



**Inês Toscano Salvador**

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

## **Desenvolvimento de Concentrados de Cor com Base em Poliamida**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica

Orientadora: Doutora Clara Cramez, Diretora I&D, Poliversal.

Co-orientador: Doutor Mário Eusébio, Professor Auxiliar, FCT-UNL.

Júri:

Presidente: Doutor Pedro Miguel Calado Simões

Arguente: Doutora Ana Maria Martelo Ramos

Vogal: Doutora Maria Clara Dantas Cramez



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Janeiro 2017**



**Inês Toscano Salvador**

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

## **Desenvolvimento de Concentrados de Cor com Base em Poliamida**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Doutora Clara Cramez, Diretora I&D,  
Poliversal.

Co-orientador: Doutor Mário Eusébio, Professor Auxiliar,  
FCT-UNL.

Júri:

Presidente: Doutor Pedro Miguel Calado Simões

Arguente: Doutora Ana Maria Martelo Ramos

Vogal: Doutora Maria Clara Dantas Cramez

**Janeiro 2017**



Esta dissertação está escrita sob as regras do novo acordo ortográfico.



### **Desenvolvimento de Concentrados de Cor com Base em Poliamida.**

Copyright © Inês Toscano Salvador, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



*“Lute com determinação, abrace a vida com paixão, perca com classe e vença com ousadia,  
porque o mundo pertence a quem se atreve e a vida é muito para ser insignificante.”*  
**Charles Chaplin**



## Agradecimentos

Gostaria de agradecer às instituições e pessoas que possibilitaram e contribuíram para a realização desta dissertação.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à Poliversal, na pessoa do Senhor Armando Morais por ter possibilitado a elaboração desta dissertação na empresa.

À minha orientadora na empresa, Doutora Clara Cramez, pela excelente orientação, por despertar em mim o gosto pela indústria dos polímeros, pelo apoio e ajuda.

Ao meu orientador da Faculdade, Professor Mário Eusébio, pela ajuda e disponibilidade para esclarecer dúvidas e dar sugestões.

À Professora Ana Ramos, pela ajuda e empréstimo do material para o ensaio de viscosimetria capilar, pelo esclarecimento de conceitos e dúvidas sobre polímeros fundamentais para o sucesso desta experiência nesta área.

À Professora Teresa Cidade, por ceder o equipamento para o ensaio de tração e estar disponível para o esclarecimento de dúvidas.

A toda a equipa do Laboratório, Eng<sup>a</sup>. Marta Ramos, Nuno Chambel, Mário Rodrigues, Joana Temido, Margarida Rodrigues e João Carvalho, pela ajuda durante todo o estágio, simpatia, disponibilidade e incentivo.

Deixo aqui também um agradecimento a todos os colaboradores da Poliversal pela simpatia. Um agradecimento especial à Eng<sup>a</sup>. Sara Clemente que intercedeu para que este estágio fosse possível.

Aos meus colegas de curso que me acompanharam ao longo destes 5 anos, em especial às minhas amigas, Ana Paulino, Beatriz Lopes, Sara Júlio, Catarina Vitorino e ao meu grupo Etilenoglicol, Margarida Pedro, Daniela Melo e Catarina Vieira, por me ensinarem a trabalhar em equipa e sobre pressão muitas vezes e como criar laços de amizade fortes em pouco tempo.

À minha família da Caparica, Rita Narciso e Mafalda Oliveira pelo apoio e amizade incondicional que só uma família pode dar. E ainda, ao Miguel Morais, Mariana Monteiro e Gabriela Pereira que também pertencem a esta família apesar de ter sido em curtos espaços de tempo.

Aos meus amigos de sempre, pelo suporte emocional e amizade. Quero fazer um agradecimento especial às minhas melhores amigas Sara Reis, Rita Narciso e Tatiana Carvalho, não havendo

palavras para agradecer todo o apoio e amizade que me dão ao longo de todos estes anos. Saliento ainda, duas pessoas fundamentais no meu percurso académico, por passarem de professoras a amigas, Sandra Pereira e Cláudia Rodrigues.

À minha família. Aos meus pais, que sempre estiveram presentes e apoiaram as minhas escolhas, por me incentivaram e que proporcionaram a minha chegada até aqui.

À minha irmã, por nunca ter duvidado que ia conseguir, pela amizade e por ser um exemplo e um pilar na minha vida.

Aos meus avós, tios, primos e cunhado por todo o apoio. Em especial a avó Zia por ligar todos os dias só para me ouvir e pelo carinho e ao avô Cano que acompanhou o início desta jornada e sempre deu todo o apoio e infelizmente não está fisicamente neste momento decisivo na minha vida, mas espero que esteja orgulhoso.

Ao Luís Carvalho, pela paciência, por ter acompanhado o meu percurso, pelo amor e pelo apoio que sempre demonstrou.

Ao Manel, meu sobrinho que veio enriquecer a nossa família.

Muito Obrigada!

# Resumo

A indústria dos plásticos tem vindo a crescer ao longo das últimas décadas e está um mercado cada vez mais exigente. Na Poliversal essa exigência não é esquecida por isso, a empresa tem como objetivo acrescentar valor aos polímeros, graças ao desenvolvimento e fabrico de concentrados de aditivos (*masterbatches*) e *compounds*.

A presente dissertação visa a avaliação da influência de diferentes parâmetros nas propriedades da Poliamida, nomeadamente nas propriedades reológicas, térmicas e mecânicas, com o objetivo final de se produzir concentrados de cor com base de poliamida. Para tal, desenvolveram-se diferentes formulações variando o tipo de poliamida, a adição de antioxidante e a secagem do material antes da extrusão. Realizaram-se ensaios de índice de fluidez e de viscosimetria capilar para avaliar a variação do peso molecular e ensaios térmicos e mecânicos para se averiguar a influência da degradação nestas propriedades.

As evidências apontam para, a existência de degradação hidrolítica e mecânica observada através do aumento do índice de fluidez nas amostras processadas sendo a maior variação na presença de humidade e sem antioxidante. Este facto foi comprovado através da diminuição das propriedades térmicas e mecânicas da poliamida. No entanto, em termos industriais a variação do peso molecular não é significativa uma vez que a aplicação final será 3% do masterbatch.

Além disso, estudou-se o efeito da adição de dois tipos de pigmentos, dióxido de titânio e sulfureto de zinco, nas propriedades da poliamida reforçada com fibras de vidro. O estudo revelou o efeito abrasivo do dióxido de titânio, observando-se uma diminuição do comprimento das fibras de vidro, o que não se averiguou na amostra com sulfureto de zinco. Esta diminuição refletiu-se na diminuição das propriedades mecânicas da poliamida reforçada com fibras de vidro com TiO<sub>2</sub>. No entanto, o dióxido de titânio como pigmento branco é inigualável em termos de brilho e brancura comparativamente com o sulfureto de zinco.

**Palavras-Chave:** Poliamida, *masterbatch*, humidade, antioxidante, pigmentos.



# Abstract

The plastic industry has been growing over the past decades and is an increasingly demanding market. In Poliversal this demand is not forgotten, that is why the aim of the company is adding value to polymers, thanks to the development and production of additive concentrates (masterbatches) and compounds.

The present dissertation is intended to evaluate the influence of different parameters in polyamide properties, namely in its rheological, thermal and mechanic properties, with the final aim of producing colour concentrates based on polyamide. To this end, different formulations were developed, varying the type of polyamide, the addition of an antioxidant and the drying of the material before extrusion. Tests, on melt flow index and viscometry to evaluate the variation of the molecular weight, as well as thermal and mechanical tests to ascertain the degradation influence in these properties, were performed.

Evidence shows the existence of hydrolytic and mechanical degradation observed through the increase of the melt flow index in the processed samples, the biggest variation being in the absence of prior drying and antioxidant. This fact was proved by the decrease in the polyamide's thermal and mechanical properties. However, in industrial terms the molecular weight variation is not significant, since its final application is 3% of the masterbatch.

Furthermore, the effect of the addition of two types of pigments, titanium dioxide and zinc sulphide, on the properties of polyamide reinforced with glass fibres was studied. This study revealed the abrasive effect of titanium dioxide, which showed a decrease in the glass fibres length, which was not observed with the samples with zinc sulphide. This decrease influenced the mechanical properties of the polyamide reinforced with glass fibres with TiO<sub>2</sub>, since it presents a significant decrease. However, the titanium dioxide as a white pigment is unequalled in terms of brightness and whiteness when compared to zinc sulphide.

**Keywords:** Polyamide, *masterbatch*, moisture, antioxidant, pigments.



# Índice

<b>1. Introdução</b> .....	<b>1</b>
1.1. Enquadramento e Motivação.....	1
1.2. Estrutura do Trabalho .....	2
<b>2. Fundamento teóricos</b> .....	<b>3</b>
2.1. Noções Gerais sobre Polímeros .....	3
2.2. Poliamidas .....	11
2.2.1. Polimerização .....	12
2.2.2. Tipos e Aplicações .....	13
2.2.3. Processamento.....	14
2.2.4. Degradação e Estabilização.....	14
2.2.5. Poliamida com Fibras de Vidro.....	16
2.3. Coloração de Plásticos.....	17
2.3.1. Composição e Formulação de Masterbatch.....	18
2.4. Efeito das Condições de Processamento e da Humidade na Degradação da Poliamida 22	
2.5. Efeito da Coloração nas Propriedades da Poliamida .....	25
<b>3. Materiais, Métodos e Metodologia</b> .....	<b>27</b>
3.1. Materiais .....	27
3.2. Métodos .....	28
3.2.1. Secagem Prévia .....	28
3.2.2. Processamento por Extrusão .....	29
3.2.3. Processamento por Injeção.....	30
3.3. Metodologia .....	32
3.3.1. Métodos de Medição da Massa Molecular.....	32
3.3.2. Propriedades Mecânicas .....	34
3.3.3. Propriedades Térmicas.....	37
3.3.4. Outras.....	39
<b>4. Resultados Experimentais</b> .....	<b>41</b>

4.1.	Estudo da Influência da Humidade no Índice de Fluidez da Poliamida .....	41
4.1.1.	Determinação da Absorção de Humidade pela Poliamida Seca .....	41
4.1.2.	Efeito da Humidade no Índice de Fluidez da Poliamida .....	43
4.2.	Estudo de Diferentes condições de Extrusão dos dois tipos de Poliamida.....	44
4.2.1.	Efeito da Humidade na Matéria-Prima no Índice de Fluidez da Poliamida Extrudida	45
4.2.2.	Efeito de Diferentes Condições Operatórias no IF .....	46
4.3.	Efeito das Diferentes Condições Operatórias nas Propriedades Mecânicas e Térmicas da Poliamida.....	51
4.4.	Estudo do Efeito do Dióxido de Titânio e Sulfureto de Zinco nas Propriedades Mecânica da Poliamida com Fibras de Vidro .....	61
4.4.1.	Efeito Dos Pigmentos No Comprimento das Fibras de Vidro.....	61
4.4.2.	Efeito dos Pigmentos nas Propriedades Mecânicas da PA FV.....	64
<b>5.</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>67</b>
<b>6.</b>	<b>Sugestões de Trabalho Futuro .....</b>	<b>69</b>
	<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>71</b>
	<b>Anexos.....</b>	<b>73</b>

# Índice de Tabelas

<b>Tabela 2.1:</b> Exemplos de Polímeros consoante o tipo de Polimerização [4]. .....	5
<b>Tabela 2.2:</b> Propriedades dos principais tipos de Poliamida [17]......	12
<b>Tabela 3.1:</b> Condições de Processamento consoante o tipo de Poliamida. ....	29
<b>Tabela 3.2:</b> Condições operatórias utilizadas nos diferentes ensaios térmicos.....	39
<b>Tabela 4.1:</b> Valores do Índice de Fluidez e respetiva percentagem de Humidade da Poliamida e Poliamida FDA com e sem secagem prévia. ....	43
<b>Tabela 4.2:</b> Quantificação das fibras de vidro das diferentes amostras. ....	62
<b>Tabela 6.1:</b> Condições do Ensaio de Viscosimetria capilar consoante o tipo de Polímero. ....	69



# Índice de Figuras

<b>Figura 2.1:</b> Representação esquemática de um polímero semi-cristalino [6].	7
<b>Figura 2.2:</b> Classes de poliamidas.	11
<b>Figura 2.3:</b> Formação da poliamida do tipo AB.	13
<b>Figura 2.4:</b> Formação da poliamida do tipo AABB.	13
<b>Figura 2.5:</b> Oxidação térmica [2].	16
<b>Figura 2.6:</b> Exemplo de diferentes graus de dispersão e distribuição [20].	18
<b>Figura 2.7:</b> Imagem esquemática de uma extrusora, adaptada [23].	22
<b>Figura 2.8:</b> Reação de hidrólise da poliamida.	23
<b>Figura 2.9:</b> Degradação térmica radicalar da poliamida [12].	24
<b>Figura 2.10:</b> Degradação térmica da poliamida por eliminação cis [12].	24
<b>Figura 2.11:</b> Degradação térmica da poliamida por troca intermolecular [12].	24
<b>Figura 3.1:</b> Fórmula química do Antioxidante IRGANOX 245.	28
<b>Figura 3.2:</b> Fórmula química do Antioxidante Irgafos 168.	28
<b>Figura 3.3:</b> Etapas do processamento por extrusão, nomeadamente (1) Extrusora, (2) Banho de arrefecimento, (3) Secador e (4) Cortadora.	30
<b>Figura 3.4:</b> Extrusora e suas diferentes zonas.	30
<b>Figura 3.5:</b> Injetora.	31
<b>Figura 3.6:</b> Provetes de impacto para a realização do (a) Ensaio de resistência ao impacto Izod e HDT/Vicat e (b) Ensaio de tração.	31
<b>Figura 3.7:</b> Representação esquemática do plastómetro de extrusão, adaptada [28].	33
<b>Figura 3.8:</b> Representação esquemática do ensaio de resistência ao impacto Izod, adaptada [31].	35
<b>Figura 3.9:</b> Representação esquemática do ensaio de tração, adaptada [32].	36
<b>Figura 3.10:</b> Representação esquemática do ensaio para determinação da temperatura de amolecimento Vicat, adaptada [33].	38
<b>Figura 3.11:</b> Representação esquemática do ensaio de determinação HDT, adaptada [34].	38
<b>Figura 4.1:</b> Absorção de humidade ao longo do tempo pela poliamida.	42
<b>Figura 4.2:</b> Absorção de humidade ao longo do tempo pela poliamida FDA.	42
<b>Figura 4.3:</b> Valores do índice de fluidez da pa com e sem secagem prévia.	43
<b>Figura 4.4:</b> Valores do índice de fluidez da PA FDA com e sem secagem prévia.	44
<b>Figura 4.5:</b> Variação do índice de fluidez da PA processada com e sem humidade.	45
<b>Figura 4.6:</b> Variação do índice de fluidez da PA FDA processada com e sem Humidade.	45
<b>Figura 4.7:</b> Valores de índice de fluidez da PA seca com e sem Antioxidante.	46
<b>Figura 4.8:</b> Valores de índice de fluidez da PA com humidade com e sem antioxidante.	47
<b>Figura 4.9:</b> Valores de índice de fluidez da PA FDA seca com e sem antioxidante.	47
<b>Figura 4.10:</b> Valores de índice de fluidez da PA FDA com humidade com e sem antioxidante.	48

<b>Figura 4.11:</b> Correlação entre o índice de fluidez e a massa molecular da poliamida. ....	49
<b>Figura 4.12:</b> Correlação entre índice de fluidez e a massa molecular da poliamida FDA. ....	49
<b>Figura 4.13:</b> Valores de índice de fluidez da poliamida sem e com AO variando com o número de extrusões. ....	50
<b>Figura 4.14:</b> Valores de índice de fluidez da poliamida FDA sem e com AO variando com o número de extrusões. ....	51
<b>Figura 4.15:</b> Valores de índice de fluidez da PA correspondentes à 2º Extrusão. ....	52
<b>Figura 4.16:</b> Valores de IF da poliamida FDA correspondentes à 2º extrusão. ....	52
<b>Figura 4.17:</b> Variação da resistência ao impacto Izod da poliamida com e sem secagem prévia e antioxidante. ....	53
<b>Figura 4.18:</b> Variação da resistência ao impacto Izod da poliamida FDA com e sem secagem prévia e antioxidante. ....	54
<b>Figura 4.19:</b> Representação da força de tração em função da deformação da poliamida virgem. ....	55
<b>Figura 4.20:</b> Valores da tensão de cedência da poliamida variando presença de humidade e antioxidante. ....	55
<b>Figura 4.21:</b> Valores de deformação na rotura da poliamida variando presença de humidade e antioxidante. ....	56
<b>Figura 4.22:</b> Valores da tensão de cedência da poliamida FDA variando presença de humidade e antioxidante. ....	57
<b>Figura 4.23:</b> Valores da deformação na rotura da poliamida FDA variando presença de humidade e antioxidante. ....	57
<b>Figura 4.24:</b> Figura Representativa da diferença de extensão da poliamida virgem durante o ensaio de tração; [1] Provete antes do ensaio, [2] Provete após o ensaio de tração. ....	58
<b>Figura 4.25:</b> Valores de temperatura de deflexão ao calor da poliamida. ....	59
<b>Figura 4.26:</b> Valores de temperatura de deflexão ao calor da poliamida FDA. ....	59
<b>Figura 4.27:</b> Valores de temperatura Vicat da poliamida. ....	60
<b>Figura 4.28:</b> Valores de temperatura Vicat da poliamida FDA. ....	61
<b>Figura 4.29:</b> Imagem microscópica da amostra da poliamida 6 com fibras de vidro. ....	62
<b>Figura 4.30:</b> Imagem microscópica da amostra com o pigmento TiO <sub>2</sub> . ....	62
<b>Figura 4.31:</b> Imagem microscópica da amostra com o pigmento ZnS. ....	63
<b>Figura 4.32:</b> Distribuição do comprimento das fibras de vidro das diferentes amostras. ....	63
<b>Figura 4.33:</b> Valores da resistência ao impacto Izod das amostras de PA com fibras de vidro com os diferentes pigmentos. ....	64
<b>Figura 4.34:</b> Valores da tensão de cedência exercida no ensaio de tração das amostras de PA com fibras de vidro com os diferentes pigmentos. ....	65
<b>Figura 4.35:</b> Valores de deformação na rotura das amostras de PA com fibra de vidro. ....	65

# Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

- A – Área.
- AO – Antioxidante.
- ASTM – *American Society for Testing and Materials*.
- c – Concentração.
- CM – *Compound*.
- E – Energia consumida pelo pêndulo, J.
- e- Espessura do provete, m.
- F – Força.
- FDA – *Food and Drugs Administration*.
- FV – Fibras de Vidro.
- GPa – Giga Pascal.
- HDT – *Heat Deflection Temperature*.
- IF - Índice de Fluidez.
- ISO – *International Organization for Standardization*.
- J – Joule.
- K, a – constantes de Mark- Houwink.
- k' - contante de Huggins.
- MB – *Masterbatch*.
- MPa – Mega Pascal.
- Mw – Massa Molecular.
- PA – Poliamida.
- Ri – Resistência ao Impacto Izod.
- t - Tempo de escoamento da solução com polímero.
- t0 - Tempo de escoamento do solvente puro.
- Td – Temperatura de decomposição.
- Tg – Temperatura de transição vítrea.
- TiO<sub>2</sub> – Dióxido de Titânio.
- Tm – Temperatura de fusão.
- UV – Radiação Ultravioleta.
- UV – Radiação Ultravioleta.
- ε – Deformação em tração.
- η<sub>sp</sub> – Viscosidade específica.
- σ – Tensão em Tração.
- η – Viscosidade da solução com o polímero.
- η<sub>0</sub> – Viscosidade do Solvente puro.
- [η] – número limite de viscosidade.
- ZnS – Sulfureto de Zinco.





# Introdução

## 1.1. Enquadramento e Motivação

A Poliversal é uma empresa com 50 anos de experiência no mercado dos Plásticos que combina o conhecimento da Plasteme na distribuição de matérias-primas para a indústria dos plásticos e a produção de soluções à medida, complementares daquela distribuição.

A Poliversal acrescenta valor a estes polímeros, devido ao desenvolvimento e fabrico de concentrados de aditivos (*masterbatches*<sup>1</sup>) e *compounds*, que comercializa em todo o mundo. É uma empresa de capitais portugueses dotada de grande estabilidade financeira, atuando no mercado em escalas diferentes e complementares e mantendo-se apta a satisfazer uma ampla gama de necessidades em matéria de produtos de plástico.

Os plásticos mais utilizados no desenvolvimento de *masterbatches* (de cores, brancos e preto) e *compounds* são o polietileno, polipropileno, poliestireno, copolímeros de estireno, policarbonatos, poliamida, entre outros. No caso de o MB não funcionar a Poliversal tem capacidade de desenvolver formulações de pigmentos à medida.

Em parceria, realiza a distribuição de pigmentos/ corante e a distribuição de plásticos para a Repsol, Hyundai, Samsung Chemical, Kolon Plastics Inc. e Eni Versalis [1].

A poliamida é um plástico de engenharia com elevado valor comercial, no entanto devido ao seu carácter higroscópico e comportamento a temperaturas elevadas foi fundamental o estudo das condições de processamento e a sua otimização, com o objetivo final de se produzir novos concentrados de cor com base em poliamida e a sua comercialização.

O trabalho consiste na avaliação da influência de diferentes parâmetros nas propriedades da poliamida, nomeadamente nas propriedades reológicas, térmicas e mecânicas.

O segundo foco do trabalho foi o estudo do efeito da adição de dois tipos de pigmentos, dióxido de titânio e sulfureto de zinco, nas propriedades da poliamida reforçada com fibras de vidro.

Por fim, desenvolveu-se procedimentos de análise (viscosidade intrínseca) que permitem melhorar o controlo de qualidade dos *masterbatches*.

---

<sup>1</sup> *Masterbatch* – Concentrados de Cor

## **1.2. Estrutura do Trabalho**

A presente dissertação tem a seguinte estrutura:

Capítulo 1: Expõe o enquadramento e a motivação da problemática em estudo;

Capítulo 2: Contextualização do estado da arte do tema em estudo e noções gerais sobre polímeros;

Capítulo 3: Apresenta-se os materiais, métodos e metodologia utilizados para o estudo;

Capítulo 4: Apresentação e discussão dos resultados experimentais na forma de tabelas e gráficos e conclusões sobre os estudos desenvolvidos;

Capítulo 5: Neste capítulo são apresentadas as apreciações finais sobre os estudos desenvolvidos e os resultados apresentados no capítulo anterior.

Capítulo 6: Por fim, identifica-se possíveis pesquisas futuras relevantes para a temática e ainda, o estudo do investimento num ensaio de caracterização, viscosimetria capilar.

# 2.

## Fundamento teóricos

### 2.1. Noções Gerais sobre Polímeros

A maioria dos materiais poliméricos é constituída por cadeias longas ou redes de moléculas orgânicas, contendo carbono.

Um material polimérico pode ser considerado como sendo constituído por cadeias formadas por muitas moléculas simples ligadas covalentemente entre si, e que se designam por monómeros. Se estas unidades forem iguais está-se em presença de um homopolímero, se forem de natureza diferente trata-se de um copolímero.

O processo químico através do qual os monómeros se combinam quimicamente formando cadeias macromoleculares designa-se por reação de polimerização [2].

#### Polimerização

Durante o desenvolvimento da ciência dos polímeros surgiram dois tipos de classificação, dos mesmos, baseada no mecanismo de polimerização. A primeira divide-os em polímeros de adição e de condensação. A outra, surgida posteriormente, devido à exceção da reação de formação do poliuretano, em que não se verifica a condensação de uma pequena molécula, designa-os respetivamente por polímeros de crescimento em cadeia e polímeros de crescimento gradual. No entanto, ambas as terminologias são ainda hoje utilizadas [3].

A maior parte dos termoplásticos é sintetizada pelo processo de polimerização em cadeia. Neste processo, uma grande quantidade de moléculas pequenas, sempre insaturadas (com uma dupla ligação carbono-carbono, ou mais em alguns casos) ligam-se covalentemente, formando cadeias moleculares muito longas, lineares ou ramificadas. As reações de polimerização em cadeia podem ser desencadeadas por espécies ativas radicalares, iónicas (catiões ou aniões) ou por catalisadores de coordenação (complexos organometálicos), que vão reagir com o monómero neutro originando cadeias macromoleculares. Estas reações são constituídas por vários passos ou etapas, designadamente iniciação, propagação e terminação:

Iniciação: este passo reaccional dá origem à formação dos primeiros monómeros ativos capazes de desencadear noutro passo o crescimento de uma cadeia. O caso mais comum é a polimerização radicalar, em que é necessário que se formem espécies iniciadoras activas com um electrão desemparelhado, designadas por radicais livres. Essas espécies são formadas a

partir de iniciadores constituídos geralmente por peróxidos orgânicos ou compostos de azoto que atuam como formadores de radicais livres. Pode definir-se um radical livre como uma espécie molecular que tem um eletrão desemparelhado (eletrão livre), que se pode ligar covalentemente a outro eletrão desemparelhado de outra molécula, formando uma ligação covalente entre as duas. Por aquecimento, o iniciador, por exemplo o peróxido pode decompor-se em dois radicais livres, podendo cada um deles reagir com uma molécula do monómero neutro, ficando este com um eletrão desemparelhado, ativo e pronto a originar a formação e uma cadeia, mas no passo seguinte, a propagação com uma molécula de monómero neutro, e formar um novo radical livre com uma cadeia mais longa.

Propagação: O passo de crescimento da cadeia polimérica por adição unitária de unidades de monómero designa-se por propagação. A ligação dupla do monómero neutro é quebrada pelo radical livre do monómero ativo formado no passo de iniciação, e forma-se uma nova ligação covalente que une os dois monómeros, sendo o electrão desemparelhado transferido para “a cabeça da cadeia”. Deste modo, a cadeia do polímero aumenta sucessivamente o seu tamanho. Na polimerização em cadeia, as cadeias poliméricas continuam a crescer espontaneamente, uma vez que a energia do sistema químico diminui devido ao processo de polimerização em cadeia. Em suma, a soma das energias dos polímeros produzidos é inferior à soma das energias dos monómeros que produzem os polímeros.

Terminação: A finalização ou a terminação do crescimento das cadeias pode ocorrer através da adição de um radical livre terminador ou quando duas cadeias ainda ativas se combinam, passando ao estado neutro. Quantidades residuais de impurezas também podem provocar a terminação, através de reações de transferência de cadeia.

No caso da polimerização por crescimento gradual, existem sempre duas espécies moleculares diferentes que possuem grupos funcionais complementares e que ao reagirem originam a unidade repetitiva do polímero. Conforme o número de grupos funcionais que cada molécula possui, assim se formam polímeros lineares ou reticulados. A reatividade dos grupos funcionais, na polimerização por crescimento gradual é geralmente considerada como independente do tamanho das cadeias em formação. Assim sendo, todas as espécies em presença de qualquer tamanho podem reagir entre si. Neste tipo de polimerização produz-se uma molécula pequena como subproduto, com exceção da polimerização de isocianatos e polióis que dá origem a poliuretanos.

Para que uma molécula polimerize, tem de ter pelo menos dois grupos funcionais. Quando um composto tem dois grupos funcionais, pode reagir com outros dois grupos funcionais complementares existentes noutra composto e, por repetição da reação podem formar um polímero de cadeia longa linear. Quando um monómero tem mais do que dois grupos funcionais, a polimerização pode ocorrer em mais do que duas direções formando-se uma rede

tridimensional de moléculas. O número de grupos ativos de um monómero designa-se por funcionalidade do monómero [2].

Cada um dos tipos de polimerização também é caracterizado pelo tipo de monómero utilizado para formar o polímero. Na polimerização em cadeia, os monómeros possuem uma ligação dupla, carbono- carbono, que é o único local de reação ativo. Na polimerização de crescimento gradual, os monómeros complementares, de tipo diferente, têm dois ou mais grupos funcionais idênticos em cada uma das suas extremidades. Para que a polimerização ocorra, os grupos funcionais do primeiro monómero devem reagir com os grupos funcionais do segundo monómero, através de uma reação do tipo esterificação, dando assim origem à formação de cadeias poliméricas e com a eliminação de uma pequena molécula. Portanto, a polimerização gradual requer a presença de dois tipos de monómeros complementares, enquanto a polimerização em cadeia requer apenas um tipo de monómero.

