

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE MISTURA POR
EXTRUSÃO SOBRE O COMPORTAMENTO DE BLENDS POLIMÉRICAS
PBT/ABS

André Cortegoso Prezenszky

São Carlos
2011

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE MISTURA POR
EXTRUSÃO SOBRE O COMPORTAMENTO DE BLENDS POLIMÉRICAS
PBT/ABS**

André Cortegoso Prezenszky

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Elias Hage Jr.

Co-orientador: Dr. José Donato Ambrósio

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos

2011

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

P944ai

Prezenszky, André Cortegoso.

Análise da influência das condições de mistura por extrusão sobre o comportamento de blendas poliméricas PBT/ABS / André Cortegoso Prezenszky. -- São Carlos : UFSCar, 2012.
157 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Blendas poliméricas. 2. Tenacificação. 3. Processos de extrusão. 4. PBT/ABS. I. Título.

CDD: 620.192 (20ª)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todas as pessoas que de alguma maneira contribuíram para minha formação acadêmica e pessoal e que sempre estiveram ao meu lado possibilitando meu crescimento.

Ao meu Orientador, Professor Dr. Elias Hage Jr. que me acompanha desde a iniciação científica e que me possibilitou desenvolver este trabalho. Ao meu co-orientador e grande amigo Dr. José Donato Ambrósio que despertou em mim o interesse pela pesquisa nos tempos em que eu o acompanhava em seu doutorado e que abriu várias portas para que este trabalho fosse viabilizado. À Viviane Raniro que me acompanhou e esteve ao meu lado durante toda a graduação e mestrado e que nos momentos difíceis sempre me apoiou e me ajudou.

Aos meus avós, Maria, Orides, Elisabeth e Carlos que sempre foram mais do que pais e que estiveram ao meu lado em corpo e espírito, sempre servindo como exemplos a serem seguidos.

Ao meu querido pai Gabriel que sempre me apoiou em todas as minhas decisões e que mesmo muitas vezes longe geograficamente sempre esteve presente guiando-me, auxiliando-me e dando todas as condições para que eu pudesse ter todas as oportunidades que tive. E às duas pessoas que sempre foram meus dois pilares e que são responsáveis diretamente por todas as minhas conquistas. Meu irmão Bruno que, além de irmão, foi sempre um amigo e companheiro e minha mãe Ana Lucia, que muito mais que mãe foi e é minha professora, amiga, incentivadora, educadora e modelo humano e profissional.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos

(2009)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
ANDRÉ CORTEGOSO PREZENSZKY
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS,
EM 09 DE JUNHO DE 2011

BANCA EXAMINADORA:



PROF. DR. ELIAS HAGE JUNIOR

ORIENTADOR

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS



PROF. DR. LUIZ ANTONIO PESSAN

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS



PROF. DR. GERSON LUIZ MANTOVANI

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao PPG-CEM pela oportunidade e por todo o apoio dispensado durante o período em que desenvolvi meu trabalho. Agradeço também ao CAPES pelo apoio financeiro que me possibilitou realizar essa pesquisa. Agradeço ao Professor Elias Hage Junior e ao Dr. José Donato Ambrósio por toda a orientação durante o trabalho.

Gostaria também de agradecer algumas pessoas que me auxiliaram muito neste trabalho e sem as quais não teria sido possível sua realização:

- ao pesquisador Eng. Daniel Albuquerque Cardinali pela cooperação e parceria durante todo o trabalho, principalmente no desenvolvimento dos métodos de avaliação da degradação e da análise da morfologia e discussão dos resultados;
- à pesquisadora Msc. Lidiane C. Costa responsável por toda a preparação das amostras para Microscopia Eletrônica de Transmissão e obtenção das micrografias;
- à aluna de iniciação Daniela Benedini que trabalhou arduamente na binarização e análise estatísticas das imagens obtidos por microscopia eletrônica de transmissão além de ter auxiliado na preparação das amostras para os ensaios de degradação;
- aos técnicos do CCDM, Ricardo, Heitor, Juliene e Robson pelo auxílio nos testes mecânicos, de DSC e de degradação;
- ao Dr. Nelson Marcos Larocca pelo auxílio no tingimento das amostras para MET;
- aos supervisores da área técnica de polímeros do CCDM, Dr. Marcelo Aparecido Chinellato e Msc. Rubens Eduardo da Silva por todos os conhecimentos em caracterização de polímeros que pude aprender;
- ao aluno de iniciação Alex F. B. Costa pelo auxílio na preparação das amostras para MET;
- à minha mãe que fez a revisão do texto e deu grandes dicas de como melhorá-lo.

RESUMO

Neste trabalho diversas propriedades de blendas PBT/ABS processadas com diferentes parâmetros de extrusão como taxa de alimentação, velocidade de rotação e perfil de rosca e geometria da matriz foram estudadas para compreender como estes parâmetros afetam suas propriedades. Como não houve injeção de corpos de prova foram mantidas assim as características da extrusão, diferenciando este trabalho de anteriores em que as propriedades também dependiam da injeção. Como o intuito principal desta blenda é a tenacificação do PBT, a principal propriedade estudada foi a resistência ao impacto em diversas temperaturas. Foi verificado que mesmo sem a presença de compatibilizantes a resistência ao impacto a temperatura ambiente apresenta resultados superiores aos dos dois componentes puros e que a temperatura de transição dúctil frágil (TTDF) do PBT é reduzida em quase 60°C. Foi verificado também que as condições de processo afetam principalmente a TTDF das blendas havendo variações entre -5°C e 40°C. Os melhores resultados de impacto foram obtidos utilizando maiores vazões, menores velocidades de rotação de rosca, blocos de malaxagem defasados 90° e menor comprimento de secção paralela da matriz. Além disso foi desenvolvido um método de avaliação da degradação dos componentes da blenda que comprovou que a degradação termomecânica experimentada pelos componentes durante seu processo de mistura pode ser verificada pela quebra das duplas ligações da fase rica em polibutadieno do ABS e pela redução de massa molecular do PBT.

ANALYSIS OF THE INFLUENCE OF EXTRUSION MIXTURE CONDITIONS ON THE BEHAVIOR OF PBT/ABS BLENDS

ABSTRACT

At the present work several properties of PBT/ABS blends processed with different extrusion conditions as feed rate, screw speed and profile and die geometry were studied in order to verify how these parameters affect their properties. The specimens were obtained directly from the extruded blends to keep extrusion characteristics on the results. The main reason to add ABS to the PBT was to have tough PBT/ABS blends. It was verified that even without a compatibilizer, impact strength of the blends was higher than the impact strength of neat components. In addition, the ductile brittle temperature transition (DBTT) has decreased almost 60°C when compared to the neat PBT. It was also verified that differences on processing parameters affect mostly DBTT, exhibiting values in the range of -5°C to 40°C. The best results were obtained using higher feed rates, low screw speed rotation, kneading blocks lagged 90° and shorter dies. It was also developed a degradation evaluation method and showed that the thermal mechanical degradation of the blend components can be verified by analyzing the consumption of the double bonds of the polybutadiene rich phase from ABS and the reduction of molecular weight of PBT. Although adequate results were obtained on preliminary degradation analyses of the components mixed in a torque rheometer, the method was insufficiently sensitive to identify significant differences on the degradation of blend components processed in a twin screw extruder.

PUBLICAÇÕES

CONGRESSOS NACIONAIS

- PREZENSZKY, A.C., CARDINALI, D.A., AMBRÓSIO, J.D. e HAGE Jr., E.,
Correlação entre a resistência ao impacto e as variáveis de processamento de blendas PBT/ABS, **10° Congresso Brasileiro de Polímeros**, Foz do Iguaçu – PR, 13-18/Out (2009).

CONGRESSOS INTERNACIONAIS

- PREZENSZKY, A.C., CARDINALI, D.A., AMBRÓSIO, J.D. e HAGE Jr., E.,
Correlation between the mechanical properties and processing conditions for PBT/ABS blends, **26° Polymer Processing Society**, Banff – Canada, 4-8/July (2010).
- PREZENSZKY, A. C., COSTA, L. C., AMBROSIO, J. D., HAGE Jr., E.,
Study on the degradation behavior of PBT/ABS blends processed by twin screw extruder, **27° Polymer Processing Society**, Marrakech - Marrocos, 12/May (2011).

