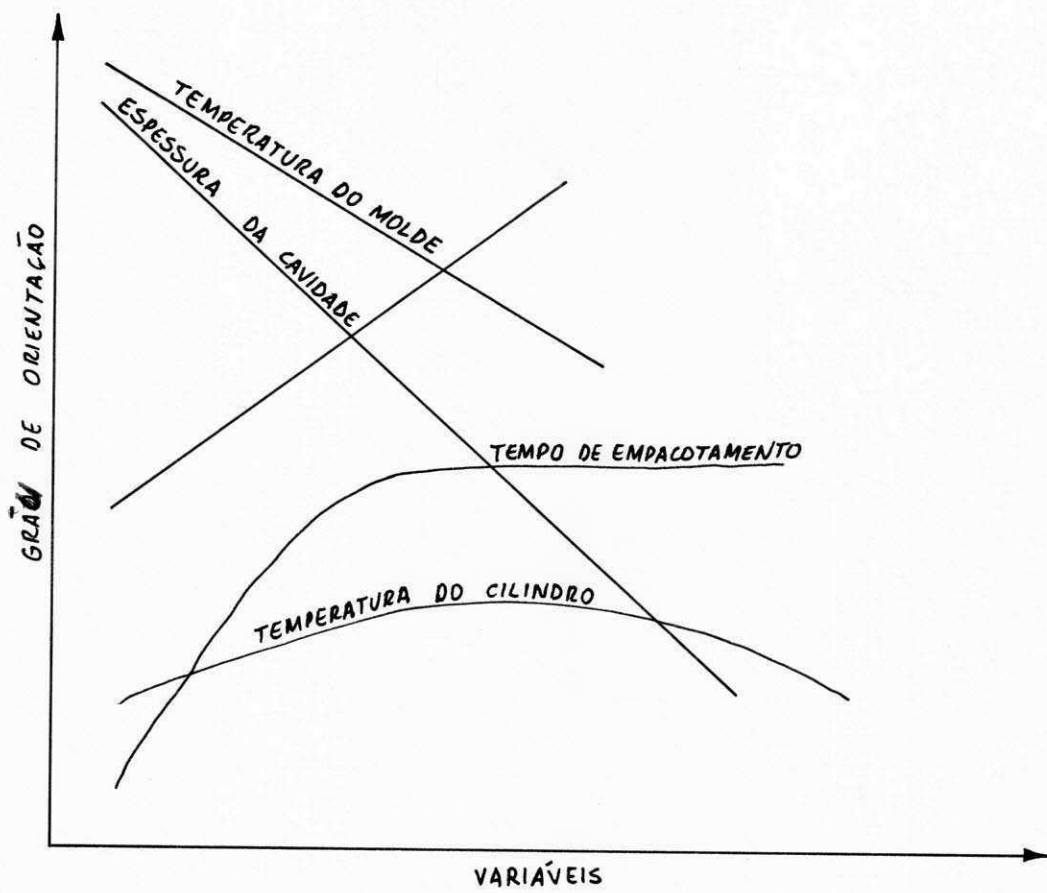
Para evitar o gradiente de densidade ao longo do moldado, deve-se manter também um gradiente de resfriamento, isto é, refrigeração mais alta na região da entrada do que na região das extremidades do moldado.

1.5 - Efeito da taxa de resfriamento sobre o acabamento superficial

A taxa de resfriamento é importante no controle do acabamento superficial do moldado. Resfriamento prolongado (altas temperaturas do molde) resulta em alto brilho superficial do moldado, principalmente visto que resfriamento prolongado permite um maior período de relaxação da superfície do moldado, de forma que os defeitos na superfície do polímero devido ao fluxo grosseiro do fundido ou defeitos adquiridos do molde possam se anular.

Em polímeros como ABS, o brilho superficial diminui após uma determinada temperatura do fundido ideal, provavelmente devido a degradação ou efeito de ligações cruzadas na fase de borracha.

1.6- ORIENTAÇÃO: os efeitos das condições de processamento e as condições do molde sobre a orientação no moldado podem ser resumidas na figura a seguir:



2 - ACIONAMENTO DA INJETORA

2.1 - Objetivo

Verificar as condições do equipamento bem como o princípio do funcionamento do mesmo.

2.2 - Procedimento

Para tanto iniciamos a leitura do manual, visando obter informações sobre as partes componentes da máquina (09-04 a 13-04), e à medida em que íamos lendo e entendendo o manual, íamos checando as partes componentes da máquina.

Durante este período foram constatados os seguintes problemas:

- a) falta de nitrogênio em uma das três garrafas acopladas à unidade de injeção (baixa pressão no manômetro - 70 kg /cm²), sendo o nitrogênio o gás compressível responsável pelo acúmulo de pressão e as garrafas acopladas diretamente aos acumuladores;
- b) o braço *flipper* da unidade de fechamento não estava funcionando devido ao fato de que a válvula direcional estava bloqueada, não permitindo, conseqüentemente, a passagem de óleo para o sistema sendo o braço *flipper* responsável pela alta pressão, aplicada no molde, durante o tempo de resfriamento, como também pela máxima abertura da placa móvel da unidade de fechamento.

A seguir fizemos uma checagem geral em todo o sistema elétrico (16-04 a 20-04) que consistiu em:

- a) limpeza e teste dos microrruptores;
- b) desbloqueio do pressostato de proteção de injeção devido a este bloqueio o pressostato não estava entrando e conseqüentemente o curso do conjunto injetor não estava sendo permitido;
- c) testes na resistência de aquecimento, que estavam em perfeitas condições de uso;

d) verificação da máxima amperagem em cada uma das resistências:

- 1a. zona 7,5 A
- 2a. zona 8 A
- 3a. zona 10,5 A
- BICO 0,72 A;

c) revisão da parte instrumental: foi substituído um termopar da 1a. zona de aquecimento pois foi constatado que o termopar só estava controlando a temperatura na superfície do cilindro, tendo apresentado desnível de temperatura nesta área (temperatura no interior do canhão \neq da temperatura da superfície do mesmo).

Os pirômetros da 1a. e 2a. zonas de aquecimento estavam apresentando diferenças muito altas de temperaturas entre o real e o registrado.

Na revisão dos relógios controladores de tempo, foi constatado que os mesmos estavam em perfeitas condições de uso.

Solicitamos uma lubrificação geral da injetora, sendo que todos os pinos graxeiros foram lubrificados com graxa (Avania-EP2) e foi completado o nível de óleo do sistema hidráulico (turbo 68).

Já com todos os parâmetros sobre controle, escolhemos o molde tipo *luva* para verificar o funcionamento da máquina, mas para que isto fosse executado foram necessárias as seguintes providências:

- limpeza do molde;
- confecção de pinos extratores.

Após o que, tendo sido feitos todos os testes necessários para o funcionamento da máquina, constatamos que esta estava em condições de ser acionada.

3 - OPERAÇÃO DA INJETORA

3.1 - Objetivo

Verificar os princípios de operação da injetora e operá-la.

3.2 - Procedimento

Inicialmente todas as operações foram feitas manualmente para, após serem feitas as regulagens necessárias; ser acionado o sistema semi-automático e automático.

Para tanto nos utilizamos do poliestireno EDN 814, que é de mais fácil processamento que o composto de PVC, e após sucessivas tentativas conseguimos as condições de operação que são:

a) Temperaturas das zonas de aquecimento:

- 1a. 170°C
- 2a. 180°C
- 3a. 185°C
- BICO - 70%

b) Pressão:

- BICO 40 kg /cm²
- Recalque 50 kg /cm²
- Contra pressão 5 kg /cm²
- Pressão geral do sistema 120 a 145 kg /cm²

c) Tempo

- Tempo de dosagem: 13,4 s
- Tempo de referência: 42 s
- Tempo de recalque: 15 s
- Tempo de injeção: 1 s
- Rotação da rosca: 100 RPM
- Limite de dosagem: 10,5 cm
- Peso da amostra: 121,3 g

Já com todo controle operacional conhecido, com parâmetros de processamento definidos para o molde tipo *luva*, fizemos a troca de molde e passamos a uti-

lizar o molde formador de cotovelos (23.04 a 27.04). Esta mudança de molde ocorreu devido à necessidade de conhecermos melhor o funcionamento da máquina, as sim como observar as alterações necessárias quando se trabalha com diferentes moldes. Antes porêm tivemos que fazer uma total limpeza no molde para evitar qualquer tipo de contaminação na peça.

Novamente seguimos os mesmos critérios anteriores, ou seja, a operação foi feita de início manualmente para em seguida utilizar-se os comandos semi-automático e automático.

As condições usadas para este tipo de molde, foram as seguintes:

a) Temperaturas:

- 1a. zona de aquecimento: 170°C
- 2a. zona de aquecimento: 180°C
- 3a. zona de aquecimento: 190°C
- BICO = 80%

b) Pressão:

- pressão de injeção: 105 kg /cm²
- pressão de recalque: 55 kg /cm²
- pressão do bico: 45 kg /cm²
- contra pressão: 5 kg /cm²
- pressão geral do sistema: 120 a 145 kg/cm²
- rotação da rosca: 100 RPM

c) Tempo:

- tempo de resfriamento: 48 s
- tempo de recalque: 14 s
- Limite de dosagem: 8,0 cm

Mais uma vez fizemos a troca do molde passando agora a utilizar o molde formador de espiral que tem como propriedade verificar-se o escoamento das resinas quando do processamento com uma formulação padrão.

