

**NITRIFLEX DA AMAZÔNIA**  
**Plásticos e Resinas Termoplásticas – Princípios Básicos**

**ÍNDICE:**

**1. Histórico do plástico.**

- 1.1. O mundo do plástico;
- 1.2. Quem criou o plástico;
- 1.3. O trabalho de HYATT;
- 1.4. O plástico se transforma em qualquer tipo de produto;
- 1.5. O plástico tomou conta do mundo;
  - 1.5.1. Na construção;
  - 1.5.2. No trânsito;
  - 1.5.3. Nos esportes;
  - 1.5.4. Na medicina;
  - 1.5.5. Vidro inquebrável;
  - 1.5.6. Papel de plástico;
  - 1.5.7. Embalagens;
  - 1.5.8. Aparelho eletrodoméstico;
  - 1.5.9. Imagens e som;
  - 1.5.10. Vestuário.

**2. Principais Fontes de Matéria-Prima para Obtenção dos Materiais Plásticos.**

- 2.1. Petróleo;
  - 2.1.1. Origem;
  - 2.1.2. Propriedades;
  - 2.1.3. Composição química;
  - 2.1.4. Classificação do petróleo;
  - 2.1.5. Refinação do petróleo;
  - 2.1.6. As frações do petróleo;
  - 2.1.7. Indústria petroquímica;
  - 2.1.8. Produtos derivados do petróleo;
- 2.2. Gás natural;
  - 2.2.1. Tipos de poços;
  - 2.2.2. Composição química;
  - 2.2.3. Produtos derivados do gás natural;
- 2.3. Hulha;
  - 2.3.1. Extração do carvão fóssil;
  - 2.3.2. Destilação da hulha;
  - 2.3.3. Alcatrão da hulha.

### **3. A Ciência dos Polímeros.**

- 3.1. Monômeros;
- 3.2. Funcionalidade;
- 3.3. Polímeros;
- 3.4. Polimerização;
- 3.5. Classificação dos polímeros;
  - 3.5.1. Quanto a sua origem;
  - 3.5.2. Quanto a reação de preparação;
  - 3.5.3. Quanto a estrutura;
  - 3.5.4. Quanto a classificação industrial;
  - 3.5.5. Quanto a heterogeneidade de cadeia;
- 3.6. Ligações químicas;
  - 3.6.1. Ligações primárias;
  - 3.6.2. Ligações secundária;
- 3.7. Estéreo-isomeria;
  - 3.7.1. Atático, isotático, sindiotática;
- 3.8. Cristalinidade;
- 3.9. Peso molecular e distribuição do peso molecular.

### **4. Principais Técnicas de Polimerização.**

- 4.1. Sistema homogêneo e heterogêneo;
- 4.2. Polimerização em emulsão;
  - 4.2.1. Característica do processo;
  - 4.2.2. Característica do polímero;
- 4.3. Polimerização em suspensão;
  - 4.3.1. Característica do processo;
  - 4.3.2. Característica do polímero;
- 4.4. Polimerização em solução;
  - 4.4.1. Característica do processo;
  - 4.4.2. característica do polímero;
- 4.5. Polimerização em massa;
  - 4.5.1. Processo descontínuo;
  - 4.5.2. Processo contínuo;
  - 4.5.3. Característica do polímero;
- 4.6. Comparação das características dos polímeros obtidos em cada um dos processos;
  - 4.6.1. Teor de pureza;
- 4.7. Efeitos da temperatura, pressão, e catalisador.

### **5. Plastificantes.**

- 5.1. Conceitos;
- 5.2. Classificação dos plastificantes;

- 5.3. Mecanismo de plastificação;
  - 5.3.1. Teoria da lubrificação;
  - 5.3.2. Teoria da gelificação;
- 5.4. Fatores que interferem na escolha de um plastificante;
- 5.5. Regra de compatibilidade;
- 5.6. Estabilidade térmica;
- 5.7. Ausência de luz e cor;
- 5.8. Volatilidade;
- 5.9. Resistência à extração;
- 5.10. Resistência à saponificação;
- 5.11. Resistência à migração;
- 5.12. Combustão;
- 5.13. Característica dos plastificantes.

## 6. Estabilizantes.

- 6.1. Definição;
- 6.2. Degradação;
- 6.3. Degradação de alguns polímero;
- 6.4. Escolha de um estabilizante adequado;
- 6.5. Tipos de estabilizantes;
  - 6.5.1. Estabilizante térmico;
  - 6.5.2. Estabilizante anti-oxidante;
  - 6.5.3. Estabilizante de luz;
  - 6.5.4. Estabilizante RUV.

## 7. Lubrificantes.

- 7.1. Definição;
- 7.2. Tipos de lubrificantes.

## 8. Carga ou Reforço.

- 8.1. Definições;
- 8.2. Escolha da carga e ou reforço;
- 8.3. Propriedades conferidas pela cargas e ou reforços;
- 8.4. Fabricação das fibras;
  - 8.4.1. Fibras de vidro;
  - 8.4.2. Fibras kevlar;
  - 8.4.3. Fibras de carbono.

## 9. Corantes.

- 9.1. Conceitos;
- 9.2. Cor;
- 9.3. Poder de cubrência;

- 9.4. Poder tintorial;
- 9.5. Migração;
- 9.6. Metamerismo;
- 9.7. Sangria;
- 9.8. Anilinas;
- 9.9. Pigmentos orgânicos;
- 9.10. Pigmentos inorgânicos;
- 9.11. Técnicas de pigmentação;
  - 9.11.1. Pintura;
  - 9.11.2. Impressão;
  - 9.11.3. Tingimento por imersão;
  - 9.11.4. Tingimento a seco;
  - 9.11.5. Master batch
- 9.12. Métodos de empregos dos compostos.
  - 9.12.1. Pré-mistura;
  - 9.12.2. Dosagem volumétrica.

## 10. Nomenclaturas.

## 11. Materiais Plásticos.

- 11. Polietileno (PE);
- 12. Polipropileno (PP);
- 13. Poliestireno (PS);
- 14. Acrilonitrila-Butadieno-Estireno (ABS);
- 15. Policloreto de vinila (PVC);
- 16. Polimetil-Metacrilato (PMMA);
- 17. Policarbonato (PC);
- 18. Poliamida (PA);
- 19. Polioximetileno (POM);
- 20. Polioxifenileno (PPO);
- 21. Polietileno-Tereftalato (PET);
- 22. Polibutadieno-tereftalato (PBT);

## 23. Tabela Problema X Solução.

## 1. Introdução: Histórico do plástico.

É a denominação de uma numerosa e prolífica família de materiais sintéticos formados por grandes moléculas. São materiais moldados pelo calor por calor ou solventes e neste estado facilmente moldáveis. Aliás, o vocábulo "plástico" indica a relativa facilidade de levar-se tais materiais ao estado plástico. Podem receber aditivos, como estabilizadores, que lhe conferem resistência, a ácidos, calor e raios solares e também receber pigmentos, que lhes dão as cores e tonalidades desejadas.

A expressão "resinas sintética" aparece geralmente associada a plásticos. Faz supor que a resina sintética, elaborada pelos químicos nos laboratórios é a reprodução de uma resina natural.

Assim há plásticos que têm como matéria-prima uma resina sintética proveniente, por sua vez, de outras substâncias que combinadas, lhe deram origem. E também há plásticos que não procedem de resinas sintéticas, mas sim de substâncias naturais, como é o caso, por exemplo, da celulose (substância proveniente de vegetais) e da caseína (proteína encontrada no leite).

### 1.1. O mundo do plástico.

Não é sem razão que se convencionou chamar ao nosso tempo de era do plástico. Surgido há quase um século e meio, o plástico evoluiu da posição de sucedâneo à de matéria-prima essencial para um sem número de especificações e a cada nova necessidade da vida moderna logo emerge das provetas um material sintético mais racional, mais abundante, mais uniforme, mais econômico. A ciência e a técnica trouxeram à luz, segredos da natureza escondida no mundo das reações macrocelulares e esta epopéia de descobrimento ainda está longe de chegar ao seu epílogo.

Raros foram os materiais que não sentiram a competição do plástico ou mesmo não perderam sua liderança.

A borracha sintética substituiu o caucho; as fibras de "nylon" e outras competem com o algodão, a seda, a lã, e o couro; a baquelite, agalalite, o polopás, o poliestireno, o polipropileno e outros tantos ocupam a posição até então indisputada da pedra, da madeira e do ferro; a melanina concorre com a louça e a cerâmica; o PVC, o Poliéster e o policarbonato substituem o vidro. Versátil e numeroso, o plástico aparece em todos os campos das atividades dos nossos dias e não há quem possa prognosticar as fronteiras das suas perspectivas.

Já hoje não existe atividades em que o plástico não tenha seu lugar, as vezes modesto, mas em geral prioritário. Ele é remédio e adorno, estrutura e revestimento, brinquedo e ferramenta. O plástico, que começou copiando a natureza, término por arrancar-lhe os seus segredos e superá-la, ampliando assim o domínio do homem sobre o mundo que habita e ainda abrindo-lhe caminhos para a própria conquista do espaço.

## 1.2. Quem criou o plástico.

Podemos dizer que vários foram os **criadores** do plástico. Diversos químicos e pesquisadores foram os responsáveis pelo surgimento desse prodigioso material sintético, sendo que na maioria dos casos, a história do plástico registra fatos interessantes, pois as comunicações não eram fáceis como as de hoje, não reinavam uma mentalidade científica imune aos preconceitos e principalmente, não existiam laboratórios de pesquisa, nem muito menos uma visão bastante lúcida dos fenômenos químicos e físicos.

O que existia era alguma pesquisa nas universidades (Alemanha, França, Inglaterra) , mas muitas descobertas se perderam ou não foram entendidas, ou então demoraram a vir a público, permanecendo como simples curiosidades. Dadas as condições é que se registram tantos "achados" casuais. O pesquisados, procurando um resultado um resultado, dava com outro, às vezes de maior valor e desistia. Somente aqueles de cérebros privilegiados ou de temperamentos muitos teimosos é que puderam levar a cabo seus inventos.

Foi, por exemplo, o que aconteceu com um impressor de Albany, Nova York, de nome John Wesley Hyatt, que em 1863 ganhou a medalha "PERKIN" conferida pela "British Society of Chemical Industry", pela sua descoberta.

Um fabricante de bolas de bilhar, cuja produção estava ameaçada pelo esgotamento do marfim, sua principal matéria-prima, ofereceu 10 mil dólares à quem inventasse um material que substituísse com vantagens o marfim. Hyatt, ao saber dessa vultuosa soma aceitou o desafio e iniciou as mais diversas pesquisas.

## 1.3. O trabalho de HYATT.

Depois de várias tentativas frustrada, Hyatt descobriu através de uma garrafa de colóide derramado, este tinha a propriedade de aglutinar de modo semelhante à cola. Ele viu que tudo não passava de uma solução de nitrato de celulose que misturada à cânfora e submetida a determinada pressão e temperatura, formava um plástico: **O celulóide**.

Dizem os pesquisadores, comentando tal descoberta, não compreender como HYATT sobreviveu às experiências a que submeteu a nitrocelulose.

Diversos cientistas, mais conscientes da explosividade da mistura, não se atreveram a fazê-lo. Dai HYATT, que não era um químico, vir a se tornar-se o pai do celulose, um sintético mestiçado, digamos assim e também o pioneiro de sua industrialização em larga escala. HYATT não ganhou o prêmio, mas ganhou muito mais com a produção do celulose.

## 1.4. O plástico se transforma em qualquer tipo de produto.

Por ser moldável, versátil, leve e extremamente barato quando comparado com a madeira, o alumínio, o cobre e o aço, ele pode transformar-se em todo tipo de produto, assumindo as mais diversas formas desde os mais comuns do dia a dia aos projetos mais sofisticados, como os plásticos termo-resistentes altamente impermeáveis a corrosão para resistir a temperatura nas naves espaciais. Pode ser afiado, moldado ou laminado; flexível ou rígido; transparente ou opaco; incolor ou colorido; pintado ou cromado.

### **1.5. O plástico tomou conta do mundo.**

Hoje já temos a certeza da aplicação desse maravilhoso material quase que em todos os lugares, senão vejamos:

#### **1.5.1. Na construção.**

A indústria da construção recebeu um notável reforço do polímero através de tubos de encanamentos, válvulas, sifões, revestimentos de paredes, pisos, chapas para coberturas, gabinetes para pia, iluminação, box para banheiro, etc.

#### **1.5.2. No trânsito.**

Já existem somente nos E.U.A. mais de 5.000 semáforo equipados com lentes de policarbonato. Desse mesmo material são capacetes dos astronautas, tendo em vista a alta resistência desse material. Os foguetes espaciais, os aviões, os navios, os transportes coletivos e os automóveis em geral não prescindem do plástico que na sua incrível versatilidade, se presta a todos rigorosas exigência. Automóveis com carroceria de plástico, comumente de poliéster, não são mais novidades.

#### **1.5.3. Nos esportes.**

No setor dos esportes e da recreação em geral, a presença do plástico é indiscutível e cada vez mais crescente, já desalojarem com vantagem a madeira, a borracha e os metais. Barcos, tacos, bolas, tênis, raquetes, esqui, barracas de camping, varas de pesca, redes viveiro de peixes, etc.

Não se admirem os torcedores se amanhã o Morumbi e o Pacaembu tiverem gramado plástico, pois vários países já estão fazendo experiência com gramas artificiais de fibras de nylon com 13mm de espessura, resistindo sem se deformar à chuvas, à neve e às chuteiras. No Rio Grande do Sul, já se pratica esqui sem neve, em pista de polietileno.

#### **1.5.4. Na medicina.**

Os especialistas depositam grandes esperanças no polietileno de alta densidade que parece ser o material mais indicado para substituir as articulações do quadril, dedos, joelhos, e cotovelos do corpo humano. Graças ao trabalho de uma equipe de médicos e engenheiros britânicos, milhares de pessoas já caminham

com articulações de plásticos. Válvulas do coração já são montadas em plásticos com grandes resultados. Em breve o plástico será o elemento capaz de substituir o próprio coração humano, sem os perigos da rejeição, que anulam momentaneamente os êxitos no transplantes desse c. Deixamos de citar, por demasiadamente óbvio, os dentes e as dentaduras, os óculos e os aparelhos de surdez, já mundialmente conhecidos.

#### **1.5.5. Vidro inquebrável.**

Existe sim, só que é de plástico. Um policarbonato que é realmente inquebrável e transparente, 250 vezes mais forte que o vidro temperado e 30 vezes mais que o acrílico.

#### **1.5.6. Papel de plástico.**

Nem o papel, que parecia tão fatalmente dependente da celulose da madeira, escapa ao avanço esmagador do plástico, pois já se fazem livros e jornais experimentais com "papel de plástico", a base de polietileno, conhecendo-se amplas pesquisas a respeito nos Estados Unidos, Canadá, Japão, Inglaterra e Itália. Em breve poderemos ler nosso jornal debaixo do chuveiro.

#### **1.5.7 Embalagens.**

No campo da embalagem (garrafas, caixas, envoltórios), o plástico impôs o seu domínio, deslocando a madeira, o vidro, a folha de Flandres, o alumínio, o papel e papelão. Foram criados plásticos atóxicos que não contaminam de forma alguma os produtos neles embalados. A manteiga, a margarina, o leite, o perfume e outros líquidos pastosos e sólidos, já são comumente acondicionados em envoltórios e frascos plásticos, sem o menor risco, a baixo custo e oferecendo ótima apresentação e fácil transporte.

#### **1.5.8. Aparelho eletrodoméstico.**

Indústria no mundo inteiro substituem todos os dias metais que compõem seus produtos para materiais plásticos. Hoje já temos em nosso lar diversos aparelhos elétricos, senão todos, com estruturas e componentes de plásticos, tais como: geladeira, liquidificador, batedeira, rádio, ventilador, secador de cabelo, gravador, enceradeira, aspirador, barbeador, etc.

#### **1.5.9. Imagem e som.**

A impressão de livros, jornais e revistas com clichês de metal, só chegou ao altíssimo desempenho de hoje graças aos filmes, que permitiram imprimir-se pelos processos de "ofsete" e rotogravura. As músicas desde o aparecimento do disco que são gravadas em material sintético, hoje já temos facilidade em gravar a qualquer instante, pois temos as fitas "cassetes". Na televisão faz-se gravação em "tapes", podendo-se arquivar momentos históricos, como foram, os primeiros instantes do homem na lua.

### 1.5.10. Vestuário.

No âmbito do vestuário, tanto feminino como masculino, os sintéticos tiveram um progresso vertiginoso. Hoje, o homem e a mulher podem vestir-se inteiramente de materiais sintéticos, incluindo as roupas íntimas. O plástico nas últimas décadas, tem-se colocado muito a serviço da mulher, em primeiro lugar, servindo-se a sua beleza, com os cílios superficiais, perucas de fibra sintéticas e tanto o arsenal de tratamento dos cabelos: dos rolos ao secador, passando por redes, escovas, toucas elétricas para massagem de óleo.

A civilização de hoje busca o conforto... e quem melhor para oferecê-lo do que esta criação mágica que começou com uma bola de bilhar ?

## 2. Introdução: Principais fontes de matéria-prima para obtenção dos materiais plásticos.

Basicamente a maioria das matéria-primas responsáveis pelo desenvolvimento de materiais plástico, são obtidos do petróleo, e em menor escala de gás natural e da hulha, que são as 3 principais fontes sintética de obtenção das matéria-primas.

Como fontes naturais, destacamos a celulose, dela obtemos os polímeros celulósicos como o acetato de celulose, nitrato de celulose, propionato de celulose e outros. Ainda como fontes de naturais de matéria-prima para obtenção de materiais plásticos temos a caseína, que é extraída do leite; a borracha natural obtida do látex da seringueira.

Os polímeros obtidos pelas matéria-primas estão sendo substituídos, pelos polímeros obtidos por fontes sintéticas.

### 2.1. Petróleo.

Quando se perfura um poço petrolífero, o petróleo jorra espontaneamente para o exterior devido a forte pressão exercida pelo gás existente no petróleo. Depois de algum tempo, a pressão torna-se insuficiente para levar o petróleo até a superfície terrestre e a sua extração passa a ser feita por meio de bombas ou por injeção de gases naturais.

Mesmo utilizando os processos de recuperação de poços petrolíferos, consegue-se retirar apenas 32% do petróleo existente na jazida, através de técnicas especiais pode-se chegar no máximo de aproveitamento de 50%.

As maiores jazidas petrolíferas conhecidas estão nos países Árabes, EUA, CEI e Venezuela. (20 linhas)

#### 2.1.1. Origem.

O petróleo provém da decomposição de milhares de microorganismos, moluscos, plantas marinhas, árvores, animais ou qualquer matéria orgânica existentes na terra ou oceano, que recebeu a denominação de **PLÂNCTON**.

O peso dessas camadas comprimiram o sedimento até que, finalmente este transformou-se em rocha. As plantas e os animais devido à compactação, após milhões de anos transformaram-se em óleo e gás, através de processos químicos complexos.

Uma jazida, formada num período de 10 a 40 milhões de anos, pode estar desativada no máximo em 75 anos. Nos níveis atuais de consumo, o homem terá gasto em apenas 2 ou 3 séculos o que a natureza levou 400 milhões de anos para formar. (25 linhas)

### **2.1.2. Propriedades.**

Apesar de possuir uma mistura de hidrocarbonetos gasosos, líquidos e sólidos, o petróleo se encontrado no estado líquido oleoso já que é constituído em maior número por hidrocarbonetos líquidos. O petróleo é isolúvel na água, possui densidade em torno 0,83 a 0,97 g/cm<sup>3</sup>, dependendo do tipo. Sua coloração varia de amarelo pardo à pardo escuro.

### **2.1.3. Composição química.**

O petróleo é constituído de carbono (83 à 87%) e de nitrogênio (12 à 14%) que forma uma mistura complexa de milhares de hidrocarbonetos.

As impurezas minerais que geralmente não ultrapassam a 5%, devem ser eliminadas pois causam problemas como corrosão. As impurezas são:

- Compostos sulfonados: corrosão, odores desagradáveis e efeito poluidor (liberam CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>);
- Compostos nitrogenados: oxidação escurecimento do petróleo;
- Compostos oxigenados: corrosão e acidez;
- Compostos metálicos: sais de sódio, magnésio, cálcio;
- Compostos mecânicos: inibem o catalisador;
- Impurezas mecânicas: areia e argila.

### **2.1.4. Classificação Petróleo.**

- Parafínico: baixa densidade, obtenção de lubrificante, e matéria-prima para a indústria petroquímica;
- Naftênico: maior quantidade de gasolina e asfalto;
- Aromáticos: obtenção de benzeno, tolueno, xileno, e em menor escala de gasolina.

### 2.1.5. Refinação do petróleo.

O método de separação do petróleo consiste numa destilação fracionada, ou seja, separar as frações de petróleo através da diferença do ponto de ebulição entre as mesmas, em conjuntos com o "**CRACKING**" ou craqueamento do petróleo, que significa a quebra das cadeias de hidrocarbonetos mais complexo, originando um maior rendimento em hidrocarbonetos mais simples.

Para que ocorra o craqueamento (térmico) do petróleo, este é submetido a altas temperaturas (aproximadamente 500°C), em uma fornalha onde são produzidos os vapores do petróleo, que irão para uma coluna de destilação fracionada, na qual os hidrocarbonetos de menor ponto de ebulição, atingem as partes mais altas da coluna e só hidrocarbonetos, de maior ponto de ebulição, na forma líquida descem a coluna.

### 2.1.6. As frações do petróleo.

- Gases: ebulição até 35°C, formado basicamente de 1 a 4 carbonos, combustível doméstico, matéria-prima e indústria petroquímica;
- Nafta ou gasolina: ebulição de 35°C a 250°C, formado basicamente de 5 a 12 carbonos, usado na indústria petroquímica e combustível automotivo;
- Querosene: ebulição de 180°C a 270°C, formado basicamente de 12 a 15 carbonos, usado como combustível de avião;
- Gasóleo: ebulição de 250°C a 300°C, formado basicamente de 14 a 24 carbonos, fabricação de gasolina, lubrificante e matéria-prima;
- Cru reduzido: contendo mais 20 carbonos, usado para pavimentação, isolante térmico e impermeabilizante. (32 linhas)

### 2.1.7. Indústria petroquímica.

Após o refino do petróleo muitos hidrocarbonetos continuam misturados, portanto sem interesse comercial, e esses produtos petroquímicos eram desprezados.

De uma maneira geral a indústria petroquímica é dividida em 3 geração:

- As indústrias de primeira geração: obtém à partir das frações do petróleo o produto básico. (etileno);
- As indústrias de segunda geração: esses são transformados em produtos intermediários. (estireno);
- As indústrias de terceira geração: o estireno é então polimerizado, obtendo-se o poliestireno (PS).

### **2.1.8. Produtos derivados do petróleo.(32 linhas)**

### **2.2. Gás natural.**

Gás natural é todo gás proveniente de rocha fósseis, no qual predominam os alcanos ( $C_n H_{2n+2}$ ).

#### **2.2.1. Tipos de poços.**

O gás natural pode ser produzido em 3 tipos de poços:

- Poços de gás seco: nos quais o gás é acompanhado de quantidade relativamente pequena de hidrocarbonetos líquidos;
- Poços de condensados: nos quais o gás vem acompanhado de grande quantidade de hidrocarbonetos líquidos;
- Poços de petróleo: nos quais o gás fica sobre o petróleo, sendo liberado deste, quando em condições atmosférica.