Nenhum polímero pode ser formado pelos dois mecanismos, apesar de um polímero poder ser formado através de um mecanismo e, em seguida, reagir através do outro a fim de promover uma reticulação, ou *crosslinking*, através da reação com outra espécie diferente que o permita; essas espécies são designadas por agentes de reticulação ou *crosslinkers*. Quando se procede à reticulação de um polímero (que nesse caso é inicialmente um termoplástico) o objetivo é sempre alterar as suas propriedades transformando-o num termoendurecível. [2].

**Tabela 2.1:** Exemplos de polímeros consoante o tipo de polimerização [4].

Tipo de Polimerização	Polímero	Unidade Repetitiva
Condensação	Poliamida	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{N}-\text{R}'' \\   \\ \text{R}' \end{array}$
	Poliéster	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OR}' \end{array}$
	Poliureia	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O} \end{array}$
Adição	Polietileno	$\text{---} \left[ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n \text{---}$
	Polipropileno	$\text{---} \left[ \text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n \text{---}$
	Poliestireno	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{---} \text{C} - \text{C} \text{---} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$

## **Classificação**

Os polímeros podem ser classificados de várias formas, de acordo com a sua origem, natural ou sintética, estrutura, tipo de reação através da qual eles são preparados, propriedades físicas, morfologia ou consoante as utilizações tecnológicas. Não existe, ainda, uma classificação única que não seja equívoca [5].

Dependendo do aspeto da estrutura, propriedades, processamento e aplicações há dois grupos de materiais poliméricos com importância industrial: os plásticos e os elastómeros.

Os plásticos constituem um grupo muito vasto e variado de materiais sintéticos, que são processados por enformação ou moldagem, de modo a adquirirem uma determinada forma.

Os elastómeros, ou borrachas, são polímeros fracamente reticulados e com longas cadeias entre as reticulações. Assim, podem sofrer grande deformação sob baixas tensões aplicadas, mas eliminada a tensão retomam a sua dimensão inicial [2].

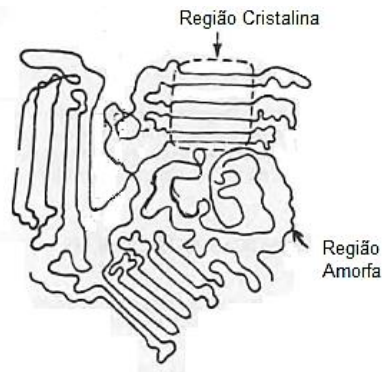
Do ponto de vista das propriedades físicas gerais reconhecem-se dois tipos de plásticos, os termoplásticos e os termoendurecíveis ou termofixos.

Os termoplásticos são sólidos à temperatura ambiente e podem ser fundidos ou amolecidos por aquecimento, colocados dentro de um molde ou outro dispositivo de moldagem, e em seguida arrefecidos para dar a forma desejada. Este ciclo pode ser repetido varias vezes sem afetar as propriedades do material. Este tipo de polímeros é linear ou ramificado.

Já os termoendurecíveis são polímeros fortemente reticulados, podem ser moldados a temperatura ambiente e, não possuem temperatura de fusão definida, pois a essa temperatura degradam-se por quebra de reticulação. Nestes polímeros, além das ligações covalentes normais que unem os átomos na cadeia do polímero, que existem também nos termoplásticos, existem também ligações covalentes que unem as cadeias umas às outras, sendo estas denominadas de reticulações, ou *crosslinkings*. As ligações cruzadas ocorrem a temperaturas elevadas, tornando o polímero duro e impedindo a reversibilidade do material.

A classificação conforme a morfologia distingue plástico amorfo de semi-cristalino. Um polímero amorfo não possui cristalites, não ocorrendo a cristalização quando este passa ao estado sólido, dando origem a uma estrutura molecular aleatória.

Os polímeros semi-cristalinos quando passam ao estado sólido, formam conjuntos regulares, repetindo os padrões estruturais. Estes conjuntos regulares são as regiões cristalinas. No entanto, o polímero também possui regiões amorfas, sendo por esta razão denominado de semi-cristalino [2]. Esta combinação de regiões cristalinas e amorfas, como exemplificado na figura 2.1 é importante para a formação de materiais com boa resistência, para a qual contribui a matriz cristalina, e flexibilidade derivada da região amorfa [5].



**Figura 2.1:** Representação esquemática de um polímero semi-cristalino [6].

Segundo as utilizações tecnológicas dos polímeros, podem distinguir-se dois grupos utilizados industrialmente. O grupo de polímeros de uso geral utilizado em grande escala é denominado de plástico *commodity*. São utilizados em aplicações de baixo custo, uma vez que não necessitam de propriedades específicas e rigorosas, sendo normalmente fáceis de transformar. Este tipo de polímeros é usado em diversas áreas como embalagem, construção civil e indústria automóvel. Alguns destes plásticos são o polietileno, o polipropileno e o policloreto de vinilo (PVC).

O outro grupo de polímeros é denominado de Plásticos de Engenharia, sendo estes fabricados em menor escala que o grupo referido anteriormente devido aos elevados custos quando comparados com o anterior. Os plásticos de Engenharia são materiais com elevado desempenho mecânico, térmico e excelente aspeto superficial. Como exemplo deste tipo de plástico menciona-se a poliamida (PA) [7,8].

### **Aplicações**

A densidade da maioria dos plásticos é relativamente baixa, resultando em produtos finais leves. Possuem excelentes propriedades de isolamento térmico e elétrico. Os plásticos são fáceis de moldar em formatos complexos, o que permite a sua integração em diferentes peças e funções. As suas propriedades físicas podem ser modificadas com a adição de cargas e reforços, cores, agentes de formação de espuma, plastificantes, entre outros, para satisfazer as exigências de uma determinada aplicação. Por estas razões, entre outras, o mercado dos plásticos está em expansão e estes são cada vez mais utilizados em diversas aplicações tais como, embalagens, aplicações médicas, indústria têxtil, transportes, indústria elétrica e eletrónica, construção civil e indústria agrícola [9].

### **Processamento**

As propriedades físicas e mecânicas únicas dos polímeros são responsáveis em grande parte pela sua importância na vida moderna, mas essas propriedades podem ser desenvolvidas e utilizadas apenas produzindo o polímero em formas úteis.

São utilizados diversos processos para transformar os granulados ou *pellets* de plástico em produtos de várias formas, tais como folha fina, varão, secções extrudidas, tubos ou peças moldadas. O processo utilizado depende, em certa medida, do tipo de plástico: se é um termoplástico ou um termoendurecível. Os termoplásticos são normalmente aquecidos até amolecerem e, em seguida, enformados antes de arrefecerem. Por outro lado, nos materiais termoendurecíveis, que não polimerizam completamente antes do processamento na forma final, utiliza-se um processo em que ocorre dentro do molde uma reação química que conduz a formação de ligações cruzadas entre as cadeias, originando um material polimérico reticulado, um termoendurecível. A polimerização final pode ocorrer por aplicação de calor e pressão ou por ação de um catalisador, à temperatura ambiente ou a temperaturas mais elevadas.

Os processos mais usados para os materiais termoplásticos são a moldação por injeção, extrusão, moldação por sopro e termoformação.

Importa salientar que os polímeros passam por várias transições térmicas durante o seu processamento. Os polímeros não cristalinos caracterizam-se por uma temperatura específica, a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ . Acima de  $T_g$ , os termoplásticos não cristalinos têm um comportamento viscoso (semelhante ao da borracha); abaixo de  $T_g$  estes materiais apresentam um comportamento frágil semelhante ao do vidro. Em certa medida,  $T_g$  pode ser considerada como temperatura de transição dúctil-frágil. Abaixo de  $T_g$  o material é frágil porque o movimento das cadeias moleculares é muito limitado [8].

Relativamente aos polímeros semicristalinos, quando se atinge uma temperatura suficientemente elevada para promover a desorganização da zona cristalina do polímero, o deslizamento das cadeias e para ocorrer toda a sua mobilidade. Esta temperatura é denominada de temperatura de fusão,  $T_m$  ou ponto de fusão.

Por fim, se a temperatura continua a aumentar, há energia disponível para ultrapassar as ligações covalentes que formam o polímero e este decompõe-se, esta temperatura é denominada de temperatura de decomposição,  $T_d$  [10].

### **Degradação e Estabilização**

A degradação depende de vários fatores, nomeadamente do ambiente, do ataque químico ou físico, sendo muitas vezes causada por uma combinação de agentes de degradação, que podem envolver vários mecanismos químicos e mecânicos.

As reações químicas podem ser aceleradas a temperaturas elevadas provocadas pelo efeito do aquecimento solar ou da temperatura de processamento. Alternativamente, ou adicionalmente, as reações químicas podem ser aceleradas pela presença de tensões, ou seja, mecanismos mecânicos. A degradação de outras propriedades como a transparência e o brilho superficial pode levar a que o polímero fique fora de uso.

Em termos gerais, a maioria das falhas são consequência da degradação do polímero, podendo ser atribuídas a três tipos de fontes:

- 1) Degradação molecular causada pelas temperaturas elevadas e, muitas vezes por combinação com atmosfera oxidante;
- 2) Degradação por causas naturais;
- 3) Ataque por produtos químicos agressivos.

Os danos causados, ou seja, a degradação molecular que ocorre durante o processamento pode tornar o polímero ainda mais vulnerável a danos durante o envelhecimento natural [11].

Existem diversos tipos de degradação de polímeros, tais como:

- Degradação térmica e resistência ao calor;
- Degradação oxidativa, ou seja, reações com oxigênio;
- Sensibilidade à humidade, reações com água;
- Radiação de iniciados ou foto-degradação, reações com radicais livres;
- Degradação biológica, ou seja, reações catalíticas enzimáticas;
- Degradação química;
- Envelhecimento: Efeito combinado da exposição cíclica, variação da humidade, temperatura e exposição ao sol;
- Degradação induzida por uma tensão, através de reações que são catalisadas por ação mecânica [12].

A degradação térmica refere-se a processos químicos e físicos que ocorrem em polímeros expostos a temperaturas elevadas. O aumento da temperatura acelera a maior parte dos processos de degradação que ocorrem em polímeros, como a oxidação, ataque químico e tensão mecânica. No entanto, a influência da temperatura sobre os processos de oxidação também depende da estrutura química do polímero.

O ataque químico de um termoplástico envolve a reação química específica do polímero com um fluido, ocorrendo uma quebra. Sendo que o modo mais comum é ocorrência de hidrólise pela água ou ácidos.

Um polímero exposto a um ambiente químico agressivo pode quebrar a cadeia, *crosslinking* ou reações de substituição. As reações de substituição são as menos comuns. No entanto, a quebra de cadeia e o *crosslinking* ocorrem sob desgaste natural e a degradação molecular também pode ocorrer durante o processamento. A redução consequente do peso molecular mediante a quebra da cadeia pode levar a redução da tenacidade e fratura sob tensão. A tensão é conhecida por acelerar o processo de quebra da cadeia e também por aumentar o índice de fluidez [13].

A degradação pode ocorrer durante o processamento, quando a temperatura necessária para produzir as propriedades de fluidez desejadas é suficientemente elevada que promove a degradação significativa, especialmente se houver presença de oxigênio e quando as forças exercidas sobre a massa fundida são suficientes para causar quebra mecânica.

Existe um aspeto adicional de processamento que é a morfologia do polímero. A velocidade de arrefecimento é muitas vezes elevada em operações de moldagem e varia consideravelmente a partir de uma posição de dentro do molde para outra. Como consequência, a morfologia de um polímero semi-cristalino varia substancialmente dentro de um molde de injeção. O ponto a notar é a degradação através de reações que ocorre quase exclusivamente na fase amorfa porque retém o oxigénio facilmente quando comparado com a fase cristalina. No entanto, a oxidação pode ocorrer preferencialmente no limite entre a fase cristalina e amorfa, onde os efeitos serão mais prejudiciais.

### Estabilizadores

A inclusão de estabilizadores pode produzir uma enorme melhoria do tempo de vida de um polímero. São necessários conhecimentos básicos dos mecanismos de degradação para escolher o sistema de estabilização mais eficaz [11].

Existem duas abordagens gerais para a estabilização de polímeros:

- (1) Por modificação da estrutura molecular,
- (2) Através da utilização de aditivos.

Dependendo do modo de degradação, uma ou ambas as técnicas podem ser aplicadas. Quando a velocidade de iniciação é baixa, os aditivos podem ser armadilhas eficazes ou podem ser terminadores de cadeia. Em velocidades altas de iniciação, os aditivos são menos eficazes, a estabilização por modificação da estrutura pode ser a única abordagem prática. O efeito dos aditivos pode ser afetado pelo grande número de radicais formados no início.

A utilização de aditivos selecionados (estabilizadores) é o melhor método para se obter estabilidade. A alteração de moléculas de polímero para fornecer estruturas mais resistentes tem um papel limitado na estabilização [13].

Os aditivos podem ser adicionados como sólidos, líquidos ou gases, sendo geralmente adicionados mecanicamente (com ou sem subsequente reação química), durante a formulação ou quando o material está no estado fundido. Muitos aditivos tornam-se partes de formulações gerais.

Enquanto a rigidez, ou módulo de elasticidade, de polímeros aumenta pela adição de agentes de enchimento e reforços, pode diminuir pela adição de quantidades moderadas de plastificantes. Outros aditivos essenciais, tais como antioxidantes, estabilizadores de calor, estabilizadores de ultravioleta, retardadores de chama podem reduzir o módulo de elasticidade e outras propriedades físicas. Assim, pode ser necessário adicionar agentes de reforço para contrariar o efeito do enfraquecimento de alguns aditivos. No entanto, os aditivos são ingredientes funcionais e essenciais dos polímeros e cada um deve ser utilizado em quantidades ótimas para a obtenção de produtos de alta qualidade.

## Antioxidante

Os antioxidantes retardam a degradação oxidativa. O calor, o corte mecânico e a radiação ultravioleta podem ser responsáveis pela formação de radicais livres que por sua vez podem atuar na quebra das cadeias de polímero ou proporcionar a reticulação, conduzindo a deterioração das propriedades do material. A produção de radicais muitas vezes inicia uma reação em cadeia. Os antioxidantes secundários ou sinérgicos agem para decompor os radicais livre e para tornarem os polímeros mais estáveis.

## Estabilizadores de calor

Os estabilizadores de calor são adicionados a materiais para conferir proteção contra a decomposição induzida termicamente. Tais estabilizadores são necessários para proteger um material quando ele é submetido a um processo de intensidade térmica, tal como a extrusão ou quando o material é utilizado sob condições em que é necessária uma maior estabilidade [10].

## 2.2. Poliamidas

As poliamidas, também referidas como *nylons*, são uma família versátil de termoplásticos. Estes polímeros contêm a ligação amida na unidade repetitiva da sua estrutura principal. São polímeros semi-cristalinos, de custo moderado e fáceis de transformar, geralmente translúcidos e resistentes.

A regularidade das ligações amida ao longo da cadeia do polímero define duas classes de poliamidas: AB e AABB, como exemplificado na figura 2.2.

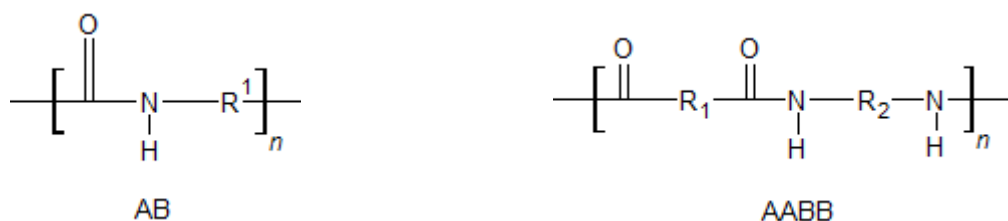


Figura 2.2: Classes de poliamidas.

A classe de poliamidas AB apresenta todas as ligações amida com a mesma orientação ao longo da cadeia principal do polímero, sendo formada numa reação de policondensação de ácidos *w*-amino para dar um polímero com a unidade repetidas AB. Já a classe AABB, em que as ligações de amida apresentam orientações alternadas ao longo da cadeia principal forma-se a partir de diácidos e diaminas através de uma reação de policondensação [15].

Os *nylons* são materiais poliméricos muito cristalinos, devido à estrutura regular e simétrica das cadeias poliméricas principais. A elevada cristalinidade dos *nylons* manifesta-se pelo facto de,

em condições de solidificação controlada, originarem esferulites. A resistência mecânica e a temperatura de deflexão ao calor elevadas e, ainda, a boa resistência química, apresentadas pela poliamida deve-se, em parte, às ligações de hidrogénio entre cadeias moleculares. A ligação amida torna possível uma ligação –NH...O, do tipo ponte de hidrogénio, entre as cadeias. A flexibilidade das cadeias de carbono contribui ainda para a elevada lubrificação, baixo atrito e boa resistência à abrasão. No entanto, a polaridade e as ligações de hidrogénio dos grupos amida provocam uma elevada absorção de água, o que causa variações dimensionais com o aumento do teor de humidade. Os *nylons* 11 e 12, que têm cadeias de carbono mais longas entre os grupos amida, são menos sensíveis à absorção de água [16].

Na tabela 2.2 apresentam-se os diferentes tipos de poliamidas e as respetivas propriedades.

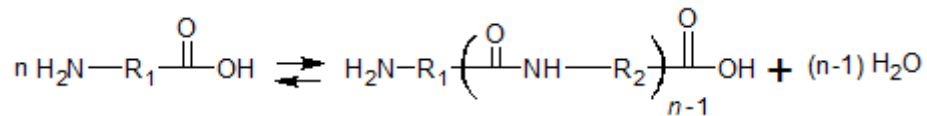
**Tabela 2.2:** Propriedades dos principais tipos de poliamida [17].

Propriedades	Norma de ensaio ASTM	Tipo de Poliamida				
		6,6	6	11	12	
Densidade	D792	1,14	1,13	1,04	1,02	
Absorção de humidade, %	24h	1,2	1,6	0,3	0,25	
	Saturação	8,5	9,5	1,9	1,5	
Ponto de fusão, °C	D2117	255	215	194	179	
Resistência à tração, MPa	D638	83	81	55	55	
Alongamento na rotura, %	D638	60-90	50-150	200	200	
Módulo de flexão, MPa	D790	2800	2800	1200	1100	
Resistência ao impacto Izod, J/m	D256	53-64	55-65	40-68	95	
Temperatura de Deflexão ao calor (HDT), °C	D149	0,5 MPa	225	185	150	150
		1,8 MPa	90	75	55	55
Ácido ou Lactama de Partida		Ácido Adípico	Caprolactama	Ácido 11-amino-decanóico	Dodecano lactama	

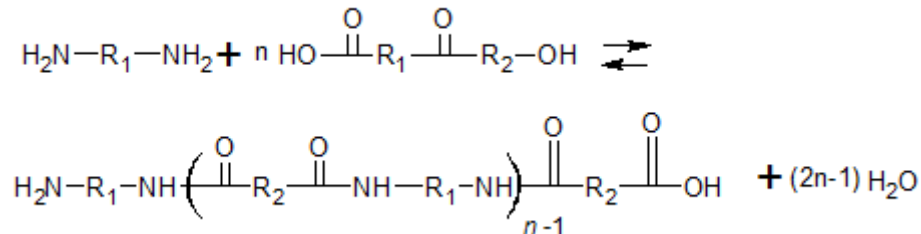
### 2.2.1. Polimerização

Carothers propôs o termo policondensação para as reações de polimerização em que dois grupos funcionais reagem formando uma ligação covalente, com a eliminação de uma molécula simples (água) como subproduto.

A reação direta de aminoácidos para formar poliamidas do tipo AB e a reação entre diácidos e diamidas para formar poliamidas AABB, descritas na figura 2.3 e 2.4, respetivamente, são dois dos métodos mais comuns usados na produção de poliamidas.



**Figura 2.3:** Formação da poliamida do tipo AB.



**Figura 2.4:** Formação da poliamida do tipo AABB.

A água é libertada como um subproduto da reação e, dependendo das condições de reação pode haver equilíbrio entre os produtos e os reagentes.

Idealmente, para os aminoácidos forma-se apenas uma série homóloga de polímeros lineares, com um grupo terminal amino e outro carboxilo. No entanto, para os polímeros do tipo AABB, formam-se duas séries homólogas de polímeros lineares com dois grupos terminais amino e dois grupos terminais carboxilo [15].

### 2.2.2. Tipos e Aplicações

Existem diversos tipos de poliamida que se distinguem consoante o número de átomos de carbono entre o ácido e a amina. A poliamida mais comum é a PA 6 que oferece uma combinação equilibrada de todas as características deste grupo polimérico. No entanto, esta poliamida absorve maior quantidade de humidade.

As poliamidas com uma cadeia mais longa são a PA 11 e 12 que são caracterizadas pela menor absorção de humidade, alta dureza e boa resistência química.

A utilização de poliamidas em aplicações de plásticos remonta à comercialização original dos polímeros. A primeira aplicação de poliamida foi a introdução pela DuPont em 1938 de nylon-6.6 nos filamentos da escova de dentes.

As poliamidas foram os primeiros plásticos de engenharia e ainda representam a maior e mais importante classe deste tipo de materiais. A combinação de propriedades mecânicas e térmicas

permite que eles sejam utilizados em aplicações altamente específicas e frequentemente para aplicações de substituição de metal [17].

Os *nylons* têm aplicações em quase todos os setores industriais. No entanto, os graus de poliamida para extrusão e injeção têm como utilizações típicas engrenagens, chumaceiras e peças auto lubrificadas, componentes mecânicos para funcionar a temperaturas elevadas e resistir aos hidrocarbonetos e solventes, componentes elétricos submetidos a temperaturas elevadas e componentes resistentes ao impacto que exijam resistência mecânica e rigidez. As aplicações em automóveis incluem velocímetros, mecanismos dos limpa-para-brisas e revestimentos de pinças. O *nylon* reforçado com fibra é utilizado em pás de ventiladores de motores, travões e reservatórios de óleo de motores, revestimentos de válvulas e caixas de colunas em direção de motores. As aplicações elétricas ou eletrônicas incluem dispositivos de ligação, fichas, isolamento de fios de ligação, suportes de antenas e terminais. O *nylon* é também utilizado em embalagens e em muitas aplicações do âmbito geral [2].

### 2.2.3. Processamento

Os vários tipos de poliamidas são transformados em artigos úteis por diversas técnicas de processamento, sendo as principais a moldação por injeção, a extrusão e a moldação por sopro.

Cada um destes processos de transformação requer diferentes viscosidades no estado fundido para um processamento ideal. Um fator determinante no processamento da poliamida no estado fundido é o teor de humidade presente, pois este é difícil de controlar e pode manifestar-se nas propriedades mecânicas, na aparência e na capacidade de processamento do polímero [18].

### 2.2.4. Degradação e Estabilização

#### **Hidrólise**

A hidrólise é o inverso da reação de amidação. Em consequência, se a água não for removida, a reação de poliamidação aproxima-se eventualmente do equilíbrio e limita o aumento do peso molecular da poliamida. Em muitos processos de polimerização é aplicado vácuo quando o polímero está no estado fundido para o peso molecular aumentar. No entanto, a hidrólise é importante na determinação da estabilidade do polímero final depois de ter sido neutralizado e seco. A poliamida deve ser seca antes de ser fundida para evitar uma diminuição significativa da massa molecular.

A redução do peso molecular através da hidrólise também pode ocorrer quando a poliamida está num ambiente com um elevado teor de humidade ou quando é diretamente colocada em contacto com água.

A reação de hidrólise é, geralmente, lenta à temperatura ambiente, mas é acelerada a temperaturas mais elevadas e quando catalisadas por ácidos ou bases [19].

### **Degradação Térmica**

A degradação que ocorre na ausência de oxigênio afeta todas as poliamidas a uma temperatura suficientemente elevada e é geralmente significativa acima de 300°C.

A degradação térmica resulta na decomposição da poliamida, ou seja, na quebra da ligação amida para formar uma olefina, eventualmente, e um nitrilo, resultando desta forma na quebra da cadeia e, portanto, na perda de peso molecular.

A oxidação térmica normalmente ocorre em simultâneo na presença de pequenas quantidades de ar confundindo estes dois processos de degradação.

### **Oxidação Térmica**

Este é um processo de auto-oxidação que ocorre em todas as poliamidas. Significativamente acelerado a temperaturas elevadas e pode conduzir a carbonização do polímero, mas também ocorre durante o armazenamento à temperatura ambiente, a menos que o polímero seja protegido com um antioxidante ou armazenado a temperaturas baixas.

Os principais efeitos da oxidação térmica são a perda de peso molecular, o aumento das extremidades de ácidos, diminuição dos grupos terminais amina e a geração de cor, ou amarelecimento. A oxidação térmica é a fonte primária de produção de cor em poliamidas alifáticas, sendo por vezes erradamente atribuída à degradação térmica. As poliamidas alifáticas devem ser protegidas do ar durante o processamento térmico em aplicações de alta temperatura, de forma a evitar os efeitos negativos da oxidação. Entre as formas de proteger o polímero destaca-se o seu revestimento com gás inerte e a adição de antioxidante.

A figura 2.5. apresenta os primeiros passos do mecanismo de oxidação térmica. Estudos de marcação isotópica mostram que a posição alfa é o local predominante para o ataque do oxigênio.

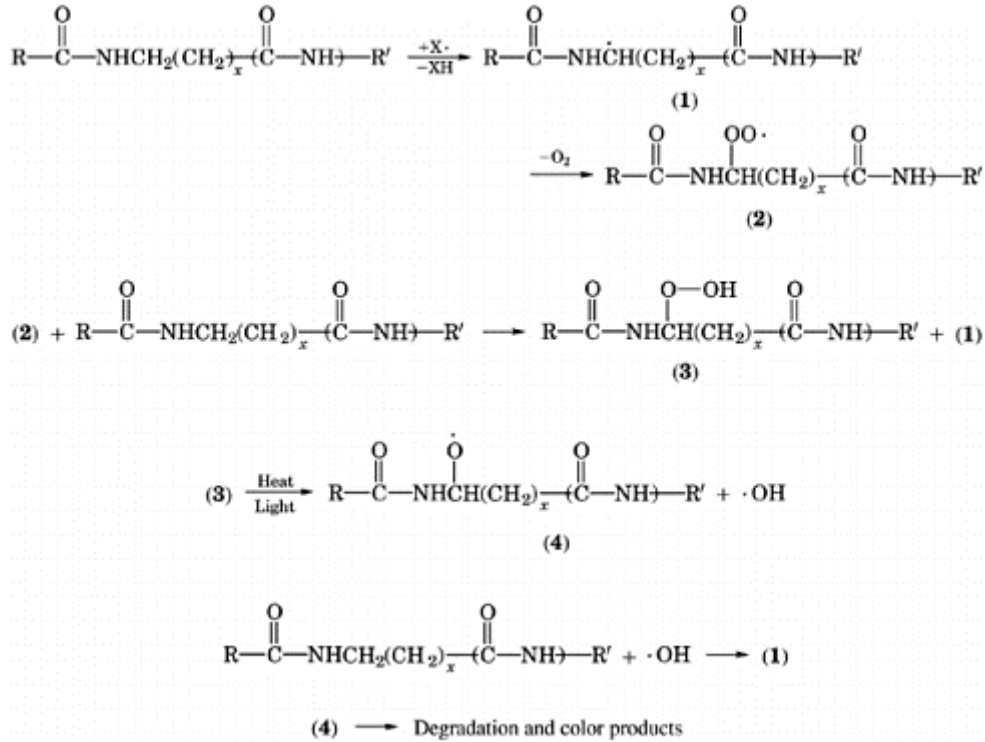


Figura 2.5: Oxidação térmica [2].

### Degradação Mecânica

As poliamidas, assim como outros polímeros, degradam como resultados de tensões mecânicas, quer no estado fundido, em solução ou no estado sólido. A degradação no estado fundido é geralmente detetada através da alteração na viscosidade ou na distribuição do peso molecular. No estado sólido é possível observar os radicais livres formados como resultado da quebra de cadeias de polímeros pela ação de uma tensão aplicada. Se a amostra for exposta ao ar, em seguida, os radicais reagem com o oxigénio. Estas reações levam à formação de microfissuras, fragilização e fratura que podem, eventualmente, resultar em falha da fibra, filme ou plástico [11].

#### 2.2.5. Poliamida com Fibras de Vidro

As fibras de vidro são usadas para reforçar matrizes poliméricas, de modo a obter compósitos estruturais e componentes moldados. Os compósitos de matriz polimérica reforçada por fibras de vidro apresentam as seguintes características: elevado quociente resistência/peso; boa estabilidade dimensional; boa resistência a temperatura, à humidade e à corrosão; boas propriedades de isolamento elétrico; facilidade de fabrico e custos relativamente baixos.

