



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

---



ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

## **EFEITO DAS CONDIÇÕES DE INJEÇÃO DO POLIPROPILENO NAS SUAS PROPRIEDADES**

Jorge Emílio Langhaz  
93783

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Julho de 2012

# ÍNDICE

<b>RESUMO .....</b>	<b>3</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>4</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>5</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>6</b>
3.1 POLIPROPILENO (PP) .....	6
3.1.1 PP HOMOPOLÍMERO .....	7
3.1.2 PP COPOLÍMERO RANDÔMICO .....	8
3.1.3 PP COPOLÍMERO HETEROFÁSICO .....	9
3.2 PROCESSOS DE FABRICAÇÃO .....	10
3.3 CRISTALIZAÇÃO E NUCLEAÇÃO .....	12
3.3.1 ADITIVOS NUCLEANTES .....	13
3.4 INJEÇÃO .....	16
3.4.1 HISTÓRICO .....	16
3.4.2 PRINCÍPIOS BÁSICOS .....	17
<b>4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>21</b>
4.1 MATERIAIS E MÉTODOS .....	21
4.2 CICLO DE INJEÇÃO .....	24
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....</b>	<b>28</b>
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>32</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....</b>	<b>33</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>34</b>

## RESUMO

Neste trabalho foi analisada a influência do uso de agentes de nucleação na temperatura, nos parâmetros e no ciclo de injeção do PP Copolímero Randômico e do PP Homopolímero em suas propriedades óticas e mecânicas. Foram injetados corpos-de-prova para ensaio de módulo de flexão tangente a 1%, resistência ao impacto Izod 23°C, DSC e brilho e opacidade em placa, nas temperaturas de 210, 240, 270 e 290°C.

Os resultados mostraram que o PP Homopolímero, resina com agente nucleante *melt insensitive*, apresentou perda com relação às propriedades mecânicas e óticas com o aumento da temperatura de injeção. Com relação ao PP Copolímero Randômico, resina com agente nucleante *melt sensitive*, não verificou-se variação significativa em suas propriedades com o aumento da temperatura de injeção.

# 1. INTRODUÇÃO

Alguns nucleantes utilizados na produção de peças de PP podem ser *melt sensitive*, ou seja, fundem durante o processamento do PP formando uma espécie de rede gelatinosa na matriz polimérica, o que garante alto grau de dispersão e contribui para a performance do aditivo. Em contrapartida, existem os nucleantes *melt insensitive*, os quais não fundem durante o processamento.

Os nucleantes *melt sensitive* são, também, clarificantes. Normalmente estes aditivos são moléculas orgânicas não poliméricas. Uma importante parcela dos clarificantes atualmente no mercado ainda é ocupada pelos derivados do dibenzilideno sorbitol (DBS) e tem temperaturas de fusão dentro da faixa de processamento das resinas de PP.

Além dos clarificantes fundirem durante o processamento e dispersarem na matriz polimérica, quando o polímero fundido resfria, ele solidifica na mesma temperatura na qual ele é fundido. Neste ponto começa a cristalização do PP, ou seja, em uma temperatura mais elevada de que o PP sem o clarificante. Assim, na mesma forma de ação dos outros nucleantes, peças podem ser ejetadas do molde mais cedo e o ciclo de injeção reduzido.

Agentes clarificantes também aumentam a transparência do PP, reduzindo o tamanho dos esferulitos. O resultado são cristais menores que o comprimento de onda da luz visível, o que permite que a luz atravesse sem ser refratada.

Neste trabalho foi analisada a influência do uso de agentes de nucleação na temperatura de injeção de um PP Copolímero Randômico e de um PP Homopolímero em suas propriedades óticas e mecânicas. Foram injetados corpos-de-prova para ensaio de módulo de flexão tangente a 1%, resistência ao impacto Izod 23°C e brilho e opacidade em placa, nas temperaturas de 210, 240, 270 e 290°C. Também foram observadas as alterações nos parâmetros e no ciclo de injeção a fim de se obter peças bem acabadas.

## **2. OBJETIVOS**

Este trabalho teve como principal objetivo obter peças injetadas bem acabadas, ou seja, sem os defeitos comumente encontrados em processos de injeção, através da alteração de parâmetros durante o ciclo de injeção nas diversas temperaturas de injeção analisadas. Foram realizados ensaios sobre os corpos-de-prova obtidos para avaliar as propriedades mecânicas e óticas desses polipropilenos (PP), sendo analisada juntamente a cristalização de cada tipo de PP em função dos diferentes agentes nucleantes utilizados.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 - Polipropileno (PP)

O polipropileno (PP) é o produto obtido da polimerização do propeno (ou propileno), cuja reação simplificada é apresentada na Figura 1, podendo haver participação de outros comonômeros na reação de acordo com as propriedades requeridas.

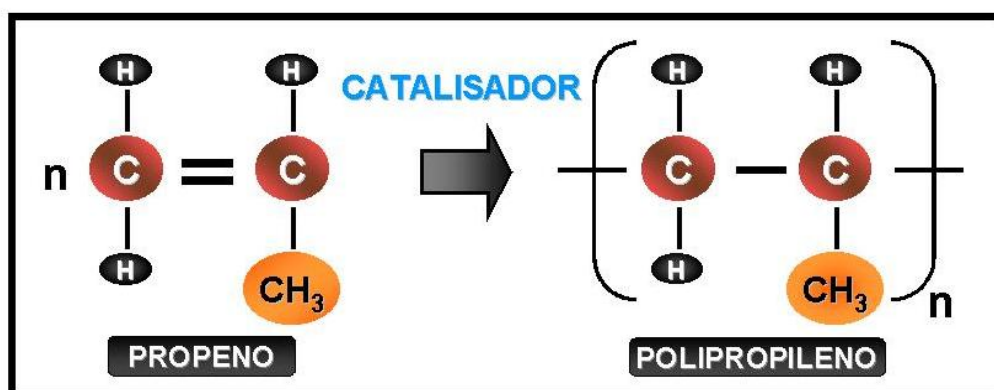


Figura 1 – Obtenção do PP

O PP possui excelentes propriedades elétricas, inércia química e resistência à umidade, e tem boa resistência ao tensofissuramento ambiental. Entretanto é menos estável ao calor, à luz e ao ataque oxidativo se comparado ao polietileno e, portanto, deve ser estabilizado com antioxidantes e absorvedores de luz ultravioleta.

Desde a sua introdução em 1954, o polipropileno se tornou uma das mais importantes resinas termoplásticas da atualidade, continuando ainda como a resina de maior crescimento, constituindo mais de 30% de toda a produção de plásticos no Brasil. Este tipo de polímero apresenta grande versatilidade, podendo abranger um grande intervalo de aplicações dependendo especialmente do tipo de estereo-regularidade e da presença ou não de comonômeros, além de aditivações utilizadas.

Atualmente, encontra-se no mercado 3 tipos de polipropileno amplamente comercializados: homopolímero, copolímero randômico e copolímero heterofásico. Cada um destes tipos de polipropileno possui propriedades específicas, com características especiais necessárias ao produto final desejado. A Tabela 1 apresenta as características gerais dos três tipos de PP.

Tabela 1: Principais características dos diferentes tipos de PP

Tipo	Rigidez	Transparência	Resistência ao Impacto	
			Temperatura Ambiente	Baixa Temperatura
Homopolímero	++++	++	++	+
Copolímero Randômico	+	++++	+++	+
Copolímero Heterofásico	+++	+	++++	++++

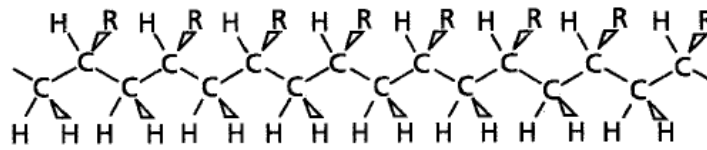
++++ : *muito bom*    +++ : *bom*    ++ : *regular*    + : *fraco*

### 3.1.1 - PP Homopolímero

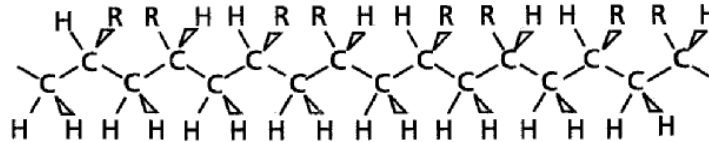
Polipropileno homopolímero é produzido a partir da polimerização unicamente de propeno, não havendo a participação de comonômeros. Seu grau de cristalinidade é determinado principalmente pela taticidade (estereorregularidade) da cadeia. O nível de taticidade refere-se à consistência das metilas terem sempre a mesma configuração em relação à cadeia principal (no caso de PP isotático) ou terem configuração alternada (no caso de PP sindiotático), sendo que o nível de taticidade pode variar consideravelmente em cada tipo de PP. Cristalização tanto de cadeias de PP sindiotático como de PP isotático resulta em alto grau de cristalinidade, podendo variar de 40% a 70%. Alta cristalinidade requer alta taticidade, o que implica em longas sequências estereorregulares ininterruptas ao longo da cadeia. Quando a taticidade é reduzida, a cristalinidade também sofre redução, chegando até o caso extremo de PP com cristalinidade zero (PP atático - amorfo).