Mas, fez-se necessária a substituição do molde espiral, pois as dimensões do mesmo não são condizentes

com a especificação da máquina, sendo molde muito pequeno em largura, não sendo possível completar o ciclo da unidade de fechamento da máquina pois a distância máxima entre a placa porta-molde móvel e o fuso do braço *flipper*, deve ter um mínimo de 2 mm e um máximo de 3 mm. Distâncias maiores provocam um maior deslocamento de alta pressão e conseqüentemente atingem um microrruptor que desliga a máquina.

Providenciamos para que o molde fosse adaptado à máquina.

OBS.: O aquecimento do bico injetor não utiliza escala de temperatura. Trata-se de uma resistência de pequena capacidade a qual é controlada com escala de tempo de ligação.

A escala no painel de leitura é de 0 a 100, o que indica percentagem de tempo. Por exemplo: se ligar o regulador em 50%, ligará em um minuto 50%, ou seja, 30 segundos.

4 - PROCESSAMENTO DO PVC

4.1 - Objetivo

Achar condições ideais de injeção do PVC.

4.2 - Procedimento

Após conhecermos injetora, procuramos confeccionar peças injetadas de PVC, utilizando o molde de formação de cotovelos porém os parafusos de fixação do molde apresentam folgas durante a operação, devido ao seu pequeno comprimento (M-16 x 30), sendo então substituídos por parafusos maiores para a fixação dos moldes (m 16 x 50).

As condições utilizadas foram as seguintes:

a) Temperaturas:

- 1a. zona de aquecimento: 160°C
- 2a. zona de aquecimento: 160°C

- 3a. zona de aquecimento: 175°C
- BICO = 80%

b) Pressão

- pressão de injeção: 100 kg /cm²
- pressão de recalque: 50 kg /cm²
- pressão do bico: 35 kg /cm²

c) Tempo

- tempo de resfriamento: 30 s
- tempo de recalque: 12 s
- tempo de injeção: 1 s

OBS.: não houve condições de estabelecer um limite de dosagem de material pois este composto apresentou formação de grumos, dificultando a ali mentação do material.

Devido ao fato de termos empregado um composto de PVC e termos sido obrigados a parar pelo problema acima, tivemos que retirar a rosca para que se efetuasse a limpeza da mesma como também do bico, canhão e peças componentes.

Esta limpeza foi feita com o objetivo de evitar que algum material que porventura estivesse grudado na rosca viesse a provocar queima de material durante a operação, comprometendo a qualidade do produto fi nal (02-05 a 06-05).

Somente após a fixação dos novos parafusos (15 ≠ 05) é que pudemos dar início à injeção, observando os pro blemas ocorridos e alterando sempre as condições de injeção para a formulação usada, muito embora estas condições necessitem de algumas alterações pois mes mo conseguindo injetar as peças, estas ainda apresen taram alguns problemas.

As condições agora utilizadas para a injeção de peças de PVC no molde de formação de cotovelos são:

a) Temperaturas

- 1a. zona de aquecimento: 150° C
- 2a. zona de aquecimento: 165° C

- 3a. zona de aquecimento: 160°C
- BICO = 40%

b) Pressão

- pressão de injeção: 100 kg /cm²
- pressão de recalque: 50 kg /cm²
- pressão de bico: 45 kg /cm²
- contra-pressão: 5 kg /cm²

c) Tempo

- tempo de injeção: 1 s
- tempo de recalque: 15 s
- tempo de resfriamento: 42 s
- tempo de dosagem: 18 s

d) Peso da peça: 199,72 g

A formulação utilizada para estes primeiros ensaios está abaixo transcrita, sendo seu preparo executado no misturador ML-9

- Resina: SP 700 100,0 PCR
- Stanclere T 142 B 3,0 PCR
- Estearato de cálcio 0,1 PCR
- DOP 10,0 PCR
- Drapex 6,8 4,0 PCR
- Loxiol Gh4 2,0 PCR
- Loxiol G72 0,3 PCR
- Imbragem V 0,003 PCR

A injetora então foi limpa e montada, não sendo possível a continuação dos testes devido à falta de composto pois o misturador após seu conserto estava sobrecarregado de trabalho devido ao que, ficamos uma semana sem fazer compostos para extrusão e posterior liberação de lotes.

Apresentamos a seguir o estudo feito na tentativa de conseguirmos as condições ideais de injeção do PVC, variando condições de tempo e temperatura de processamento.

TEMPERATURA DO BICO (%)	TEMPO DE RESFRIAMENTO(s)	TEMPO DE RECALQUE(s)	APARÊNCIA DA PEÇA
40	28	10	- degradação na junta - bolhas - parte brilhosa (parte menos espessa) - parte opaca (parte mais espessa)
40	28	20	- degradação localizada: na parte de menor espessura e na junta - bolhas - fissura atravessando longitudinalmente a peça
40	36	10	- degradação na junta e na parte mais espessa - opacidade em uma parte do lado direito e na parte mais espessa - bolhas
40	36	9	Idem
40	36	15	Idem
40	34	18	- peça sem brilho - bolha estourada - degradação na curva
36	42	15	- aspecto razoável - pequena bolha estourada na parte mais espessa

5 - CONCLUSÃO

Apesar de não acharmos as condições ideais de injeção do PVC, conseguimos achar condições razoáveis de injeção já que as peças injetadas apresentaram pequenos problemas cuja solução não será muito difícil de encontrar.

Apresentamos a seguir alguns dos defeitos mais comuns na injeção e suas prováveis correções:

5.1 - Peça não completada

- a) aumentar a dosagem do material;
- b) aumentar a temperatura do canhão, do bico e do molde;

- c) aumentar a pressão de injeção;
- d) aumentar a velocidade de injeção;
- e) usar contra-pressão no carregamento da rosca.

5.2 - Queima ou amarelamento

- a) diminuir a temperatura do canhão e do bico;
- b) diminuir a velocidade de injeção;
- c) usar bico com maior abertura;
- d) aumentar os canais de injeção e distribuição;
- e) fazer furos para saída de ar no molde;
- f) poderá ser problema de material (composto).

5.3 - Peças sem brilho

- a) aumentar a temperatura do canhão e do bico;
- b) estufar o material caso esteja úmido;
- c) aumentar a dosagem do material;
- d) diminuir a velocidade de injeção;
- e) aumentar a velocidade de rotação da rosca no carregamento e usar contra-pressão;
- f) injetar com rosca girando caso tenha intrusão.

6 - ALGUMAS OBSERVAÇÕES GERAIS SOBRE INJEÇÃO

- a) Um ciclo de injeção muito curto pode não plastificar o material;
- b) ciclo de injeção muito elevado com temperaturas altas poderá levar à degradação;
- c) velocidade excessiva de injeção ou rotação da rosca muito alta ocasionará degradação do material por atrito;
- d) as linhas de soldagem defeituosas ou muito visíveis podem ser provenientes de: baixa pressão de injeção, baixa velocidade de injeção, baixa temperatura do canhão e do molde;

- e) Um tempo de resfriamento muito curto pode distorcer a peça pelos extratores ou pela retirada dos machos pois a peça sai excessivamente quente;
- f) Falta de resfriamento na zona de carregamento ocasiona entupimento no funil não sendo a rosca carregada. Material úmido também dificulta o carregamento da rosca;
- g) Injete sempre com temperaturas exatas pois com baixas ou altas temperaturas o PVC rígido pode degradar.
- h) Temperaturas baixas provocam auto-atrito no polímero ao ser homogeneizado dentro do cilindro com a consequência de também degradar igual ao excesso de temperatura;
- i) De grande importância é a escolha da rotação da rosca. Rotação alta deve ser evitada com PVC rígido;
- j) Tenha como costume usar alta velocidade de injeção para peças de parede grossa;
- k) A umidade produz perda de brilho, manchas e bolhas na peça injetada. Em alguns casos deteriora-se o plástico de tal forma que fica inaproveitável;
- l) Especial cuidado deve ser tomado no sistema de refrigeração do molde.

Moldes muito frios comprometem o brilho de superfície das peças e as muito quentes prolongam desnecessariamente o tempo de resfriamento. Cada metade do molde deve ter ligações separadas de água. Procure manter sempre a parte do macho do molde com menos temperatura que a fêmea. A fêmea normalmente leva os canais injetores e se estes forem muito frios congela-se o plástico antes de ser enchido o molde.

Se, ao contrário, a parte do macho não estiver suficientemente fria pode acontecer que a peça moldada permaneça na fêmea, dificultando a extração. Os canais injetores dos moldes devem estar sempre muito bem polidos. Evite ângulos e cantos vivos.

B I B L I O G R A F I A

1. BILLMEYER, F. W. Textbook of polymer science.
2. RODRIGUEZ, F. Principles of polymer systems.
3. BECK, R.D. Plastic product design.
4. MILES, D.C. & BRISTON, J. H. Tecnologia dos polímeros.
5. OGORKIEWICK, R.M. Thermoplastics - effects of processing.
6. HANDBOOK OF PLASTICS ENGINEERING - SPE publication.