Os dois tipos de vidro mais importantes usados na produção de fibras de vidro para compósitos são o vidro E (elétrico) e o vidro S (elevada resistência mecânica).

O vidro E é mais usado para obtenção de fibras contínuas. Basicamente, o vidro E é um vidro de boro-silicato, alumínio e cálcio, isento, ou com muito baixos teores de sódio e potássio. Apresenta uma resistência à tração de cerca 3,4 GPa e um módulo de elasticidade de 72,3 GPa.

O vidro S tem uma razão resistência/ peso mais elevada e é mais caro do que o vidro E, sendo geralmente utilizado em aplicações militares e aeroespaciais. A resistência a tração do vidro S é superior a 4,4 GPa e o seu módulo de elasticidade é aproximadamente 85,4 GPa.

Alguns termoplásticos são reforçados com fibras de vidro. A quantidade de fibras de vidro nos termoplásticos reforçados pode variar entre 20 e 40%. A quantidade ótima de fibra de vidro é determinada pelo compromisso entre a resistência mecânica pretendida, o custo total e a facilidade de processamento. Entre os termoplásticos frequentemente reforçados com fibras de vidro incluem-se as poliamidas, os policarbonatos, o polipropileno e o ABS [2].

No caso particular da poliamida existem diversos graus reforçados com fibras de vidro com o intuito de melhorar o desempenho deste polímero na sua aplicação final. A adição de fibra de vidro à estrutura da poliamida leva a aumentos significativos na rigidez, temperatura de deflexão térmica (HDT<sup>2</sup>), resistência à abrasão e estabilidade dimensional, propriedades que podem ser anisotrópicas. No caso da contração, a anisotropia (diferença na propriedade dependendo da direção em que é medida) pode conduzir a distorção. Por exemplo, a resistência à tração do nylon 6,6 pode aumentar de 85 MPa para 205 MPa quando reforçado com 40% de fibras de vidro, mas o seu alongamento reduz-se de cerca de 60% para 2,5%.

### **2.3. Coloração de Plásticos**

Uma das principais vantagens dos plásticos relativamente a outros materiais é a facilidade de coloração. Normalmente através da utilização de concentrados de cor é possível obter peças com as mais variadas cores sem necessidade de operações de fabrico adicionais.

A cor resulta da interação entre a fonte de luz, o objeto iluminado e o observador, não se tratando de um fenómeno simples. A cor influencia diretamente a aparência e o custo de um produto acabado. A sua consistência e manutenção tornam-se necessárias uma vez que o consumidor do produto acabado irá relacionar estes parâmetros à qualidade do produto final.

A seleção do concentrado de cor adequado envolve a coordenação de diversos elementos, tais como a utilização final da peça, os níveis de tolerância admissíveis, o polímero utilizado, as temperaturas de processamento, entre outros.

---

<sup>2</sup> HDT - Heat Deflection Temperature

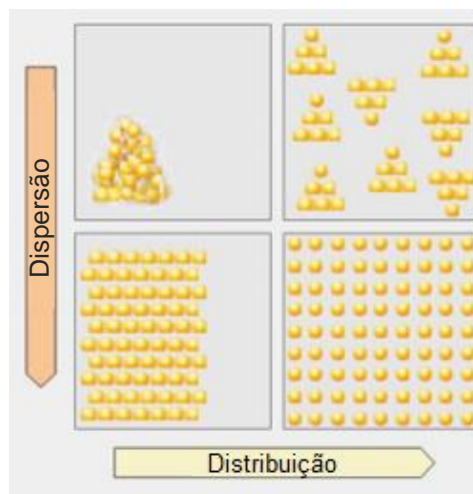
### 2.3.1. Composição e Formulação de Masterbatch

A composição dos materiais poliméricos é um processo de combinação de aditivos e de um polímero base no estado fundido, destacando-se pela sua flexibilidade e diversidade, pois existem milhares de combinações de materiais adequadas para uma infinidade de aplicações de uso final.

Para atender às necessidades específicas da aplicação, o processo de composição deve atingir um equilíbrio de propriedades, adquiridas através de formulações personalizadas que integram um amplo grupo de componentes e características numa única fórmula sinérgica.

A composição visa melhorar muitas vezes propriedades físicas dos polímeros tais como a rigidez, resistência ao impacto, resistência térmica, dureza e ainda características de desempenho, nomeadamente resistência aos raios UV, propriedades anti-estáticas ou de atrito, que são frequentemente a chave para o desempenho bem-sucedido da utilização final.

As diversas formas, tamanhos de partículas, pontos de fusão e estabilidade térmica das formulações de aditivos exige não só uma vasta gama de processos de composição, como avanços técnicos no manuseamento de materiais e equipamentos e de todos os aspetos do processo global de composição. Com esta finalidade, o processo de composição selecionado deve manter velocidades de produção aceitáveis, garantindo simultaneamente uma mistura dispersiva e distributiva adequada para o produto final. Na figura 2.6. apresentam-se exemplos de diferentes graus de dispersão e distribuição. Uma ótima dispersão e distribuição corresponde à diminuição do tamanho dos aglomerados até um valor mínimo e a uma distribuição uniforme desses aglomerados em toda a área considerada.



**Figura 2.6:** Exemplo de diferentes graus de dispersão e distribuição [20].

O processo de composição inclui os seguintes princípios e parâmetros científicos:

- Mistura dispersiva, isto é, redução de aglomerados para a sua melhor forma;

- Mistura distributiva, ou seja, obtenção de um elevado grau de homogeneidade ao longo da matriz polimérica; e

- Controlo térmico, isto é, assegurando o perfil de tempo- temperatura está dentro dos parâmetros reológicos e estabilidade do sistema polímero- aditivo.

As principais etapas da composição são a formulação, mistura e extrusão que asseguram que os princípios e parâmetros científicos acima referidos sejam cumpridos. Quando o produto da composição é um concentrado de aditivos em base polimérica que se destina a ser posteriormente diluído num polímero de aplicação é denominado de *masterbatch* (MB) [21].

Os MB são concentrados de cor e aditivos veiculados numa resina termoplástica base que proporcionam boa dispersão e homogeneização ao produto final conferindo-lhe características de cor ou outras propriedades técnicas ou benefícios de processo, no caso dos aditivos. Este geralmente possui uma proporção de aditivos e/ou pigmentos de  $40\% \pm 10\%$  [22]. A aplicação final do MB com base de poliamida normalmente é de 3% no polímero de aplicação.

O *masterbatch* permite um melhor desenvolvimento da cor, maior produtividade, facilidade de limpeza da injetora e processo de limpeza mais rápido. A sua utilização também proporciona a seleção de um processo de manipulação mais simples, limpo e económico, relativamente à utilização dos aditivos em pó. Embora o *masterbatch* seja mais caro por causa do custo das matérias-primas, as vantagens do desenvolvimento de cor avançada, maior produtividade, facilidade de limpeza e a opção de um processo de composição menos complicado pode ajudar a compensar os custos mais elevados das matérias-primas [21].

### Formulação

A formulação de um concentrado de cor ou *masterbatch* consiste na seleção adequada do polímero base, corantes e aditivos, com vista à aplicação final e tendo em conta as propriedades destes e do polímero que o *masterbatch* irá colorir, bem como do tipo de processamento e da aplicação do produto final, de forma a obter-se uma composição específica para as aplicações desejadas.

A formulação é uma das etapas mais importantes na produção de um *masterbatch* sendo importante considerar alguns componentes que fazem parte desta etapa e que são fundamentais para a obtenção de um produto com as propriedades desejadas.

É necessário a existência de uma referência de cor para o desenvolvimento do MB e que deverá ser reproduzida no produto final.

Outra fase da formulação relaciona-se com o polímero de aplicação. O conhecimento das propriedades do polímero de aplicação é fundamental para projetar um concentrado que apresente condições reológicas favoráveis para se obter homogeneidade no polímero. A

homogeneização é alcançada quando se obtiver um concentrado que no processo de transformação se plastifique momentos antes do polímero de aplicação, sendo que ambos devem ter viscosidades idênticas no estado fundido. Outro aspecto a considerar no polímero de aplicação é a sua cor natural, pois esta varia de polímero para polímero.

O conhecimento do polímero de aplicação fornece também informações importantes para a seleção dos colorantes e aditivos, tendo em conta a temperatura de processamento e a compatibilidade com o polímero.

Outro parâmetro a ter em conta durante a formulação são as características do produto final, nomeadamente o tipo e forma do produto/peça, relacionando com o processo de transformação empregue (extrusão, injeção, sopro, etc.) e as dimensões do produto. Esta informação é importante para definir as propriedades fundamentais, tais como distribuição, dispersão e concentração, levando à escolha dos corantes e aditivos adequados para a formulação.

Nesta etapa é importante considerar a fonte de luz onde a cor será avaliada, pois a cor de um objeto é formada a partir da reflexão de determinados comprimentos de onda, dentro de todos aqueles que são emitidos pela fonte luminosa a que está exposta. Através dessa informação utilizam-se os corantes que, nessa fonte de luz, reproduzirão a mesma cor de padrão fornecido.

Por fim, as condições de processamento e o equipamento têm uma grande importância na determinação de condições favoráveis para uma homogeneização satisfatória do concentrado no polímero de aplicação. Outro aspecto a considerar é o de que cada processo de transformação apresenta características técnicas diferentes, exigindo do concentrado também propriedades específicas.

Em termos das condições de processo, é primordial o conhecimento da temperatura máxima de processamento e o tempo de permanência da mistura sob essa temperatura. Este último está diretamente ligado à velocidade de produção. Essas informações são importantes para a seleção das matérias-primas quanto à sua resistência térmica, e permitir desenvolver um concentrado que possua suficiente estabilidade térmica para não sofrer degradação e, conseqüentemente, alteração de cor se o limite de temperatura for respeitado.

### Mistura e Extrusão

A produção de um *masterbatch* é constituída por duas etapas principais, a mistura e a extrusão que são caracterizadas pela dispersão e distribuição dos aditivos e/ ou pigmentos com o objetivo de se obter uma boa dispersão dos aditivos no polímero base.

A dispersão é a incorporação de pigmentos, aditivos ou agentes de enchimento num agente de suporte. Este processo é dividido em quatro passos:

O primeiro passo é o molhamento dos pigmentos, aditivos e/ou enchimento que consiste na aderência destes à superfície do polímero através de um agente ligante, formando-se um aglomerado. Esta etapa inclui a pré-mistura dos componentes que constituem o *masterbatch*.

A segunda etapa consiste na dispersão, ou seja, a divisão de aglomerados através de forças mecânicas e térmicas, sendo também denominada de desaglomeração. Para se obter uma dispersão adequada é necessária energia suficiente no sistema para superar as forças atrativas entre as partículas sem colocar energia em excesso no sistema que possa destruir ou alterar as propriedades desejadas da matriz polimérica. Em terceiro lugar ocorre a distribuição dos pigmentos, aditivos e agentes de enchimento na massa fundida, de forma a maximizar a homogeneidade [20]. O quarto e último passo consiste na estabilização que pretende evitar a reaglomeração dos aditivos.

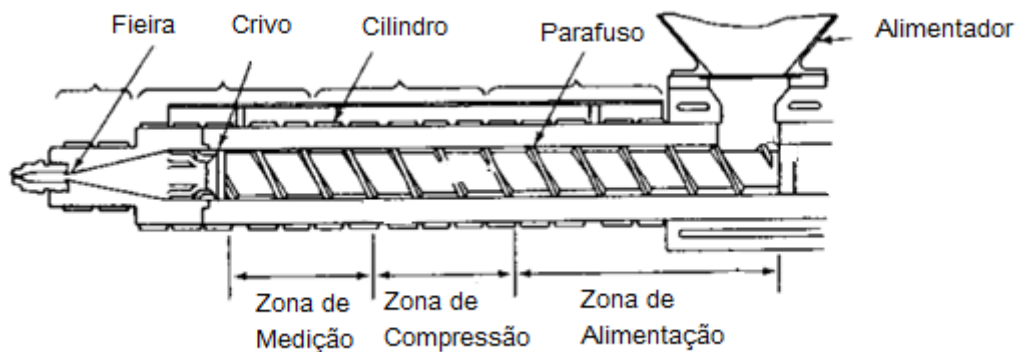
A etapa de mistura tem como função a distribuição do material sem destruir os componentes individuais. O objetivo da misturadora é reduzir qualquer agregação. O molhamento e a fase de dispersão são de natureza física. O processo de dispersão envolve grandes quantidades de energia para dispersar completamente o pigmento.

Muitos pigmentos orgânicos mostram uma tendência de compactação, o que pode ocorrer em diferentes fases do processo de produção. A fim de impedir que as partículas com a mesma composição química aderiram umas as outras, estas têm de ser revestidas (molhadas) por uma substância diferente. Só então elas terão uma menor tendência a ficar juntas. Esta outra substância pode ser um agente molhante ou um polímero. Um exemplo de agente molhante é um agente tensoativo, que tem uma molécula com uma extremidade polar para se ligar aos pigmentos, uma vez que são muitas vezes moléculas polares, e uma extremidade não-polar para se ligar ao polímero. Um exemplo comum é o ácido esteárico, o qual tem um grupo ácido polar ligado a um esqueleto de hidrocarboneto.

Existem diversos tipos de equipamentos de mistura que transmitem a energia necessária para alcançar um elevado grau de dispersão, tais como, misturadores de lâmina sigma, moinhos de dois rolos, misturadores Haake e Banbury. Os misturadores operam através de forças centrífugas, de impacto e de atrito, obtidas pela velocidade rotacional das pás do misturador.

A extrusão é um dos métodos mais importantes utilizados no processamento de termoplásticos. Os dois componentes principais de uma operação de extrusão são a extrusora e o molde. Tal como ilustrado na figura 2.7, a extrusora é constituída por uma tremonha que contém o polímero (usualmente na forma de pequenos grânulos ou pó) e o cilindro da extrusora que pode ser conceptualmente dividido em três secções, com base na função. Estas são chamadas secção de alimentação, compressão e medição. Na secção de alimentação, a alimentação de sólido é transportada pelo parafuso rotativo a partir da tremonha para a zona de compressão, onde a resina começa a fundir devido à ação dos aquecedores elétricos ligados à parede do cilindro. No momento em que o polímero atinge a zona de medição, toda a resina está fundida, e a ação de corte do parafuso rotativo contra a parede interna do cilindro da extrusora força o material fundido para fora da extrusora e através de uma feira. A feira molda o material extrudido para a forma desejada. Depois de sair da feira, o extrudido é arrefecido através da passagem por um banho

de água [6]. No caso da composição, o extrudido é em forma de fio de secção circular, o qual é cortado no comprimento desejado depois de arrefecido, dando origem a grânulos.



**Figura 2.7:** Imagem esquemática de uma extrusora, adaptada [23].

Uma vez que os polímeros no estado fundido são bastante viscosos, a extrusão requer alta pressão para conduzir ou forçar o polímero através da fieira.

As extrusoras podem ser descritas em termos do seu comprimento,  $L$ , e diâmetro do parafuso,  $D$ , pelo rácio  $L/D$ .

Juntamente com o movimento e a conformação do material fundido, as extrusoras também atuam para dispersar aditivos e são muitas vezes o agente para a criação de calor, permitindo assim que o material se torne fundido.

A extrusora ilustrada na figura 2.7 tem um único parafuso que é afunilado de modo que a distância entre o fundo do canal de parafuso e a parede do cilindro diminui à medida que a secção de medição é atingida. Isto proporciona o aumento da velocidade de corte e força a massa fundida a ir para a saída da extrusora. Tira-se assim partido do facto da viscosidade de polímeros fundidos, e soluções concentradas de polímeros, diminuir com o aumento da velocidade de corte. Extrusoras equipadas com duplos parafusos que giram em direções opostas são utilizadas quando são necessárias velocidades de corte ainda mais elevadas, como no caso de polímeros sensíveis à temperatura e polímeros de alta viscosidade [23].

## **2.4. Efeito das Condições de Processamento e da Humidade na Degradação da Poliamida**

A poliamida, à semelhança do que acontece com outros polímeros, degrada em determinadas condições de temperatura/tempo de residência, nomeadamente durante o seu processamento industrial.

As reações envolvidas dependem não só das condições mencionadas, mas também da presença de humidade no material.

Algumas consequências da degradação são a perda de plastificante e, conseqüentemente, de deformabilidade, variações na morfologia cristalina e principalmente alterações na massa molecular.

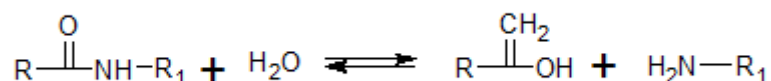
#### Degradação por Hidrólise

A absorção de água é uma das características principais das poliamidas, a qual pode ser responsável pela degradação do polímero.

A velocidade de hidrólise é limitada pela difusão de água para dentro da massa do polímero, sendo que a flexibilidade das cadeias poliméricas contribui para a instabilidade hidrolítica [13].

As poliamidas com elevado número de carbonos entre os grupos amida, como por exemplo a poliamida 11 e 12, têm uma menor afinidade para a humidade devido às longas cadeias alifáticas, logo são mais resistentes à degradação hidrolítica [18].

A reação de hidrólise, responsável pela quebra de cadeia do polímero está descrita na figura 2.8.



**Figura 2.8:** Reação de hidrólise da poliamida.

Uma das propriedades principais da poliamida refere-se ao equilíbrio químico definido quando o material é polimerizado. A polimerização é um processo reversível, uma vez que o material pode polimerizar ou hidrolisar. No estado fundido e numa situação dinâmica, existe um determinado teor de humidade em que a velocidade de polimerização é igual à velocidade de hidrólise, sendo denominada a humidade de equilíbrio [17].

Abaixo desse teor de humidade de equilíbrio, a viscosidade no estado fundido aumenta, e ocorre a polimerização, e acima dele ocorre a hidrólise e conseqüentemente redução de viscosidade e de peso molecular.

A cinética da reação de polimerização depende da percentagem inicial de humidade, ou seja, quando a quantidade de humidade é menor, reduz a velocidade de hidrólise, favorecendo a reação direta, a polimerização [24].

#### Degradação Térmica

O processo de degradação térmica é idêntico para as diversas poliamidas. Existem três mecanismos principais de degradação térmica:

1. Processo radicalar, que envolve a rutura homolítica (1), seguido da dismutação (2) e desidratação (3);

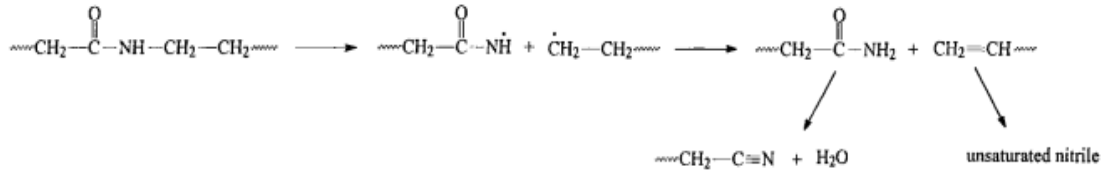


Figura 2.9: Degradação térmica radicalar da poliamida [12].

2. Mecanismo de eliminação cis;

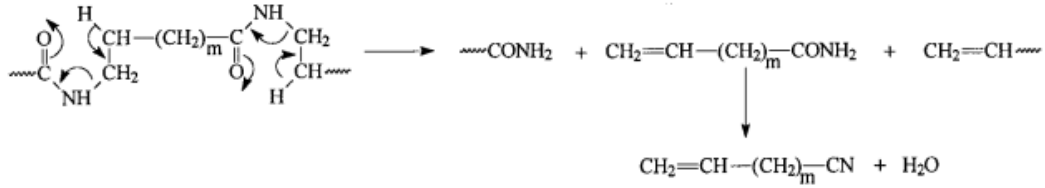


Figura 2.10: Degradação térmica da poliamida por eliminação cis [12].

3. Troca intermolecular.

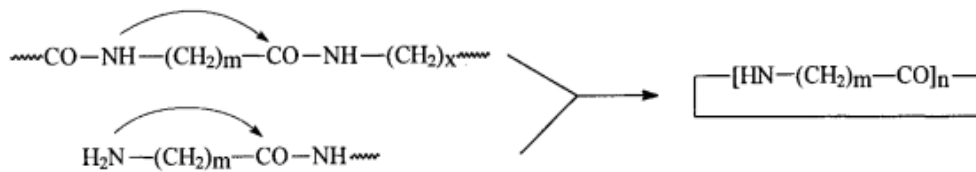


Figura 2.11: Degradação térmica da poliamida por troca intermolecular [12].

A contribuição de cada mecanismo depende das condições e da tendência da poliamida para produzir amidas cíclicas (lactamas). A poliamida tende para produzir lactamas com quantidades apreciáveis de nitrilos e de hidrocarbonetos insaturados; no entanto o resultado depende da temperatura.

As poliamidas 11 e 12 sofrem uma menor reticulação polimérica, *crosslinking*, responsável pelo aumento da rigidez da estrutura do que a poliamida 6.

As moléculas de poliamida resultantes da primeira etapa da degradação térmica mantêm o padrão das poliamidas alifáticas. No entanto, no final da degradação térmica predomina a volatilização de unidades monoméricas ou fragmentos oligoméricos [12].

As reações de quebra de cadeia ocorrem em menor grau durante a degradação térmica quando comparada com degradação por hidrólise. As condições de temperatura elevada e baixa concentração de oxigênio, normais durante o processamento da poliamida, favorecem a ocorrência de recombinação das cadeias quebradas, causando um aumento do peso molecular [25].

## 2.5. Efeito da Coloração nas Propriedades da Poliamida

A cor é uma variável química que afeta não só a aparência, mas também a funcionalidade, processamento e o custo dos plásticos. Existem dois tipos de aditivos para obtenção de cor – os corantes, que são solúveis no polímero, e os pigmentos, que são sólidos insolúveis que devem ser dispersos na matriz de um polímero. Os corantes tornam mais fácil a obtenção de cores claras, transparentes e brilhantes e são a melhor solução para a coloração de plásticos transparentes. Os pigmentos, sendo sólidos, são melhores para cores saturadas e opacas.

Existem dois tipos de pigmentos, os orgânicos e os inorgânicos.

Os pigmentos inorgânicos têm excelente resistência à luz, baixa intensidade de cor, alta densidade e menor intensidade e cromaticidade do que os pigmentos orgânicos. Os pigmentos inorgânicos comuns incluem óxidos de metais como ferro, titânio, ou cobalto, complexos de sais inorgânicos, tais como azul ultramarino, e sulfuretos ou sulfatos de zinco e bário.

Os pigmentos orgânicos, por outro lado, são partículas finamente moídas de moléculas orgânicas. Dependendo da sua base química e dos grupos funcionais, eles podem ser amplamente variáveis na sua estabilidade à luz e temperatura.

A estrutura molecular do polímero determina as suas características de processamento que por sua vez influenciarão as escolhas de cores.

Os plásticos amorfos (não cristalinos) não possuem ordem e empacotamento das cadeias, de modo que a luz passa em linha reta, não sofrendo fenômenos de refração e difração, sendo por isso que eles são transparentes. Naturalmente, cores extremamente transparentes só são possíveis em plásticos amorfos.

Os plásticos semicristalinos requerem energia significativa (de calor) para a destruição das zonas cristalinas, e assim para a mudança de fase. Por esta razão as cores utilizadas em polímeros semicristalinos podem precisar de ser mais estáveis ao calor do que as utilizadas em outros materiais. Isto normalmente sugere o uso de pigmentos inorgânicos que são mais estáveis a altas temperaturas.

Outro fator a considerar é o índice de refração do polímero, que define a diminuição da velocidade da luz ao atravessar um polímero transparente.

Quando polímeros de índices de refração diferentes são misturados, para melhorar a resistência ao impacto ou a resistência química, por exemplo, as fronteiras de zonas com índices de refração diferentes provocam a dispersão da luz, o que faz com que o material pareça branco e opaco.

A reatividade de um pigmento pode reduzir dramaticamente a estabilidade do polímero.

Como produtos químicos, os aditivos de cor podem interferir com as reações necessárias durante o processo de composição. Muitas vezes os corantes influenciam a estabilidade térmica e UV final da mistura de material. As propriedades mecânicas, em particular resistência ao impacto, também pode ser alterada com base na fórmula de corante utilizado. Por exemplo, a resistência ao impacto de muitos produtos pode ser gravemente afetada pela adição de dióxido de titânio, o pigmento branco mais utilizado industrialmente [21].

As partículas de pigmento podem funcionar como um vazio na matriz polimérica, a criação de um ponto lacrimal ou causando fraca adesão interfacial. Na verdade, os corantes inorgânicos podem realmente criar um entalhe nas fibras de vidro. Todas estas condições podem limitar as propriedades em tração e as propriedades de impacto em muitas aplicações.

Determinadas combinações de pigmentos e corantes, em determinados plásticos, podem resultar em perda de propriedades do plástico [22].

A presença de dióxido de titânio durante o processamento (injeção/extrusão) pode resultar numa diminuição significativa no comprimento médio de fibras e, conseqüentemente, perda de algumas propriedades, visto que a eficiência do reforço do termoplástico depende da preservação do comprimento médio das fibras durante o processamento e a otimização da interface fibra-polímero.

Segundo o estudo feito por Motta verificou-se o efeito abrasivo do dióxido de titânio,  $TiO_2$ , com fibras de vidro foi verificado por meio de microscopia ótica. O número e o comprimento médio das fibras são inferiores para a amostra que contém 0,3% de  $TiO_2$  quando comparada com a amostra sem este pigmento inorgânico. As amostras com  $TiO_2$  apresentaram uma diminuição da resistência à tração e ao impacto. Por outro lado, as propriedades em flexão não foram afetadas, possivelmente porque a aplicação da carga de flexão é perpendicular à direção do fluxo e alinhamento das fibras.

O uso de uma poliamida com peso molecular superior não tem uma forte influência sobre o comprimento da fibra. No entanto, observou-se um ligeiro aumento nas propriedades mecânicas neste caso [26].

# 3.

## **Materiais, Métodos e Metodologia**

Neste trabalho estudaram-se dois tipos de poliamida, sendo uma delas apta para contato alimentar, com o objetivo final de se produzir concentrados de cor com base em poliamida. Por motivos de confidencialidade, não será especificado o grau da poliamida em estudo e as suas características.

Além do tipo de poliamida, os parâmetros variados foram a secagem prévia do material e a adição de antioxidante.

Foram preparados compostos com as diferentes formulações e avaliada a influência dos parâmetros variados nas propriedades dos materiais, nomeadamente nas propriedades reológicas, térmicas e mecânicas.

Estudou-se também o efeito da adição de dois tipos de pigmentos brancos, dióxido de titânio e sulfureto de zinco, nas propriedades de poliamida reforçada com fibras de vidro.

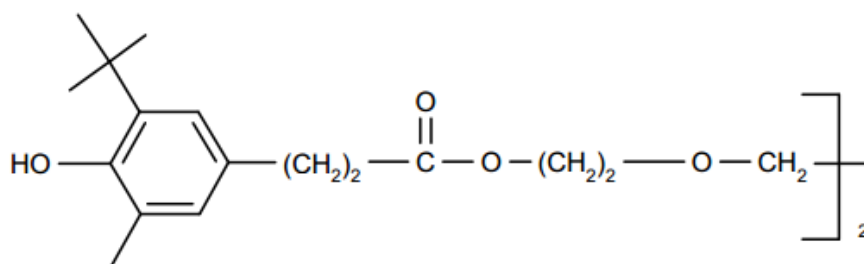
Toda a parte experimental do trabalho foi realizada nas instalações da 'Poliversal- Plásticos e Tecnologia, SA', à exceção dos ensaios de tração e viscosimetria capilar que foram realizados na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

### **3.1. Materiais**

Neste trabalho foram utilizados 3 graus de poliamida. Por questões de confidencialidade serão referidos como poliamida (PA), poliamida FDA (PA FDA) e poliamida com fibra de vidro (PA FV). Foram usados dois tipos de antioxidantes, específicos para o poliamida e adequados para o contacto com alimentos.

O IRGANOX 245, produzido pela BASF, é um antioxidante fenólico primário que proporciona estabilidade térmica ao polímero durante um longo período de tempo. Este composto fenólico, cuja fórmula química se apresenta na figura 3.1, é estereoquimicamente impedido e é adequado para substratos orgânicos. O antioxidante atua no consumo do radical livre formado quando o polímero sofre a primeira fase de degradação, na qual se formou um radical peróxido.

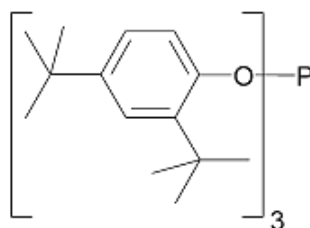
O antioxidante protege os substratos contra a degradação termo-oxidativa durante o fabrico, o processamento e a utilização final.