Na Figura 2 é possível visualizar os arranjos configuracionais possíveis para grupos substituintes de polímeros vinílicos.

**Isotático:** Quando os grupos substituintes aparecem sempre sob o mesmo lado da cadeia principal



**Sindiotático:** Quando os grupos substituintes estão localizados sobre lados alternados da cadeia principal.



**Atático:** Quando os grupos substituintes estão posicionados aleatoriamente em relação a cadeia principal.

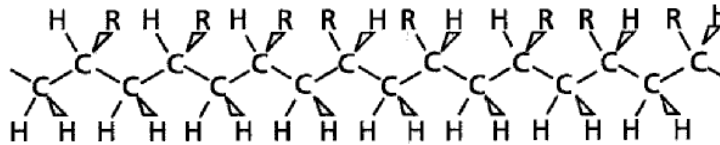


Figura 2: Arranjos configuracionais possíveis para poliolefinas monosubstituídas como o PP

As propriedades do PP homopolímero são basicamente influenciadas pela taticidade, massa molar e distribuição de massa molar. A aditivção também pode influenciar, assim como o processo de transformação do material. A taxa de fluidez (MFR) é inversamente proporcional à massa molar e várias propriedades são dependentes da massa molar. Logo, é comum comparar a variação de MFR com outras propriedades (módulo, impacto).

As principais aplicações do PP homopolímero são para moldagem por injeção, sopro, fibras, filmes e extrusão geral.

### 3.1.2 - PP Copolímero Randômico

Na cadeia polimérica do PP podem ser adicionados comonômeros de forma aleatória, usualmente eteno e/ou buteno, a fim de formar o copolímero ou terpolímero randômico. PP randômico em geral contém até 6% em peso de comonômero inseridos aleatoriamente na cadeia polimérica, o que reduz a cristalinidade e a temperatura de fusão pela introdução de irregularidades (defeitos) na cadeia. A Figura 3 mostra de forma esquemática a diferença estrutural do PP randômico do homopolímero.



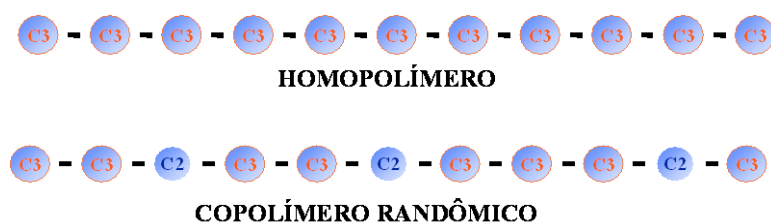


Figura 3: Diferença estrutural entre PP Homopolímero e PP Copolímero Randômico

Quando é utilizado eteno, a fração da cadeia com este comonômero é “expurgada” da conformação helicoidal, provocando grande redução na cristalinidade e de temperatura de fusão. Quando é utilizado buteno, não há “expurgo” da conformação helicoidal, mas é gerada uma imperfeição na cadeia, prejudicando menos sua cristalinidade e Tm.

Os fatores que controlam as propriedades do PP Copolímero Randômico são os mesmos do PP Homopolímero (taticidade, massa molar e distribuição de massa molar), além do teor de comonômero. Quanto maior o teor de comonômeros, menos cristalina é a estrutura organizacional das moléculas e, portanto, menor será seu módulo de flexão e maior será a resistência ao impacto.

A razão principal do uso de comonômero polimerizado randomicamente é o ganho nas propriedades óticas. Isto acontece porque os cristais menos perfeitos apresentam menor densidade e então exibem menor índice de refração. Em função disso, há uma aproximação do índice de refração da fase cristalina e da fase amorfa. A luz não é mais refratada tão intensamente entre estas fases, ocorrendo diminuição na opacidade. A segunda razão é baixar a temperatura de fusão, o que é bastante útil para melhorar a soldabilidade de filmes.

Em relação aos homopolímeros, ganha-se um pouco de resistência ao impacto, mas perde-se bastante em módulo de flexão. Com a redução no valor na Tg, a resistência ao impacto em temperatura baixa também melhora.

As principais aplicações do PP Copolímero Randômico são para injeção e sopro com transparência e filmes.

### **3.1.3 - PP Copolímero Heterofásico**

O PP copolímero heterofásico apresenta uma fase borracha dispersa na matriz polimérica de polipropileno. O polipropileno, normalmente o homopolímero,

formado nos reatores Loop segue até o reator fase gás, onde é formada a fração de borracha EPR – *Ethylene Propylene Rubber*.

A principal razão do desenvolvimento do PP heterofásico (início dos anos 60) foi em função de se obter melhor resistência ao impacto à baixa temperatura, por isso este tipo de resina também é chamado de copolímero de impacto.

A introdução de um componente elastomérico, caracterizado por baixíssimo módulo de flexão, aumenta a resistência ao impacto da matriz de PP Homopolímero e reduz a rigidez, dureza e resistência à tração.

As principais aplicações do PP copolímero heterofásico são para injeção onde se busca elevada resistência ao impacto e transparência não é requisito.

### 3.2 - Processos de fabricação

Um dos processos atuais mais difundidos utilizando catalisadores Ziegler-Natta é o método da LyondellBasell-Spheripol. A planta pode ser destinada à produção de PP Homopolímero, de PP Copolímero Randômico e de PP Copolímero Heterofásico. Um dos principais diferenciais apresentados por essa tecnologia é relacionado aos baixos teores de resíduos catalíticos, uma vez que o catalisador, por apresentar elevada atividade, fica agregado ao produto final. A Figura 4 ilustra o processo.