#### **2.2.2. Composição química.**

O gás natural, assim como o petróleo, varia de composição de acordo com a região, possuindo como componente principal o gás metano, seguido do etano.

Outros alcanos como propano, butano e pentano, também são encontrados no gás natural em pequenas porcentagens, como no caso do pentano, chegando a concentrações de aproximadamente 0,5%.

Suas principais impurezas são, o gás sulfídricos ( $H_2S$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), e o gás nitrogênio ( $N_2$ ).

### **2.2.3. Produtos derivados do gás natural.(31 linhas)**

### **2.3. Hulha.**

A hulha é um carvão mineral, cuja porcentagem de carbono gira em torno de 85%. Tem sua origem da decomposição da madeira, que no decorrer dos séculos, na ausência do ar, sob influência da pressão e do calor, se transforma gradualmente em turfa, lignito, hulha e antracito.

A celulose desaparece sob forma de gás carbônico, metano e água, convertendo-se em hulha pelo aumento do teor de carbono. Este enriquecimento em teor de carbono, que é simultaneamente um empobrecimento em teor de oxigênio e hidrogênio, recebe o nome de carbonização.

### **2.3.1. Extração do fóssil.**

Quando a jazida aflora à superfície, o seu aproveitamento pode ser em minas a céu aberto. Mais freqüentemente, cavam-se galerias ou poços para atingir os filões carboníferos que as pesquisas geológicas indicam como mais produtivos.

Depois extraídos da mina, o carvão é triturado e submetido ao processo de destilação.

### **2.3.2. Destilação da hulha.**

Se a hulha for aquecida numa fornalha, entre 1000°C a 1300°C em presença de corrente de ar, obtém-se 3 frações de grande importância industrial.

- Fração gasosa: gás de iluminação, tem esse nome, porque era, outrora, utilizando na iluminação de vias públicas. Hoje é utilizado para fins domésticos com o nome gás de rua;

- Fração líquida: fase superior, a qual é clara, menos densa que a água, possui grande quantidade de hidróxido de amônia(NH<sub>4</sub>OH), por este motivo recebe o nome de águas amoniacais. Fase inferior, o qual é escura, viscosa, mais densa que a água, conhecida como Alcatrão da hulha;

- Fração sólida: é composta do resíduo carbônico de destilação da hulha, é conhecida como coque. Este produto é de grande importância na indústria metalúrgica.

### **2.3.3. Alcatrão da hulha.**

Já foram identificados mais de 200 compostos no alcatrão da hulha, predominando os aromáticos os quais são separados por destilação fracionada.

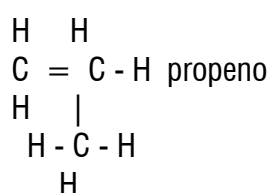
Na destilação fracionada, obtém-se 60% de piche, 20% de óleo verde ou antraceno, e apenas 20% de outras frações voláteis.

O principal derivado do alcatrão da hulha é o benzeno, dada a sua importância comercial. A hulha fornece ainda o tolueno, xileno, naftaleno, aromáticos pesados.

### 3. Introdução: A ciência dos polímeros.

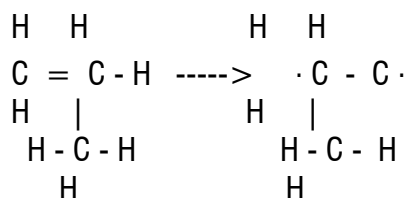
#### 3.1. Monômeros.

Grupos simples de átomos, ligados por covalência, capazes de, quando submetidos a certas condições de pressão e temperatura e sob a ação de catalisadores (incitadores), formarem através de reações químicas (polimerização), as macromoléculas que constituem os polímeros.



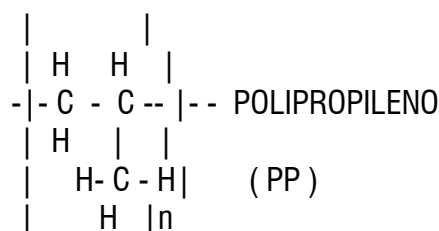
#### 3.2. Funcionalidade.

Para que um monômero dê origem a moléculas poliméricas, deve possuir dois ou mais pontos reativos para que possam haver as ligações.



#### 3.3. Polímeros.

O termo "polímero" vem do grego ("muitas partes") qualquer molécula com algumas "partes", isto é, meros, pode ser chamada de "polímeros".

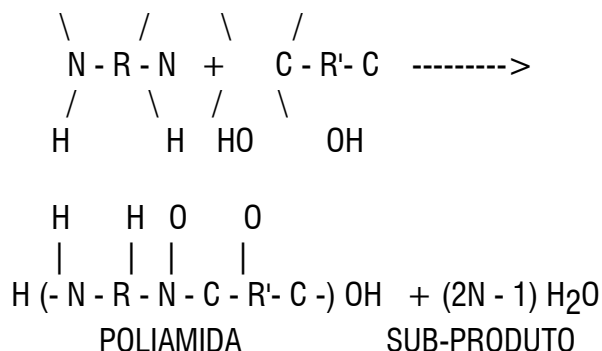


#### 3.4. Polimerização.

A reação química de formação da cadeia molecular é denominada polimerização. Exemplificando, no entanto, a reação de polimerização do PVC que pode ser descrita, simplesmente, como:





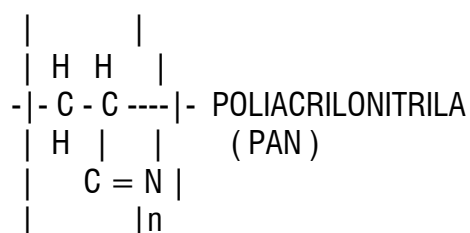


### 3.5.3. Quanto a estrutura.

- Polímeros lineares: são aqueles no qual a seqüência de monômeros é constituída em todo o seu comprimento; (8 linhas)
- Polímeros ramificados: são aqueles que tem ramificações que emanam da cadeia principal do polímero; (8 linhas)
- Polímeros reticulados: são aqueles formados a partir de monômeros polifuncionais. Neste caso, as moléculas lineares de polímeros estão ligados entre si covalentemente, em pontos que não são os seus extremos. (8 linhas)

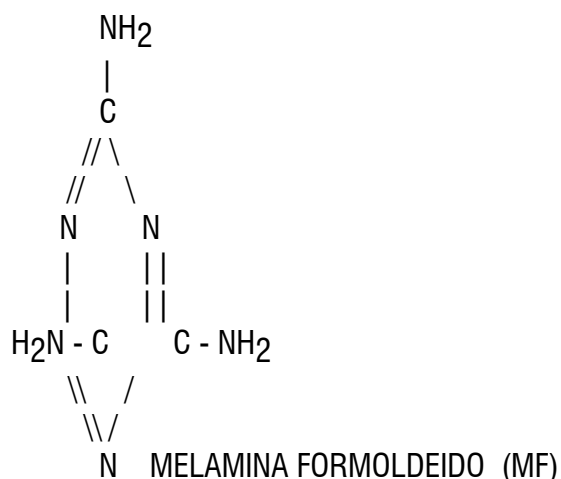
### 3.5.4. Quanto a classificação industrial.

- Polímeros termoplásticos: possuem a propriedade química de se tornarem-se mole e pastoso durante a ação contínua do calor, endurecendo somente com o resfriamento. Dessa forma podemos reaproveitar o material quantas vezes se tornar necessário, pois sabemos que não há nenhuma reação química que possa prejudicar suas qualidades a não ser evidentemente uma pequena diminuição nos valores de suas propriedades, o que pode ser sanado misturando-se porcentualmente o material reaproveitado com material virgem do mesmo tipo. Com uma mistura de 75% de material virgem, mais 25% de material reaproveitado. (PC, PE, PP, PUR, PAN; etc);

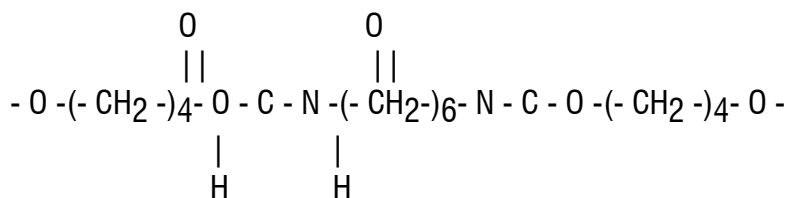


- Polímeros termofixos: são materiais cujas propriedades de suas resinas adquirem a forma do molde somente sob ação do calor juntamente com uma determinada pressão, no qual endurecem tomando então a forma definitiva. Inicialmente o material deve ter um pré-aquecimento antes de entrar no molde para diminuir o tempo de moldagem e eliminar a umidade existente. Logo após ter recebido a primeira

aplicação de calor durante um curto ciclo, o material torna-se pastoso e endurece, a peça assim moldada, toma a forma definitiva e mesmo que seja novamente aquecida, não mais amolece, não mais amolece, e portanto impossível de recuperá-lo outras vezes. (UF, MF, PUR, PF, etc); (10 linhas)



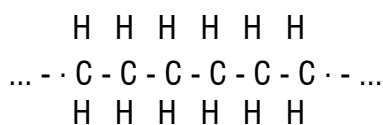
- Polímeros elastoméricos: são materiais que a temperatura ambiente pode ser deformado pelo menos duas vezes o seu comprimento original. Retirando o esforço deve volta à condição original rapidamente. (SBR, EPDM, PUR, etc). (10 linhas)



POLIURETANO (PUR)

### 3.5.5. Quanto a heterogeneidade da cadeia.

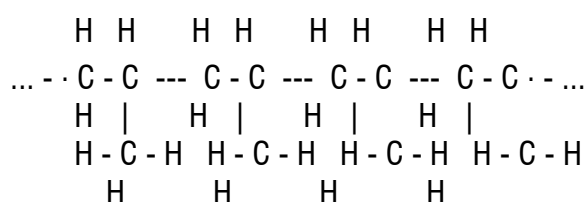
- Homopolímeros: são formados a partir de um ou mais monômeros quimicamente diferentes, que reagem completamente uns com os outros, dando origem a um tipo de repetição que se disporá uniformemente ao longo da cadeia polimérica, formando uma estrutura do tipo:



POLIETILENO (PE)

- A A A A A A A A A A A A -

- Copolímeros: são formados a partir de duas unidades monoméricas repetidoras diferentes, as quais reagem entre si para formar a cadeia polimérica, no qual é dividido em: (8 linhas)



POLIPROPILENO (PP)

Alternados: - A B A B A B A B A B A B -

Em blocos: - A A A A A A B B B B B B -

Ao acaso: - A B B B A A B B A A B B -

Enxerto: - A A A A A A A A A A A -

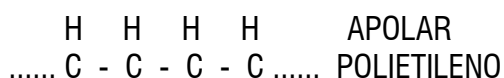
B      B B B  
B      B B  
          B

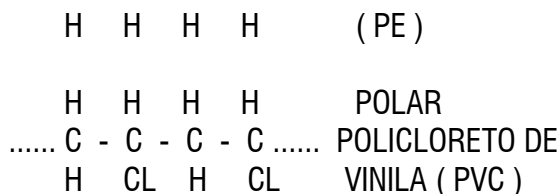
### 3.6. Ligações químicas.

Para que as moléculas dos plásticos se mantenham juntas é necessário ligações químicas, as quais se dividem em ligações primárias e ligações secundárias.

#### 3.6.1. Ligações primárias.

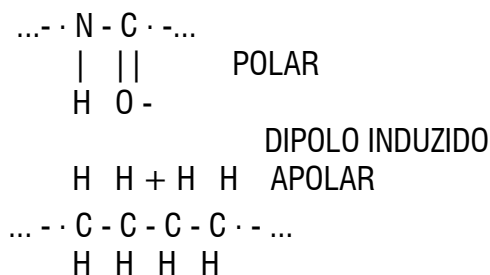
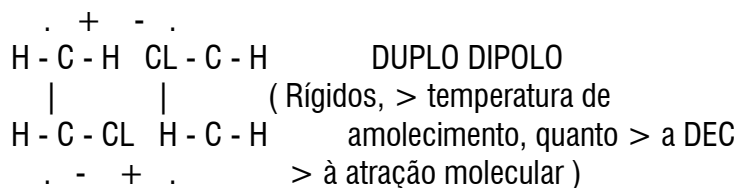
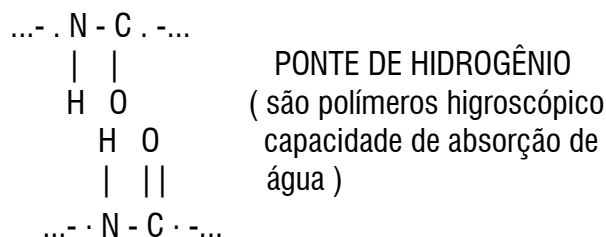
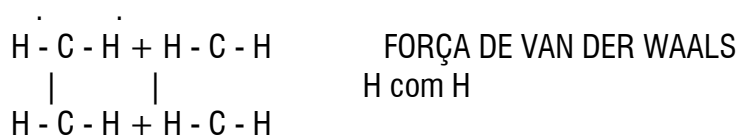
As ligações primárias também são conhecidas como ligações intramolecular, ou seja ligação entre carbonos, e também dividido em covalente polar e apolar.





### 3.6.2. Ligações secundárias.

As forças de atração que têm lugar entre as moléculas são conhecidas como ligações secundárias ou intermolecular, que estão divididos em força de van der waals, ponte de hidrogênio, duplo dipolo e dipolo induzido.



### 3.7. Estéreo-isomeria.

São ligações covalentes que unem os átomos que estão no mesmo plano, formam ângulos distintos conforme os tipos de átomos ligados e, estão divididas em atático, isotático e sindiotático.

- Atático: uma das estrutura irregulares, onde os grupos metil se dispõem aleatoriamente na cadeia; (8 linhas)
- Isotático: uma estrutura isotática na qual todos os grupos metil se encosta de um mesmo lado da cadeia principal; (8 linhas)
- Sindiotático: uma estrutura na qual os grupos metil se encontram alternados; (8 linhas)

### **3.8. Cristalinidade.**

Os polímeros de acordo com suas ramificações ou suas orientações moleculares podem se classificar em cristalino ou amorfo.

- Polímeros cristalinos: são caracterizados pela sua estrutura ser muito bem definida, sua orientação esta basicamente em um único sentido. (10 linhas)
- Polímeros amorfos: são caracterizado por sua estrutura lembra muito um prato de espaguete, sua orientação está em todos os sentidos. (10 linhas)

### **3.9. Peso molecular e distribuição do peso molecular.**

## **4 Introdução: Principais técnicas de polimerização.**

As mais empregadas técnicas de polimerização dos plásticos são emulsão, suspensão, solução e massa contínua e descontínua.

### **4.1. Sistema homogêneo e heterogêneo.**

- Sistema homogêneo: quando o polímero obtido é solúvel no seu monômero de origem;
- Sistema heterogêneo: quando o polímero obtido é insolúvel no seu monômero de origem.

### **4.2. Polimerização em emulsão.**

Na polimerização em emulsão, o monômero no estado líquido é dispersado em um líquido, usualmente água; não ocorrendo sua dissolução, formando assim uma solução. Tais emulsões são instáveis, e para aumentar sua estabilidade, adiciona-se agentes emulsionantes. Estes agentes disperse mais finamente as gotículas do monômero na fase aquosa, obtendo-se partículas de polímeros muito pequenas, com diâmetro da ordem de 1 a 5 microns.

#### **4.2.1. Característica do processo.**

O produto resultante da polimerização em emulsão é um líquido gelatinoso freqüentemente chamado de "látex sintético". Todavia, na forma líquida encontra largo emprego na composição de tintas à base de água, de revestimento e de adesivos.

Um dos problemas críticos que aparece na polimerização de um monômero, é o controle de calor desenvolvido durante a reação de polimerização a água presente no reator diluem este calor formado facilitando o seu controle.

Os produtos utilizados são: monômero; água; agentes emulsionantes e iniciadores.

#### **4.2.2. Característica do polímero.**

Com este processo de polimerização chegamos as seguintes características dos polímeros

- Elevado grau de contaminação;
- Partículas pequenas;
- Elevado Pm e estreita distribuição;
- Eficiente controle de calor;
- Emulsão usada diretamente;
- Requer lavagem, secagem, e filtração.

Polímeros obtidos PVAC, PVC, PMMA, PS, etc.

#### **4.3. Polimerização em suspensão.**

Na técnica de polimerização em suspensão, não adiciona-se agentes emulsionantes, portanto, as gotículas de monômero não estão tão finamente dispersas como no caso de polimerização em emulsão. Isto possibilita a obtenção de polímeros com partículas bem maiores, com diâmetro de ordem de 10 a 1000 microns.

##### **4.3.1. Característica do processo.**

Este processo requer agitação adequada, uso de agente de suspensão para grudar as partículas umas com as outras, por usar este agente de suspensão a superfície do polímero fica lisa dificultando sua absorção de aditivos, com o uso da água fica mais fácil o controle da temperatura do processo.

Os produtos utilizados são: monômero; iniciadores; água e agente de suspensão.

##### **4.3.2. Característica do polímero.**

- Baixo grau de contaminação;
- Partículas grandes;
- Baixo Pm;
- Eficiente controle de calor;
- Requer lavagem e secagem;
- Requer agitação contínua.

Polímeros obtidos PVC, PS, PMMA, etc.

#### **4.4. Polimerização em solução.**

Nesta técnica de polimerização, não se utiliza água como diluente, e sim um solvente, geralmente orgânico, ciclohexanona, isopentano, etc.

solução obtida é usada como laca ou verniz.

##### **4.4.1. Característica do processo.**

Esta técnica aplica-se tanto à polimerização por adição como por condensação, o controle da temperatura, bem como a transferência do calor são em geral, alcançados com facilidade, porém, o peso molecular médio do polímero obtido é menor. Neste processo requer um processo de remoção do solvente.

##### **4.4.2. Característica do polímero.**

- Eficiente controle de calor;
- Solução usada diretamente;
- Para polímeros sólidos, difícil remoção do solvente;
- Alto grau de contaminação.

Polímeros obtidos PS, PC, PMMA, PET, PC, PE, etc.

#### **4.5. Polimerização em massa.**

Este método distingui-se facilmente demais porque a carga reagente é formada apenas pelo monômero, ou por uma mistura de monômeros, sem nenhuma espécie de diluentes, como requer as técnicas de polimerização em solução, solução e suspensão. São empregados, em pequenas quantidades, iniciadores e modificadores. Esta técnica é dividida em duas fases, contínua e descontínua.

##### **4.5.1. Processo descontínuo.**

#### 4.5.2. Processo contínuo.

#### 4.5.3. Característica do polímero.

Contínuo:

- Bom controle de calor;
- Distribuição de Pm estreita;
- Menor variação de propriedades;
- Requer agitação contínua, transferência;
- Usados industrialmente.

Descontínuo:

- Mínima contaminação;
- Equipamentos simples;
- Fortemente exotérmica;
- Larga distribuição de Pm;
- Grande variação de propriedades;
- Usado em laboratório.

Polímeros obtidos PS, PMMA, UF, MF, PA, etc.

#### 4.6. Comparação das características dos polímeros obtidos em cada processo.

**Massa contínua:**

- Vantagens: mínima contaminação; equipamentos simples para moldagem por casting.
- Desvantagens: fortemente exotérmica larga distribuição de Pm e altas conversões.

**Massa descontínua:**

- vantagens: menor conversão por ciclo; melhora o controle do calor desenvolvido na reação, distribuição estreita do Pm.
- Desvantagens: requer agitação.

**Solução:**

- Vantagens: fácil controle do calor de polimerização; a solução pode ser usada diretamente.

- Desvantagens: não é útil para obtenção de polímeros secos, devido a dificuldade em se remover completamente o solvente.

#### **Suspensão:**

- Vantagens: fácil controle do calor de polimerização; o polímero granular resultante pode ser usado diretamente.

- Desvantagens: requer agitação contínua, possível contaminação por agentes de suspensão, requer lavagem e secagem.

#### **Emulsão:**

- Vantagens: produz polímeros com elevado peso molecular e estreita distribuição do P<sub>m</sub>, com eficiente controle de calor; a emulsão pode ser usada diretamente.

- Desvantagens: é inevitável a contaminação do polímero por agentes emulsionantes requer lavagem e secagem.

#### **4.6.1. Teor de pureza.**

- Emulsão: nesta polimerização são utilizados sabões metálicos, que conduzem eletricidade, são pontos de oxidação e não são retirados totalmente.

- Suspensão: nesta polimerização é utilizado um colóide protetor que envolve as partículas e é solúvel em água.

- Solução: por causa do solvente existente pois este não é retirado totalmente pelos processos conhecidos.

- Massa: Porque no reator são colocados apenas monômeros e iniciadores.

#### **4.7. Efeitos da temperatura, pressão e do catalisador**

- Temperatura: Na polimerização a velocidade de reação, normalmente aumenta com a elevação da temperatura, também modificando a estrutura do produto e no grau de ramificações.

- Pressão: Com a elevação da pressão aumenta a velocidade de polimerização, uma diminuição da temperatura e favorecendo a produção de polímeros com baixo P<sub>m</sub>.

- Catalisador: Quanto maior a quantidade de catalisador utilizado na reação menor o tamanho das cadeias moleculares, e menor o peso molecular do polímero, e quanto menor quantidade de catalisador maior as cadeias e maior o peso molecular.

## 5. Introdução: Plastificantes.

### 5.1. Conceitos.

Solventes não-voláteis que agem neutralizando as ligações secundárias, conferindo flexibilidade ao produto final e facilitando o fluxo do material no processamento.

Exemplo: PVC sem plastificante, material rígido, duro, difícil de processar, possui alto ponto de amolecimento e pode degradar no processamento.

PVC com plastificante, material flexível, mole, fácil de ser processado, menor ponto de amolecimento e menor tendência à degradação.

### 5.2. Classificação dos plastificantes.

Plastificantes primários: solventes com grupos reativos como ésteres, carbonilas, cianetos. São altamente compatíveis com os polímeros e não exudam por longos períodos de constante flexão em altas concentração pode ocorrer a exudação

Um plastificante primário pode ser um bom plastificante para um certo polímero, mas não necessariamente para um outro polímero devido a seu parâmetro de solubilidade.

Plastificante secundário: apresenta uma limitada compatibilidade com os polímeros pois atua como um solvente parcial ou um não-solvente. Usado em substituição de parte do plastificante primário, se incorporado em grandes quantidades pode exudar.

### 5.3. Mecanismo de plastificação.

Os mecanismo de plastificação pode ser classificado em dois tipos que são teoria de lubrificação e teoria de gelificação.

#### 5.3.1. - Teoria de lubrificação.

As resistências à deformação é originaria do atrito intermolecular, o plastificante age como um lubrificante, facilitando o movimento interno das macromoléculas.

#### 5.3.2. - Teoria de gelificação.

A resistência à deformação é originária de uma estrutura gel formada entre uniões frágeis.

O plastificante atua nesta uniões frágeis, rompendo-as e bloqueando o centro de atração intermolecular (ligações secundárias) reduzindo esta atração.