**Figura 3.1:** Fórmula química do antioxidante IRGANOX 245.

O antioxidante Irgafos 168, também produzido pela BASF, é um estabilizador do processamento do tipo fosfito e é hidroliticamente estável. Este composto é um antioxidante secundário que reage durante o processamento com hidroperóxidos formados durante a auto-oxidação do polímero impedindo a degradação do mesmo. Melhora ainda o desempenho do antioxidante primário. A fórmula química do antioxidante é apresentada na figura 3.2.

O Irgafos 168 é um éster de fosfato de baixa volatilidade e particularmente resistente à hidrólise. O composto protege os polímeros da oxidação durante o processamento, evitando a mudança de peso molecular do polímero e prevenindo a descoloração.



**Figura 3.2:** Fórmula química do antioxidante Irgafos 168.

Os pigmentos utilizados foram o Dióxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>) com a referência RFK-2 e o Sulfureto de Zinco com referência Sachtolith HD-S, ambos fornecidos pela Huntsman na forma de pó branco.

Para cada tipo de poliamida, PA e PA FDA, usaram-se duas formulações, uma sem antioxidante e outra com 0,1% em peso de cada um dos antioxidantes.

## 3.2. Métodos

### 3.2.1. Secagem Prévia

A secagem do material foi realizada numa estufa Kowell D2-1, a uma temperatura de 80°C, durante 4 a 6 horas.

O material polimérico foi sujeito a secagem prévia antes da medição do índice de fluidez e em algumas experiências antes do processamento por extrusão.

Realizou-se ainda um estudo de absorção de humidade pelo material após a secagem, após exposição à atmosfera do laboratório com 50% de humidade relativa.

Foi também estudada a influência da humidade no índice de fluidez do polímero, efetuando-se a medição deste com e sem secagem prévia das amostras, o teor de humidade do produto é calculado automaticamente por diferença de peso numa balança KERN, modelo MLS 50-30 HA250N.

### 3.2.2. Processamento por Extrusão

O processamento por extrusão, foi realizado numa extrusora de duplo fuso da Periplast, de diâmetro 30 cm e L/D=23. O material foi arrefecido pela passagem num banho de água fria e por fim granulado numa cortadora após a passagem pelo secador.

As condições de processamento do material encontram-se na tabela 3.1. As condições foram mantidas para todas as amostras, variando apenas o perfil de temperaturas consoante o tipo de poliamida.

**Tabela 3.1:** Condições de processamento consoante o tipo de poliamida.

	PA	PA FDA
<b>Velocidade do fuso (rpm)</b>	67	67
<b>Doseador (rpm)</b>	30	32
<b>Perfil de Temperaturas (°C)</b>	220-240	240-250
<b>Tempo de Residência Médio (min)</b>	1:28	1:28

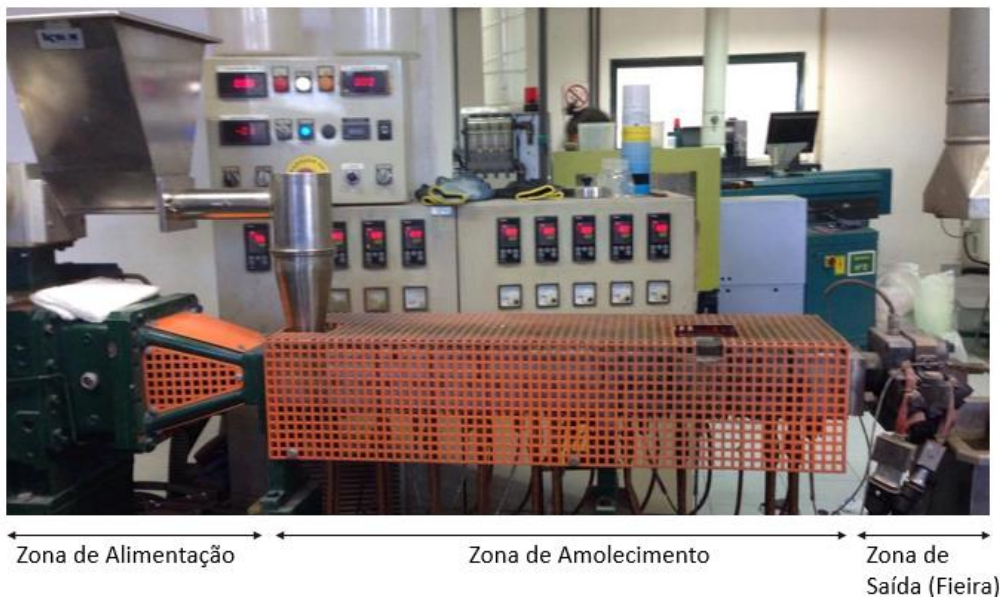
As condições operatórias foram escolhidas de acordo com o aconselhado pelo fornecedor em termos de perfil de temperaturas. Escolheu-se uma velocidade do fuso baixa e consequentemente um tempo de residência médio superior de forma a poder-se observar a ocorrência de degradação térmica. O perfil de temperaturas para a PA FDA foi superior, uma vez que não foi possível extrudir com o perfil mais baixo.

Produziu-se 1 kg de cada amostra.

Na figura 3.3. observa-se as diferentes etapas do processamento por extrusão e as diversas máquinas usadas no processo, nomeadamente a extrusora, banho de arrefecimento, secador e por fim, a cortadora de grânulos. A figura 3.4.com vista pormenorizada da extrusora e as suas diferentes zonas.



**Figura 3.3:** Etapas do processamento por extrusão, nomeadamente (1) Extrusora, (2) Banho de arrefecimento, (3) Secador e (4) Cortadora.



**Figura 3.4:** Extrusora e suas diferentes zonas.

### 3.2.3. Processamento por Injeção

A injeção dos provetes para posterior caracterização foi realizada numa injetora Boy 22S, representada na figura 3.5. A injeção dos provetes foi realizada com pressão de homogeneização mínima e uma contrapressão de 5,6 bar.

Foram injetados os provetes de impacto necessários para os ensaios térmicos e mecânicos com as dimensões normalizadas sendo que a temperatura de injeção foi 260°C. Os ensaios foram

realizados depois que os provetes repousarem durante quatro dias, a uma temperatura de 21°C e 50% de humidade relativa, para que a poliamida cristalizasse até obter uma estrutura estável.

A figura 3.6 mostra o exemplo dos provetes de impacto para a realização dos ensaios mecânicos e térmicos.



Figura 3.5: Injetora.



Figura 3.6: Provetes de Impacto para a realização do (a) Ensaio de resistência ao impacto Izod e HDT/Vicat e (b) Ensaio de tração.

### 3.3. Metodologia

De seguida apresentam-se os métodos utilizados na caracterização dos materiais.

#### 3.3.1. Métodos de Medição da Massa Molecular

O comportamento e as propriedades de um polímero dependem não só da constituição da sua unidade repetitiva, mas também, e em grande medida, do tamanho das macromoléculas, mais concretamente da distribuição de massas moleculares.

Existem diversas propriedades que dependem do peso molecular, tais como a viscosidade, a resistência à tração, a resistência ao impacto e a resistência ao calor. Em contraste, por exemplo a densidade, a capacidade calorífica específica e o índice de refração são essencialmente independentes do peso molecular para valores superiores ao peso molecular crítico.

Existem diversos métodos de medição de massa molecular, sendo que existe métodos diretos e indiretos.

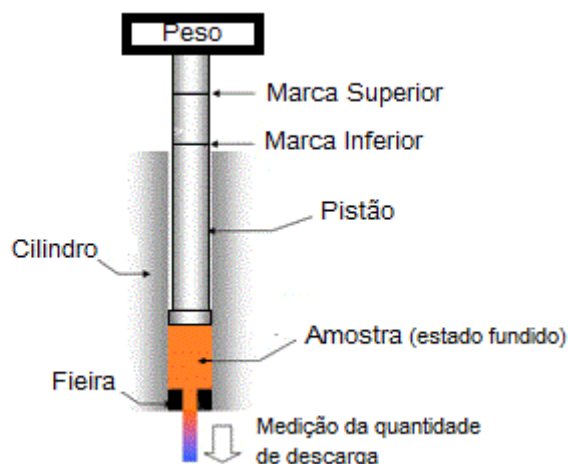
##### 3.3.1.1. Índice de Fluidez

De forma a analisar a influência da humidade e o efeito da extrusão no peso molecular do polímero é importante avaliar o tamanho da cadeia e/ou o peso molecular do polímero. Embora existam diversos métodos de medição do peso molecular, como a cromatografia de exclusão molecular, a viscosimetria capilar, em ambiente industrial é comum utilizar-se a medição do índice de fluidez (IF) como método indireto de avaliar o peso molecular dos materiais. Apesar de ser um método pouco preciso serve como indicativo da ocorrência de degradação do polímero.

O índice de fluidez é muito utilizado na indústria para caracterizar as propriedades de fluxo dos polímeros devido à simplicidade da técnica. É um parâmetro definido empiricamente e inversamente proporcional à viscosidade do material fundido e ao peso molecular do polímero a uma temperatura e velocidade de corte específica, definida pelas condições operacionais. É dependente do tamanho e da estrutura das cadeias moleculares. O índice de fluidez é obtido a partir da velocidade de fluxo do fluido entre duas marcas, inferior e superior, sob imposição de uma carga e o seu valor é expresso pela quantidade de material extrudido em gramas por 10 minutos [27]. Este é determinado através de um plastómetro de extrusão, representado na figura 3.7.

O número de polímeros comerciais que possuem na sua ficha técnica o valor do índice de fluidez é elevada. No entanto existem alguns polímeros que raramente apresentam valores de IF coerentes, e que por isso não são fornecidos pelos fabricantes. Entre estes encontram-se as poliamidas. Nas fichas técnicas destes materiais normalmente é fornecido o peso molecular na forma de viscosidade intrínseca.

Para a poliamida, por ser um material higroscópico que pode hidrolisar no estado fundido, todas as amostras que são testadas devem ser previamente secas antes da medição. No entanto, a poliamida cria problemas adicionais devido a umidade que permanece após a secagem influenciando o fluxo do polímero [29].



**Figura 3.7:** Representação Esquemática do Plastômetro de Extrusão, adaptada [28].

O plastômetro utilizado para este trabalho foi o Meltflow 2000, da HAAKE. As condições utilizadas foram 235°C e peso de 5 kg, segundo as normas ASTM D1238 e ISO 1133.

### 3.3.1.2. Viscosimetria Capilar

A viscosidade é uma medida de resistência ao fluxo de um material, mistura ou solução. Na viscosimetria capilar considera-se soluções com pequenas quantidades de polímero, geralmente uma solução com 0,001 g/ml. O estudo de tais soluções diluídas permite determinar o peso molecular relativo. O peso molecular é referido como relativo uma vez que as medições de viscosidade não foram diretamente relacionadas através de relações matemáticas a um peso molecular específico. A viscosidade é geralmente proporcional ao peso molecular. Assim, a viscosidade aumenta rapidamente à medida que o peso molecular aumenta sendo necessária mais energia para o processamento e fabrico destas moléculas. No entanto, a força do polímero aumenta com o aumento da massa molecular, mas tende a estabilizar [10].

A viscosimetria capilar é um método mais utilizado para a caracterização de peso molecular do polímero, uma vez que fornece os meios mais fáceis e rápidos de obter dados que se relacionem com o peso molecular e ainda, requer pouca instrumentação. O peso molecular de um polímero é proporcional à viscosidade intrínseca da solução,  $[\eta]$ , quando a cadeia de polímero se estende a todo o seu comprimento. A equação de Mark-Houwink está descrita na equação 3.1, sendo que K é a constante que depende do polímero em estudo e do solvente indicado para o polímero e a é uma medida que depende da forma da cadeia do polímero, normalmente é 0,5-0,8. As

constantes de Mark- Houwink para a poliamida e m-cresol com concentração de 99% a 30°C são  $a= 0,69$  e  $K= 9,1 \times 10^2$  ml/g [30].

$$[\eta] = K M^a$$

**Equação 3.1:** Equação Mark-Houwink.

No entanto, para a determinação do valor  $[\eta]$  é necessário obter-se o valor da viscosidade específica para diferentes concentrações de solução de polímero através da equação 3.2. tendo em conta o tempo de escoamento. Para posteriormente, representar-se graficamente o quociente entre viscosidade específica e a concentração em função da concentração ( $c$ ), sendo a extrapolação para  $c=0$  o valor de  $[\eta]$ . A representação gráfica é descrita pela equação empírica 3.3., denominada de Equação de Huggins.

$$\eta_{específica} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

**Equação 3.2:** Viscosidade específica

$$\eta_{específica} = [\eta] + k'[\eta]^2 c$$

**Equação 3.3:** Equação de Huggins

Em que  $k'$  é a constante de Huggins e traduz a afinidade do solvente ao polímero.

Desde que a temperatura seja constante, a viscosidade de uma solução pode ser medida em qualquer viscosímetro simples, tal como um Viscosímetro Ubbelohde, viscosímetro de bola em queda, viscosímetro de rotação, sendo um deles viscosímetro de Brookfield. A viscosidade de um sólido plástico é descrita em termos de índice de fluidez, que é o peso em gramas de polímero extrudido através de um orifício num determinado tempo [10].

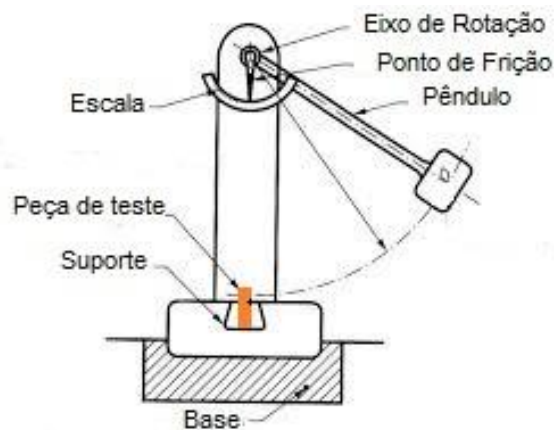
O ensaio de viscosimetria capilar foi realizado na Faculdade de Ciências e Tecnologias, o procedimento experimental encontra-se no Anexo I sendo que este segue a norma ASTM D2857: 1990. O viscosímetro utilizado foi do tipo Ubbelohde da marca Hypex Portugal com um capilar número 2.

### 3.3.2. Propriedades Mecânicas

O comportamento mecânico dos materiais foi caracterizado através de ensaios de curta duração, nomeadamente ensaios de tração e de impacto.

### 3.3.2.1. Resistência ao Impacto

O teste de impacto Izod mede a energia necessária para quebrar uma amostra entalhada sob condições padrão. Uma amostra é fixa na base do aparelho do teste do pêndulo, de modo a que este seja lançado e parta a amostra, conforme está representado na figura 3.8. O valor de Izod é útil quando se compara amostras do mesmo polímero, mas não é um indicador fiável de dureza, resistência ao impacto ou à abrasão. Este teste indica a necessidade de evitar cantos afiados. Assim, o *nylon* é um material sensível ao entalho e origina um valor de impacto Izod relativamente baixo, mas considera-se um material resistente [10].



**Figura 3.8:** Representação esquemática do ensaio de resistência ao impacto Izod, adaptada [31].

Os resultados obtidos no ensaio são expressos em termos de energia cinética consumida pelo pêndulo ao quebrar a amostra, sendo dada em joules. No entanto, segundo a norma ASTM a resistência ao impacto deve ser descrita em joule por metro, logo através da equação 3.4. obtém-se o valor médio da resistência ao impacto,  $R_i$ .

$$R_i \left( \frac{J}{m} \right) = \frac{E}{e}$$

**Equação 3.4:** Valor médio de resistência ao impacto.

Sendo,

E – Energia consumida pelo pêndulo, J

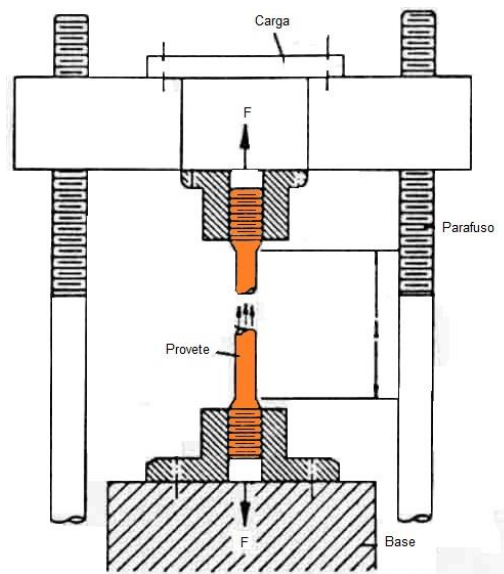
e- Espessura do provete, m

O ensaio de resistência ao impacto Izod foi realizado numa máquina Ceast 6545 segundo a norma ASTM D256 com um provete com espessura de 6,4mm e largura de 12,7mm sendo que a energia do pêndulo era de 4 J. A amostra tinha um entalhe de 2,54 mm.

### 3.3.2.2. Resistência à Tração

O ensaio de tração é provavelmente o teste mecânico de curto prazo mais utilizado. Isto porque é relativamente fácil de realizar, fornece resultados razoavelmente reprodutíveis e origina uma grande quantidade de informação.

Neste ensaio, um corpo de prova ou provete é submetido a um esforço que tende a alongá-lo até a ruptura, sendo este um ensaio destrutivo. Geralmente, o ensaio é realizado num corpo de prova de formas e dimensões padronizadas, para que os resultados obtidos possam ser comparados ou, se necessário, reproduzidos. O ensaio encontra-se representado esquematicamente na figura 3.9.



**Figura 3.9:** Representação esquemática do ensaio de tração, adaptada [32].

Com este tipo de ensaio pode-se afirmar que as deformações promovidas no material são uniformemente distribuídas em todo o seu corpo, pelo menos até ser atingida uma carga máxima próxima do final do ensaio e, como é possível que a carga aumente a uma velocidade razoavelmente lenta durante todo o ensaio, este permite medir satisfatoriamente a resistência do material.

A uniformidade da deformação permite ainda obter medições para a variação dessa deformação em função da tensão aplicada. A uniformidade termina no momento em que é atingida a tensão máxima suportada pelo material quando começa a aparecer o fenómeno da diminuição da secção do provete, no caso de materiais com certa ductilidade. A ruptura ocorre sempre nessa região mais estreita do material, a menos que exista um defeito interno no material fora dessa região [14].

A tensão em tração ( $\sigma$ ), ou seja, a força de tração por unidade de superfície da seção transversal inicial pode ser determinada pela equação 3.5, onde  $F$  é a força exercida em Newton e  $A$ , a área da seção transversal do provete de impacto em metro quadrado.

$$\sigma \text{ (MPa)} = \frac{F}{A}$$

**Equação 3.5:** Valor da tensão em tração.

A deformação ( $\varepsilon$ ) é o incremento de comprimento por unidade de comprimento inicial do provete e é dada pela equação 3.6, onde  $\Delta l_0$  é o incremento do comprimento do provete entre as marcas de referencia e  $l_0$  o comprimento de referência. Este parâmetro é expresso em percentagem.

$$\varepsilon \text{ (\%)} = \frac{\Delta l_0}{l_0} \times 100$$

**Equação 3.6:** Valor da deformação de um provete de impacto.

O ensaio de tração foi realizado nas instalações da Faculdade de Ciências e Tecnologias na máquina de ensaios universal Hounsfield 20 kN W-Series. Foram utilizados provetes com espessura de 3,3 mm e largura de 6,1 mm, e a velocidade do ensaio foi de 20 mm/min.

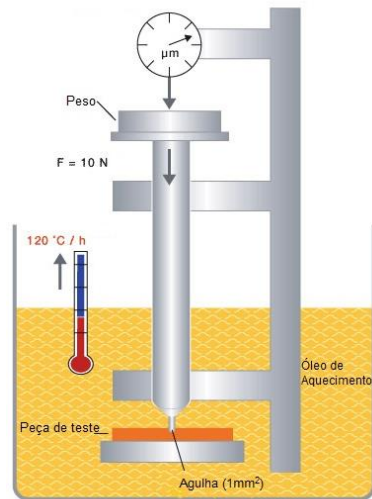
### 3.3.3. Propriedades Térmicas

Entende-se por propriedades térmicas, a resposta de um material à aplicação de calor. Como um sólido absorve energia sob a forma de calor, a sua temperatura aumenta e consequentemente as suas dimensões.

#### 3.3.3.1. Temperatura de Amolecimento Vicat

Um tipo de ensaio às propriedades térmicas é um teste de penetração, denominado de temperatura de amolecimento Vicat. Neste teste uma agulha de extremidade plana de 1 mm<sup>2</sup> de secção transversal circular é pressionada para dentro de um provete de polímero com uma carga de 1 kg, conforme representado na figura 3.10. O polímero é aquecido a uma velocidade de 120°C / h. A temperatura de amolecimento Vicat é a temperatura à qual a agulha penetrou o polímero a uma profundidade de 1 mm. A penetração é associada ao amolecimento do material, devido à fusão das zonas cristalinas ou amolecimento das zonas amorfas, no caso dos plásticos amorfos.

A temperatura de amolecimento de Vicat é mais elevada do que a maioria dos outros testes, como por exemplo o HDT, referido no ponto seguinte.



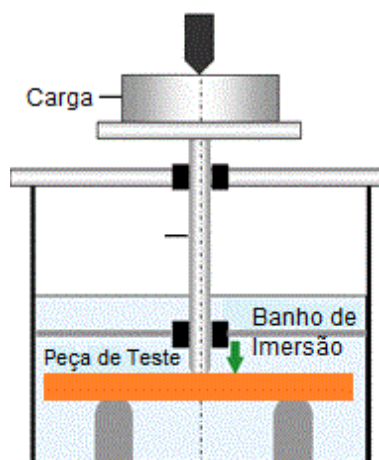
**Figura 3.10:** Representação esquemática do ensaio para determinação da temperatura de amolecimento Vicat, adaptada [33].

### 3.3.3.2. Temperatura de Deflexão ao Calor (HDT)

A temperatura de deflexão ao calor (HDT) dá indicação sobre a temperatura máxima à qual um polímero pode ser utilizado como um material rígido. A HDT também pode ser considerada como o limite superior da temperatura a que o material pode suportar uma carga por qualquer período apreciável. O ensaio encontra-se representado esquematicamente na figura 3.11.

O ensaio HDT consiste no registo da temperatura quando o provete sofre uma deflexão de 0,25 mm, exposto a uma tensão de 1,82 MPa dentro de um banho de silicone com uma velocidade de aquecimento de 120°C/h.

A perda de rigidez com o calor que ocorre à temperatura HDT geralmente coincide com o amolecimento das zonas amorfas.



**Figura 3.11:** Representação esquemática do ensaio de determinação HDT, adaptada [34].

Os ensaios de amolecimento Vicat e de HDT foram realizados numa máquina Ceast. O meio de imersão foi um óleo de silicone e as condições operatórias estão descritas na tabela 3.2.

**Tabela 3.2:** Condições operatórias utilizadas nos diferentes ensaios térmicos.

	<b>Temperatura Vicat</b>	<b>HDT</b>
<b>Marca</b>	Ceast	Ceast
<b>Carga aplicada (MPa)</b>	-	1.82
<b>Carga aplicada (N)</b>	50	-
<b>Velocidade de aquecimento (°C/h)</b>	120	120
<b>Norma</b>	ISO 306: 1994 (E)	ISO 75: 1993 (E)

#### 3.3.4. Outras

Para a caracterização das amostras em poliamida com fibra de vidro, utilizou-se uma mufla para calcinar as amostras a 600 °C durante 30 minutos. O teor de cinzas foi calculado por diferença de peso, utilizando uma balança Mettler Panda 7.

O tamanho das fibras foi medido utilizando o programa Otika Vision Lite 2.1. As amostras foram preparadas colocando as fibras resultantes da calcinação entre uma lâmina e uma lamela, embebidas num líquido com índice de refração próximo de 1.5. As amostras foram observadas por microscopia de campo claro em transmissão, com um microscópio Meiji MEIMX4310H e as imagens obtidas com uma câmara Optikam B3 3,2 Mpixels acoplada ao microscópio.



# 4.

## Resultados Experimentais

### 4.1. Estudo da Influência da Humidade no Índice de Fluidiz da Poliamida

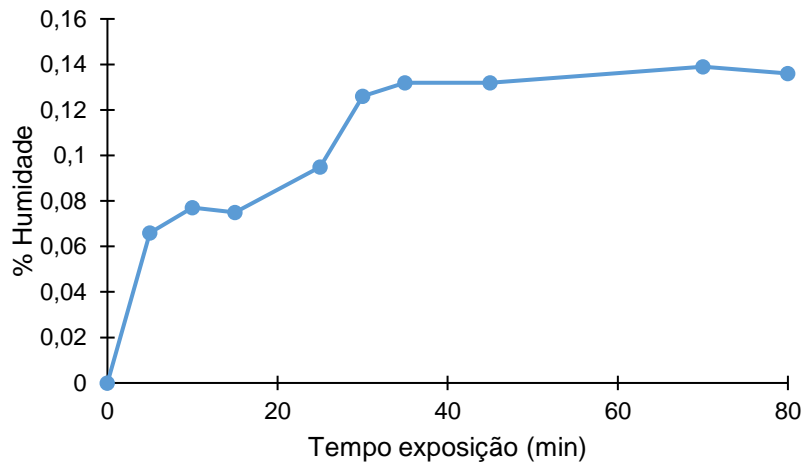
A poliamida tem natureza higroscópica devido a flexibilidade das cadeias, o que contribui para a instabilidade hidrolítica. Neste caso, a reação de hidrólise é inversa à polimerização por condensação. A molécula de água reage com a ligação C-N-C da PA, regenerando o ácido carboxílico e a amina. Esta reação ocorre na presença de humidade e de temperaturas suficientemente elevadas para fundir o polímero.

A nível industrial a secagem prévia da poliamida é pratica corrente de forma a evitar a degradação do polímero por essa razão este estudo foca a influência da humidade nas propriedades finais do polímero.

#### 4.1.1. Determinação da Absorção de Humidade pela Poliamida Seca

Segundo Acierno [24], os dados reológicos dependem do teor de humidade, ou seja, altos níveis de humidade podem levar à degradação, enquanto baixos níveis podem atuar como plastificantes. Por essa razão em primeiro lugar, observou-se a absorção de humidade pela poliamida em contacto com o ar com 50% de humidade relativa, após a secagem na estufa. Tendo-se registado o seu valor máximo após 48 horas de 0,182% humidade. A curva de absorção está representada na figura 4.1 e os valores estão no anexo II.

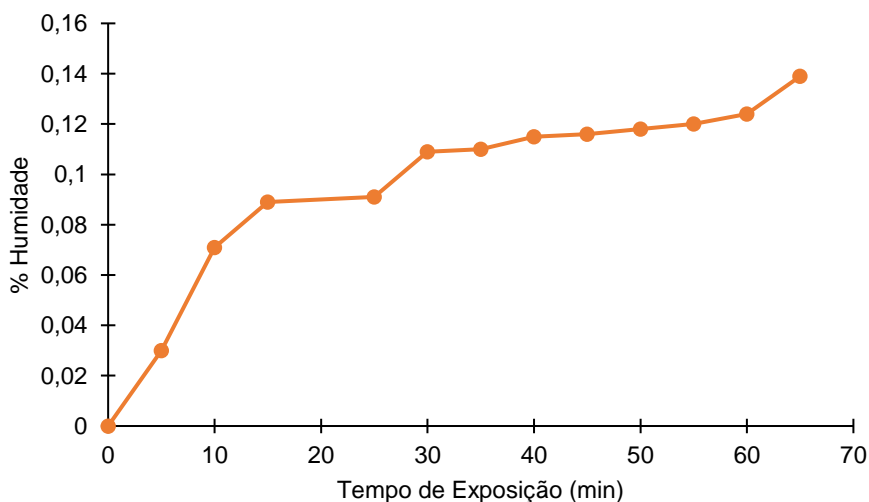
Pela observação gráfica conclui-se que nos primeiros cinco minutos observa-se um acentuado aumento da percentagem de humidade, uma vez que este polímero tem elevada afinidade com as moléculas de água, havendo absorção de humidade suficiente para ocorrer degradação hidrolítica. Pode-se afirmar que o tempo de exposição máximo aconselhado tendo em conta a percentagem de humidade máxima sugerida pelo fornecedor da poliamida (0,1%) é de 25 minutos. Deste modo, deve-se ter este tempo em conta para o manuseamento do material durante a preparação do MB antes do processamento.