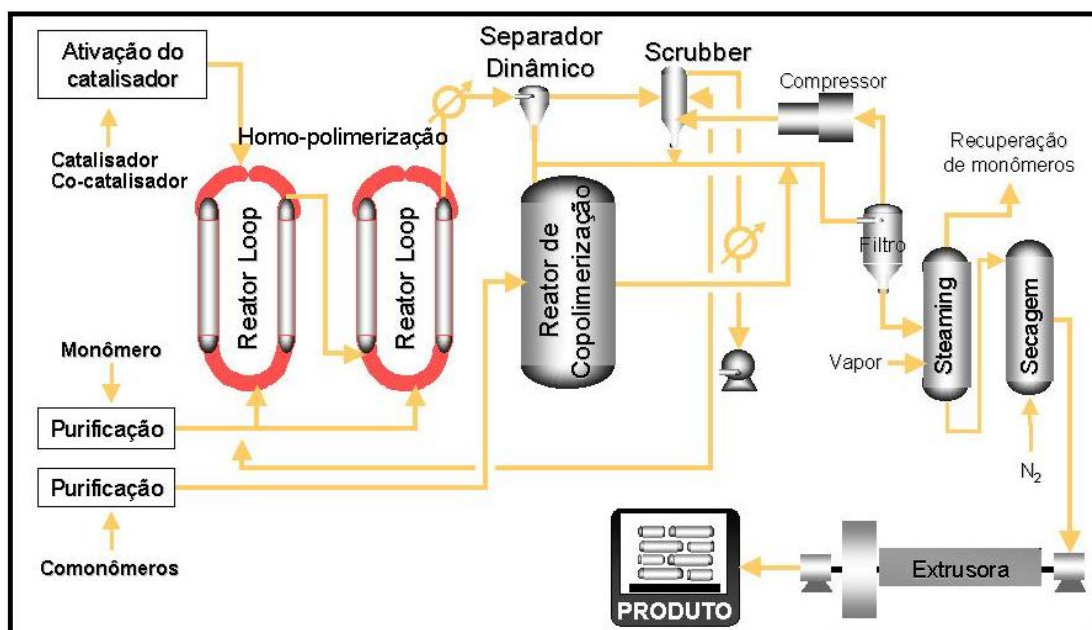


Figura 4: Processo LyondellBasell-Spheripol

O catalisador sólido é disperso em uma mistura de graxa e óleo, sendo realizada uma ativação dos componentes do catalisador numa razão estipulada. Em seguida, o complexo catalítico formado é submetido a uma pré-polimerização em um reator de pequeno volume. Este produto pré-polimerizado é enviado para uma seqüência de reações que consistem de dois reatores tipo loop operando em série. Os dois reatores são alimentados com propileno (no intuito de manter uma concentração constante de sólidos) e hidrogênio (que controla o peso molecular do polímero). Pode haver, também, alimentação de eteno em ambos os reatores para se produzir copolímeros randômicos ou heterofásico. O calor da reação é removido por circulação de água em torno do reator.

A pasta polimérica é continuamente descarregada na primeira zona de degasagem onde os monômeros são evaporados e reciclados, retornando posteriormente ao processo de polimerização. Em seguida, os homopolímeros e copolímeros são continuamente alimentados em um desgaseificador de baixa pressão e o monômero residual obtido é comprimido novamente e misturado àquele anteriormente reciclado.

Na produção de copolímeros heterofásicos, inicialmente faz-se a polimerização do PP nos reatores Loop, sendo então transferidos para o reator de copolimerização. Nesta etapa ainda não ocorreu o término da reação, pois ainda há presença dos sítios ativos nos finais das cadeias poliméricas de PP. Tem-se então a injeção de gás eteno e propeno para formação de EPR (fase borracha), onde esta se formará nos poros das esferas de PP, permitindo uma boa interação e miscibilidade entre as duas fases. Ressalta-se que a fração que melhor fornece propriedades à borracha de EPR é PE-40% e PP-60% em massa.

Após o término da reação de polimerização, para todos os tipos de polímeros, há uma desativação completa dos catalisadores no *Steaming* e os monômeros residuais dissolvidos no polímero são retirados e recuperados. Após esta etapa, o produto passa por um secador de leito fluidizado com nitrogênio quente, sendo pneumaticamente enviado a um silo de aditivação, para posterior processo de extrusão, peletização e ensaque.

### **3.3 - Cristalização e nucleação**

O PP é um termoplástico semicristalino, que portanto apresenta duas fases distintas: uma amorfa e outra cristalina. Quando passa do estado fundido para o estado sólido, os cristais de PP formam-se a partir de pontos chamados núcleos. A nucleação de um polímero pode ser homogênea, em que o alinhamento accidental de um número suficiente de cadeias na massa polimérica fundida é resultante de um processo totalmente aleatório, ou heterogênea, em que a presença de agentes nucleantes catalisa o alinhamento das cadeias poliméricas em estruturas cristalinas denominadas esferulitos.

Os agentes nucleantes são, em geral, partículas dispersas na massa polimérica fundida que atuam como núcleo nos processos de cristalização. Se a maioria dos núcleos é formada pela presença de agentes nucleantes, os esferulitos serão bem menores do que o mesmo material sem nucleante resfriado sob as mesmas condições. Portanto, os polímeros nucleados possuem estruturas de grãos mais refinadas do que os não-nucleados, o que reflete nas características físico-químicas do produto final.

As propriedades dos polímeros estão diretamente relacionadas a sua cristalinidade e para que ocorra a cristalização existem algumas condições básicas que devem ser satisfeitas:

- a)** A estrutura molecular do polímero deve permitir o arranjo cristalino. Se a cadeia polimérica não possui mobilidade suficiente para se adequar ao arranjo cristalino, se existem grupos laterais volumosos ou distribuídos de forma aleatória ao longo da mesma ou se existem ramificações, a cristalização pode ser inibida ou dificultada;
- b)** A temperatura de cristalização deve ser inferior à temperatura de fusão ( $T_f$ ), porém não muito próxima à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), pois neste caso as cadeias não apresentam mobilidade suficiente para cristalizar;
- c)** Devem haver núcleos para iniciar a cristalização, a partir dos quais os cristalitos serão formados, unindo-se posteriormente para a formação dos esferulitos;
- d)** A velocidade de cristalização deve ser suficientemente alta.

As resinas que apresentam estes requisitos são chamados de polímeros cristalizáveis que, quando submetidos a condições adequadas – resfriamento lento ou por tempo prolongado em determinadas temperaturas – desenvolvem ordem estrutural.

A velocidade global de cristalização é determinada pelo número de núcleos formados (nucleação) e pela velocidade de crescimento do esferulito (difusão). A nucleação diminui à medida que aumenta a temperatura, em virtude do menor número de núcleos decorrente da fusão dos cristalitos menores. A difusão aumenta com o aumento da temperatura em virtude da maior mobilidade dos cristalitos formados. Os esferulitos formados a partir desses cristalitos crescem radialmente de um núcleo comum em todas as direções e são unidos entre si (intra e interesferuliticamente) por moléculas atadoras.

A cristalização como um todo ocorre entre as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e a de fusão ( $T_f$ ), uma vez que acima de  $T_f$  não há nucleação devido ao intenso movimento térmico, e abaixo de  $T_g$  não há mobilidade molecular para a nucleação e crescimento. A temperatura que corresponde à maior velocidade de cristalização é a temperatura de cristalização ( $T_c$ ).

Se o polímero fundido for resfriado rapidamente, muitos núcleos começam a se formar ao mesmo tempo; por outro lado, se o resfriamento for lento, haverá formação de poucos núcleos e os cristais formados serão maiores.

Comparando-se um polímero ao qual foi adicionado agente nucleante com outro sem este aditivo, submetidos às mesmas condições de resfriamento após fusão, verifica-se que no primeiro há maior concentração de núcleos e, conseqüentemente, mais cristalitos se formam ao mesmo tempo e um cristalito em formação encontrará as fronteiras de outros cristalitos mais rapidamente, resultando em esferulitos menores.

Os polímeros aditivados com nucleantes possuem estruturas de grãos mais refinadas do que os não-nucleados, o que reflete nas características físico-químicas do produto final. Para um mesmo grau de cristalinidade, a diminuição do tamanho dos esferulitos implica em um maior número de moléculas atadoras, resultando em aumento da dureza, do módulo de elasticidade (rigidez) e do alongamento no escoamento.

### ***3.3.1 - Aditivos nucleantes***

O efeito de um agente nucleante depende do tipo, da concentração, da forma de incorporação do mesmo e das condições de processamento da resina. Os nucleantes podem ser subdivididos em duas classes:

**a)** Substâncias chamadas *melt sensitive*; com temperatura de fusão inferior à temperatura de processamento do PP, as quais se dispersam no polímero sob a forma de rede gelatinosa, garantindo boa dispersão na resina. O efeito principal sobre o PP é a melhora nas propriedades mecânicas e óticas.

**b)** Substâncias chamadas *melt insensitive*; com temperatura de fusão bem acima da temperatura de processamento do PP. A dispersão no polímero depende fortemente do grau de homogeneização da mistura PP/agente nucleante. O principal efeito destas substâncias é a melhora nas propriedades mecânicas e óticas, mas o efeito sobre as propriedades óticas depende do grau de dispersão.

Para que o aditivo possa atuar como agente nucleante, ele deve possuir algumas características particulares, conforme indicado a seguir:

- deve ser umedecido ou adsorvido pelo polímero;
- deve ser insolúvel no polímero;
- deve possuir ponto de fusão superior ao do polímero;
- deve ser facilmente disperso no polímero de forma a que se obtenha dispersão homogênea e o mais fina possível.

Na prática, as concentrações de nucleante costumam ser inferiores a 5000 ppm, sendo que para concentrações mais elevadas não tem sido detectadas alterações no efeito nucleante. Para alguns tipos de nucleantes, como o talco, por serem menos efetivos, são adicionados teores mais elevados (até 10.000 ppm).