III - MODIFICADOR DE IMPACTO

Í N D I C E

1 - FINALIDADE	01
2 - INTRODUÇÃO TEÓRICA	01
2.1 - Resinas modificadoras MBS	04
2.2 - Resinas modificadoras ABS	05
3 - FORMULAÇÃO PADRÃO	07
4 - PROCEDIMENTO OPERACIONAL	07
4.1 - Mistura	07
4.2 - Confeção dos crepes	08
4.3 - Confeção das placas	09
5 - ENSAIOS REALIZADOS	10
5.1 - Ensaio mecânicos	10
5.1.1 - Resistência ao impacto	10
5.1.2 - Dureza	10
5.1.3 - Propriedades de tração-ASTM D-638	11
5.2 - Ensaio térmicos	11
5.2.1 - Determinação da temperatura de amolecimento Vicat - ASTM D-1525 ...	11
5.2.2 - Determinação da temperatura de deflexão de plásticos - ASTM D-648	12
6 - CARACTERÍSTICAS DOS CORPOS DE PROVA	13
7 - RESULTADOS OBTIDOS	13
8 - CONCLUSÃO	15

1 - FINALIDADE

Observar as alterações nas propriedades mecânicas, provocadas pelo acréscimo de modificador de impacto em uma formulação típica de PVC (policloreto de vinila).

2 - INTRODUÇÃO TEÓRICA

Os modificadores de impacto ocupam uma posição chave, isto comparado com numerosos exemplos que alcançam uma importância econômica considerável pois a modificação não só permite variar entre amplos limites as propriedades dos produtos e seu comportamento durante a transformação dos materiais plásticos, como também torna possível obter, com freqüência, vantagens econômicas que tornam possível uma ampliação do mercado em determinados setores.

O consumo de PVC rígido aumentou nos últimos anos mais rapidamente que o consumo de plastificados pois a adição de produtos modificadores, chamados *resinas modificadoras*, permitem melhorar as propriedades do PVC rígido, o que tornou possível conquistar novos campos de aplicação.

O PVC modificado pode ser utilizado, entre outros, para produtos expostos a um tratamento rude ou a condições atmosféricas extremas. A resistência ao choque melhora consideravelmente com a adição de modificadores e foi essa a principal causa do rápido avanço do PVC na indústria de polímeros, na forma de lâminas, pranchas, etc.

A estrutura molecular dos polímeros é predominantemente amorfa, porém possuem regiões formada por *crystalitos* e um aumento destas regiões, ou seja, um aumento na cristalinidade do polímero melhora algumas propriedades como estabilidade térmica, resistência à tração, etc.; no entanto torna o polímero mais frágil, ou seja, com baixa resistência ao impacto.

Os modificadores entram então na estrutura do polímero até formar uma estrutura heterogêna, sendo o sucesso dos modificadores de impacto dependente basicamente da compatibilidade destes com o polímero. Esta compatibilidade é dependente de al-

guns fatores, como por exemplo a polaridade.

O PVC rígido não modificado possui relativamente pouca resistência ao impacto, variando de 0,923 kg cm (IZOD) para resinas de alto peso molecular até 0,346 kg-cm para manufaturas baseadas em resinas de baixo peso molecular.

Os modificadores de impacto comercialmente oferecidos e em uso hoje em dia podem ser divididos nas seguintes categorias:

- Polímeros acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS);
- Acrílicos;
- Polietileno clorado;
- Resinas copolímeros especiais.

Os modificadores mais utilizados são os dienos e as resinas acrílicas, sendo que os primeiros influem de uma forma especialmente favorável na resistência ao choque por causa de sua reduzida temperatura de transição vítrea.

Os produtos injetados como ABS e MBS (metilmetacrilato, butadieno-estireno) também são utilizados em grande escala.

Os produtos correspondentes se caracterizam por suas boas propriedades mecânicas e elevada transparência.

Outras resinas modificadoras que incrementam a resistência ao choque são o polietileno clorado, os copolímeros de acetato de vinila (EVA), os elastômeros de injetados à base de cloreto de vinila, os tipos de borracha butadieno-acrilonitrila e os materiais de cargas inorgânicas.

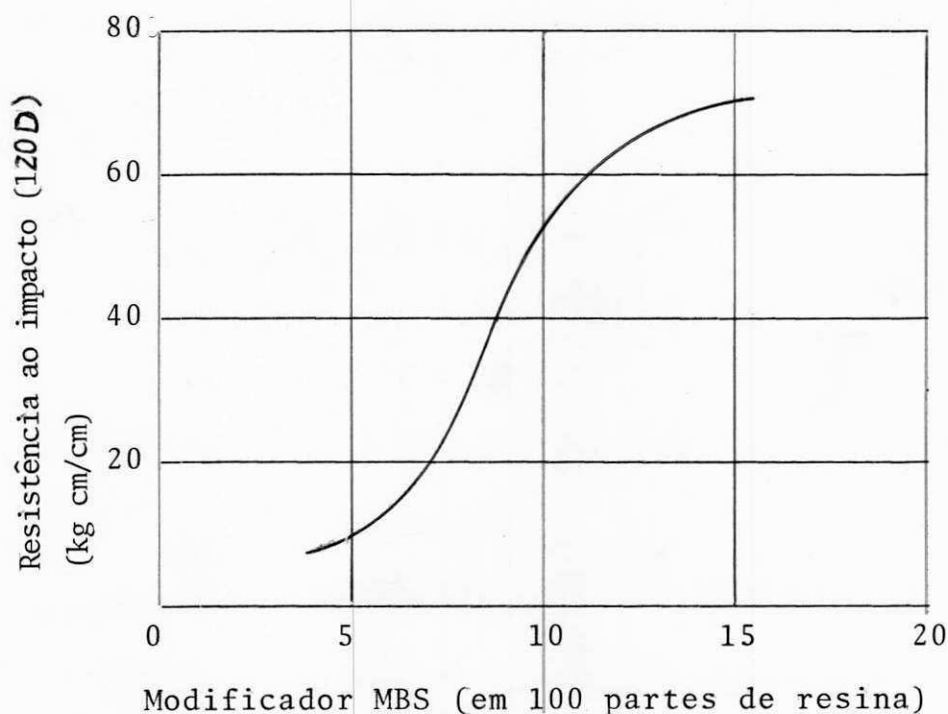
Com exceção da borracha de butadieno-acrilonitrila, injetados à base de cloreto de vinila, se obtém com todos os modificadores citados em último lugar, produtos de PVC rígidos opacos ou não transparentes.

2.1 - Resinas modificadoras MBS

Na maioria da indústria de rígidos, se utilizam, com preferência, as resinas modificadoras de MBS. As resinas modificadoras de MBS incrementam a resistência ao choque (veja figura) possuem propriedades de fratura branca (tração) favoráveis e uma excelente estabilidade térmica. O índice de refração dos poli

merizados com modificadores MBS e o do PVC, podem ser comparados mutuamente, de maneira a se obter propriedades óticas ótimas. O PVC modificado com MBS é utilizado principalmente para modificações onde se exige grande transparência.

Os campos de aplicação típicos são: vasilhames transparentes para produtos alimentícios, lâminas de corte, lâminas de separação, materiais de escritório e análogos. As lâminas adesivas devem possuir uma determinada resistência química e solventes como os utilizados para capas adesivas. Na fabricação de lâminas (placas finas) transparentes em instalações de extrusão também se utilizam de forma crescente, resinas modificadoras de MBS, sobretudo por causa do seu aspecto agradável, sua transparência e a estabilidade de suas cores.



2.2 - Resinas modificadoras ABS

Polímeros ABS são bastante satisfatórios no que diz respeito à cor, estabilidade de cor em altas temperatura e à claridade.

Na estabilidade à luz podem surgir alguns problemas com esses produtos porém concentrações elevadas de

dióxido de titânio (TiO_2) ajudarão a vencer esta dificuldade. De outro lado, a baixa estabilidade à luz do PVC modificado por ABS, manifesta-se em coloração e endurecimento na exposição ao ar livre.

Algumas características de comportamento dos modificadores de impacto ABS são:

- Estabilidade de cor durante o processamento: muito boa;
- Estabilidade ao ar livre (cor): média;
- Endurecimento: pobre;
- Transparência: boa.

No caso de resinas modificadoras ABS, é preciso ter em conta que o polibutadieno é um tipo de borracha com uma temperatura de congelamento extremamente baixa. Os produtos com uma fração pequena de borracha podem ser considerados como produtos auxiliares de transformação e como produtos que melhoram a resistência ao choque.

Com uma porcentagem média a alta de borracha se obtêm produtos que conservam sua dureza e flexibilidade inclusive com temperaturas muito baixas. No entanto, as resinas modificadas com ABS não são resistentes ao intempérie.

As resinas modificadoras de ABS se utilizam sobretudo para a fabricação de lâminas flexíveis e semirígidas, que representam na indústria automobilística o material para revestimento de portas.