**Figura 4.1:** Absorção de umidade ao longo do tempo pela poliamida.

Em relação à absorção de umidade em contacto com o ar após secagem da poliamida FDA apresentam-se os resultados na figura 4.2 e no anexo II. Registou-se o valor máximo de absorção pelos grânulos de PA FDA após 48 horas, sendo de 0.155% Humidade.

À semelhança do que acontece com a PA, também se observa para a PA FDA uma grande afinidade com a molécula de água e em ambos os polímeros não se registam diferenças significativas nos valores após 48 horas, nem nos gráficos apresentados. A PA FDA atinge o valor máximo de umidade aconselhado pelo fornecedor no mesmo período de tempo que a PA, cerca de 25 minutos.



**figura 4.2:** Absorção de umidade ao longo do tempo pela poliamida FDA.

#### 4.1.2. Efeito da Humidade no Índice de Fluidez da Poliamida

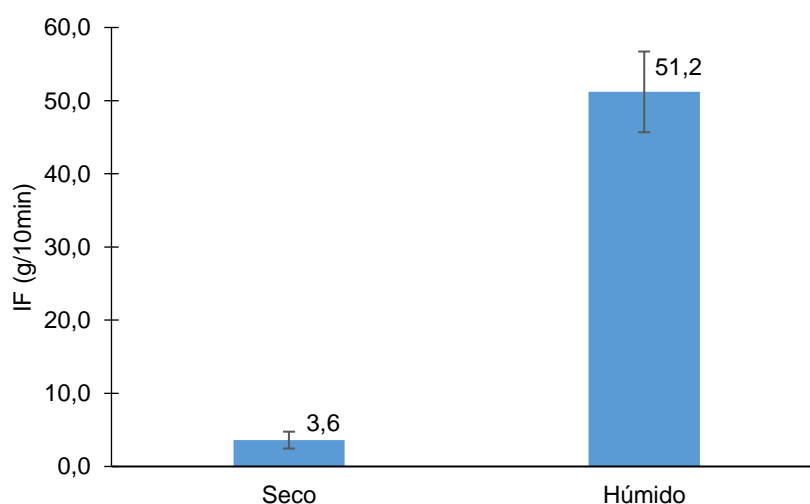
A nível industrial, como foi referido anteriormente o principal método para a medição do peso molecular é o Índice de Fluidez. No entanto, uma vez que neste ensaio o polímero se encontra no estado fundido é possível a ocorrência de degradação, nomeadamente degradação hidrolítica visto que a poliamida tem grande afinidade às moléculas de água. Por esta razão estudou-se o efeito da humidade no índice de fluidez dos dois tipos de poliamida virgem, ou seja, no material não processado. O estudo consistiu na medição do IF da poliamida previamente seca e após a exposição ao ar.

Os valores médios do índice de fluidez e respetiva percentagem de humidade média estão descritos na tabela 4.1 e encontram-se representados na figura 4.3 e 4.4.

**Tabela 4.1:** Valores do índice de fluidez e respetiva percentagem de humidade da poliamida e poliamida FDA com e sem secagem prévia.

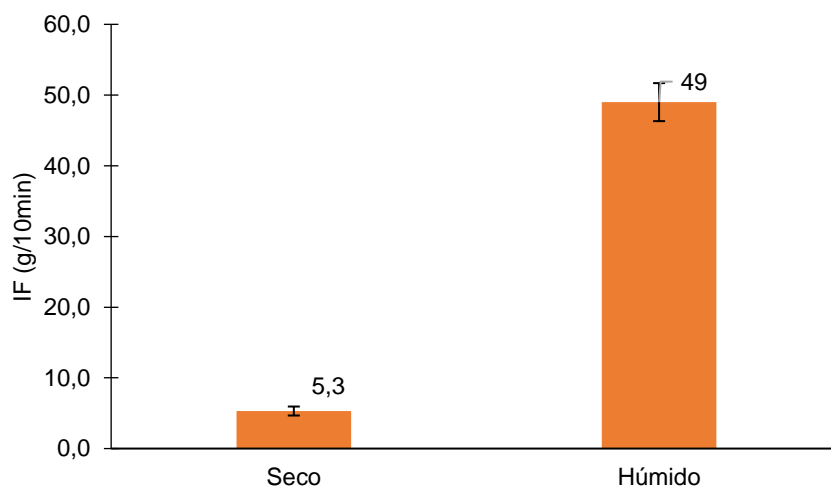
	Seco		Húmido	
	IF (g/10min)	%Humidade	IF (g/10min)	%Humidade
<b>PA</b>	3,6 ± 1,1	0,062 ± 0,049	51 ± 6	0,19 ± 0,01
<b>PA FDA</b>	5,3 ± 0,6	0,060 ± 0,028	49 ± 3	0,19 ± 0,01

Pela figura 4.3, observa-se uma diferença muito elevada no índice de fluidez da poliamida, embora a percentagem de humidade máxima que se registou tenha sido apenas de 0,189%.



**Figura 4.3:** Valores do índice de fluidez da PA com e sem secagem prévia.

Os resultados com a PA FDA são semelhantes aos obtidos para a PA, como se pode ver na figura 4.4.



**Figura 4.4:** Valores do Índice de fluidez da PA FDA com e sem secagem prévia.

O aumento do índice de fluidez na presença de humidade, confirma o carácter higroscópico dos dois graus de poliamida e consequente degradação hidrolítica. Uma vez que o IF é inversamente proporcional ao peso molecular do polímero, conclui-se que a presença de água resultou na quebra das cadeias poliméricas. Também é possível que a água funcione como plastificante, o que contribui também para o aumento da fluidez do material.

Para ambos os polímeros confirma-se a necessidade da secagem antes da sua caracterização no plastómetro, uma vez que se observa um aumento acentuado do índice de fluidez devido à presença de humidade no material a caracterizar.

## 4.2. Estudo de Diferentes condições de Extrusão dos dois tipos de Poliamida

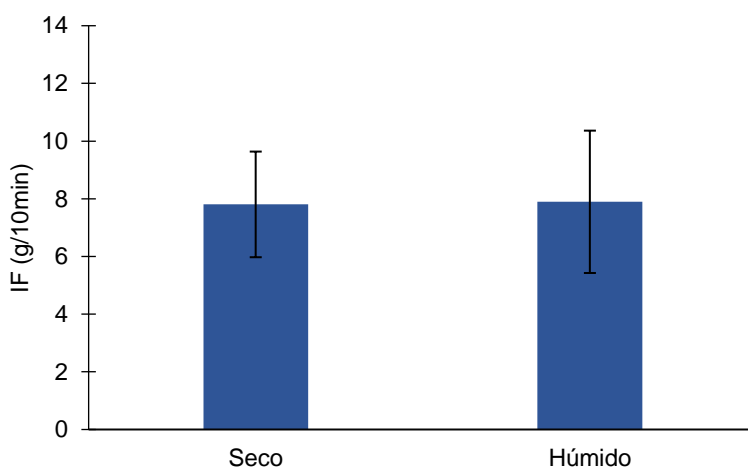
O principal objetivo deste estudo é determinar a influência das condições de processamento, nomeadamente a humidade, presença de antioxidante e número de extrusões no peso molecular da poliamida, uma vez que este sofre alterações quando o polímero sofre degradação. A motivação para o desenvolvimento deste estudo foi a produção de concentrados de cor com base em poliamida, para coloração pelos clientes de peças em poliamida.

A medição do índice de fluidez permitiu efetuar a análise comparativa dos comportamentos reológicos das diferentes amostras.

Uma vez que a alteração do peso molecular está relacionada com as propriedades térmicas e mecânicas do polímero, foram realizados ensaios considerando apenas o pior cenário tendo em conta o número de extrusões, pois no máximo a poliamida é processada por extrusão duas vezes. Muitas vezes, opta-se por uma segunda passagem do material na extrusora para homogeneizar a cor ou para afinação do corte.

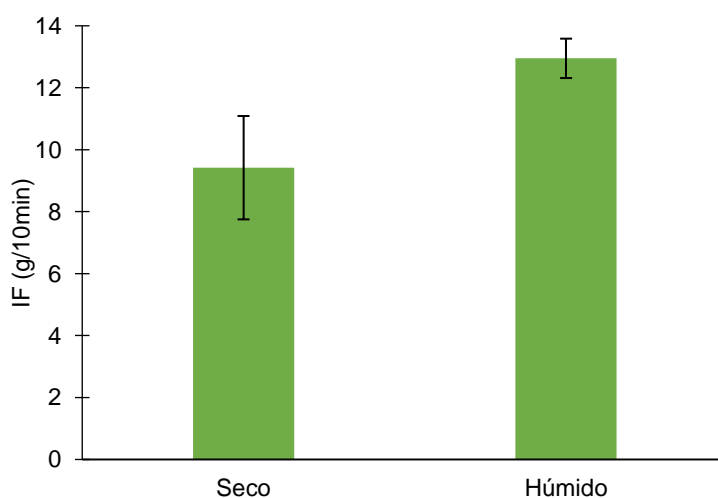
#### 4.2.1. Efeito da Humidade na Matéria-Prima no Índice de Fluidez da Poliamida Extrudida

Todos os resultados do índice de fluidez podem ser consultados no anexo III. Estes estão representados nas figuras 4.5 e 4.6, para a PA e PA FDA respetivamente. Os resultados obtidos no caso da poliamida com e sem humidade são idênticos observando-se uma variação de 1% o que demonstra a resistência do tipo de PA utilizada à degradação hidrolítica. No entanto, é importante referir o elevado erro associado a estes valores experimentais, podendo ser justificado pela humidade que permanece após a secagem e que influencia o fluxo do polímero.



**Figura 4.5:** Variação do índice de fluidez da PA processada com e sem humidade.

Em relação à PA FDA observa-se um aumento do valor de IF do polímero com humidade de cerca de 30% em relação ao polímero seco. O aumento do IF indica que ocorreu a cisão das cadeias moleculares, o que é consequência da reação de hidrólise.



**Figura 4.6:** Variação do índice de fluidez da PA FDA processada com e sem humidade.

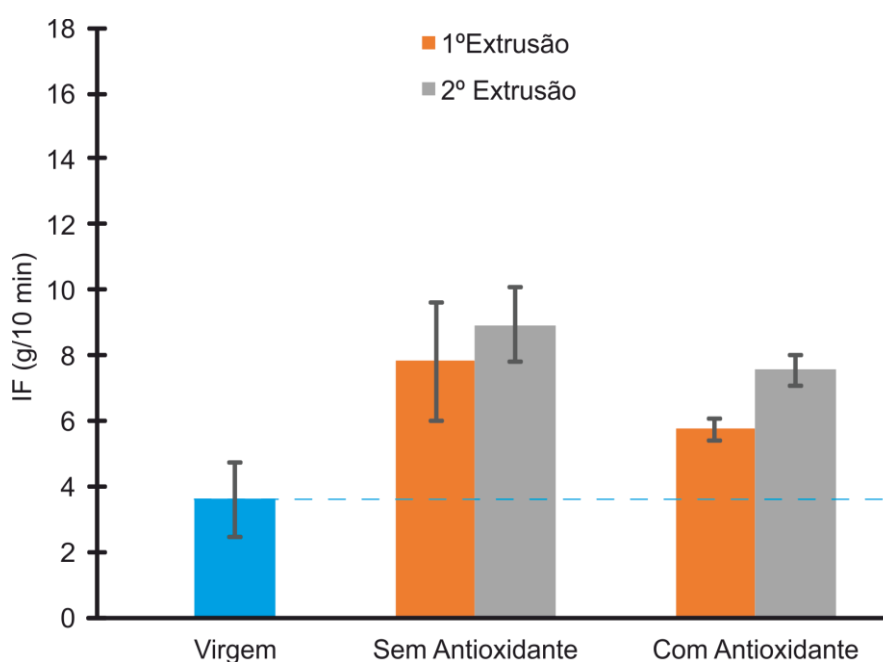
Conclui-se que o tipo de aditivação usada no grau PA de algum modo protege o polímero contra a degradação hidrolítica. O grau PA FDA não tem o mesmo tipo de aditivos, porque não são aprovados para contacto com alimentos, o que aparentemente torna este grau mais suscetível à degradação hidrolítica durante o processamento.

#### 4.2.2. Efeito de Diferentes Condições Operatórias no IF

Neste ponto foi analisada a influência da presença do antioxidante e ainda o número de extrusões na degradação do material, através da medição do Índice de Fluidez. Foram realizados também ensaios preliminares de viscosimetria capilar, no entanto estes não são reprodutíveis uma vez que as condições para a realização do mesmo não foram as mais apropriadas.

Os resultados apresentam-se nas figuras 4.7 a 4.10.

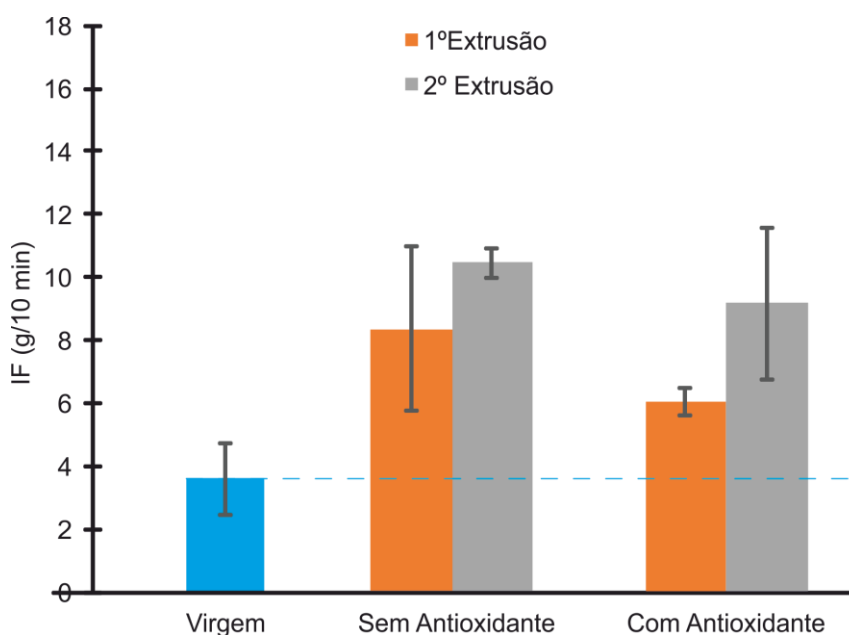
Em relação à PA seca, observa-se pela figura 4.7 que o aumento do IF do material após extrusão é menos acentuado nos ensaios com antioxidante. Isto comprova que o antioxidante protege o polímero da degradação e conseqüentemente da diminuição de peso molecular.



**Figura 4.7:** Valores de Índice de fluidez da PA seca com e sem antioxidante.

Pela figura 4.8 observa-se a influência da humidade no processamento da poliamida, evidenciando o aumento do IF demonstrando a degradação hidrolítica do polímero. O menor valor de IF na amostra extrudada com antioxidante, deve-se principalmente à fácil hidrólise do antioxidante, evitando a reação entre as moléculas de água e a macromolécula [16].

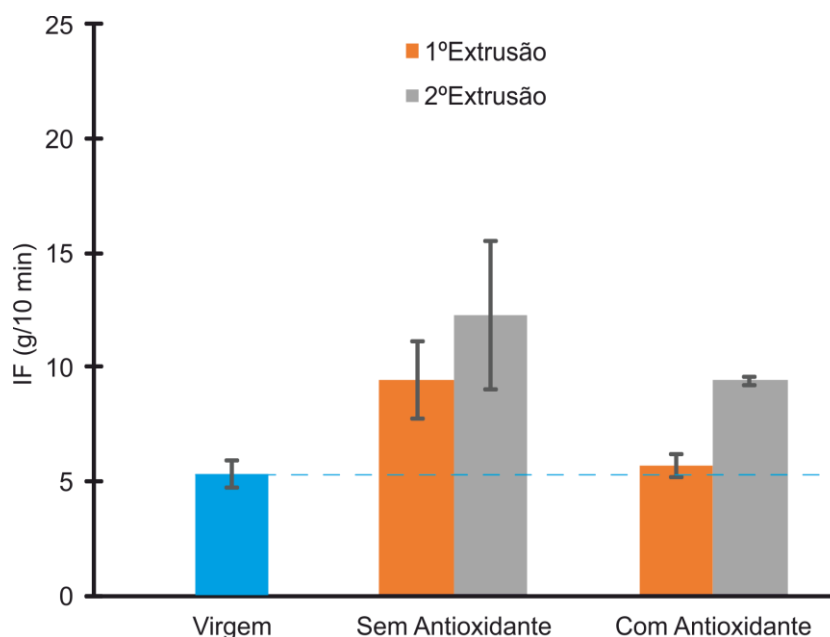
Pode-se ainda constatar que o número de extrusões, mesmo na presença de antioxidante e na ausência de humidade, leva a um aumento do IF. Isto pode ser explicado pela degradação mecânica ocorrida durante o processamento através de forças de corte.



**Figura 4.8:** Valores de Índice de fluidez da PA com humidade com e sem antioxidante.

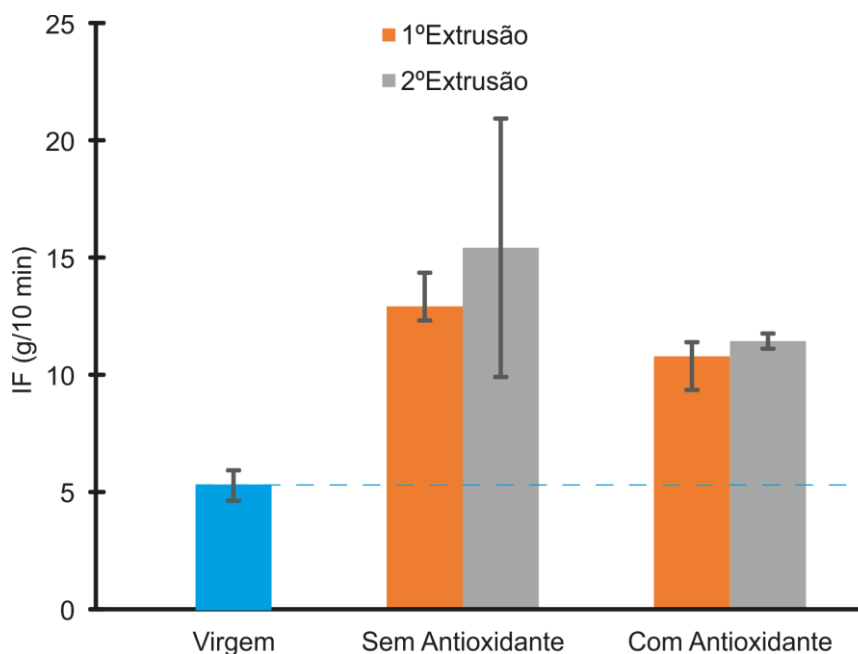
Em relação à PA FDA seca, observa-se através da figura 4.9 uma diminuição do índice de fluidez na presença de AO mesmo durante a 2ª extrusão.

Importa salientar ainda, que a amostra com antioxidante na 1ª extrusão apresenta uma variação de 6% em relação ao polímero virgem, demonstrando a ação de proteção da degradação deste aditivo.



**Figura 4.9:** Valores de Índice de fluidez da PA FDA seca com e sem antioxidante.

Em relação a PA FDA processada com humidade observa-se pela figura 4.10, a diminuição do IF na presença de AO, uma vez que este além de proteger o polímero da degradação mecânica também reage com a água evitando assim a reação de hidrólise com o polímero. A presença de antioxidante proporciona uma diminuição do IF tanto na primeira como na segunda extrusão.



**Figura 4.10:** Valores de índice de fluidez da PA FDA com humidade com e sem antioxidante.

Mantia [35] concluiu através do seu estudo que o processamento da poliamida é fácil e conduz a propriedades inalteradas somente nos casos em que é efetuada secagem antes da extrusão. E que a presença de humidade nestas condições leva à diminuição do peso molecular do polímero. Ainda segundo o autor, caso seja adicionado o antioxidante utilizado no presente estudo, a degradação é retardada e as propriedades do material processado assemelha-se ao material processado com secagem prévia. Este facto foi comprovado no presente estudo para ambos os graus de poliamida.

O índice de fluidez foi influenciado pelas formulações das amostras, indicando em todas as amostras que a presença de antioxidante diminui o fenómeno de degradação. E ainda, no caso do processamento com humidade mesmo na presença de antioxidante e sabendo que este reage com as moléculas de água evitando a degradação do polímero, observa-se um aumento do IF durante as extrusões em relação ao polímero virgem, indicando uma possível degradação hidrolítica e/ou mecânicas.

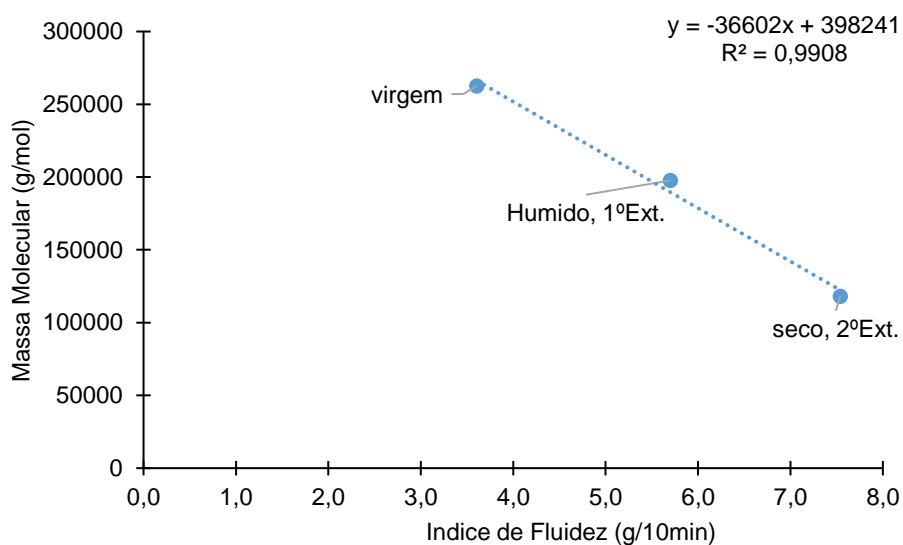
De forma, a comprovar a variação do índice de fluidez, efetuou-se ensaios de viscosimetria capilar uma vez que este é um método direto de medição da massa molecular.

No anexo IV, são apresentados os valores da viscosidade calculados a partir do tempo de escoamento da solução de polímero e a massa molecular correspondente, relacionados pela equação de Mark- Houwink. O ensaio de viscosimetria capilar foi realizado sem controlo de

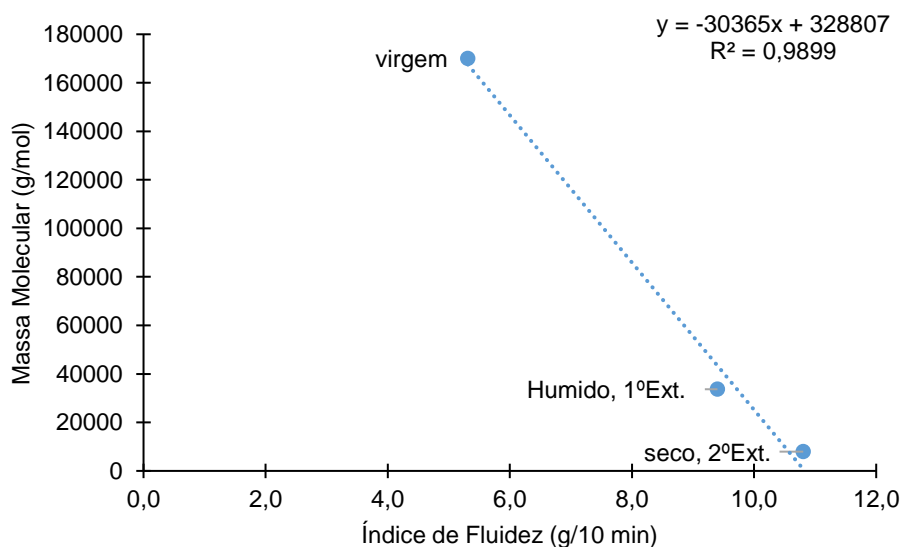
temperatura, pois as condições necessárias não foram reunidas por isso os valores apresentam elevados erros associados uma vez que a viscosidade varia com a temperatura.

No entanto, observa-se através dos ensaios de viscosimetria capilar preliminares uma correlação entre o índice fluidez e a massa molecular na presença de antioxidante visto que estes variam inversamente. A correlação da PA e PA FDA pode-se observar nas figuras 4.11 e 4.12, respetivamente.

Pode-se observar que o efeito do número de extrusões influencia mais a diminuição do peso molecular do que a presença de humidade, uma vez que as amostras com humidade e uma extrusão apresentam massa molecular superior e IF inferior às amostras secas e processadas pela segunda vez.



**Figura 4.11:** Correlação entre o índice de fluidez e a massa molecular da poliamida.

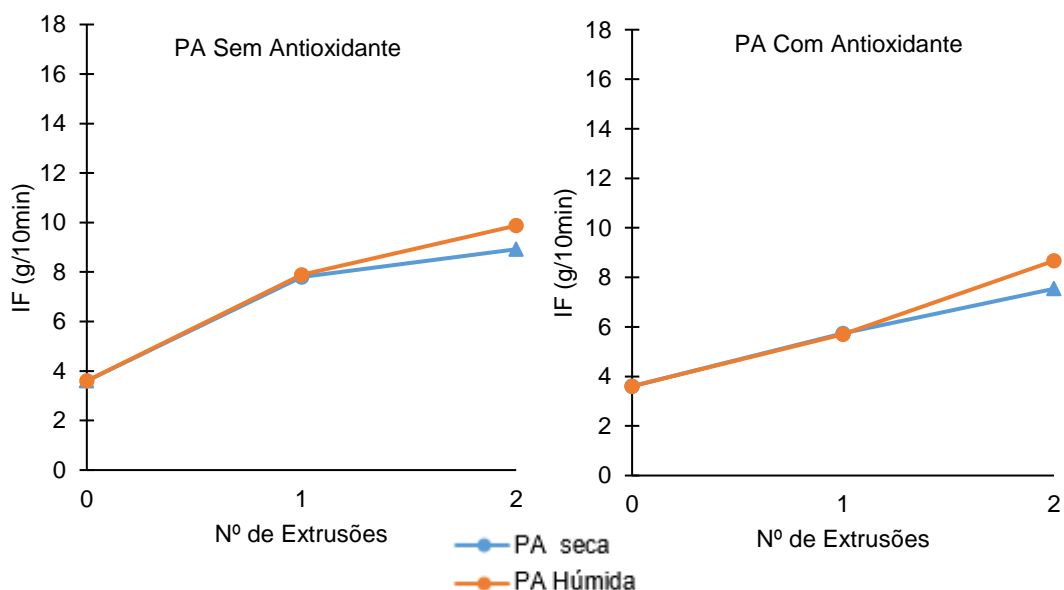


**Figura 4.12:** Correlação entre índice de fluidez e a massa molecular da poliamida FDA.

Relativamente à influência do número de extrusões no peso molecular do polímero, expresso através do índice de fluidez, pode-se observar pelas figuras 4.13 e 4.14. O processamento por extrusão foi realizado com uma velocidade baixa de forma a aumentar o tempo de residência do polímero dentro da extrusora para se observar a ocorrência de degradação.

A semelhança do que foi referido anteriormente, o número de extrusões origina um aumento do índice de fluidez, o que revela a diminuição da massa molecular do polímero. Pode-se observar pela figura 4.13, que na primeira extrusão da poliamida com e sem humidade o valor do índice de fluidez é muito semelhante. Isto verifica-se quer no caso das amostras sem antioxidante, quer no caso em que têm antioxidante. O resultado da primeira extrusão não parece ser sensível à presença de humidade. Resultado idêntico ao observado no subcapítulo 4.2.1, a respeito na influência da humidade no valor do IF.

No entanto, o mesmo não se observa após a segunda extrusão, visto tanto com e sem AO o índice de fluidez é superior para a PA processada com humidade, evidenciando a degradação hidrolítica, através de quebra de cadeia. Em relação ao aumento do IF nas amostras secas e húmidas comparativamente com o polímero virgem deve-se à exposição repetida do polímero a forças de corte.