Aditivos inorgânicos como sílica, negro de fumo ou caulim tem fraco efeito nucleante para o PP. Sais de ácidos alifáticos mono ou dibásicos ou arilalquil ácidos, como succinato de sódio, glutamato de sódio e fenilacetato de alumínio, tem efeito médio. Sorbitóis, sais de ácidos carboxílicos e benzoatos de sódio, potássio ou alumínio têm efeito pronunciado.

Os sorbitóis, cuja estrutura química e temperatura de fusão são apresentados na figura 5, são os nucleantes *melt sensitive* mais utilizados para PP. Seu mecanismo de nucleação forma uma rede de núcleos altamente dispersos na matriz do polímero, tornando-o homogêneo nucleado. Essa característica confere às peças finais uma maior transparência. Porém, como seu ponto de fusão é próximo da temperatura de processamento do PP (tabela 2) os sorbitóis podem sofrer decomposição

térmica, o que o faz diminuir suas propriedades de nucleação e clarificação, além da formação de aldeídos que alteram o odor do produto final.

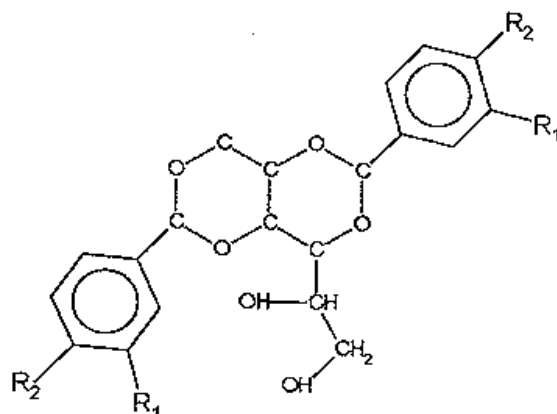


Figura 5: Estrutura química dos sorbitóis

Tabela 2: Temperatura de fusão dos sorbitóis

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	T fusão (°C)
H	H	220 °C
H	CH <sub>3</sub>	245 °C
H	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	230 °C
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	270 °C

O benzoato de sódio é o nucleante *melt insensitive* mais comum. Como não funde em temperaturas normais de processamento, seu mecanismo de nucleação é diferente dos sorbitóis, atuando como pontos individuais de formação de núcleos na matriz do polímero. Dessa forma, o benzoato de sódio não melhora a transparência do produto final.

A maioria dos agentes nucleantes produz altos graus de cristalinidade, resultando em aumento da dureza, do módulo de elasticidade (rigidez), da tensão no escoamento e do alongamento no escoamento em comparação ao polímero não nucleado. Além disso, em virtude do menor tamanho dos esferulitos, o material nucleado apresenta propriedades óticas melhores e alongamento na ruptura e resistência ao impacto maiores, pois as tensões aplicadas durante esforço mecânico são distribuídas de forma mais uniforme.

Apesar de a adição de nucleantes em uma matriz polimérica já alterar propriedades importantes do material, o grande interesse tecnológico dos nucleantes está principalmente na diminuição dos ciclos de produção. As composições poliméricas contendo estes aditivos apresentam maiores temperaturas de cristalização, portanto os produtos moldados por injeção, por exemplo, podem ser retirados mais quentes do molde sem problemas de empenamento, já que se cristalizam em temperaturas maiores. Esse fato contribui para a redução da etapa de resfriamento (a mais longa do ciclo do injeção), maior estabilidade dimensional do produto, melhor brilho e menor incidência de defeitos. Um outro aspecto relevante de uma solidificação mais rápida de peças injetadas é que a orientação molecular obtida é normalmente maior do que em produtos não-nucleados, alterando as propriedades mecânicas do produto final.

### **3.4 - Injeção**

#### **3.4.1 - Histórico**

A constante evolução da tecnologia de injeção de termoplásticos no Brasil, especialmente nos últimos 10 anos, tem exigido pesados investimentos da indústria de transformação, muitas vezes em cenários econômicos incertos e com retornos nem sempre viáveis.

Na década de 1940, a utilização de peças injetadas de material plástico restringia-se a produtos de, no máximo, alguns poucos gramas. Com o crescimento do mercado devido à alta aplicabilidade desses produtos, os pedidos aos transformadores passaram a se concentrar em peças maiores e mais complexas.

Atualmente, temos moldes com áreas projetadas de até 1 m<sup>2</sup> e peças pesando até 20 kg. Nos últimos 25 anos, as aplicações desse tipo de produto passaram de objetos mais simples, como brinquedos, para componentes complexos próprios da indústria eletroeletrônica, automobilística, naval, transporte (caixas e paletes, etc).

Para acompanhar essa evolução do mercado, ocorreu um rápido progresso dos equipamentos, que evoluíram das primeiras máquinas a pistão, com capacidade máxima de 200 g, até atingir o formato de modernas máquinas com rosca e pré-plastificador, com capacidade para mais de 30 kg.

Os moldes, por sua vez, também se sofisticaram tornando-se totalmente automáticos, com canais quentes, bases e componentes padronizados. Atualmente, a sua



construção utiliza ligas de aço e programas computacionais que permitem dimensionar tanto o molde quanto os seus componentes.

### 3.4.2 - Princípios básicos

O princípio do processo de moldagem por injeção envolve o enchimento rápido sob pressão de uma cavidade de um molde com o polímero, seguido da solidificação do mesmo para formar um produto. Esse processo é utilizado em termoplásticos, elastômeros e termofixos para as mais diversas aplicações, nas mais variadas formas e tamanhos. A maioria das máquinas de injeção é do tipo parafuso recíproco, como mostra a Figura 6.

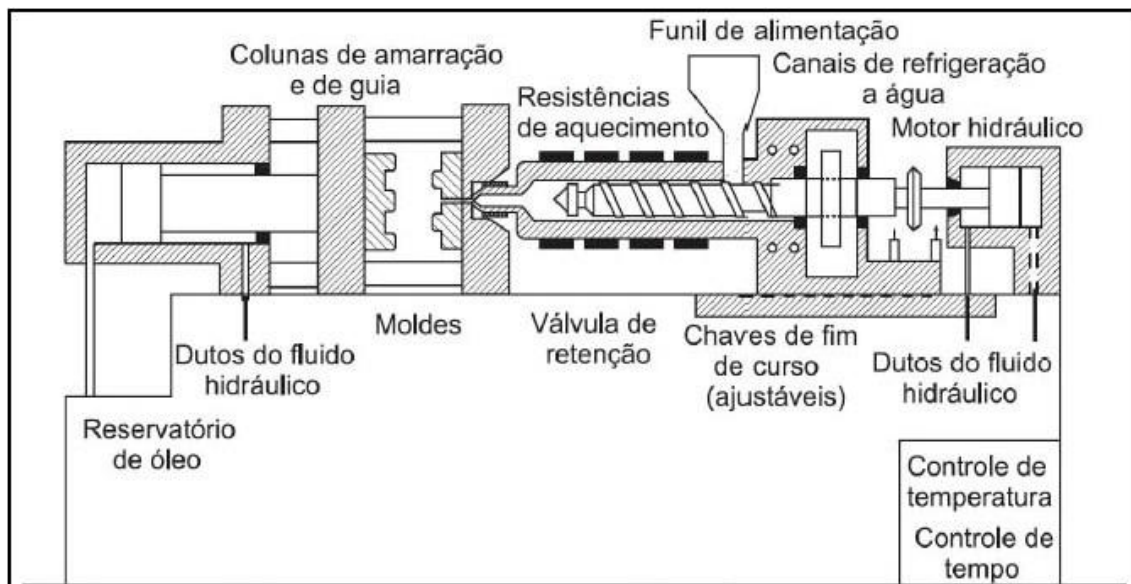


Figura 6: Esquema de uma máquina injetora

Esse processo envolve quatro estágios principais: plastificação, preenchimento, empacotamento e resfriamento.