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pag.
BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xxv
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Conceitos Gerais.....	1
1.2 Objetivos.....	3
2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS E REVISÃO DA LITERATURA REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Conceitos gerais.....	5
2.1.1 Poli(tereftalato de butileno) – PBT.....	5
2.1.2 Terpolímero Acrilonitrila Estireno Butadieno – ABS.....	6
2.1.3 Blendas Poliméricas.....	8
2.1.4 Tenacificação de polímeros.....	10
2.1.5 Morfologia de fases.....	14
2.1.6 Microrreologia na formação de blendas poliméricas	15
2.1.7 Cristalinidade em blendas poliméricas imiscíveis.....	19
2.1.8 Extrusão por meio de dupla rosca.....	21
2.1.9 Degradação de polímeros.....	29
2.1.10 Revisão bibliográfica.....	32
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1 Materiais.....	39
3.1.1 Poli(tereftalato de butileno) – PBT.....	39
3.1.2 Acrilonitrila Estireno Butadieno – ABS.....	39
3.2 Métodos.....	39

3.2.1 - Processamento em extrusora.....	39
3.2.2 Caracterização.....	47
3.2.2.1 Caracterização Reológica da blenda binária PBT/ABS.....	47
3.2.2.2 Caracterização Mecânica da blenda binária PBT/ABS.....	48
3.2.2.2.1 Ensaio de impacto Izod.....	48
3.2.2.2.2 Ensaio de tração.....	48
3.2.2.3 Caracterização Térmica da blenda binária PBT/ABS.....	48
3.2.2.4 - Caracterização Morfológica da blenda binária PBT/ABS.....	49
3.2.2.5 Estudo da degradação das blendas.....	50
3.2.2.5.1 Processamento em Reômetro de Torque – HAAKE.....	50
3.2.2.5.2 Degradação do ABS em misturador interno HAAKE.....	51
3.2.2.5.3 Degradação do PBT em HAAKE.....	54
3.2.2.5.4 Degradação dos Componentes após mistura em HAAKE.....	55
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	57
4.1 Ensaio de resistência ao impacto Izod.....	57
6.2 Ensaio de tração.....	64
4.3 Reometria capilar.....	68
4.4 Calorimetria Exploratória Diferencial.....	74
4.5 Caracterização morfológica.....	81
4.6 Estudos de degradação dos componentes puros e após sua mistura.....	100
4.6.1 Degradação controlada em Reômetro de Torque.....	100
4.6.2 Degradação das blendas processadas em Extrusora de rosca dupla....	111
5 CONCLUSÕES.....	115
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	117
APÊNDICE A.....	123
APÊNDICE B.....	131
APÊNDICE C.....	143
ANEXO I.....	157

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 3.1 - Resumo das variáveis de processo estudadas.....	42
Tabela 3.2 - Formação do código de identificação das blendas processadas em extrusora de rosca dupla.....	47
Tabela 3.3 - Condições utilizadas no processamento dos polímeros e das blendas em reômetro de torque a 275°C.....	51
Tabela 4.1 - Resultados de DSC do PBT.....	78
Tabela 4.2 - Resultados de DSC das amostras processadas com diferentes rotações de rosca.....	79
Tabela 4.3 - Resultados de DSC das amostras processadas com diferentes comprimentos da matriz.....	79
Tabela 4.4 - Resultados de DSC das amostras processadas com diferentes ângulos de defasagem entre os blocos de malaxagem.....	79
Tabela 4.5 - Resultados de DSC das amostras processadas com diferentes taxas de alimentação dos polímeros.....	80
Tabela 4.6 - Resultados de DSC das amostras processadas com diferentes espessuras da matriz.....	80
Tabela 4.7 - Resultados de grau de dispersão das amostras processadas com diferentes rotações de rosca.....	97
Tabela 4.8 - Resultados de grau de dispersão das amostras processadas com diferentes comprimentos da matriz.....	97
Tabela 4.9 - Resultados do grau de dispersão das amostras processadas com diferentes ângulos defasagem entre os blocos de malaxagem.....	98
Tabela 4.10 - Resultados do grau de dispersão das amostras processadas com diferentes taxas de alimentação dos polímeros.....	99
Tabela 4.11 - Resultados do grau de dispersão das amostras processadas com diferentes espessuras da matriz.....	99
Tabela 4.12 - Resultados de degradação das amostras processadas com diferentes rotações de rosca.....	111
Tabela 4.13 - Resultados de degradação das amostras processadas com diferentes comprimentos da matriz.....	112

Tabela 4.14 - Resultados de degradação das amostras processadas com diferentes ângulos de defasagem entre os blocos de malaxagem.....	113
Tabela 4.15 - Resultados de degradação das amostras processadas com diferentes taxas de alimentação dos polímeros.....	113
Tabela 4.16 - Resultados de degradação das amostras processadas com diferentes espessuras da matriz.....	114

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 2.1 - Unidade repetitiva da estrutura molecular do poli(tereftalato de butileno) (PBT).....	5
Figura 2.2 - Representação da característica química do ABS por meio das unidades repetitivas de cada um de seus constituintes.....	6
Figura 2.3 - Representação esquemática da morfologia do ABS e suas fases principais. Observam-se partículas da fase rica em poli(butadieno) de 0,1 a 1,0 µm dispersas em uma matriz de SAN. A cor azul representa o poli(butadieno) e a cor cinza representa o SAN(fase contínua e inclusões nas partículas de poli(butadieno)).....	7
Figura 2.4 - Micrografia de amostra polimérica demonstrando a ocorrência de microfibrilas.....	12
Figura 2.5 - Micrografia de amostra polimérica demonstrando a ocorrência de deformação por bandas de cisalhamento.....	13
Figura 2.3 - Desenho esquemático das instabilidades da fibrila.....	18
Figura 2.4 - Sentidos de rotação de roscas duplas: A) co-rotacionais e B) contra rotacionais.....	22
Figura 2.5 - Elementos de condução e mistura de uma rosca dupla Werner Pfleiderer.....	24
Figura 2.6 - Blocos de malaxagem com diferentes larguras a) e ângulos de defasagem b).....	25
Figura 2.7 - Influência das variáveis geométricas dos elementos de condução de uma extrusora rosca dupla co-rotacional e interpenetrante, sobre as funções de mistura (distribuição), dispersão (cisalhamento) e condução.....	27
Figura 2.8 - Influência da largura dos discos misturadores de uma extrusora rosca dupla co-rotacional e interpenetrante, sobre as funções de mistura (distribuição), dispersão (cisalhamento) e condução.....	27
Figura 2.9 - Influência do ângulo entre os discos misturadores de uma extrusora rosca dupla co-rotacional e interpenetrante, sobre as funções de mistura (distribuição), dispersão (cisalhamento) e condução.....	28
Figura 3.1 - Fotografia do cabeçote de extrusão.....	40

Figura 3.2 - Fotografia dos dois dispositivos para acoplamento dos transdutores de pressão para a ERDCI Werner-Pfleiderer modelo ZSK30.....	40
Figura 3.3 - Fotografia do puxador de perfis com moto variador de velocidade de 0,5 até 50 m/mim.....	41
Figura 3.4 - Fotografia da mini calha para resfriar e calibrar os perfis extrudados, construída em teflon e montada sobre base de aço inox, extrudando uma fita com 3,6 mm de espessura e 25 mm de largura.....	41
Figura 3.5 - Fotografia de perfis extrudados das blendas PBT/ABS para estudo morfológico e propriedades mecânicas.....	43
Figura 3.6 - Geometria da rosca dupla 4KB45/5/42 -2PM com 4 blocos de discos misturadores tipo KB45/5/42 posicionados entre 2 transdutores de pressão (DPe e DPs), e 2 pré-misturadores tipo KB45/5/42 no 4º barril.....	43
Figura 3.7 - Geometria da rosca dupla 4KB45/5/14 -2PM com 4 blocos de discos misturadores tipo KB45/5/14 posicionados entre 2 transdutores de pressão (DPe e DPs), e 2 pré-misturadores tipo KB45/5/42 no 4º barril.....	44
Figura 3.8 - Geometria da rosca dupla 1KB45/5/14 -2PM com um bloco de discos misturadores tipo KB45/5/14 posicionados entre 2 transdutores de pressão (DPe e DPs), e 2 pré-misturadores tipo KB45/5/42 no 4º barril.....	44
Figura 3.9 - Geometria da rosca dupla 4KB90/5/14 -2PM com 4 blocos de discos misturadores tipo KB90/5/14 posicionados entre 2 transdutores de pressão (DPe e DPs), e 2 pré-misturadores tipo KB45/5/42 no 4º barril.....	45
Figura 3.10 - Geometria da rosca dupla 1KB90/5/14 -2PM com um bloco de discos misturador do tipo KB90/5/14 posicionados entre 2 transdutores de pressão (DPe e DPs), e 2 pré-misturadores tipo KB45/5/42 no 4º barril.....	45
Figura 3.11 - Foto de conjuntos de matrizes de extrusão tipo placas paralelas (ou retangulares) e suas respectivas matrizes intermediárias construídas para o cabeçote de ERDCI da Werner & Pfleiderer.....	46
Figura 3.12 - Espectro de absorção no infravermelho da amostra de ABS (a) e picos de absorção da acrilonitrila (b) e do butadieno (c).	53

Figura 4.1 - Influência da rotação de rosca na Temperatura de Transição Dúctil-Frágil das blendas a) (4KB45/42)/(3,6/0)/7,0/120 e (4KB45/42)/(3,6/0)/7,0/240 e b) (4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/120 e (4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/240.....	58
Figura 4.2 - Influência do comprimento da matriz na Temperatura de Transição Dúctil-Frágil das blendas (4KB45/42)/(3,6/0) /7,0/120, (4KB45/42)/(3,6/30)/7,0/120 e (4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/120.....	59
Figura 4.3 - Influência da taxa de alimentação dos polímeros na Temperatura de Transição Dúctil-Frágil das blendas a) (4KB45/42)/(3,6/0)/7,0/120 e (4KB45/42)/(3,6/0)/3,5/120 e b) (4KB45/14)/(3,6/0)/7,0/120 e (4KB45/14)/(3,6/0)/3,5/120.....	61
Figura 4.4 - Influência do ângulo de defasagem dos elementos de malaxagem na Temperatura de Transição Dúctil-Frágil das blendas a) (4KB90/14)/(3,6/0)/3,5/120 e (4KB45/14)/(3,6/0)/3,5/120 e b) (1KB90/14)/(3,6/0)/7,0/120 e (1KB45/14)/(3,6/0)/7,0/120.....	63
Figura 4.5 - Gráfico tensão x deformação de uma blenda PBT/ABS.....	65
Figura 4.6 - Gráfico comparativo do Módulo de elasticidade das blendas binárias PBT/ABS.....	65
Figura 4.7 - Gráfico comparativo da Deformação no escoamento das blendas binárias PBT/ABS.....	66
Figura 4.8 - Gráfico comparativo da Tensão no escoamento das blendas binárias PBT/ABS.....	66
Figura 4.9 - Gráfico comparativo da Deformação na ruptura das blendas.....	67
Figura 4.10 - Gráfico comparativo da Tensão na ruptura das blendas.....	67
Figura 4.11 - Influência da rotação de rosca na viscosidade das blendas a) (4KB45/42)/(3,6/0)/7,0/120 e (4KB45/42)/(3,6/0)/7,0/240 e b) (4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/120 e (4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/240.....	69
Figura 4.12 - Influência do comprimento da matriz na viscosidade das blendas a) (4KB45/42)/(3,6/0)/7,0/120 e (4KB45/42)/(3,6/30)/7,0/120 e b) (4KB45/42)/(3,6/30)/7,0/120 e (4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/120.....	70
Figura 4.13 - Influência do ângulo de defasagem dos elementos de malaxagem na viscosidade das blendas a) (4KB90/14)/(3,6/0)/3,5/120 e	