O outro campo de aplicação do PVC modificado com ABS são os tubos e os perfis extrudados. As resinas modificadoras de ABS dão um considerável aumento da resistência ao choque e melhoram a qualidade das superfícies dos produtos extrudados.

3 - FORMULAÇÃO PADRÃO

Resina Norvic SP 1100	100 PCR*
Polistab - Pb	3,0 PCR
Polistab - RM	1,0 PCR
Estearato monobásico de chumbo	1,0 PCR
Estearato de cálcio	0,4 PCR
Loxiol G-65	0,7 PCR
Loxiol G-32	0,7 PCR
Loxiol G-12	0,2 PCR
Carbonato de cálcio extra leve (CaCO ₂ A.A)	4,0 PCR
Bayertitan A	0,4 PCR
Modificador de impacto	y PCR

Y - Modificadores de impacto e suas respectivas proporções que devem ser utilizados em cada formulação:

Nitriflex ABS 60 X

- 0,0 PCR
- 5,0 PCR
- 10,0 PCR
- 15,0 PCR
- 20,0 PCR

Nitriflex MBS 1.200 X

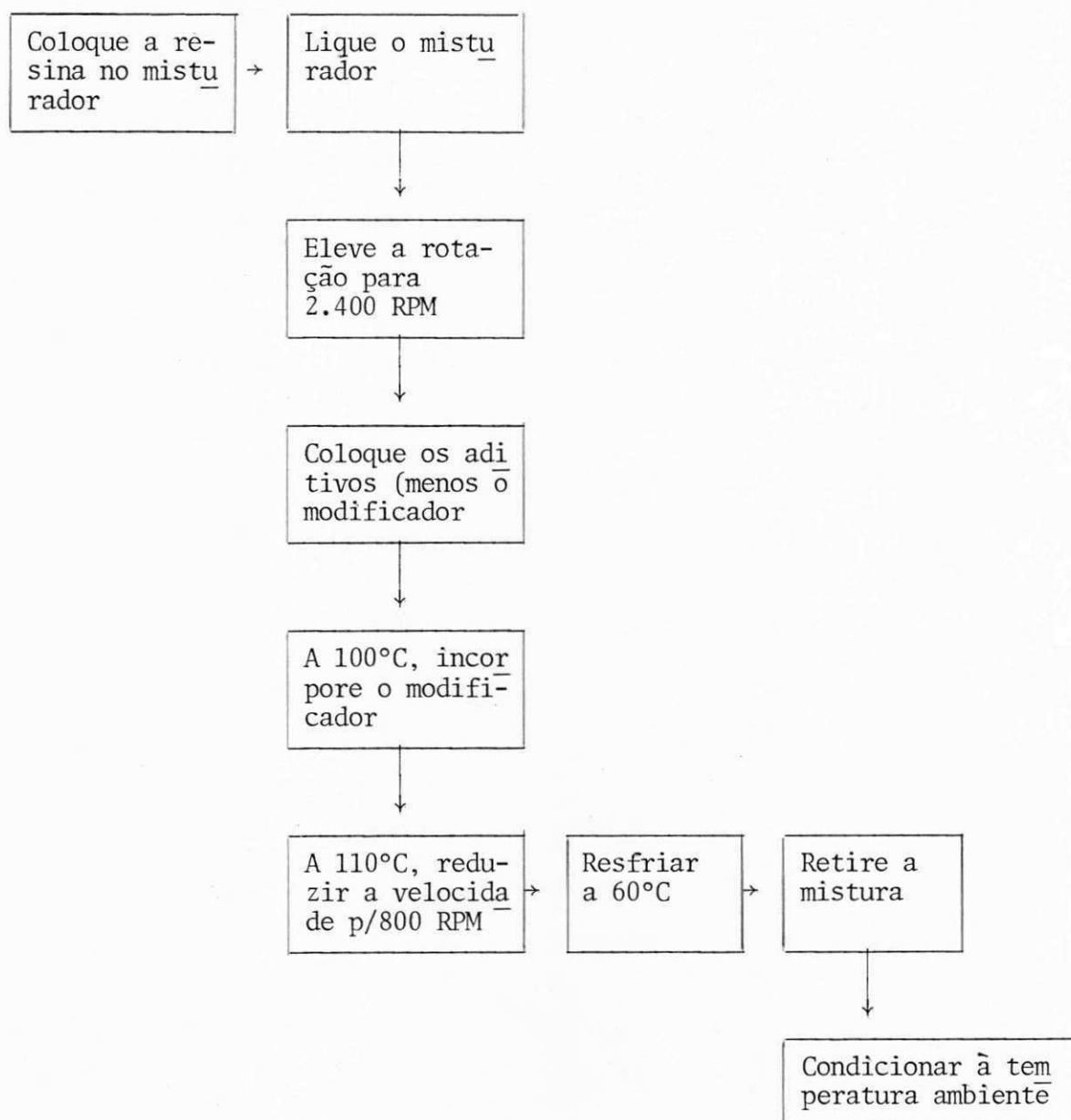
- 0,0 PCR
- 5,0 PCR
- 10,0 PCR
- 15,0 PCR
- 20,0 PCR

4 - PROCEDIMENTO OPERACIONAL

4.1 - Mistura

A mistura é feita em um mistirador, segundo o fluxograma:

* PCR- Partes por Cem da resina



4.2 - Confeccção dos crepes

Coloque a mistura entre os rolos do moinho MBL-300 variável sob as seguintes condições:

- Temperatura 170₊₂ (°C)
- Velocidade 18 X 24 (RPM)
- Tempo 6 (min)
- Espessura 1,0 (min)

4.3 - Confeccão das placas

Os crepes devem ser cotados no tamanho do molde e so brepostos em tal quantidade que se consiga a espesura desejada.

É importante que todos os crepes sejam prensados, se gundo o mesmo sentido.

Após este pré-requisito, deve-se seguir às seguintes etapas e condições, na prensa hidráulica:

a) Pré-aquecimento

Tempo: 5 min

Temperatura: 180°C

Pressão: 100 (kgf/cm²)

b) Prensagem

Tempo: 5 min

Temperatura: 180°C

Pressão: 200 kgf/cm²

c) Resfriamento

Tempo: 3 min

Pressão: 200 (kgf/cm²)

d) Preparação dos corpos de prova

Os corpos de prova devem ser rigorosamente prepa rados segundo as normas ASTM, e a seqüência de trabalho é a seguinte:

- Nas placas são marcadas as medidas;
- São então serradas;
- São fresadas;
- São entalhados.

5 - ENSAIOS REALIZADOS

5.1 - Ensaio mecânicos

5.1.1 - Resistência ao impacto

Os ensaios para determinação de resistência ao impacto indicam a energia necessária para romper corpos de prova sob condições padronizadas.

Neste trabalho foram utilizados dois métodos:

- Método A (tipo IZOD) - ASTM D-618

O corpo de prova é apoiado em ambas as extremidades, posição vertical, e é quebrado por um golpe do martelo do pêndulo na face que apresenta o entalhe;

- Método B (tipo CHARPY) - ASTM D-256

O corpo de prova é apoiado em ambas as extremidades, posição horizontal, e é quebrado por um golpe do martelo do pêndulo na parte média do mesmo, entre os suportes, e diretamente oposto ao entalhe, no caso de corpos de prova entalhados.

OBS.: os dois métodos diferem nas características do aparelho, corpos de prova, formato de martelo do pêndulo.

5.1.2 - Dureza

O método é baseado na penetração de uma "agulha" no corpo de prova em condições específicas.

Neste método o corpo de prova é posto sobre a mesa do durômetro e é aplicada uma carga a uma distância mínima de 12mm da borda do

corpo de prova, efetuando-se a leitura, l se g u n d o a p ó s o c o n t a t o.

5.1.3 - Propriedades de tração - ASTM D-638

O método visa a determinação das propriedades de tração de corpos de prova normalizados e quando ensaiados sob condições definidas de pré-tratamento, temperatura, umidade, velocidade da máquina de ensaio.

O ensaio se realiza normalmente usando-se uma máquina de tração acionada a motor, com velocidade de aplicação de carga constante.

A mesma consiste essencialmente de um sistema de fixação do corpo de prova e um sistema de tracionamento do mesmo.

O sistema de fixação é formado por um par de garras de acionamento mecânico ou pneumático, que fixa firmemente o corpo de prova.

Uma das garras é fixada a um sistema de transporte e a outra faz parte de um sistema de medição (dinamômetro).

5.2 - Ensaios térmicos

5.2.1 - Determinação da temperatura de amolecimento Vicat - ASTM D-1525

Este método visa a determinação da temperatura na qual ocorre o amolecimento em corpos de prova submetidos às condições específicas.

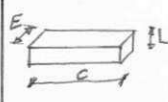

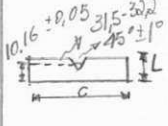
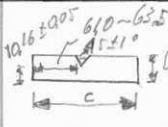
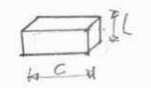
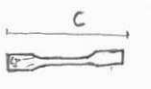
Temperatura de amolecimento Vicat é a temperatura na qual uma agulha de ponta chata, de 1 mm^2 de superfície, penetra em um corpo de prova termoplástico, até uma profundidade de 1 mm sob uma carga específica, elevando-se a temperatura de maneira uniforme.