No estágio de plastificação ou fusão, a unidade de alimentação opera como uma extrusora, fundindo e homogeneizando o polímero; o parafuso em rotação transporta o polímero para a sua frente. Para poder acomodar o material na frente do parafuso, é necessário que este se desloque para trás, formando, assim, um reservatório de material na frente do parafuso, comumente chamado de colchão. Esse material acumulado não é imediatamente injetado, já que existe uma válvula entre a ponta do

reservatório e o molde que se fecha durante o estágio de plastificação. No estágio de injeção ou preenchimento, o parafuso funciona como um pistão, deslocando-se para frente sem girar, sendo, então, o polímero injetado do reservatório para a cavidade do molde. O molde está, geralmente, a uma temperatura abaixo da temperatura de solidificação do polímero.

Durante a fase de empacotamento, a densidade do polímero dentro do molde está aumentando por causa da diminuição do volume provocado pelo resfriamento, então é necessário que mais polímero fundido seja introduzido na cavidade do molde para que o material se mantenha com volume constante. Quando são injetados polímeros cristalinos, podem-se utilizar moldes quentes para permitir um maior crescimento dos esferulitos ou, ainda, fazer um recozimento da peça, a fim de aliviar tensões residuais. Para diminuir a contração e o enrugamento das peças, uma pressão elevada (pressão de recalque) é mantida durante o resfriamento, evitando a retro-descarga de material para os canais de alimentação. Após a etapa de resfriamento, o molde é aberto e a peça é removida automaticamente, geralmente por meio de pinos de ejeção inseridos no molde.

No estágio de preenchimento do molde, a pressão dentro da cavidade vai aumentando, mas a vazão de injeção mantém-se praticamente constante. No estágio de empacotamento, a pressão é constante, mas elevada, e a vazão vai diminuindo até chegar praticamente a zero, quando o material se solidifica.

O estágio de resfriamento controla o ciclo total de injeção, já que é a etapa com maior duração. Ele vai depender da espessura e do material com que o molde é feito, da condutividade térmica do polímero e das propriedades mecânicas desejadas na peça.

Quando o molde está preenchido, a pressão na cavidade aumenta rapidamente. Imediatamente após, ocorre o empacotamento da resina até que o material dentro do ponto de injeção se solidifique. O fundido dentro da cavidade começa a se resfriar, fazendo menos pressão contra as paredes do molde até que esta se iguale a zero. Contudo, se a pressão de injeção for aumentada, no final do ciclo poderá existir pressão residual na cavidade, que fará com que o polímero fique aderido às paredes do molde. O resultado será um produto com muitas rebarbas e/ou deformado, sendo difícil de desmoldar. Por outro lado, se for utilizada pressão de injeção muito baixa, isso poderá fazer com que a pressão residual na cavidade fique igual a zero, quando o polímero ainda está fundido. O resultado será um produto com bolhas ou com marcas profundas.

A ocorrência de defeitos típicos em moldagem por injeção – como empenamento, rechupes, deformações, distorções – está geralmente associada às características de contração, contração diferencial e rigidez do polímero no momento da extração.

O nível de contração do moldado é afetado pelo projeto do molde, pelo desenho da peça (principalmente em função da espessura de parede) pelas características da resina e pelas condições de processamento. Como o resfriamento das seções mais espessas ocorre mais lentamente, o polímero tende a apresentar nestas regiões um maior grau de cristalinidade, resultando numa maior contração em relação às paredes mais finas.

O empenamento é causado pela contração diferencial na direção do fluxo e perpendicular a este. Alguns casos de empenamento ocorrem devido ao projeto inadequado do molde, como variação brusca de espessura ou correntes de fluxos seguindo diretamente ao encontro de paredes com ampla largura. Em alguns casos, nervuras podem ser utilizadas. Sua principal função é aumento da rigidez e resistência mecânica da peça, mas, quando localizadas convenientemente, podem ser utilizadas para facilitar o fluxo do polímero, evitando assim o empenamento.

As condições de processamento são decisivas para a obtenção de peças bem acabadas:

- A pressão de injeção não pode ser excessivamente alta, o que pode levar à formação de rebarbas e uma redução da vida útil do molde.
- Para reduzir as tensões internas e as distorções posteriores à moldagem, deve-se utilizar a velocidade de injeção máxima permitida pelo desenho do molde e recursos da máquina.
- O tempo de injeção deve ser mantido no valor mínimo, a fim de se obter o máximo rendimento de produção, apesar de tempos de injeção um pouco maiores apresentarem um menor índice de peças rejeitadas.
- A pressão de recalque deve ser aplicada tão logo a cavidade tenha sido totalmente preenchida, porém deve ser inferior à pressão de injeção, uma vez que sua função é simplesmente compensar a contração do polímero durante sua solidificação.
- Tempo curto de pressão de recalque alivia tensões internas; em contrapartida, a aparência é melhorada quando se aumenta o tempo de recalque.

- A contra-pressão é aplicada no sentido contrário ao retorno da rosca – normalmente com o intuito de aumentar a dispersão de pigmentos e melhorar a homogeneidade do fundido. Como a contra-pressão reduz o tempo de recuo da rosca, ela deve ser a mínima possível.
- A temperatura de injeção deve ser compatível com a geometria da peça, tamanho dos canais de distribuição e bico de entrada do molde, tamanho do cilindro, carga a ser injetada, capacidade de injeção e tipo de resina. O cilindro deve ter perfil crescente de temperaturas.
- A temperatura do molde tem influência no brilho superficial e na contração da peça moldada. Ela deve variar entre 20 e 50°C, dependendo de outros fatores no processamento.
- O tempo de resfriamento deve ser o menor possível, pois é o mais longo e define a capacidade produtiva da injetora. As limitações para a diminuição do tempo de resfriamento estão na aparência e na estabilidade dimensional do moldado.

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 – Materiais e métodos

Os polímeros utilizados neste trabalho foram pela empresa Ipiranga Petroquímica S.A., tanto para o PP homopolímero quanto para o PP copolímero randômico. Foi utilizado um PP homopolímero de baixo IF, devidamente aditivado com antioxidantes adequados. O agente nucleante utilizado foi do tipo *melt insensitive*, com concentração constante.

O PP copolímero randômico utilizado apresentava alto IF, também devidamente aditivado com antioxidantes. O agente nucleante utilizado foi do tipo *melt sensitive*, da família dos sorbitóis, com concentração constante.

Os nucleantes, todos em forma de pó, foram misturados às esferas de PP, juntamente com os demais aditivos, em um misturador de pás Mecanoplast ML-40 VAR, com 15 HP de potência e capacidade útil de 30L, utilizando velocidade de 400 rpm durante 30 s.

Essas misturas foram extrudadas em uma extrusora Reifenhäuser EH 160.1.45/20D com rosca simples (diâmetro 45mm e L/D 20) a 60 rpm e perfil de temperatura de 170/190/220/220/220°.



Figura 7: Extrusora Reifenhäuser

Os corpos-de-prova utilizados em todos os testes foram obtidos por injeção conforme método baseado na norma ASTM D 3641-02, numa injetora Negri Bossi HB 100. As alterações nos parâmetros de injeção serão demonstradas a seguir.



Figura 8 – Injetora Negri Bossi

Os ensaios de flexão foram realizados na máquina universal de ensaios Instron modelo 4204, com velocidade de 1,27 mm/min e distância entre apoios de 50,8 mm conforme norma ASTM D 790. Nos ensaios de flexão em três pontos, o corpo-de-prova foi ajustado entre dois apoios fixados em um suporte (travessa fixa), e o carregamento foi feito através de um terceiro apoio (travessa móvel), posicionado a uma distância média entre os apoios fixados ao suporte. Os apoios para este ensaio devem possuir superfícies cilíndricas, de modo a evitar endentações ou falhas devido à concentração de tensões nos corpos-de-prova. O módulo tangente a 1% está relacionado à rigidez do material e foi calculado através da reta tangente à região inicial linear da curva tensão-deformação. Na figura 9 é representado o dispositivo de ensaio de flexão em três pontos.