(4KB45/14)/(3,6/0)/ <u>3,5</u> /120 e b)(1KB90/14)/(3,6/0)/ <u>7,0</u> /120 e (1KB45/14)/(3,6/0)/ <u>7,0</u> /120.....	71
Figura 4.14 - Influência da taxa de alimentação dos polímeros na viscosidade das blendas a) (4KB45/42)/(3,6/0)/ <u>7,0</u> /120 e (4KB45/42)/(3,6/0)/ <u>3,5</u> /120 e b) (4KB45/14)/(3,6/0)/ <u>7,0</u> /120 e (4KB45/14)/(3,6/0)/ <u>3,5</u> /120.....	72
Figura 4.15 - Influência da espessura da matriz na viscosidade das blendas a) (4KB45/42)/(1,8/0)/7,0/ <u>240</u> e (4KB45/42)/(3,6/0)/7,0/ <u>240</u> e b) (4KB45/42)/(1,8/30)/7,0/ <u>120</u> e (4KB45/42)/(3,6/30)/7,0/ <u>120</u>	73
Figura 4.16 - Curvas de fluxo de calor em função da temperatura da amostra (4KB45/42)/(3,6/0)/7,0/120 no a) primeiro aquecimento, b)resfriamento e c) segundo aquecimento.....	76
Figura 4.17 - Gráficos de fluxo de calor em função da temperatura de uma amostra de PBT puro processado em extrusora no a) primeiro aquecimento, b)resfriamento e c) segundo aquecimento.....	78
Figura 4.18 - Micrografias obtidas com aumento de 4400x por MET antes (a) e (c) e após (b) e (d) a binarização das imagens da amostra (4KB45/42)/(3,6/0)/7,0/ <u>120</u>	83
Figura 4.19 - Micrografias obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra (4KB45/42)/(3,6/0)/7,0/ <u>240</u>	84
Figura 4.20 – Micrografias obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra (4KB45/14)/(3,6/0)/7,0/120.....	85
Figura 4.21 – Micrografias obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra 4KB45/42)/(3,6/0)/3,5/120.....	86
Figura 4.22 – Micrografias obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra (4KB45/42)/(1,8/0)/7,0/240.....	87
Figura 4.23 – Micrografias obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra (4KB45/42)/(1,8/30)/7,0/120.....	88
Figura 4.24 – Micrografias obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra (4KB45/42)/(3,6/30)/7,0/120.....	89
Figura 4.25 – Micrografias obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra (1KB45/14)/(3,6/0)/7,0/120.....	90

Figura 4.26 – Micrografias obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra (4KB45/14)/(3,6/0)/3,5/120.....	91
Figura 4.27 – Micrografias obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra (4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/120.....	92
Figura 4.28 – Micrografias obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra *(4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/240.....	93
Figura 4.29 – Micrografias obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra *(4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/120.....	94
Figura 4.30 - Micrografias obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra (4KB90/14)/(3,6/60)/7,0/120.....	95
Figura 4.31 – Micrografias obtidas com aumento de 8800x a) e 4400x b) por MET da amostra da amostra (1KB90/14)/(3,6/0)/7,0/120.....	96
Figura 4.32 - Fotografia das amostras de ABS processadas em Reômetro de Torque à 275°C com diferentes tempos de processamento e velocidades de rotação dos rotores.....	100
Figura 4.33 - Gráfico da relação entre a altura de picos de absorção no infravermelho do polibutadieno (966cm^{-1} e 910cm^{-1}) e da acrilonitrila (2238cm^{-1}) (ARA) em função da velocidade de rotação dos rotores em amostras de ABS processadas por 3 minutos em Reômetro de Torque.....	101
Figura 4.34 - Gráfico da relação entre a altura de picos de absorção no infravermelho do polibutadieno (966cm^{-1} e 910cm^{-1}) e da acrilonitrila (ARA) em função do tempo de processamento em amostras de ABS processadas a 80 rpm em Reômetro de Torque.....	101
Figura 4.35 - Fotografia das amostras de PBT processadas em Reômetro de Torque à 275°C com diferentes tempos de processamento e velocidades de rotação dos rotores moídas em moinho de facas.....	103
Figura 4.36 - Gráfico da viscosidade intrínseca em função da rotação dos rotores de amostras de PBT processadas por 5 minutos em Reômetro de Torque.....	103
Figura 4.37 - Gráfico da viscosidade intrínseca em função do tempo de processamento de amostras de PBT processadas a 80 rpm em Reômetro de Torque.....	104

Figura 4.38 - Espectro de absorção no infravermelho do PBT processado por 5 minutos e a 120 rpm (a) e detalhe da região em que ocorreria a absorção referente ao butadieno (b).....	105
Figura 4.39 - Fotografia das amostras da blenda PBT/ABS processadas em Reômetro de Torque à 275°C com diferentes tempos de processamento e velocidades de rotação dos rotores moídas em moinho de facas.....	106
Figura 4.40 - Gráfico da relação entre a altura de picos de absorção no infravermelho do polibutadieno (966cm^{-1}) e da acrilonitrila (2238cm^{-1}) (ARA) em função da velocidade de rotação dos rotores em amostras de blendas PBT/ABS processadas por 7,5 minutos em Reômetro de Torque.....	107
Figura 4.41 - Gráfico da relação entre a altura de picos de absorção no infravermelho do polibutadieno (966cm^{-1}) e da acrilonitrila (2238cm^{-1}) (ARA) em função do tempo de processamento em amostras de blendas PBT/ABS processadas a 80 rpm em Reômetro de Torque.....	107
Figura 4.42 - Gráfico da viscosidade intrínseca em função da velocidade de rotação dos rotores de amostras de PBT extraídas de blendas PBT/ABS processadas por 7,5 minutos em Reômetro de Torque.....	108
Figura 4.43 - Gráfico da viscosidade intrínseca em função do tempo de processamento de amostras de PBT extraídas de blendas PBT/ABS processadas a 80 rpm em Reômetro de Torque.....	109
Figura 4.44 - Espectro de absorção no infravermelho da blenda processada em reômetro por 10 minutos e a 80 rpm após sua filtragem para separação do ABS.....	110
Figura 4.45 - Fotografia das amostras de blendas PBT/ABS processadas em extrusora de rosca dupla moídas em moinho criogênico.....	111
Figura A.1 - Curvas de fluxo de calor em função da temperatura da amostra (4KB45/14)/(3,6/0)/7,0/120 no a) primeiro aquecimento, b)resfriamento e c) segundo aquecimento.....	123
Figura A.2 - Curvas de fluxo de calor em função da temperatura da amostra (4KB45/42)/(3,6/0)/7,0/120 no a) primeiro aquecimento, b)resfriamento e c) segundo aquecimento.....	124

Figura A.3 - Curvas de fluxo de calor em função da temperatura da amostra (1KB90/14)/(3,6/0)/7,0/120 no a) primeiro aquecimento, b)resfriamento e c) segundo aquecimento.....	124
Figura A.4 - Curvas de fluxo de calor em função da temperatura da amostra (4KB45/42)/(3,6/0)/3,5/120 no a) primeiro aquecimento, b)resfriamento e c) segundo aquecimento.....	125
Figura A.5 - Curvas de fluxo de calor em função da temperatura da amostra (4KB45/14)/(3,6/0)/3,5/120 no a) primeiro aquecimento, b)resfriamento e c) segundo aquecimento.....	125
Figura A.6 - Curvas de fluxo de calor em função da temperatura da amostra (4KB90/14)/(3,6/0)/3,5/120 no a) primeiro aquecimento, b)resfriamento e c) segundo aquecimento.....	126
Figura A.7 - Curvas de fluxo de calor em função da temperatura da amostra (1KB45/14)/(3,6/0)/7,0/120 no a) primeiro aquecimento, b)resfriamento e c) segundo aquecimento.....	126
Figura A.8 - Curvas de fluxo de calor em função da temperatura da amostra (4KB45/42)/(3,6/30)/7,0/120 no a) primeiro aquecimento, b)resfriamento e c) segundo aquecimento.....	127
Figura A.9 - Curvas de fluxo de calor em função da temperatura da amostra (4KB45/42)/(1,8/30)/7,0/120 no a) primeiro aquecimento, b)resfriamento e c) segundo aquecimento.....	127
Figura A.10 - Curvas de fluxo de calor em função da temperatura da amostra (4KB45/42)/(1,8/0)/7,0/240 no a) primeiro aquecimento, b)resfriamento e c) segundo aquecimento.....	128
Figura A.11 - Curvas de fluxo de calor em função da temperatura da amostra *(4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/120 no a) primeiro aquecimento, b)resfriamento e c) segundo aquecimento.....	128
Figura A.12 - Curvas de fluxo de calor em função da temperatura da amostra *(4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/240 no a) primeiro aquecimento, b)resfriamento e c) segundo aquecimento.....	129

