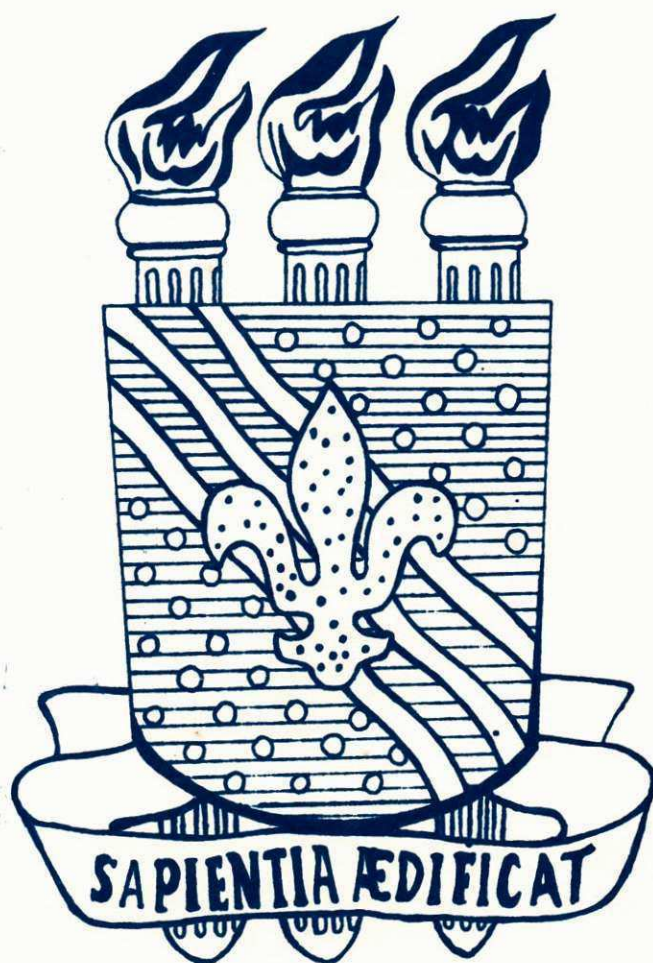


Universidade Federal da Paraíba

PRÓ-REITORIA PARA ASSUNTOS DO INTERIOR

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA.



ESTÁGIO SUPERVISIONADO DE ENG. DE MATERIAIS

FRANCISCO DE ASSIS FELIX DA COSTA



Biblioteca Setorial do CDSA. Abril de 2021.

Sumé - PB

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA - UFPB
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA - CCT
CAMPUS II - CAMPINA GRANDE
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

RELATÓRIO FINAL

ESTÁGIO SUPERVISIONADO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
TRABALHO APRESENTADO POR:

FRANCISCO DE ASSIS FELIX DA COSTA

LOCAL DO ESTÁGIO - COMPANHIA PETROQUÍMICA DE CAMAÇARÍ
CAMAÇARÍ - BA

PERÍODO DO ESTÁGIO - 05 de janeiro a 30 de setembro de 1987

ORIENTADORES:

NA INDÚSTRIA: NATALÍCIO PEDROSA JÚNIOR
JÚLIO LENIN PIUCCI

NA ESCOLA : RÔMULO NAVARRO

CAMPINA GRANDE, 15 de dezembro de 1987.

ESTÁGIO SUPERVISIONADO APROVADO EM: 29 DE 12 DE 1987

NOTA 5,0 (cinco)

EXAMINADORES

Ruth H. Goldschmidt Henri Francisco

CAMPINA GRANDE, _____ de _____ de _____

AGRADECIMENTOS

Gostaria de deixar registrada a minha gratidão às pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho, especialmente Natalício Pedrosa Júnior, Júlio Lenin Piucci, Marcos Aguiar, Raimundo de Oliveira, João Kenkiti Tan, Demétrio Narciso, Marcelo e Wagner, técnicos do CEPED, Rômulo Navarro e todo o grupo de técnicos do SELAP.

ÍNDICE

1 . A empresa	1
2 . Atividades desenvolvidas	3
3 . Resumo	6

PRIMEIRA PARTE

4 . Processo de obtenção do MVC	7
5 . Processo de obtenção do PVC	11
6 . Influência das variáveis de processo, na qualidade da resina	18
7 . Tipos de resinas fabricadas pela CPC	19
8 . Aplicações do PVC	20
9 . Ensaio realizado para o controle de qualidade do produto(PVC)	21

SEGUNDA PARTE

(Desenvolvimento de uma Blenda polimérica de PVC/MBS)

1 . Objetivo	24
2 . Introdução teórica	24
2.1 . procedimentos para desenvolver uma blenda polimérica	25
2.2 . Tipos de blendas poliméricas	27
2.3 . Principais equipamentos de mistura dos componentes de uma blenda polimérica	28
2.4 . Miscibilidade, imiscibilidade, compatibilidade e incompatibilidade em blendas poliméricas	32
2.5 . Critérios usados para determinar miscibilidade em blendas poliméricas	32

2.6 . Métodos para detectar o estado de mistura de blendas poliméricas	33
2.7 . Métodos para melhorar a compatibilidade das blendas poliméricas	34
2.8 . Termoplásticos vítreos frágeis reforçados com elastômeros através de blendas poliméricas. .	34
2.9 . Requisitos que se devem observar para obter uma blenda de resistência ao impacto	35
2.10. Fatores que influem nas propriedades mecâni- cas de plásticos modificados com elastômeros..	36
2.11. Aditivos usados em blendas poliméricas	41
3 . Matérias-primas utilizadas no desenvolvimento da blenda polimérica PVC/MBS 1200	42
3.1 . PVC(policloreto de vinila)	42
3.2 . Modificador de impacto MBS 1200	45
3.3 . Baropan SMS 2028 SP	46
3.4 . Estearato de cálcio	47
3.5 . paraloid K 120N	47
3.6 . Drapex 6.8	48
3.7 . Dióxido de titânio.	48
4. Procedimento experimental	49
4.1 . Definição da formulação do composto	49
4.2 . Definição das quantidades do modificador de impacto.	49
4.3 . Escolha da técnica de mistura da blenda . . .	49
4.4 . Condições de mistura e procedimento	49
4.4.1 Mistura realizada no misturador intensivo não fundente.	50
4.4.2 Mistura realizada na extrusora de rosca única..	50
4.4.3 Mistura realizada na extrusora de rosca dupla..	51
4.5 . Confeção dos corpos de prova	51
5 . Ensaio e testes realizados	52
6 . Equipamentos utilizados no trabalho	53

7 .	Quantidades de matéria-prima utilizada	54
8 .	Resultados	54
8.1 .	Resultados obtidos com a mistura realizada no misturador intensivo não fundente.	55
8.2 .	Resultados obtidos com a mistura realizada na extrusora de rosca única	56
8.3 .	Resultados obtidos com a mistura realizada na extrusora de rosca dupla	57
9 .	Expressões matemáticas utilizadas nos cálculos dos resultados apresentados	58
10 .	Gráficos	59
11 .	Discussão dos resultados	63
11.1.	Discussão da influência da adição de quantidades crescentes de MBS 1200 ao PVC	63
11.2.	Discussão das condições de mistura	64
11.3.	Discussão das técnicas de mistura utilizadas	65
12 .	Sugestões	66
13 .	Conclusão	67
14 .	Bibliografia.	69
15 .	Anexos	70
15.1.	Certificado de realização do estágio	70

FIGURAS TABELAS E DIAGRAMAS

Figura 1 -	Micrografia de típicas partículas de borracha dispersas numa matriz rígida	37
Figura 2 -	Resistência ao impacto versus recíproco da taxa de agitação	37
Figura 3 -	Influência da quantidade de alguns tipos de mo- dificadores de impacto em algumas propriedades do produto modificado.	40
Figura 4 -	Comportamento da resistência ao impacto versus quantidade de MBS 1200	46

Etapas da formação da partícula de PVC	14
Tabela 2 - Principais modificadores de impacto utilizados em compostos de PVC	39
Tabela 3 - Propriedades típicas do PVC rígido e plastifica- do	43
Tabela 4 - Propriedades da resina utilizada neste trabalho.	43
Tabela 5 - Resultados obtidos no misturador intensivo não fundente	55
Tabela 6 - Resultados obtidos na extrusora de rosca única.	56
Tabela 7- Resultados obtidos na extrusora de rosca dupla.	57
Tabela 8 - Valores da amperagem obtidos nos equipamentos de mistura	57
Diagrama de blocos do processo de obtenção do MVC	10
Diagrama de blocos do processo de obtenção do PVC	17

1 - A EMPRESA

A CPC - Companhia Petroquímica de Camaçari foi fundada em função do pólo petroquímico do nordeste, constituindo-se em um dos seus projetos fundamentais pela sua importância na integração da indústria química do nordeste, e por apresentar elevada contribuição à eliminação da dependência externa do país, para o suprimento do mercado interno de PVC.

A empresa foi constituída em 23/11/1972 inicialmente sob a razão social de CPC - Petroquímica Camaçari LTDA e, posteriormente em 22/10/1975 foi transformada em sociedade anônima com a atual denominação de CPC - Companhia Petroquímica de Camaçari, com afinalidade de implantar unidades de fabricação do monômero de cloreto de vinila(MVC) e do policloreto de vinila(PVC), utilizando know-how da B. F. Goodrich e Mitsubishi Chemical Industries LTDA.

A implantação do projeto foi iniciada a partir de 1975 e já em 1979 já produzia 150.000 ton/ano de MVC e PVC. Em agosto de 1980 foram iniciadas obras de ampliação da capacidade de produção que passou de 150.000 ton/ano para 180.000 ton/ano de MVC e de PVC, sendo que atualmente a sua capacidade de produção é de aproximadamente 400.000 ton/ano.

Refletindo usar tecnologia própria e nacionalizar produtos químicos, além do desenvolvimento de novas resinas e pesquisas da cinética da polimerização, a CPC construiu em suas instalações uma moderna planta piloto projetada e construída por técnicos da própria empresa utilizando equipamentos e instrumentos nacionais.

Principais participantes do seu capital social:

- Petrobrás Química S/A - Petroquisa
- Construtora Norberto Odebrecht S/A
- Mitsubishi Chemical Industries LTDA
- Nissho Iwai Corporation

Instalações da empresa:

Área - 133.340 m²

Capacidade de produção - 400.000 ton/ano de PVC e MVC

Número de funcionários - 700

Objetivo da empresa - A CPC tem por objetivo a industrialização e comercialização do PVC (policloreto de vinila) que é uma resina termoplástica obtida pela fabricação do produto intermediário MVC (monocloreto de vinila) a partir do EDC (dicloroetano), através do processo de polimerização em suspensão.

Empresas coligadas:

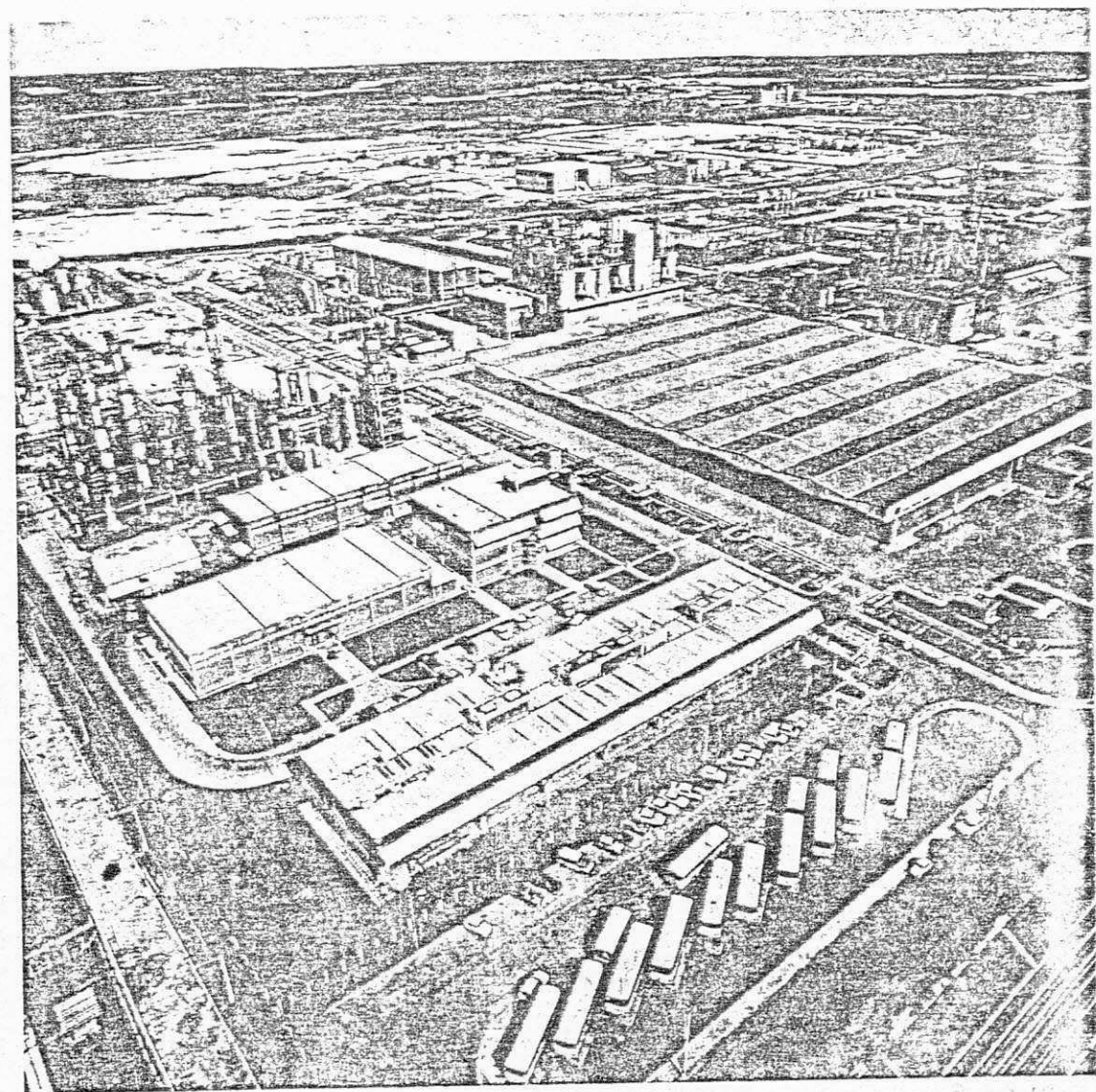
- Nordeste Química S/A - Norquisa
- Rionil compostos vinílicos LTDA
- Dacarto
- Sansuy
- Petroquímica do nordeste S/A - Copene
- Central de Tratamento de Efluentes Líquidos LTDA

Principais clientes:

- Companhia Hansen industrial
- Vulcan materiais plásticos S/A
- Companhia providência ind. e comércio
- Pirelli S/A ind. e comércio
- CANDE
- Tupy Guararapes
- Condugel ind. e comércio
- São Paulo Alpargatas
- Ciplacentro
- Ciplanorte ind. e comércio
- Indústria e comércio Cardinali

CPC

COMPANHIA PETROQUÍMICA DE CAMAÇARI



2 - ATIVIDADES DESENVOLVIDAS

Durante o estágio foram desenvolvidas as seguintes atividades:

Área de MVC e PVC - Nesta parte da indústria acompanha-se todo o processo de obtenção do MVC e PVC desde a colocação dos produtos químicos, até o ensacamento do produto pronto para ser comercializado.

Planta piloto - Este setor é responsável pelo desenvolvimento de novas resinas e outras pesquisas afins. Nele pode-se ver em protótipo todo o processo de produção do PVC e as precauções que devem ser tomadas para o controle do processo.

SEQUAL (Setor de Controle de Qualidade) - Aqui são realizadas análises nas matérias-primas utilizadas no processo de produção do MVC e PVC. Os resultados dessas análises dizem se essas matérias-primas estão ou não dentro das especificações exigidas para o processo.

SELAP (Setor de Liberação e Aplicação do Produto) - Este setor é responsável pelo controle de qualidade da resina já na forma em que vai ser comercializada (pó). São feitos diversos ensaios para verificar se o produto está dentro das especificações desejadas, de acordo com os resultados são dadas as possíveis aplicações para este produto.

Este laboratório é equipado com máquinas e equipamentos destinados à realização dos ensaios e de pesquisas e desenvolvimentos, dos quais pode-se citar:

- injetora
- sopradora
- extrusoras (monorosca e dupla rosca)
- calandra

- moinho de rolos cilíndricos
- misturador(para dry-blend)
- triturador de facas
- máquina de entalhar corpos de prova
- frezadeira
- ro-tap
- durômetros para dureza shore A e D
- aparelho para medir a resistência ao impacto
- aparelho para determinação da temperatura de amolecimento vicat e temperatura de deflexão sob carga
- reômetro de torque brabender
- prensa hidráulica com aquecimento elétrico
- micrômetro
- aparelho para determinação da estabilidade térmica em banho de óleo
- plastômetro
- koka-flow
- viscosímetro de Ubbelohde
- balança digital

Foram desenvolvidas neste setor as seguintes atividades :

- conhecimento básico do PVC
- conhecimento das principais aplicações do PVC
- acompanhamento do controle de qualidade do produto
- conhecimento da linha de compostos e suas aplicações
- conhecimento de equipamentos específicos para cada tipo de desenvolvimento, assim como sua operação
- aprendizagem de como preparar formulações básicas para uma certa aplicação
- conhecimento de aditivos usados nas formulações
- conhecimento das condições de processamento do PVC

Outras atividades:

- Participação do curso de 1º socorros
- participação do curso de segurança na indústria
- participação do curso de química analítica
- Visita à Polialden S/A para acompanhamento da caracterização reológica do PVC através do reômetro instron capilar
- visita ao CEPED para acompanhamento da caracterização mecânica do PVC através da máquina universal de tração instron.

3 - RESUMO

O presente trabalho descreve todo o processo de obtenção do MVC e do PVC, citando a influência das variáveis de processo na qualidade da resina além dos ensaios realizados para controle do produto acabado.

Está inserido também o desenvolvimento da blenda polimérica PVC / MBS 1200 , analisando a influência :

- das técnicas de mistura da blenda
- das condições de mistura
- e das quantidades dos componentes nas propriedades do produto final obtido.