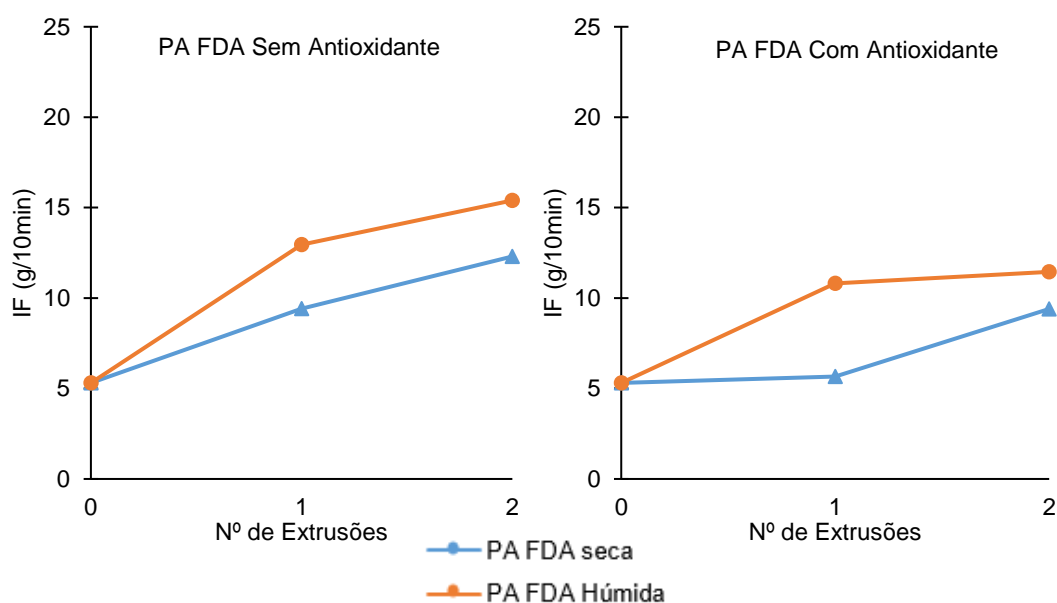
**Figura 4.13:** Valores de índice de fluidez da poliamida sem e com AO variando com o número de extrusões.

No caso da poliamida FDA (figura 4.14), observa-se um aumento do índice de fluidez com o número de extrusões, devido à repetição da exposição do polímero a forças de corte.

O valor superior de IF, ou seja, a amostra que sofreu maior quebra de cadeia, foi sem AO e com humidade. Este facto já seria previsto, visto que a presença de humidade leva a ocorrência da

hidrólise da macromolécula e conseqüentemente perda de peso molecular. A presença de antioxidante evita uma maior degradação do polímero, pois este reage com a humidade protegendo o polímero.

Em relação à secagem prévia do material, considera-se fundamental para proteger o polímero da degradação, uma vez que se observa valores de IF inferiores nas amostras processadas secas, apresentando valores mais próximos do polímero virgem comparativamente com as amostras com humidade. O aumento do IF das amostras secas em relação ao polímero virgem pode ser justificada pela ação mecânica durante a extrusão.



**Figura 4.14:** Valores de índice de fluidez da poliamida FDA sem e com AO variando com o número de extrusões.

De acordo com a pesquisa [34], tanto para o polímero com como sem AO há um aumento do IF com o número de extrusões, ou seja, a degradação térmica, manifestando-se através da reticulação não é dominante em relação a degradação mecânica, ou seja, forças de corte.

Pode-se concluir com base nos resultados apresentados e sustentados pela literatura que ambos os tipos de poliamida sofrem uma menor degradação quando extrudidos com baixos índices de humidade e quando se adiciona antioxidante, observando-se uma variação superior quando o polímero é submetido a uma segunda extrusão indicando a degradação mecânica do polímero.

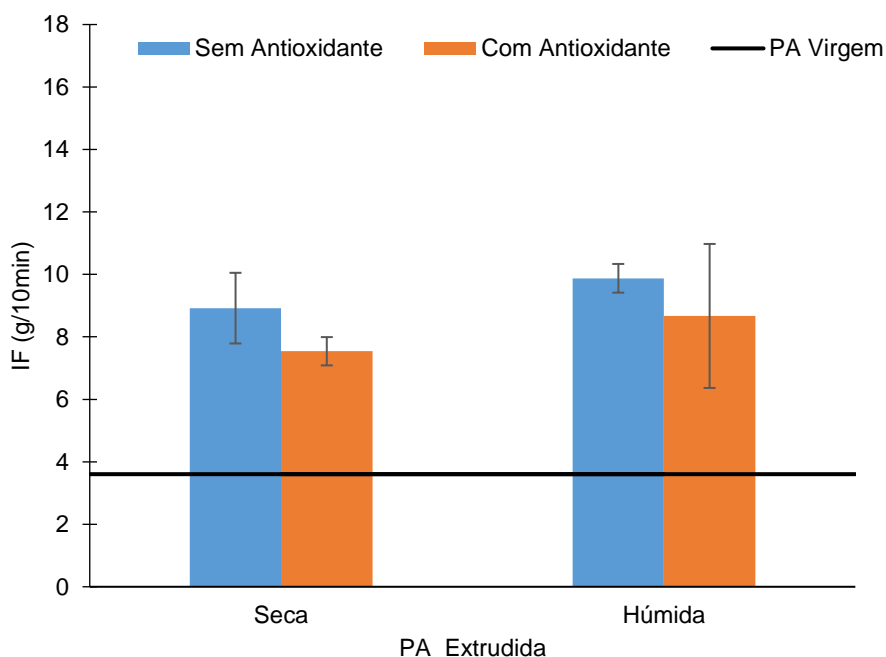
### 4.3. Efeito das Diferentes Condições Operatórias nas Propriedades Mecânicas e Térmicas da Poliamida

Uma vez que se verificou haver influência das condições de processamento no peso molecular dos materiais, estudou-se o efeito das variações observadas na massa molecular dos materiais

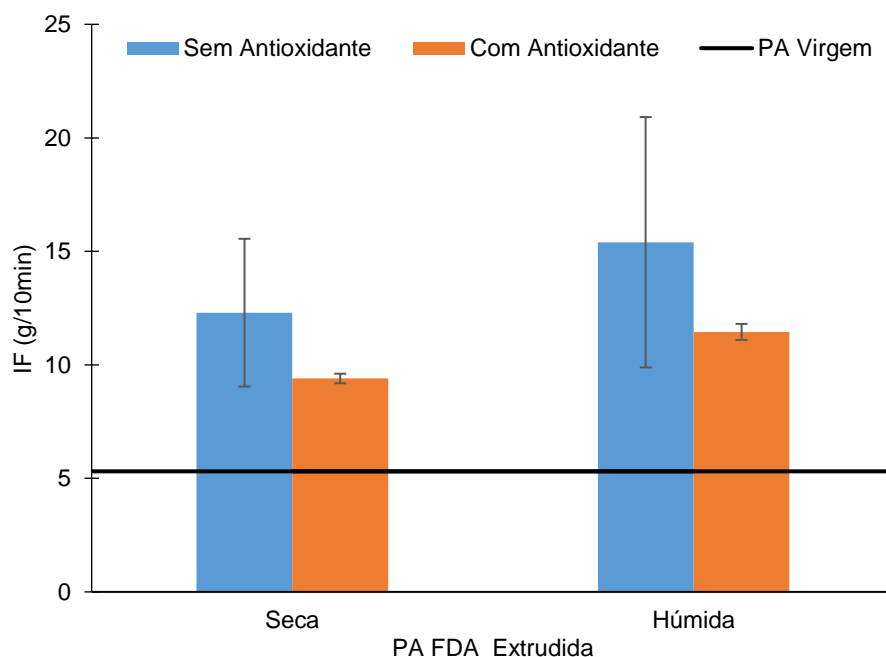
nas suas propriedades mecânicas e térmicas. Foi considerado apenas o pior cenário para o número de extrusões a ocorrer, ou seja, duas extrusões.

Os resultados experimentais das propriedades mecânicas e térmicas encontram-se nos anexos V e VI, respetivamente.

Para facilitar a análise das propriedades térmicas e mecânicas, são apresentados os resultados do índice de fluidez correspondentes à 2ª extrusão nas figuras 2.15 e 2.16.



**Figura 4.15:** Valores de índice de fluidez da PA correspondentes à 2ª extrusão.



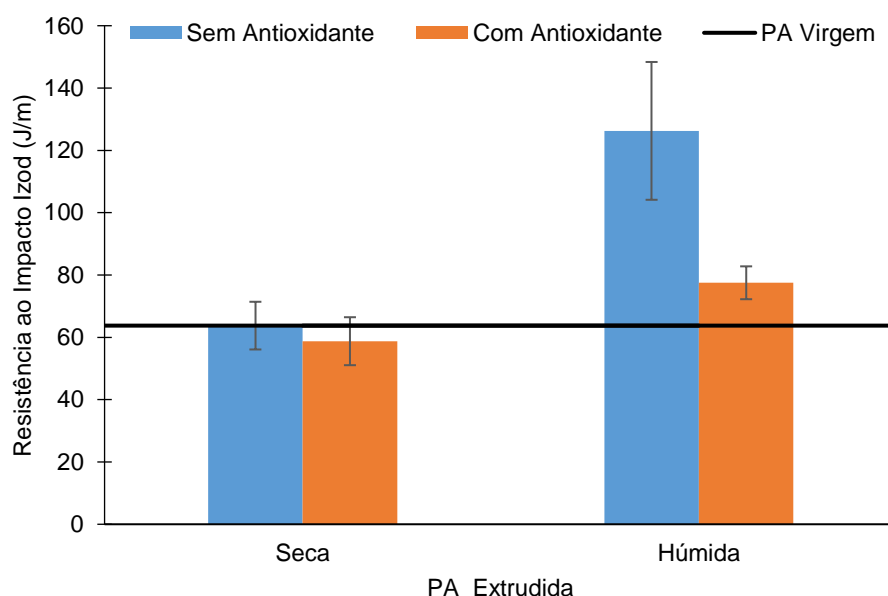
**Figura 4.16:** Valores de IF da poliamida FDA correspondentes à 2ª extrusão.

Na figura 4.17 apresentam-se os resultados dos ensaios de impacto obtidos com a PA.

A extrusão da PA seca não afetou significativamente o comportamento ao impacto do material.

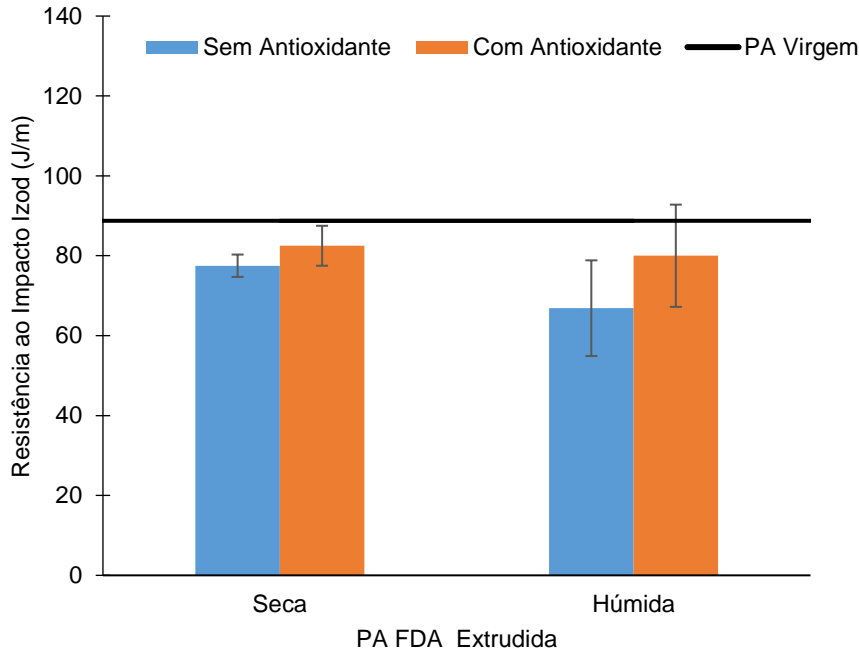
Em relação à PA processada com humidade, verifica-se que a extrusão provocou um aumento na resistência ao impacto, embora a magnitude desse aumento dependa da presença do antioxidante.

Pode-se observar ainda, que o material húmido com AO apresenta um valor de resistência ao impacto superior ao virgem, o que pode ser explicado pelo aumento da cristalinidade do polímero. Este aumento pode estar relacionado com o aumento da mobilidade das cadeias e consequentemente acelerar a cristalização do material devido à diminuição do peso molecular das mesmas justificado pela degradação hidrolítica e mecânica [36].



**Figura 4.17:** Variação da resistência ao impacto Izod da poliamida com e sem secagem prévia e antioxidante.

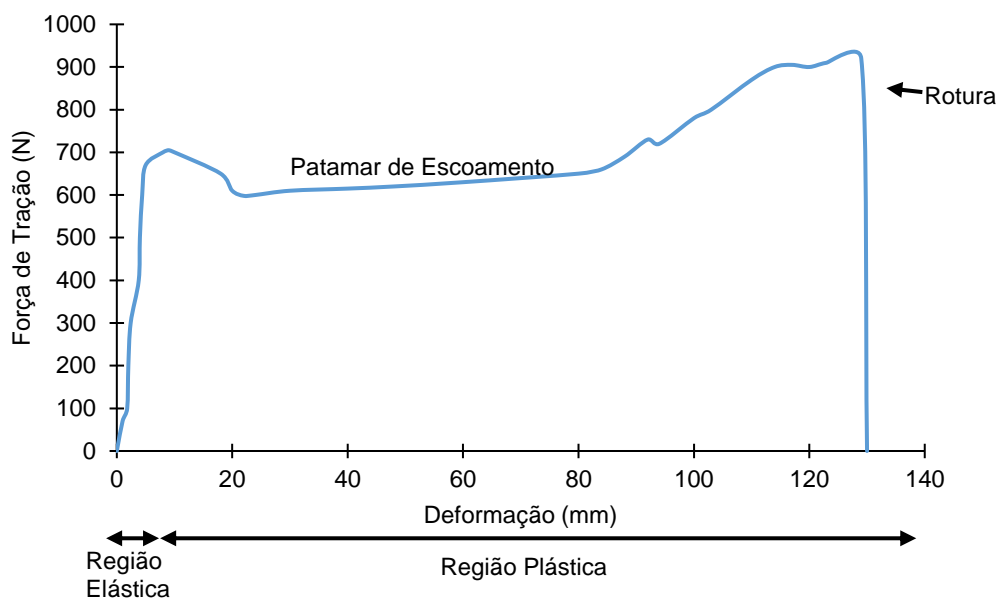
Relativamente ao comportamento da poliamida FDA representado na figura 4.18 através da resistência ao impacto Izod, observa-se uma diminuição da resistência do material processado em relação ao virgem, sendo a diminuição superior no caso da amostra sem antioxidante tanto na presença de humidade como sem a mesma. Esta alteração pode indicar uma possível degradação do material polimérico, entrando em concordância com o que se verificou anteriormente com o aumento do IF nestas condições provocando uma diminuição nas propriedades mecânicas.



**Figura 4.18:**Variação da resistência ao impacto Izod da poliamida FDA com e sem secagem prévia e antioxidante.

No entanto, a resistência ao impacto é uma medida de energia absorvida durante a fratura de um corpo de prova quando submetido a uma carga num curto espaço de tempo (impacto). A caracterização do comportamento mecânico dos materiais foi complementada com a realização de ensaios de tração. Este ensaio permite avaliar comportamento mecânico do polímero a baixas velocidades de solitação, através do gráfico força de tração em função da deformação. Na figura 4.19 pode-se observar um gráfico força vs alongamento resultante de um ensaio de tração a um provete de poliamida virgem. Distinguem-se duas zonas em termos de comportamento mecânico: a região elástica, na qual há uma relação linear entre a tensão e a deformação, e a região plástica, que inclui a cedência do material, seguida de elevadas deformações até à rotura.

A partir do gráfico determinaram-se as propriedades em tração, nomeadamente a tensão de cedência e a tensão de rotura, e a deformação na cedência e a deformação na rotura. Destes serão analisados os mais significativos. Uma vez que não foi possível utilizar um extensómetro durante os ensaios, o qual permite medir valores pequenos de deformação na zona elástica com precisão, não foi determinado o módulo de elasticidade, ou módulo de Young dos materiais.

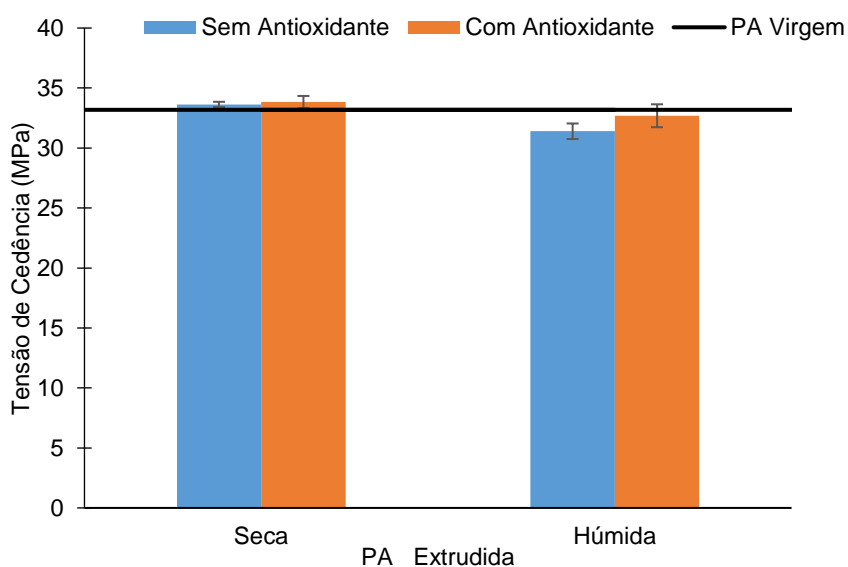


**Figura 4.19:** Representação da força de tração em função da deformação da poliamida virgem.

Nas figuras 4.20 e 4.21 representam-se os valores obtidos para a tensão de cedência e para a deformação na rotura da poliamida.

A tensão de cedência regista-se no primeiro ponto da curva tensão-deformação no qual se verifica um aumento da deformação sem ocorrer aumento da tensão. No caso da PA seca, não se observa variações significativas de tensão de cedência relativamente ao polímero virgem, não evidenciando degradação do polímero.

A PA processada com humidade apresenta uma diminuição da tensão de cedência comparativamente com o polímero virgem e com a PA seca, apresentando uma diferença superior na ausência de AO. Esta diminuição pode indicar que ocorreu a degradação do material, coincidindo com aumento do índice de fluidez nestas duas amostras.

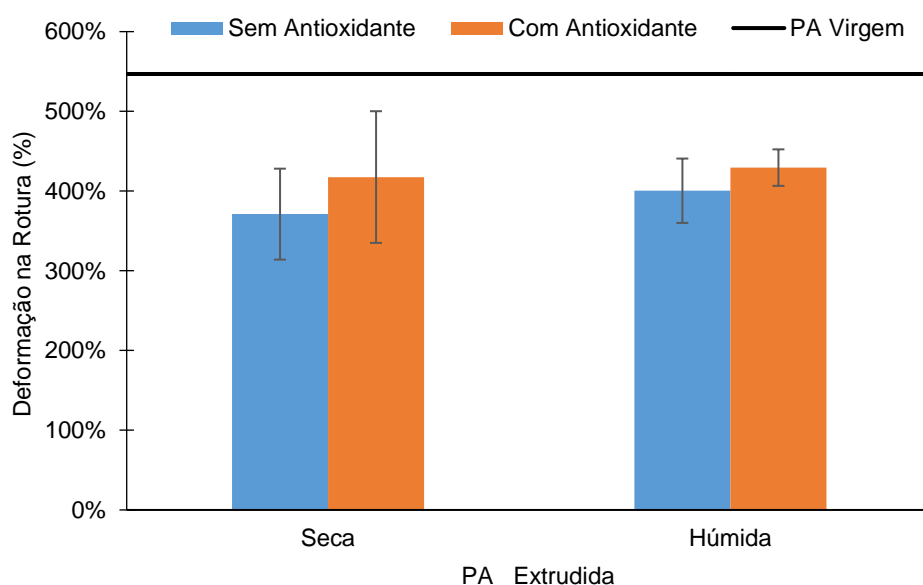


**Figura 4.20:** Valores da tensão de cedência da poliamida variando presença de humidade e antioxidante.

O material processado apresenta uma diminuição da deformação na rotura, uma das causas pode centrar-se na quebra das cadeias do polímero através de energia fornecida por forças de corte superior à energia das ligações químicas e ainda devido as recções de hidrólise. Outra justificação possível é o grau de cristalinidade das amostras, uma vez que este está relacionado com a flexibilidade das cadeias. A quebra das cadeias poderá ter afetado a cristalinidade do material, no entanto não foi possível avaliar esta propriedade.

A deformação de rotura, por sua vez, diminui na ausência de antioxidante, salientando a perda de ductilidade do material. No entanto, não se observa alterações significativas em relação à presença de humidade comparativamente com o material seco, reforçando a ideia sustentada pelo índice de fluidez que no caso da poliamida a presença de humidade não provoca alterações significativas nas propriedades do polímero.

Estes dados evidenciam a importância do antioxidante para proteger o polímero da degradação, visto que na presença deste as amostras apresentam um valor superior de deformação.



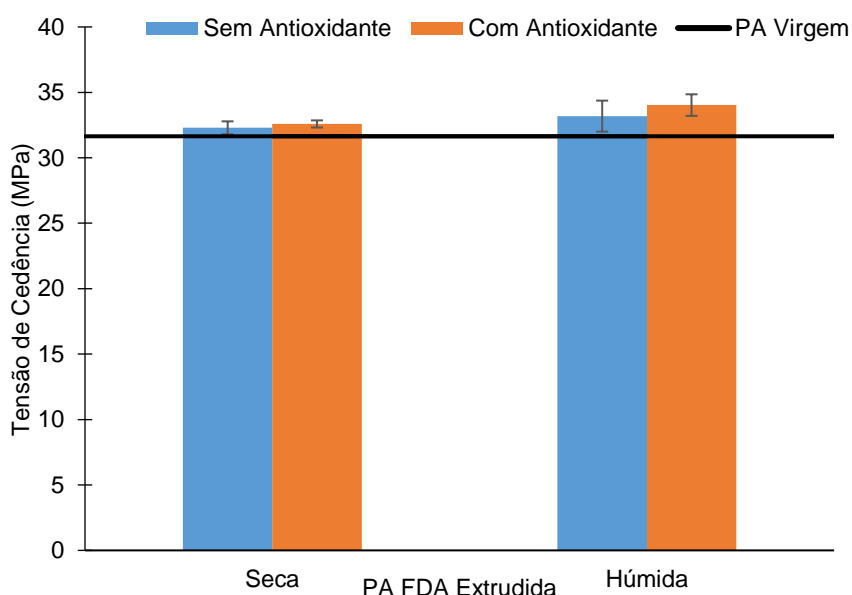
**Figura 4.21:** Valores de deformação na rotura da poliamida variando presença de humidade e antioxidante.

A tensão de cedência e a deformação na rotura da poliamida FDA estão representadas nas figuras 4.22 e 4.23.

A partir da tensão de cedência da PA FDA seca pode-se concluir que não ocorreu degradação da cadeia polimérica, uma vez que este não apresenta variações em relação a tensão de cedência da PA FDA virgem.

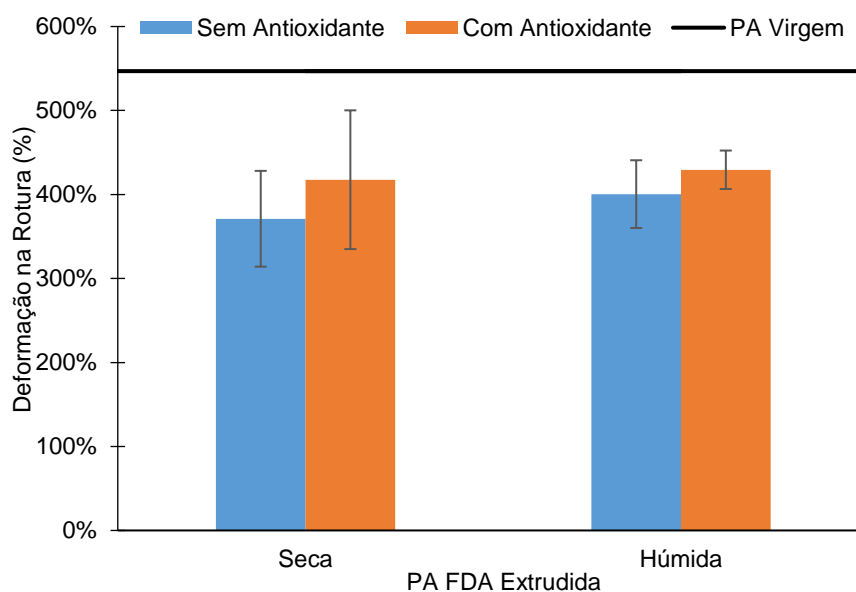
Os valores na presença de humidade demonstram um aumento da tensão de cedência o que poderia ser justificado pela degradação através de reticulação das cadeias do polímero, no entanto este facto não é comprovado pelos dados obtidos de índice de fluidez. Por isso, estes dados podem ser justificados pela ação de fatores externos durante o ensaio ou na injeção dos

provetes, como a má homogeneização dos mesmos, justificando também o aumento da extensão de rotura verificado na figura 4.23.



**Figura 4.22:** Valores da tensão de cedência da poliamida FDA variando presença de humidade e antioxidante.

Relativamente a deformação na rotura as amostras previamente secas apresentam valores inferiores ao polímero virgem, observando-se um valor superior na amostra com antioxidante comparativamente com a ausência de AO. Estes dados comprovam a perda de ductilidade do material através da degradação que ocorreu durante o processamento, comprometendo as propriedades mecânicas do polímero.



**Figura 4.23:** Valores da deformação na Rotura da poliamida FDA variando presença de humidade e antioxidante.

Na figura 4.24, encontra-se uma imagem representativa da diferença de extensão após o ensaio de tração da poliamida virgem. Como se pode observar o provete atinge uma extensão de cerca do dobro do seu comprimento inicial.



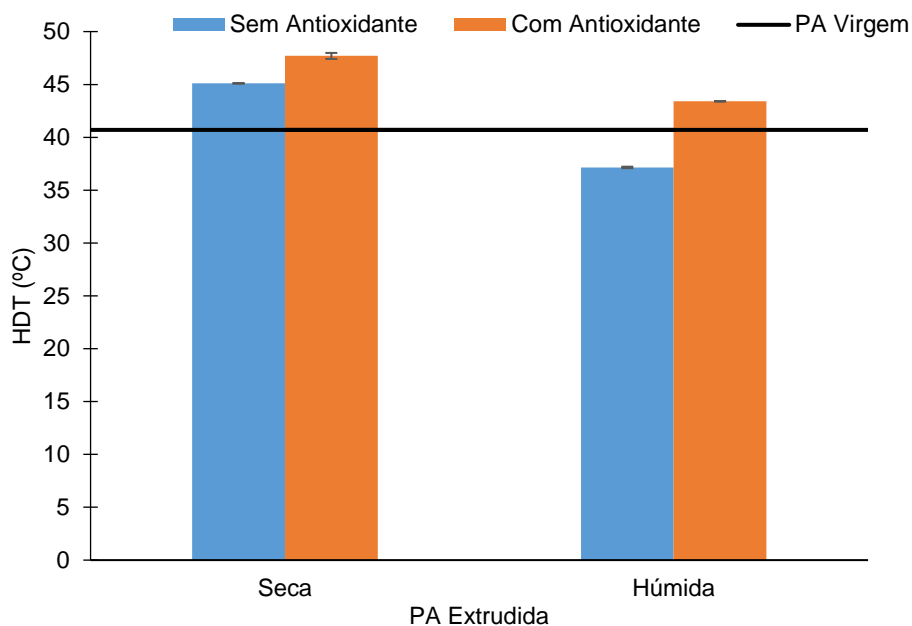
**Figura 4.24:** Figura Representativa da diferença de extensão da poliamida virgem durante o Ensaio de Tração; [1] Provete antes do ensaio, [2] Provete após o ensaio de tração.

Relativamente às propriedades térmicas realizaram-se dois tipos de ensaios, a temperatura de deflexão (HDT) e a temperatura Vicat (Anexo VI). Em primeiro lugar, analisou-se os resultados obtidos pelo ensaio HDT pelas figuras 4.25 e 4.26 relativamente a PA e PA FDA.

Tal como foi referido no capítulo anterior, o HDT para polímeros amorfos é perto da temperatura de transição vítrea, enquanto que para polímeros altamente cristalinos, é mais próximo do ponto de fusão. Como se observa pela figura 4.25, a temperatura de deflexão ao calor da poliamida é próxima da temperatura de transição vítrea, sendo este o valor médio da faixa de temperaturas durante o aquecimento de um material polimérico permite que a cadeia da fase amorfa adquira mobilidade.