5.2.2 - Determinação da temperatura de deflexão de plásticos - ASTM D-648

Este método visa a determinação da temperatura na qual uma deformação arbitrária ocorre quando corpos de prova são submetidos às condições arbitrárias.

6 - CARACTERÍSTICAS DOS CORPOS DE PROVA

Na tabela temos as medidas e características dos corpos de prova.

Ensaio	Largura L (mm)	Espessura E (mm)	Comprimento C (mm)	Raio R	Condiç ^o amento	Corpo de prova
Vicat rí-gido	12,70 + 0,15 -	3,2 ^{+1,0} _{-0,3} (2,9-4,2)				
Dureza so-bre rí-gido		3,2 _{+0,4}		Mínimo 6 mm	23 ₊₂ °C 50 ₊₅ % 48 horas	
Resistência ao impacto	1Z0D	12,70 + 0,15 -	3,2 _{+0,4}	62 _{+0,5}	0,25 + 0,05 - V ←	23 ₊₂ °C 50 ₊₅ % 48 horas 
	Charpy	12,70 + 0,15 -	3,2 _{+0,4}	126 _{+1,0}	0,25 + 0,05 - V ←	23 ₊₂ °C 50 ₊₅ % 48 horas 
Deflexão	13 mm	3,2 _{+0,4}	127 _{+0,5}		23 ₊₂ °C 50 ₊₅ % 48 horas	
Tração	13 mm	3,2 _{+0,4}	167 _{+1,0}		23 ₊₂ °C 50 ₊₅ % 48 horas	

7 - RESULTADOS OBTIDOS

Os resultados obtidos nesta pesquisa estão indicados nos gráficos anexos; e nas tabelas 1 e 2 temos estes resultados expressos em porcentagem.

TABELA 1 - MBS 1200 X

MBS 1200 (PCR)	Resistência ao impacto (% de aumento)		Resist.ã tra ção (% de queda)	Dureza (% de queda)
	120D	CHARPY		
5	9,4	283,5	18,0	0,35
10	3.212,5	2.447,4	28,0	0,8
15	3.984,0	3.212,7	29,0	1,5
20	4.200,0	3.232,0	21,0	3,2

TABELA 2 - ABS - 60 X

ABS 60 (PCR)	Resistência ao impacto (% de aumento)		Resist.ã tra ção (% de queda)	Dureza (% de queda)
	120D	CHARPY		
5	9,1	174,4	14,4	0,3
10	3.584,0	2.706,3	15,0 *	0,3
15	3.930,0	3.174,6	14,0 * (aumento)	2,0
20	4.284,0	3.280,7	20,9	3,7

* Pontos fora da curva

8 - CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos. Consideramos que o objetivo do trabalho foi atingido e pudemos chegar aos seguintes tópicos:

- 8.1 - A resistência ao impacto do composto de PVC aumentou consideravelmente com o acréscimo dos modificadores tanto o ABS 60 X, como o MBS 1200 X.
- 8.2 - A resistência à tração diminuiu com o aumento da concentração dos modificadores de impacto, porém esta queda não é tão acentuada quanto o aumento da resistência ao impacto.
- 8.3 - A dureza do material sofre uma queda com o aumento da concentração dos modificadores de impacto, porém esta queda não é muito significativa.
- 8.4 - As propriedades térmicas (temperatura de ^dreflexão sobre carga e ponto de amolecimento vicat) sofrem uma queda considerável com o aumento da concentração dos modificadores de impacto.
- 8.5 - A faixa de sensibilidade, do composto, com modificadores de impacto, situa-se entre 5 e 15 PCR,
- 8.6 - Esta FAIXA DE SENSIBILIDADE foi observada para os resultados de resistência ao impacto e temperatura de deflexão sobre carga.
- 8.7 - A ABS-60 X apresentou resultados ligeiramente melhores que o MBS-1200 X, com uma maior resistência ao impacto (a partir de concentração acima de 5PCR) e com um menor prejuízo na resistência à tração e na dureza.
Portanto, podemos admitir que, para esta composição:
 - 8.7.1 - o uso do ABS 60 X é mais viável para resultados imediatos, não levando em consideração a resistência ao envelhecimento.

8.7.2 - o uso desses modificadores de impacto (ABS 60 X e MBS 1200 X) so é aconselhável em concentrações entre 5 e 15 PCR. Menores concentrações não surtem efeitos e maiores concentrações não alteram muito as propriedades.

AGRADECIMENTOS

Ao:

Engº LUIS EDUARDO FERREIRA

Engº LUÍS CONDÉ

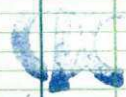
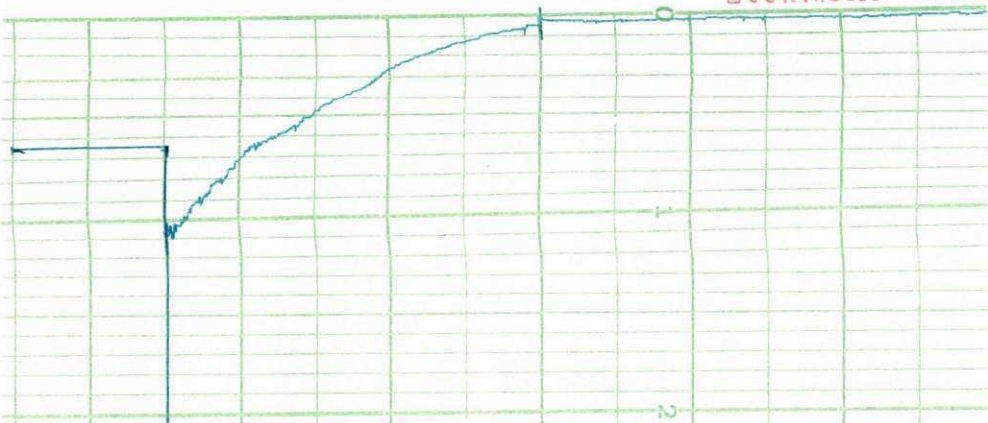
Prof.^a MARIA DO SOCORRO LACERDA

INSTITUTO EUVALDO LODI

DEMAIS COLEGAS DE EMPRESA E ESCOLA

MEUS SINCEROS AGRADECIMENTOS PELA OPORTUNIDADE QUE ME FOI DADA PARA A REALIZAÇÃO DESTE ESTÁGIO.

A N E X O S



COMPANHIA PETROQUÍMICA CAMACARI

Departamento de Engenharia de Produto
Setor de Assistência Técnica

Plasti-Corder Brabender

Ensaio N.º _____ Amostra _____ Data _____

Material _____

Plasti-Corder modelo _____ Faixa de Sensibilidade _____

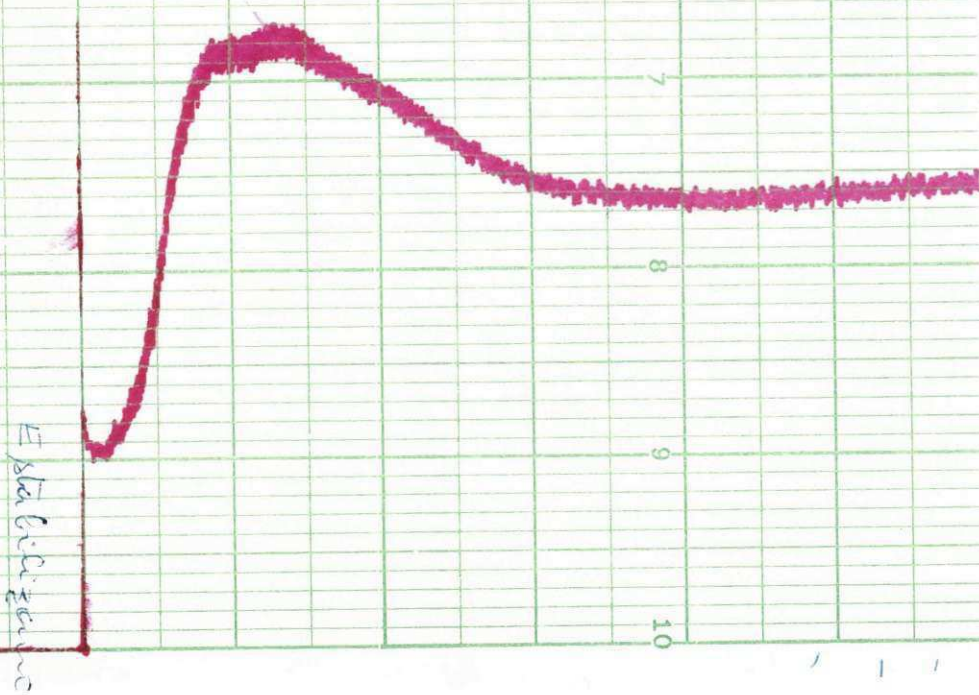
Tipo de Cabeçote _____ Temperatura da Câmara _____ °C