PRIMEIRA PARTE

- PROCESSO DE OBTENÇÃO DO MVC(Monômero de Cloreto de Vinila)
- PROCESSO DE OBTENÇÃO DO PVC(Policloreto de vinila)
- INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO NA QUALIDADE DA RESINA DE PVC
- ENSAIOS REALIZADOS PARA CONTROLE DO PRODUTO(Resina de PVC)

4 - PROCESSO DE OBTENÇÃO DO MVC (Monocloreto de Vinila)

A unidade de MVC da CPC, com tecnologia da B. F. Goodrich, tem capacidade de produzir aproximadamente 400.000 toneladas/ano de MVC, trabalhando 7.800 horas/ano.

Esta unidade se resume na produção do EDC (dicloroetano) e, do seu craqueamento, obtém-se o MVC propriamente dito.

A produção do EDC ocorre num reator de Oxyhidrocloração, este reator além de produzir o EDC, matéria-prima para obtenção do MVC, dá uma utilização ao HCl, subproduto da reação de formação do MVC.

O reator consiste de um vaso cilíndrico de aço que contém catalisador em estado fluido, projetado para promover contato íntimo entre os gases alimentados. É equipado com distribuidores de gás, serpentinas de refrigeração e um conjunto de ciclones internos.

Entrada dos gases de reação

O ar é alimentado pelo fundo do reator através de um grid, cuja finalidade é distribuir o ar uniformemente. Cada peça consiste de um tubo de 2.1/2", com 300mm de comprimento, aberto na parte superior por um orifício de 12.3mm que é dimensionado para dar uma perda de carga de $0.28 \text{ kgf/m}^2 \text{ g}$ na vazão do projeto. O comprimento do tubo dissipa o efeito de velocidade dos gases, para evitar o atrito excessivo e quebra do catalizador nesta ponta.

Entrada da mistura Etileno-HCl

Esta mistura penetra no reator através de um tubo distribuído ao qual estão acoplados outros tubos direcionados para baixo, atingindo uma profundidade de 50mm do tubo de ar. Orifícios de 11mm de diâmetro são furados no distribuidor em cada tubo de admissão de Etileno-HCl e dimensionado para pressão de $0,28 \text{ kg/cm}^2$ na vazão do projeto, equalizando o fluxo através das aberturas. Esta estrutura foi assim montada para que a mistura HCl-

Etileno e Ar ocorra imediatamente antes do início do leito de catalizador, evitando mistura inflamável.

Controle de Temperatura

Verificando a equação da reação de Oxyhidrocloração, observa-se que ela é exotérmica, liberando uma grande quantidade de calor. Para que se controle a temperatura dentro do reator, torna-se necessário que se retire do sistema este calor liberado, isto é feito através de serpentinas de resfriamento, sendo a água o fluido utilizado para este serviço. Outro aspecto para um eficiente controle de temperatura é uma boa fluidização do leito do catalizador, pois 85% do catalizador existente no reator, tem como finalidade possibilitar uma eficiente troca térmica.

Catalizador

O catalizador utilizado na síntese do EDC é facilmente fluidizável, altamente seletivo para a reação do EDC e não facilmente envenenado por impurezas em baixa concentração nos gases que alimentam o reator. Ele é fluidizado pelos gases do processo, de forma que as partículas individuais do catalizador ficam separadas entre si e livremente apoiadas no gás. A fluidificação produz um estado de aceitação no qual a fase densa do leito do catalizador se assemelha a um líquido em ebulição, de forma que não possui forma própria, procura seu nível e flui livremente.

A turbulência do catalizador produz um eficiente contato entre as partículas do catalizador, o gás de processo, as paredes do reator e as serpentinas de resfriamento, o que explica uma alta eficiência de reação, ótimo controle de temperatura e alta taxa de transferência de calor.

O catalizador usado na CPC é o Oxy II fornecido pela B. F. Goodrich composto de cobre em base de alumínio possuindo a área superficial em torno de $110 \text{ cm}^2/\text{g}$

Características operacionais

Existe dois problemas principais na operação deste reator.

a) Manutenção de boa fluidização do leito

Uma má fluidização pode causar:

- baixa eficiência de reação
- má transferência de calor e, conseqüentemente, pobre controle de temperatura
- perda excessiva de catalizador

b) Eliminação da possibilidade de mistura explosiva

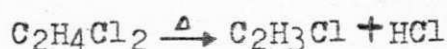
Esse problema pode ocorrer em duas hipóteses:

- grande excesso de etileno no reator
- grande excesso de oxigênio no reator

Uma vez produzido, o EDC passa por um processo de purificação e logo após é levado a uma fornalha onde é craqueado passando de EDC a MVC.

O efluente das fornalhas de craqueamento é composto fundamentalmente de HCl, MVC e EDC tornando-se necessário a separação destes produtos para que se possa utilizá-los devidamente.

O produto resultante do craqueamento do EDC é:



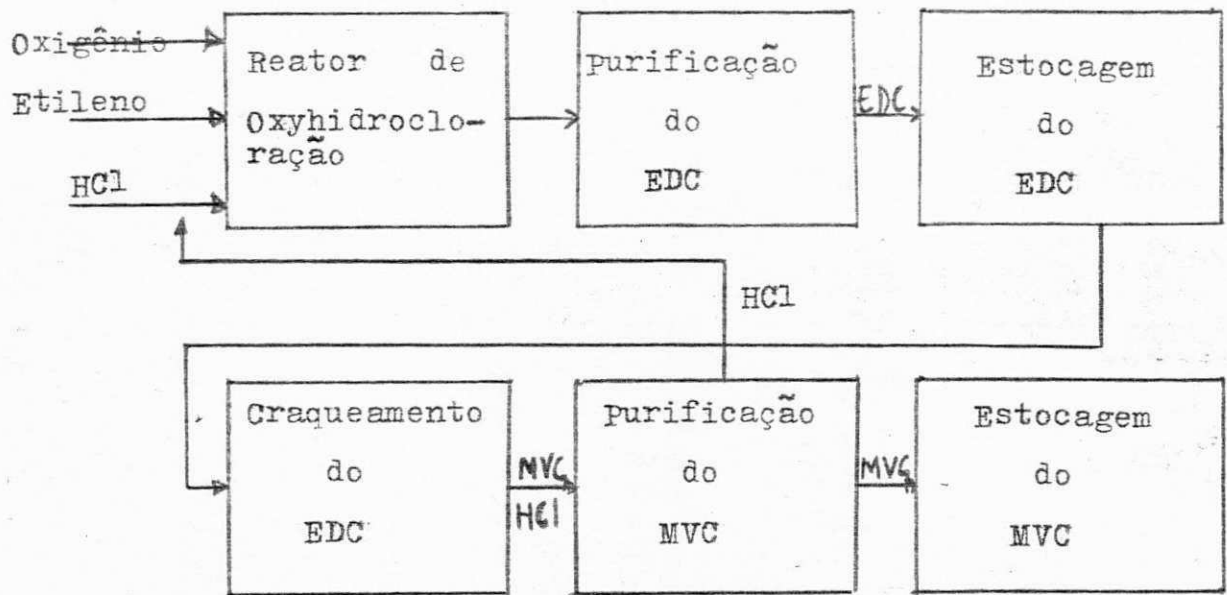
A reação de oxyhidrocloração é:



DIAGRAMA DE BLOCOS

DA

PLANTA DE MVC



5 - PROCESSO DE OBTENÇÃO DO PVC (policloreto de vinila)

O processo de produção adotado pela CPC, é o de polimerização em suspensão pelo processo de bateladas. A escolha desse processo levou em consideração, o seu custo de produção mais baixo que outros processos (massa e emulsão), tecnologia de mais fácil absorção e utilização mais ampla desse produto.

Na polimerização em suspensão, gotas de monômero líquido são dispersos na água e polimerizadas na presença de um iniciador. Dentre as inúmeras vantagens da polimerização em suspensão podem ser citadas:

- O meio de suspensão consiste principalmente de água tornando o processo bastante econômico.

- A remoção do excesso de calor presente na polimerização é um problema de fácil solução, pois a água é um excelente meio de transferência de calor, pelo mesmo fato, o controle de temperatura é simples.

- Alta qualidade e pureza do produto obtido, pois são empregadas no processo quantidades mínimas de componentes e auxiliares da reação, e a maioria dessas quantidades são removidas nas etapas de purificação .

O processo é dividido em três seções:

- 1 - Seção de POLIMERIZAÇÃO
- 2 - Seção de DESIDRATAÇÃO e SECAGEM
- 3 - Seção de RECUPERAÇÃO do MVC não reagido e DESTILAÇÃO.

1 - SEÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO

A reação de polimerização em suspensão do MVC é realizada a uma temperatura de reação pré determinada, dependendo do tipo do produto final desejado.

A seguir são definidos os componentes da reação e auxi

liares.

a) Água desmineralizada - É o meio onde se processa a reação, ela facilita a remoção do calor da reação exotérmica e o controle da temperatura de reação. O teor de sólidos tem que ser inferior a 50 ppm, acima disso é considerado como impureza e afetará negativamente a qualidade da resina.

b) Iniciadores - São compostos geradores de radicais livres que se integram ao produto da reação. A quantidade de iniciador tem grande influência no tempo de reação e seu valor é limitado pela capacidade de troca térmica do reator. Na polimerização do MVC, normalmente são usados os peróxidos orgânicos, solúveis no monômero.

c) Dispersante - É o componente essencial para a manutenção do tamanho e uniformidade das partículas. O tipo e quantidade de dispersante combinado com uma boa agitação para manter a dispersão são fundamentais para obter produtos uniformes em tamanho e características físicas desejáveis. O agente dispersante utilizado pela CPC é o PVA (polivinil álcool).

d) Estabilizante Térmico - São agentes que inibem ou retardam o processo de oxidação, geralmente são utilizados em concentrações menores que 1%. O estabilizante térmico usado no processo da CPC é o irganox 1076.

e) Agente de Transferência de Cadeia - São utilizados para o controle do peso molecular e, quando em altas concentrações agem como inibidores da reação.

f) Carbonato de Sódio - Tem a finalidade de neutralizar a lama que é ácida, evitando corrosão nas paredes dos equipamentos. É usado em concentrações na faixa de 10%.

g) Hidroquinona/Soda - São utilizados para evitar a polimerização de compostos poucos estáveis.

h) Chemical Coating - É uma solução formada por acetaldéido, xantato etílico de potássio e polietileno amina usado com a finalidade de evitar aderência do polímero nas paredes internas do

reator.

1) Inibidor - são substâncias que formam radicais menos reativos, quando adicionado á reação, e que inibem a reação de radicais livres. É aplicado diretamente aos reatores, em situações de emergência tais como falta de energia ou descontrole da reação.

1.1-Reação de polimerização.

Após a carga do MVC, água desmineralizada, dispersante, e produtos químicos, dá-se início a reação de polimerização com a elevação da temperatura causada pela injeção de vapor na camisa do reator. Quando a temperatura atinge 2 a 3 °C antes da temperatura de reação pré-determinada, o vapor é cortado automaticamente. Após atingir-se a temperatura de reação pré-determinada, um sistema automático de controle proporciona uma vazão ótima de água de resfriamento através da camisa do reator, removendo-se o calor liberado pela reação e mantendo a temperatura desejada.

No decorrer da reação, o nível de líquido decresce devido a contração volumétrica que ocorre à medida que o MVC é convertido em PVC. Para compensar essa perda de volume, água desmineralizada é alimentada ao reator mantendo a área efetiva de transferência de calor.

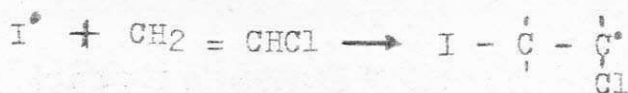
O término da reação, se dá depois que 80% do MVC é convertido em PVC, através da redução na pressão de reação.

As fases da reação são as seguintes:

1) Iniciação - Acontece a decomposição térmica do iniciador, gerando radicais que ativarão as moléculas de MVC dando início à polimerização.



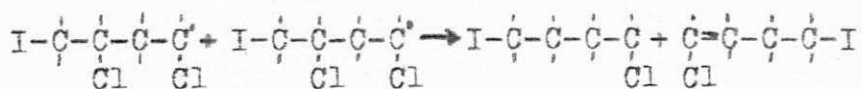
2) Início da polimerização - É quando os radicais iniciadores são instáveis e ligam-se às moléculas de MVC iniciando a reação de polimerização



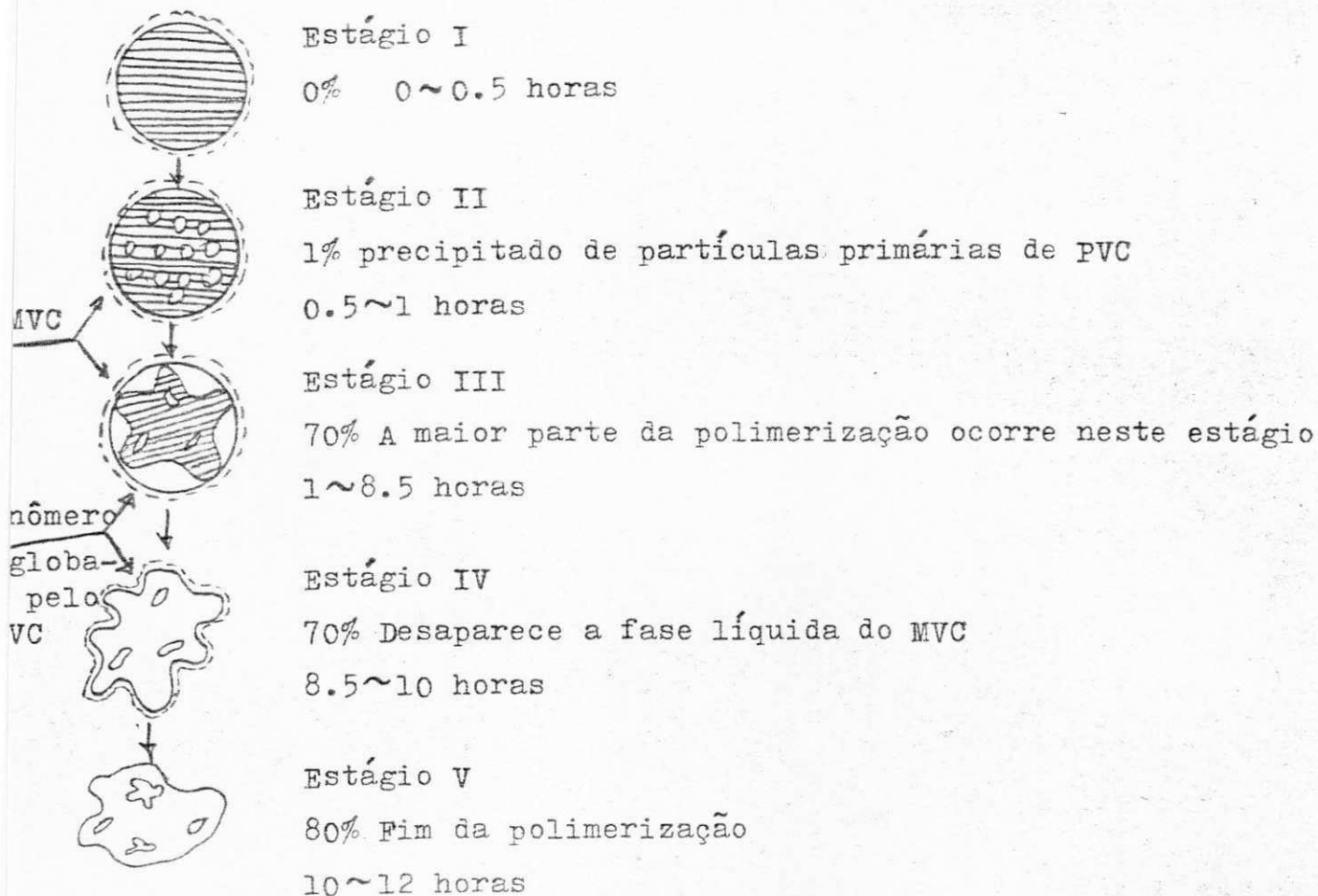
3) Propagação - Acontece a reação de adição do radical livre da extremidade de crescimento da cadeia do polímero ao monômero (MVC).
$$I-\underset{\text{Cl}}{\overset{|}{\text{C}}}-\underset{\text{Cl}}{\overset{|}{\text{C}}}' + \underset{\text{Cl}}{\overset{|}{\text{C}}}=\underset{\text{Cl}}{\overset{|}{\text{C}}} \rightarrow I-\underset{\text{Cl}}{\overset{|}{\text{C}}}-\underset{\text{Cl}}{\overset{|}{\text{C}}}'-\underset{\text{Cl}}{\overset{|}{\text{C}}}-\underset{\text{Cl}}{\overset{|}{\text{C}}}'$$

4) Terminação - a) por recombinação- Acontece uma reação bimolecular, onde ocorre a união de duas moléculas dos radicais em crescimento.
$$I-\underset{\text{Cl}}{\overset{|}{\text{C}}}-\underset{\text{Cl}}{\overset{|}{\text{C}}}'-\underset{\text{Cl}}{\overset{|}{\text{C}}}-\underset{\text{Cl}}{\overset{|}{\text{C}}}' + I-\underset{\text{Cl}}{\overset{|}{\text{C}}}-\underset{\text{Cl}}{\overset{|}{\text{C}}}' \rightarrow I-\underset{\text{Cl}}{\overset{|}{\text{C}}}-\underset{\text{Cl}}{\overset{|}{\text{C}}}'-\underset{\text{Cl}}{\overset{|}{\text{C}}}-\underset{\text{Cl}}{\overset{|}{\text{C}}}'-\underset{\text{Cl}}{\overset{|}{\text{C}}}-\underset{\text{Cl}}{\overset{|}{\text{C}}}'-I$$

b) por desproporção



ETAPAS DA FORMAÇÃO DA PARTÍCULA DE PVC



1.2 - Recuperação

Neste estágio do processo, o MVC que não reagiu é recuperado para reutilização. O MVC não reagido em seu estado gasoso é recuperado pela ação de um sistema automático de controle até que a pressão no reator atinja aproximadamente 0.5 kg/cm^2 . Após isso, a temperatura é elevada, mais uma vez com vapor através da camisa do reator com o propósito de aumentar a eficiência da recuperação. A uma temperatura de 65°C o vapor é cortado. O MVC residual não reagido é recuperado sob pressão reduzida por intermédio de um compressor de vácuo.