Figura A.13 - Curvas de fluxo de calor em função da temperatura da amostra (4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/120 no a) primeiro aquecimento, b) resfriamento e c) segundo aquecimento.....	129
Figura B.1 - Espectros de absorção no infravermelho utilizados na avaliação da degradação do ABS após processamento com diferentes tempos e velocidades de rotação.....	133
Figura B.2 - Espectros de absorção no infravermelho utilizados na avaliação da degradação do ABS da blenda após processamento com diferentes tempos e velocidades de rotação.....	135
Figura B.3 - Espectros de absorção no infravermelho utilizados na avaliação da degradação do ABS da amostra (4KB45/42)/(3,6/0)/7,0/120.....	136
Figura B.4 - Espectros de absorção no infravermelho utilizados na avaliação da degradação do ABS da amostra (4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/120.....	136
Figura B.5 - Espectros de absorção no infravermelho utilizados na avaliação da degradação do ABS da amostra *(4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/240.....	137
Figura B.6 - Espectros de absorção no infravermelho utilizados na avaliação da degradação do ABS da amostra (4KB45/42)/(1,8/30)/7,0/120.....	137
Figura B.7 - Espectros de absorção no infravermelho utilizados na avaliação da degradação do ABS da amostra (1KB45/14)/(3,6/0)/7,0/120.....	138
Figura B.8 - Espectros de absorção no infravermelho utilizados na avaliação da degradação do ABS da amostra (4KB45/42)/(3,6/0)/3,5/120.....	138
Figura B.9 - Espectros de absorção no infravermelho utilizados na avaliação da degradação do ABS da amostra *(4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/120.....	139
Figura B.10 - Espectros de absorção no infravermelho utilizados na avaliação da degradação do ABS da amostra (4KB45/42)/(1,8/0)/7,0/240.....	139
Figura B.11 - Espectros de absorção no infravermelho utilizados na avaliação da degradação do ABS da amostra (4KB90/14)/(3,6/0)/3,5/120.....	140
Figura B.12 - Espectros de absorção no infravermelho utilizados na avaliação da degradação do ABS da amostra (4KB45/14)/(3,6/0)/3,5/120.....	140
Figura B.13 - Espectros de absorção no infravermelho utilizados na avaliação da degradação do ABS da amostra (4KB45/14)/(3,6/0)/7,0/120.....	141

Figura B.14 - Espectros de absorção no infravermelho utilizados na avaliação da degradação do ABS da amostra (1KB90/14)/(3,6/0)/7,0/120.....	141
Figura B.15 - Espectros de absorção no infravermelho utilizados na avaliação da degradação do ABS da amostra (4KB45/42)/(3,6/0)/7,0/240.....	142
Figura B.16 - Espectros de absorção no infravermelho utilizados na avaliação da degradação do ABS da amostra (4KB45/42)/(3,6/30)/7,0/120.....	142
Figura C.1 - Micrografias binarizadas obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra (4KB45/42)/(3,6/0)/7,0/240.....	143
Figura C.2 - Micrografias binarizadas obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra (4KB45/14)/(3,6/0)/7,0/120.....	144
Figura C.3 - Micrografias binarizadas obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra (4KB45/42)/(3,6/0)/3,5/120.....	145
Figura C.4 - Micrografias binarizadas obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra (4KB45/42)/(1,8/0)/7,0/240.....	146
Figura C.5 - Micrografias binarizadas obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra (4KB45/42)/(1,8/30)/7,0/120.....	147
Figura C.6 - Micrografias binarizadas obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra (4KB45/42)/(3,6/30)/7,0/120.....	148
Figura C.7 - Micrografias binarizadas obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra (1KB45/14)/(3,6/0)/7,0/120.....	149
Figura C.8 - Micrografias binarizadas obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra (4KB45/14)/(3,6/0)/3,5/120.....	150
Figura C.9 - Micrografias binarizadas obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra (4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/120.....	151
Figura C.10 - Micrografias binarizadas obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra *(4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/240.....	152
Figura C.11 - Micrografias binarizadas obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra *(4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/120.....	153
Figura C.12 - Micrografias binarizadas obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra (4KB90/14)/(3,6/60)/7,0/120.....	154
Figura C.13 - Micrografias binarizadas obtidas com aumento de 8800x a) e 4400x b) por MET da amostra (1KB90/14)/(3,6/0)/7,0/120.....	155

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

ABS - Acrilonitrila Butadieno Estireno (Terpolímero)

ACN - Acrilonitrila

ARA - Absorbância no infravermelho de um determinado pico relativa ao pico da acrilonitrila

B - Largura da partícula

C - Concentração da solução utilizada no ensaio de viscosidade intrínseca

Ca - Número capilar

D - Diâmetro de uma gota ou da partícula de uma fase dispersa

D_e - Diâmetro de equilíbrio

D_{max} - Tamanho final da fase dispersa

DPc - Pressão entre a saída das roscas e a entrada do cabeçote de extrusão

DPe - Pressão na entrada da região de mistura dos blocos de discos misturadores

DPs - Pressão na saída da região de mistura dos blocos de discos misturadores

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

DTA - Análise térmica diferencial

E_{DK} - Energia necessária para quebra do volume da gota

EPDM - Etileno-Propileno Dieno Monômero (Borracha)

ERDCI - Extrusora com Rosca Dupla Corotacional e Interpenetrante

FT-IR - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

GPC - Cromatografia por exclusão de partículas

H - Altura ou espessura de uma matriz com seção transversal tipo placas paralelas

HIPS - Poliestireno de alto impacto

KB45/5/14 - Bloco com 5 discos misturadores defasados angularmente de 45° entre si e comprimento total de 14 mm

KB45/5/42 - Bloco com 5 discos misturadores defasados angularmente de 45° entre si e comprimento total de 42 mm

KB90/5/14 - Bloco com 5 discos misturadores defasados angularmente de 90° entre si e comprimento total de 14 mm

L - Comprimento de uma matriz com seção transversal tipo placas paralelas, ou comprimento de um capilar ou comprimento de uma extrusora.

L_p - Comprimento da partícula

L/D - Relação do comprimento dividido pelo diâmetro de uma extrusora, ou da seção de uma extrusora ou ainda de um capilar.

MET - Microscópio Eletrônico de Transmissão

MGE - Metacrilato de metila-co-metacrilato de glicidila-co-acrilato de etila

MM - Massa molecular

n - Índice de pseudoplasticidade de um fluido que segue a lei das potências

ρ - Razão de viscosidades entre a fase dispersa e a matriz polimérica

PA - Poliamida

PB - Polibutadieno

PBT - Poli(tereftalato de butileno)

PC - Policarbonato

PE - Polietileno

PET - Poli(tereftalato de etileno)

PMMA - Polimetilmetacrilato

PP - Polipropileno

PPO – Poli(óxido de fenileno)

P_r - Probabilidade de que uma colisão resulte em coalescência

PS - Poliestireno

PVC - Poli(cloreto de Vinila)

R - Raio da gota sendo deformada

SAN - Estireno-Acrilonitrila (Copolímero)

SEBS – Copolímero em bloco de Estireno(butileno-co-etileno)estireno

T_g - Temperatura de Transição Vítreia

TGA - Análise de Termogravimetria

T_k - Temperatura de cristalização,

T_{km} - Temperatura de cristalização da matriz,

T_m - Temperatura de Fusão no primeiro aquecimento

T_{m_1} - Temperatura do primeiro pico de Fusão no segundo aquecimento do PBT

T_{m_2} - Temperatura do segundo pico de Fusão no segundo aquecimento do

TTFD - Temperatura de Transição Dúctil Frágil

t é o tempo médio de passagem da solução,

t_0 - Tempo médio de escoamento de um solvente através de um viscosímetro em um ensaio para medir viscosidade de soluções diluídas,

VI - Viscosidade Intrínseca solução de PBT em Fenol/1,1,2,2-Tetracloroetano

1KB45/5/14-2PM - Geometria de uma ERDCI com 1 bloco de misturadores tipo KB45/5/14 e dois blocos pré-misturadores KB45/5/42

1KB90/5/14-2PM - Geometria de uma ERDCI com 1 bloco de misturadores tipo KB90/5/14 e dois blocos pré-misturadores KB45/5/42

4KB45/5/14-2PM - Geometria de uma ERDCI com 4 blocos de discos misturadores tipo KB45/5/14 e dois blocos pré-misturadores KB45/5/42

4KB45/5/42-2PM - Geometria de uma ERDCI com 4 blocos de discos misturadores tipo KB45/5/42 e dois blocos pré-misturadores KB45/5/42

4KB90/5/14-2PM - Geometria de uma ERDCI com 4 blocos de discos misturadores tipo KB45/5/90 e dois blocos pré-misturadores KB45/5/42

ΔH_k - Entalpia de cristalização medida no DSC

ΔH_m - Entalpia de fusão medida no DSC

σ - Tensão interfacial entre uma partícula de uma fase dispersa e uma matriz

τ_{12} - Tensão de cisalhamento

Φ_d - Fração volumétrica da fase dispersa

$\dot{\gamma}$ - Taxa de cisalhamento

η_d - Viscosidade da fase dispersa

η_m - Viscosidade da matriz

1 INTRODUÇÃO

1.1 Conceitos Gerais

A utilização de blendas poliméricas surgiu como alternativa ao desenvolvimento de novos sistemas poliméricos para alcançar propriedades diferenciadas daquelas obtidas pelos polímeros ou copolímeros já existentes. A mistura entre polímeros permite combinar as propriedades dos polímeros constituintes da blenda de maneira a alcançar uma ou mais propriedades desejadas. Uma das utilizações mais empregadas das blendas poliméricas é a de promover a tenacificação de polímeros frágeis. Neste caso, o polímero a ser modificado é misturado com outros polímeros que apresentam alta capacidade de deformação como os elastômeros, as borrachas termoplásticas ou até mesmo com outros termoplásticos modificados.