Cizalhamento _____ rpm Ajuste do "Damping" _____ seg

Peso da amostra _____ gramas Velocidade do papel _____

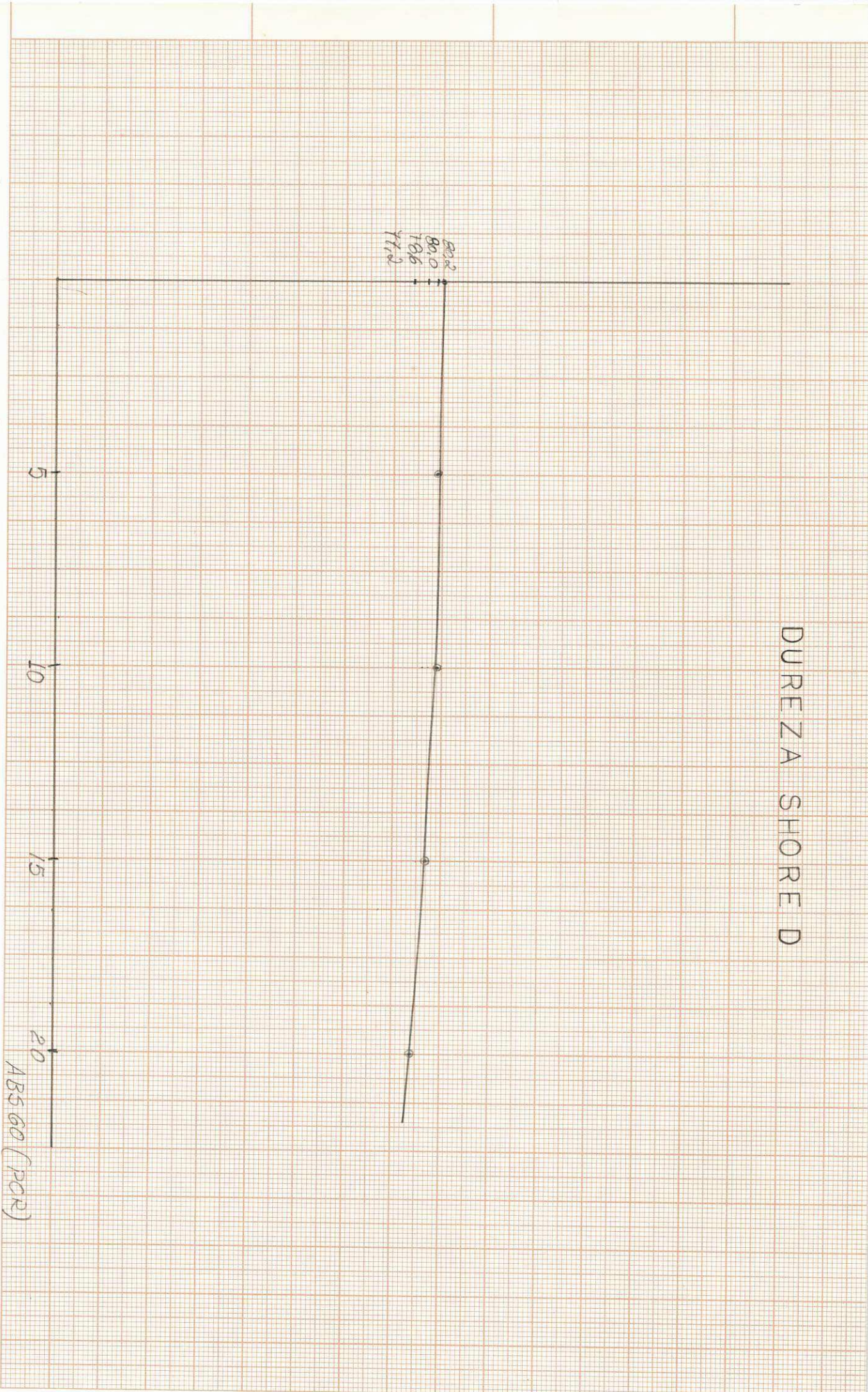
Observações: _____

Analista _____



DUREZA SHORE D

250
200
150
100
50
0



AB500 (PQR)