Após a recuperação, a lama de PVC é transferida por uma bomba de descarga de lama para um outro reator que possui um agitador que proporciona forte agitação, onde então o MVC residual é removido.

1.3 - Pós-Tratamento

A lama de PVC transferida através da bomba de descarga, é mais uma vez aquecida por meio de vapor injetado na camisa do reator, e a temperatura é mantida a aproximadamente 75°C . Então, um pouco de MVC absorvido no PVC é aspirado pelo compressor de vácuo até que a pressão no reator decresça a 660mmHg sob forte agitação, aumentando desse modo a eficiência de desgazeificação. Posteriormente a lama de PVC pós-tratada é bombeada para um tanque de onde será levada para a seção de desidratação e secagem.

2 - SEÇÃO DE DESIDRATAÇÃO E SECAGEM

A lama de PVC é alimentada a um desidratador centrífugo através de uma bomba. Após a centrifugação obtém-se tortas úmidas com 20 a 25% de água. Essa torta úmida desidratada é alimentada a um secador de leito fluidizado, as condições de secagem diferem de acordo com o grau de polimerização. O calor para secagem é obtido utilizando-se ar quente e tubos de água quente instalados no secador de leito fluidizado.

A resina já seca, é separada de partículas aglomerati

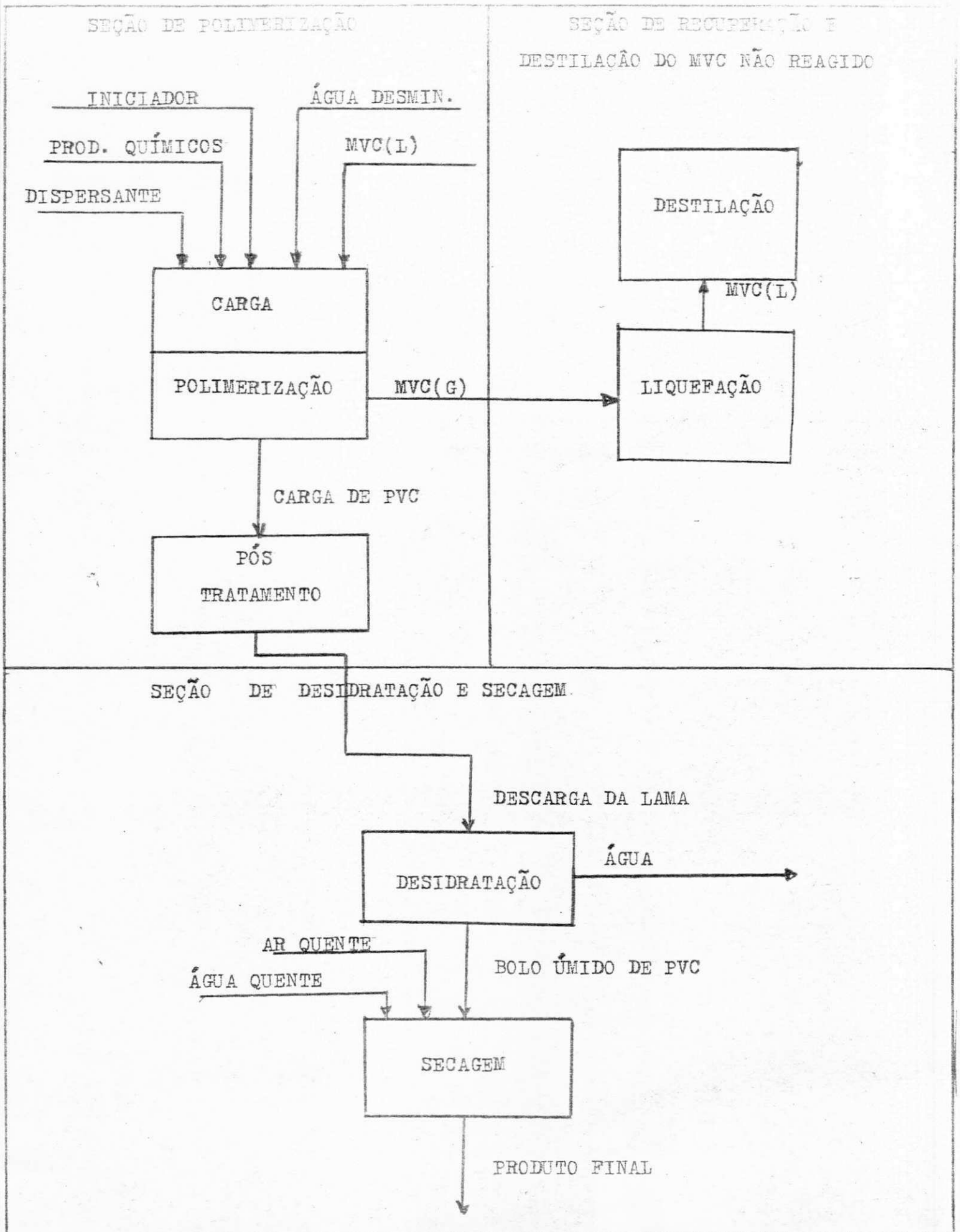
vas pelo uso de uma peneira giratória. As partículas finas peneiradas constituem o produto final.

3 - SEÇÃO DE RECUPERAÇÃO DO MVC NÃO CONVERTIDO E DESTILAÇÃO.

O MVC recuperado no estado gasoso é armazenado em um gasômetro, sendo pressurizado por um compressor e resfriado por um condensador. Depois disso o MVC é armazenado em um vaso já no estado líquido.

O MVC liquefeito é alimentado a uma torre de destilação onde são removidas as impurezas. O MVC gasoso é retirado do topo da torre e o MVC líquido contendo impurezas é descarregado do fundo da torre para um reservador, onde é purificado com vapor a baixa pressão. O MVC gasoso retirado do topo da torre é resfriado e condensado. O MVC líquido é armazenado em um vaso, onde é misturado com MVC virgem e então pode ser utilizado como matéria prima para a reação de polimerização.

DIAGRAMA DE BLOCOS DO PROCESSO DE
OBTENÇÃO DE PVC



6 - INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DO PROCESSO NA QUALIDADE
DA RESINA.

As variáveis que participam do processo de polimerização do PVC que mais influenciam na qualidade da resina são:

MVC, agente dispersante, água desmineralizada, iniciador, temperatura de polimerização, oxigênio. A seguir serão dados alguns exemplos da influência de cada um na qualidade da resina de PVC.

a) Agente dispersante - Uma redução na quantidade do agente dispersante, acarreta uma maior distribuição granulométrica das partículas, por outro lado, um aumento na dosagem deste aditivo, promoverá uma menor distribuição de tamanho de partículas, ou seja, haverá um maior percentual de partículas numa só peneira. Existe um limite mínimo na dosagem de dispersante a ser adicionado(0.02% em água) abaixo disso ocorrerá aglutinação das partículas.

b) MVC - O MVC age de modo inverso ao dispersante ou seja, quanto menor for a quantidade de MVC, haverá uma concentração de tamanhos de partículas maior, enquanto que, maior quantidade de MVC tornará uma ampla distribuição do tamanho de partículas.

Um outro fator que deve ser considerado no aumento da quantidade do MVC é o aumento do poder calorífico da reação e da viscosidade da lama, obrigando a uma maior capacidade de resfriamento.

c) Oxigênio - O oxigênio age como um inibidor de polimerização do MVC e pequenas quantidades podem influenciar a ação do colóide protetor causando uma redução no tamanho de partículas distribuídas. O oxigênio provoca também um aumento na acidez da lama. por estas razões ele é retirado do reator, após a carga de.

água desmineralizada e produtos químicos e antes da carga do NVU.

d) Iniciador - O iniciador influencia decisivamente na velocidade da reação de polimerização. O tempo de reação pode ser reduzido se a quantidade de iniciador é aumentada, porém, a redução no tempo de polimerização é limitada devido a remoção do calor de polimerização, que por sua vez está relacionado com a capacidade térmica do sistema.

e) Temperatura de Polimerização - Esta variável é quem determina o peso molecular. Quanto maior a temperatura de polimerização menor será o peso molecular. Deve-se manter a reação tão isotérmica quanto possível a fim de se ter uma resina com o peso molecular desejado.

7 - TIPOS DE RESINAS FABRICADAS PELA CPC-CAMAÇARI.

Atualmente a CPC produz três tipos de resinas sob o nome comercial: NORVIC SP-700, NORVIC SP-900 e NORVIC SP-1100.

NORVIC SP-700 - É uma resina de baixo peso molecular recomendada para a fabricação de frascos por moldagem a sopro, quando há necessidade brilho e transparência. É também recomendada para moldagem a injeção para fabricação de peças rígidas.

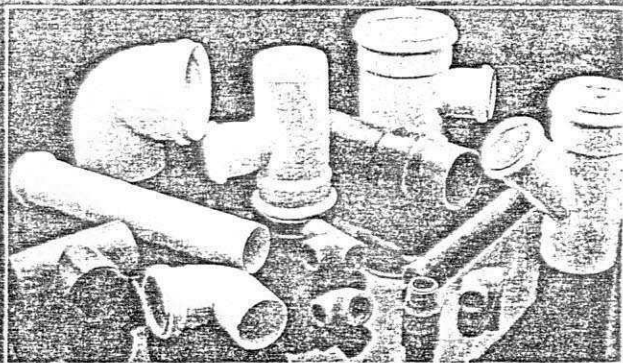
NORVIC SP-900 - É uma resina de médio peso molecular é própria para extrusão de produtos rígidos e semi-rígidos.

NORVIC SP-1100 - É uma resina de médio peso molecular, altamente recomendada para a extrusão de produtos finais tais como perfis e tubos rígidos ou plastificados, calandragem e extrusão de folhas e filmes flexíveis. Apresenta ótima cor original e alta processabilidade sob a mais ampla gama de condições.

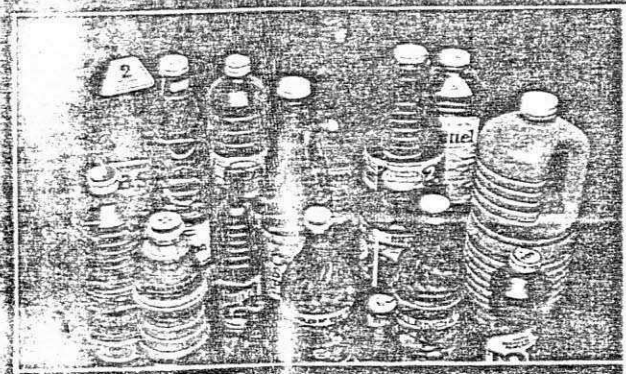
As resinas acima citadas são produzidas pelo processo de polimerização em suspensão.



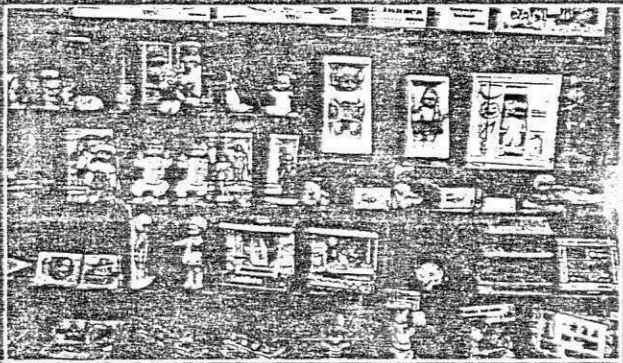
AGRICULTURA



CONSTRUÇÃO CIVIL



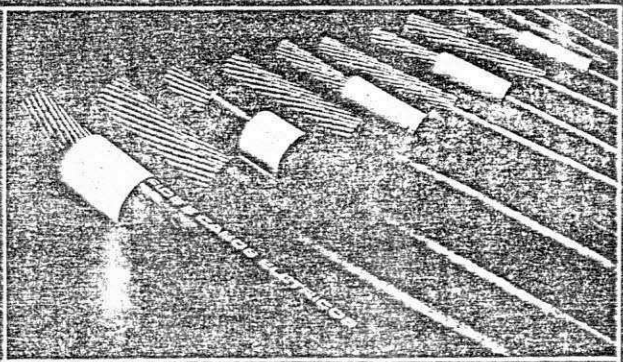
EMBALAGENS



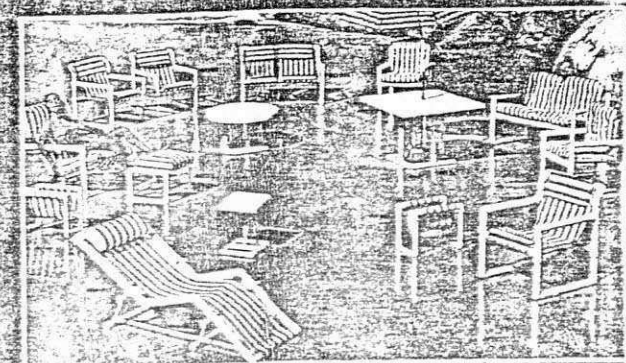
INDÚSTRIA E COMÉRCIO



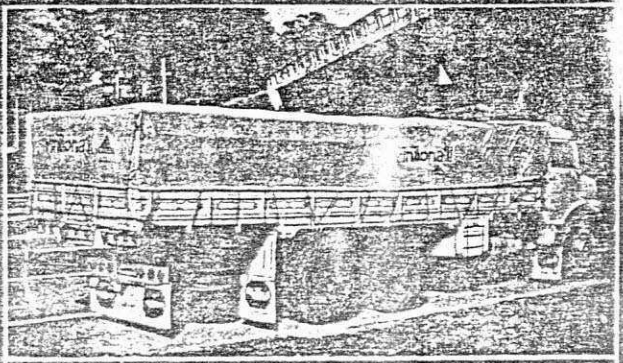
VESTUÁRIO E CALÇADOS



INDÚSTRIA ELETRO-ELETRÔNICA



INDÚSTRIA MÓVELEIRA



INDÚSTRIA DE TRANSPORTES

9 - ENSAIOS REALIZADOS PARA O CONTROLE DO PRODUTO (FV)

Diariamente são realizados em cada lote de 100 toneladas, ensaios para verificar se a resina produzida está dentro das especificações desejadas. São eles:

- Ensaio de Processamento por Extrusão-Sopro:

Este ensaio é realizado em resinas de baixo peso molecular (NORVIC SP 700 e NORVIC SP 900), e tem por finalidade avaliar por meio de um teste de sopro de garrafas a qualidade da resina por meio de apreciação visual da garrafa, no aspecto da superfície, cor, transparência, espessura, presença de fish-eyes e pontos não gelificados. O equipamento utilizado é uma sopradora.

- Ensaio de processamento por Extrusão:

Este ensaio é feito em resinas de médio peso molecular (NORVIC SP 1100 e SP 900), tem por finalidade avaliar por meio de um teste de extrusão de uma fita transparente, a qualidade da resina através da apreciação visual do perfil obtido, no seu aspecto de superfície, transparência, cor, presença de fish-eyes e pontos não gelificados. É realizado utilizando-se uma extrusora monorosca com cabeçote em forma de fita.

- Ensaio para determinação do número de Fish-Eyes:

Este ensaio é realizado em todos os tipos de resinas produzidas.

Fish-Eyes são pontos duros e brilhantes que não absorveram o plastificante. São originados de materiais estranhos (impurezas) no composto ou pela não uniformidade dos grãos da resina. Neste ensaio são feitos filmes numa calandra, esses filmes são de coloração preta para que se note por exame visual a ocorrência dos pontos que caracterizam o fish-eye.

- Ensaio para determinação da Densidade aparente Volumétrica:

É realizado em todos os tipos de resinas produzidas, o ensaio consiste na passagem da resina por um funil para um recipiente de volume conhecido e daí a densidade é calculada pela relação entre a massa e o volume ocupado.

- Ensaio para determinação da distribuição granulométrica:

Este ensaio é realizado para avaliar a distribuição de tamanho das partículas do PVC, pois esta, é muito importante no processamento, na absorção do plastificante, no escoamento de fluxo e na densidade aparente. O ensaio consiste na determinação do peso de PVC retido em cada peneira e no coletor, as peneiras são superpostas na seguinte ordem: (60,100,120,140,200,230) Mesh e o coletor.

- Ensaio para determinação do grau de contaminação:

Este ensaio é feito através da observação visual numa massa de PVC espalhada numa placa de vidro sob ação da luz. A contaminação é caracterizada por pontos pretos decorrentes de impurezas e de outros agentes contaminadores.

- Ensaio para determinação da estabilidade térmica em banho de óleo:

Este ensaio determina o tempo necessário para que um composto padrão de PVC apresente sua degradação térmica.

Corpos de prova padronizados são submetidos a um tratamento térmico por imersão em óleo. Após períodos de tempo pré-determinados, são retiradas amostras para se obter um gradiente de cor o qual inicia com a cor original (em $t=0$) até a degradação total caracterizada pela cor preta.

- Ensaio para determinação do valor K:

O valor K é utilizado como parâmetro do peso molecular

do PVC, ou seja, quanto maior o valor K maior será o peso molecular da resina.

O ensaio consiste na determinação do valor K medindo-se a viscosidade de uma solução a 25 °C de PVC em ciclohexanona usando-se o viscosímetro de Ubbelohde. A viscosidade relativa é determinada e com este valor e de posse de uma tabela que relaciona o valor K e a viscosidade, o valor de K é determinado.

SEGUNDA PARTE

- DESENVOLVIMENTO DE UMA BLENDA POLIMÉRICA DE PVC/MBS(Metilmetacrilato Butadieno Estireno)

1 - OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo, avaliar a influência da técnica e condições de mistura e de quantidades crescentes de um aditivo elastomérico nas seguintes propriedades da blenda polimérica obtida:

- Resistência ao impacto
- Comportamento tensão deformação
- Processo de fusão
- Processabilidade
- Dureza
- Temperatura de serviço
- Acabamento superficial

2 - INTRODUÇÃO TEÓRICA

O PVC (policloreto de vinila) é um polímero muito versátil em termos de processamento e aplicações, porém, essas faixas de aplicações podem ser ampliadas através de sua modificação com um outro polímero, obtendo-se como produto final um material com propriedades requeridas para uma determinada aplicação. Essa modificação pode ser feita por duas maneiras:

- modificação do polímero através da copolimerização
- modificação do polímero através de blendas poliméricas

Na copolimerização, monômeros de dois ou mais polímeros são combinados de modo a resultar num produto com propriedades intermediárias desejáveis. Já na modificação através de blendas poliméricas, há uma simples mistura mecânica dos polímeros já manufaturados.