O principal meio de mistura de polímeros visando a obtenção de blendas poliméricas é por meio da mistura no estado fundido, sendo que o processamento em extrusoras de dupla rosca tem se mostrado o mais adequado, tanto em produtividade quanto em qualidade da mistura. Extrusoras de rosca dupla funcionam como misturadores contínuos intensivos e podem ser cilíndricas ou cônicas, co-rotacionais ou contra-rotacionais e interpenetrantes ou não. Durante o processamento em extrusoras de rosca dupla os polímeros estão sujeitos a diversos tipos de fluxo (cisalhante, elongacional, misto) nos elementos de rosca (condução e malaxagem) e na matriz de extrusão.

Durante o fluxo sob mistura dos polímeros durante formação de uma blenda polimérica, os processos de quebra e de coalescência dos domínios de fases dispersas ocorrem em função de alguns parâmetros como razão de viscosidades entre os polímeros a serem misturados, tensão de cisalhamento, tensão interfacial, adesão, taxa de cisalhamento, elasticidade no estado fundido e composição, que irão determinar a morfologia e, conseqüentemente as propriedades finais da blenda. Portanto, a morfologia final da blenda depende essencialmente das características físico químicas dos polímeros, das propriedades reológicas dos polímeros e dos parâmetros de processo utilizados na mistura dos componentes. Como o processo de extrusão em extrusoras de rosca dupla é extremamente complexo, a análise da influência

dos parâmetros de processo na morfologia e propriedades finais da blenda também é complexa e menos explorada do que sistemas poliméricos mais simples

Uma blenda que vem sendo estudada e que apresenta grande interesse científico e tecnológico é a blenda Poli(tereftalato de butileno)/copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno [1-9]. O PBT é um poliéster semicristalino, com excelentes propriedades como alta rigidez e dureza, resistência à abrasão e à solventes e de rápida cristalização. Porém apresenta baixa resistência ao impacto quando ensaiado com entalhe mesmo na temperatura ambiente, além de apresentar comportamento geralmente frágil em baixas temperaturas. O processo de tenacificação do PBT que vem sendo estudado há alguns anos por diferentes grupos de pesquisa [2-6] dá-se por meio da adição do termoplástico modificado com borracha, o copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS). A composição estudada que apresentou os melhores resultados foi PBT/ABS 70/30 em massa, com e sem adição de compatibilizante. Em seu trabalho de doutorado Ambrósio [1] analisou a influência dos parâmetros de processo na morfologia e nas propriedades finais da blenda PBT/ABS compatibilizadas *in situ* com o terpolímero metacrilato de metila-co-metacrilato de glicidila-co-acrilato de etila (MGE) e verificou que a presença do compatibilizante estabiliza a morfologia da blenda evitando a aglomeração ou a coalescência da fase dispersa reduzindo a influência dos parâmetros de extrusão na morfologia da blenda. Apesar de promover a tenacificação eficiente do PBT, o compatibilizante dificultou a observação da influência dos parâmetros de processamento na morfologia das blendas, pois promove modificações nos componentes da blenda através de reações *in situ* durante a mistura.

O estudo da blenda PBT/ABS não compatibilizada deve permitir uma melhor observação da influência das variáveis do processo na morfologia e nas propriedades finais da blenda, já que com a presença do compatibilizante reativo a morfologia se estabiliza muito mais rapidamente e os processos de quebra e coalescência não são tão afetados pelo processo. Com isso a

avaliação da influência dos parâmetros de processo na morfologia fica dificultada.

Portanto, este trabalho representa a continuidade dos estudos desenvolvidos pelo grupo de tenacificação de polímeros do DEMa/UFSCar principalmente do trabalho de doutoramento de Ambrósio [1] já que as blendas binárias analisadas foram processadas durante a obtenção das blendas utilizadas naquele trabalho.

1.2 Objetivos

O presente trabalho visa estudar e compreender como os parâmetros de extrusão e as geometrias da rosca e da matriz influenciam no comportamento de blendas PBT/ABS processadas em extrusora de rosca dupla co-rotacional interpenetrante. Como o principal intuito da blenda é o de promover a tenacificação do PBT, a principal propriedade estudada e utilizada como base para as investigações é a resistência ao impacto, tanto a temperatura ambiente quanto a baixas temperaturas.

Como as propriedades de impacto em blendas dependem não somente da morfologia, mas também da capacidade da matriz em se deformar e da fase dispersa em disparar os mecanismos de microdeformação, a avaliação da degradação dos polímeros durante o processamento também é investigada.

Além do estudo da degradação dos polímeros, é realizada a análise da morfologia. Todos os resultados são utilizados para correlacionar os efeitos do processamento e cada uma das variáveis no processo de tenacificação do PBT de maneira obter uma condição de processo otimizada.

2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS E REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Conceitos Fundamentais

2.1.1 Poli(tereftalato de butileno) – PBT

O PBT é um homopolímero pertencente a classe dos poliésteres termoplásticos que possui a estrutura química e molecular representada na Figura 2.1. O PBT é um polímero semicristalino e muitas de suas propriedades se devem a sua cristalinidade como altíssima resistência química e a água, elevada resistência ao calor e manutenção de propriedades mesmo quando sujeito a altas temperaturas, alta rigidez e dureza e altas resistência mecânica sob tração ou flexão [10].

Apresenta também ductilidade relativamente elevada, ótimo acabamento superficial, boa lubricidade, ótimas propriedades elétricas e resistência ao risco. É utilizado em diversos setores da indústria como automotivo, eletroeletrônico, eletrodomésticos, ferramentas, equipamentos esportivos, de fibras e outros [10]. Sua aplicação, no entanto, é limitada quando se necessita de resistência ao impacto em peças onde estão presentes cantos vivos ou variações de espessura abruptas. Uma maneira de aumentar sua resistência ao impacto com entalhe é lhe incorporar algum tipo de borracha. Outra limitação do PBT é a elevada temperatura de transição dúctil-frágil, relacionada à sua temperatura de transição vítrea (T_g) ser próximo à 60°C .

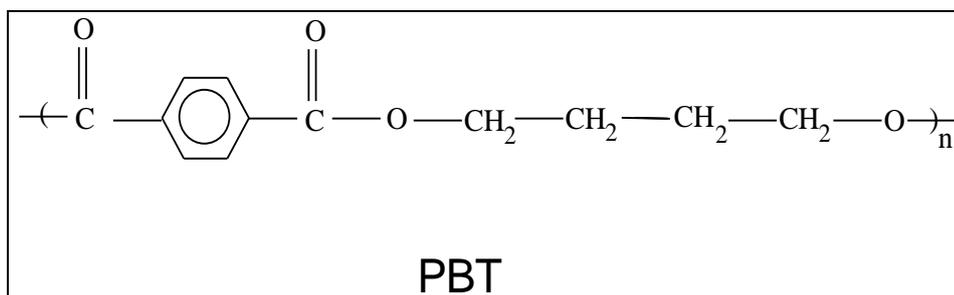


Figura 2.1 Unidade repetitiva da estrutura molecular do poli(tereftalato de butileno) (PBT)

2.1.2 Terpolímero Acrilonitrila Estireno Butadieno – ABS

O ABS tem sido usado como modificador de impacto para polímeros, em diversas blendas poliméricas comerciais. A copolimerização de estireno e de acrilonitrila em presença do elastômero polibutadieno favorece a formação de uma morfologia de uma fase elastomérica, dispersa em uma matriz termoplástica de estireno e acrilonitrila (SAN). O ABS apresenta na realidade uma característica de blenda polimérica obtida em reator. Sua estrutura química pode ser representada pela presença dos componentes através da Figura 2.2, apesar deste tipo de representação não mostrar as características moleculares reais deste *terpolímero*.

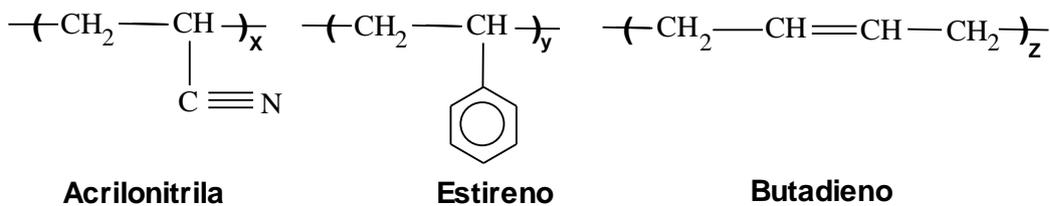


Figura 2.2 Representação da característica química do ABS por meio das unidades repetitivas de cada um de seus constituintes.