600 x
80.0
78.6
77.2

5

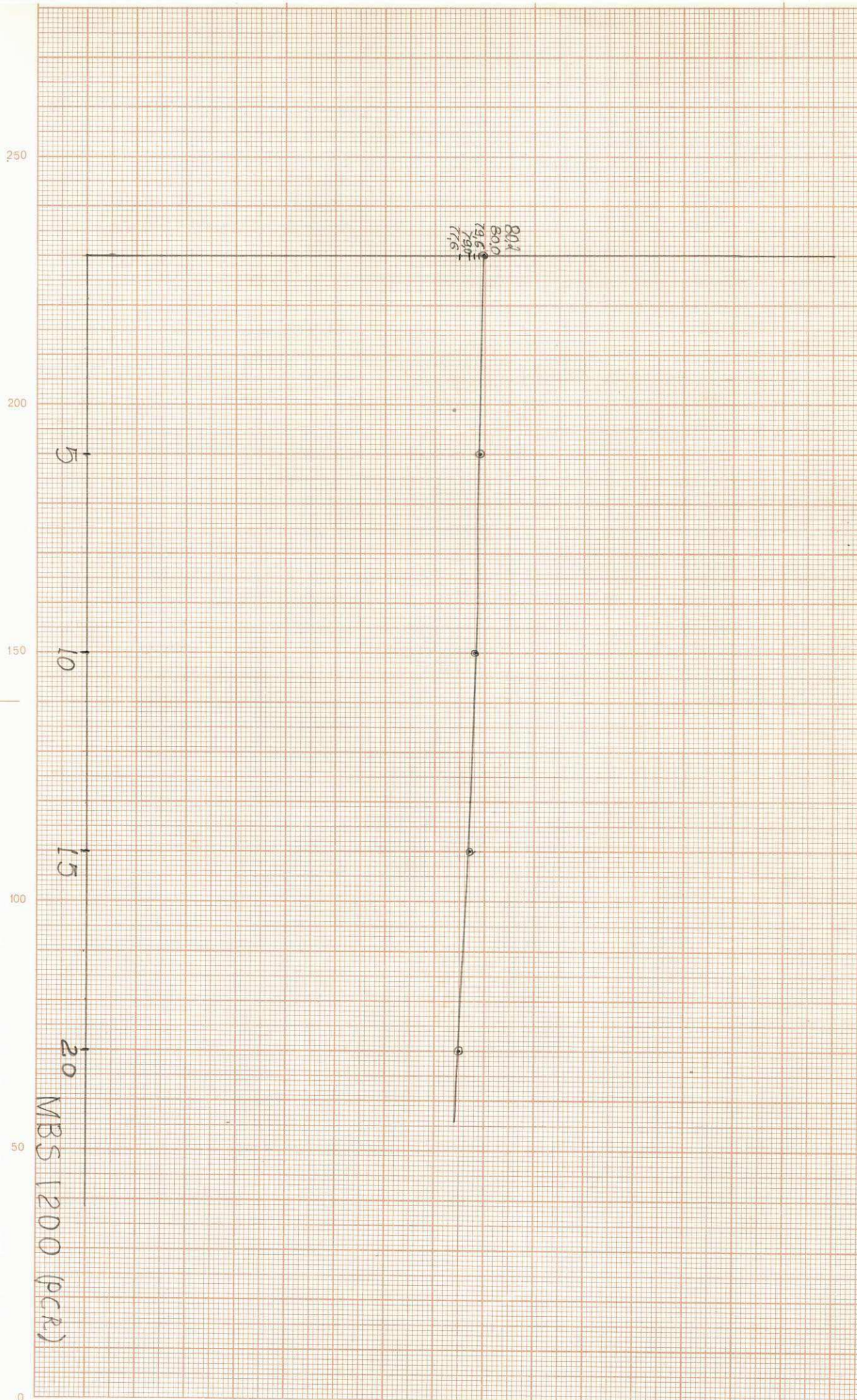
10

15

20

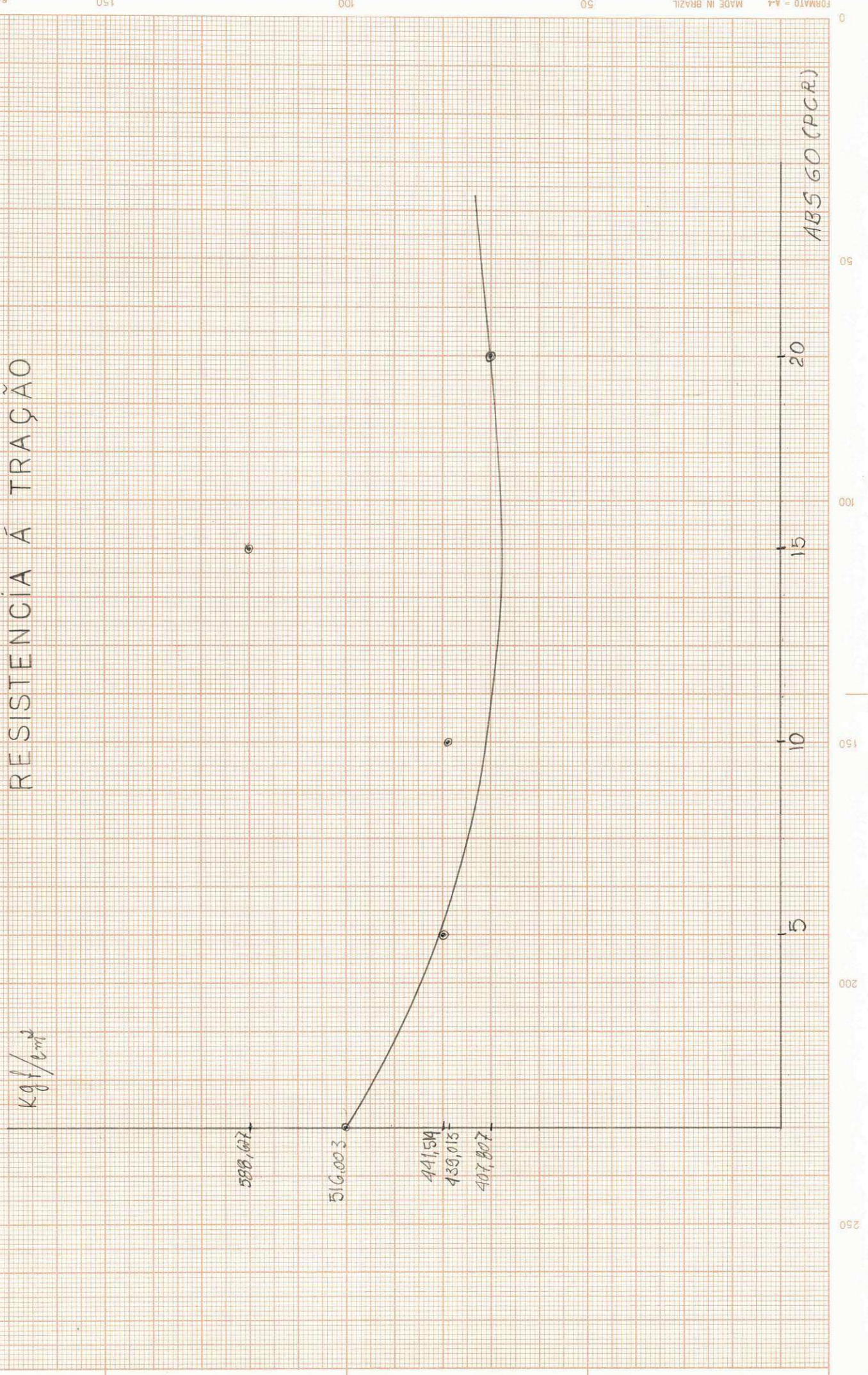


DUREZA SHORE D



RESISTENCIA Á TRACCIÓN

kgf/cm²



RESISTENCIA Á TRACÇÃO

kgf/cm²

516,003
425,358
407,807
369,503
368,853

0 5 10 15 20

MBS 1200 (PCR)