A modificação de polímeros através da copolimerização é em termos econômicos mais viável que o desenvolvimento de um novo homopolímero, pois em geral é uma simples variação da tecnologia da fabricação de um ou ambos componentes na forma de polímero, evitando investimentos adicionais na aquisição de equipamentos de produção. Entretanto, a copolimerização apresenta algumas desvantagens quando comparada com a produção de blendas poliméricas pois, embora não exija um grande investimento com relação à produção de homopolímeros, envolve mais tempo e mais dinheiro do que a produção de blendas poliméricas.

Do que foi afirmado acima vê-se claramente que economicamente, a produção de blendas poliméricas apresenta várias vantagens sobre a copolimerização e desenvolvimento de novos homopolímeros.

O desenvolvimento de uma blenda polimérica se resume apenas na obtenção de homogeneidade e compatibilidade conseguidos em equipamentos convencionais de mistura tais como: dry-blender, extrusoras, calandras ou moinhos de rolos, bambury, etc. Portanto, não é preciso saber como se fabrica um polímero para poder utilizá-lo em blendas poliméricas. Isto possibilita qualquer empresa que possua infra estrutura para fabricar compostos, desenvolver blendas poliméricas, pelo menos dentro das limitações de seus equipamentos de mistura isto porque o único custo de processo provém da etapa de mistura.

Embora o desenvolvimento de blendas poliméricas dependa de uma infraestrutura tecnológica não muito sofisticada, são necessários a verificação de vários critérios a fim de solucionar uma série de problemas que surgirão durante o desenvolvimento da mesma.

2.1 - PROCEDIMENTOS PARA DESENVOLVER UMA BLENDA POLIMÉRICA

A melhor maneira de se iniciar um desenvolvimento de

uma blenda consiste em:

- conhecer profundamente a estrutura dos componentes envolvidos, observando se as moléculas de cada polímero possuem interação específica (ponte de hidrogênio, dipolos permanentes) pois somente estas, provocarão o fenômeno de miscibilidade.

- Encontrar um solvente, ou sistema de solventes, que possua compatibilidade a ambos componentes facilitando assim, alguns estudos preliminares podendo-se preparar a blenda em pequenas quantidades a partir da blenda por solução, podendo isto ser feito em escala de laboratório sem envolver equipamentos de produção.

Após essas verificações parte-se para outro fator que é de fundamental importância, ou seja, as condições de mistura que podem ser resumidas nos seguintes parâmetros:

temperatura, taxa ou velocidade de processamento, projeto do equipamento e composição adequada.

Cada polímero participante de uma blenda tem a sua temperatura ótima de processamento e quando estes polímeros são misturados, é escolhida uma temperatura que otimize o grau de dispersão de um componente no outro. A medida que a diferença entre as temperaturas de processamento dos polímeros individuais aumenta, mais difícil fica de se encontrar uma temperatura comum a ambos os componentes ficando ainda mais difícil quando um dos polímeros apresenta uma faixa de temperatura muito estreita.

A taxa ou velocidade de mistura está relacionada com o cisalhamento envolvido no equipamento durante a mistura, esta taxa também fica limitada àquela dos polímeros individuais e é muito importante para melhorar o grau de dispersão.

Um dos parâmetros mais importantes no preparo de uma blenda é o projeto do equipamento, principalmente o projeto da rosca durante a peletização na extrusora. A rosca utilizada para os componentes individualmente não promovem o grau de mistura adequado. Este fato é tão importante que existem certas blendas que

o segredo maior de sua produção reside no projeto de resina

Com relação à composição, alguns polímeros têm que serem processados com a ajuda de lubrificantes e estabilizantes numa composição pré-determinada a fim de evitar degradação da blenda. Enfim, as condições de mistura devem ser totalmente relacionadas com o grau de dispersão e as propriedades do produto final.

2.2 - TIPOS DE BLENDS POLIMÉRICAS

As blends poliméricas podem ser classificadas segundo os métodos de obtenção. Existem 3 métodos convencionais de se obter uma blenda polimérica são eles:

- BLENDA POR SOLUÇÃO

Essa blenda é obtida através do uso de um solvente comum, afim de preparar uma solução da blenda, é uma técnica muito utilizada quando aplicada em escala de laboratório porém, é impraticável em escala industrial.

São preparadas soluções individuais dos polímeros usando um solvente comum, a seguir as soluções são misturadas nas proporções desejada e misturadas até alcançarem uma mistura homogênea. A etapa seguinte é a evaporação do solvente, esta é uma fase importante pois, solventes residuais podem trazer prejuízos às propriedades da blenda obtida.

- BLENDS ATRAVÉS DE RETICULADOS POLIMÉRICOS INTERPENETRANTES (IPN)

O IPN pode ser usado como um termo geral para definir a mistura de polímeros, onde pelo menos um dos componentes apresenta uma estrutura reticulada. Este reticulado tem que ser constituído em presença em presença de um outro reticulado polimérico ou outro polímero, ou seja, dois polímeros são reticulados um em presença do outro, de forma que os reticulados se interpenetrem sem que haja qualquer reação química entre eles.

Este tipo de blenda não tem sido ainda comercialmente desenvolvido porém, o potencial de aplicação para o futuro pare-

de grande principalmente nas áreas de revestimento e de plásticos reforçados com fibras ou cargas. A principal característica destas blendas é que existe um ancoramento mecânico dos reticulados.

- BLENDA MECÂNICA

É o tipo mais popular de blendas pois utiliza equipamentos convencionais de processamento. Neste tipo de blenda os polímeros podem ser misturados no estado fundido ou sólido no caso da mistura no estado fundido requer que ambos componentes sejam misturados por um processo de extrusão ou injeção. O maior desafio nestas blendas é encontrar as melhores condições de processamento, isto é, um balanço entre os requisitos de processabilidade para os polímeros envolvidos na blenda, tais condições como temperatura, viscosidade, projeto do equipamento, taxa de produção entre outras, são importantes para melhorar o grau de mistura.

O processo de mistura na blenda mecânica pode ser feito através de uma série enorme de equipamentos chamados misturadores.

2.3 - PRINCIPAIS EQUIPAMENTOS DE MISTURA DOS COMPONENTES DE UMA BLENDA POLIMÉRICA

MISTURADOR INTENSIVO NÃO FUNDENTE (DRY BLEND)

É um misturador de alta intensidade, distingue-se de outros pela sua versatilidade de aplicações, pelo curto tempo necessário para misturar, sendo dependência direta da velocidade da ferramenta misturadora (hélices) que trabalha no fundo do recipiente de mistura, e pela facilidade de limpeza. São fabricados com capacidades nominais que variam de 10 a 500 litros. O recipiente de mistura é construído em aço inoxidável internamente com camisa de resfriamento ou aquecimento. O defletor tem a forma de uma asa de avião podendo ser colocado na tampa do recipiente de mistura

tendo regulagem vertical, este defletor influencia o fluxo de mistura, sendo sua posição ajustada de acordo com o material que está sendo misturado. A rotação da ferramenta misturadora provoca forças de fricção que são transferidas para o material em misturação, são forças tangenciais e centrífugas na direção radial movimentando o material contra as paredes do recipiente de mistura o qual flui no sentido ascendente. As forças que levantam o material separam as partículas e, desta forma, elas passam a ser movimentadas também com auxílio de um fluxo de ar. É criada uma turbulência cujo vértice se concentra no alinhamento da ferramenta misturadora (cone invertido).

O processo de mistura geralmente se resume no seguinte:

- todos os materiais pulverulentos são colocados inicialmente no misturador e o equipamento é acionado, quando a temperatura da mistura for elevada a um certo grau são colocados os líquidos (aditivos) para que haja uma completa absorção destes por parte da resina. Quando é atingida a temperatura desejada a rotação do equipamento é reduzida e aciona-se o sistema de refrigeração do equipamento, após o resfriamento a mistura é descarregada e estará pronta para ser processada.

MISTURADORES ABERTOS - ROLOS CILÍNDRICOS

São constituídos basicamente por dois cilindros metálicos horizontais e paralelos, que giram em sentidos contrários promovendo um alto grau de cisalhamento na mistura, possuem um excelente acabamento superficial, sistema de aquecimento e resfriamento. Podem apresentar velocidades de rotação diferentes para cada rolo, esta diferença de velocidades provoca um cisalhamento adicional facilitando a formação de uma banda em um dos rolos provocando a formação de uma manta sobre um dos rolos.

Durante a operação acontece o corte da manta e a mistura é colocada novamente no moinho para formar outra manta. Esta nova formação da manta facilita a distribuição dos elementos interfacial através do sistema. Em moinhos de pequeno porte este pro

casamento é feito manualmente, já nos grandes moinhos são utilizadas facas operadoras continuamente para o corte da massa. Durante a operação do moinho os aditivos podem ser adicionados ou a mistura pode ser previamente aditivada em blenders.

Na escolha de um misturador de rolos cilíndricos as seguintes variáveis devem ser consideradas:

- Comprimento do cilindro, determina o peso da carga.
- Velocidade de rotação dos cilindros, determina a forma de elevação da temperatura e do ciclo de mistura.
- Abertura entre os cilindros, determina a ação de cisalhamento sobre a mistura.

MISTURADORES INTERNOS - BANBURY

Este misturador consiste de uma câmara de mistura com um formato em oito (8) e com um rotor espiral em cada câmara. A mistura é alimentada na câmara de mistura através de uma rampa vertical na qual existe um martelo (pistão) acionado por ar ou hidráulicamente. A face inferior do martelo é parte da câmara de mistura. A mistura depois de homogeneizada é descarregada através de uma "rampa de escorregamento" ou uma porta de abertura brusca no fundo da câmara. Há um pequeno espaço entre os rotores, que operam a diferentes velocidades, e, entre os rotores, que operam e as paredes da câmara. A forma dos rotores e o movimento do martelo durante a operação asseguram que todas as partículas do fluido passem por um fluxo cisalhante intenso nos espaços acima mencionados. Os dois rotores e as paredes da câmara têm temperaturas controladas.

A operação de mistura em um banbury consiste basicamente do seguinte:

Os polímeros sólidos ou parcialmente fundidos são deixados cair no banbury e o martelo espreme o material contra os rotores por um período de tempo T_1 . Então o pistão é levantado e a mistura do polímero é continuada por um período de tempo-relaxação T_2 . Finalmente o pistão é acionado uma vez mais e a mistura continua por um tempo T_3 . Portanto, as condições de operação incluem, além

da velocidade dos rotores e da temperatura, os intervalos de tempo T1, T2, T3 assim como a pressão do pistão. Esses intervalos dependem das propriedades físicas do produto final. Na prática muitas vezes é utilizado o tempo total da mistura e a temperatura.

Os fatores que mais afetam o rendimento de um banbury são:

- peso da carga
- pressão de mistura
- velocidade de rotação
- Refrigeração

A operação de mistura pode ser controlada por tempo, temperatura, energia consumida, potência ou pela combinação desses fatores.

EXTRUSORAS DE ROSCA ÚNICA E ROSCA DUPLA

Quando a blenda polimérica é preparada através de um misturador contínuo tal como uma extrusoras, dois fatores são muito importantes:

- o processo de plastificação dos componentes
- o processo de mistura da blenda

Existem dois tipos de extrusoras convencionais: a extrusora de rosca única e a de rosca dupla. A principal função da extrusora de rosca única é plastificar enquanto que a extrusora de dupla rosca é mais utilizada para misturar, além disso, existe outra diferença que atinge mais de perto os processadores, a extrusora de rosca dupla custa mais que o dobro de que uma de rosca única. por isso muitas vezes o desempenho de uma extrusora de rosca única é otimizado com a adaptações de meios que a levam a misturar eficientemente.

A maioria das extrusoras de rosca única são destinadas à plastificação ou seja, tem a função de fundir homogeneamente o polímero que sai da extrusora. Dependendo do diâmetro da rosca e do ângulo de inclinação do filete pode-se promover maior ou menor grau de mistura durante o fluxo da blenda. O projeto da rosca es-

tá intimamente ligado com a eficiência da mistura, e por isso que certos parâmetros geométricos são ótimos para um determinado polímero mas não o são para outros.

Já as extrusoras de rosca dupla são quase que exclusivamente utilizadas para misturas. As roscas podem girar no mesmo sentido ou em sentidos contrários, podem ser não interpenetradas, parcialmente ou completamente interpenetradas, sendo que os mesmos parâmetros já citados com relação à geometria da rosca são válidos para o caso de extrusoras de rosca dupla.

2.4 - MISCIBILIDADE, IMISCIBILIDADE e COMPATIBILIDADE, INCOMPATIBILIDADE EM BLENDAS POLIMÉRICAS

Uma blenda é dita miscível quando as moléculas dos componentes poliméricos se misturam intimamente não havendo qualquer segregação entre as moléculas. Na realidade uma blenda miscível é uma solução de um polímero no outro, onde o polímero em menor concentração pode ser chamado de solvente. A miscibilidade pode ser esperada quando as estruturas moleculares dos componentes proporcionam interações específicas entre as moléculas de cada componente. Já a imiscibilidade é imiscibilidade é um fenômeno que gera duas ou mais fases na blenda polimérica.

A compatibilidade representa estados de misturas onde as propriedades finais da blenda estão de acordo com os valores desejados ou seja, o comportamento mecânico é que determina se a blenda é compatível ou não. Por outro lado, um sistema é dito incompatível quando as propriedades finais da blenda obtida estão bem abaixo das propriedades dos polímeros individualmente, isto é, a mistura produz uma blenda com características inferiores aos polímeros separadamente.

2.5 - CRITÉRIOS USADOS PARA DETERMINAR MISCIBILIDADE EM BLENDAS POLIMÉRICAS

A escolha de um critério para se estudar a miscibilida-

de em blendas poliméricas é normalmente baseada na medida de alguma propriedade que mostra características de cada componente. Um dos critérios mais usuais na atualidade é a transparência ótica da mistura. Através desse critério, uma mistura miscível é transparente enquanto que uma mistura imiscível é translúcida ou opaca. Outra maneira é determinar a temperatura de transição vítrea da blenda, se for detectada uma única transição vítrea cuja temperatura é intermediária àquelas dos componentes, a blenda é dita miscível.

Um dos critérios mais comum para observar a miscibilidade de blendas é através da depressão do ponto de fusão. Se o sistema é considerado miscível, a temperatura de fusão da blenda será mais baixa do que a do componente cristalizável puro, porém esse critério só é válido quando a blenda for composta de um polímero cristalizável e um polímero amorfo não cristalizável.

2.6 - MÉTODOS PARA DETECTAR O ESTADO DE MISTURA DE BLEN- DAS POLIMÉRICAS

vários métodos utilizando um dos critérios acima mencionados podem ser aplicados para detectar a miscibilidade em blendas poliméricas.

A T_g (temperatura de transição vítrea) pode ser determinada em instrumentos baseados em análise térmica diferencial (ATD).

Como o calor específico dos polímeros exhibe uma mudança quando passando pela região de transição vítrea, métodos calorimétricos podem detectar a mudança no calor específico com a variação da temperatura. O calorímetro mais popular para realizar este ensaio é o DSC (calorímetro diferencial de varredura). Esse aparelho mede a quantidade de calor requerida para aumentar ou diminuir a temperatura da amostra (T_a) por um valor ΔT . Quando a amostra passa por uma transição, maior ou menor quantidade de calor será necessário para manter a amostra na mesma temperatura da referência, uma mudança na curva do calorímetro, na forma de um de-

grau na curva de DSC. Indica um sistema de 2 fases, portanto imiscível, por outro lado um único degrau é sinal de miscibilidade.

A transparência ótica pode ser estudada através de duas técnicas principais: Microscopia e espalhamento.

A microscopia ótica ou eletrônica é uma técnica onde observamos se existe ou não separação de fases.

O espalhamento também observa a separação ou não de fases além de proporcionar o tamanho das fases, existem vários tipos de espalhamento: luz, nêutron, raios etc.

2.7 - MÉTODOS PARA MELHORAR A COMPATIBILIDADE DAS BLEN- DAS

O grau de compatibilidade de uma blenda polimérica pode ser melhorado através da utilização de "agentes compatibilizantes". Estes agentes são adicionados como um terceiro componente da blenda e vão se localizar fisicamente, nas interfaces dos componentes, além de servir como uma ponte mecânica entre as fases; Assim, os componentes chamados agentes compatibilizantes vão evitar uma demasiada concentração de tensões na interface. Estes agentes compatibilizantes são em geral baseados em copolímeros de blocos obtidos através de monômeros que contenha ambas as fases dos componentes da blenda, pois na interface os componentes em bloco interagiriam com as respectivas fases. A utilização adequada desses agentes conduz a sensíveis incrementos nas propriedades mecânicas da blenda.

2.8 - TERMOPLÁSTICOS VÍTREOS-FRÁGEIS REFORÇADOS COM E- LASTÔMEROS ATRAVÉS DE BLENDA MECÂNICA

Estudos microscópicos da morfologia de plásticos reforçados com borracha, indicam um sistema bifásico caracterizado pelo componente elastomérico está disperso ao acaso em pequenas partículas na matriz vítrea (termoplástica). Este reforço elastomérico é importante pelo seu comportamento tensão X deformação em duas áreas de aplicações:

- inclusão do elastômero na fase rígida/frágil a fim de aumentar a tenacidade, resistência ao impacto e alongação até ruptura
- inclusão na fase rígida na fase elastomérica para aumentar a resistência mecânica e diminuir a tendência de escoamento a frio.

Em geral o aumento na resistência ao impacto provocado pelo reforço de elastômero ao termoplástico vítreo/frágil, é acompanhado por reduções no módulo de elasticidade, resistência máxima, dureza, brilho e transparência.

2.9 - REQUISITOS QUE SE DEVEM OBSERVAR PARA OBTER UMA BLENDA DE ALTA RESISTÊNCIA AO IMPACTO

Alguns requisitos básicos são indispensáveis para se obter resultados satisfatórios com o reforço de elastômeros a um termoplástico vítreo/frágil, entre os quais destacam-se:

- A temperatura de transição vítrea do componente elastomérico deve ser pelo menos 20 a 40 °C inferior à temperatura de serviço, afim de proporcionar ductilidade à baixas temperaturas
- O material elastomérico deverá formar uma segunda fase dispersa de modo uniforme na matriz rígida
- Deverá haver uma boa adesão entre as fases
- A maior parte das partículas do elastômero devem ter um diâmetro próximo ao valor ótimo, existindo uma faixa de tamanho ótimo de partículas, onde se obtém boas propriedades
- Deve existir um grau adequado de ligações cruzadas na fase elastomérica, para que esta possua algum grau de reticulação, para um reforçamento mais eficaz.
- A obtenção de blendas poliméricas por misturas mecânicas, requer que as fases elastoméricas e da matriz sejam apenas parcialmente compatíveis pois, no caso de serem totalmente compatíveis haverá mistura a nível molecular e as propriedades não sofrerão incremento. Por outro lado, a completa incompatibilidade não produz nenhuma adesão entre as fases e, o material resultante apresentará baixa resistência mecânica.