#### **5.4 Fatores que interferem na escolha de um plastificante.**

- Compatibilidade;
- Estabilidade térmica;
- Resistência à migração;
- Resistência à saponificação;
- Resistência à extração;
- Resistência à umidade;
- Solvatação;
- Solidez a luz;
- Ausência de cor;
- Volatilidade;
- Combustão.

#### **5.5. Regra de compatibilidade.**

Um plastificante deve ser incorporado ao polímero na quantidade desejada e não exudar.

**Exudação:** formação de uma película oleosa na superfície da peça, pode ocorrer logo após o processamento ou durante a armazenagem.

#### **5.6. Estabilidade térmica.**

Os plastificantes devem resistir às condições de processo sem interferir na estabilidade térmica do polímero.

Os plastificantes à base de fosfato prejudicam a estabilidade térmica dos polímeros pois formam grupos ácidos durante o processo.

#### **5.7. Ausência de cor e de luz.**

Os plastificantes devem ser de preferência incolores, a radiação de luz intensa pode descolorir uma peça dependendo do plastificante.

#### **5.8. Volatilidade.**

Está relacionada com o peso molecular do plastificante, quanto menor o peso maior a volatilidade.

- Os plastificantes não devem volatilizar facilmente;
- Devem possuir Pm alto;
- A volatilidade reduz a concentração de plastificante diminuindo as propriedades da peça.

### **5.9. Resistência à extração.**

Contato com produtos químicos (álcoois, ácidos, graxos) saponificam o plastificante extraíndo-o por dissolução, conseqüentemente endurecendo o material e fragilizando o produto.

### **5.10. Resistência à saponificação.**

Os plastificantes (ésteres) em contato com produtos químicos voltam a ser ácidos e álcoois que são incompatíveis com os polímeros migrando ou sendo extraído.

Quanto maior a temperatura mais rapidamente ocorre a saponificação.

### **5.11. Resistência à migração.**

Contato com substâncias orgânicas ocasionam a passagem do plastificante para estas substâncias, migração do plastificante.

Ocorre quando o plastificante não apresenta boa compatibilidade com o polímero, polaridade diferente e parâmetro de solubilidade também diferente.

Quanto maior a temperatura mais facilmente ocorre a migração.

### **5.12. Combustão.**

Os plastificantes a base de fósforo (fosfatos) e cloro (halogenados) melhoram muito a resistência a combustão dos polímeros.

### **5.13. Característica dos plastificantes.**

Monoésteres:

- Líquidos oleosos;
- Incolores;
- Ótimas propriedades lubrificantes;
- Insolúveis em glicóis, água, e amidas;
- Compatíveis com éteres celulósicos e borracha;

- Limitada compatibilidade com as resinas vinílicas.
- Incompatíveis com as resinas acrílicas e celulósicas.

Diésteres:

- Plastificantes mais usados para PVC;
- Solúveis em solventes orgânicos;
- Plastificantes primários para ésteres celulósicos, nitratos de celulose, borracha e PVC.

## **6. Introdução: Estabilizantes.**

### **6.1. Definição.**

São aditivos incorporados aos polímeros com a finalidade de inibir ou retardar a degradação deste, no processamento, ou aplicação final do produto.

### **6.2. Degradação.**

É a ruptura total ou parcial das cadeias poliméricas, ocasionada pela ação de agentes físicas ou químicas. Os agentes podem ser o calor, a luz do espectrovisível, oxigênio e o ozônio.

### **6.3. Degradação de alguns polímeros.**

A degradação está ligada com a estrutura dos polímeros, a energia necessária para romper as ligações primárias e o meio de exposições do produto.

- Polímeros fluorados: são polímeros mais resistentes as intempéries e RUV.  $C-F = 120 \text{ kcal/mol}$ ;
- Polímeros olefínicos: as impurezas metálicas do catalisador facilitam a penetração do oxigênio e do RUV que reduzem a estabilidade. Polipropileno e polietileno de baixa densidade tem baixa estabilidade devido a presença de carbono terciário. O polietileno de alta densidade é mais estável pois é linear.
- Polímeros estirênicos: tornam-se amarelados, formação de microfissurações quando exposto à luz solar.
- Polímeros clorados: surgem insaturações na cadeia poliméricas devido a liberação na cadeia de HCL quando exposta a altas temperaturas.
- Poliacetais: oxidam-se rapidamente, baixa resistência ao envelhecimento.

- Policarbonato e poliésteres: mais resistentes que as poliamidas devido a substituição dos grupos metilênicos por núcleos aromáticos, os carbonos terciários e quaternário são mais propensos a degradação, e os núcleos aromáticos mais resistentes. Para aumentar a vida útil dos polímeros são usados diferentes estabilizantes dependendo do agente causador da degradação. Para

#### **6.4. Escolha de um estabilizante adequado.**

- Atual permanentemente na estrutura dos polímeros;
- Ser compatível com o polímero;
- Não migrar;
- Não manchar;
- Não diluir ou extrair outros aditivos;
- Ser eficaz na sua aplicação;
- Não encarecer o produto;
- Não influenciar nas propriedades gerais do material.

#### **6.5. Tipos de estabilizantes.**

Existem basicamente quatro tipos de estabilizantes os térmicos, os anti-oxidantes, os de luz, os absorvedores de RUV.

##### **6.5.1. - Estabilizantes térmicos.**

Incorporado ao polímeros para conferir resistência no processamento ou na aplicação final. Estes estabilizantes são quase todos destinados ao PVC e derivados, devido a grande instabilidade da cadeia proporcionado pelos átomos de cloro que se desprendem facilmente por ação do calor.

São também aplicados ao ABS, PC, PA, e PET e são divididos em 3 grupos.

- Sais de chumbo orgânico e inorgânico: sulfato tribásico de chumbo e estearato de chumbo;
- Derivados orgânicos de metais como cálcio, bário, zinco, e cádmio: estearato de cálcio, estearato de bário-zinco;
- Derivados orgânicos de estanho tetra valente: alquil mercaptídeos.

##### **6.5.2. - Estabilizantes Anti-oxidantes.**

Estes estabilizantes inibem ou retardam a degradação oxidativa dos materiais as temperaturas ambientais ou elevadas, no processamento, na armazenagem ou na aplicação.

Os polímeros obtidos por adição são mais sensíveis à degradação por oxidação, do que os polímeros obtidos por condensação. A degradação oxidativa pode ser acionada por um cisalhamento (atrimento), exposição a RUV e etc.

#### **6.5.3. - Estabilizantes de luz.**

São aditivos que inibem a ação oxidativa através da luz que promove a degradação do polímero. A estabilidade ideal de um polímero ocorre quando os estabilizantes de luz, anti-oxidante e absorvedores de RUV são incorporados conjuntamente.

#### **6.5.4. - Estabilizantes de RUV.**

Quando os polímeros estão expostos à RUV em meio de oxigênio, ocorrem processos químicos e físicos que alteram a estrutura do polímero, descoloração, microfissuras, escurecimento, perda de propriedades. Os efeitos sobre os polímeros variam, é claro, de acordo com as estruturas químicas de cada um. Para se combater estes efeitos causados pela RUV, os absorvedores podem ser usados, ou então pintar a superfície da peça.

## 7. Introdução: Lubrificantes.

### 7.1. Definição.

São aditivos que quando incorporados aos polímeros diminuem sensivelmente a fricção interna e externa influenciando as propriedades do produto final. Existem diferentes tipos de lubrificantes com funções diversas, sendo conveniente distinguí-los. Os três tipos mais importantes.

### 7.2. Tipos de lubrificantes.

- Primeiro grupo: Materiais que reduzem a fricção dos produtos moldados quando sujeitos a um cisalhamento ou atrito leve com outros materiais que podem ter ou não a mesma composição. Os exemplos mais conhecidos são a utilização de grafite ou de bissulfeto de molibdênio em quantidades de 1 a 2% nas poliamidas, e outros materiais termoplásticos para a fabricação de engrenagens.

- Segundo grupo: Materiais que durante a moldagem migram para a superfície entre o polímeros fundidos e as partes metálicas do equipamento. A película muito fina ou o filme formado facilita o processo evitando a adesão do material ao equipamento. Estes materiais conhecidos como **LUBRIFICANTES EXTERNOS** oferecem baixa compatibilidade com o polímero e possuem grupos polares para aumentar sua afinidade com os metais. A escolha dos lubrificantes dependem não só do produto, mas também das temperaturas de transformação.

Durante o processamento pode ocorrer certos problemas quando utilizamos proporções acima de 1%, ocorrendo a migração de outros aditivos e podendo conter traços de corantes que podem contaminar as partes dos equipamentos, e estragando os lotes seguintes de materiais a serem moldados. Isto ocorre com mais facilidade, quando as condições de cisalhamento são elevadas, e/ou com elevadas pressões como ocorre na calandragem a alta velocidade ou no cabeçote de uma extrusora. A utilização desses lubrificantes pode afetar a transparência do filme ou sua capacidade de impressão. Os plastificantes devem ser líquidos a temperatura de moldagem e deve ter o parâmetro de solubilidade próximo do polímero pelo menos 3 unidades.

- Terceiro grupo: São materiais de baixo peso molecular que facilitam o fluxo do polímero na mistura fundida, a diferença do plastificante e que afetam muito pouco as propriedades do polímero no estado sólido. São chamados de **LUBRIFICANTES INTERNOS**.

Como no caso dos externos, a escolha do tipo e quantidade de lubrificantes interno pode ser feita da mesma maneira. Os lubrificantes internos são essencialmente agentes de fluxo de baixo peso molecular. Os lubrificantes internos podem conferir Característica favoráveis ao produto finais além das funções iniciais.

## 8. Carga e reforço.

### 8.1. Definições.

- Carga: aditivos incorporados aos polímeros cuja principal finalidade é diminuir o custo dos produtos podendo alterar ou não as propriedades do material tanto no processamento como no produto final.
- Reforço: aditivos incorporados aos polímeros cuja finalidade é melhorar as propriedades mecânicas, físicas, químicas, e elétrica no produto final.

### 8.2. Escolha de carga e ou reforço.

Os reforços e as cargas inorgânicas oferecem vantagens em relação aos orgânicos melhor resistência térmica, elétrica, menor absorção de umidade, melhor estabilidade dimensional e maior resistência química.

Alguns requisitos devem ser seguidos para a escolha das cargas e dos reforços são:

- Baixo custo;
- Estabilidade térmica;
- Não deve ser ácido, nem básico;
- Fácil de manusear;
- Não deve dificultar o fluxo normal do polímero.

### 8.3. Propriedades conferidas pelas cargas e reforços.

#### Cargas:

- Dióxido de alumínio: resistência química, térmica, e estabilidade dimensional;
- Pó de alumínio: condutibilidade elétrica e térmica;
- Amianto: resistência química, térmica, elétrica, ao impacto, estabilidade dimensional, rigidez e dureza;
- Carbonato de cálcio: resistência térmica, estabilidade dimensional, rigidez, dureza, lubrificação;
- Algodão (fibras): isolamento elétrica, resistência ao impacto, a tração, estabilidade dimensional, rigidez e dureza;
- Grafite: condutibilidade elétrica, térmica, resistência química, a tração, rigidez, dureza e lubrificação;
- Mica: resistência química, térmica, elétrica, estabilidade dimensional, rigidez e dureza;

- Sílica: isolamento elétrica
- Bissulfeto de molibdênio: rigidez, dureza e lubrificação;
- Negro de fumo: condutibilidade elétrica, térmica, resistência térmica e dimensional;
- Talco mineral: resistência química, térmica, isolamento elétrica, estabilidade dimensional, rigidez, dureza, lubrificação.

#### **Reforços:**

- Fibra de vidro: resistência química, térmica, ao impacto, a tração, a flexão, isolamento elétrica, estabilidade dimensional, rigidez e dureza;
- Fibra de carbono: condutibilidade térmica, isolamento elétrica, resistência ao impacto, a tração e estabilidade dimensional;
- Fibra kevlar: resistência térmica, ao impacto, a tração, isolamento elétrica, estabilidade dimensional.

### **8.4. Fabricação das fibras.**

#### **8.4.1. Fibra de vidro.**

Existem dois tipos de fibra de vidro as curtas e as longas.

Curtas: geralmente na formação de lã de vidro para aplicação como isolante térmico, acústico, etc.

Longas: com diâmetro de 10 microns sobre varias formas (fios picotados, e contínuos) mantas usadas em resinas plásticas.

Os óxidos inorgânicos (silício, alumínio, bário) são misturados e aquecidos a temperatura de aproximadamente 1400°C .

A massa vítrea fundida escorre por canais apropriados até as feiras ou buchas de platinas. As feiras possuem orifícios por onde a massa fundida escorre originando os filamentos. A velocidade é mantida por dispositivos (puxadores) para manter a uniformidade das dimensões e propriedades finais das fibras, processo conhecido como **FORMING** .

A resistência do vidro a tração é de 40 kgf/cm<sup>2</sup>, na forma de fibra passa a ser 35.000 kgf/cm<sup>2</sup>. A massa é acelerada do repouso a velocidade de aproximadamente 200 km/h, o diâmetro da massa fundida é

reduzido violentamente a 50 vezes menor, de 2mm passa para 10 microns, temperatura abaixo de 1400°C para 100°C, passando de líquido pastoso para sólidos.

As fibras de vidro possuem as seguintes propriedades:

- Alta resistência a tração;
- Perfeita estabilidade;
- Boas propriedades térmicas (são incombustíveis e dissipam o calor);
- excelente resistência a umidade;
- excelente resistência a corrosão;
- excelente estabilidade dimensional;
- Boas características elétricas.

#### **8.4.2. Fibra kevlar.**

É derivada das aramididas. É um polímero obtido através de uma molécula simétrica, com orientação "para" ou seja, ligações em cadeias entre núcleos aromáticos em paralelos, o contrário da orientação "meta" onde as ligações formam ângulos de 120, este fator dá ao polímero cadeias super rígidas. É um polímero altamente resistente a chama (não se funde) e pode ser usado sob temperatura de - 196°C a 240°C, suportando por tempo limitado em contato contínuo, de até 550°C.

O kevlar é muito usado em composições com epóxi, sendo aplicada na indústria aeroespacial para a produção de carcaças de motores para foguetes e na confecção de coletes aprova de balas. Pode também ser usado em conjunto com resinas de poliésteres, desde que haja proteção aos RUV já que esta fibra também é degradada pela ação destes, como a maioria dos polímeros.

As fibras kevlar possuem as seguintes propriedades:

- Densidade aproximadamente 43% menor que a fibra de vidro;
- 2,5 vezes mais resistente que a fibra de vidro;
- 3 vezes mais rígido que a fibra d vidro.

#### **8.4.3. Fibra de carbono.**

Pode ser obtido através de duas matérias-primas básicas, a poliacrilonitrila (PAM) e o rayon. O processo a ser descrito é através da PAN. O início do processo consiste na oxidação ou reticulação da fibra acrílica. Para provocar a reticulação a fibra é aquecida até 240°C temperatura ligeiramente abaixo do seu ponto de fusão. A finalidade da reticulação é bloquear as cadeias do polímeros de PAN, orientando-as paralelamente ao eixo da fibra por tensionamento mecânico.

Após a oxidação, é dado um tratamento térmico ao material (carbonização) para dar a fibra uma estrutura bem definida. A carbonização ocorre a temperatura de aproximadamente 100°C em atmosfera inerte. A fibra recebe a denominação de fibra do tipo A (alta resistência).

A etapa final de industrialização da fibra de carbono é a de grafitação. O material é aquecido a 2500°C a 3000°C em atmosfera inerte. A grafitação dá a fibra uma conformidade final, completando a orientação dos mosaicos hexagonais da grafita tipo B. Tanto as fibras de alta resistência como as grafitizadas são encontradas na forma de bobinas, filamentos e tecidos (mantas).

Para diminuir o custo, são usadas as misturas de fibra de vidro com fibra de carbono, e fibra de vidro com fibra kevlar.

## 9. Introdução: Corantes.

### 9.1. Corantes.

Esta classe de aditivos é responsável pela variedade de cores existentes no mercado, pois o material plástico na sua cor natural não apresenta um aspecto atraente, sendo assim necessária a pigmentação.

Existem várias técnicas de pigmentação, onde são levadas em consideração alguns fatores para se obter uma peça bem pigmentada, tais como, compatibilidade do material com o pigmento, temperatura de processo.

### 9.2. Cor.

É a sensação visual formada pelo comprimento de onda luminosas do espectro visível, sendo, esta faixa muito estreita de 4000Å a 7000Å, onde seus comprimentos de onda são seus menores que os infravermelhos e maiores que os ultravioletas.

RAIOS	COMPRIMENTO DA ONDA ( Å )
- CÓSMICO	0,00001
- GAMA	0,0001
- X	0,001
- ULTRA-VIOLETA DISTANTE	10
- ULTRA-VIOLETA	1000
- INFRAVERMELHO PRÓXIMO	7000
- INFRAVERMELHO MÉDIO	30.000
- INFRAVERMELHO DISTANTE	300.000
- MICROONDAS DE RÁDIO A TV	3.000.000

- VISÍVEIS 4000

A sensação de cor é formada quando a luz atinge um corpo qualquer que absorve determinados comprimentos de ondas e reflete outros, sendo os refletidos causadores do efeito de cor:

Ex.: cor preta é a absorção sem a reflexão de todas os comprimentos de ondas do espectro visível.

Decomposto o espectro-visível tem-se algo parecido com o arco-íris, sendo 3 cores conhecidas como: cores primárias azul, vermelha e amarela; e as cores secundárias verde, laranja e violeta.

ULTRA VIOLETA	4000
VIOLETA	4300
AZUL	4850
VERDE	5000
AMARELO	5850
LARANJA	6100
VERMELHO	7000
INFRAVERMELHO	> 7000

Combina-se 2 cores primárias obtêm-se 01 cor secundária: amarelo com vermelho obtêm-se laranja, uma cor é constituído de um tom principal e um sub-tom, sendo assim o amarelo pode ter um sub-tom esverdeado ou azulado, o vermelho um sub-tom azulado ou amarelado, o que dependerá da concentração de cada cor presente na formulação.

### 9.3. Poder de cubrência.

Caracteriza o pigmento em permitir ou não a passagem de raios luminosos. Capacidade de cobrir ou fechar uma superfície

### 9.4. Poder tintorial.

É a intensidade de cor, é a capacidade que um pigmento possui de pigmentar uma peça em concentrações iguais todas suas extensões. Os pigmentos orgânicos apresentam maior poder tintorial que os inorgânicos.

### 9.5. Migração.

É o afloramento de partículas de pigmentos a temperatura ambiente para a superfície do produto.

### 9.6. Metamerismo.

Fenômeno pelo qual recebe-se visualmente a variação colorimétrica e tonalidades sob, luzes diferentes, isto só é conseguido quando se combina 2 padrões ou 2 cores, ou em padrões e um desenvolvimentos em cabinas de luz aproximadas para esse fim. Na prática, essa situação se verifica com muita facilidade tendo como exemplo um colorista que desenvolve uma cor em uma luz branca de laboratório, obtém peças de outras cores quando expostas as luzes do dia.

### **9.7. Sangria.**

Fenômeno causador por uma solubilização excessiva ao pigmento no agente dispersante como: o plastificante ou lubrificante que ocasionará um escoamento com acumulação de pigmento em determinadas regiões da peça. É a exudação do pigmento.

### **9.8. Anilinas.**

São substâncias químicas orgânicas naturais ou sintéticas, solúveis nos solventes usuais, que proporcionam cor a um substrato qualquer, possui excelente poder tintorial e alto brilho. As Anilinas não são usadas geralmente na coloração de plásticos, por apresentar baixa estabilidade térmica, são solúveis em solventes.

Os materiais corantes são, portanto, substâncias divididas em partículas extremamente pequenas, orgânicas ou inorgânicas, com coloração própria que conseguem colorir ou alterar a cor de um corpo que são incorporado.

### **9.9. Pigmento orgânico.**

São todos aqueles que cuja cadeia molecular é basicamente constituída de carbonos, que são geralmente extraída de tecidos animais, vegetais ou ainda sinterizados do petróleo, do hulha e do gás natural.

### **9.10. Pigmento inorgânico.**

São substâncias de origem natural ou sintéticos, sendo constituído de óxidos metálicos e sais, elementos diferentes de carbonos.

### **9.11. Técnicas de pigmentação.**

#### **9.11.1. Pintura.**

Consiste em depositar uma matéria-prima corante dispersa ou dissolvida num veículo na superfície de um objeto. Ex.: metais, madeiras, etc.

### **9.11.2. Impressão.**

Técnicas semelhantes pintura sendo que a matéria corante é transferida mecanicamente a superfície do objeto a colorir. Ex.: revistas, embalagens, tecidos, etc.

### **9.11.3. Tingimento por imersão.**

Consiste em mergulhar a peça a ser tingida, por um tempo fixo ou variável, em banho aquecido. São usados corantes orgânicos dissolvidos em solventes que atacam a estrutura superficial da resina, permitindo a penetração do líquido corante na superfície da peça. A cor varia de acordo com tempo de permanência da peça e a concentração do banho.

### **9.11.4. Tingimento a seco.**

Esta técnica pode ser usada em qualquer tipo de material plástico e normalmente é feita em equipamento simples de forma rápida e prática. Este processo consiste em selecionar, pesar e misturar o material pigmentário em pó com as resinas termoplásticas ou termofixos, podem se compor cores a partir da mistura de duas ou mais substâncias corantes antes da adição e das resinas para o tingimento final.

A mistura pode ser usada em misturadores próprios, se possível, deve ser extrudado para uma melhor homogeneização do pó na resina.

### **9.11.5. Master batch.**

São concentrados de pigmentos em resinas, devendo o polímero ser similar ao que será tingido. Podem ser feitas concentrações de 5 a 20% em corante orgânicos e de até 50% de inorgânicos com resinas termoplásticas.

Denomina-se concentrados as misturas de materiais plásticos contendo uma concentração elevada de um determinado pigmento que possui um agente dispersante para favorecer a homogeneização de um material de mesma concentração. Este método tem como finalidade distribuir uniformemente em toda massa plástico, a mesma proporção do pigmento. Para esta dispersão usa-se o próprio material como base para o composto e um plastificante ou um lubrificante.

Suas principais vantagens são:

- menor poluição local;
- economia de pigmento (menor perda);
- maior homogeneização do pigmento na resina;
- maior facilidade de dosagem.

## 9.12. Métodos de empregos dos compostos.

### 9.12.1. Pré-mistura.

A resina a colorir e o concentrado são pré-misturados aproximadamente da mesma forma que no tingimento a seco e a mistura resultante é colocada no funil de alimentação.

### 9.12.2. Dosagem volumétrica.

Este sistema consiste em alimentar uma máquina transformadora com massas ou volumes de resinas e concentrados que são misturados antes de entrarem na máquina. Os dosadores alimentadores são equipamento elétrico e mecânica complexas e de alto custo.