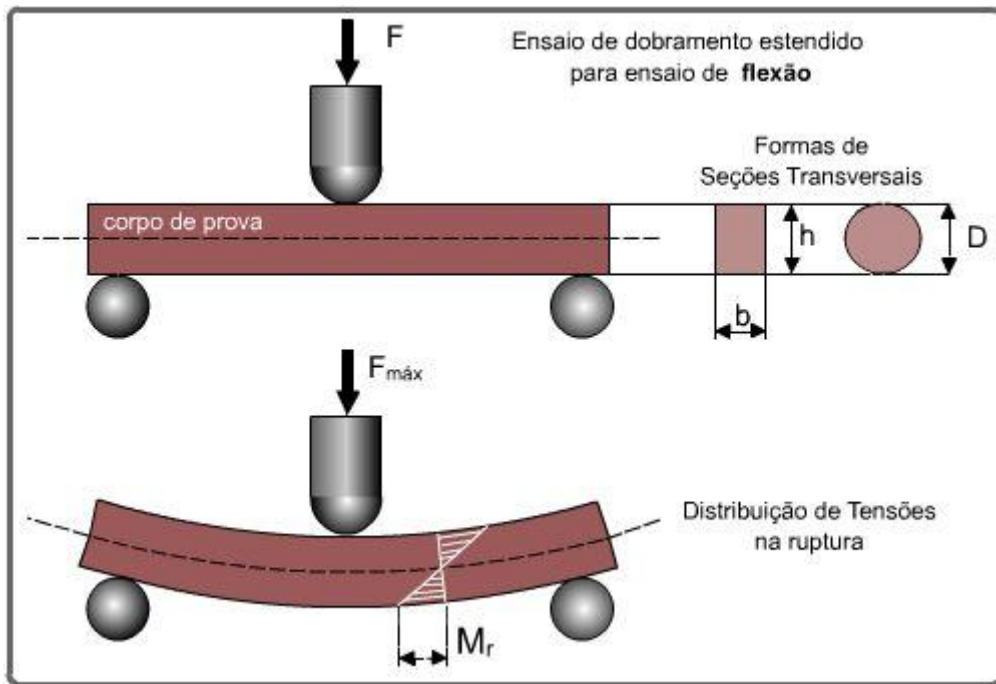


Figura 9: Representação do ensaio de flexão

Os ensaios de Impacto Izod foram realizados conforme norma ASTM D 256-03 no equipamento marca ATS FAAR modelo IMPats-15. Na Figura 10 está representada esquematicamente uma máquina de impacto pendular.

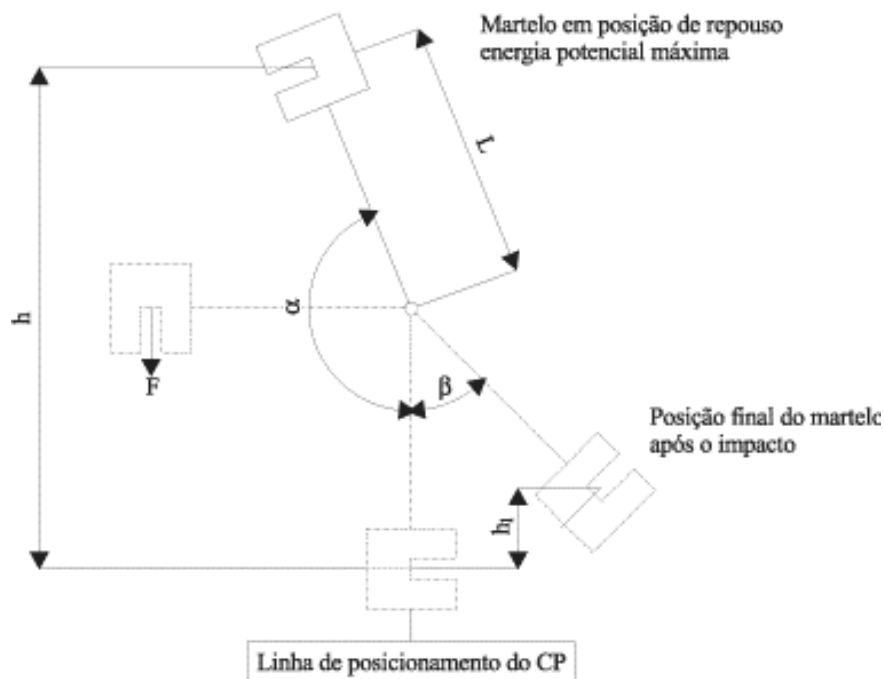


Figura 10: Representação de uma máquina de impacto pendular

O ensaio foi realizado utilizando corpos-de-prova com entalhe, ou seja,

foi realizado um corte padronizado no corpo-de prova e foi medida a energia necessária para fazer com que este corte (entalhe) se propague através do corpo-de-prova até sua ruptura. Este tipo de procedimento tem como objetivo simular o processo de ruptura sob impacto de um material que apresente um defeito estrutural ou gerado no processo de fabricação do mesmo.

O corpo-de-prova foi preparado conforme método baseado na norma ASTM D 3641-02, na injetora Negri Bossi HB 100. Durante o ensaio, um pêndulo de energia conhecida é liberado de uma altura prefixada de forma a atingir o corpo-de-prova perpendicularmente. A resistência do corpo-de-prova ao impacto causado pelo pêndulo é medida em função da espessura do corpo-de-prova e do trabalho realizado pelo pêndulo.

A análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foi realizada em um equipamento DSC 2920 com controlador TA 5000, conforme norma ASTM D 3418. As amostras, pesando aproximadamente 5mg, foram aquecidas sob atmosfera de nitrogênio, a 10°C/min até 200°C e mantidas por 2 minutos nesta temperatura. Após foram resfriadas a uma taxa de 10°C/min até 30°C e, a seguir, novamente aquecidas à taxa de 10°C/min até 200°C, sendo considerado sempre o segundo aquecimento para obtenção dos valores de calor e temperatura de fusão. As condições de análise foram idênticas para todas as amostras e o percentual de cristalinidade foi obtido a partir do calor de fusão da amostra, considerando-se o calor de fusão do PP, teoricamente 100% cristalino igual a 190J/g. Os principais dados obtidos pela técnica de DSC foram as temperaturas de fusão (Tf) e de cristalização (Tc) e calor de fusão ( $\Delta H_f$ ), o qual relaciona-se com a cristalinidade da amostra. Foram tomadas como temperaturas de fusão e cristalização aquelas correspondentes ao máximo do pico das respectivas curvas dos termogramas.

As medidas comparativas de brilho e opacidade em placa foram realizadas conforme métodos e procedimentos padronizados da Ipiranga Petroquímica S.A.

#### ***4.2 – Ciclo de injeção***

Foram injetados corpos-de-prova para os ensaios nas temperaturas de 210, 240, 270 e 290°C, conforme apresenta a Tabela 3.



Tabela 3: Amostras injetadas

Resina	Amostra	Temperatura de injeção (°C)
PP Copolímero Randômico	A	210
	B	240
	C	270
	D	290
PP Homopolímero	E	210
	F	240
	G	270
	H	290

Os corpos-de-prova para os ensaios de flexão e de resistência ao impacto tiveram como parâmetros fixos de comparação o tempo de injeção e o tempo de resfriamento, de 4 e de 15 s, respectivamente, alterando-se os demais parâmetros a fim de obter os anteriores e uma peça bem acabada. Nas placas para ensaio de opacidade e de brilho foi utilizada a mesma metodologia, com tempos de 3 e de 20 s, respectivamente. Estes tempos são os utilizados usualmente, de acordo com o método comparativo utilizado nos testes de qualidade da Ipiranga Petroquímica S.A. para injeção.

A pressão de injeção não foi alterada para nenhuma das amostras, permanecendo conforme a Tabela 4.

Tabela 4: Pressão de injeção utilizada

Resina	Flexão	Placa
PP Copolímero Randômico	30	30
PP Homopolímero	65	45

A velocidade de injeção foi estabelecida em diversas injeções, principalmente para obter-se o tempo de injeção necessário. Ela é expressa em função da velocidade máxima na qual a injetora pode operar. A Tabela 5 mostra os valores dos padrões da injetora para cada amostra e os fixados durante cada injeção. Quando o valor do padrão utilizado não foi alterado, adotou-se “p”.

Tabela 5: Velocidade de injeção dos padrões e setados

Velocidade de Injeção (%)			Padrão	
Amostra	Flexão	Placa	Flexão	Placa
A	12	14	11	11
B	13	14	11	11
C	13	14	11	11
D	13	14	11	11
E	p	16	12	15
F	p	14	12	15
G	p	14	12	15
H	13	13	12	15

O tempo de resfriamento total da peça também foi estabelecido, conforme a Tabela 6. Este parâmetro é usado para a obtenção do tempo de resfriamento antes da ejeção da peça do molde, o qual foi estabelecido inicialmente, de acordo com a norma de utilização da injetora.