O grau de resistência ao impacto, depende basicamente da quantidade de elastômero incorporada e do método de preparação da

blenda caseira, a maneira de incorporação do elastômero ao termo - plásticos.

2.10 - FATORES QUE INFLUEM NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PLÁSTICOS MODIFICADOS COM BORRACHA

Fatores como a quantidade de elastômero, método de preparação da blenda polimérica, tamanho e distribuição das partículas de borracha, natureza química da borracha, grau de reticulação da fase elastomérica e estrutura da matriz polimérica (peso molecular), afetam o comportamento mecânico das blendas poliméricas. Essas variáveis influem da seguinte forma:

Uma maior concentração de borracha implica em maior opacidade, menor brilho, maior resistência ao impacto e aumentos no alongamento até ruptura, menor módulo de elasticidade e flexão, menor rigidez e menor dureza.

A morfologia do sistema bifásico, no que se refer ao tamanho e uniformidade de dispersão das partículas de elastômero na matriz polimérica, é muito importante na determinação das propriedades da blenda polimérica.

A taxa de agitação é um fator determinante na distribuição e tamanho das partículas de borracha na matriz termoplástica. A figura 1 mostra típicas partículas de borracha em resinas termoplásticas. Observa-se nitidamente o decréscimo no tamanho das partículas com o aumento na taxa de agitação. A distribuição de tamanho de partículas na resina com partículas grandes é mais ampla. A figura 1(a) mostra um grande número de pequenas partículas distribuídas entre muitas partículas grandes, já na figura 1(d) devido à maior taxa de agitação e alta intensidade de cisalhamento, a maioria das partículas elastoméricas são pequenas e apresentam baixa variedade, isto é, pouca distribuição de tamanho. As taxas de agitação e de tamanho de partículas, são apresentadas na tabela 1. A figura 2 apresenta o comportamento gráfico quando os valores da resistência ao impacto são plotados contra o recíproco da taxa de agitação (desde que o tamanho de partículas e a taxa de agitação sejam inversamente relacionados).

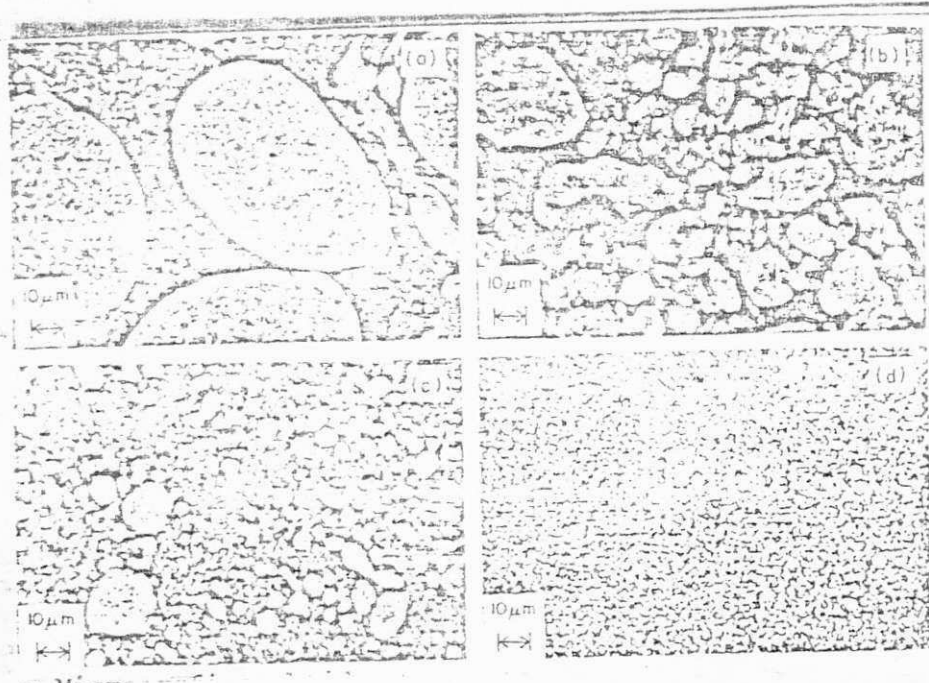


FIGURA 1 - Micrografias de típicas partículas de borracha dispersas numa matriz rígida. A taxa de agitação da amostra (a) < (b) < (c) < (d).

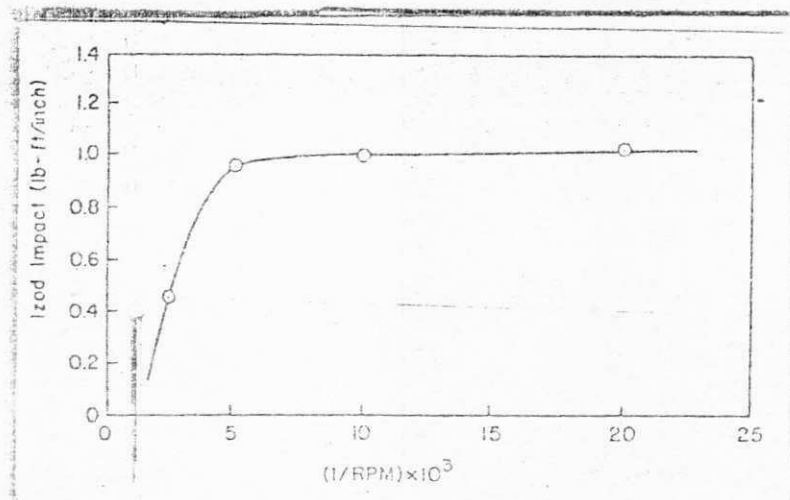


Figura 2 - Resistência ao impacto versus recíproco da taxa de agitação.

O tamanho das partículas de borracha influencia decisivamente no brilho e transparência da blenda polimérica, quanto menores são as partículas elastoméricas, sem variar o conteúdo de borracha, menos a luz se dispersa entre elas, isto é, o produto resultante é mais permeável à luz ou seja, mais translúcido.

Se o tamanho dos diferentes segmentos da fase elastomérica for reduzido até que sua extensão seja inferior ao comprimento de onda da luz visível, a dispersão da luz diminui a ponto do material bifásico parecer transparente como vidro.

A natureza química (tipo de elastômero) da borracha escolhida para o reforçamento do termoplástico vítreo/frágil é crítica para um bom desempenho da blenda. É necessário que se escolha elastômeros que apresentem estruturas moleculares que possibilitem um maior grau de compatibilidade com a matriz termoplástica.

A existência de ligações cruzadas no componente elastomérico, é um requisito fundamental pois quando o termoplástico modificado com elastômero é submetido a grandes deformações, a fase elastomérica aumenta a capacidade do material suportar altas tensões por longos períodos. Porém se esta reticulação for muito baixa haverá perda das propriedades mecânicas: impacto, alongamento, flexibilidade além do processamento ser dificultado.

Quanto à estrutura da matriz polimérica, um aumento do peso molecular implicará em uma redução na capacidade de escoamento do fundido, reduções no peso molecular podem causar aumento de tensões internas no produto final implicando em problemas de fissuras.

Quando os produtos provenientes da incorporação do componente elastomérico são submetidos ao choque por impacto, é associada uma energia mecânica que é primeiramente absorvida pela fase rígida e, se avaliarmos a fratura frágil veremos que essa energia é imediatamente transferida para a fase elastomérica inclusa na matriz. Se essa energia absorvida não for transferida para a

fase elastomérica, irá permanecer na fase rígida tendo como resultado uma tensão localizada num ponto não favorável na fratura.

Uma investigação na resistência ao impacto de polímeros de diferentes estruturas, tem revelados dois tipos de sistemas com diferenças fundamentais na sua estrutura e no seu mecanismo de fratura:

- Sistemas com partículas esféricas de elastômero dispersas na matriz rígida do polímero. ex: PVC/Poliacrilato, PVC/ABS e PVC/MBS.

- Sistemas com a fase elastomérica dispersa homogeneamente na estrutura formada.

A tabela 2. relaciona os principais modificadores de impacto usados no PVC.

MODIFICADOR DE IMPACTO
E V A - Etileno Acetato de Vinila
A C E - Acrilato Metil Metacrilato
C P E - Polietileno Clorado
M B S - Metilmetacrilato Butadieno Estireno
A B S - Acrilonitrila Butadieno Estireno

Tabela 2 - Principais tipos de modificadores de impacto usados em compostos de PVC.

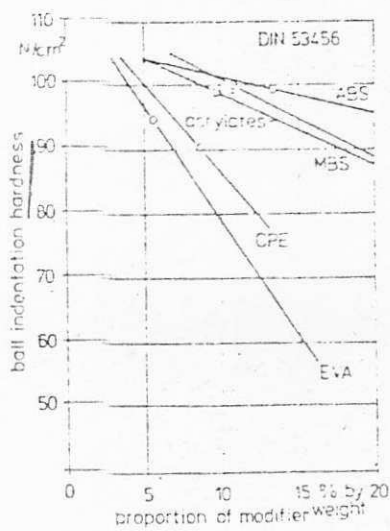
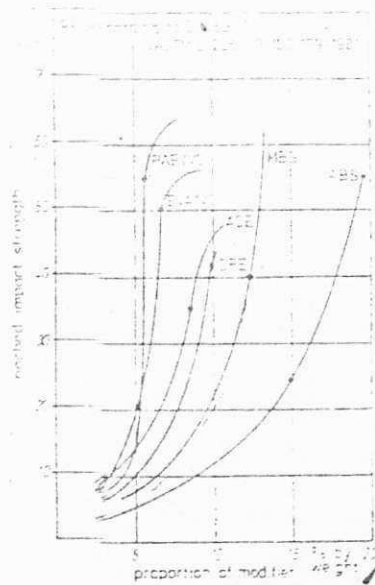


Figura 3 - Influência da proporção de alguns modificadores de impacto na dureza e resistência ao impacto de compostos de PVC .

2.11 - ADITIVOS USADOS EM BLENDA POLIMÉRICAS

Os aditivos são usados geralmente em pequenas concentrações, afim de alterar as propriedades de uma blenda polimérica, facilitando o seu processamento e melhorando algumas propriedades físicas, químicas ou elétricas do produto final.

Os aditivos mais usuais empregados numa blenda são:

Estabilizantes - Estes aditivos são adicionados com a finalidade de evitar ou retardar a degradação durante o processamento ou durante a aplicação do produto final. Dependendo do tipo de agente provocador da degradação, utiliza-se estabilizantes com natureza química diferente, assim se, a degradação é provocada devido a ação do calor, usa-se estabilizantes térmicos, se a degradação for causada pela ação do oxigênio ou substâncias oxidantes, utiliza-se antioxidantes e, se a degradação é provocada pela luz visível ou ultra violeta utiliza-se os estabilizantes ou absorventes de radiações ultra violetas respectivamente.

Lubrificantes - São adicionados afim de facilitar o processamento impedindo a aderência do material nas paredes do equipamento, Existem dois tipos de lubrificantes; o lubrificante externos que, evitam o atrito do material com a superfície metálica do equipamento de transformação. E o lubrificante interno que, atuam na estrutura do material eliminando o cisalhamento entre as macromoléculas do polímero, facilitando seu fluxo.

Pigmentos - São compostos químicos orgânicos ou inorgânicos insolúveis nos solventes usuais, que conferem coloração ao produto manufaturado.

Agentes Anti-estáticos - São aditivos utilizados com a finalidade de eliminar ou dissipar as cargas eletrostáticas que se formam na superfície do material, atraíndo poeira presentes no meio ambiente, prejudicando o produto.

Além desses aditivos acima citados, existem uma infinidade de aditivos possíveis de serem usados numa blenda polimérica.

3 - MATÉRIAS - PRIMAS UTILIZADAS NO DESENVOLVIMENTO DA BLENDAS POLIMÉRICAS PVC/NBS1200

3.1 - PVC (Policloreto de Vinila)

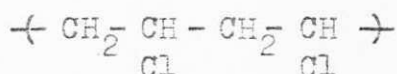
O PVC é um dos membros da família dos polímeros termoplásticos conhecido como vinílicos.

É uma resina sintética obtida pela polimerização do MVC 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 diferentes dependendo da aplicação. Na prática estas características são determinadas pelo valor K de Fikentsher, que é um índice do peso molecular médio. Com o aumento do peso molecular, melhoram as propriedades mecânicas, aumenta a viscosidade do fundido e dificulta o processamento.

Como polímero puro o PVC requer para o seu processamento, aditivos tais como: lubrificantes, estabilizantes, etc. Conferindo-lhe diferentes características.

Os compostos de PVC podem ser transformados por: calandragem, extrusão, injeção, sopro, compressão, termoformagem e moldagem rotacional.

As moléculas de PVC que resultam da polimerização, são feitas de uma sequência de unidades de monômeros unidos quimicamente e possuem a seguinte estrutura:



É um polímero predominante amorfo possuindo um grau de cristalinidade na ordem de 10%.

Sua temperatura de transição vítrea está na faixa de 75 °C. Não possui uma temperatura de fusão bem definida porém para um PVC rígido a temperatura de processamento é de cerca de 160°C dependendo do peso molecular da resina, do processo de transformação e da formulação do composto.

Na tabela 3, são apresentadas as propriedades típicas do PVC rígido e plastificado.

Na tabela 4, são apresentadas as propriedades da resina utilizada neste trabalho.

TABELA 3

PROPRIEDADES	ASTM	UNIDADE	COMPOSTO RÍGIDO	COMPOSTO PLASTIF.
peso específico a 23 °C	D 792	g/ml	1,38-1.43	1.25-1.35
módulo de elasticidade em tensão	D 638	kg/cm ²	28000-32000	-
tensão máxima	D638	kg/cm ²	460-600	-
tensão de ruptura	D 638	kg/cm ²	350-500	100- 250
elongação de ruptura	D 638	%	40 -120	200- 400
dureza shore	D 1706	-	-	50-95
resistência ao impacto izod	D 256	kg.cm cm	2,5-7,0	-
temperatura de fragilidade a frio	D 1043		-	-
ponto de amolecimento vicat	D 1525	°C	70 - 85	-

PROPRIEDADES	UNIDADE	VALOR
Valor K	-	57,4
Densidade Aparente	g/cm ³	0,574
Módulo de Elasticidade	kgf/cm ²	27.167
Resistência ao Impacto Izod	kg.cm/cm	1,33
Resistência máxima a tração	kgf/cm ²	579,2
Índice de Fluididez	g/10'	16,6
Dureza Shore D	-	79,6

TABELA 4 - Algumas propriedades da resina NORVIC SP 700 utilizada neste trabalho. Trata-se de uma resina de baixo peso molecular.

3.2 - MODIFICADOR DE IMPACTO MBS 1200

Os modificadores de impacto são resinas que tem como objetivo principal, auferir ao polímero modificado um acréscimo na resistência ao impacto. Além da resistência ao impacto esses tipos de resina proporcionam as seguintes características às peças moldadas:

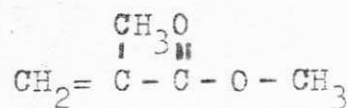
- fácil moldagem de produtos com boa transparência
- resistência ao branqueamento causado pela água quente ou álcool
- ausência de odor
- atoxidez

MBS 1200

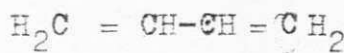
Origem do produto - Essa resina foi desenvolvida pela equipe de tecnologia da nitriflex conjuntamente com o CENPES, sendo logo aceito pelos maiores produtores de compostos do país.

Características - A resina MBS 1200 é um copolímero de metilmetacrilato, butadieno e estireno. Cada um desses monômeros contribui ao produto final, uma característica que será observada quando do processamento. Em geral temos que:

- o metilmetacrilato auxilia na transparência
 - o butadieno auxilia na resistência ao impacto
 - e o estireno auxilia no processamento
- a estrutura química de cada monômero é dada a seguir.



metilmetacrilato



butadieno



estireno

sua forma física é a de um pó fino e branco com as seguintes propriedades:

densidade aparente- 0.35 g/cm³

teor de umidade - 0.50 %

Sua principal função é melhorar a resistência mecânica dos produtos moldados em compostos de PVC. Uma forma típica do gráfico, comportamento de resistência ao impacto X proporção de MBS1200 é dado na figura 4. pode-se ver claramente a eficiência desse produto.

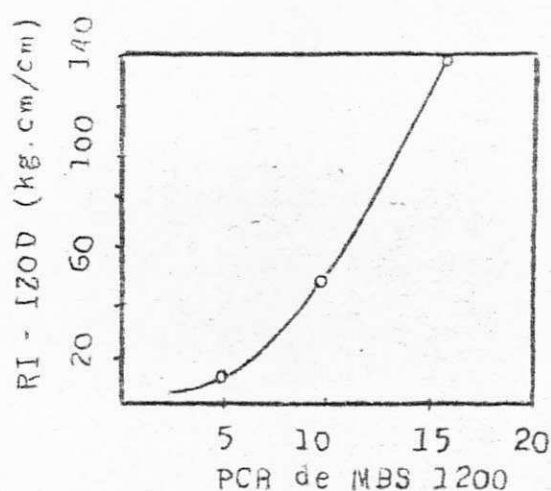


Figura 4- Comportamento do impacto versus proporção de MBS 1200.

3.3 - BAROPAN SMS 2028 SP

Trata-se de um composto estabilizante à base de chumbo básico. Tem forma de escamas é indicado nos processos de moldagem de PVC rígido, possuindo ação lubrificante interna e externa e alta estabilidade térmica.

É excelente para produtos que necessitem ponto de amolecimento vicat em torno de 80 °C.