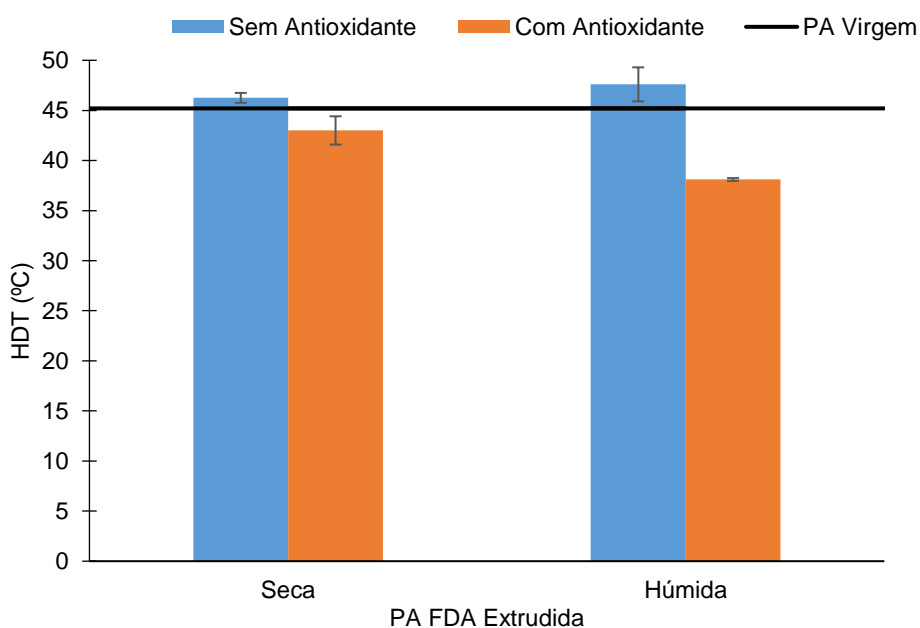
No que diz respeito à temperatura de deflexão ao calor da poliamida, ambas as amostras apresentam valores superiores ao HDT do polímero virgem à exceção da amostra húmida sem AO, à semelhança do que se verificou com o aumento do índice de fluidez e consequentemente no decréscimo das propriedades mecânicas.

Quanto às restantes amostras, apresentam um aumento da temperatura de deflexão ao calor. Esta alteração pode indicar uma possível degradação térmica, tendo ocorrido reticulação da cadeia polimérica, no entanto não se verificou este facto nos ensaios de índice de fluidez.



**Figura 4.25:** Valores de temperatura de deflexão ao calor da poliamida.

No que diz respeito à temperatura de deflexão ao calor da poliamida FDA, ao contrário do esperado tendo em conta o IF e as propriedades mecânicas observa-se um aumento da HDT nas amostras sem antioxidante e o contrário nas amostras com AO. Resultados estes que podem ser justificados pela má homogeneização dos corpos de prova, uma vez que a injeção de provetes com base em poliamida exige condições rigorosas.

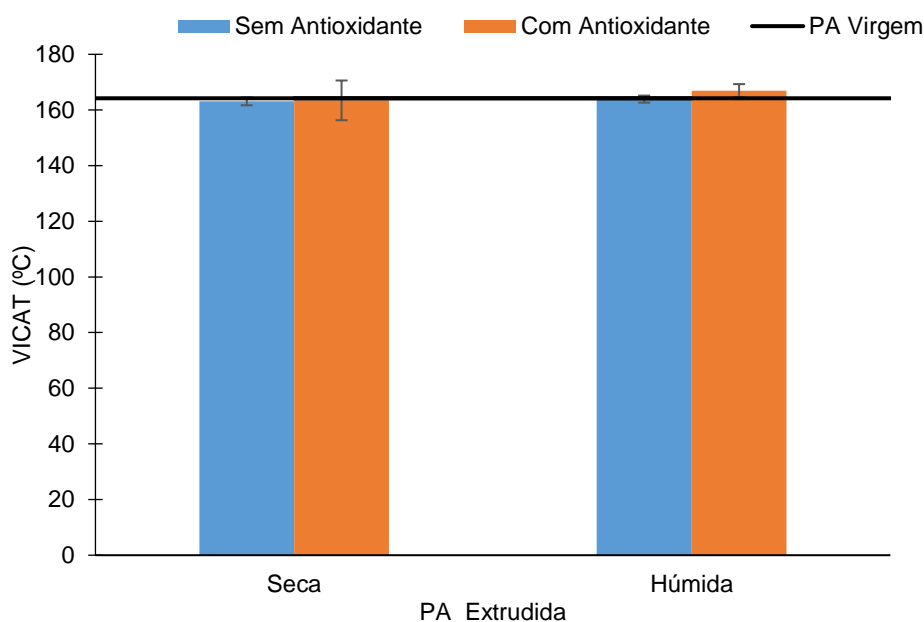


**Figura 4.26:** Valores de temperatura de deflexão ao calor da poliamida FDA.

Os resultados da temperatura de deflexão ao calor são inconclusivos para os dois graus de poliamida devido à má homogeneização dos provetes de impacto, estes são muito denso e necessitam de uma elevada força de injeção, no entanto as injetoras da empresa são pequenas, não sendo indicadas para a injeção de provetes de impacto.

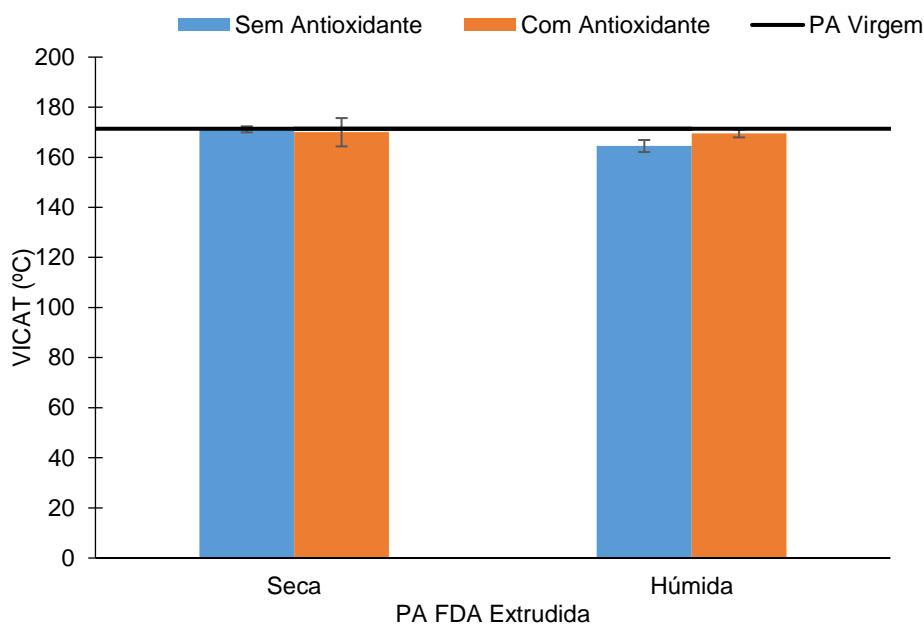
Enquanto que a HDT se prende com a temperatura de transição vítrea, nomeadamente com as fases amorfas presentes no polímero, a temperatura Vicat está relacionada com a temperatura de fusão. Sendo a temperatura de fusão o valor médio da faixa de temperaturas em que, durante o aquecimento, desaparecem as regiões cristalinas com a fusão dos cristais. Esta temperatura está relacionada com a quebras de ligações secundárias, aumentando a mobilidade da cadeia, ou seja, caso ocorra degradação do polímero e conseqüente perda de peso molecular seria expectável variações significativas na temperatura Vicat.

Através da figura 4.27 pode-se concluir que a PA não sofreu diminuição de peso molecular, uma vez que não se observam variações significativas na temperatura Vicat.



**Figura 4.27:** Valores de temperatura Vicat da poliamida.

Quanto à PA FDA (figura 4.28), não apresenta variações significativas nas amostras processadas com secagem prévia em relação ao polímero virgem. No entanto, nas amostras com humidade apresentam uma ligeira diminuição da temperatura Vicat em relação ao polímero virgem, sendo maior na ausência de AO. Assim, conclui-se que ocorreu perda de peso molecular no processamento com humidade através da reação de hidrólise da macromolécula. Esta afirmação pode ser sustentada pelo aumento do índice de fluidez nestas condições.



**Figura 4.28:** Valores de temperatura Vicat da poliamida FDA.

No que diz respeito às propriedades mecânicas e térmicas apresentam uma maior variação nas amostras processadas com humidade e sem antioxidante demonstrando o efeito da degradação hidrolítica e mecânica e conseqüentemente a diminuição do peso molecular. No entanto, em termos industriais a diminuição do peso molecular mesmo no pior dos cenários não é relevante uma vez que a aplicação final será 3% de *masterbatch* no polímero de aplicação, não influenciando as propriedades finais.

#### **4.4. Estudo do Efeito do Dióxido de Titânio e Sulfureto de Zinco nas Propriedades Mecânica da Poliamida com Fibras de Vidro**

O objetivo desta fase do trabalho é estudar o efeito de dois pigmentos brancos, o dióxido de titânio e o sulfureto de zinco, nas propriedades mecânicas da poliamida com fibras de vidro.

Com essa finalidade prepararam-se três amostras com diferentes formulações de poliamida reforçada com 30% de fibras de vidro. A diferença das amostras consiste no tipo de pigmento utilizado, dióxido de titânio e sulfureto de zinco, sendo que uma não tinha nenhum pigmento. Foi adicionado às amostras com pigmento uma pequena percentagem de estearato de zinco, o qual facilita a dispersão do pigmento.

##### **4.4.1. Efeito Dos Pigmentos No Comprimento das Fibras de Vidro**

Os resultados da percentagem de fibra de vidro das amostras, obtidos por calcinação, apresentam-se na tabela 4.2.

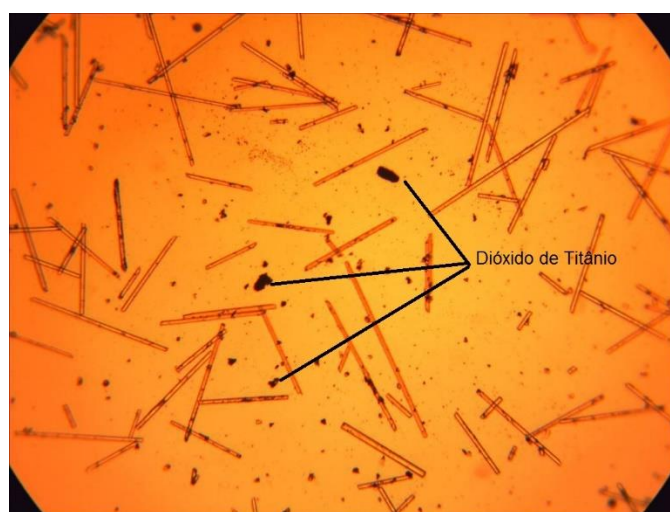
**Tabela 4.2:** Quantificação das fibras de vidro das diferentes amostras.

	<b>Amostra Inicial (g)</b>	<b>Resíduo (g)</b>	<b>%Cinzas</b>
<b>Virgem</b>	5,7	1,6	28,07
<b>TiO<sub>2</sub></b>	5,7	1,6	28,07
<b>ZnS</b>	5,9	1,8	30,51

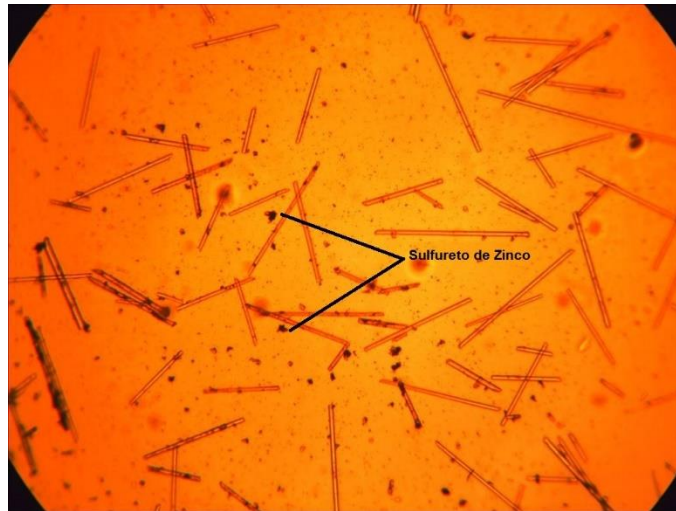
Nas figuras 4.29 a 4.31 apresentam-se imagens captadas pelo microscópio ótico das fibras retiradas do resíduo da calcinação das amostras. Na figura 4.30 pode identificar-se a presença do dióxido de titânio como pontos pretos. Sendo difusor da luz, este aditivo desvia a luz incidente na amostra, e assim a luz transmitida não entra na objetiva.



**Figura 4.29:** Imagem de microscopia ótica da amostra da poliamida 6 com fibras de vidro.



**Figura 4.30:** Imagem de microscopia ótica da amostra com o pigmento TiO<sub>2</sub>.

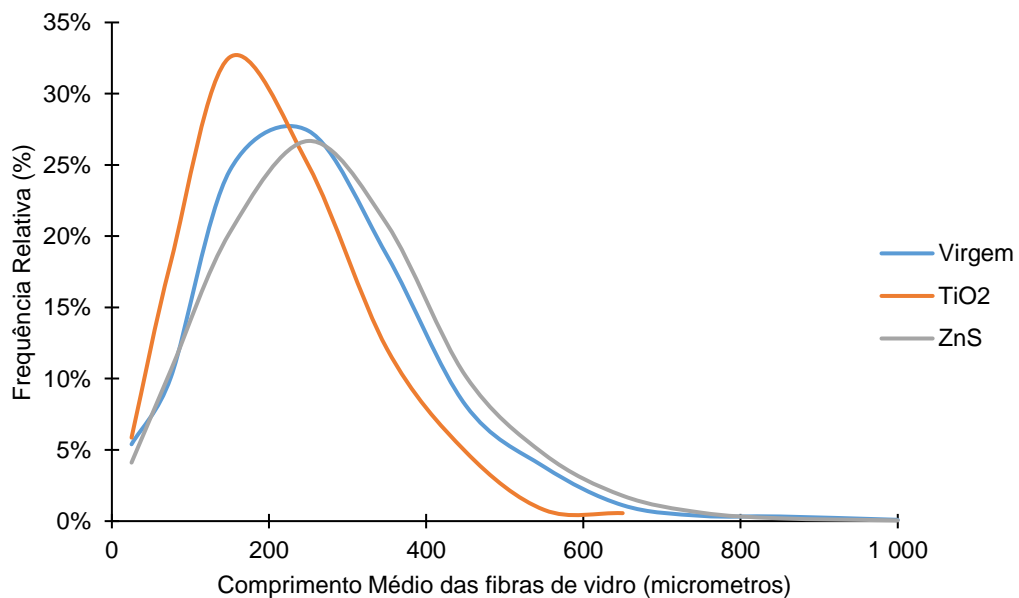


**Figura 4.31:** Imagem de microscopia ótica da amostra com o pigmento ZnS.

O efeito abrasivo do dióxido de titânio sobre a poliamida reforçada com fibra de vidro foi determinado medindo o comprimento das fibras de vidro de cada uma das amostras, considerando a medição de um número de fibras.

Os resultados da distribuição dos tamanhos das fibras de vidro encontram-se representados na figura 4.32 e os valores no anexo VII. Verifica-se que o comprimento médio das fibras de vidro é menor para a amostra com 1,5% de dióxido de titânio, uma vez que a frequência relativa é maior em fibras de menor comprimento.

No caso, da amostra 3, o pigmento de sulfureto de zinco não tem uma forte influência sobre o comprimento médio das fibras, este mantém-se semelhante ao da amostra sem pigmento.



**Figura 4.32:** Distribuição do comprimento das fibras de vidro das diferentes amostras.

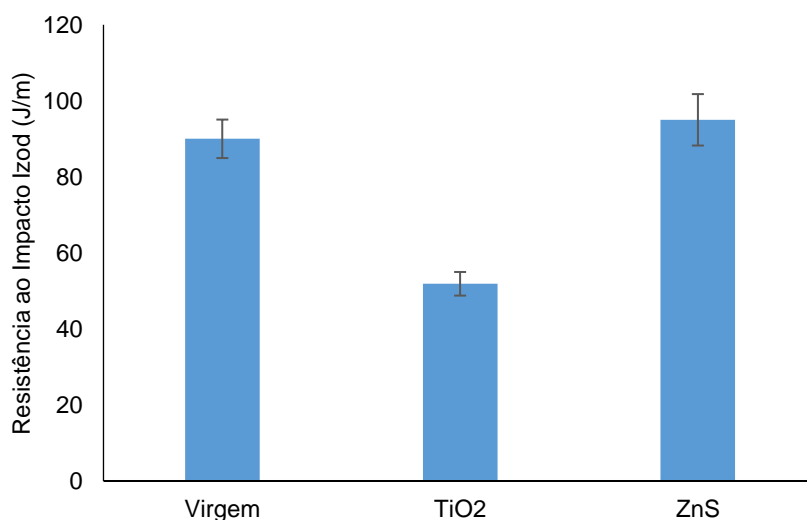
Motta et al. [26] estudaram a influência do  $\text{TiO}_2$  nas propriedades mecânicas da poliamida reforçada com fibra de vidro e concluíram que amostras sem este pigmento apresentam comprimentos de fibras superiores aos observados nas amostras com  $\text{TiO}_2$ , sendo a diferença de aproximadamente 32% segundo os autores.

#### 4.4.2. Efeito dos Pigmentos nas Propriedades Mecânicas da PA FV

Em relação as propriedades mecânicas da poliamida reforçada com fibra de vidro, foram realizados ensaios de resistência ao impacto Izod e de tração (Anexo VIII). Os resultados são apresentados nas figuras 4.33 a 4.35.

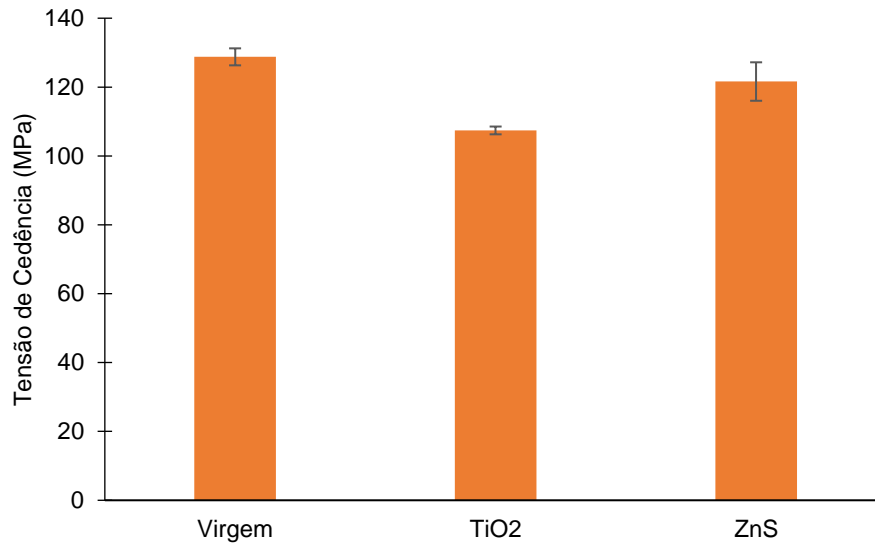
A diminuição observada na resistência ao impacto Izod na amostra com dióxido de titânio sustentam o estudo do efeito abrasivo do pigmento com as fibras de vidro. Este efeito traduz-se na diminuição do comprimento das fibras de vidro como foi fundamentado estatisticamente e, conseqüentemente, na perda de propriedades mecânicas.

Devido à baixa dureza de Mohs, o sulfureto de zinco ( $\text{ZnS}$ ) não comprometem a resistência mecânica dos plásticos reforçados com fibras, em contraste com pigmentos abrasivos como  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 4.33:** Valores da resistência ao impacto Izod das amostras de PA com fibras de vidro com os diferentes pigmentos.

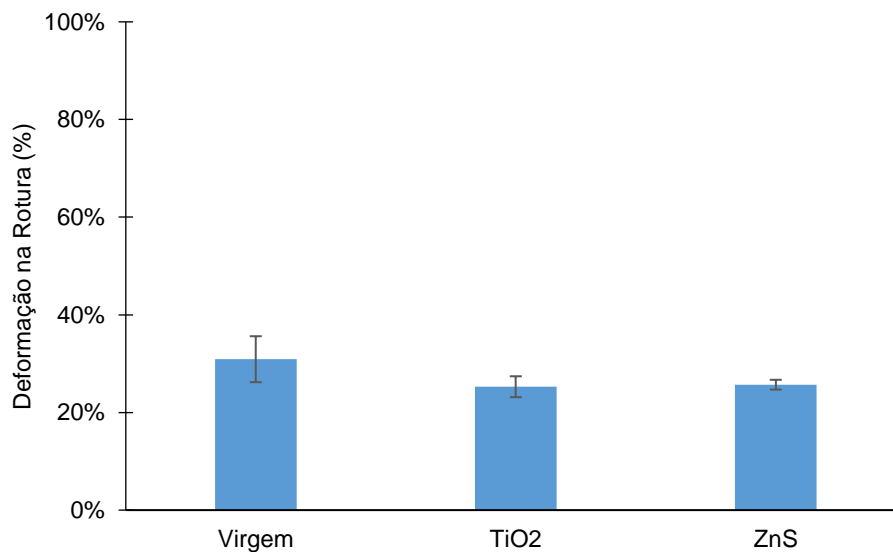
A tensão de cedência das amostras está representada na figura 4.34, neste caso não se observa uma variação tão acentuada com na resistência ao impacto Izod uma vez que este ensaio promove uma deformação uniforme em todo o corpo de prova. Apesar disto, este ensaio também indica uma diminuição na presença de  $\text{TiO}_2$  e não apresenta uma variação tão acentuada com o pigmento  $\text{ZnS}$ , entrando em concordância com o observado anteriormente e com a pesquisa realizada previamente.



**Figura 4.34:** Valores da tensão de cedência exercida no ensaio de tração das amostras de PA com fibras de vidro com os diferentes pigmentos.

Pela literatura sabe-se que a adição de fibras de vidro aos polímeros serve para melhorar as propriedades mecânicas dos mesmos, tornando-os mais rígidos [2]. No entanto, diminui a ductilidade do material e conseqüentemente a deformação na rotura como se observa na figura 4.35.

É de salientar a variação da deformação na presença de pigmento em relação ao polímero virgem. No entanto, não se considera esta variação significativa devido ao desvio padrão elevado da amostra virgem este valor pode ser influenciado por fatores externos com a injeção dos provetes de impacto ou pelo escorregamento do provete durante o ensaio.



**Figura 4.35:** Valores de deformação na rotura das amostras de PA com fibra de vidro.

Observa-se uma diminuição tanto da resistência ao Impacto Izod e da tensão de cedência no ensaio de tração na amostra com dióxido de titânio comparativamente com a amostra virgem. Em relação ao sulfureto de zinco, a diminuição nas propriedades mecânica não é acentuada relativamente ao polímero virgem quando comparado a diminuição observada na amostra com  $TiO_2$ .

Segundo Motta et al.[26] distingue-se claramente a menor resistência à tração para as amostras com  $TiO_2$ , visto que o menor comprimento de fibras de vidro resulta numa menor transferência de tensão da matriz das fibras, à semelhança do que foi observado no presente estudo. Mesmo com a diminuição do teor de  $TiO_2$  nas amostras e aumentando o grau de poliamida utilizado não apresentou um aumento significativo na resistência à tração, uma vez que o parâmetro mais importante é o comprimento das fibras de vidro.

No seguimento deste estudo, importa referir que apesar da diminuição das propriedades mecânicas como consequência da diminuição do comprimento das fibras de vidro na presença de dióxido de titânio, este como pigmento branco é inigualável em termos de brilho e brancura comparativamente com o sulfureto de zinco. Assim, o dióxido de titânio pode ser utilizado quando a cor é o aspeto mais importante para o cliente, não necessitando de elevada resistência mecânica para a aplicação final.

Segundo Charvat [21], a substituição parcial do  $TiO_2$  com o dobro da quantidade do sulfureto de zinco não prejudica o brilho, a dispersão, ou índice de fluidez de um *masterbatch*, mas reduz o atrito e a abrasão e aumenta a estabilidade a temperaturas elevadas.

# 5.

## Conclusões

Com o presente trabalho, estudou-se a influência de diferentes condições de processamento nas propriedades da poliamida através de diversos métodos de caracterização. O estudo centrou-se em dois graus de poliamida, sendo uma apta para contacto alimentar com o objetivo final de se produzir concentrados de cor.

Quanto à absorção de humidade pela poliamida conclui-se que o polímero tem elevada afinidade com a molécula de água e o tempo de exposição máxima aconselhado tendo em conta a percentagem de humidade aconselhada para o processamento (0,1%) é de 25 minutos para os dois tipos de poliamida.

No que diz respeito à caracterização do polímero no plastómetro, confirmou-se a necessidade de secagem prévia, uma vez que ocorre um aumento do índice de fluidez devido a presença de humidade no material a caracterizar.

Nos ensaios de extrusão com humidade na matéria-prima conclui-se que o tipo de aditivação usada no grau PA de algum modo protege o polímero contra a degradação hidrolítica. O grau PA FDA não tem o mesmo tipo de aditivos, porque não são aprovados para contacto com alimentos, o que aparentemente torna este grau mais suscetível à degradação hidrolítica durante o processamento.

Em relação aos parâmetros variados nas diferentes formulações, foram caracterizados através do índice de fluidez e de ensaios preliminares de viscosimetria capilar. Através do índice de fluidez, conclui-se que a presença de humidade provoca um aumento do IF devido à degradação hidrolítica do polímero. No entanto, na presença de antioxidante o aumento é menor em relação ao polímero virgem, protegendo a macromolécula devido à fácil hidrólise do antioxidante.

Outra variável estudada foi o número de extrusões, concluindo-se um aumento do índice de fluidez com o número de extrusões para os dois tipos de poliamida. Este aumento, pode ser justificado pela degradação mecânica devido às forças de corte durante o processamento.

Em termos gerais, pode-se concluir que ocorre uma menor degradação e conseqüentemente menor perda de peso molecular na presença de antioxidante e quando o material é processado seco.

De forma, a comprovar a alteração do peso molecular indicado através do índice de fluidez estudou-se as propriedades térmicas através da temperatura de deflexão ao calor e Vicat e as propriedades mecânicas através de ensaios de resistência ao impacto Izod e de tração.

Estudando as propriedades mecânicas e térmicas conclui-se que ocorre uma maior variação nas amostras processadas com humidade e sem antioxidante demonstrando o efeito da degradação hidrolítica e mecânica e consequentemente a diminuição do peso molecular, à semelhança do observado através do IF. No entanto, em termos industriais a diminuição do peso molecular mesmo no pior dos cenários não é relevante uma vez que o *masterbatch* será aplicado a 3% nos produtos finais, não influenciando as propriedades destes.

Neste trabalho, estudou-se ainda o efeito de dois tipos de pigmentos, dióxido de titânio e sulfureto de zinco nas propriedades mecânicas da poliamida reforçada com fibras de vidro. Tendo-se observado uma diminuição do comprimento das fibras de vidro na amostra com  $TiO_2$  quando comparada com o polímero virgem e com a amostra que contém ZnS, comprovando o efeito abrasivo do pigmento. Esta diminuição influenciou as propriedades mecânicas da poliamida colorida com  $TiO_2$ , resultando numa diminuição significativa da resistência ao impacto, tensão de cedência e da deformação na rotura.

Relativamente à amostra com sulfureto de zinco, esta não apresenta uma diminuição tão acentuada das propriedades mecânicas devido à sua baixa dureza de Mohs, não comprometem a resistência mecânica dos plásticos reforçados com fibras, em contraste com pigmentos abrasivos como  $TiO_2$ .

No entanto, a substituição total do dióxido de titânio por sulfureto de zinco como pigmento branco não garante o mesmo desempenho em termos de coloração, nomeadamente no que diz respeito à opacidade e brancura. Assim, o dióxido de titânio pode ser utilizado quando a cor é o aspeto mais importante para o cliente, não necessitando de elevada resistência mecânica para a aplicação final.