Tabela 6: Tempo de resfriamento total dos padrões e fixados

Tempo de Resfriamento (s)			Padrão	
Amostra	Flexão	Placa	Flexão	Placa
A	62,2	36,4	63	35
B	63,2	37,9	63	35
C	64,6	38,5	63	35
D	67,7	42	63	35
E	62,5	36,7	61,9	35
F	62,2	36,8	61,9	35
G	62,2	36,9	61,9	35
H	62,1	36,8	61,9	35

O volume de injeção foi alterado em algumas amostras. Com o aumento da temperatura e conseqüente aumento da fluidez do PP, surgem rebarbas na peça injetada. Desta forma, um dos métodos de eliminar este efeito é diminuir o volume de injeção, juntamente com a diminuição da pressão de recalque aplicada. As Tabelas 7 e 8 apresentam as alterações efetuadas.

Tabela 7: Volume de injeção dos padrões e fixados

Volume de injeção (mm)			Padrão	
Amostra	Flexão	Placa	Flexão	Placa
A	p	p	46	38
B	p	p	46	38
C	p	36	46	38
D	p	36	46	38
E	46	p	48	42
F	47	40	48	42
G	46	39	48	42
H	p	36	48	42

Tabela 8: Pressão de recalque dos padrões e fixados

Pressão de Recalque (bar)			Padrão	
Amostra	Flexão	Placa	Flexão	Placa
A	p	p	25	30-25
B	p	p	25	30-25
C	p	25-18	25	30-25
D	p	21-16	25	30-25
E	p	55-45	25	55-50
F	p	50-40	25	55-50
G	p	43-33	25	55-50
H	p	38-28	25	55-50

A temperatura do bico foi estabelecida, conforme apresenta a Tabela 9.

Tabela 9: Temperatura do bico fixada e durante a injeção

Temperatura do Bico (°C)		
Amostra	Setada	Operação
A	195	205
B	215	210
C	215	215
D	215	225
E	195	190
F	215	210
G	215	215
H	215	225

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados de DSC das amostras para os testes realizados podem ser encontrados na Tabela 10.

Tabela 10: Resultados de DSC das amostras

	<b>T<sub>f</sub></b>	<b>T<sub>c</sub></b>	<b>H<sub>f</sub></b>	<b>Crist.</b>
<b>Amostra</b>	(°C)	(°C)	J/g	%
A	134/149	118	81	43
B	133/150	119	82	43
C	133/150	119	83	43
D	135/150	118	69	36
E	167	132	105	55
F	166	131	108	57
G	166	132	109	57
H	166	131	110	58

A análise de DSC mostrou que o PP Copolímero Randômico não demonstra alteração no seu percentual de cristalinidade com o aumento da temperatura de injeção, apesar de a amostra D apresentar uma grande diferença frente aos demais. Mesmo com o aumento do tempo de resfriamento necessário devido ao aumento da temperatura de injeção, o que possibilita mais tempo para o crescimento dos esferulitos e consequente aumento da cristalinidade, o mecanismo de atuação do nucleante *melt sensitive* pode ter colaborado para a formação de mais núcleos, em detrimento ao crescimento dos mesmos, mantendo a cristalinidade constante nas temperaturas analisadas. Para a temperatura de 290°C, o agente nucleante pode ter excedido sua faixa de temperatura de aplicação, explicando para a amostra D a necessidade excessiva de ajustes para a obtenção de uma peça bem acabada.

Para o PP Homopolímero, a análise de DSC mostra que houve um aumento progressivo no percentual de cristalinidade, conforme esperado, devido ao aumento da temperatura de injeção e consequente aumento do tempo de resfriamento. Neste caso, a nucleação com agente *melt insensitive* pode não ter atuado da mesma maneira como no caso do PP Copolímero Randômico, permitindo o aumento da cristalinidade.

Os resultados dos testes de ensaio de módulo de flexão tangente a 1%, resistência ao impacto Izod 23°C e brilho e opacidade em placa estão na Tabela 11.

Tabela 11: Resultados dos testes realizados

	Módulo	Izod 23°C	Opacidade	Espessura	Brilho
Amostra	MPa	J/m	%	mm	u. B.
A	1019	59	29	1,6	50
B	1025	62	32	1,6	50
C	1035	61	33	1,5	48
D	1035	58	29	1,5	48
E	2099	75	44	1,6	52
F	1963	70	54	1,5	50
G	1885	46	58	1,7	48
H	1824	39	65	1,6	46

O ensaio de flexão para o PP Copolímero Randômico mostra uma pequena variação nos resultados, apenas uma pequena tendência de aumento do módulo com o aumento da temperatura de injeção. No PP Homopolímero, verifica-se um decréscimo de seu módulo com o aumento da temperatura. Esse comportamento pode ser explicado através da maior temperatura na qual a peça é ejetada do molde, disponibilizando maior tempo para crescimento dos esferulitos, ocasionando essa perda em relação às propriedades mecânicas no PP Homopolímero. O Gráfico 1 apresenta estas curvas.

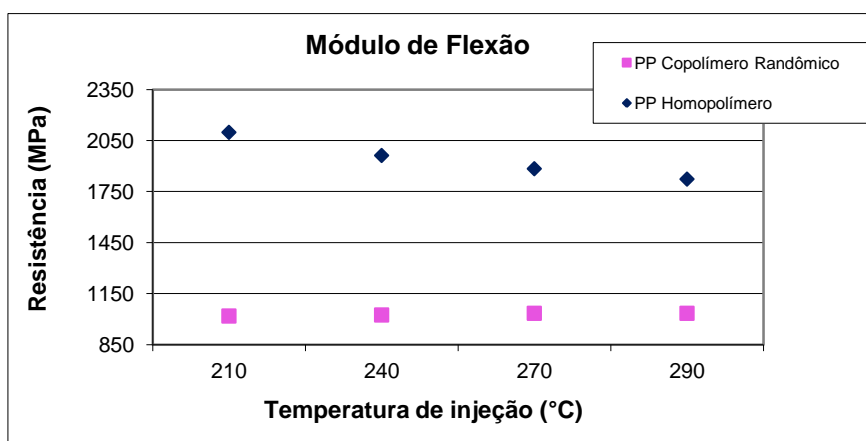


Gráfico 1: Módulo de flexão em função da temperatura de injeção

Para o PP Copolímero Randômico, a resistência ao impacto Izod não apresenta variação significativa, mostrando um leve aumento com a temperatura, decrescendo logo após então. Esse comportamento pode indicar uma faixa de trabalho onde a injeção do PP Copolímero Randômico esteja otimizada, quando o nucleante

esteja fundido e disperso na matriz polimérica e antes de ele perder desempenho devido à sua degradação com o excesso de temperatura.

O PP Homopolímero apresentou uma tendência de diminuição de sua resistência ao impacto com o aumento da temperatura de injeção, podendo ser explicado esse comportamento de maneira semelhante ao que ocorre no módulo de flexão. Estas curvas estão representadas no Gráfico 2.