O ABS pode ser obtido por meio da polimerização por emulsão do copolímero estireno-co-acrilonitrila, SAN, na presença de um látex de elastômero polibutadieno, ou por polimerização em massa dos monômeros estireno-acrilonitrila dissolvidos em uma solução de polibutadieno. Diferentes tipos e condições de polimerização podem originar diferenças na morfologia das partículas da fase borrachosa, na massa molar final da matriz SAN e na interface com diferentes graus de enxertia polibutadieno-g-SAN. Isto faz do ABS um terpolímero, com características de blenda polimérica obtida em reator, bastante versátil em suas aplicações. [11]

Devido às características da polimerização em massa do ABS, é possível incorporar no máximo 18% em massa de elastômero. Já na polimerização por emulsão é possível obter elevados teores de polibutadieno,

superiores a 50% em massa no copolímero ABS. A Figura 2.3 apresenta uma representação esquemática da morfologia do ABS obtida por emulsão.

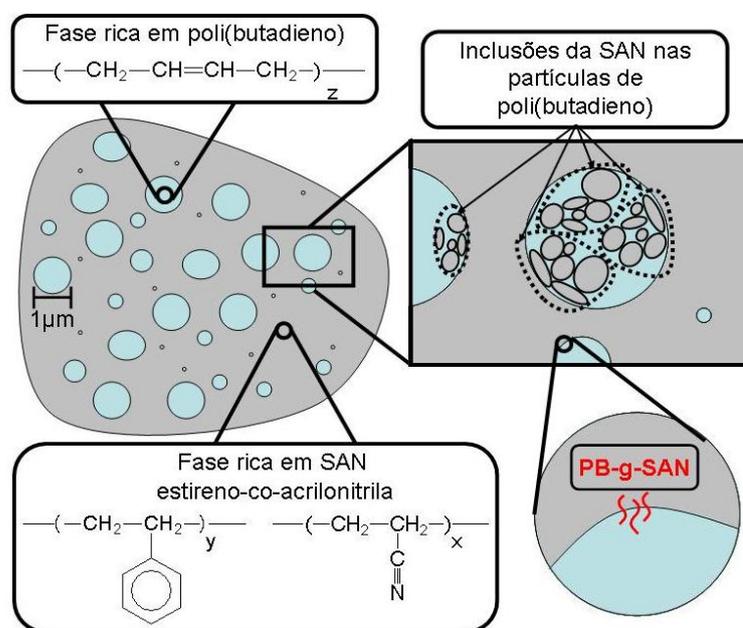


Figura 2.3 Representação esquemática da morfologia do ABS e suas fases principais. Observam-se partículas da fase rica em poli(butadieno) de 0,1 a 1,0 μm dispersas em uma matriz de SAN. A cor azul representa o poli(butadieno) e a cor cinza representa o SAN (fase contínua e inclusões nas partículas de poli(butadieno)). [12]

A alta versatilidade de aplicações do ABS é devido a possibilidade de variar as quantidades de seus componentes. Para formulações com alto teor de Polibutadieno, a propriedades de resistência ao impacto é elevada, porém quando o teor de SAN é aumentado, eleva-se também a resistência a tração, rigidez, dureza, resistência ao calor e a resistência química, principalmente se a quantidade de acrilonitrila for elevada. Além disso, dependendo da aditivação, podem ser produzidos ABS retardantes a chama, resistentes ao calor, transparentes (com adição de metacrilato de metila), espumados ou como blendas com outros polímeros [11]. É utilizado em diversas aplicações automotivas (apoios para braço, painéis, dutos de ar condicionado, partes cromadas), eletroeletrônicas (carcaças de computador, conectores) ou eletrodomésticos (parte interna da geladeira, telefones). [11]

É utilizado como um modificador de impacto termoplástico com características reológicas de relativa baixa viscosidade quando comparado a modificadores de impacto elastoméricos, que favorecem sua incorporação em outros termoplásticos. Além disso, ele melhora as propriedades mecânicas de impacto, sem afetar muito a resistência termomecânica do termoplástico.

2.1.3 Blendas Poliméricas

As blendas poliméricas são definidas como misturas de pelo menos dois polímeros ou copolímeros [13]. Tal mistura pode ser miscível, quando há homogeneidade em nível molecular, ou imiscível, quando ocorre separação de fases. A miscibilidade é definida pela termodinâmica da mistura e depende de vários fatores como quantidade dos componentes, afinidade química entre os componentes, temperatura da mistura e outros. As blendas poliméricas ainda podem ser classificadas em compatíveis ou incompatíveis que indicam se a mistura gera um material com propriedades adequadas às necessidades ou não, respectivamente. Caso as propriedades (mecânicas, térmicas, reológicas) atinjam valores satisfatórios a blenda será considerada compatível. Em muitos casos, blendas incompatíveis que não apresentariam boas propriedades são compatibilizadas por meio da introdução de agentes que fazem com que o material final alcance as propriedades desejadas. Blendas incompatíveis que passaram pelo processo de compatibilização são conhecidas como *ligas poliméricas*, expressão traduzida do inglês (*Polymer Alloys*) e que deriva da metalurgia.

A mistura entre polímeros e copolímeros tem como objetivo principal alterar uma ou mais propriedades de um dos componentes da blenda. Por exemplo, a blenda Poli(óxido de fenileno) (PPO) e Poli(estireno) (PS) precursora da blenda comercial conhecida por Noryl, surgiu devido à impossibilidade de processar o PPO puro. Neste caso, a blenda é miscível e o PS melhorou a processabilidade do PPO tornando-o comercialmente atrativo. Além da processabilidade, características como resistência ao impacto, dureza, resistência química e ao fogo, barreira, brilho, estabilidade térmica e diversas

outras podem ser alteradas misturando polímeros. Ao combinar as propriedades, pode ser evitado o desenvolvimento de novos polímeros cujas propriedades contemplem os valores necessários, reduzindo assim os elevados custos de tais desenvolvimentos.

Apesar da mistura sempre visar alteração específica de propriedades, a presença de um segundo componente modifica outras propriedades cuja alteração pode ser indesejada. Como exemplo é possível citar as blendas em que o aumento da resistência ao impacto é a propriedade desejada. Neste caso, geralmente é introduzido um componente com baixa rigidez e temperatura de transição vítrea como os elastômeros. Apesar de aumentar a resistência ao impacto, a introdução deste componente pode levar a redução no módulo de elasticidade, resistência à tração e dureza em relação ao polímero puro. Portanto, um dos objetivos almejados quando são misturados dois polímeros é o de alterar a propriedade desejada com o mínimo de mudança das outras propriedades.

Como já mencionado, várias propriedades podem ser alteradas por meio da mistura entre polímeros, dentre elas, o maior campo de aplicação das blendas poliméricas é a obtenção de materiais com elevada resistência ao impacto. Portanto, neste caso, a compatibilidade das blendas é avaliada principalmente por meio de ensaios que comprovem aumentos na tenacidade, sendo que na maioria das vezes os ensaios de impacto são os mais utilizados.

Os métodos de mistura de polímeros para a preparação das blendas são diversos, como a mistura mecânica no estado fundido, dissolução de ambos os polímeros em um solvente comum, mistura de um componente com o látex do outro, dissolução de um componente no monômero do outro componente com posterior polimerização deste (HIPS) [13]. Porém, devido ao seu baixo custo e elevada produtividade o processo mais utilizado comercialmente é a mistura mecânica no estado fundido, com destaque para as extrusoras de rosca dupla, que têm se evidenciado como os equipamentos que promovem melhores misturas entre os polímeros.

Blendas obtidas com o intuito de tenacificação devem apresentar morfologia de fase dispersa, sendo que a matriz deve ser rica do polímero a ser

tenacificado e a fase dispersa rica no componente de maior tenacidade. Para que sejam disparados os mecanismos de deformação anteriormente citados, o tamanho e a distribuição da fase dispersa devem ser adequados à matriz a ser tenacificada, portanto o processamento é crítico para gerar a morfologia adequada. Nem sempre o tamanho ótimo da fase dispersa é o mesmo para diferentes polímeros e esse fato deve ser levado em conta na etapa de seleção dos componentes e na etapa de processamento.

2.1.4 Tenacificação de polímeros

A tenacidade é descrita como a capacidade que um material tem de resistir à fratura absorvendo energia e é expressa geralmente como o trabalho realizado para criar uma determinada área de superfície de fratura [14]. Portanto, o conceito de tenacificar polímeros consiste em aumentar a capacidade da matriz em absorver mais energia sob deformação antes da fratura. O principal meio de absorção de energia sob deformação para os termoplásticos é a deformação plástica. Polímeros que conseguem se deformar plasticamente apresentam fratura dúctil e podem apresentar comportamento tenaz.

Um método muito utilizado para aumentar a tenacidade de polímeros é a adição de partículas de material borrachoso, formando uma blenda com morfologia de fase dispersa, sendo que a matriz é composta pela fase do polímero a ser tenacificado e a fase dispersa composta pelas partículas do material borrachoso. A adição de uma fase borrachosa geralmente aumenta a energia necessária para fraturar o material e reduz os valores de módulo elástico e resistência à tração. A tenacidade do material e a ductilidade da fratura são afetadas pelas características da matriz (massa molar, cristalinidade), da fase dispersa (comportamento sob cavitação ou sob escoamento sob cisalhamento, concentração, tamanho e distribuição de tamanhos de partícula, temperatura de transição vítrea da fase borrachosa, distância interpartículas e adesão com a matriz) e das condições de ensaios

utilizadas (dimensões do corpo-de-prova, características do entalhe, velocidade e temperatura do ensaio). [15]

A deformação em polímeros ocorre por meio de alguns mecanismos, como o microfibrilamento sob tensão (“*multiple crazing*”) e o escoamento por bandas de cisalhamento (“*shear yielding*”). Na maioria dos casos os dois mecanismos ocorrem simultaneamente, mesmo que o polímero deforme preferencialmente por um ou pelo outro mecanismo. A função da fase dispersa é a de disparar esses mecanismos de deformação possibilitando que a matriz se deforme aumentando a energia necessária para ocorrer fratura. É importante considerar que a fase responsável por absorver energia por meio de deformação é a da matriz e que se a matriz não é capaz de apresentar estes mecanismos, a introdução de uma fase borrachosa será pouco ou nada efetiva no aumento da tenacidade.