Possui as seguintes características,

teor de chumbo - 43%

densidade - 1064 g/l

faixa de fusão - 120 °c

3.4 - ESTEARATO DE CÁLCIO

É um produto muito utilizado na indústria de plásticos e borracha, sua principal função é promover a lubrificação externa, porém, atua como desmoldante e tem poderes estabilizantes nos compostos de PVC, onde em geral se usa em combinações com sais de chumbo, bário, cádmio e zinco podendo ainda ser usado como ingrediente na indústria de papel e cimento, devido possuir excelentes propriedades de impermeabilidade.

pode ser utilizado como lubrificante seco em processos metalúrgicos especialmente na trefilação de arames.

Especificações do produto:

Aparência	- pó impalpável
ponto de fusão	- 145 a 150 °C
umidade	- 4% máximo
sal solúvel em água	- 1% máximo
teor de cinzas	- 15 a 18%
ácidos graxos livres	- 2% máximo
teor de CaO	- 9 a 10.5%
cor	- branco

3.5 - PARALOID K 120 N

É um aditivo usado com o objetivo de melhorar o fluxo do material sem prejudicar o processamento. É muito utilizado em compostos rígidos pois neste a dificuldade de processamento é notável. Um dos seus efeitos principais é o aumento da resistência em estado quente do plástico fundido.

Também é possível, com o uso desse aditivo melhorar a superfície ou brilho do produto acabado.

3.6 - DRAPEX S.3

É um óleo de soja epoxidado, especificamente desenvolvido para dar uma ótima performance na estabilidade à luz e ao calor com máxima compatibilidade, exibindo baixa volatilidade e excelentes propriedades de resistência a extração e migração.

É um produto liberado pelo instituto Adolf Lutz, para aplicações não tóxicas em alimentos, apresenta baixíssima volatilidade. É indicado em extrusão de perfilados que exijam propriedades poliméricas de compostos para isolação de condutores elétricos. Nas aplicações não tóxicas também é bastante recomendado.

pode até triplicar a vida útil de um composto vinílico para exteriores devido à sua ação estabilizadora à luz e calor.

propriedades principais deste produto:

- baixa volatilidade
- resistência à extração de água
- excelente resistência à extração de água e detergentes
- excelente resistência à extração de água e óleos
- excelente resistência à extração por gasolina

propriedades físicas típicas:

- cor	amarelo palha
- peso específico	0.990
- índice de refração à 25 °C	1,4690
- ponto de congelamento °C	0
- ponto de inflamação °C	310
- índice de iodo	2%
- acidez	0,9%
- oxigênio oxirano	6,6%

3.7 - DIÓXIDO DE TITÂNIO

Trata-se de um pigmento inorgânico de cor branca, é utilizado com o objetivo de dar coloração ao produto.

É utilizados em produtos que requeiram uma coloração branca. Protege o produto quando se é exposto ao ar livre pois possuem uma boa estabilidade à luz.

4 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 - DEFINIÇÃO DA FORMULAÇÃO DO COMPOSTO

Foi escolhida a formulação de um composto de PVC, próprio para injeção rígida, nas seguintes proporções de resina e aditivos utilizados:

- Resina(PVC de baixo peso molecular-NORVIC SP 700) - 100 PCR(7kg)
- Baropan-SMS 2028 - 4,0 PCR(280g)
- Dióxido de titânio - 1,0 PCR(70g)
- Paraloid K 120 N - 3,0 PCR(210g)
- Drapex 6.8 - 2,0 PCR(140g)
- Estearato de cálcio - 0,4 PCR(28g)

4.2 - DEFINIÇÃO DAS QUANTIDADES DO MODIFICADOR DE IMPACTO

Foi definida neste trabalho a variação da quantidade de modificador de impacto(MBS 1200) nas seguintes proporções: (0,0 - 2,5 - 5,0 - 7,5 - 10,0 - 12,5 - 15,0 e 20,0) PCR

Observação: PCR - Partes por cem de resina, nos cálculos das quantidades dos aditivos toma-se como base o peso da resina.

4.3 - ESCOLHA DAS TÉCNICAS DE MISTURA DA BLENDA

Foram escolhidas três técnicas de misturas para a incorporação do aditivo elastomérico à resina de PVC:

- misturador intensivo não fundente
- extrusora de rosca única
- extrusora de dupla rosca

Estes equipamentos caracterizam a blenda tipo mecânica quando da mistura.

4.4 - CONDIÇÕES DE MISTURA E PROCEDIMENTO

A seguir será descrito todo o procedimento prático observado em cada equipamento de mistura separadamente, assim como as condições escolhidas para cada um.

4.4.1 - MISTURA REALIZADA NO MISTURADOR INTENSIVO NÃO FUNDENTE

- Todos os ingredientes previamente pesados, foram colocados no interior do misturador e logo após deu-se partida no misturador observando as seguintes condições de mistura:

Rotação inicial	- 2400(Rot. por minuto)
Rotação para resfriamento	- 800(Rot. por minuto)
Temperatura final de mistura	- 120 °C
Temperatura de descarga da mistura	- 60 °C
Tempo de aquecimento	- 9 minutos
Tempo de resfriamento	- 15 minutos
Tempo total de mistura	- 24 minutos

4.4.2 - MISTURA REALIZADA NA EXTRUSORA DE ROSCA ÚNICA

O dry-blend(mistura seca) foi colocado manualmente na extrusora através do funil de alimentação. Após ser misturado, o material passou por um sistema de refrigeração e, na forma de cinta rígida foi colocado no interior de um triturador onde foi recolhido. Esse procedimento deveu-se à impossibilidade do material ser peletizado logo na saída da extrusora por falta de equipamento de peletização.

A mistura foi realizada nas seguintes condições:

- Rotação da rosca: 15 RPM, 20 RPM, 25 RPM, 30 RPM
- Temperaturas: 1ª zona - 160 °C, 2ª zona - 195 °C, 3ª zona - 190 °C
4ª zona - 175 °C
- Diâmetro da roca - 45 mm
- Comprimento da rosca: 1080 mm
- Relação L/D : 1:2
- Matriz: em forma de cinta com 37mm de largura e 1 mm de comprimen

to (espessura)

4.4.3 - MISTURA REALIZADA NA EXTRUSORA DE DUPLA ROSCA

Foi observado o mesmo procedimento feito na extrusora de rosca única. Sendo que o material foi recolhido na forma de um tubo rígido.

Condições de mistura:

- Rotação da rosca: 10 RPM, 15 RPM, 20 RPM
- Temperaturas: 1ª zona - 150 °C, 2ª zona - 155 °C, 3ª zona - 160 °C, 4ª zona - 165 °C, 5ª zona - 165 °C.
- Diâmetro da rosca: 60 mm
- Comprimento da rosca: 960 mm
- Relação L/D : 1:16
- Matriz: em forma de tubo com diâmetro externo de 25mm
- Rotação do alimentador: 1,0 RPM, 2,2 RPM, 3,5 RPM

Observação: A diferença na rotação do alimentador foi necessária pois: à baixas rotações da rosca o fluxo de composto era baixo enquanto que, à rotações maiores o fluxo do composto era maior e necessitaria de mais material alimentado.

4.5 - CONFECCÃO DOS CORPOS DE PROVA

Após a mistura e trituração da blenda nos equipamentos de mistura, o material triturado foi levado até um moinho de rolos cilíndricos para a confecção das placas e posteriormente a usinagem dos corpos de prova.

Foi observada na confecção dos corpos de prova, todas as normas da ASTM referentes a cada ensaio.

Foram utilizadas as seguintes condições na confecção dos corpos de prova:

Rolos cilíndricos-

Temperatura dos rolos - 180 °C

velocidade dos rolos - 24 X 18 RPM

Tempo de permanência da massa plástica nos rolos - 6 min.

massa colocada nos rolos - 1kg

Espessura das placas retiradas do moinho - 1,1 mm

Prensa hidráulica com placas de aquecimento -

Temperatura das placas - 180 °C

pressão: - 3 minutos à 40 kgf/cm²

- 2 minutos à 100 kgf/cm²

- 5 minutos à 200 kgf/cm²

Resfriamento: - 3 minutos à 200 kgf/cm²

Espessura das placas prensadas - 3,2 ± 0,4 mm

Observação: os corpos de prova foram fresados em uma frezadeira provida de uma broca de aço com velocidade regulável.

O entalhe foi feito com uma entalhadeira TMI, nos corpos de prova para o ensaio de resistência ao impacto Izod.

Foram confeccionados 670 corpos de prova com a seguinte distribuição:

- resistência ao impacto Izod: 250
- propriedades de tração : 250
- temperatura de deflexão sob carga : 85
- dureza Shore - 85

5 - ENSAIOS E TESTES REALIZADOS

Foram feitos neste trabalho seis tipos de ensaios com o objetivo de avaliar as propriedades fornecidas por cada um. Foram observadas rigorosamente, todas as normas ASTM para a realização desses ensaios, a seguir é dada a relação dos ensaios e a norma da ASTM de cada um.

ENSAIOS

NORMA

Determinação da resistência ao impacto Izod

ASTM - D - 256/73

Determinação das propriedades de tração

ASTM - D - 638/68

ENSAIOSNORMA

Determinação da temperatura de deflexão sob carga	ASTM - D - 648/71
Determinação da dureza Shore D	ASTM - D - 2240/75
Determinação do índice de fluidez	ASTM - D-1238/70
Teste para determinação do tempo de gelificação	-

Os ensaios para determinação das propriedades de tração foram realizados no CEPED (centro de Pesquisas e desenvolvimento) enquanto que os demais foram realizados no laboratório do SELAP (Setor de liberação e Aplicação do Produto) da CPC.

6 - EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NESTE TRABALHO

- misturador mecanoplast MI 40 com capacidade para 40 litros
- moinho de rolos cilíndricos com velocidade variável e diâmetro de 300 mm e comprimento de 700 mm
- extrusora de rosca única EW 45
- extrusora de rosca dupla EW 60
- prensa hidráulica com aquecimento elétrico, LUXOR
- moinho triturador primotécnica
- fresadeira Tensil Kut
- entalhadeira TMI
- serra de corte Acerbi
- aparelho para determinação da temperatura de deflexão sob carga
- aparelho para determinação da resistência ao impacto
- plastômetro
- máquina de tração universal INSTRON
- durômetro
- reômetro de torque brabender
- micrômetro de precisão
- termômetro digital
- balanças digitais

7 - QUANTIDADE DE MATÉRIA-PRIMA UTILIZADA

Foram gastos na realização deste trabalho as seguintes quantidades de resina e aditivos:

- Resina de PVC NORVIC SP 700	- 70 kg
- Baropan - SMS 2028	- 2,800 kg
- Dióxido de titânio	- 0,7 kg
- paraloid K 120N	- 2,100 kg
- Drepex 6.8	- 1,400 kg
- Estearato de cálcio	- 0,28 kg
- MBS 1200	- 5,775 kg

8 - RESULTADOS

Os resultados dados a seguir, são provenientes da média do número de determinações que manda a norma da ASTM referente a cada ensaio realizado.

8.1 - RESULTADOS OBTIDOS COM A MISTURA REALIZADA NO MISTURADOR NÃO FUNDENTE.

PCR de MBS 1200	Resist. ao impacto (kg.cm/cm)	Resist. máxima à tração (kgf/cm ²)	Tensão de ruptura (kgf/cm ²)	Módulo de elast. (kgf/cm ²)	Dureza shore-D	Deformação até ruptura (%)
0,0	1,33	579,2	328,1	27.167	80,6	20,0
2,5	1,60	566,7	334,3	25.422	82,4	24,4
5,0	2,98	548,8	309,9	25.343	80,2	23,5
7,5	3,25	519,5	304,6	26.000	79,0	22,7
10,0	3,45	510,9	306,4	23.357	81,2	30,0
12,5	8,37	465,6	276,1	22.221	80,0	26,5
15,0	8,53	483,3	309,4	24.484	81,4	36,4
20,0	13,21	452,2	297,6	23.073	79,6	42,4

PCR de MBS 1200	Deform. no ponto de escoamento (%)	Tempo de gelificação (minutos)	Torque mínimo (m.g)	Torque constante (m.g)	Torque máximo (m.g)	Índice de fluidez (g/10')	Temp. def. sob carga (°C)
0,0	3,8	2,2	1.075	2.100	3.350	18,5	63,0
2,5	3,8	1,7	1.300	2.750	3.450	18,4	62,0
5,0	3,8	1,5	1.400	2.225	3.500	18,2	62,6
7,5	3,8	1,4	1.450	2.250	3.550	17,0	61,0
10,0	3,8	1,4	1.650	2.300	3.675	16,2	62,1
12,5	3,7	1,3	1.700	2.300	3.700	15,4	62,0
15,0	3,9	1,1	1.750	2.325	3.775	14,8	63,2
20,0	3,8	1,0	1.950	2.375	3.850	14,2	61,8

TABELA 5.

8.2 - RESULTADOS OBTIDOS COM A MISTURA REALIZADA NA EXTRUSORA DE ROSCA ÚNICA.

PCR de MBS 1200	Rotação da rosca (RPM)	Resist. ao impacto (kg.cm/cm)	Resist. máxima à tração (kgf/cm ²)	Tensão de ruptura (kgf/cm ²)	Módulo de elast. (kgf/cm ²)	Dureza shore "D" -	Deformação até ruptura (%)
0,0	20,0	1,69	557,8	310,7	28.621	81,0	23,3
10,0	15,0	3,57	516,5	301,9	25.480	79,8	24,4
10,0	20,0	5,46	508,8	303,9	24.259	79,8	34,8
10,0	25,0	3,88	516,5	310,9	23.864	80,2	21,6
10,0	30,0	3,94	517,1	310,4	25.987	79,6	23,3

PCR de MBS 1200	Rotação da rosca (RPM)	Deform. no ponto escoam. (%)	Tempo de gelif. (min)	Torque mínimo (m.g)	Torque const. (m.g)	Torque máximo (m.g)	Índice de fluidez (g/10')	Temperatura deflexão sob carga (°C)
0,0	20,0	3,85	0,4	3.300	2.150	4.250	16,8	62,0
10,0	15,0	3,95	0,2	4.700	2.370	5.200	16,0	63,0
10,0	20,0	3,93	0,2	4.500	2.300	4.950	18,0	61,7
10,0	25,0	3,75	0,2	4.400	2.250	5.000	15,0	64,0
10,0	30,0	3,92	0,2	4.400	2.260	4.800	13,38	63,2

TABELA 6.

8.3 - RESULTADOS OBTIDOS COM A MISTURA REALIZADA NA EXTRUSORA DE ROSCA DUPLA.

PCR de MBS 1200	Rotação da rosca (RPM)	Resist. ao impacto (kg.cm/cm)	Resist. máxima à tração (kgf/cm ²)	Tensão de ruptura (kgf/cm ²)	Módulo de elasticidade (kgf/cm ²)	Dureza shore "D"	Deformação até ruptura (%)
0,0	20,0	1,63	589,1	340,1	27.889	79,6	17,5
10,0	10,0	3,53	520,0	318,6	23.673	80,6	20,8
10,0	15,0	3,33	512,2	316,2	25.170	80,0	26,4
10,0	20,0	5,5	523,9	320,4	26.965	79,8	25,4

PCR de MBS 1200	Rotação da rosca (RPM)	Deform. no ponto escoam. (%)	Tempo de gelif. (min)	Torque mínimo (m.g)	Torque máximo (m.g)	Torque const. (m.g)	Índice de fluidez (g/10')	Temperatura de deflexão sob carga (°C)
0,0	20,0	3,91	0,4	3.200	3.900	2.050	19,56	62,8
10,0	10,0	3,82	0,3	4.100	4.700	2.300	15,6	62,3
10,0	15,0	3,8	0,2	4.400	5.000	2.400	14,4	61,6
10,0	20,0	3,6	0,2	4.000	4.700	2.200	13,26	64,8

TABELA 7.

EXTRUSORA MONOROSCA		
PCR de MBS 1200	ROTAÇÃO DA ROSCA (RPM)	AMPERAGEM(A)
0,0	20,0	18,0
10,0	15,0	20,0
10,0	20,0	23,0
10,0	25,0	30,0
10,0	30,0	40 - 45
P		
EXTRUSORA DUPLA ROSCA		
PCR de MBS 1200	ROTAÇÃO DA ROSCA(RPM)	AMPERAGEM(A)
0,0	20,0	25,0
10,0	10,0	27,0
10,0	15,0	28,0
10,0	20,0	28,5

Tabela 8 - Valores da amperagem obtidos na extrusora de rosca única e rosca dupla com a variação da rotação da rosca.