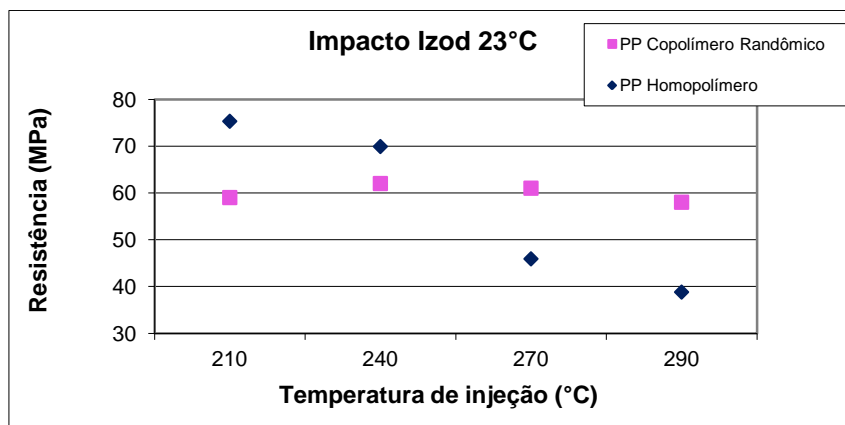


Gráfico 2: Resistência ao impacto Izod 23°C em função da temperatura de injeção

Com relação à opacidade, o PP Homopolímero apresenta um acréscimo acentuado nessa propriedade. Esse comportamento pode ser justificado através do aumento da cristalinidade com o aumento da temperatura, resultando em esferulitos maiores, os quais difratam a luz. O PP Copolímero Randômico não apresenta variação significativa na opacidade dentro da faixa de temperatura analisada, mostrando apenas uma leve tendência de aumento com o aumento da temperatura. Esse efeito não se constatou para a temperatura de 290°C (amostra D), possivelmente devido à diminuição da pressão de recalque aplicada para evitar a formação de rebarbas. No Gráfico 3 estão representados estes resultados.

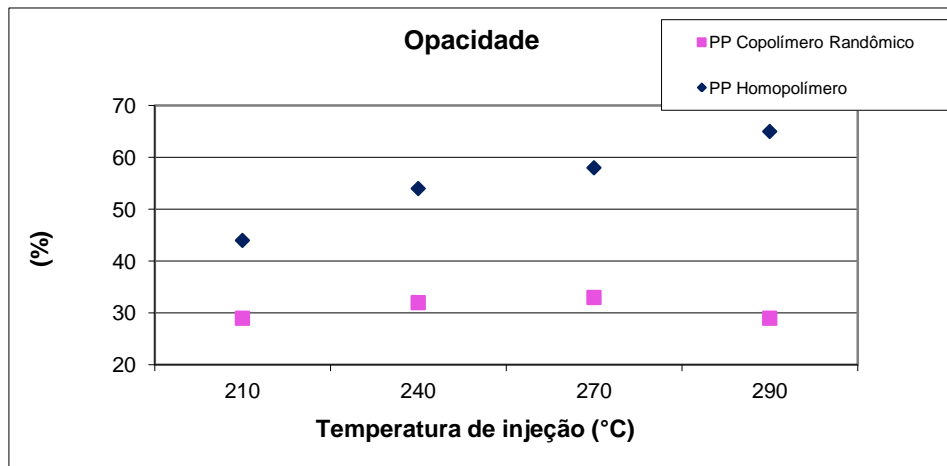


Gráfico 3: Opacidade em função da temperatura de injeção

O PP Homopolímero apresenta perda de brilho com o aumento da temperatura de injeção, efeito esperado no conjunto com os comportamentos verificados anteriormente para essa resina. O PP Copolímero Randômico mostra uma leve tendência de diminuição do brilho com o aumento da temperatura, efeito condizente com a tendência de aumento de opacidade. O Gráfico 4 mostra estas curvas.

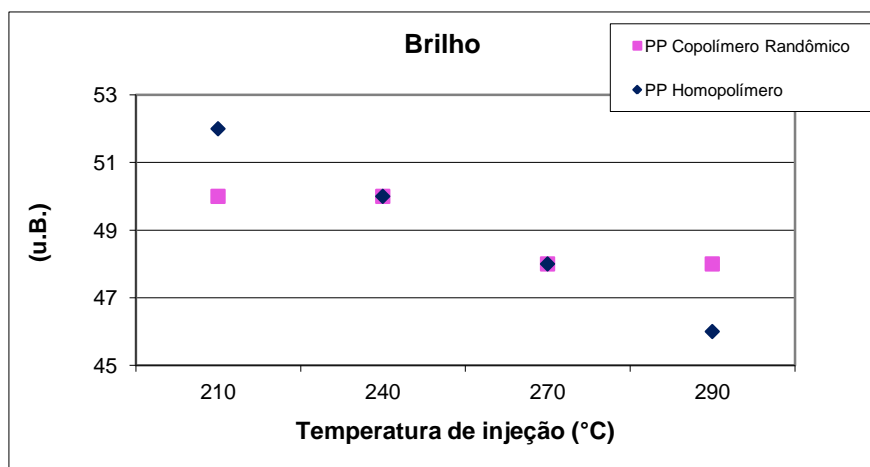


Gráfico 4: Brilho em função da temperatura de injeção

## 6. CONCLUSÕES

Após análise dos resultados, verifica-se que os corpos de prova injetados de PP Homopolímero, com nucleante *melt insensitive*, sofrem influência significativa em suas propriedades com o aumento da temperatura de injeção. Esta resina apresenta perda com relação às propriedades mecânicas e óticas, apresentando diminuição da resistência ao impacto Izod e no módulo de flexão, aumento da opacidade e diminuição do brilho. Esse comportamento pode ser explicado através da maior temperatura na qual a peça é ejetada do molde com o aumento da temperatura de injeção, disponibilizando maior tempo para crescimento dos esferulitos até a peça estar completamente resfriada. Assim, a formação de cristais maiores acarreta aumento da fragilidade e conseqüente perda em propriedades mecânicas, e maior opacidade, devido à maior dificuldade na passagem de luz através dos esferulitos.

Os corpos de prova injetados de PP Copolímero Randômico, resina com nucleante *melt sensitive*, não apresentam variação significativa em suas propriedades com o aumento da temperatura de injeção. Os resultados mostram uma tendência de aumento na opacidade e diminuição do brilho, o que pode ser explicado através da perda de eficiência do agente nucleante em temperaturas mais altas, podendo ocorrer até mesmo sua degradação, visto que o mesmo tem temperatura de fusão dentro da faixa de processamento do PP. Com relação às propriedades mecânicas, os resultados mostram uma tendência de aumento e posterior diminuição com o aumento da temperatura. Este comportamento pode indicar uma temperatura máxima para injeção com melhoria nas propriedades mecânicas, depois da qual o excesso de temperatura causaria perda de eficiência do nucleante.



## 7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Para aprofundar o estudo dos dados obtidos e aprimorar o conhecimento da influência das variações no processo de injeção sobre o polipropileno, sugere-se como trabalhos futuros os temas relacionados abaixo:

- Utilizar outras resinas poliméricas;
- Alterar outros parâmetros no ciclo de injeção;
- Testar outras temperaturas de injeção;
- Utilizar diferentes agentes nucleantes;
- Utilizar concentrações variadas de agentes nucleantes;
- Realizar mais testes para avaliar as propriedades finais do produto acabado.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Corradini, P.; Polypropylene Past, present and future: The challenge continues; S.p.A Centri Ricerche Giulio Natta; Montell, 1998.
2. LyondellBasell Plastics; Apostila Hostalen, 1981.
3. Billmeyer, F. W.; Textbook of Polymer Science; John Wiley and Sons, Inc; New York, 1984.
4. Simal, A. L.; Estrutura e propriedades dos polímeros; EdUFSCar; São Carlos, 2002.
5. Moore Jr., E. P.; Polypropylene Handbook; Hanser; New York, 1996.
6. Zweifel, H.; Maier, R. D.; Schiller, M.; Plastics Additives Handbook; Hanser; Munchen, 2009.
7. Mano, E. B.; Polímeros como Materiais de Engenharia; Edgard Blücher; São Paulo, 2003.
8. Mano, E. B.; Introdução a Polímeros; Edgard Blücher; São Paulo, 2000.
9. Brydson, J. A.; Plastics Materials; Butterworth Heinemann; London, 1999.
10. Callister Jr., W. D.; Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução; LTC; São Paulo, 2002.
11. Carnevarolo Jr., S. V.; Ciência dos Polímeros – Um texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros; Artliber; São Paulo, 2002.
12. Waschburger, M. R.; Dissertação de Mestrado; Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.
13. Thompson, C.; Trabalho de Diplomação; Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.
14. Bretas, R. E. S.; D'Ávila, M. A.; Reologia de Polímeros Fundidos; EdUFSCar; São Carlos, 2005.
15. Harada, J.; Moldes para Injeção de Termoplásticos; Artliber; São Paulo, 2004.
16. Rabello, M.; Aditivização de Polímeros; Artliber; São Paulo, 2000.
17. Manrich, S.; Processamento de Termoplásticos; Artliber; São Paulo, 2005.