## 10. Introdução: Abreviaturas dos Polímeros.

Names Técnicos	Abreviação
* Acrilonitrila-Butadieno-Estireno.....	ABS
* Acetato de Celulose.....	CA
* Acetato Butirato de Celulose.....	CAB
* Acetato Propionato de Celulose.....	CAP
* Álcool Polivinílico.....	PVAL
* Cresol-Formaldeído.....	CF
* Caseína.....	CS
* Epoxi.....	EP
* Etil Celulose.....	EC
Etileno-Etil-Acrilato.....	EEA
* Etileno-Vinil-Acetato.....	EVA
* Etileno-Propileno-Fluorado.....	FEP
* Estireno-Acrilonitrila.....	SAN
* Estireno-Butadieno.....	SB
* Fenol-Formaldeído.....	PF
* Nitrato de Celulose.....	CN
* Melamina-Formooldeído.....	MF
* Poliamida.....	PA
* Polibutadieno-Acrilonitrila.....	PBAN
* Polibutadieno-Estireno.....	PBS
* Policarbonato.....	PC
* Poliacetato de vinila.....	PVAC
* Policloreto de Vinila.....	PVC
* Policloreto de Vinila Clorado.....	CPVC

* Policloreto Acetato de Vinila.....	PVCA
* Polifluoreto de Vinila.....	PVF
Policloreto de Vinilideno.....	PVDC
Polifluoreto de Vinilideno.....	PVF 2
Atil-Diglicol-Carbonato.....	ADC
* Propianato de Celulose.....	CP
* Polidialiftalato.....	PDAP
Polietileno Baixa Densidade.....	LDPE
Polietileno Alto Peso Molecular.....	HMWPE
Polietileno Alta Densidade.....	HDPE
Polietileno Ultra Alto Peso Molecular.....	UHMWPE
Polietileno Tridimensional.....	XLPE
* Polietileno-Tereftalato.....	PETP
* Polimetil-Metacrilato.....	PMMA
* Policloro-Trifluoretileno.....	PCTFE
* Polioximetileno.....	POM
* Polipropileno.....	PP
* Poliestireno.....	PS
Poliestireno Expandido.....	EPS
Poliestireno Modificado.....	TPS
Poliestireno Alto Impacto.....	HIPS
* Politetrafluoretileno.....	PTFE
Polioxifenileno.....	PPO
Polimetilpenteno.....	PMP
Poliimida.....	PI
* Poliisobutileno.....	PIB
* Poliuretano.....	PUR
* Polivinil-Butiral.....	PVB
* Políácido Acrílico.....	PAA
* Polivinil-Formol.....	PVFM
Poliéster (insaturado).....	UP
* Silicone.....	SI
* Uréia-Formoldeido.....	UF
Poliaril Éter.....	PAE
Poliéter Sulfona.....	PES
Polibutileno-Tereftalato.....	PBT
Politetrametileno-Tereftalato.....	PTMT
Policiclohexeno-Dimetileno-Tereftalato.....	PCDT
Polisulfeto de Fenileno.....	PPS
Poliéster Clorado.....	CUP
Poliaril Sulfona.....	PAS

Poliamida-Ímida.....	PAI
Poli-para-xilileno.....	PPX
Etileno-Tetrafluoretileno.....	ETFE
Etileno-Clorotrifluoretileno.....	ECTFE
Perfluoralcoxi.....	PFA
Polivinilcarbazol.....	PVZ
Estireno-Acrilonitrila-Esteracrílico.....	ASA
Metacrilato Butadieno Estireno.....	MABS
Polietileno Clorado.....	CPE
Polibenzimidazol.....	PBI

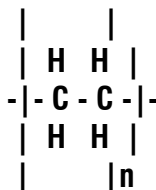
\* RECOMENDAÇÕES ASTM D-1600

## ELASTOMEROS

Poliisopreno.....	IR
Isobutileno-Isopreno.....	IIR
Poliacrilato.....	ACM
Poliuretano (Poliéster).....	AU
Poliuretano (Poliéter).....	EU
Polibutadieno.....	BR
Poliepicloridrina.....	CO
Policloropreno.....	CR
Polietileno Clorosulfonado.....	CSM
Etileno-Propileno-Copolímero.....	EPM
Etileno-Propileno-Dieno.....	EPDM
Polisulfeto de Etileno.....	ET
Polisulfeto de Etileno Éter.....	EOT
Hidrocarboneto Fluorado.....	FPM
Butadieno Acrilonitrila.....	NBR
Estireno-Butadieno.....	SBR
Organopolisiloxano.....	VSI
Poliisopreno Natural.....	NR
Fluorsilicone.....	FVSI

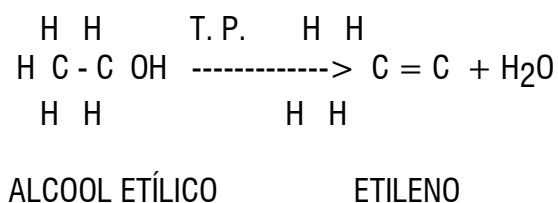
## 11. Introdução: Materiais Plásticos.

### 11.1 - POLIETILENO (PE)

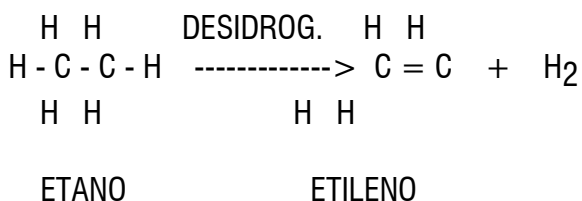


### 11.1.1. Obtenção do Monômero.

Por algum tempo, o etileno foi obtido do melado, um sub produto da indústria do açúcar. Do melado pode-se obter álcool etílico, que desidratado formará o etileno.



Atualmente a maioria do etileno é obtido do petróleo. Quando fontes de gás natural ou de petróleo são disponíveis, o monômero é produzidos por "CRAKING" do etano.



As pressões normais ( 1 atm. ) o etileno é um gás, com ebulição a 140°C e tem alto calor de polimerização ( 800 - 1000 cal/g ).

As impurezas afetam a reação de polimerização como as propriedades do produto, devendo ser removidas, rigorosamente. Para conseguir uma boa reação utiliza-se etileno com 99,8% de pureza. Os principais contaminantes do etileno são os monóxidos de carbono, aceileno, oxigênio e água.

## 11.2. Polimerização.

### 11.2.1. Processo de Alta Pressão ( ICI )

A pressão utilizada neste processo é elevada, da ordem de 1000 a 3000 atm e a temperatura de 80°C a 300°C. É usado um radical livre como indicador, por exemplo, peróxido de dibenzoíla, azodiisobutironitrila, oxigênio, etc...

A violência da reação, em pressão elevada, leva ao aparecimento de uma grande quantidade de ramificações na cadeia polimérica, o que tem extrema influência sobre as propriedades do produto. O polietileno obtido por este processo tem densidade entre 0,91 a 0,925 g/cm<sup>3</sup>.

Pressões usadas.....1000 a 3000 atm  
 Temperatura.....80°C a 300°C  
 Catalisador.....peróxido de dibenzoíla  
 Reação exotérmica.....água ou benzeno  
 Altas temperaturas.....formação grafita e metano  
 Pressão elevada.....ha grande formação de ramificação  
 Densidade.....0,925 g/cm<sup>3</sup>

### 11.2.2. Processo Ziegler.

Neste processo, o etileno é fornecido em baixa pressão ( 2 a 4 atm ) para o reator, que já contém hidrocarbonetos líquidos para agir como diluente. A reação é realizada à abaixo de 100°C ( geralmente 70°C )na ausência de oxigênio e água, uma vez que ambos reduzem a eficiência do catalisador.

O catalisador utilizado neste processo são do tipo organo-metálico sendo que o mais empregado é a mistura de tetracloreto de titânio e um alquil alumínio.

O polímero, a medida que é formado precipita-se, e forma um composto "slurry" que aumenta de viscosidade à medida que a reação se processa. Antes que a viscosidade do "slurry" se torne demasiada alta, a ponto de afetar seriamente a remoção do calor da reação, os reagentes são descarregados em um novo vaso de decomposição catalítica. Aqui o catalisador é destruído pela ação do álcool etílico, água e soda cáustica. O catalisador que não foi usado na reação deve ser retirado, pois este afeta a isolamento elétrica do polímero.

A densidade dos polímeros de Ziegler está entre os de altas pressões e os de Phillips ( 0,925 a 0,940 g/cm<sup>3</sup> )

Pressões usadas.....2 a 4 atm  
 Temperaturas.....70°C  
 Catalisador.....organo-metálico  
 Diluente.....hidrocarbonetos líquidos  
 Slurry.....polímero precipitado

Decomposição catalítica.....etanal + hidróxido de amônia  
 Contaminação.....resto de catalisador  
 Peso molecular médio.....quantidade de iniciador  
 Densidade.....0,94 g/cm<sup>3</sup>

### 11.2.3. Processo Phillips.

Neste processo o etileno dissolvido em um hidrocarboneto líquido tal como ciclohexanona é polimerizado sob uma pressão de 30 a 40 atm em torno de 130°C a 160°C na presença de um catalisador óxido metálico. O solvente serve para dissolver o polímero formado e transferir o calor que se desenvolve na reação de polimerização.

Como o polímero formado só é solúvel no solvente a temperatura de reação este precipita por resfriamento, facilitando, assim sua separação da mistura. O peso molecular do produto é criticamente dependente da temperatura, e, num processo típico há uma diminuição do peso molecular quando se sobe a temperatura de polimerização de 140°C a 170°C.

Os polietilenos obtidos por este processo possuem densidade de 0,940 a 0,965 g/cm<sup>3</sup>.

Pressões usadas.....30 a 40 atm  
 Temperaturas.....130°C a 160°C  
 Catalisador.....óxido metálico  
 Diluente.....ciclo hexanona  
 Solúvel.....temperatura de reação  
 Impurezas.....N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>  
 Densidade.....0,96g/cm<sup>3</sup>

### 11.2.4. Processo Standard Oil ( Indiana ).

Este processo tem muita similaridade com o processo Phillips, é baseado no uso de suporte óxido - metal de transição em combinação com um promotor.

A temperatura de reação é da ordem de 230°C a 270°C e a pressão da ordem de 40 a 80 atm. O trióxido de molibdênio num suporte que pode ser alumínio, dióxido de titânio ou dióxido de tincônio é o catalisador mais empregado.

Os polietilenos obtidos por este processo também possuem densidade de 0,940 a 0,965 g/cm<sup>3</sup>.

Pressões usadas.....40 a 70 atm  
 Temperaturas.....230°C a 270°C



Catalisador.....óxido metálico  
 Diluente.....hidrocarboneto líquido  
 Densidade.....0,96 g/cm<sup>3</sup>

### 11.3. Vantagens e Desvantagens.

#### VANTAGENS:

- Baixo custo;
- Fácil processamento;
- Excelentes propriedades elétricas;
- Excelentes resistência química.
- Ausência de odor;
- Baixa permeabilidade a vapor d'água.

#### DESVANTAGENS:

- Baixo ponto de amolecimento;
- Baixa resistência a tração;
- Baixa resistência ao risco.

### 11.4. Características Principais.

- Baixa absorção de umidade secagem desnecessária;
- Oxidação no estado fundido;
- Viscosidade diminui com o aumento da temperatura;
- Contração no molde alto grau de cristalinidade;
- > Índice de fluidez, < viscosidade: melhor fluxo: maior brilho;
- > Índice de fluidez, < peso molecular: menor cadeia carbônica: menor resistência ao stress-cracking;
- > Índice de fluidez, < temperatura: Alto brilho: menor tempo de resfriamento.

### 11.5. Propriedades.

Propriedade            >dens.            >Pm<Mi            Pm estreito

- \* Rigidez.....aumenta.....aumenta.....pco maior
- \* Res. Tração.....aumenta.....aumenta.....pco maior
- \* Res. Impacto.....diminui.....pco maior.....-----
- \* Res. Risco.....mto maior.....pco maior.....não afeta
- \* Res. química.....aumenta.....aumenta.....não afeta
- \* Dureza.....mto maior.....pco maior.....aumenta

- \* Pto amolecimento.....mto maior.....pco maior.....pco maior
- \* Viscosidade.....aumenta.....aumenta.....pco maior
- \* Permeabilidade.....diminui.....pco maior.....não afeta
- \* Contração.....aumenta.....aumenta.....não afeta
- \* Transparência.....diminui.....diminui.....não afeta

### 11.6. Aplicações.

FILMES: - embalagens;  
- agricultura;  
- horticultura;  
- construção, etc.

Injeção: - artigos domésticos;  
- brinquedos;  
- tampas com ou sem rosca;  
- peças técnicas, etc.

Sopro: - garrafas;  
- recipientes em geral;  
- tanque de combustível, etc.

Extrusão: - tubos para irrigamento;  
- tubos para indústria química;  
- perfis, etc.

### 11.7. Parâmetros de Processo.

Algumas sugestões para a moldagem dos três tipos de polietileno:

TEMPERATURA DO CILINDRO	PEMD E PEBD	PEAD
Zona 1.....	150 a 230°C.....	150 a 300°C
Zona 2.....	170 a 230°C.....	170 a 300°C
Zona 3.....	200 a 230°C.....	170 a 300°C
Bico.....	200 a 230°C.....	200 a 280°C
Molde.....	5 a 90°C.....	5 a 90°C
Pressão de injeção.....	800 a 2500PSI.....	1000 a 3000 PSI

### 11.8. Nomes Comerciais.



Alguns nomes dispostos abaixo, referem-se aos PE comercializados:

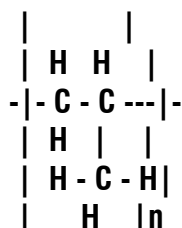
**POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE:**

Petrothene.....Poliiolefinas.....BRASIL  
 P.E. Bakelite.....Union Carbide.....U.S.A  
 Hostalen G. ....Hoechst.....ALEMANHA  
 Temite Polythylene.....Eastman.....U.S.A

**POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE:**

Eltex.....Eletrotheno.....BRASIL  
 Hostalen.....Hoechst.....ALEMANHAPolythylen.....Amoco.....U.  
 S.A  
 Alkathene.....Du pont.....U.S.A  
 Sclair.....Du pont.....U.S.A

## 12 - POLIPROPILENO (PP)

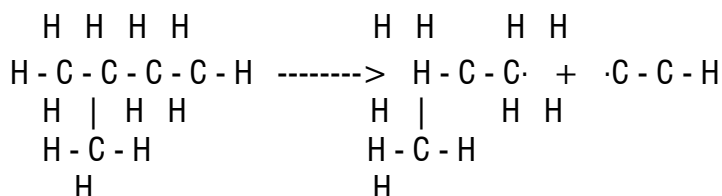


### 12.1. Obtenção do Monômero.

O propeno ou propileno é uma olefina, que sob pressão atmosférica passa ao estado gasoso a  $-48^{\circ}\text{C}$ . Pode ser obtido através da pirolise de hidrocarbonetos mais pesados (naftas) ou, ainda, da recuperação direta dos gases de refinaria.

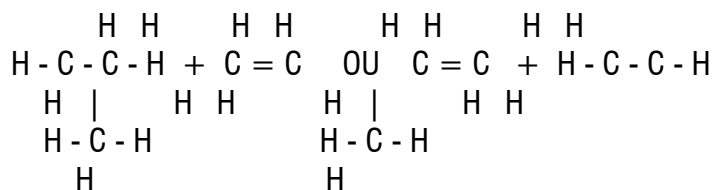
#### 12.1.1. Pirolise de Naftas.

Na primeira fase de reação de decomposição térmica, há ruptura de uma ligação covalente entre átomos de carbono, formando-se, assim dois radicais alquila livres.



## ISOPENTANO (NAFTA)

Estes radicais alquila são muito instáveis, pois, apresentam um átomo de carbono com um orbital incompleto. A estabilização destes radicais ocorre pela migração de um átomo de hidrogênio de um radical ao outro, dando origem a um alcano e um alceno.



PROPANO

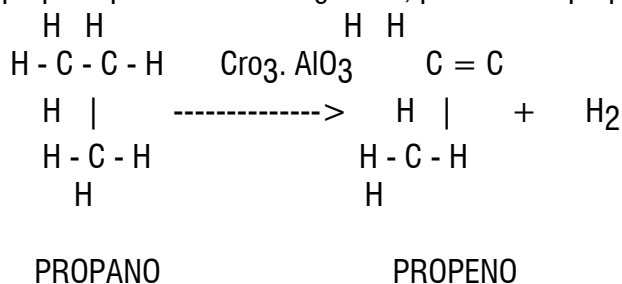
ETENO

PROPENO

ETENO

### 12.1.2. Recuperação Direta de Gás de Refinaria

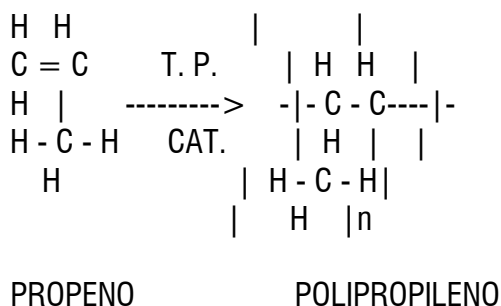
Nos gases efluentes do craqueamento do petróleo, encontra-se uma série de hidrocarbonetos, dentre eles, o propano e o propeno. A relação de propeno para propano, depende da temperatura de "CRACKING", ou seja, quanto maior a temperatura, maior será a quantidade de propeno em relação ao propano. Entretanto, o propano pode ser desidrogenado, passando à propeno, como vemos na reação abaixo:



### 12.2. Polimerização

O propileno necessário para a polimerização deve ser extremamente puro. A água, deve estar ausente, pois destrói o catalisador, enquanto que o metil acetileno também deve ser removido, quando existe, pois age como iniciador de ligações cruzadas.

Na polimerização do propileno, emprega-se a técnica de polimerização em solução, sendo que, os diluentes normalmente utilizados são hidrocarbonetos da fração C<sub>6</sub> a C<sub>8</sub>. Emprega-se como iniciador da reação de polimerização, os produtos obtidos pela reação de polimerização, os produtos obtidos pela reação de compostos organo-metálicos, conhecidos por catalisadores de ZIEGLER-NATTA, principalmente, triálquil-alumínio e o tetra cloreto de titânio. A pressão no reator é da ordem de 35 a 40 atm e a temperatura é controlada entre 50 a 100°C. Dado ser a reação altamente exotérmica, a remoção do calor e conseqüente controle do nível de temperatura deve ser criteriosamente executados.



### 12.3. Tipos de Estruturas.

O polipropileno possui grupos pendentes na sua estrutura (  $-CH_3$  ) e, a posição deste grupos influem sobre as propriedades finais do polímeros. A posição dos radicais metilas ao longo da cadeia polimérica dependendo catalisador empregado durante a polimerização do propeno.

Assim, se não utilizarmos um catalisador estéreo específico os radicais metilas se encontrarão em posições espaciais variadas dando um polímero com características elastoméricas conhecido como polímero de **estrutura atática**.

O polipropileno comercial apresenta uma **estrutura isotática**, pois os radicais metilas ocupam a mesma posição relativa no espaço, ao longo da cadeia molecular. Tais polímeros possuem elevada rigidez, alto grau de cristalinidade, boa resistência mecânica, boa dureza superficial e boa resistência térmica.

Em determinados casos os radicais metila se repetem de modo alternado, resultando num polímero com **estrutura sindiotática**. Estes polímeros, possuem propriedades pouco diferentes das dos polímeros isotáticos.

#### 12.4. Propriedades.

As propriedades do polipropileno depende principalmente:

- Da porcentagem de material isotático presente;
- Da cristalinidade e do peso molecular médio.

A maioria dos polipropilenos disponíveis no mercado têm aproximadamente a mesma isotaticidade, enquanto que a cristalinidade depende, principalmente da maneira como o material foi resfriado durante o processo.

O peso molecular, exerce grande influência sobre as propriedades do polipropileno. Assim, um aumento do peso molecular, ou seja, uma diminuição do melt-index, provoca um aumento da viscosidade em estado fundido e da resistência ao impacto. Por outro lado, verifica-se uma diminuição da resistência a tração, dureza e rigidez.

Em geral as propriedades do polipropileno são semelhantes às do polietileno de alta densidade. As principais diferença são:

- Maior ponto de amolecimento;
- Maior dureza superficial;
- Maior rigidez;
- Maior sensibilidade a oxidação;
- Maior fragilidade a baixa temperaturas;
- Menor resistência ao impacto;

- Menor densidade ( 0,90 a 0,91 g/cm<sup>3</sup> )
- Melhor resistência ao stress-cracking;
- Excelente resistência à fadiga por flexão.

### 12.6. Aplicações.

Extrusão: - fibras;

- filmes;
- chapas;
- tubos;
- cabos, etc.

Sopro: - garrafas;

- qualquer tipo de peças ocas, etc.

Injeção: - objetos domésticos;

- mobiliário;
- brinquedos;
- artigos automotivos;
- dobradiças;
- artigos hospitalares, etc.

Termoformação a vácuo: - copos descartáveis;

- bandejas termoformadas em geral, etc.

### 12.5. Processamento.

As principais diferença entre o processamento do polipropileno e do polietileno de alta densidade, são:

- Calor específico do polipropileno é menor;
- A viscosidade em estado fundido do polipropileno é mais sensível às variações de temperatura;
- Por apresentar menor cristalinidade, o polipropileno, se contrai menos no molde durante o resfriamento;
- A altas temperaturas, o polipropileno se oxida mais facilmente.

**Injeção:** o polipropileno é transformado na faixa de temperatura compreendida entre 170 e 300°C e a uma elevada pressão de injeção de 1000 a 1500 kgf/cm<sup>2</sup>. À temperatura superiores a 270°C, a viscosidade do material é muito baixa exigindo-se bicos válvulados, sua contração comparada ao polietileno é baixa, porem, muito grande quando comparada aos polímeros amorfos. Sua contração é da ordem de 1 a 2%, a temperatura do molde não deve ultrapassar os 95°C.

PROPIEDADES	MOLDE FRIO	MOLDE QUENTE
-------------	------------	--------------

Transparência.....	maior.....	menor
Alongamento.....	maior.....	menor
Tenacidade.....	maior.....	menor
Rigidez.....	menor.....	maior
Resis. tração.....	menor.....	maior
Resis. impacto.....	maior.....	menor

**Extrusão:** esta técnica de processamento é empregada, quando deseja-se fabricar tubos, tarugos, filmes, perfis especiais, chapas e mesmo quando deseja-se revestir cabos. Todos os tipos de polipropileno, são adequados para a transformação por extrusão. Obtêm-se bons resultados utilizando-se extrusoras com roscas de baixa compressão, com um comprimento de preferência de 20 a 30 D.

**Termoformação a vácuo:** quando as chapas de polipropileno são aquecidas a uma temperatura de 170 a 180°C, podem ser facilmente moldadas por termoformadas a vácuo. O tempo do ciclo pode ser reduzido, aquecendo-se a chapa aproximadamente, 10°C abaixo do ponto de amolecimento da chapa. Para pequenas produções, moldes de madeiras, resinas emprego de moldes metálicos. Tendo-se a necessidade de um resfriamento mais rápido e eficiente do produto, evitando assim maiores contrações, que causará uma deformação indesejável.

**Acabamento final:** os artigos de polipropileno, podem ser soldados, colados, impressos, metalizados a vácuo ou por processos eletrolítico.