O microfibrilamento sob tensão é o mecanismo de deformação típico de polímeros de comportamento frágil como o Poliestireno (PS) e o SAN e consiste na formação de micro vazios semelhantes a trincas que crescem perpendicularmente à direção de aplicação da tensão e que são ligados por micro fibrilas de moléculas altamente orientadas do polímero. Com o aumento da deformação, as fibrilas atingem um tamanho crítico e se rompem, gerando uma trinca verdadeira que irá se propagar ocasionando a fratura do material. A Figura 2.4 apresenta uma micrografia em que podem ser observadas as microfibrilas.

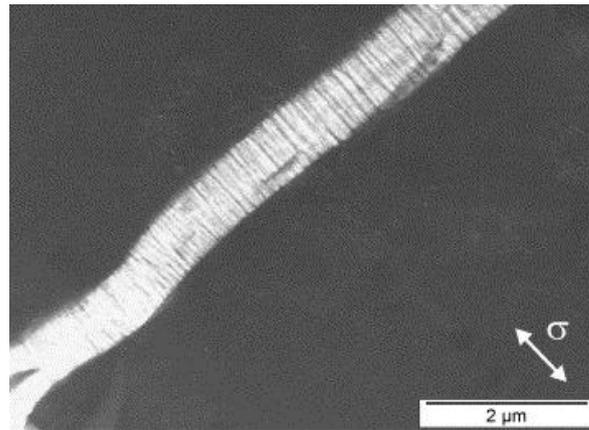


Figura 2.4 Micrografia de amostra polimérica demonstrando a ocorrência de microfibrilas [16]

Na tenacificação de materiais em que o microfibrilamento é o mecanismo preferencial de deformação como o poliestireno de alto impacto (HIPS), as partículas borrachosas interagem de diferentes maneiras com as micro cavidades. No início ocorre a cavitação das partículas maiores de borracha gerando núcleos de desenvolvimento das micro trincas. Durante seu crescimento, as micro cavidades encontram outras partículas de borracha que evitam que estas cresçam até o tamanho crítico; além disso, as partículas de borracha também apresentam microfibrilas que aliviam a tensão das microfibrilas da matriz.

O escoamento por bandas de cisalhamento é o mecanismo preferencial de deformação de polímeros dúcteis, principalmente os polímeros semicristalinos como as Poliamidas (PA) e os Poliésteres (PET e PBT). Neste mecanismo, segmentos de cadeias deslizam sobre as outras em resposta a uma tensão de cisalhamento, gerando uma mudança no formato sem a variação de volume [14], ou seja, sem a geração de vazios, como ocorre no microfibrilamento sob tensão. O processo de escoamento ocorre por bandas de cisalhamento que são geradas, na maioria dos casos, a 45° em relação à direção de aplicação da tensão. Este mecanismo é mais estável e possibilita maiores deformações do material, sendo que durante a deformação é gerado calor que aumenta a temperatura do polímero. A estrutura cristalina também sofre uma drástica mudança de morfologia durante o escoamento, passando

de uma estrutura esferulítica para uma estrutura cristalina fibrilar [15]. A Figura 2.5 apresenta uma micrografia em que é observada a deformação por banda de escoamento.

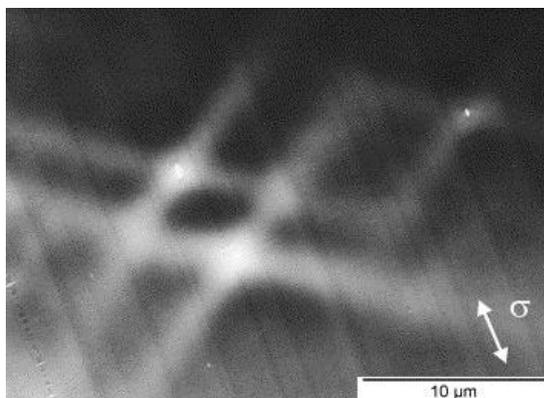


Figura 2.5 Micrografia de amostra polimérica demonstrando a ocorrência de deformação por bandas de cisalhamento. [16]

Portanto, como o escoamento sob cisalhamento é mais estável e possibilita uma maior deformação da matriz, na tenacificação de polímeros semicristalinos é desejável que o microfibrilamento sob tensão seja suprimido, ocorrendo preferencialmente o escoamento por cisalhamento. Tal situação é alcançada por meio da mudança do estado planar de deformação para o estado planar de tensão na região da frente de trinca. Essa mudança é gerada pela cavitação interna das partículas de borracha.

A cavitação interna das partículas de borracha em polímeros tenacificados ocorre quando um estado triaxial de tensão na ponta de uma trinca induz deformação nas partículas de borracha que pode resultar na formação de vazios internos na partícula ou descolamento da partícula na interface com a matriz [17]. A cavitação é considerada um importante fator iniciador do microescoamento sob cisalhamento para polímeros que apresentem este mecanismo de deformação. É importante notar que a cavitação em si não apresenta grande capacidade de dissipar energia, porém possibilita que os mecanismos de dissipação citados sejam iniciados.

A tenacificação dos polímeros pode ser avaliada por meio de vários ensaios. Devido à sua grande utilização e relativa facilidade de execução, os ensaios de impacto são muitas vezes escolhidos como método de avaliação.

2.1.5 Morfologia de fases

O processo de tenacificação é dependente da eficiência com que a fase borrachosa consegue disparar os mecanismos de deformação da matriz. A eficiência desta tenacificação depende, além das características físicas e químicas dos componentes, da quantidade de fase borrachosa e da interação entre os componentes, da microestrutura ou morfologia das fases formadas pelos dois componentes. Em sistemas poliméricos multifásicos, a forma com que os polímeros se organizam durante a obtenção destes sistemas é conhecida por morfologia de fases e é a morfologia que influencia o comportamento físico e mecânico do referido sistema polimérico.

Em blendas poliméricas imiscíveis ou multifásicas são vários os tipos de morfologia, podendo se apresentar de maneira co-contínua ou como uma matriz com fase dispersa, sendo que a fase dispersa pode ter formato elipsoidal, esférico, cilíndrico, em forma de tiras, e apresentar tamanhos variados, com partículas com submícrons e até partículas com algumas centenas de microns [18]. A morfologia é definida durante o processamento e durante o resfriamento da blenda.

Em blendas que apresentam morfologia de fase dispersa, como é o caso das blendas PBT/ABS, alguns fatores morfológicos são importantes para determinar qual a efetividade da fase dispersa em promover a tenacificação da matriz. É importante considerar que as propriedades da própria matriz são determinantes para o comportamento da blenda, já que a deformação da matriz é a maior responsável pela absorção de energia durante a deformação e ruptura do material.

Em relação à morfologia, parâmetros como tamanho mínimo de partícula, distância entre partículas, morfologia interna de partículas grandes, distribuição do tamanho das partículas e distribuição das partículas na matriz afetam as propriedades da blenda e devem ser estudados especificamente para cada blenda, já que muitas vezes os valores ótimos destes parâmetros são diferentes para cada sistema.

Em relação ao tamanho das partículas de fase dispersa, cada blenda apresenta um tamanho em que o efeito de tenacificação é máximo. Este

tamanho depende do tipo de mecanismo preferencial de micro deformação e até da espessura do corpo-de-prova ensaiado. Quando o mecanismo preferencial de deformação é o microfibrilamento sob tensão, o tamanho das partículas costuma ser superior em relação ao das partículas de blendas cuja matriz se deforme preferencialmente por bandas de escoamento por cisalhamento. No primeiro caso, partículas maiores podem cavitarem sob campos de tensão inferiores aos de partículas menores, disparando mais rapidamente o microfibrilamento. Esta diferença pode ser observada nos casos da tenacificação do Poliestireno, que apresenta microfibrilamento sob tensão como mecanismo de deformação e que necessita de partículas de diâmetro entre 1 e 2 μm e das Poliamidas que se deformam por bandas de escoamento sob cisalhamento e cujas partículas de fase dispersa devem apresentar diâmetros de 0,2 a 0,3 μm [14]. Em ambos os casos, partículas com tamanhos inferiores aos citados levam à redução na resistência ao impacto, pois as partículas ficam mais resistentes à cavitação necessitando maiores tensões para que cavitem, apresentando menor eficiência de tenacificação.

2.1.6 Microrreologia na formação de Blendas Poliméricas

O estudo da microrreologia visa prever as propriedades reológicas macroscópicas de um sistema de fase dispersa por meio da variação de forma e tamanho dos elementos constituintes da mistura. A grande importância da microrreologia não é de possibilitar melhorias no fluxo ou na processabilidade das blendas, mas principalmente correlacionar as condições de mistura com a morfologia, que em última análise determina as propriedades finais da blenda. [19]

Em blendas imiscíveis com morfologia de fase dispersa é interessante determinar quais os parâmetros durante o processamento ou fluxo irão determinar o tamanho e a dispersão da fase dispersa. Portanto, os mecanismos de quebra e coalescência das partículas durante o fluxo devem ser entendidos a fim de prever qual morfologia será gerada.