RESISTENCIA AO IMPACTO CHARPY

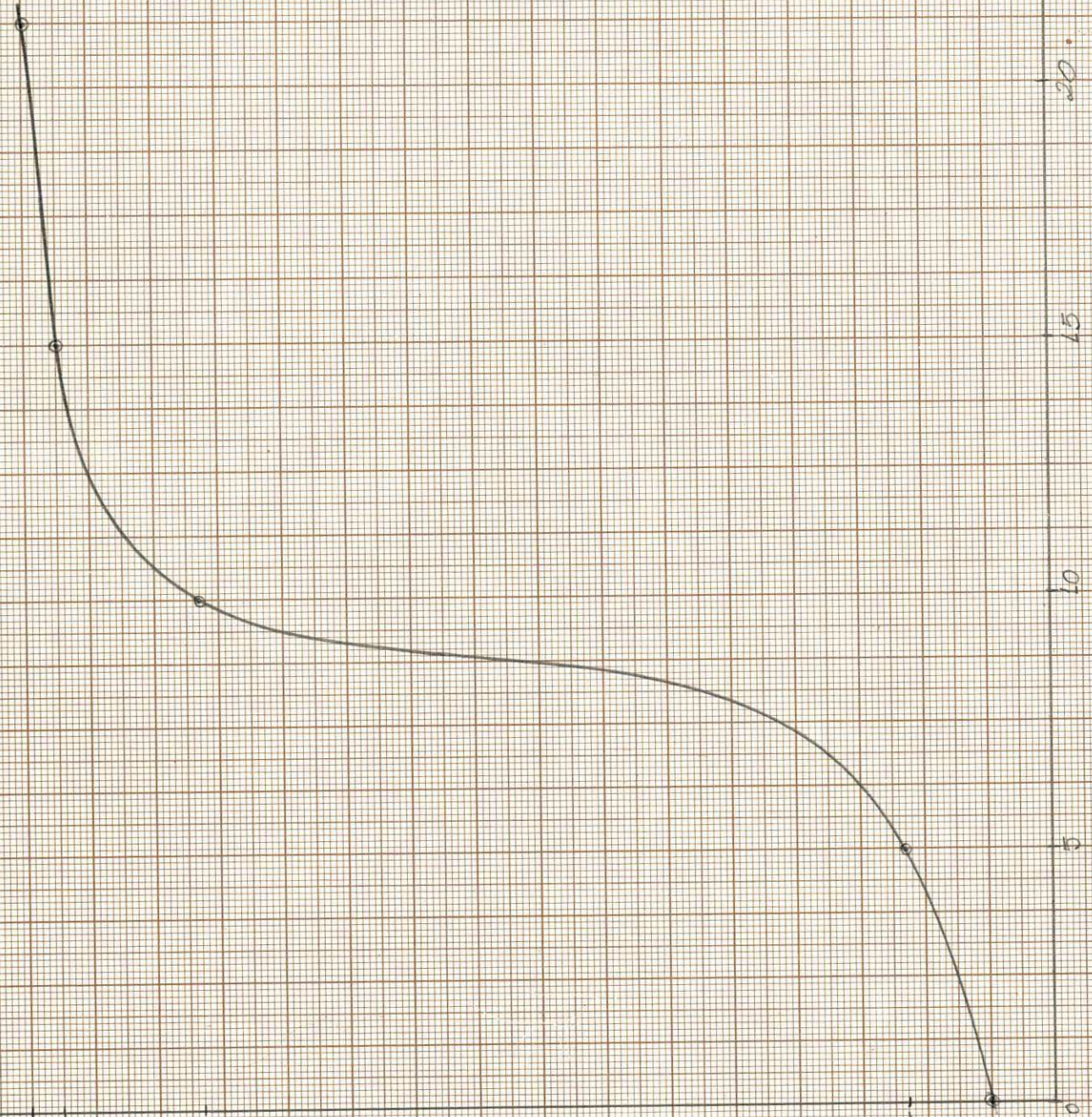
Kgcm/cm

157,305

157,269

130,559

12,767



20. ABS 60 (PCR)

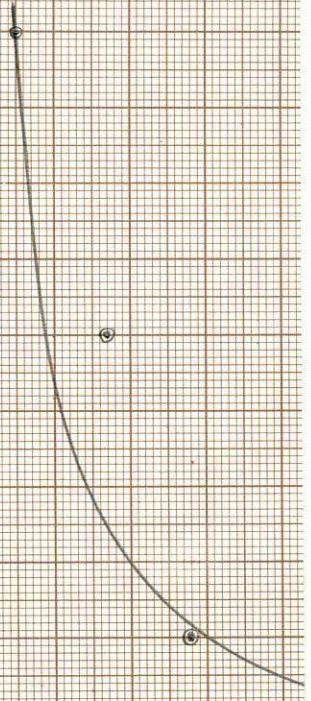
RESISTENCIA AO IMPACTO ZUD

KJ CM/CM

144.7

135.0

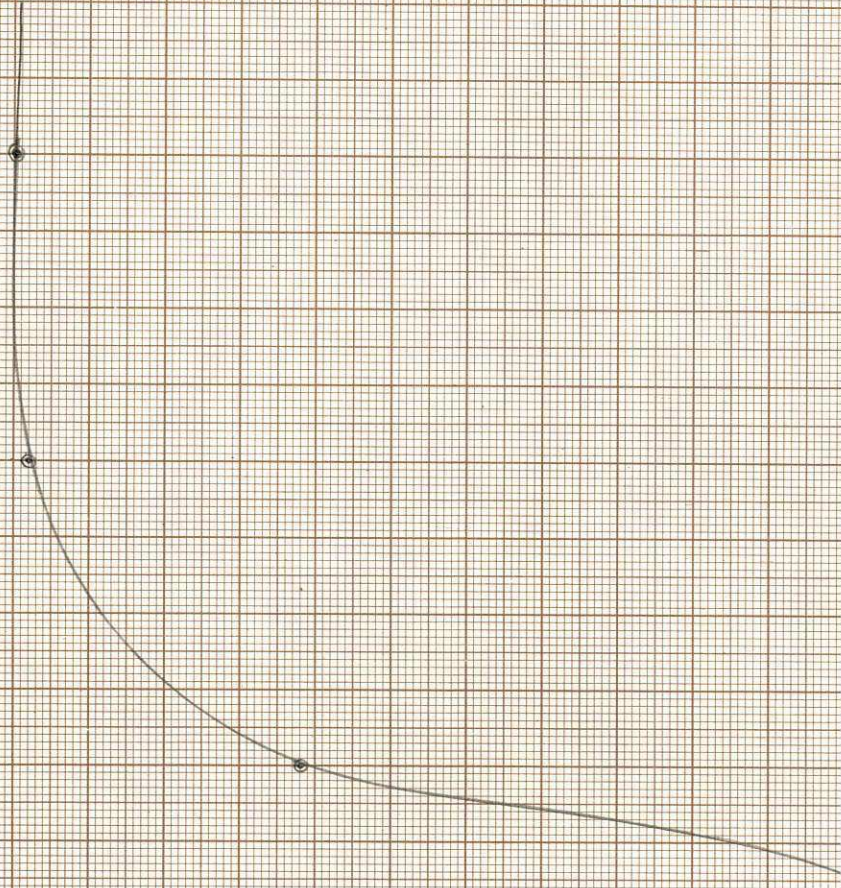
121.6



RESISTENCIA AO IMPACTO CHARPY

154,623
154,107
Kg/cm / cm²

18,502



RESISTENCIA AO IMPACTO IZOD

$\text{kg}^{\text{cm}}/\text{cm}$

20 M351200 (PGR)

15
10

5
0

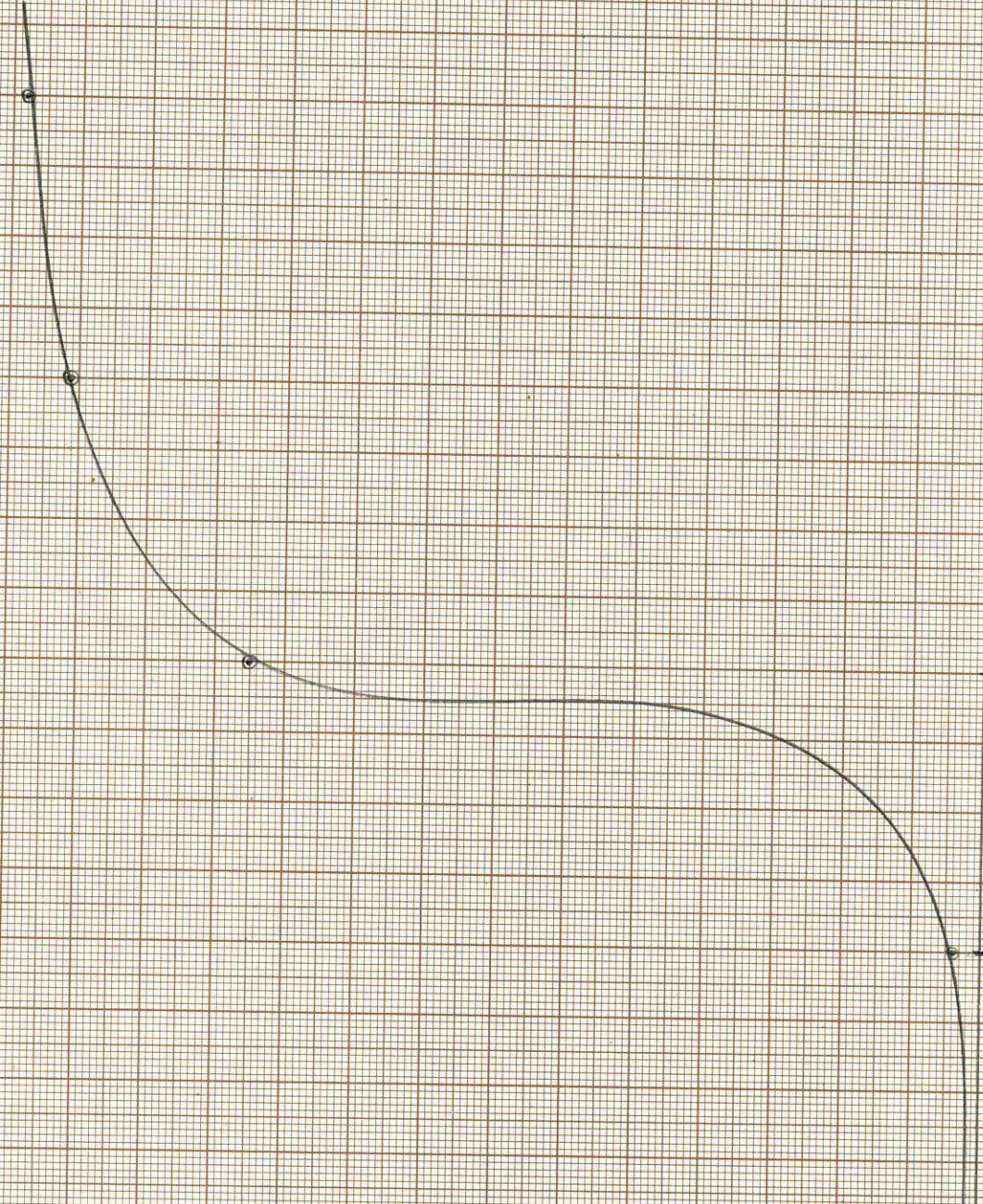
1376

1307

1060

515
535

0



TEMPERATURA DE DEFLEXÃO SOBRE CARGA

60

73,3

73,0

72,2

66,4

65,2

0

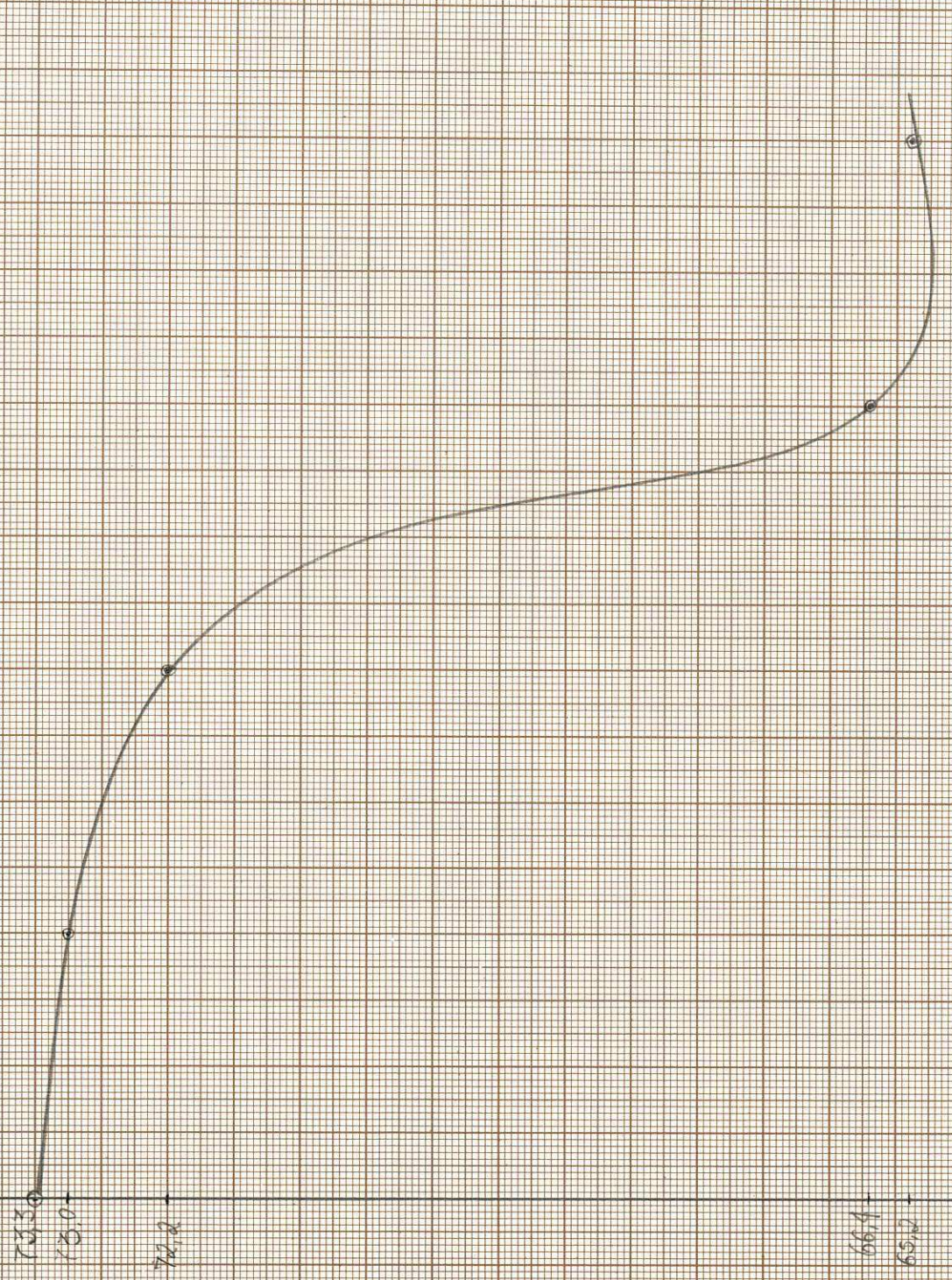
5

10

15

20

MBS 1200 (PCP)



TEMPERATURA DE DEFLEXÃO SOBRE CARGA