### 12.7. Nomes Comerciais.

Alguns nomes dispostos abaixo, referem-se aos PP comercializados:

#### POLIPROPILENO

Pro-fax.....	Hercules.....	U.S.A
Polypropylene Amoco.....	Amoco.....	U.S.A
Marlex.....	Phillips.....	JAPÃO
Hostalen PP.....	Hoechst.....	ALEMANHA
Carlona.....	SHELL.....	U.S.A
Luparen.....	BASF.....	ALEMANHA
Monplen.....	Montecatini.....	ITÁLIA
Propatene.....	ICI.....	U.S.A
Proplen.....	Polipropileno.....	BRASIL



## 13.2. Polimerização.

O polímero pode ser polimerizado pelos métodos de massa, suspensão, solução e emulsão, sendo os dois primeiros, os de maior importância. A polimerização em massa tem a vantagem de ser um método simples e fornecer um polímero com alta clareza e boas propriedades de isolamento elétrica. Existem, entretanto, sérios problemas quanto à exotermia da reação e o produto pode ter uma larga distribuição de peso molecular. A polimerização em solução reduz a exotermia, mas causa problemas quanto ao grau de pureza do polímero. O solvente pode atuar como um agente de transferência de cadeia e causar uma redução do peso molecular. A polimerização em suspensão não apresenta estes problemas, existe uma pequena contaminação do polímero pela água e pelo agente de suspensão. Porém, o polímero pode ser secado e agregado em grânulos para moldagens por extrusão e injeção. A polimerização em emulsão utiliza uma grande quantidade de sabões metálicos que afeta a clareza e as propriedades de isolamento elétrica. Este processo é usado somente para a produção de látex de poliestireno.

### 1.2.1. Polimerização em Massa.

O processo consiste na pré-polimerização do estireno através do aquecimento (sem catalisadores) em um reator de pré-polimerização a 80°C por dois dias até que a conversão de 33-35 % do polímero é alcançada. A mistura monômero-polímero é então levada a uma torre que é envolvida com jaquetas de aquecimento e resfriamento e internamente, com serpentinas de aquecimento e resfriamento. O topo da torre é mantido à temperatura de aproximadamente 100°C, o fundo 150°C e o fundo a 180°C. A alta temperatura do fundo não somente uma alta conversão mas causa a ebulição do estireno residual presente no polímero. A base da torre está ligada a uma extrusora que recebe o polímero fundido, e o transforma em filamentos que são resfriados, granulados e embalados.

### 13.2.2. Polimerização em Solução.

Na polimerização em solução do estireno, muitos problemas associados com a transferência do calor e o movimento físico da massa viscosa são reduzidos, estas vantagens são pequenas em vista dos problemas causados pela remoção do solvente e a possibilidade de reações de transferência de cadeia.

O estireno e o solvente são misturados juntos e bombeados para o topo de um primeiro reator que é dividido em três zonas de aquecimento. Na primeira zona a solução é aquecida até iniciar a reação de polimerização mas devido a reação ser exotérmica, são usadas serpentinas de resfriamento na segunda e terceira zona do primeiro reator e nas três zonas do segundo reator para retirar calor do sistema. Quando a mistura reacionária atinge o terceiro reator a reação de polimerização está mais lenta e então a mistura é reaquescida.

No terceiro reator o polímero é então levado a um reator de devolatilização. A temperatura de 225°C o solvente, o monômero residual e alguns traços de polímero de muito baixo peso molecular alimentado em uma extrusora, transformado em filamentos, granulados e embalados.

### **13.2.3. Polimerização em Suspensão.**

O monômero é suspenso em água com um catalisador solúvel no estireno e insolúvel na água como o peróxido de benzoíla.

Quando a mistura é agitada, o estireno se distribui em gotículas que contém uma pequena quantidade de catalisador no seu interior, de modo que, na realidade, o processo é uma espécie de temperatura como ocorre nesta polimerização.

Para manter as partículas suspensas durante a reação e evitar a formação de aglomerados de partículas, utiliza-se um agente de suspensão, por exemplo, o poli(álcool vinílico) ou o talco.

A desvantagens desta técnica são que aproximadamente 70% do volume do reator é ocupado pela água e a necessidade de secagem que pode causar a descoloração por degradação.

A pureza dos produtos obtidos por esta técnica é superior à pureza dos obtidos por emulsão.

### **13.2.4. Polimerização em Emulsão.**

Devido a grande quantidade de sabões deixada no polímero, que afeta a clareza, as características de isolamento elétrica e os problemas na agitação e densificação, este processo é usado somente para fabricar látex.

## **13.3. Tipos de Poliestirenos.**

O poliestireno é encontrado no mercado em vários tipos de formulações para diversas áreas de aplicações.

### **1.3.1. Poliestireno Cristal.**

É essencialmente um homopolímero de estireno. Dependendo do tipo de processamento, o material recebe uma pequena quantidade de lubrificante, tanto de ação externa quanto interna, facilitando o fluxo na injeção ou na extrusão.

### **1.3.2. Poliestireno Resistente ao Calor.**

Este tipo de poliestireno é basicamente o PS cristal, porém o material não sofre distorções mesmo quando imerso em água a 95°C, devido ao seu maior peso molecular. Este aumento no ponto de distorção é inversamente proporcional a facilidade de processamento, sendo utilizado somente, onde a alta resistência ao calor é desejada.

### 1.3.3. Poliestireno Alto Impacto.

Em seu estado original, o PS é um termoplástico duro, rígido e transparente, tem excelentes propriedades, mas para aplicações onde é exigida uma grande resistência ao impacto, o PS não pode ser usado. O aumento da resistência ao impacto foi alcançado com a incorporação de elastômeros, em proporções variáveis segundo as propriedades desejadas do produto final.

### 13.3.4. Poliestireno Expandido.

O estireno é polimerizado em suspensão, o agente de expansão usado é uma fração do petróleo tal como o n-pentano, que pode ser incorporado antes da polimerização ou usado para impregnar as pérolas sob aquecimento e pressão em uma operação de polimerização local da aplicação.

## 13.4. Propriedades.

Poliestireno Cristal.

- Rígido;
- Duro;
- Densidade 1,054 g/cm<sup>3</sup>;
- Baixa absorção de umidade;
- Baixo custo;
- Boa estabilidade dimensional;
- Boas propriedades de isolamento elétrica;
- Resistência química razoável;
- Amorfo;
- Tg 90 - 100°C;
- Transparência da ordem de 87 - 92%.

Poliestireno Alto Impacto.

- Maior resistência ao impacto;
- Maior resistência a tração;
- Pode ser usado insertos metálicos;
- Afetado as propriedades elétricas;
- Absorção de umidade aumenta 2 a 3 vezes;
- Baixa estabilidade dimensional;
- Baixa Resistência térmica.

## 13.6. Aplicações.

Os PSs são muito consumidos devido às características abaixo:

- Estabilidade dimensional;
- Baixo peso específico;
- Excelentes propriedades elétricas;
- Alto índice de refração;
- Baixo custo;
- Possibilidade ilimitada de cores.

É muito utilizados em refrigeradores; utensílios domésticos, brinquedos, equipamentos de esportes, de rádios, acessórios para banheiros.

Na Europa e nos EUA aproximadamente 1/3 do poliestireno expandido é usado na construção civil. Utilizado em embalagens de equipamentos delicados, fabricações de bóias e outros artigos usados como flutuantes, caixas de ovos, recipientes para conservação de alimentos e transportes de sorvetes, bebidas etc.

### 13.5. Processamento.

Os PSs podem ser processados por injeção, extrusão, sopro e termoformação à vácuo.

PS Standart.....	180 - 280°C
PS resistente ao calor.....	200 - 280°C
PS alto impacto.....	160 - 250°C
Temperatura do molde.....	10 - 40°C
Contração.....	0,2 - 0,6%
Rosca L/D.....	20 - 24:1
Secagem.....	60 - 70°C
duração.....	1 - 2 Hs

### 13.6. Nomes Comerciais.

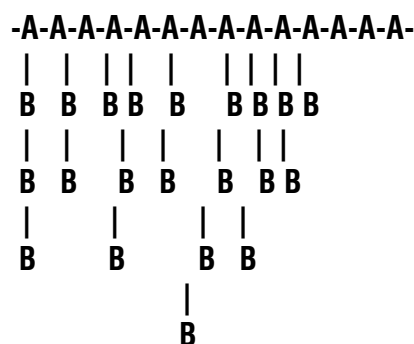
Alguns nomes dispostos abaixo, referem-se aos PS comercializados:

Poliestireno Alto Impacto

Lustrex.....	MONSANTO.....	U.S.A
Lustrex cristal.....	MONSANTO.....	U.S.A
Polistireno.....	PROQYIGEL.....	BRASIL
Styron.....	DOW.....	BRASIL

Styron cristal.....DOW.....BRASIL  
 EDN 478.....EDN.....BRASIL  
 EDN 86 cristal.....EDN.....BRASIL  
 Polystyrol 500.....BASF.....ALEMANHA

#### 14. ACRILONITRILA-BUTADIENO-ESTIRENO (ABS).



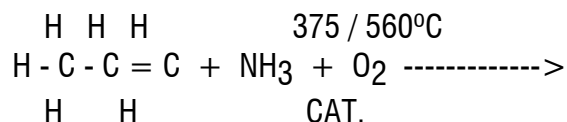
A - Copolímero de Estireno-Acrilonitrila  
 B - Copolímero de Estireno-Butadieno

#### 14.1. Obtenção dos Monômeros.

##### 14.1.1 - Acrilonitrila:

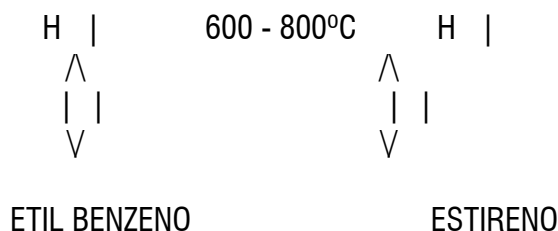
A obtenção da Acrilonitrila a partir do propileno, tem sido a via preferida, em vista de utilizar-se matéria-prima de menor custo, representadas pelo propileno, amoníaco e oxigênio, em vez de acetileno e cianeto de hidrogênio.

O processo consiste em promover a reação entre propileno, amoníaco e oxigênio; na presença de catalisador, como fosfomolibdato de bismuto, a temperatura de 375 a 560°C e pressão pouco superior a atmosfera, conforme a seguinte reação:



PROPILENO AMONÍACO





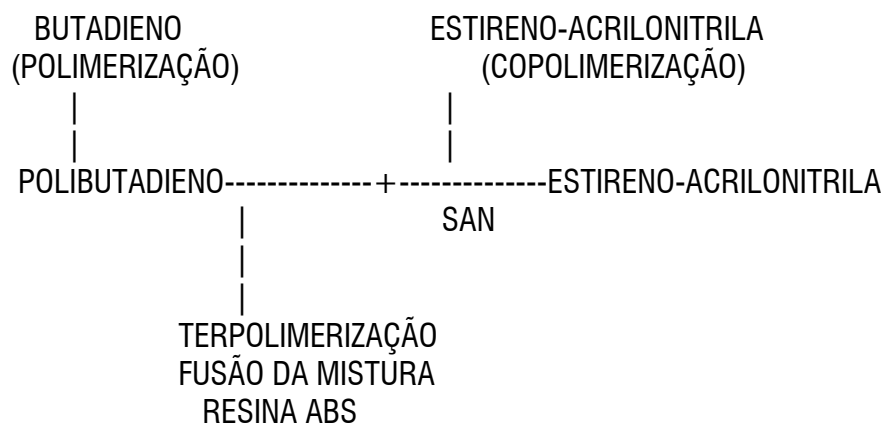
### 14.2. Polimerização.

1 - Processo Químico: o processo inicia-se com a polimerização do butadieno, passando a polibutadieno. Em seguida é adicionado ao reator o monômero estireno e o acrilonitrila que copolimerizam-se resultando no estireno-acrilonitrila.

Faz-se a fusão da mistura (polibutadieno estireno-acrilonitrila) obtendo-se acrilonitrila-butadieno-estireno, usualmente conhecido como ABS.

Neste processo a polimerização que ocorre é conhecida como polimerização por enxerto, porque, como os poliestirenos modificados com borracha, as resinas de ABS consistem de duas fases inclusão de borracha em uma matriz vítrea. Neste caso a matriz é um copolímero de estireno butadieno.

2 - Processo Mecânico: no processo mecânico a obtenção das resinas de ABS consiste, apenas, em se fazer a mistura dos monômeros já polimerizados, como nos mostra o esquema abaixo:



Normalmente a fusão da mistura é feita através de extrusoras ou calandras.

### 14.3. Propriedades.

As propriedades das resinas são fornecidas pelos monômeros, e estes variam de acordo com as concentrações de cada monômero utilizado como veremos na ilustração a seguir.

Geralmente as concentrações dos monômero são as seguintes:

ACRILONITRILA	- 20 a 30%
ESTIRENO	- 20 a 30%
BUTADIENO	- 20 a 40%

- Boas resistência ao impacto (qtidade de butadieno);
- Boas resistência a tensão (qtidade de butadieno);
- Boas resistência ao alongamento (qtidade de butadieno);
- Boa dureza (qtidade de butadieno ou acrilonitrila);
- Boa resistência química (qtidade de acrilonitrila);
- Boa resistência térmica (qtidade de acrilonitrila);
- Boa moldabilidade (qtidade de estireno);
- Rigidez (qtidade de estireno);
- Brilho superficial (qtidade de estireno).

#### **14.4. Aplicação.**

Vem sendo utilizadas pelas indústrias de eletrodoméstico e automobilística, na fabricação de peças sujeitas a esforços mecânicos.

Tubos de ABS são empregados no transportes de fluidos a altas pressões podendo ser utilizados a temperatura de até 100°C. Olhas destinadas a moldagem a vácuo, são produzidas em grandes quantidades por extrusão ou calandras principalmente em combinação ABS/PVC.

As resinas de ABS têm um novo campo de aplicação na fabricação de portas de geladeiras isoladas com poliuretanos em vez de poliestireno (geralmente usado), pois este é atacado pelo flúor carbonetos empregados para fixar a poliuretano.

Seu baixo poder eletrostático as tornam indicadas para aplicações onde a estática é indesejável como em bobinas para a indústria têxtil.

Suas propriedades anti-ressonantes recomendam seu emprego em gabinetes para rádios, televisores, gravadores e aparelhos similares.

#### **14.5. Processamento.**

Para se processar o ABS são necessários alguns cuidados.

**INJEÇÃO:**

- Secagem do material por 4 horas a 80°C;
- Pressão de injeção é da ordem de 600 a 2000 KGF/cm<sup>2</sup>;
- Temperatura de 170 a 280°C;
- Moldes quentes temperatura ambiente a 100°C;
- Contração da ordem de 0,4 a 0,6%.

#### EXTRUSÃO:

- Dispositivo para retirada de materiais voláteis;
- Relação L/D da ordem de 15/1 a 24/1;
- Laminados e chapas melhores resultados com mistura de ABS com PVC.

#### TERMOFORMAÇÃO A VÁCUO:

- Temperatura de 150 - 210°C;
- Armazenagem das chapas em locais de baixa umidade.

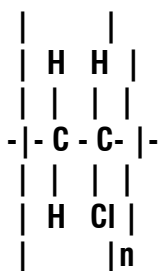
### 14.6. Nomes Comerciais.

Alguns nomes dispostos abaixo, referem-se aos ABS comercializados:

Acrilonitrila-Butadieno-Estireno

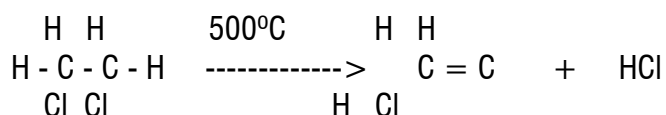
Cyclac.....MARBON CHERMICAL.....U.S.A  
 kralastic.....UNIROYAL.....U.S.A  
 Lustran.....MONSANTO.....U.S.A  
 Terluran.....BASF.....ALEMANHA  
 Toyolac.....TOYORAYON.....JAPÃO  
 Novodur.....BAYER.....ALEMANHA

### 15. POLICLORETO DE VINILA (PVC).



#### 15.1. Obtenção dos Monômeros.

A partir do etileno, sua reação fundamental:



DICLORETO ETANO

CLORETO DE VINILA

O processo consiste na eliminação do gás clorídrico, a partir do dicloro etano, obtendo-se o cloreto de vinila. O dicloro etano se produz por reação do etileno com cloro, em fase líquida, a 30 - 35°C, utilizando como catalisador cloreto de ferro. Não é estritamente necessário que o etileno seja puro, sendo possível uma corrente de etileno - etano sem separação prévia, através do reator. A reação é exotérmica, e é necessário realiza-lo a baixas temperaturas pois à temperaturas altas, favorecem a reação de cloração que produz tri e tetracloro etano.

Economicamente, este processo é mais vantajoso, pois, o etileno é mais barato que o acetileno e também, porque o cloreto de hidrogênio pode ser aproveitado, por exemplo, na produção do cloreto de vinila via acetileno.

## 15.2. Polimerização.

Em vista do alto calor de polimerização de cloreto de vinila, (cerca de 25 Kcal/mol) deve haver durante a polimerização uma boa eliminação do calor desprendido. Ao lado de agitação da mistura em reação e camisa de refrigeração, deve-se conduzir a polimerização em meio solvente ou diluente. O mais barato é a água, porém, emulsões e suspensões podem ser facilmente formadas, usando-se agentes de emulsificação e suspensão.

### 15.2.1. Polimerização em Emulsão.

Devido a sua baixa solubilidade em água, o cloreto de vinila pode polimerizar-se em emulsão. O monômero deve ser altamente puro, e a polimerização deve ser efetuada em atmosferas livres de oxigênio. A utilização de iniciadores inorgânicos, solúveis em água tem possibilitado reações rápidas de polimerizações a baixas, da ordem de 20°C.

A emulsão é formada de pequenas gotas de monômeros, dispersas na fase aquosa e misturas de sabão contendo monômeros. A polimerização ocorre dentro das misturas, iniciada pela difusão de radicais provenientes da fase aquosa. As partículas de polímero que se formam mantêm-se em suspensão formando um látex aquoso.

Os ingredientes para polimerização são colocados no reator, a emulsão é formada por agitação e a polimerização iniciada aquecendo-se até a temperatura desejada. Este deve ser mantida constante, por meio de resfriamento adequado. Quando a polimerização está concluída, o monômero que não reagiu é recuperado e purificado.

O PVC obtido por emulsão contém quantidades consideráveis de emulsificantes (2 - 5%) que influi nas propriedades , de isolamento e transparência. Em alguns casos estes inconvenientes são parcialmente evitados através de lavagens especiais, porém, o polímero é mais caro.

### **15.2.2. Polimerização em Suspensão.**

Este método é fora de dúvida o mais utilizado para à preparação do PVC no mundo, hoje em dia. Consiste fundamentalmente em suspender o monômero em água em forma de gotículas, que são assim mantidas por um agente de suspensão, tal como gelatina, metil ou etil celulose, ou álcool polivinílico. A água auxilia o controle de calor formado durante a reação de polimerização, um agente de molhadura, tal como óleo de mamona sulfonado, é também usado, e uma polimerização com mecanismo de radical livre é iniciada por um catalisador solúvel em óleo e insolúvel em água, como peróxido de benzoíla ou laurila.

É necessária uma agitação constante e vigorosa para manter os reagentes em suspensão, e a polimerização ocorre em cada gotícula. A Velocidade de agitação é um fator muito importante e controla o tamanho das partículas; quanto maior a velocidade de agitação, menor o tamanho das partículas e vice-versa. A polimerização é levada a efeito por um tempo pré-determinado que é, em geral 12 a 24 horas, e quando a reação estiver completa o polímero se apresenta na forma de lama, que passa a um tanque de separação para a remoção do cloreto de vinila que não reagiu, sendo então filtrada e secada. A secagem é feita em tambor relativo ou secador por pulverização.

### **15.2.3. Polimerização em Massa.**

Não é um método satisfatório para o PVC, pois só fornece polímero de baixo peso molecular. Mistura-se iniciador e monômero e inicia-se a polimerização. O polímero formado é insolúvel no monômero e, portanto, precipita logo que é formado, dando polímeros de baixo peso molecular, embora de excelente pureza. A resistência mecânica é também pobre e o problema prático da polimerização é como dissipar todo o calor pela reação.

## **15.3. Propriedades.**

A natureza dos elementos monoméricos que, quando polimerizados, constituem a macromoléculas, determina o comportamento químico e as propriedades elétricas de um plástico, para ter um quadro completo das propriedades mecânicas é primordial importância a composição estrutural.

- Densidade 1,4 g/cm<sup>3</sup>;

- Não mantém combustão;
- Propriedades dielétricas excelentes;
- Inodoro e não tóxicos;
- Resistentes a esforços de tração da ordem de 400 a 600 kgf/cm<sup>2</sup>;
- Boa dureza;
- Boa rigidez;
- Boa resistentes a abrasão;
- Boa resistência química;
- Superfícies brilhantes;
- Baixo custo por kg;
- Etc.

#### 15.4. Aplicação:

Não existe outro plástico que apresente tantas possibilidades de aplicação como o PVC, no qual não se procede somente nos numerosos procedimentos para sua transformação, se não também na abundante escolha de material e de produtos auxiliares que dispões, para o mesmo ramo, indústrias de brinquedos, automobilística, civil, alimentos, e etc.

A escolha do material se efetua segundo:

- Sua classe de polimerização;
- Forma da matéria-prima e processo de transformação.

Esta escolha é condição prévia para qualquer classe de transformação e se deve levar em conta as propriedades no produto final e as máquinas de que se dispõe.

#### 15.5. Processamento.

Zona 3.....	130 - 145°C
Zona 2.....	150 - 160°C
Zona 1.....	165 - 180°C
Bico.....	175 - 190°C
Rosca L/D.....	1,1:5 - 1:2
Secagem.....	60 - 70 °C
Tempo.....	1 - 2 hs

Calandragem: - Lâminas;

- Placas;
- Laboratório;
- Etc.



- Extrusão:               - Chapas;  
                              - Tubos;  
                              - Perfis;  
                              - Etc.
- Sopro:                 - Garrafas de água mineral;  
                              - Vasilhames em geral;  
                              - Etc.
- Injeção:               - Conexões;  
                              - Brinquedos;  
                              - peças automotivas em geral;  
                              - Etc.
- Rotomoldagem:       - Bolas;  
                              - Corpos ocos;  
                              - Etc.

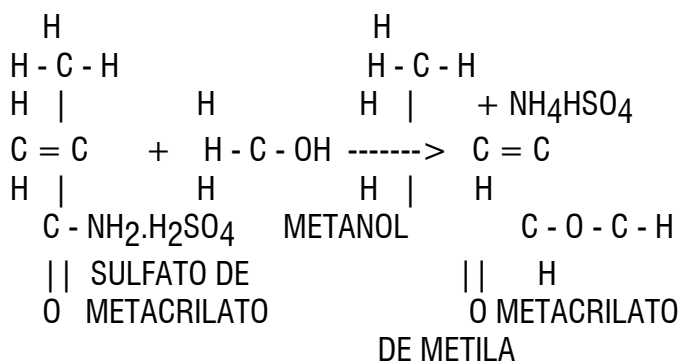
### 1.6. Nomes Comerciais.

Alguns nomes dispostos abaixo, referem-se aos PVC comercializados:

Ongromix.....B.V.K. ....UNGRIA  
Norvic.....C.P.C. ....BRASIL  
benvic.....Solvay.....BRASIL



O sulfato não é isolado da mistura reativa a qual passa por um recipiente de esterificação e reage continuamente com metanol.