9 - EXPRESSÃO MATEMÁTICAS UTILIZADAS NOS CÁLCULOS
DOS RESULTADOS APRESENTADOS

- Cálculo da resistência ao impacto Izod:

$$RI = \frac{\text{Energia Absorvida (kg.cm)}}{\text{Espessura do Corpo de Prova(cm)}}$$

- Cálculo do módulo de elasticidade:

$$E = \frac{Q \cdot L_0}{\Delta L \cdot A_0} \quad \text{onde:}$$

E - módulo de elasticidade (kgf/cm²)

Q - carga no limite elástico(kgf)

L₀ - braço do extensômetro (cm)

ΔL - deformação sofrida pelo corpo de prova(cm)

A₀ - área inicial do corpo de prova (cm²)

- Cálculo da resistência máxima à tração:

$$\sigma_{\text{máx}} = \frac{Q_{\text{máx}}}{A_0} \quad \text{onde:}$$

Q_{máx} - carga máxima suportada pelo material (kgf)

σ_{máx} - resistência máxima (kgf/cm²)

A₀ - área inicial do corpo de prova(cm²)

- Cálculo da tensão de ruptura:

$$\sigma_{\text{rupt}} = \frac{Q_{\text{rupt}}}{A_0} \quad \text{onde:}$$

σ_{rupt} - tensão de ruptura(kgf/cm²)

A₀ - área inicial do corpo de prova(cm²)

- Cálculo do ponto de escoamento:

$$\epsilon_y = \frac{L_f - L_i}{L_i} \times 100\% \quad \text{onde:}$$

ε_y - ponto de escoamento(%)

L_f - deformação até o escoamento(cm)

L_i - deformação inicial (cm)

- cálculo do alongamento até ruptura:

$$\epsilon_{rupt} = \frac{L_f - L_i}{L_i} \times 100\% \quad \text{onde:}$$

ϵ_{rupt} - alongamento até ruptura(%)

L_f - deformação até ruptura(cm)

L_i - deformação inicial (cm)

- cálculo do índice de fluidez:

$$IF = \frac{P \cdot 10 \text{ minutos}}{T} \quad \text{onde:}$$

IF - índice de fluidez (g/10 minutos)

T - tempo de corte (segundos)

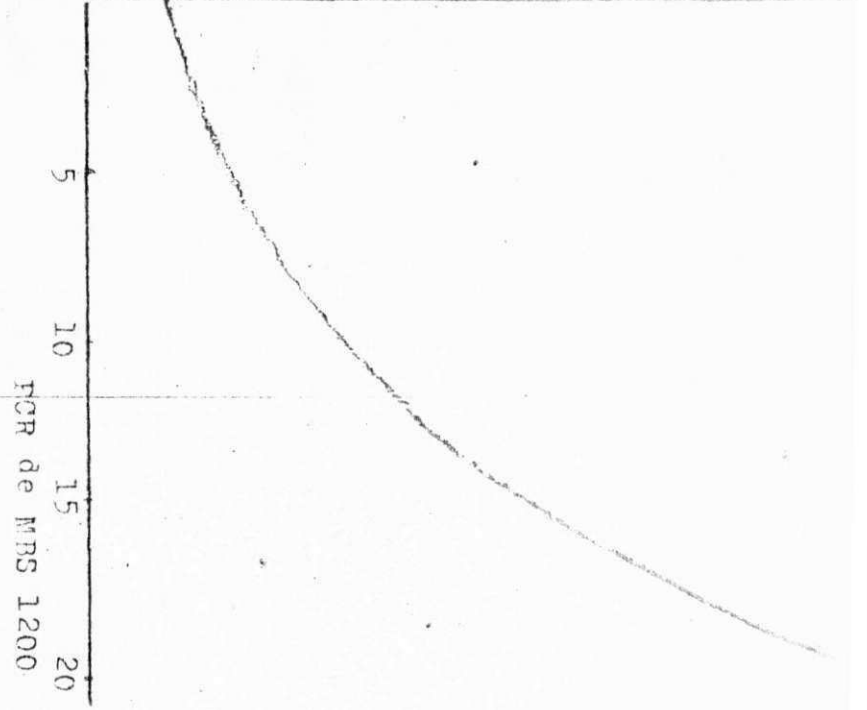
P - peso da amostra (g)

Os demais resultados foram obtidos diretamente através de leituras feitas no equipamento ou em gráficos fornecidos por este.

10 - GRÁFICOS

A seguir são apresentados os gráficos que mostram a influência das quantidades crescentes de MBS 1200 e da rotação da rosca, nas propriedades mecânicas no processo de fusão na processabilidade e nas condições de mistura da blenda.

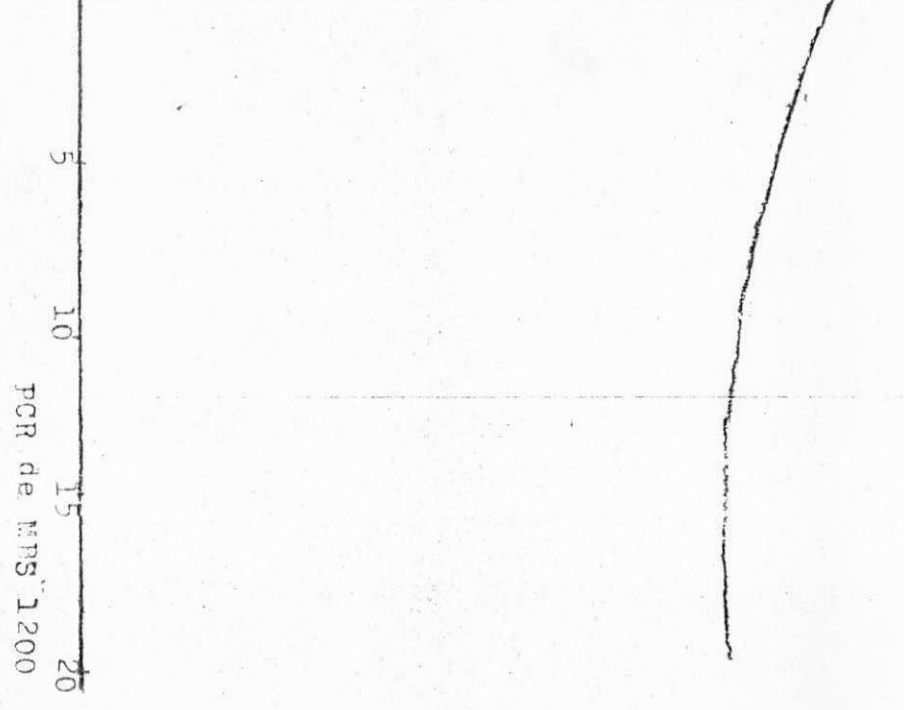
RESISTÊNCIA AO IMPACTO (Kgf/cm²)
 2,96 5,28 7,92 10,56 13,12



resistência máxima à tração (kgf/cm²)
 115,8 231,7 347,5 463,3 579,1



módulo de elasticidade (kgf/cm²)
 5433,4 10866,8 16300,2 21733,6 27167



deformação até ruptura (%)
 8,48 16,96 25,44 33,92 42,24

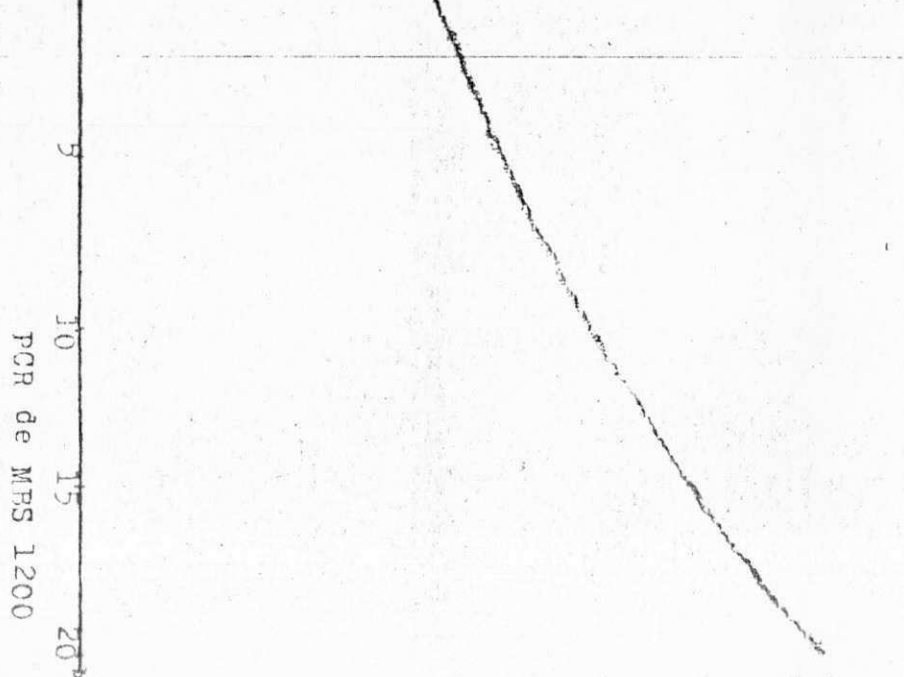
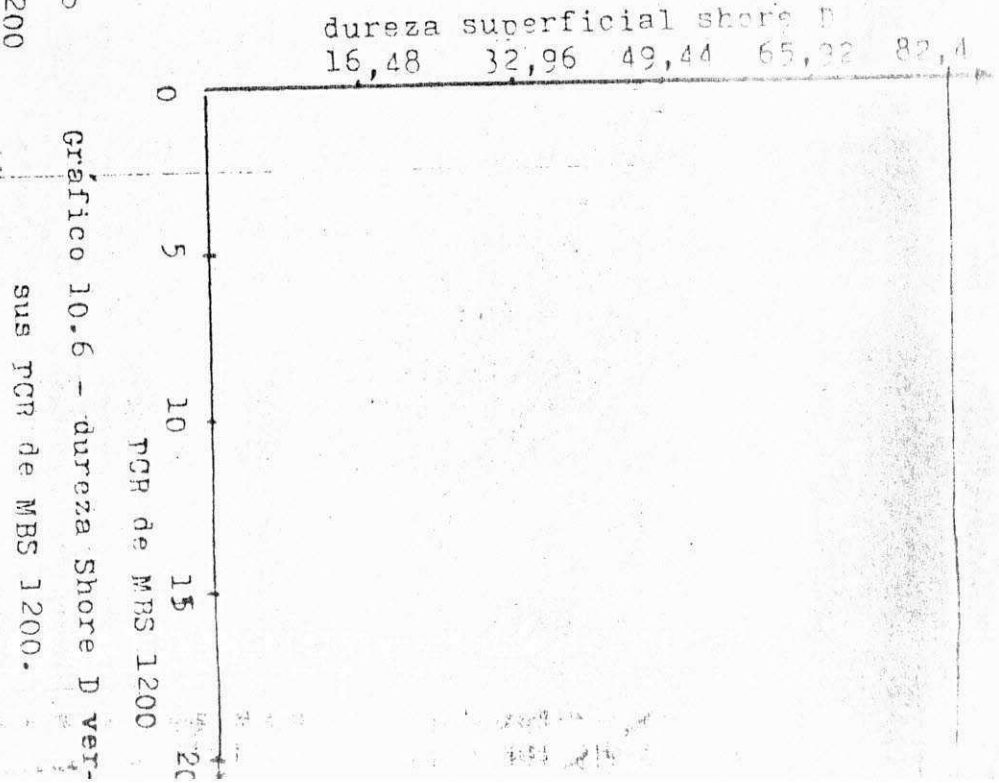
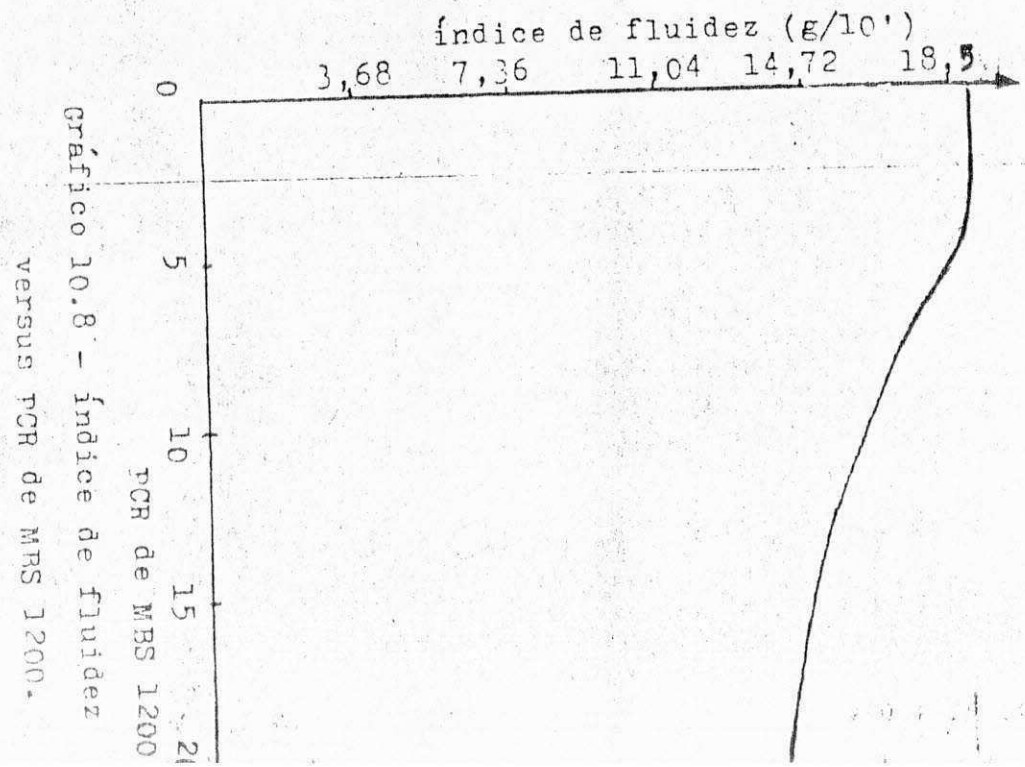
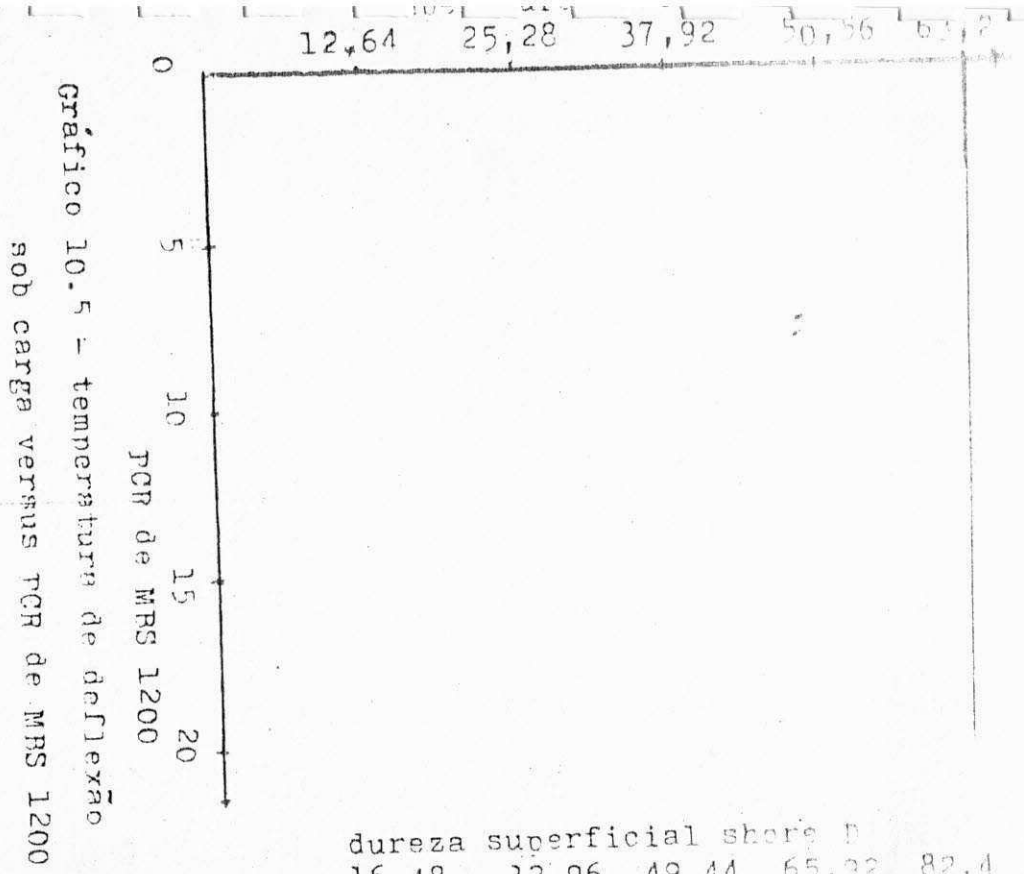
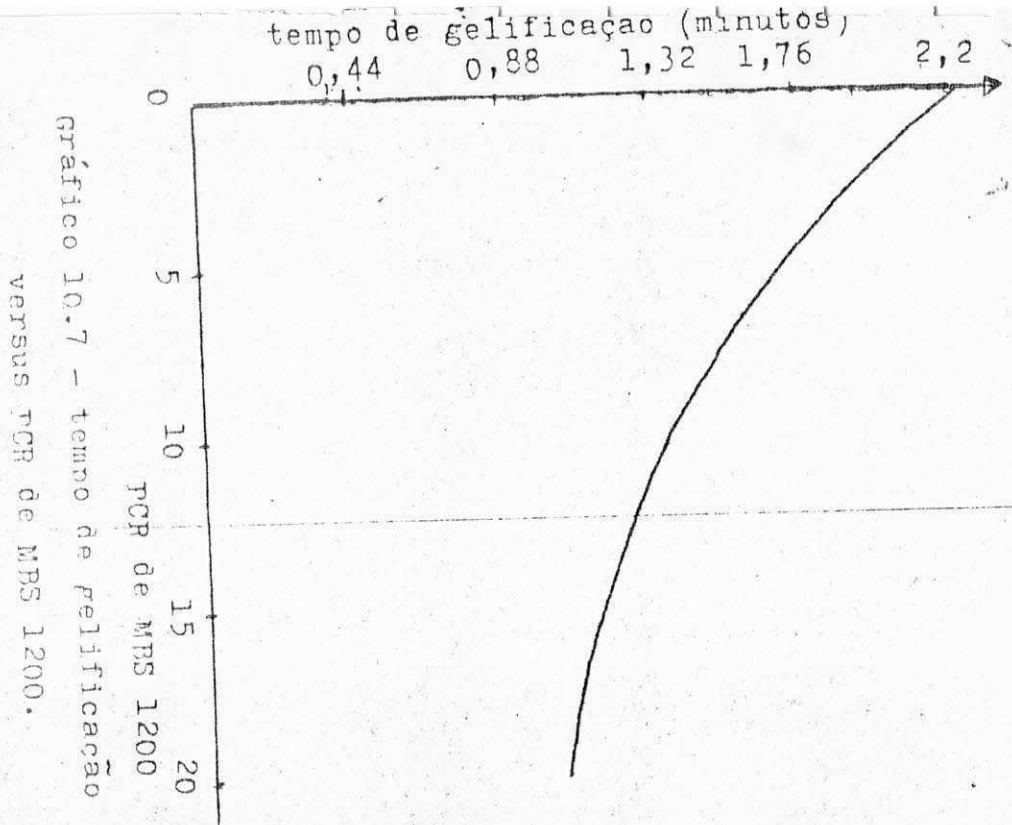


Gráfico 10.3 - módulo de elasticidade versus PCR de MBS 1200.

Gráfico 10.4 - percentagem de deformação até ruptura versus PCR de MBS 1200.