# 6.

## Sugestões de Trabalho Futuro

Como possíveis trabalhos, com base na presente dissertação, enunciam-se alguns estudos. Nomeadamente, a elaboração de ensaios de viscosimetria capilar nas condições aconselhadas em termos de segurança, de forma a avaliar a variação do peso molecular das amostras e proceder-se ao desenvolvimento de MB e através deste ensaio analisar a possível influência nas propriedades da aplicação final.

De forma a aumentar a qualidade dos produtos finais da empresa, diminuir as reclamações por parte dos clientes e potenciar o desenvolvimento e investigação de novos MB aconselha-se a empresa a adquirir material e criar condições de segurança nas instalações para realizar ensaios de viscosimetria capilar.

Sugere-se a compra de dois viscosímetros, número 1 e 2, uma vez que a Poliversal opera com diferentes tipos de polímeros e por isso difere o tipo de capilar, como se observa na tabela 6.1. Importa garantir que o tempo de escoamento do solvente puro seja superior a 60 segundos para diminuir o erro associado às medições.

**Tabela 6.1:** Condições do ensaio de viscosimetria capilar consoante o tipo de polímero.

Polímero	Solvente	Temperatura de Ensaio	Capilar	$\varphi$ (mm)
Poliamida	m-cresol	25°C	2	1,13
Policarbonato	Diclorometano	25°C	1	0,63
Polietileno	Deca- naftaleno	135°C	1	0,63
PET	m-cresol	25°C	2	1,13
Polipropileno	Deca- naftaleno	135°C	1	0,63
Poliestireno	Tolueno	25°C	1	0,63

O investimento necessário para a realização de ensaios de viscosimetria capilar seria de cerca de 3000€, sendo que cada viscosímetro tem um custo de cerca de 440€ e o banho de viscosimetria capilar com 3 orifícios e com controlo de temperatura tem um custo de 2 160€, tendo sido orçamentado pela empresa WWR.

Além do investimento em termos de material específico, eram necessárias algumas alterações em termos de laboratório, nomeadamente a aquisição de uma segunda *hotte* para se realizar

ensaio, a adoção de medidas de segurança adequadas, a formação dos trabalhadores do laboratório e ainda, a aquisição dos solventes necessários.

Neste momento, a maioria dos *masterbatches* produzidos pela empresa são MB de poliolefinas que não apresentam problemas de degradação logo, a curto prazo, tendo em conta uma análise preliminar usando os valores anteriormente listados, e tendo em conta que por enquanto estes ensaios só se realizem esporadicamente, fica mais barato à empresa a contratação deste tipo de serviços a empresas externas.

No entanto, recomenda-se que a médio prazo este tipo de ensaios passem a fazer parte do desenvolvimento de novos *masterbatches* e do controlo de qualidade da Poliversal para os MB em que a degradação é mais crítica, nomeadamente no caso da poliamida.

# Referências Bibliográficas

- [1] Poliversal: The Chemistry of Success, [Online]. Acedido a 14 de julho, em: <http://www.poliversal.pt/pt>.
- [2] Smith, William, *Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais*, Mc Graw-Hill Inc., Nova Iorque, 3ª Ed., 1998.
- [3] Long, T. e Scheirs, J., *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*, John Wiley & Sons, 1ª Ed., Inglaterra, 2003.
- [4] Odian, George, *Principles of Polymerization*, Wiley-Interscience, Nova Iorque, 4ª Ed., 2004.
- [5] Caserio, M. e Roberts, J., *Capítulo 29: Polymers in Basic Principles of Organic Chemistry*, W.A. Benjamin, Califórnia, 2ª Ed., 1977.
- [6] Pais, Mercedes, *Caracterização de Polímeros: Aspectos gerais*, Sociedade Portuguesa de Química, Vol. 24, pp. 19-22, 1986.
- [7] Cunha, António, *Manual do Projectista, Para Moldes de Injecção de Plástico*, Centimfe, 1ª Ed., 2003.
- [8] Strong, A. Brent, *Plastics: Materials and Processing*, Pearson – Prentice Hall, 3ª Ed, 2006.
- [9] Plastics Europe, *Use of Plastics*, [Online]. Acedido a 16 de fevereiro de 2016, em: <http://www.plasticseurope.org/use-of-plastics.aspx>.
- [10] Carraher, Charles, *Seymour/ Charraher's Polymer Chemistry*, Marcel Dekker, Nova Iorque, 6ª Ed., 2005.
- [11] White, J. e Turnbull, A., *Review: Weathering of polymers: mechanisms of degradation and stabilization, testing strategies and modelling*, Journal of Materials Science, Vol.29, pp. 584-613, 1994.
- [12] Levchik, S. et al., *Review: Thermal decomposition of aliphatics nylons*, Polymer International, Vol. 48, pp. 532-557, 1999.
- [13] Hawkins, W., *Polymer Degradation and Stabilization*, Springer Verlag, Berlim, 1ª Ed., 1984.
- [14] Nielsen, L ; Landel, R., *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Marcel Dekker, Inc., Nova Iorque, 2ª Ed., 1994.
- [15] Weber, Joseph, *Polyamides: General in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Vol. 19, pp. 1-54, 5ª Ed., 2004.
- [16] RESINEX: Distribution of Plastics & Elastomers, *PA 11 Rilsan*, [Online]. Acedido a 23 de Fevereiro, em: <http://www.resinex.pt/produtos/rilsan.html> .
- [17] Palmer, Robert, *Polyamides: Plastics in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Vol. 19, pp.773-797, 5ª Ed., 2004.
- [18] Kohan, Melvin, et al., *Polyamides in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-Interscience, Nova Iorque, 2003.
- [19] Jacques, B., et al., *Hydrolytic ageing of polyamide 11 and Hydrolysis kinetics in water*, Polymer: Elsevier, Vol. 43, pp. 6439- 6447, 2002.

- [20] Inform Plastics, *Colour Masterbatch Process*, [Online]. Acedido a 15 de Abril em <http://www.informplastics.com.au/>.
- [21] Charvat, Robert, *Coloring of Plastics: Fundamentals*, Wiley-Interscience. Cleveland, 2ªEd., 2004.
- [22] Motan Colorotronic, *Monopigmentos e Aditivos Masterbatch*, [Online]. Acedido a 18 de abril em <http://www.motan-colorotronic.com/pt/solucoes/composicao/monopigmentos-e-aditivos-masterbatch.html>.
- [23] Fried, Joel, *Polymer Science and Technology*, Prentice Hall PTR, Nova Jersey, 1ªEd., 1995.
- [24] Acierno, S. e Puyvelde, P., *Rheological Behavior of Polyamide 11 with Varying Initial Moisture Content*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 97 pp. 666-670, 2005.
- [25] Oliveira, M., Botelho, G., *Degradation of polyamide 11 in rotational moulding*, Elsevier: Science Direct, Vol. 93, pp.139-146, 2008.
- [26] Motta, I. et al., *Influence of Titanium Dioxide on the Mechanical Properties of Short Glass Fiber Reinforced Polyamide*, 7º Congresso Anual Brasileiro de Polímeros, pp. 51-52, 2004.
- [27] Sepe, Michael, *Plastics Technology, Melt Flow Rate Testing- Part 8*, 2014, [Online]. Acedido a 15 de março em <http://www.ptonline.com/columns/melt-flow-rate-testingpart-8>.
- [28] 'Toray' Plastics, *Properties: Melt Mass-Flow Rate (MFR)*, [Online]. Acedido a 9 de maio em: [http://www.toray.jp/plastics/en/torelina/technical/tec\\_017.html](http://www.toray.jp/plastics/en/torelina/technical/tec_017.html).
- [29] Velazquez, M., et al., *Polymer Molecular Weight Measurement in Handbook of Polymer Synthesis, Characterization and Processing*, John Wiley & Sons, Inc, pp. 355-366, Nova Jersey, 2013.
- [30] Sadao, M., Barth, H., *Appendix I: Mark-Houwink Parameters for Homopolymers, in Size Exclusion Chromatography*, Springer, pp. 200-234, Nova Iorque, 1999.
- [31] Weld Guru, *Guide to the Mechanical Properties of Metals*, [Online]. Acedido a 9 de maio em: <http://www.weldguru.com/mechanical-properties-of-metals.html>.
- [32] Impact Test, *Izod Impact Test*, [Online]. Acedido a 9 de maio em: <http://me.aut.ac.ir/staff/solidmechanics/alizadeh/Impact%20Test.htm>.
- [33] UL Thermoplastics Testing Center, *Vicat Softening Temperature*, [Online]. Acedido a 9 de maio em: <http://www.ultrc.com/en/solutions/test-methods/heat-resistance/vicat.html>.
- [34] 'Toray' Plastics, *Temperature (Deflection Temperature under Load, HDT)*, [Online]. Acedido a 9 de maio em: [http://www.toray.jp/plastics/en/torelina/technical/tec\\_014.html](http://www.toray.jp/plastics/en/torelina/technical/tec_014.html).
- [35] Mantia, F. e Scaffaro, R., *Melt stabilization of wet polyamide 6*, Elsevier: Polymer Degradation and Stability, Vol. 75, pp. 473 – 477, 2002.
- [36] Su, K., et al., *Influence of reprocessing on the mechanical properties and structure of polyamide 6*, Elsevier: Journal of Materials Processing Technology, Vol. 192-193, pp. 532-538, 2007.

# Anexos

## Anexo I – Procedimento Experimental de Viscosimetria capilar

No presente anexo, apresenta-se o procedimento experimental de viscosimetria capilar elaborado para o ensaio de forma a comprovar-se a variação de peso molecular evidenciada pela variação no índice de fluidez.

### 1. Objetivo

Medição da viscosidade da poliamida virgem e processada com um viscosímetro Ubbelohde para avaliar o efeito da extrusão e da presença de humidade na estrutura molecular.

### 2. Fundamentos teóricos

A viscosidade de um líquido mede a resistência interna oferecida ao movimento relativo de diferentes partes desse líquido. Num viscosímetro capilar, o líquido em contacto com a parede capilar tem velocidade igual a zero, atingindo uma velocidade máxima no centro do capilar.

A viscosidade mede a resistência de um líquido em fluir (escoar) e não está diretamente relacionada com a densidade do líquido que é a relação massa/volume.

Matematicamente, a viscosidade dinâmica ou absoluta (constante de proporcionalidade da Lei de Newton) é derivada do gráfico da força de corte por unidade de área entre dois planos paralelos de um líquido em movimento relativo (tensão de corte) versus o gradiente de velocidades  $dv/dx$  entre os planos isto é,

$$\sigma = \eta \gamma \quad (1)$$

Onde,

$\sigma = \frac{F}{A}$  : Tensão aplicada (Força/ área);

$\eta$  : Viscosidade;

$\gamma$  : velocidade de Deformação.

A viscosidade específica é dada pela seguinte expressão:

$$\eta_{específica} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (2)$$

Onde,

$\eta_0$  : Viscosidade do Solvente puro

$\eta$  : Viscosidade da solução com o polímero

$t_0$  : Tempo de escoamento do solvente puro

t: Tempo de escoamento da solução com polímero

$$\text{Viscosidade reduzida: } \eta_{red} = \eta_{específica} \times \frac{1}{c} \quad (3)$$

Viscosidade intrínseca ou limite da viscosidade:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{t-t_0}{t_0} \times \frac{1}{c} \quad (4)$$

Determinação de  $[\eta]$ , após a medição do tempo de escoamento de uma solução através de um viscosímetro capilar:

Existe dois métodos possíveis, através da equação de Huggins e da equação de Kraemer,

$$\text{Equação de Huggins : } \eta_{específica} = [\eta] + k'[\eta]^2 c \quad (5)$$

$$\text{Equação de Kraemer : } \ln \frac{\eta_{red}}{c} = [\eta] + k''[\eta]^2 c \quad (6)$$

$k'$  e  $k''$  são constantes que traduzem a afinidade do solvente ao polímero.

Aplicando a equação de Huggins, e após a medição dos tempos de escoamento do solvente e da solução com polímero, desenha-se o seguinte gráfico com o intuito de descobrir o valor da viscosidade que é dado como a ordenada na origem.

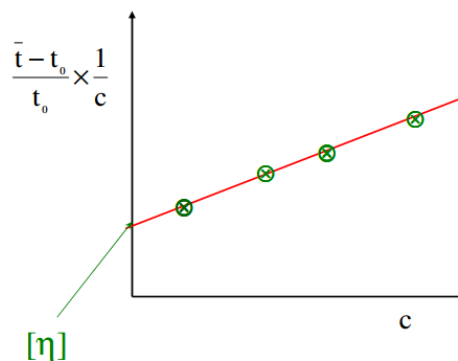


Figura 0.1: Representação gráfica da Equação de Huggins [1].

Por fim, para se determinar a massa molecular a partir de viscometria capilar usa-se a equação de Mark-Houwink-Sakurada dada pela seguinte expressão:

$$[\eta] = K M_n^a \quad (7)$$

Linearizando,

$$\ln[\eta] = \ln K + a \ln M_n \quad (8)$$

(K,a): Constantes de Mark-Houwink, válidas para pares polímero/solvente a uma dada temperatura;

$0 \leq a \leq 1$ : Relacionado com o tipo conformacional do polímero em solução;

K: Relacionado com a geometria local da cadeia [1].

O viscosímetro de Ubbelohde é utilizado para determinar a viscosidade intrínseca de soluções.

Para a medição da viscosidade da **poliamida 11** no viscosímetro Ubbelohde sabe-se que o solvente ideal para este polímero é o m-cresol com 99% de pureza. O viscosímetro Ubbelohde mais indicado tem o número de capilar II (1,13mm de diâmetro).

As constantes de Mark- Houwink para a poliamida /m-cresol a 30°C são [3]:

$$a = 0,69$$

$$K = 9,1 \times 10^2 \text{ ml/g}$$

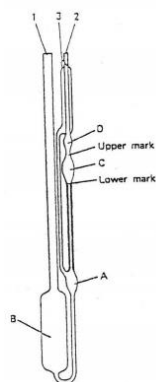


Figura 0.2: Viscosímetro Ubbelohde

### 3. Metodologia

#### 3.1. Materiais Utilizados

- Viscosímetro Ubbelohde com diâmetro de 1,13 mm.
- Banho Termostatizado, de forma a garantir  $30 \pm 1^\circ\text{C}$ .
- Cronómetro.
- Balões volumétricos de 25 ml.
- Pipetas.

#### 3.2. Reagentes utilizados

- Poliamida
- m-cresol com 99% de pureza

### 3.3. Procedimento Experimental

Seguiu-se o procedimento experimental cedido pela Professora Ana Ramos [2].

- a) Preparar 25 ml de solução de poliamida em m-cresol, com a concentração de 0,001 g/ml.
- b) Lavar o viscosímetro com o solvente a utilizar. Colocar o viscosímetro verticalmente no banho termostatzado.
- c) Com uma pipeta transferir 13 ml de solvente para o viscosímetro.
- d) Esperar que a temperatura estabilize, no mínimo 10 minutos.
- e) Colocar o nível de líquido no viscosímetro acima da marca superior do bolbo C, da seguinte forma:

- Fechar o tubo 3 com um dedo, e aplicar uma pressão no tubo 1 ou aspirar o líquido com uma pumpette no tubo 2.

- Quando for atingido o nível de líquido desejado (no bolbo D), abrir simultaneamente os tubos 1 ou 2 e 3. O bolbo A irá escoar estabelecendo um “nível suspenso” no fundo do capilar. O líquido começará a descer o capilar; acionar o cronómetro exactamente no momento em que o menisco passar o traço superior do bolbo C e pará-lo no momento em que o menisco passar o traço inferior.

- f) Determinar o tempo de escoamento pelo menos três vezes. As leituras devem acordar num intervalo de 0,1 segundos ou 0,1% do valor médio. Sempre que a diferença das leituras seja superior repeti-las até um total de seis ou até obter três concordantes. Considere o valor médio das leituras. Se não forem obtidas leituras concordantes, o facto poderá dever-se a má estabilização do banho ou à existência de impurezas sólidas no capilar. Identificar a razão e eliminá-la antes de continuar.
- g) Adicionar 1 ml de solvente ao bolbo B através do tubo 1. Homogeneizar a solução agitando-a com um fluxo de ar o, alternadamente através dos tubos 1 e 3.
- h) Realizar a medição do tempo de escoamento da solução mãe e em seguida das sucessivas diluições, repetindo a alínea g), até se obter valores de pelo menos quatro concentrações diferentes.
- i) Remover o viscosímetro do banho, esvaziá-lo e lavá-lo (incluindo o capilar e os bolbos C e D) com solvente. [2]
- j) A viscosidade inerente ou reduzida é representada em função da concentração e a partir da linha obtida, a viscosidade intrínseca é obtida utilizando os Huggings ou equação de Kraemer. A viscosidade intrínseca é obtida pela extrapolação da curva obtida quando a concentração é zero [4]. Em seguida, obtém-se o valor de massa molecular pela equação de Mark-Houwink.

#### 4. Bibliografia

- [1] Ramos, Ana, Apresentação das Aulas de Ciência dos Polímeros. Ceadas pela docente.
- [2] Ramos, Ana, Procedimento Experimental: Determinação de características de polímero em solução diluída, através de medidas de viscosimetria capilar. Cedido pela docente.
- [3] Sadao, M., Barth, H. (1999) "Appendix I: Mark-Houwink Parameters for Homopolymers" in Size Exclusion Chromatography, Nova Iorque: Springer, 200-234.
- [4] Velazquez, M. et al. (2013) "Polymer Molecular Weight Measurement" in Guerra, E.; Lima, E., Handbook of Polymer Synthesis, Characterization and Processing, Nova Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 355-366.

## Anexo II – Resultados de Absorção de Humidade da Poliamida

Na tabela 1 são apresentados os resultados experimentais da absorção de humidade da poliamida exposta à atmosfera do laboratório após a secagem do material durante quatro horas.

Tabela 2: Resultados Experimentais da Absorção de Humidade da PA e PA FDA.

PA		PA FDA	
Tempo (min)	%Humidade	Tempo (min)	%Humidade
0	0	0	0
5	0,066	5	0,03
10	0,077	10	0,071
15	0,075	15	0,089
20	0,101	20	0,116
25	0,095	25	0,091
30	0,126	30	0,109
35	0,132	35	0,11
40	0,152	40	0,115
45	0,132	45	0,116
50	0,106	50	0,118
60	0,105	55	0,12
70	0,139	60	0,124
80	0,136	65	0,139

### Anexo III – Resultados Experimentais do Índice de Fluidez da Poliamida

Na tabela 2 são apresentados os resultados do índice de fluidez das diferentes formulações realizadas para avaliar a influencia da humidade, presença de AO e número de extrusões nas propriedades reológicas da poliamida. Os ensaios foram realizados após a secagem das amostras durante 4-6 horas, no entanto após a secagem permanece humidade e esta influência o fluxo do polímero, justificando o elevado desvio padrão em algumas amostras.

Tabela 3: Resultados Experimentais do Índice de Fluidez da PA e PA FDA e respetivos desvios padrão.

Amostra/Ensaio	PA				PA FDA			
	Ensaio 1	Ensaio 2	Média	Desvio Padrão	Ensaio 1	Ensaio 2	Média	Desvio Padrão
<b>Virgem</b>	2,8	4,4	3,6	1,2	5,8	4,9	5,3	0,6
<b>s/ AO, Hum., 1ºExt</b>	9,6	6,2	7,9	2,5	12,5	13,4	13,0	0,6
<b>c/AO, Hum., 1ºExt</b>	6,0	5,4	5,7	0,4	9,8	11,8	10,8	1,4
<b>s/AO, seco, 1ºExt</b>	6,5	9,1	7,8	1,8	8,2	10,6	9,4	1,7
<b>c/AO, seco, 1ºExt</b>	5,5	6,0	5,7	0,3	6,1	5,3	5,7	0,5
<b>s/ AO, Hum., 2ºExt</b>	9,6	10,2	9,9	0,5	11,5	19,3	15,4	5,5
<b>c/AO, Hum., 2ºExt</b>	10,3	7,0	8,7	2,3	11,7	11,2	11,5	0,4
<b>s/AO, seco, 2ºExt</b>	8,1	9,7	8,9	1,1	10,0	14,6	12,3	3,3
<b>c/AO, seco, 2ºExt</b>	7,9	7,2	7,5	0,5	9,3	9,6	9,4	0,2

## Anexo IV – Resultados Experimentais de Viscosimetria capilar

Realizaram-se ensaios de viscosimetria capilar de forma, a comprovar a variação do índice de fluidez, uma vez que é um método direto de medição da massa molecular, enquanto que o IF é um método indireto.

Na tabela 3 são apresentados os resultados obtidos através tempo de escoamento do ensaio de viscosimetria capilar. No entanto, estes resultados são inconclusivos, uma vez que não se reuniram as condições necessárias para a viabilidade do ensaio, nomeadamente a temperatura constante.

Tabela 4: Resultados Experimentais de Viscosimetria capilar, nomeadamente viscosidade intrínseca e massa molecular.

	<b>[<math>\eta</math>]</b>		<b>M<sub>w</sub> (g/mol)</b>	
	PA	PA FDA	PA	PA FDA
<b>Virgem</b>	499,21	369,95	262537	170052
<b>s/ AO, Húmido, 1ºExt.</b>	478,5	308,85	246901	130908
<b>c/AO, Húmido, 1ºExt.</b>	410,38	1047,4	197634	7942
<b>s/AO, seco, 2ºExt.</b>	343,03	192,98	152416	66217
<b>c/AO, seco, 2ºExt.</b>	287,48	121,01	117987	33668

## Anexo V – Resultados Experimentais das Propriedades Mecânicas da Poliamida.

Nas tabelas 4-6 são apresentados os resultados experimentais, a média e o desvio padrão da resistência ao impacto Izod, deformação na rotura e tensão de cedência, respetivamente. Estes resultados são referentes ao pior cenário de número extrusões, 2º extrusão.

Tabela 5: Resultados Experimentais da Resistência ao Impacto Izod.

	<b>Amostras/ Ensaio</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>Média (J/m)</b>	<b>Desvio Padrão (J/m)</b>
<b>PA</b>	Virgem	68	66	64	63	74	63	63	66	4
	S/AO, seco	56	73	66	61	69	53		63	8
	c/AO, seco	61	58	73	58	59	49		59	8
	S/AO, húmido	99	126	143	204				143	44
	c/AO, húmido	76	86	86	76	78			81	5
<b>PA FDA</b>	Virgem	89	96	93	86	89	88	93	90	4
	S/AO, seco	78	75	81	76	81	84		79	3
	c/AO, seco	88	80	74	83	83			81	5
	S/AO, húmido	66	58	84	85	68	59		70	12
	c/AO, húmido	109	73	84	80	78	80		84	13

Tabela 6: Resultados Experimentais da Deformação na Rotura.

<b>Deformação na Rotura (%)</b>	<b>Amostras/ Ensaio</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>
<b>PA</b>	Virgem	578%	523%	584%	567%	482%	547%	43%
	S/AO, seco	348%	345%	321%	374%	467%	371%	57%
	c/AO, seco	352%	312%	459%	454%	511%	418%	83%
	S/AO, húmido	435%	402%	394%	435%	336%	400%	40%
	c/AO, húmido	402%	452%	408%	437%	447%	429%	23%
<b>PA FDA</b>	Virgem	613%	524%	489%	536%	321%	496%	108%
	S/AO, seco	505%	504%	355%	515%	330%	442%	91%
	c/AO, seco	490%	393%	477%	401%	533%	459%	60%
	S/AO, húmido	571%	617%	563%	440%	553%	549%	66%
	c/AO, húmido	487%	567%	580%	615%	551%	560%	47%

Tabela 7: Resultados Experimentais da Tensão de Cedência.

Tensão de Cedência (MPa)	Amostras/ Ensaios	1	2	3	4	5	Média	Desvio Padrão
<b>PA</b>	Virgem	32,3	33,8	34,3	32,3	33,3	33,2	0,89
	S/AO, seco	33,3	33,8	33,5	33,8	33,8	33,6	0,22
	c/AO, seco	34,3	34,3	33,3	33,3	34,0	33,8	0,51
	S/AO, húmido	31,8	31,8	31,8	30,3	31,3	31,4	0,65
	c/AO, húmido	32,3	33,3	31,3	33,8	32,8	32,7	0,96
<b>PA FDA</b>	Virgem	31,0	31,3	31,8	31,8	32,3	31,6	0,48
	S/AO, seco	32,8	31,8	32,3	31,8	32,8	32,3	0,50
	c/AO, seco	32,8	32,3	32,8	32,8	32,3	32,6	0,27
	S/AO, húmido	34,8	32,3	33,3	31,8	33,8	33,2	1,19
	c/AO, húmido	34,8	35,0	33,3	33,3	33,8	34,0	0,82

## Anexo VI – Resultados Experimentais das Propriedades Térmicas da Poliamida

Nas tabelas 7 e 8 são apresentados os resultados experimentais referentes à segunda extrusão, nomeadamente a temperatura de deflexão ao calor e temperatura Vicat.

Tabela 8: Resultados Experimentais da Temperatura de Deflexão ao calor.

HDT (°C)	Amostras/ Ensaio	Ensaio 1	Ensaio 2	Média	Desvio Padrão
PA	Virgem	40,6	40,8	40,7	0,14
	S/AO, seco	37,1	37,2	37,15	0,07
	c/AO, seco	43,4	43,4	43,4	0,00
	S/AO, húmido	45,1	45,1	45,1	0,00
	c/AO, húmido	47,9	47,5	47,7	0,28
PA FDA	Virgem	44,9	45,5	45,2	0,42
	S/AO, seco	46,4	48,8	47,6	1,70
	c/AO, seco	38,2	38	38,1	0,14
	S/AO, húmido	45,9	46,6	46,25	0,49
	c/AO, húmido	42	44	43	1,41

Tabela 9: Resultados Experimentais da Temperatura Vicat.

Vicat (°C)	Amostras/ Ensaio	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Média	Desvio Padrão
PA	Virgem	166,8	161,4	164,4	164,2	2,7
	S/AO, seco	164,8	163		163,9	1,3
	c/AO, seco	168,6	165,3		167,0	2,3
	S/AO, húmido	162,1	164,1		163,1	1,4
	c/AO, húmido	168,5	158,4		163,5	7,1
PA FDA	Virgem	173,3	169,5		171,4	2,7
	S/AO, seco	162,8	166,2		164,5	2,4
	c/AO, seco	168,4	170,6		169,5	1,6
	S/AO, húmido	172	170,3		171,2	1,2
	c/AO, húmido	174	166		170,0	5,7

## Anexo VII – Resultados da Distribuição do Comprimento das Fibras de Vidro

Na tabela 9 são apresentados os resultados da distribuição do comprimento das fibras de vidro para o polímero virgem e com dois tipos de pigmentos. O tamanho das fibras foi medido utilizando o programa Otika Vision Lite 2.1.

Tabela 10: Resultados da Distribuição do Comprimento das Fibras de vidro.

Comprimento de Fibras de Vidro (micrómetros)	Número de Ocorrências		
	Virgem	TiO <sub>2</sub>	ZnS
[0,50]	116	126	83
] 50,100]	217	391	214
] 100,200]	529	700	409
] 200,300]	589	537	539
] 300,400]	401	260	421
] 400,500]	175	105	206
] 500,600]	82	17	95
] 600,700]	24	12	36
] 700,800]	8	2	12
] 800,900]	7		4
]900,2000]	2		1

## Anexo VIII – Resultados Experimentais das propriedades mecânicas da Poliamida com fibras de vidro

Na tabela 10 são expostos os resultados experimentais referentes às propriedades mecânicas da PA com Fibras de vidro, coloridas com dois tipos de pigmentos.

Tabela 11: Resultados Experimentais das Propriedades mecânicas da poliamida com fibras de vidro.

Ensaio	Resistência ao Impacto Izod (J/m)			Tensão de Cedência (MPa)			Deformação na Rotura (%)		
	Virgem	TiO <sub>2</sub>	ZnS	Virgem	TiO <sub>2</sub>	ZnS	Virgem	TiO <sub>2</sub>	ZnS
<b>1</b>	88	50	95	126	107,9	116,1	39%	22%	26%
<b>2</b>	86	58	109	126,7	109,4	126,2	30%	25%	25%
<b>3</b>	98	51	93	126,9	107,4	125,3	25%	29%	24%
<b>4</b>	93	53	93	130,7	106,5	113,6	27%	25%	27%
<b>5</b>	93	49	96	130,7	106,7	126,8	33%	26%	25%
<b>6</b>	84	54		131,6	106,5	121,6			
<b>Média</b>	90	52	95	128,8	107,4	121,6	31%	25%	26%
<b>Desvio Padrão</b>	5,1	3,1	6,8	2,3	1	5,1	5%	2%	1%