No final do processo, adiciona-se ao monômero obtido, inibidores, normalmente hidroquinona, que evita a polimerização prematura do monômero durante a escotagem ou durante o manuseio. O metacrilato é, em condições normais de temperatura e pressão, um líquido que apresenta as seguintes propriedades:

Temperatura de ebulição.....	100,5°C
Densidade.....	0,94 g/cm <sup>3</sup>
Índice de refração.....	1,416
Calor de polimerização.....	11,6 kcal/mol

## 16.2. Polimerização.

O metilmetacrilato pode ser facilmente polimerizado em massa, solução, suspensão e emulsão.

Comercialmente, a técnica mais empregada é a de massa, pois possibilita a obtenção direta do produto desejado. Um exemplo típico da utilização desta técnica seria a fabricação de chapas por casting. Neste caso, é bom lembrarmos que, a técnica empregada na fabricação de artigo (chapa) é conhecido como casting, porém, a técnica empregada na polimerização do monômero é em massa.

### 16.2.1. Polimerização em Massa.

Esta técnica de polimerização é mais empregada na fabricação de chapas acrílicas. Pode ser dividida em 3 etapas:

- Eliminação do inibidor: como já vimos normalmente empregado para evitar a polimerização do monômero durante o manuseio ou na estocagem, é a hidroquinona. Este aditivo pode ser eliminado por lavagem do produto com um solução alcalina (por exemplo, alcoolato de sódio) ou por simples destilação.

- Pré-polimerização: é adicionado ao monômero isento de inibidor o iniciador da reação de polimerização, como por exemplo azodiisobutirilonitrila e o sistema é aquecido, sob constante agitação, durante alguns minutos, até que o monômero adquira uma consistência xaroposa. Em seguida, é esfriado até a temperatura ambiente e feito a eliminação do ar sob vácuo.

- Polimerização propriamente dita: o monômero xaroposo é colocado em moldes adequados (normalmente de vidro) e estes são levados a uma estufa com uma temperatura de aproximadamente 45°C. Dentro da estufa se mantém uma boa circulação de ar, para retirada adequadamente o calor desenvolvido pela reação de polimerização.

Como no final da reação a viscosidade do produto se torna extremamente elevada, eleva-se a temperatura da estufa para cerca de 80°C garantindo, assim, a total polimerização do monômero. A Contração que ocorre durante a conversão do monômero a polímero é de aproximadamente 20%. Após a sua remoção do molde, muitas vezes, as chapas obtidas apresentam tensões internas.

Estas podem ser eliminadas pendurando as chapas verticalmente numa estufa e aquecendo-se a cerca de 80°C por um período de tempo, cuja duração depende da espessura da chapa.

### **16.2.2. Polimerização em Solução.**

Nesta técnica de polimerização, o monômero dissolvido em um solvente orgânico adequado é colocado em um reator de aço inoxidável ou de metal revestido de vidro, provido de agitadores e de camisas de refrigeração. Esta técnica apresenta interesse comercial somente quando deseja-se empregar o polímero resultante na forma de solução, como é o caso de adesivos e lacas acrílicas.

Portanto, deve-se escolher um solvente orgânico que solubilize tanto o monômero como o polímero resultante. Os solventes mais empregados na polimerização do metilmetacrilato, são: tolueno, acetona, e acetato de etila.

### **1.2.3. Polimerização em Emulsão.**

Adiciona-se primeiro um emulsionante a água e um catalisador solúvel em água e, em seguida, se efetua a dispersão do monômero com agitação conveniente. Os típicos catalisadores solúveis em água convenientes para esta reação incluem o peróxido de hidrogênio (água oxigenada), o persulfato de amônio ou o persulfato de potássio. Os emulsificantes podem ser do tipo aniônicos ou não aniônicos, sendo este o preferido por causa de sua estabilidade.

As emulsões acrílicas assim preparadas são usadas para revestir couros, tecidos e na manufatura de tintas a base de água.

### **16.2.4. Polimerização em Suspensão.**

Em um processo típico, uma parte de metilmetacrilato é agitada com duas partes de águas e 0,2% de peróxido de benzoíla empregado como catalisador. A temperatura inicial da reação é de 80°C, podendo atingir até 120°C devido à exotermia de reação. Para se controlar a tamanho das partículas, adiciona-se carbonato de magnésio, o qual é eliminado no final do processo pela adição de ácido sulfúrico à mistura. O PH do meio e o peso molecular médio do polímero são controlados pela adição de fosfato ácido de sódio etricloroetileno respectivamente.

O produto final se apresenta na forma de pequenas pérolas, que são peneiradas, lavadas e secadas. Em seguida, podem ser granuladas e transformadas pela técnicas convencionais aplicadas na moldagem de termoplásticos.

### 16.3. Propriedades.

- Densidade 1,2 g/cm<sup>3</sup>;
- Transição vítrea de 110°C;
- Amorfo, transparência aprox. 92%;
- Duro;
- Rígido;
- Ponto de amolecimento 105°C;
- Índice de refração;
- Absorção de umidade;
- Boa resistência química;
- Etc.

### 16.4. Aplicação.

Uma das aplicação mais conhecidas para as chapas de Polimetil-Metacrilato é o campo da iluminação ou da cobertura transparente. O uso de chapas acrílicas se estendeu às construções, especialmente substituindo o vidro nos luminosos na fabricação de telhados corrugados altamente transparentes e no interior de casas e edifícios como paredes divisórias em quartos, banheiros, etc. As lanternas para automóveis, luzes de estacionamento e pisca-pisca, são moldados com acrílicos devido às suas excelentes propriedades ópticas, resistência às intempéries e resistência mecânica.

Os usos industriais do Polimetil-Metacrilato são numerosos, incluindo painéis de instrumentos, chapas de proteção, janelas de inspeção, óculos protetores, etc., servem também para a construção de maquetes, nas quais sua alta transparência ressalta os detalhes desejados no interior dos moldes.

Na medicina, pode ser usado na fabricação de olhos artificiais, lentes de contatos e dentaduras artificiais. Na fabricação de lustres para iluminação e decoração, está perdendo o campo de aplicação para as resinas poliésteres, devido seu maior custo.

### 16.5. Processamento.

Comercialmente, os artigos de Polimetil-Metacrilato podem ser produzidos de diversas maneiras.

Na moldagem por injeção e extrusão, alguns requisitos devem ser observados para se conseguir obter artigos de boa qualidade. Resumidamente, são eles:

- O polímero granular é um material higroscópico cerca de 4% de umidade, além disso, a absorção é rápida quando em contato com o meio ambiente. Embora muitos tipos comerciais sejam fornecidos praticamente isentos de umidade, este polímero deve sofrer uma pré-secagem, durante 2 - 4 horas a uma temperatura de 80 - 90°C.

- A viscosidade do material em estado fundido é bem maior que muitos outros termoplásticos, como poliestireno, polietileno e PVC flexível, portanto, os equipamentos usados devem ser robusto e capazes de fornecer altas pressões de injeção e extrusão. O uso de máquinas injetoras com roscas recíprocas tem dado excelentes resultados.

- Sendo um material amorfo, a contração no molde durante o resfriamento é baixa e, normalmente, é menor que 0,8%.

- Adota-se a máxima temperatura no molde, quando se deseja obter peças com excelentes propriedades ópticas.

Zona 3.....	250 - 260°C	
Zona 2.....	220 - 230°C	
Zona 1.....	210 - 220°C	
Bico.....	190 - 200°C	
Molde.....	70 - 90°C	Pressão (kgf/cm <sup>2</sup> ).....1000 - 2100
Secagem.....	80 - 90 °C	
Tempo.....	2 - 4 hs	

### 16.6. Nomes Comercias.

Alguns nomes dispostos abaixo, referem-se aos PMMA comercializados:

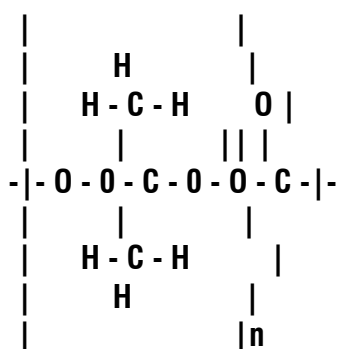
Como exemplo de fornecedores de PMMA, na forma de chapas, temos:

Perpex.....	I.C.I.....	U.S.A
Oroglas.....	Rohms e Haas.....	U.S.A
Plexiglas.....	Rohms e Haas.....	ALEMANHA

Como exemplo de fornecedores de PMMA, na forma de grânulos ou pó para moldagem, citamos:

Polikron.....I.C.I.....U.S.A  
 Lucite.....DU PONT.....U.S.A  
 Vedril.....Montecantini.....ITALIA  
 Acrigel.....Proquigel.....BRASIL  
 Plexiglas.....Rohms e Haas.....ALEMANHA

## 17. Policarbonato (PC).



### 17.1. Obtenção dos Monômeros.

Os policarbonatos podem ser considerados como poliésteres de compostos de ácido carbônico e polihidróxidos. O fosgeno e o difenil carbonato são os dois derivados mais usados em produções comerciais do PC. Como mencionado anteriormente, o BISFENOL A é o composto polihidroxilado mais usado para a fabricação dos PC atualmente.

#### 17.1.1. Fosgeno.

O fosgeno (ou dicloreto de carbonila) é obtido pela reação do gás cloro com o monóxido de carbono a aproximadamente 20°C, na presença de carbono ativo como catalisador.

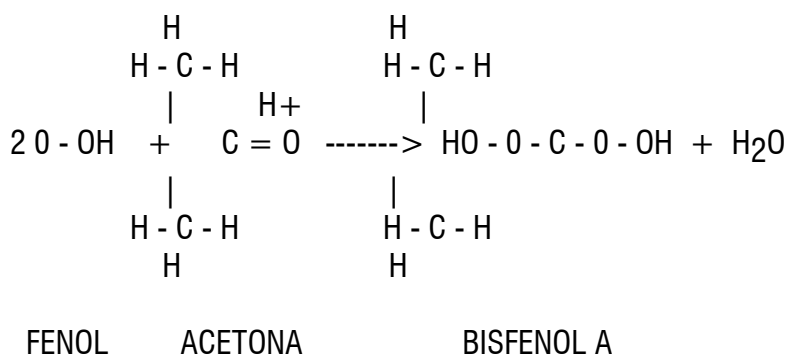


MONÓXIDO DE CARBONO      CLORO      FOSGENO

O fosgeno é um gás com ponto de ebulição de 8°C, de odor pungente.

### 17.1.2. Bisfenol A.

O Bisfenol A é obtido através do fenol (2 moles) e da acetona (1 mol).

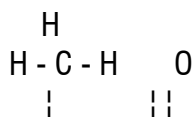
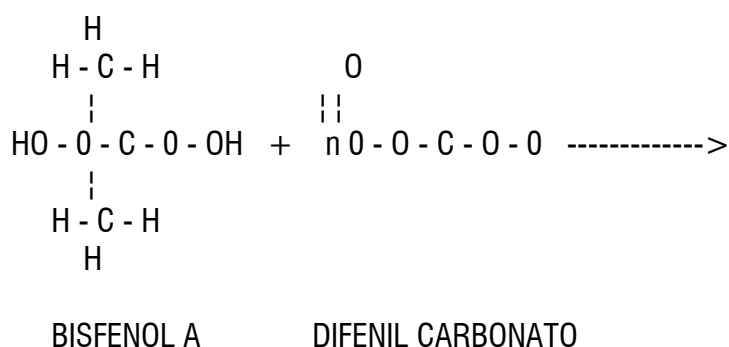


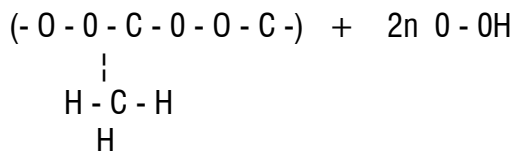
O fenol e a acetona são misturados e aquecidos a aproximadamente 50°C. O HCl (catalisador) é passado pela mistura por aproximadamente 8 horas, durante este período, a temperatura é mantida a aproximadamente 70°C para evitar a formação de produtos isoméricos. O Bisfenol A precipita, é filtrado e lavado com tolueno para remover o fenol que reage que é recuperado. O produto é então recristalizado em etanol aquoso.

O Bisfenol A com elevado grau de pureza e ponto de fusão de 154°C a 157°C é usado para preparação dos Pc. Um material impuro resulta em um PC com coloração pobre e baixas propriedades.

### 17.2. Polimerização.

Neste processo o polímero é obtido pela transesterificação entre o Bisfenol A e difenil carbonato:





POLICARBONATO

FENOL

Em um processo típico, uma mistura de Bisfenol A e difenil carbonato junto com um catalisador básico (hidreto de lítio, óxido de zinco ou óxido de antimônio) e fundida e agitada a aproximadamente 150°C sob nitrogênio. A temperatura é então aumentada para aproximadamente 210°C por uma hora e a pressão é reduzida a aproximadamente 20 mmHg. Ao término deste tempo, o fenol é destilado. A mistura reacionária é então tratada por um período de 5 a 6 horas durante o qual a temperatura é aumentada para aproximadamente 300°C e a pressão é reduzida para aproximadamente 1 mmHg. Durante este período a viscosidade do fundido aumenta muito e a reação é eventualmente parada. O material é extrudado e granulado.

A transesterificação requer equipamentos mais complexos (também altas temperaturas e baixas pressões são envolvidas) e a alta viscosidade do polímero fundido faz a impraticabilidade do manuseio dos produtos com pesos moleculares maiores que 50.000. Mesmo assim, o método da transesterificação é usualmente preferido a fosgenação direta em operações industriais.

### 17.3. Propriedades.

- Densidade 1,20 g/cm<sup>3</sup>;
- Super rígido;
- Super duro;
- Altamente transparente;
- Alta pureza;
- Temperatura máxima de uso 135°C;
- Alta resistência a deformação;
- Alta estabilidade dimensional;
- Excelente resistência ao stress-cracking;
- Tg 149°C;
- Tm 225°C;
- Absorção de umidade 0,35%;
- Atóxico;
- Etc.

### 17.4. Aplicação.

Os policarbonatos são materiais muito utilizados onde a tenacidade, o caráter auto-extinguível e a transparência são necessários em uma peça.

Atualmente, o consumo de metade da produção de PC e aplicada nas indústria elétricas e eletrônicas, na fabricação de relês, bobinas, terminais, plugs, recobrimento de fusíveis, sendo necessárias propriedades como, resistência a chama, bom isolamento, dureza, resistência ao calor, resistência a oxidação.

Em aplicações domésticas, os policarbonatos são usados em vasos, pratos, cabos de talheres, etc.

São usados ainda em capacetes, lanternas de automóveis, recipientes de filtros de óleos, régua, luzes de posição para aviões, rotores de bombas, lentes de semáforos, janelas de aviões, chassis para geradores, etc.

### 17.5. Processamento.

O policarbonato pode ser facilmente moldado pelas técnicas convencionais de processamento de termoplásticos sob condições normais. A maior quantidade de policarbonato é moldada por injeção, e uma quantidade significante é extrudada.

A resina absorve umidade suficiente para causar problemas na moldagem. Os grânulos devem ser secados a aproximadamente 120°C por 4 a 6 horas.

A viscosidade no estado fundido do policarbonato é elevada. O efeito do aumento da temperatura sobre a viscosidade é menos observado nos policarbonatos que em outros polímeros. As temperaturas de moldagem estão compreendida entre 230 a 300°C, acima desta temperatura ocorre a degradação do polímero.

O policarbonato fundido adere as partes metálicas do equipamento, se for resfriado no cilindro, pode arrancar pedaços de metais. A contração do policarbonato após a moldagem é aproximadamente 0,006%, pode ser reciclado e deve ser usado aproximadamente 20% deste material em polímeros virgem.

O molde deve ser aquecido por volta de 80 - 100°C para obterem-se peças com alto brilho e sem tensões internas.

Zona 4.....	250 - 280°C
Zona 3.....	260 - 290°C
Zona 2.....	260 - 310°C
Zona 1.....	280 - 300°C
Bico.....	270 - 290°C
Molde.....	80 - 120°C
Secagem.....	110 - 120°C
Tempo.....	4 - 6 hs

## 1.6. Nomes Comerciais.

Alguns nomes dispostos abaixo referem-se aos PC comercializados:

Durolon.....Policarbonatos.....BRASIL  
 Roxan PC.....Coplen.....U.S.A  
 Makrolon.....Bayer.....ALEMANHA  
 Lexan.....GE.....ALEMANHA

## 18. Poliamida (PA).

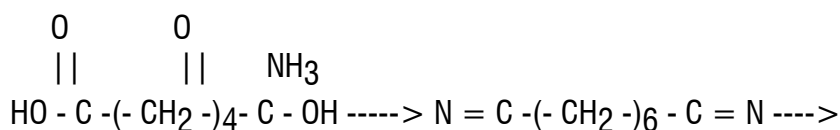


Aonde R é um radical orgânico

### 18.1. Obtenção dos Monômeros.

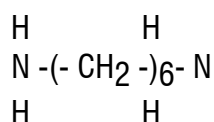
#### 18.1.1. Hexametileno Diamida.

Um processo standard comercial para a obtenção da hexametileno diamina é através do ácido adípico como segue:



ÁCIDO ADÍPICO

ADIPONITRILA

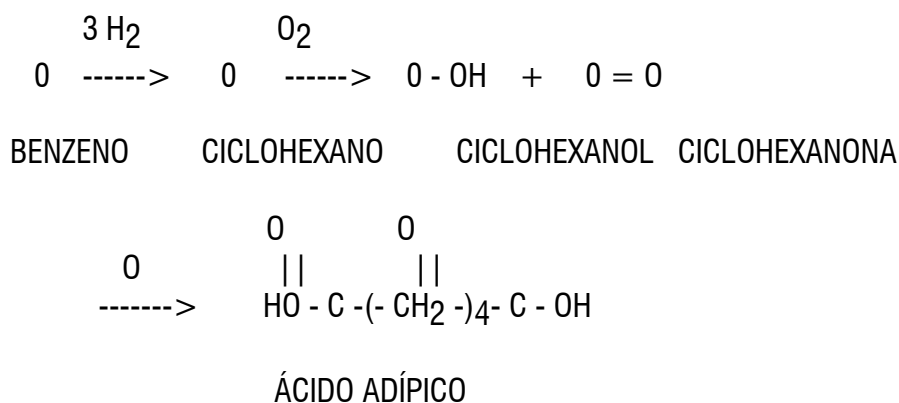


HEXAMETILENO DIAMIDA

A hexametileno diamida é um sólido branco cristalino, com ponto de fusão de 41°C.

#### 18.1.2. Ácido Adípico.

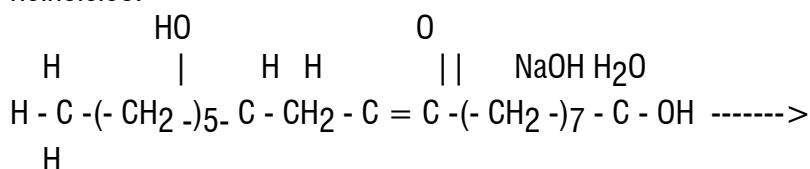
A principal técnica comercial de obtenção do ácido adípico é através do benzeno como segue:



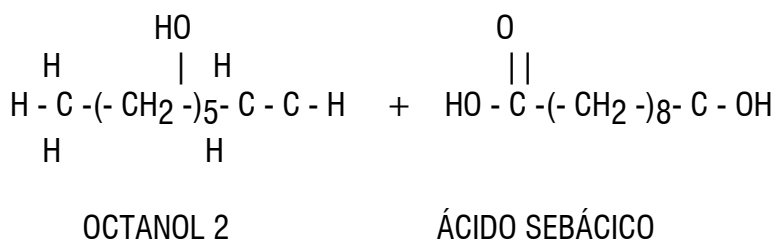
O ácido adípico é um sólido branco cristalino com ponto de fusão de 152°C.

### 18.1.3. Ácido Sebácico.

O ácido sebácico é normalmente obtido do óleo de castor, que é essencialmente um triglicerídeo do ácido ricinoléico.



### Óleo de Castor

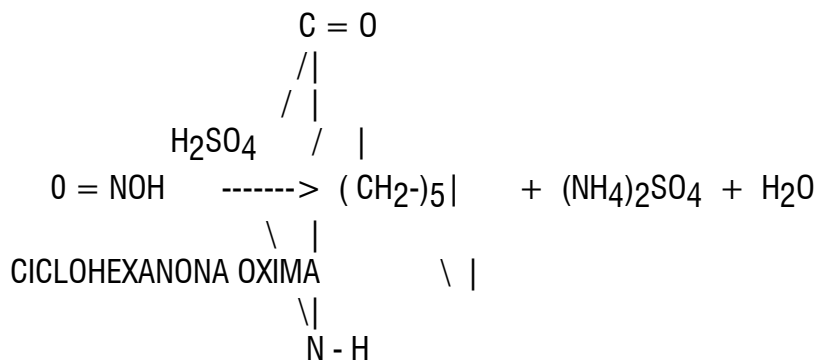


O ácido sebácico é um sólido incolor cristalino com um ponto de fusão de 134,5°C.

### 18.1.4. Ácido W - Aminoundecanóico.

O ácido w - aminoundecanóico é normalmente preparado pelo óleo de castor.



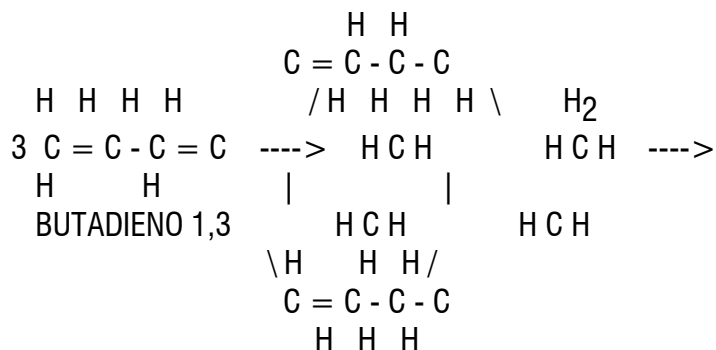


### CAPROLACTAMA

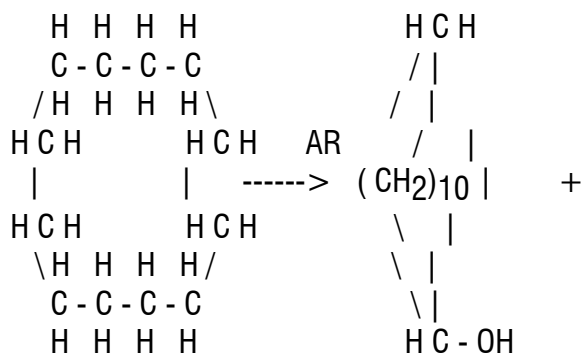
A Caprolactama é um sólido branco cristalino com ponto de fusão de 70°C.