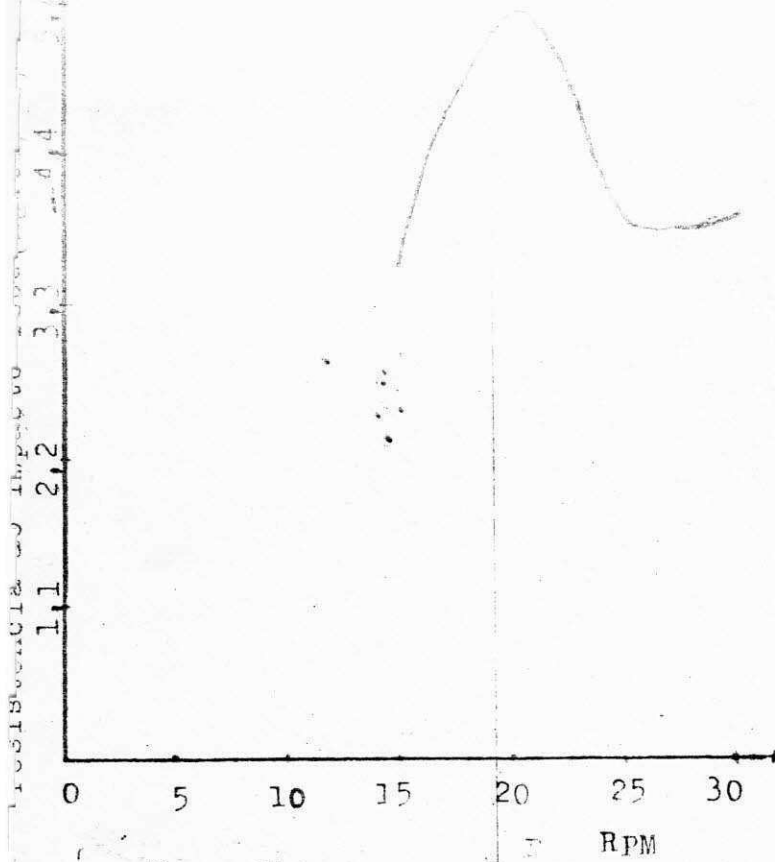


Gráfico 10.12 - resistência ao impacto versus rotação por minuto da rosca.

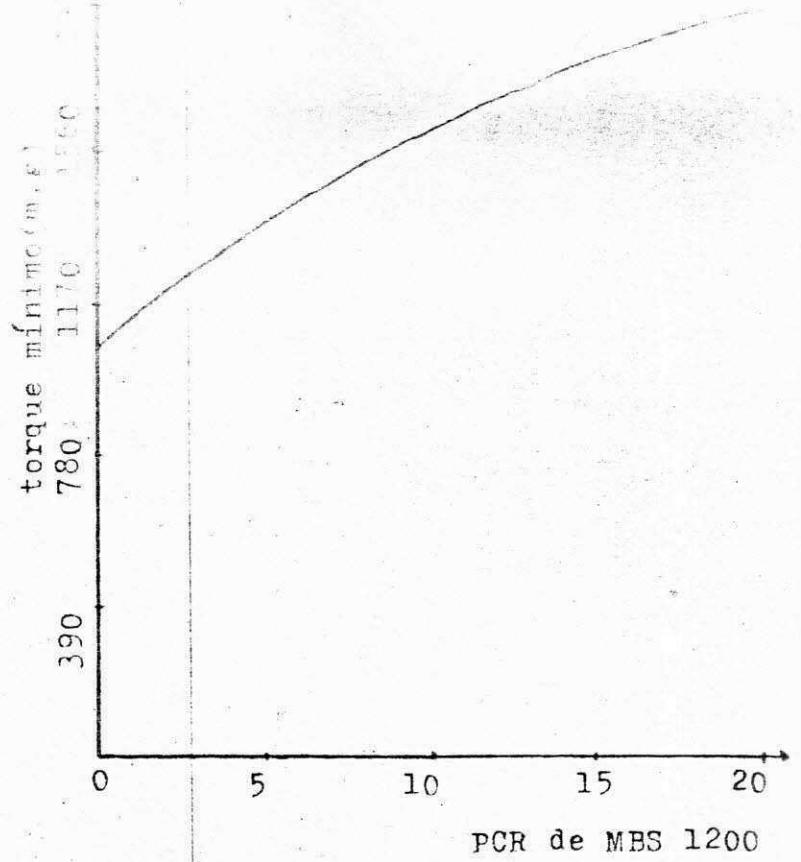


Gráfico 10.9 - torque mínimo versus PCR de MBS 1200.

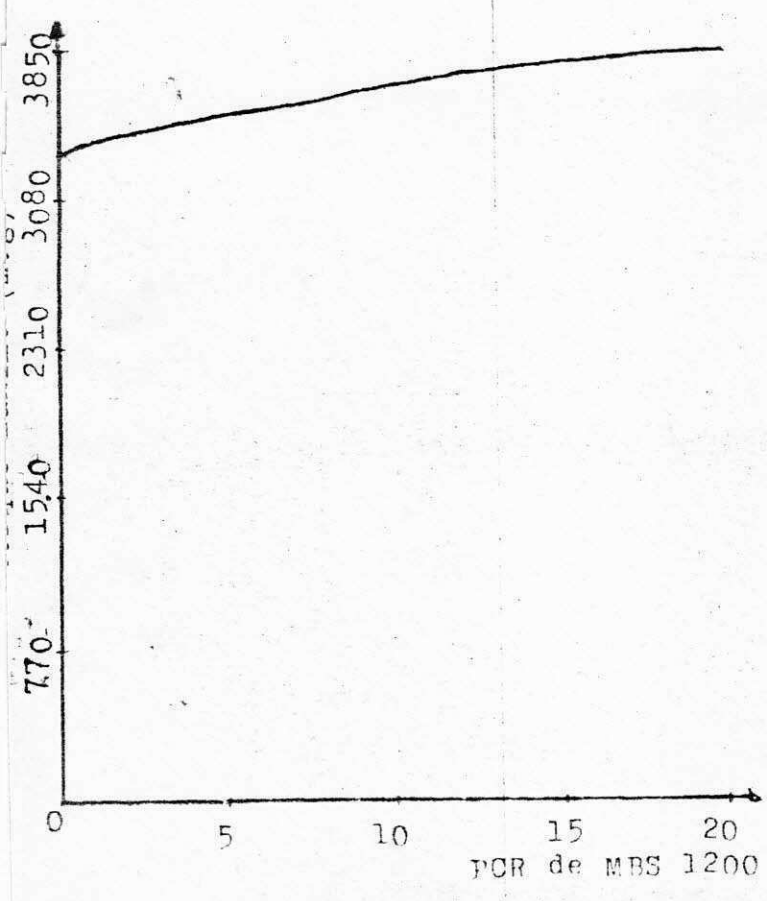


Gráfico 10.10 - torque máximo versus PCR de MBS 1200.

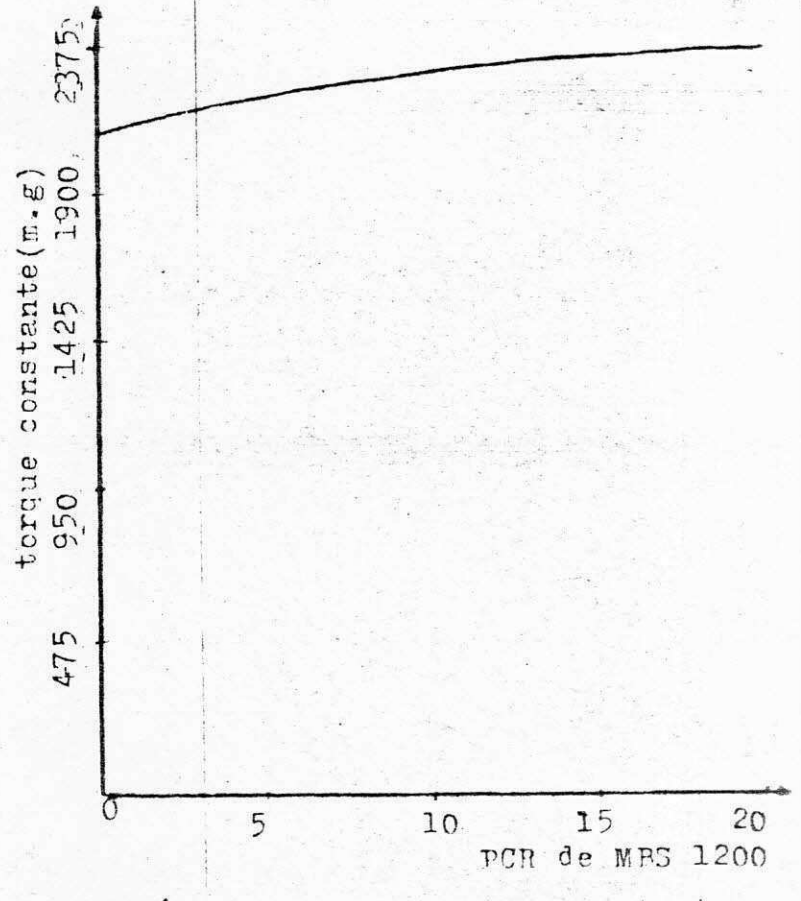


Gráfico 10.11 - torque constante versus PCR de MBS 1200.

11 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

11.1 - A adição de quantidades crescentes do modificador de impacto MBS 1200 ao PVC motivou:

- Nas propriedades mecânicas;

a) Um aumento na capacidade de absorver energias de impacto, avaliado em termos da resistência ao impacto Izod e ilustrado pelo gráfico 10.1 .

b) Uma redução gradativa na resistência mecânica, avaliada em termos da resistência máxima a tração e ilustrado pelo gráfico 10.2 .

c) Uma diminuição da rigidez do material, avaliada em termos de um decréscimo no módulo de elasticidade e ilustrado pelo gráfico 10.3 .

d) Um aumento na capacidade de absorção de energias de formacionais(tenacidade), avaliado em termos da área sob a curva tensão X deformação obtidas no ensaio de tração.

e) Um aumento na elongação até ruptura, avaliado em termos da percentagem de deformação até ruptura e ilustrado pelo gráfico 10.4 .

f) Uma regularidade na temperatura de serviço, avaliada em termos da temperatura de deflexão sob carga e ilustrada pelo gráfico 10.5.

g) Uma regularidade na dureza superficial, avaliada em termos da dureza superficial shore D, ilustrado pelo gráfico 10.6.

observação: Os aumentos na resistência ao impacto, tenacidade e percentagem até ruptura, indicaram uma possível ação do modificador de impacto na energia interfacial e, conseqüentemente, na compatibilização entre as fases da matriz de PVC e das partículas elastoméricas dispersas.

- No processo de fusão:

a) Uma aceleração no processo de fusão, avaliado em termos de diminuições no tempo de gelificação e ilustrado pelo gráfico 10.7

- Na processabilidade:

a) Um aumento na viscosidade do fundido, avaliado em termos de diminuições no índice de fluidez e ilustrado pelo gráfico 10.8 .

b) Uma maior dificuldade de processamento, avaliado em termos do comportamento de fusão, através de aumentos no torque mínimo, torque máximo e torque constante observados no ensaio de determinação do tempo de gelificação e ilustrado pelos gráficos 10.9, 10.10 e 10.11 .

c) Um aumento no consumo de energia elétrica, avaliado em termos de aumentos na amperagem dos equipamentos de mistura. observações:

- Essa dificuldade observada na processabilidade é provavelmente atribuída a ocorrência de pré reticulação da fase elastomérica durante a etapa de mistura.

- A dificuldade na processabilidade devido a alta viscosidade do fundido, comum à técnica de blendas poliméricas, pode ser reduzida com o uso de um sistema de lubrificação mais eficiente.

- A composição contendo 10 PCR de MBS 1200, apresentou o melhor conjunto de resultados referentes a resistência ao impacto, tenacidade, resistência a tração, módulo de elasticidade, deformação até ruptura, dureza, processabilidade e temperatura de serviço.

11.2 - Condições de mistura:

A única variável a ser considerada na etapa de mistura foi a rotação da rosca, com aumentos gradativos nessa rotação verificou-se:

a) Diminuições no tempo de residência da mistura no e-

equipamento

b) Menor ação de mistura em decorrência do menor tempo de residência do material na extrusora

c) Provavelmente maior tamanho de partículas

d) Provavelmente menor uniformidade de partículas dispersas na matriz rígida

e) Aumento e depois uma queda na resistência ao impacto ilustrado no gráfico 10.12.

f) Diminuições resistência ao impacto

g) Menor possibilidade de degradação termooxidativa

observação:

- A maximização das propriedades mecânicas é atribuída à uma determinada rotação do equipamento que provoque as condições ótimas de mistura, levando a uma faixa ótima de tamanho e uniformidade de dispersão de partículas levando assim o produto a possuir melhores propriedades mecânicas, brilho e acabamento superficial

- A velocidade de rotação que proporcionou melhor resultado com relação a resistência ao impacto foi a de 20RPM.

11.3 - Técnicas de mistura:

As técnicas utilizadas neste trabalho para a incorporação do componente elastomérico apresentaram comparativamente os seguintes resultados:

a) Mistura no misturador intensivo não fundente-

- melhor história térmica
- menor custo do composto
- maior taxa de produção
- melhor processabilidade
- menor consumo de energia

b) Mistura na extrusora de única rosca

- menor ação de mistura
- menor taxa de produção

- maior consumo de energia elétrica
 - menor dispersão e distribuição de partículas
 - maior temperatura
- c) Mistura na extrusora de rosca dupla
- melhor ação de mistura
 - maior taxa de produção
 - menor consumo de energia
 - melhor dispersão e distribuição de partículas
 - melhores propriedades do produto final

observações:

- Com base nos resultados obtidos nos ensaios realizados, a técnica de mistura física direta na extrusora dupla rosca, como era de se esperar, apresentou comparativamente à técnica de mistura realizada no misturador intensivo não fundente e na extrusora de rosca única, um melhor conjunto de resultados.
- Todos os resultados obtidos foram analisados desprezando possíveis defeitos de usinagem nos corpos de prova e erros pessoais quando da realização dos ensaios.
- Não foi possível analisar o aspecto da transparência da blenda por falta de aditivos que proporcionasse um produto com características transparente.

12 - SUGESTÕES

Analisando todos os resultados referentes ao estudo feito neste trabalho sobre a blenda polimérica PVC/MBS 1200, pode ser sugerido que em estudos posteriores sejam observados os seguintes pontos:

- 1 - Utilizar uma outra técnica de incorporação do componente elastomérica na matriz rígida, como por exemplo, blenda em solução, a fim de verificar previamente a miscibilidade em escala

de laboratório

2 - Otimizar o sistema de estabilização visto que, uma blenda polimérica via mistura física direta tem uma considerável história térmica e esse sistema estabilizante evitaria uma possível degradação quando da transformação da blenda.

3 - Otimizar o sistema de lubrificação a fim de melhorar a processabilidade .

4 - Adequar formulação para se ter um produto transparente e assim poder avaliar a transparência, brilho e acabamento superficial da blenda.

5 - Utilização de agentes compatibilizantes que podem aumentar significativamente as propriedades da blenda.

6 - Utilização de outras técnicas de mistura física direta tais como: misturador banbury e rolos cilíndricos.

7 - Avaliar o estado de mistura através de técnicas adequadas tais como: DTA, DSC e transparência ótica.

13 - CONCLUSÃO

Este trabalho proporcionou requisitos para concluir que:

- percentagens crescentes de aditivos elastoméricos quando incorporados ao PVC rígido, aumenta consideravelmente algumas propriedades mecânicas do produto porém, diminuem a resistência máxima a tração e dificulta o processamento.

- A taxa de agitação do equipamento de mistura tem uma grande influência no tamanho e uniformidade de dispersão de partículas.

- Existe realmente uma faixa ótima de distribuição de tamanho e uniformidade de partículas onde se tem uma maximização das propriedades mecânicas da blenda polimérica.

- A técnica de mistura realizada em uma extrusora de dupla rosca promove maior ação de mistura e leva a melhores resultados.

Com isso pôde-se constatar a viabilidade da utilização da técnica de blandas poliméricas na melhoria da resistência ao impacto no componente de fratura frágil (PVC), sem prejuízos nas outras propriedades, possibilitando a obtenção de propriedades específicas desejadas e conseqüentemente um aumento na faixa de utilização do produto, ou seja, uma diversificação de aplicações.

Considerando o estágio como um todo, observou-se a valia de aplicar os conhecimentos científicos, à prática industrial e também conhecer os problemas e soluções que são inerentes a uma grande indústria, assim como acompanhar todo um processo industrial.

14 - BIBLIOGRAFIA

- (1) Cláudio, J. L. Melchor - Blenda polimérica, polipropileno/polietileno de alta densidade, revista plástico moderno, Nº 168, pág. 20 a 28. (1986).
- (2) Companhia petroquímica de Camaçari - Manual do processo de MVC (1987)
- (3) Companhia Petroquímica de Camaçari - Manual do processo de PVC (1985).
- (4) Gachter, and Muller - Plastic Additives Handbook, Hanfer Publisherf, New York (1985).
- (5) Haje, Jr. Elias - Blendas Poliméricas : apostila do trabalho apresentado durante o III seminário técnico de polímeros em Salvador , dezembro de 1986.
- (6) Inbra S/A Indústrias químicas - Teoria e fabricação de compostos vinílicos, S. Paulo (1971).
- (7) Piucci, J. L. - Blenda polimérica, poliestireno/polibutadieno, relatório de estágio, UFSCar. (1986)
- (8) Van Vlak, H. Lawrence - Princípio da Ciência dos Materiais, Edgard Blucher, capítulos 1,7 - São paulo . (1970).
- (9) Outras fontes: Catálogos de fabricantes.

A T E S T A D O

Atestamos, para os devidos fins, que FRANCISCO DE ASSIS FÉLIX DA COSTA estagiou nesta Empresa, no Departamento de Pesquisa e Desenvolvimento; Setor de Liberação e Aplicação do Produto (SELAP), no período de 05.janeiro.87 a 30.setembro.87, perfazendo um total de 1.400 horas.

Camaçari, 24.setembro.87

M. Conceição Rossi
Maria Conceição Rossi
SETOR DE RECURSOS HUMANOS
CPC - Companhia Petroquímica Camaçari

S E D E : RUA HIDROGÊNIO, S/nº - COPEC (COMPLEXO BÁSICO) - CEP 42800 - CAMAÇARI - BAHIA
FONE (071) 832.1502 - TELEX (071) 11154 - CPCA BR
ESCRITÓRIO (SP) : AV. BRIGADEIRO FARIA LIMA, 1409, 9º andar - CEP 01451 - SÃO PAULO - SP
FONE (011) 814-8022 PABX - TELEX (011) 31810 - COPC BR
ESCRITÓRIO (RJ) : RUA SÃO JOSÉ, 70 - A/902 - CEP 20010 - RIO DE JANEIRO - RJ
FONES (021) 221-3145, 221-1490, 221-1588 - TELEX (021) 23812 - CPCA BR