#### 18.1.6. Dodecil Lactama.

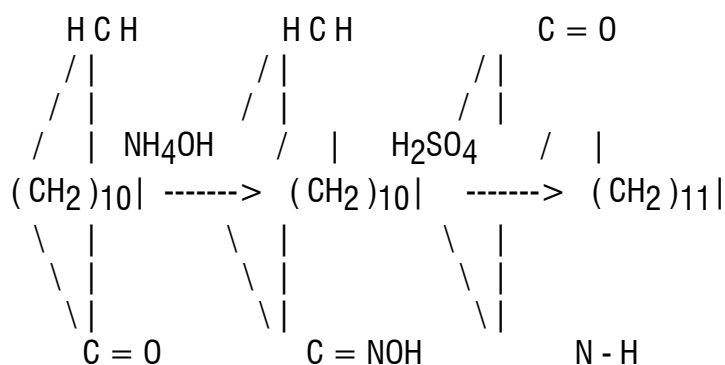
O Dodecil Lactama é obtido através do butadieno conforme a reação:



### 1, 5, 9 CICLODODECATRIENO



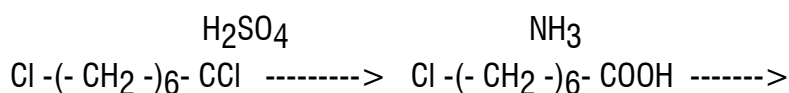
## CICLODODECANO



## DODECIL LACTAMA

### 18.1.7. Ácido W - Aminoenântico e Perlargônico.

Os W - aminoácidos podem ser obtidos através de telômeros isolados pela hidrólise do grupo  $-\text{CCl}_3$  aquecendo o telômero com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado por uma hora a  $90 - 100^\circ\text{C}$  e então são tratados com uma solução aquosa de amônia sob pressão.

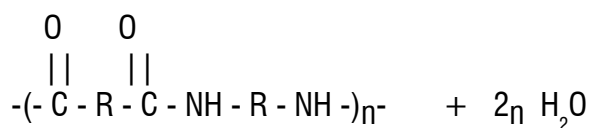
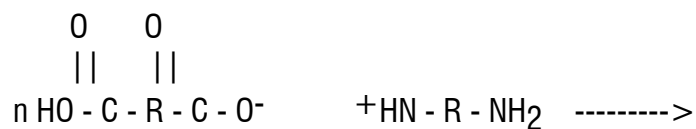


## 18.2. Polimerização.

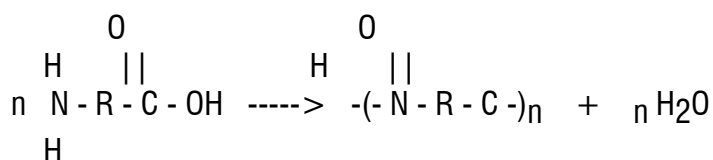
As poliamidas lineares podem ser preparadas por diversos métodos, porém apenas 3 são de grande importância comercial:

### 8.2.1. Reação de diamidas com ácidos dicarboxílicos, via uma "sal de Nylon".

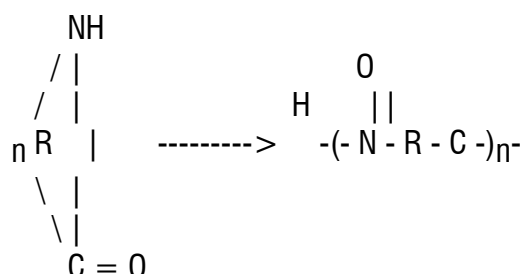




### 18.2.2. Auto-condensação de um W-aminoácido.

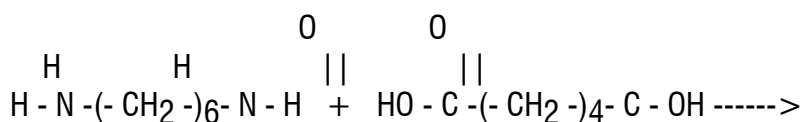


### 18.2.3. Abertura de um anel de lactama.



### 18.2.1. Poliamida 6:6.

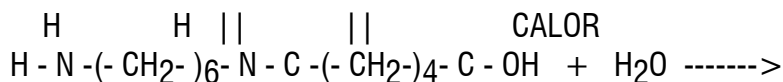
O sal de Nylon 6:6 preparado pela reação do hexametilenodiamina e ácido adípico em metanol, o sal insolúvel. (pf 190 - 191°C)



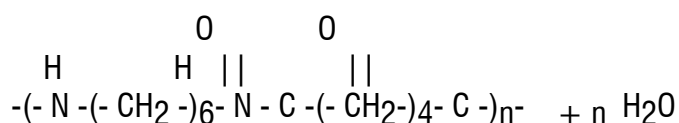
HEXAMETILENO DIAMIDA

ÂCIDO ADÍPICO

0 0



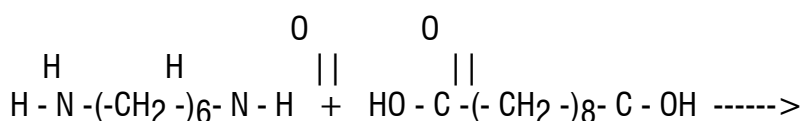
SAL DE NYLON



POLIAMIDA 6:6

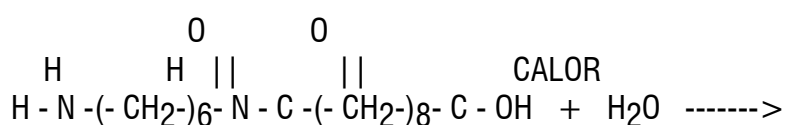
**18.2.2. Poliamida 6:10.**

A Poliamida 6:10 é preparada através do sal apropriado (pf 170°C) por uma técnica similar à similar à da Poliamida 6:6.



HEXAMETILENO DIAMIDA

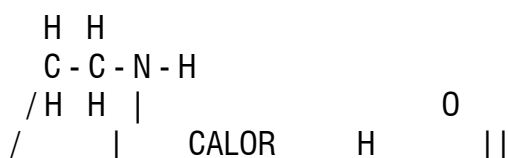
ÁCIDO SEBÁCICO

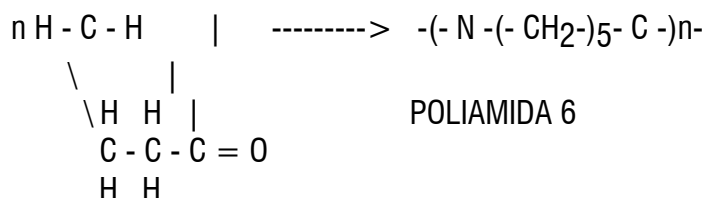


SAL DE NYLON

**18.2.3. Poliamida 6.**

Os processos contínuos e bateladas tem sido usados para a fabricação da Poliamida 6. Em um processo batelada típico, a caprolactama a água (que atua como um catalisador) e um telômero (ácido acético), são carregados em um reator sob atmosfera de N<sub>2</sub> a 250°C por aproximadamente 12 horas.

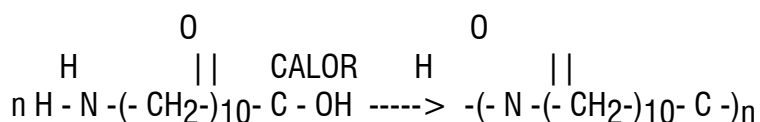




CAPROLACTAMA

#### 18.2.4. Poliamida 11.

Este polímero pode ser preparado pela agitação do ácido aminoundecanoico fundido a aproximadamente 220°C. A reação é controlada pela medida da condutibilidade elétrica do fundido e pela viscosidade de soluções em M-cresol.

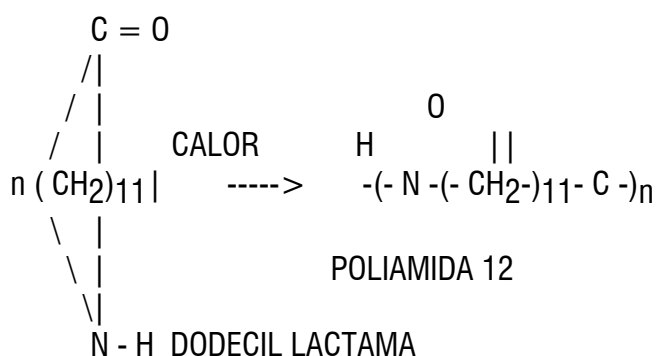


ÁCIDO W-AMINOUNDECANOÍCO

POLIAMIDA 11

#### 18.2.5. Poliamida 12.

A abertura do anel de caprolactama para a Poliamida 6 envolve uma reação de equilíbrio que é facilmente catalisada com água. No caso da Poliamida 12, através do Dodecil Lactama, são necessárias temperaturas maiores que 260°C para abrir a estrutura cíclica, porém, neste caso, a concentração não é uma reação de equilíbrio e o processo tem como rendimento aproximadamente 100% de polímero linear.



### 18.3. Propriedades.

As poliamidas alifáticas tais como a 6, 6:6, 6:10, 11, 12 são polímeros lineares, portanto, termoplásticos. Elas contêm os grupos polares -CONH, espaçados em intervalos regulares, tornando os polímeros cristalizados e com uma alta atração intermolecular.

Estas cadeias poliméricas também possuem os seguimentos de cadeia alifáticos que conferem uma certa flexibilidade às regiões amorfas. Portanto, a combinação da alta atração entre as cadeias nas zonas cristalinas e a flexibilidade das zonas amorfas conferem às poliamidas, rigidez à temperaturas acima da Tg.

A alta atração intermolecular confere ao polímero um alto ponto de fusão. Entretanto, acima do ponto de fusão, a viscosidade no estado fundido é baixa devido à flexibilidade do polímero a estas temperaturas, geralmente maiores que 200°C.

Devido à alta DEC e seu estado cristalino, os polímeros são solúveis somente em poucos solventes com altos parâmetros de solubilidade, que são capazes de se interarem com os polímeros.

Existe um número de variáveis estruturais que podem afetar consideravelmente as propriedades das PAs alifáticos:

#### 1. A distância entre a repetição do grupo -CONH- :

A presença dos grupos -CONH tornam as poliamidas muito diferentes dos PEs. Comparando-se estes dois materiais tem-se:

- Maior densidade nas Poliamidas D: 1,14 g/cm<sup>3</sup>;
- Maior força para separar mecanicamente as moléculas das poliamidas e, conseqüentemente maior resistência à tração, rigidez e dureza;
- Maior Tm e HDT nas poliamidas;
- Maior absorção de umidade nas poliamidas;

A Poliamida 11 tem o dobro da distância entre os grupos amidos do que a Poliamida 6, conseqüentemente, é intermediária em propriedades entre a Poliamida 6 e o polietileno.

#### 2. O número de grupos metilenos nos monômeros:

Observa-se que, polímeros obtidos com monômeros que possuem número par de grupos metilênicos, têm pontos de fusão mais elevados que polímeros similares com um número ímpar de grupos metilênicos. As pontes de hidrogênio formadas são responsáveis pela alta resistência e pelo altos pontos de fusão.

#### 3. Peso molecular:

Os tipos especiais de poliamidas, por exemplo, a 6:6, são freqüentemente encontrados em diversos pesos, moleculares. A diferença entre tipos é na viscosidade no estado fundido, os grupos mais viscoso são usados para processamento por extrusão.

As poliamidas são consideradas polímeros auto-lubrificantes devido à presença de oligômeros na estrutura. A resistência à abrasão pode ser aumentada através da aditivação com lubrificantes externos.

Os nylons são considerados materiais cristalinos polares com excepcional resistência aos hidrocarbonetos. Os ésteres, haletos e glicóis causam pouco efeito sobre eles. Os álcoois causam um inchamento. Existem poucos solventes para as poliamidas, dentre eles, o ácido fórmico, o ácido acético glacial, fenóis e cresóis.

Os ácidos minerais atacam os nylons, mas o grau de ataque depende do tipo de nylon e da natureza e concentração do ácido. O ácido nítrico é ativo em altas concentrações. As poliamidas são higroscópicas, água absorvida tem um efeito plastificante o qual diminui a resistência à tração e aumenta a resistência ao impacto.

#### 1.4. Aplicação.

- Buchas;
- Engrenagens;
- Rebites;
- Peças para eletrodomésticos;
- Filme para alimentos e produtos farmacêuticos;
- Revestimentos de cabos elétricos;
- Monofilamentos usados em escovas de cabelos, perucas artificiais, linhas de pescas, linhas para suturas cirúrgicas, tapeçaria, indústrias têxteis.
- Tubos flexíveis para petróleo e outros líquidos;
- Tubulações para plantas químicas;
- Auto peças em geral;
- Indústria aeroespaciais (Poliamida com fibra de carbono);
- Etc.

#### 1.5. Processamento.

As poliamidas requerem alguns cuidados especiais para a sua moldagem tais como:

- A elevação da temperatura das poliamidas não provoca nenhum amolecimento progressivo da matéria, mas conduz diretamente a fusão, temperaturas entre 160 - 260°C, dependendo do tipo de Poliamida.

Poliamida 6.....220°C

Poliamida 6:6.....255°C  
 Poliamida 6:10.....230°C

- A viscosidade das poliamidas no estado fundido é muito baixa, havendo a necessidade de utilizar bicos valvulados no processo de injeção.

- As poliamidas são muito sensíveis à oxidação sob altas temperaturas. Acima de 70°C, a oxidação ocorre superficialmente tornando-se amareladas. Na fusão, o escurecimento sob exposição ao ar ocorre rapidamente.

- As poliamidas atingem um teor de absorção de umidade da ordem de 1,5 a 3,5% após o equilíbrio. Para o processamento, este teor deve ser de 0,2%. Isto se consegue com a estufagem do material.

- A injeção é o método mais para transformar as Poliamida que podem ser processadas em máquinas convencionais, a extrusão é usada para a obtenção de filmes, Monofilamentos, recobrimentos de cabos elétricos, etc. Para este fim usam-se as poliamidas de peso molecular mais elevado.

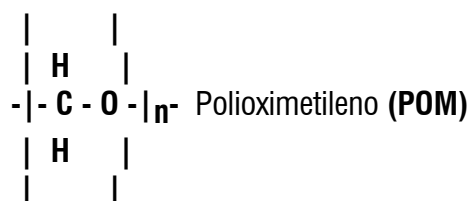
Zona 3.....250 - 280°C  
 Zona 2.....260 - 290°C  
 Zona 1.....270 - 300°C  
 Bico.....280 - 290°C  
 Molde.....70 - 90 °C  
 Secagem.....80 - 90 °C  
 Tempo.....1 - 2 hs

### 1.6. Nomes Comercias.

Alguns nomes dispostos abaixo, referem-se as PA comercializadas:

Grilomid.....Mazzaferro.....BRASIL  
 Technyl.....Rhodia.....FRANÇA  
 Zytel.....Du Pont.....U.S.A  
 Nitron.....Nitrocarbano.....BRASIL  
 Petromid.....Petronyl.....U.S.A  
 Polimild.....Retinoplast.....BRASIL  
 Nylodur.....De Millus.....FRANÇA  
 Celanese.....Celanese.....U.S.A Inbramid.....I.C.P.....U.S.A  
 Ultramid.....BASF.....ALEMANHA

## 19. Polioximetileno (POM).



### 19.1. Obtenção do Polioximetileno.

#### 1. Preparação do polioximetileno homopolímero (POM).

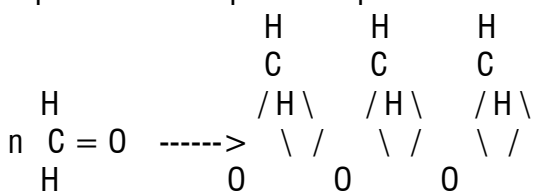
Na preparação do POM homopolímero, o formadeído deve apresentar um elevado grau de pureza (99,9), ou seja, não deve possuir seus principais contaminantes que são polímeros de baixo peso molecular e compostos hidroxilados, pois esses causam transferência de cadeia e inibem a reação de polimerização.

Num processo típico, o formoldeído é misturado dentro de um reator, com uma solução de inibidor e heptano (diluente), portanto, é empregada a técnica de polimerização em solução. O iniciador utilizado, em geral, são ácidos ou bases de LEWIS, sendo o trifenilfosfina (base de LEWIS), o mais indicado pelas literaturas. À esta solução, adiciona-se também um telômero, como por exemplo, água ou metanol.

A polimerização é realizada à temperatura de no mínimo  $-50^{\circ}\text{C}$  e no máximo  $50^{\circ}\text{C}$  sob pressão atmosférica, até obter-se uma "lama" constituída por 20% de polímero. O polímero é, em seguida, separado da solução por filtração, lavado com heptano e acetona pura e secado sob vácuo a  $80^{\circ}\text{C}$ .

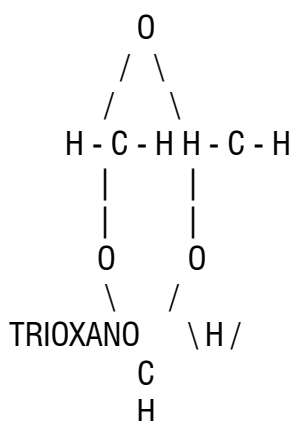
Num estágio final, o polímero é submetido a uma reação de esterificação, que tem a finalidade de melhorar a sua estabilidade térmica. A esterificação pode ser feita com inúmeros anidridos, porém, o preferido é o anidrido acético. Neste estágio, o POM é aquecido a aproximadamente  $160^{\circ}\text{C}$  com anidrido acético e pequena quantidade de acetato de sódio que atua como catalisador. O polímero é solúvel em anidrido acético a esta temperatura, porém, precipita quando esta solução é resfriada. O polímero acetilado é separado por filtração, lavado com acetona pura e secado sob vácuo a  $70^{\circ}\text{C}$ . Finalmente o produto é extrudado e granulado.

O peso molecular produzido por esse método varia entre 20.000 e 100.000. Reação geral:

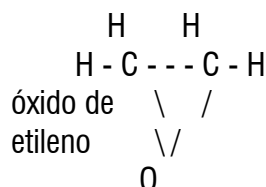


FORMALDEIDO                      POLIOXIMETILENO  
2. Preparação do Polioximetileno copolímero (POM).

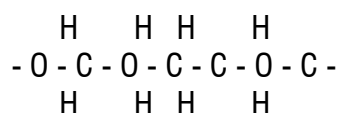
Na obtenção do POM copolímero o principal monômero é o trioxano, que possui a seguinte fórmula estrutural.



Vários éteres cíclicos podem ser empregados como comonômeros, entretanto, o utilizado pela ICI na fabricação do Kematal e o mais indicado pelas literaturas, é o óxido de etileno, cuja fórmula estrutural é a seguinte:



A copolimerização entre o trioxano e o óxido de etileno é realizada a 60°C utilizando-se como diluente um solvente inerte, como por exemplo, hexana e como iniciador, normalmente o boro trifluorado (BF<sub>3</sub>) - ácido de LEWIS. O copolímero obtido é separado da solução, no final do processo, lavado e secado. O peso molecular médio do POM copolímero varia entre 30.000 a 50.000 e a sua fórmula estrutural pode ser assim representada:

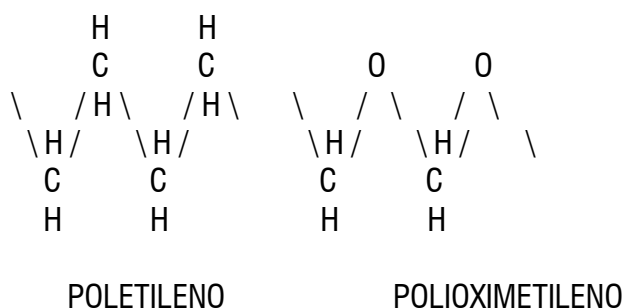


A presença dos grupos - C - C são responsáveis pela melhor estabilidade química e térmica do POM copolímero em relação ao POM homopolímero. Além disso, esses grupos estão distribuídos

aleatoriamente na estrutura do polímero diminuindo o seu grau de cristalinidade e influenciando, conseqüentemente, sobre as propriedades do material.

### 19.2. Relação entre a estrutura e as propriedades.

Para melhor compreendermos as propriedades do Polioximetileno, vamos comparar sua estrutura molecular do polietileno.



Ambos são lineares, termoplásticos, possuem uma estrutura bem regular e suas cadeias moleculares são flexíveis. Com esses dados podemos concluir que são capazes de cristalizar, o que é confirmado pelo teste de difração de raio-x. As ligações carbono-carbono nas moléculas do polietileno. Devido a isto, o Polioximetileno é mais duro, tem maior ponto de amolecimento e maior temperatura de transição vítrea.

A temperatura de transição vítrea (Tg) do polioxiometileno varia entre - 50°C e - 85°C e, enquanto que a do polietileno é da ordem de - 120°C. Sendo um polímero semi-cristalino (75 a 85%), é bastante resistente aos solventes usuais à temperatura ambiente, mas líquidos com semelhante parâmetro de solubilidade = 11,1 podem causar inchaço, principalmente nas regiões amorfas.

Apesar de possuir grupos polares, a sua estrutura é balanceada e o polímero exibe boas propriedades dielétricas. As ligações C - O são menos estáveis que as ligações C - C, conseqüentemente, o Polioximetileno tem menor estabilidade tanto térmico como química que o polietileno. Entretanto propriedades podem ser melhoradas com a polimerização, pois o comonômero substitui parte das ligações C - O por ligações C - C.

### 19.3. Propriedade Gerais.

- Densidade 1,41 g/cm<sup>3</sup>;
- Elevada rigidez;
- Elevada resistência a fadiga;
- Excelente estabilidade dimensional;

- Excelente estabilidade térmica;
- Boa tenacidade;
- Boa resiliência;
- Boa resistência ao "creep";
- Boa resistência a abrasão;
- Boa resistência química;
- Tm 180°C;

#### **19.4. Aplicações.**

Estes polímeros encontram varias aplicações na indústria mecânica e automobilística, incluindo engrenagens, carcaças de bombas, pás de ventiladores, peças para máquinas de lavar (bombas, disco reguladores da programas, válvulas magnéticas, est.), punho e alojamento do motor de furadeira, fechaduras de caminhões, bombas de gasolina, rotores de bombas e ventiladores para automóveis, etc.

Além das aplicações específicas acima, ainda destacamos, aparelhos para acessórios para batedeiras, peças para câmera fotográficas e filmadoras, rodas impressoras, feiras para extrusão de macarrão, volantes para válvulas, carcaças de isqueiros, peças de precisão para rádio e televisão, ganchos para carnes, tampas de garrafas, etc.

#### **19.5. Processamento.**

Os poliacetais podem ser moldados facilmente pelas técnicas convencionais para moldagem de termoplásticos, ou seja, injeção, sopro, e extrusão. Os grânulos são translúcidos, portanto, não é possível obter-se peças transparentes.

A coloração desses materiais plásticos, pode ser feita pela técnica de coloração a seco, utilizando-se o pigmento na forma de pó. Os pigmentos utilizados devem ser compatíveis com o polímero e inalteráveis com as condições de processamento.

No processamento desses materiais plásticos, alguns fatores devem ser cuidadosamente observados, tais como:

- Um superaquecimento do material provoca a formação do gás formado no interior do cilindro da injetora ou extrusora, prejudicando a moldagem;
- Embora seja menos higroscópico que as poliamidas, devem ser armazenados em lugares secos;
- Relacionando com as Poliolefinas, a viscosidade aparente dos poliacetais é menos dependente da temperatura e da tensão de cisalhamento;

- A alta contração verificada durante o resfriamento no molde (2 - 2,5%), ocorre e devido ao seu grau de cristalinidade relativamente alto.

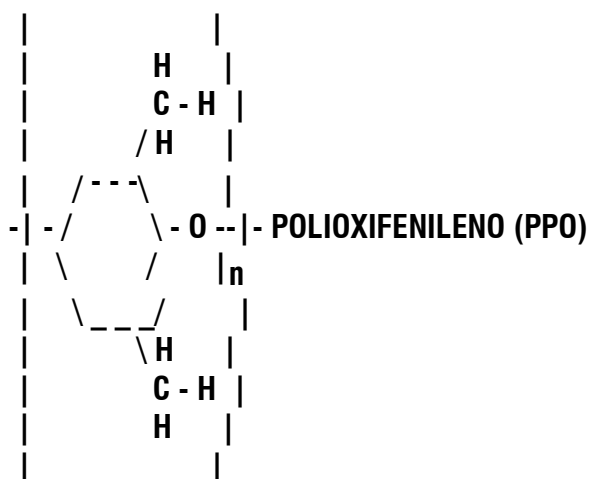
Zona 3.....	170 - 190°C
Zona 2.....	180 - 200°C
Zona 1.....	190 - 210°C
Bico.....	175 - 180°C
Molde.....	90 - 140°C
Rosca L/D.....	20 : 1
Pressão(kgf/cm <sup>2</sup> ).....	1000 - 1400
Contração.....	2 - 2,5%

### 19.6. Nomes Comerciais.

Alguns nomes dispostos abaixo, referem-se aos POM comercializados:

Delrin.....	Du Pont.....	U.S.A
Celcon.....	Celanese.....	U.S.A
Kematal.....	I.C.I.....	U.S.A
Hostaform.....	Hoechst.....	ALEMANHA

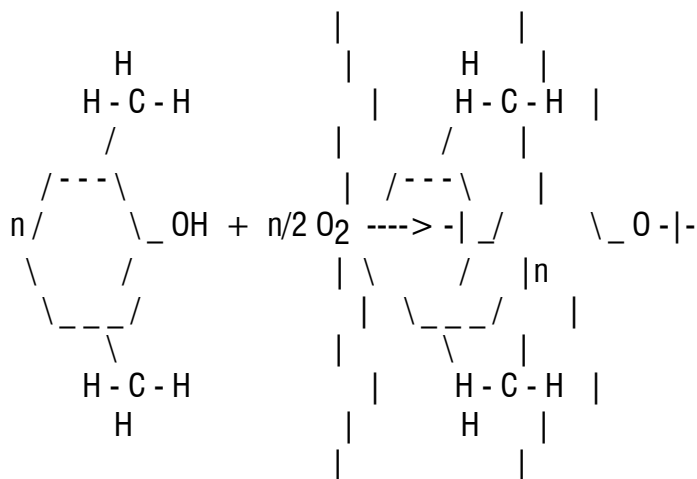
## 20. Polioxifenileno (PPO).



### 20.1. Obtenção do Polioxifenileno.

Esse material pode ser facilmente obtido por acoplamento oxidativo que ocorre pela passagem de oxigênio ou um outro agente oxidante, através de uma mistura reativa constituída de 2,6 - xilenol, piridina e cloreto cuproso. Neste processo, é desnecessário o aquecimento externo, pois durante o curso da reação a temperatura atinge aproximadamente 70°C, temperatura esta suficiente para ocorrer a oxidação. No final do processo adiciona-se ácido clorídrico para provocar a precipitação do polímero. Este é, filtrado e lavado com metanol dando um polímero incolor.

Reação geral:



2,6 XINELOL

POLIOXIFENILENO

## 20.2. Propriedades.

- Densidade 1,06 g/cm<sup>3</sup>;
- Elevada resistência a tração;
- Elevada resistência ao impacto;
- Elevada resistência elétrica;
- Elevada rigidez;
- Boa resistência química;
- Auto extingüíveis;
- Tg 210°C;
- Ponto de amolecimento vicat 218°C;
- Absorção de umidade 0,03%;

## 20.3. Aplicação.

Devido às boas propriedades mecânicas, a indústria automobilística pode empregar as resinas a base de Polioxifenileno na fabricação de painéis de instrumentos, grades, caixa de engrenagens, etc. Além das boas propriedades mecânicas, esses materiais plásticos possuem boas características de isolamento elétrica e boa estabilidade dimensional, mesmo sob condições de vibrações bruscas de temperatura e umidade.

Por essas razões, pode ser empregado na fabricação de conectores, soquetes, componentes de precisão interno para televisores (por exemplo, sincronizadores, componentes de proteção para circuitos, isolamento de cabos, etc). A resistência a hidrólise, mesmo sob altas temperaturas é excelente.

Portanto, pode ser utilizado na fabricação de bombas difusoras de vapor, haste de válvulas, válvulas para água morna, etc.

## 20.4. Processamento.

As resinas a base de polioxifenileno podem ser moldadas com relativa facilidade pelas técnicas de injeção, extrusão e termoformagem.

As máquinas injetoras com rosca são mais adequadas para processar este material plástico. Para se conseguir resultados satisfatórios, deve-se utilizar material plástico rosca com relação L:D da ordem de 20:1 e taxa de compressão entre 2:1 e 3:1.

A temperatura do cilindro não deve ser superior a 340°C. Acima de 340°C, ocorre a formação de gases, prejudicando as propriedades físicas do produto final.

Os moldes devem ser aquecidos, pois minimizam as tensões internas no produto moldado, conferem superfícies altamente brilhante e facilita o fluxo nas secções finas. Sendo um polímero com baixo grau de cristalinidade se contrai pouco durante o resfriamento no molde, aproximadamente 0,6%. Quando desejar-se ótimo acabamento superficial as resinas a base de Polioxifenileno devem ser pré-aquecido entre 2 - 4 horas a uma temperatura entre 100 e 115°C.

Zona 3.....	290 - 310°C
Zona 2.....	300 - 320°C
Zona 1.....	310 - 330°C
Bico.....	290 - 300°C
Molde.....	110 - 150°C
Pressão(kgf/cm <sup>2</sup> ).....	1000 - 1400
Secagem.....	100 - 115°C
Tempo.....	2 - 4 hs

### 20.5. Nomes Comerciais.

Alguns nomes dispostos abaixo, referem-se aos PPO comercializados:

Noryl.....Coplén.....USA



\\_ \_ \_ \_ /

Polietilenotereftalato (PET)

### 21.2. Propriedades.

- Densidade
- Rígido;
- Amorfo;
- Tg 70°C;
- Absorve muita umidade;
- Boa resistência ao impacto;
- Boa resistência química;
- Boa resistência a isolamento elétrica;
- Elevado barreira contra gases;

### 21.3. Aplicação.

Na forma de filamentos, o PET é aplicado como fio tecelagem. Os filmes de PET são geralmente orientados biaxialmente, sendo aplicados como fitas magnéticas, filmes fotográficos e para raio-x, isolamento elétrico (metalização para capacitores), laminados para impressão e embalagem de alimentos, incluindo aqueles que são cozidos dentro do próprio invólucro em fornos convencionais e em microondas, suportando temperaturas de até 150°C.

### 1.4. Processamento.

Os grânulos de PET amorfo devem ser secados e cristalizados antes da extrusão. Somente a secagem não é suficiente, pois o PET amorfo amolece e adere à rosca da extrusora. A cristalização dos grânulos evita esta aderência. A secagem e a cristalização ocorrem juntas quando o material é aquecido sob temperaturas acima de 150°C.

Para estruturas orientadas, o PET fundido é moldado em uma pré-forma amorfa. Para a obtenção de filamentos finos, essa pré-forma é uma fibra não estirada que é resfriada rapidamente.

Na forma de filmes, o contato com o rolo resfriado por água é suficiente para evitar a cristalização. Com o aumento da espessura, o resfriamento deve ser feito por água em um tanque. Para ser efetivo, o resfriamento deve reduzir a temperatura, em segundos, a um valor bastante próximo da Tg do PET.

O desenvolvimento de técnicas apropriadas para o sopro de pré-formas amorfas, transformou o PET em um material bastante viável para a fabricação de embalagens para bebidas carbonatada. As bebidas com

CO<sub>2</sub>, desenvolvem pressões internas da ordem de 3,5 a 7,0 Kgf/cm<sup>2</sup>, e requerem invólucros de alta resistência e baixa permeabilidade ao CO<sub>2</sub>, sendo o PET indicado para esta aplicação.

As pré-formas são injetadas em moldes refrigerados a água, sendo produtos amorfos e transparentes. Essas pré-formas são aquecidas até temperaturas próximas da T<sub>g</sub> do PET e, em seguida, Sopradas na sua forma final. As garrafas moldadas desta forma são orientadas biaxialmente e apresentam resistência de 700 Kgf/cm<sup>2</sup> nos eixos.

Os processos de injeção a sopro e extrusão a sopro não são utilizados para o PET, pois o material possui baixa viscosidade, dificultando assim, a formação de um parison uniforme.

Zona 3.....	220 - 240°C
Zona 2.....	230 - 250°C
Zona 1.....	240 - 250°C
Molde.....	30 - 50 °C
Secagem.....	70 - 80 °C
Tempo.....	1 - 2 hs

### 21.5. Nomes Comerciais.

Alguns nomes dispostos abaixo, referem-se aos PET comercializados:

Techster.....	Rhodia.....	USA
Skillpenty.....	Amoco.....	HOLANDA
Runite.....	Du Pont.....	USA
Kodapak.....	Kodak.....	USA



224°C e de Tg 22 - 43°C menores que os do PET, diminuindo assim, as temperaturas de processamento de distorção ao calor.

Como é esperado dos materiais com estruturas hidrocarbônicas, o PBT é mais isolante elétrico que o PET. Ele possui também boa estabilidade aos hidrocarbonetos alifáticos como os álcoois e ésteres, são resistentes aos ésteres de baixo peso molecular, as cetonas e aos hidrocarbonetos parcialmente halogenados. Alguns fenóis complexos, como o o-clorofenol, dissolvem o PBT.

A fibra de vidro é um reforço muito usado no PBT. Tendo este reforços um efeito muito acentuado nas propriedades como módulo de flexão, resistência ao impacto e à tração.

Aproximadamente 90% do polímero é moldado por injeção. Como o PET este polímero é suscetível à hidrólise, portanto, os grânulos devem ser convenientemente secados antes da moldagem. Sob temperaturas acima de 270°C, o material se decompõe rapidamente, baixa Tg facilita a cristalização rápida no molde, o qual é aquecido a aproximadamente 50°C, diminuindo os ciclos de moldagem.

O Polibutileno-Tereftalato é considerado como um material de engenharia pois combina propriedades como estabilidade dimensional, particularmente em água, e resistência aos óleos sem mostrar efeitos de stress-cracking.

Existem também interesse em blendas de PBT com outros polímeros. Estas incluem blendas com o PMMA e borrachas poliéster e blendas com um silicone/policarbonato. Blendas de PET, PBT e normalmente usados na forma reforçada. Em adição às fibras de vidro tais como as microesferas de vidro, o talco e a mica são usados em conjunto com agentes acoplantes.

### 22.3. Aplicação.

O PBT é um material muito usado na indústria automobilística em peças como componentes para a injeção de combustível, engrenagens, suportes, etc.

Na indústria eletro-eletrônica é muito usados também na confecção de carcaças de eletrodomésticos e em peças que devem possuir excelente resistência química e mecânica.

### 22.4. Processamento.

O PBT é facilmente processamento por injeção, extrusão e sopro. As características de fluxo do material são boas, e a injeção de peças de formas complexas, de paredes finas ou mesmo de grande volume, é possível com o emprego de baixas pressões de injeção.

Zona 3.....210 - 230°C  
Zona 2.....220 - 240°C

Zona 1.....230 - 250°C  
 Bico.....220 - 230°C  
 Molde.....60 - 75 °C  
 Secagem.....70 - 80 °C  
 Tempo.....1 - 2 hs

### 22.5. Nomes comerciais.

Alguns nomes dispostos abaixo se referem aos PBT comercializado:

Nome comercial Fabricante Nome comercial Fabricante

Nome comercial	Fabricante	Nome comercial	Fabricante
Arnite	Akzo	Pibiter	Montepolimeri
Celanex	Celanese	Pocan	Mobay
Crastine	CIBA	Techster	Rhodia*
Duranex	Polyplastics	Ultradur	BASF
Grafite	GAF	Valox	GE
Panlite	Teijin	Vestodur	Huels

### 23. Tabela Problema X Solução (Injeção Plástica).

<b>23.1. Problema: Rebarbas na peça</b>	
<b>Prováveis Causas</b>	<b>Possíveis Soluções</b>
Resina muito quente.	Reduzir a temperatura do cilindro
Alimentação excessiva.	Reduzir a pressão de recalque Reduzir a quantidade de resina injetada.
Pressão de injeção muito alta.	Diminuir a pressão de injeção
Alinhamento inadequado do molde.	Alinhar o molde
Resina com índice de fluidez muito alto	Utilizar resina com menor índice de fluidez
Pressão de fechamento do molde muito baixa	Colocar o molde em máquina com maior pressão de fechamento
Orifícios de saída de gases muito grande	Diminuir as saídas de gases do molde
Relevo sobre as fases do molde/ou faces do molde gastas	Verificar a existência de alto ou baixo relevo nas interfaces do molde
Velocidade de injeção muito alta	Aumentar o tempo de injeção

<b>23.2. Problema - Peça presa no molde</b>	
<b>Prováveis Causas</b>	<b>Possíveis Soluções</b>
Peça muito flexível	Utilizar resina com densidade mais alta.
Temperatura muito alta do molde ou da resina	Reduzir a temperatura do molde ou da resina. Aumentar o ciclo da máquina.
Excesso de compactação da resina no molde	Reduzir a pressão de injeção e/ou recalque. Diminuir a carga de injeção e/ou o tempo de recalque. Diminuir a alimentação. Ajustar a válvula de preenchimento do molde.
Sistema extrator deficiente ou mal projetado	Otimizar o sistema extrator
Presença de ranhuras ou rebarbas	Retificar o molde
Superfície do molde danificada ou com polimento insuficiente	Polir o molde
Desenho dos ângulos da cavidade deficientes	Diminuir os cantos vivos do molde

<b>23.3. Problema: Canais de alimentação presas no molde</b>	
<b>Prováveis Causas</b>	<b>Possíveis Soluções</b>
Resina muito fluída no canal	Aumentar o ciclo da máquina
Temperatura da resina muito alta	Reduzir a temperatura da resina e/ou do molde
Excesso de empacotamento da resina no canal	Reduzir a pressão de injeção e/ou recalque Reduzir a carga da resina e/ou o tempo de recalque Reduzir a alimentação da injetora. Ajustar a válvula de controle
Bico de injeção muito quente.	Reduzir a temperatura do bico
Ranhuras, rebarbas, danos ou polimento do canal deficiente	Retificar ou substituir a bucha do canal
Orifício do bico de injeção maior que o orifício do canal	Usar bico com orifício menor que o orifício do canal
Alinhamento do bico de injeção inadequado	Alinhar o bico adequadamente
Conicidade irregular do canal	Aumentar a conicidade do canal

<b>23.4. Problema: Linha de solda com baixa resistência</b>	
<b>Prováveis Causas</b>	<b>Possíveis Soluções</b>
Temperatura da resina e/ou do molde muito baixa	Aumentar a temperatura da resina e/ou do molde
Velocidade de injeção muito baixa	Aumentar a pressão de injeção. Otimizar a taxa de preenchimento do molde
Distância entre o canal e a linha de solda muito grande	Diminuir a distância entre o canal de entrada e a linha de solda
Contaminação na superfície do molde	Limpar a superfície do molde
Ar aprisionado no molde	Otimizar as saídas de gases do molde
Espessura muito fina na linha de solda	Aumentar a espessura na parede da peça na área da linha de solda
Resina de índice de fluidez muito baixo	Usar resina com índice de fluidez maior

<b>23.5. Problema: Delaminações do material na entrada do molde</b>	
<b>Prováveis Causas</b>	<b>Possíveis Soluções</b>
Temperatura do molde ou da resina muito baixa	Aumentar a temperatura do molde e/ou da resina. Aquecer a área ao redor do canal de injeção
Superfície do molde muito espelhada na entrada do molde	Diminuir o polimento do molde
Baixa velocidade de injeção	Aumentar a velocidade de injeção. Adicionar uma saída de material
Entrada de injeção muito estreita	Aumentar a entrada de injeção
Molde com revestimento de CROMO	Não usar revestimento de CROMO no molde
Resina com densidade muito baixa	Usar uma resina com densidade maior

<b>23.6. Problema: Injeção incompleta</b>	
<b>Prováveis Causas</b>	<b>Possíveis Soluções</b>
Temperatura do molde e/ou resina muito baixa	Aumentar a temperatura do molde e/ou do bico de injeção e/ou da resina
Alimentação insuficiente	Aumentar a pressão de injeção e/ou pressão de recalque. Aumentar a alimentação da máquina. Aumentar a contra pressão. Verificar o funil de alimentação (entupimento)

Projeto de molde deficiente	Aumentar o canal de injeção e os canais de distribuição. Aumentar os respiros no molde. Aumentar a espessura das paredes do molde. Aumentar o número das entradas de injeção
Índice de fluidez muito baixo	Usar resina com índice de fluidez maior
Velocidade de injeção muito baixa	Aumentar a velocidade de injeção

<b>23.7. Problema: Empenamento excessivo</b>	
<b>Prováveis Causas</b>	<b>Possíveis Soluções</b>
Peça sendo forçada durante a extração	Verificar sistema de extração
Peça extraída com temperatura muito alta	Verificar a temperatura do molde e da resina fundida. Aumentar o ciclo de máquina
Excesso de compactação da resina no molde	Otimizar a pressão de injeção e/ou recalque. Diminuir a alimentação da resina na injetora. Ajustar a válvula de fluxo para otimizar a velocidade de injeção
Espessura da parede da peça não uniforme	Redesenhar a peça aumentando a uniformidade das paredes
Projeto ou localização inadequada da entrada no molde	Redesenhar ou mudar a localização das entradas no molde
Temperatura não uniforme do molde	Otimizar o resfriamento no molde
Resina imprópria para uso	Utilizar resina com densidade diferente. Utilizar resina com índice de fluidez maior
Sistema de extração inadequado	Otimizar o sistema de extração da peça

<b>23.8. Problema: Peças incompletas com Rechupe</b>	
<b>Prováveis Causas</b>	<b>Possíveis Soluções</b>
Alimentação insuficiente do molde	Aumentar a pressão de injeção e/ou a de recalque. Aumentar a contrapressão. Aumentar a alimentação da injetora
Entrada de injeção e/ou canal de alimentação e/ou bico de injeção muito estreitos	Aumentar a entrada de injeção e/ou canais de distribuição e injeção e/ou bico de injeção
Não uniformidade na espessura da parede do molde	Redesenhar a peça com maior uniformidade de paredes

Localização da entrada no molde não adequada	Otimizar o local de entrada da injeção
Índice de fluidez da resina não adequado	Usar resina com índice de fluidez diferente
Peça injetada muito quente	Aumentar o ciclo da máquina
Temperatura de fusão incorreta	Aumentar a temperatura da resina e/ou do molde

**23.9. Problema: Marcas de fluxo ou defeitos de superfície**

<b>Prováveis Causas</b>	<b>Possíveis Soluções</b>
Temperatura da resina e/ou molde muito baixa	Aumentar a temperatura da resina e/ou do molde e/ou do bico de injeção
Contaminação ou umidade na resina	Utilizar resina sem contaminação e/ou umidade
Velocidade de injeção inadequada	Aumentar a velocidade de injeção
Molde sem polimento suficiente	Melhorar a limpeza e o polimento do molde
Defeito na entrada de injeção	Redesenhar e/ou mudar a localização das entradas de injeção
Resina com índice de fluidez muito baixo	Utilizar resina com índice de fluidez maior
Resina degradada	Ajustar a temperatura do cilindro e/ou a contrapressão. Limpar a rosca e o bico de injeção

**23.10. Problema: Peças fracas ou quebradiças**

<b>Prováveis Causas</b>	<b>Possíveis Soluções</b>
Temperatura do molde e/ou da resina muito baixa	Aumentar a temperatura da resina e/ou do molde
Excesso de compactação da resina dentro do molde	Ajustar a pressão de injeção e/ou de fechamento. Ajustar a alimentação e/ou o tempo de recalque
Ciclo de máquina muito curto	Aumentar o ciclo de máquina
Projeto do molde inadequado	Eliminar cantos vivos na peça. Aumentar a espessura da parede da peça. Aumentar a entrada de injeção e/ou o canal de alimentação e/ou canais de distribuição e/ou bico de injeção

Resina degradada e/ou contaminada	Limpar a rosca e/ou o bico de injeção. Reduzir a contra pressão. Não utilizar resina contaminada (pó, papel, resinas não compatíveis).
Índice de fluidez da resina e/ou densidade muito alto	Usar resina com menor índice de fluidez e/ou menor densidade
Peça montada muito quente	Montar a peça quando fria

<b>23.11. Problema: Quebra sob tensão ambiental (STRESS-CRACKING)</b>	
<b>Prováveis Causas</b>	<b>Possíveis Soluções</b>
Temperatura da resina e/ou do molde muito baixa	Aumentar a temperatura do molde e/ou da resina. Aumentar a velocidade de injeção
Excesso de compactação da resina interior do molde	Ajustar a pressão de injeção e/ou de recalque. Ajustar a alimentação
Ciclo de máquina muito reduzido	Aumentar o ciclo de máquina
Substância agressiva na superfície da peça	Eliminar a presença de substância agressiva em contato com a peça
Projeto do molde inadequado	Eliminar cantos vivos na peça. Aumentar a entrada de injeção e/ou o canal de alimentação e distribuição e/ou bico de injeção.
Resina degradada ou contaminada	Limpar a rosca e o bico de injeção. Eliminar a contaminação da resina
Índice de fluidez e/ou densidade muito altos da resina	Utilizar resina com índice de fluidez e/ou densidade menores
Peça montada muito quente	Montar a peça somente quando estiver fria

<b>23.12. Problema: Contração excessiva</b>	
<b>Prováveis Causas</b>	<b>Possíveis Soluções</b>
Temperatura do molde e/ou da resina inadequada	Otimizar a temperatura da resina e/ou do molde
Falta de compactação da resina dentro do molde	Aumentar a pressão de injeção e/ou de recalque. Aumentar a velocidade de injeção
Ciclo de máquina muito reduzido	Aumentar o ciclo de máquina. Otimizar o resfriamento do molde
Projeto do molde inadequado	Aumentar a entrada de injeção e/ou canal de alimentação e/ou bico de injeção

Resina com densidade muito alta	Usar resina com menor densidade
Resina com índice de fluidez muito baixo	Usar resina com maior índice de fluidez

<b>23.13. Problema: Baixo Brilho</b>	
<b>Prováveis Causas</b>	<b>Possíveis Soluções</b>
Temperatura do molde e/ou da resina muito baixa	Aumentar a temperatura da resina e/ou do molde
Velocidade ou pressão de injeção muito baixa	Aumentar a velocidade e/ou pressão de injeção
Baixo polimento da superfície do molde	Limpar ou polir a superfície do molde. Cromar a superfície do molde
Resina contaminada	Usar resina livre de contaminação
Respiro do molde insuficiente	Otimizar os respiros do molde
Densidade da resina muito baixa	Usar resina com maior densidade
Índice de fluidez da resina muito baixo	Usar resina com maior índice de fluidez