Alguns modelos para compreender quais e como os parâmetros do processamento afetam o tamanho da fase dispersa foram propostos. Um deles foi proposto por Taylor ao verificar que quando o tamanho das gotas de fase dispersa são grandes o suficiente ou quando a taxa de deformação é alta, ocorre quebra das gotas. Segundo Taylor, os fatores que governam a quebra das gotas são a razão de viscosidades, o tipo de fluxo (cisalhante ou elongacional) e o número capilar.

A razão de viscosidade é definida conforme a equação 2.1:

$$p = (\eta_d/\eta_m) \quad 2.1$$

Em que, η_d é a viscosidade da fase dispersa e η_m é a viscosidade da matriz.

A razão de viscosidades (p) é determinante no processo de quebra das gotas sendo que, para vários autores, o valor de p para que ocorra quebra de partículas em fluxo cisalhante está restrito a um intervalo de valores entre, aproximadamente, 0,004 e 3,5. Para valores acima de 3,5, a viscosidade da fase dispersa é muito mais alta e a matriz não é capaz de deformar as partículas, pois as forças viscosas não são suficientes para superar a tensão superficial que mantém a gota estável. Já quando o valor de p é muito pequeno, a gota é deformada, porém não quebra.

O número capilar é definido conforme a equação 2.2

$$Ca = \eta_m R \dot{\gamma} / \sigma \quad 2.2$$

Em que, η_m é a viscosidade da matriz, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento (a multiplicação destes dois parâmetros representa a tensão de deformação), R é o raio da gota e σ é a tensão interfacial, em que a razão R/σ representa a influência das forças interfaciais.

Quando o valor de Ca for muito baixo, as forças interfaciais dominam e a gota fica estável; porém, quando Ca atinge um valor crítico, a gota se quebra dando origem a gotas menores. Para desintegração das partículas da fase dispersa em fluxo cisalhante para sistemas Newtonianos, Taylor definiu ainda um parâmetro adimensional (E) e a deformabilidade aparente da gota (D), definidos, respectivamente, pelas equações 2.3 e 2.4.

$$E = Ca[(19p + 16)/(16p + 16)] \quad 2.3$$

Em que, Ca é o número capilar e p é a razão de viscosidades;

$$D = (L_p - B)/(L_p + B) \quad 2.4$$

Em que L é o comprimento da partícula e B é a largura da partícula.

Segundo Taylor, no momento da quebra D e E tem valores aproximados de 0,5. Conforme visto na equação de E , a viscosidade da matriz, o raio da gota, a taxa de cisalhamento, a tensão interfacial e a razão de viscosidades são fatores determinantes no mecanismo de quebra das partículas da fase dispersa.

Em fluxo cisalhante o número capilar crítico é baixo apenas quando p está em torno de 1,0, tornando-se muito elevado quando o valor de p é aumentado ou diminuído.

Já para fluxos alongacionais o processo de quebra é muito mais eficiente, sendo que o número capilar crítico permanece muito menor para um amplo intervalo de valores de razão de viscosidade em relação ao fluxo puramente cisalhante. Uma das dificuldades de prever a morfologia das blendas em extrusoras de rosca dupla é que durante o processamento os polímeros estão sujeitos tanto a fluxos cisalhantes quanto alongacionais, dificultando sua previsão.

Além do mecanismo de quebra direta de uma gota estável, em que esta gota se quebra gerando outras menores, existe ainda outro mecanismo de quebra. Neste outro mecanismo, a gota é deformada até adquirir um formato de fibrila. Esta fibrila é então desintegrada gerando uma série de finas partículas de fase dispersa. Este mecanismo é conhecido por instabilidade senoidal da fibrila.

Este mecanismo ocorre quando, durante o fluxo, a fibrila começa a sofrer instabilidades na forma senoidal (empescoçamentos periódicos na fibrila). Durante a deformação na fibrila, o comprimento de onda da instabilidade cresce até um comprimento crítico em que as regiões de empescoçamento são rompidas dando origem a pequenas gotas que antes

formavam a fibrila. Um esquema deste mecanismo é apresentado na Figura 2.6.

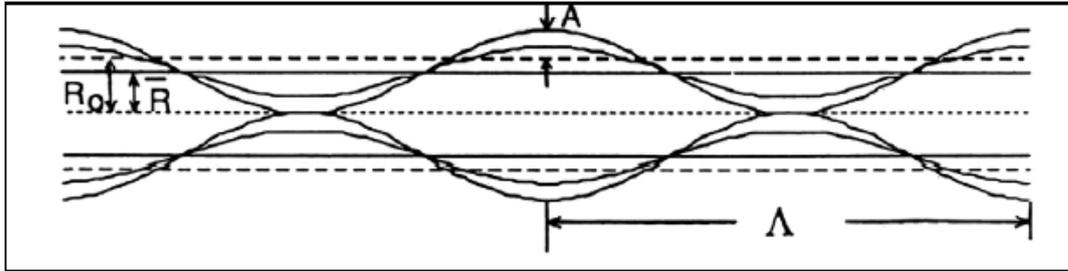


Figura 2.6 Desenho esquemático das instabilidades da fibrila [17].

Conforme Tomika, o tempo requerido para que ocorra a quebra por meio da instabilidade da fibrila é função da tensão interfacial, da razão de viscosidades e do diâmetro inicial da fibrila. O tamanho final da fase dispersa também foi estimado por Taylor, conforme a equação 2.5.

$$D_{máx} = \frac{4\sigma(p+1)}{\dot{\gamma} \eta_m \left(\frac{19}{4} p + 4\right)} \quad 2.5$$

Em que σ é a tensão interfacial, p é a razão de viscosidades, η_m é a viscosidade da matriz e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento.

Para que o tamanho final da fase dispersa possa ser estimado com maior aproximação à realidade, o efeito de coalescimento das partículas da fase dispersa também deve ser levado em consideração. O coalescimento ocorre quando duas partículas colidem durante o processamento e se juntam para formar uma partícula de maior diâmetro. Este processo ocorre ao mesmo tempo em que há quebra das partículas, ou seja, o tamanho final das partículas de fase dispersa depende do balanço entre os processos de quebra e coalescimento. Para a obtenção de partículas finas, é necessário que a quebra das partículas seja eficiente e que o coalescimento seja reduzido.

A coalescência das partículas depende de vários fatores como quantidade de fase dispersa, tensão interfacial entre as partículas e a matriz, tensão de cisalhamento e da probabilidade de uma colisão resultar em

coalescência. Após certo tempo de processamento os processos de quebra e coalescimento entram em equilíbrio e neste ponto o diâmetro de equilíbrio foi estimado por Tokita, conforme a equação 2.6.

$$d_e \approx \frac{24P_r\sigma}{\pi\tau_{12}} \left(\phi_d + \frac{4P_r E_{DK}}{\pi\tau_{12}} \phi_d^2 \right) \quad 2.6$$

Em que, τ_{12} é a tensão de cisalhamento, σ é a tensão interfacial, E_{DK} é a energia para quebra do volume, Φ_d é a fração volumétrica da fase dispersa e P_r é a probabilidade de que uma colisão resulte em coalescência.

No caso de blendas em que é utilizado um compatibilizante, a contribuição da tensão interfacial é muito reduzida, pois o compatibilizante age aumentando a interação entre as gotas de fase dispersa e a matriz, estabilizando as gotas e evitando a coalescência.

2.1.7 Cristalinidade em blendas poliméricas imiscíveis

Um dos fatores que tem grande influência nas propriedades das blendas é a cristalinidade do componente polimérico cristalizável. O estudo da cinética de cristalização em blendas pode ser dividido entre blendas miscíveis ou imiscíveis; entre as imiscíveis, pode haver aquelas em que a matriz seja cristalizável e a fase dispersa seja amorfa, ou a matriz seja amorfa e a fase dispersa seja cristalizável ou ainda as duas fases sejam cristalizáveis. No caso de blendas imiscíveis, fatores como estrutura e massa molar dos componentes, composição da blenda, tipo e grau de dispersão das fases no estado fundido, interação entre as fases, história térmica da blenda e condições de cristalização afetam propriedades como densidade de nucleação, taxa de crescimento de esferulitos, taxa de cristalização, grau de cristalinidade e morfologia da fase cristalina [20]. Como a blenda deste trabalho é imiscível e a fase cristalizável é a matriz, apenas esta condição é comentada a seguir.

Em blendas cuja matriz é cristalizável e a fase dispersa é amorfa, a cristalização da matriz ocorre de maneira semelhante à do polímero puro. A maneira mais comum de conseguir esta situação é por meio da nucleação heterogênea, provocada por heterogeneidades, tais como resíduos de catálise,

cargas, impurezas, fase cristalina não fundida, cada uma com uma energia de ativação típica, referente ao super-resfriamento, necessária para a formação de um núcleo ativo com tamanho crítico. Quando o super-resfriamento é suficientemente grande para atingir a energia de ativação da heterogeneidade de menor energia, é iniciada a cristalização primária, que se espalha para todo o material cristalizável por meio de nucleação secundária.

Como as heterogeneidades que levam à nucleação da matriz são as mesmas do polímero puro, a temperatura de cristalização (T_{km}) da matriz não difere muito da temperatura de cristalização do polímero puro (T_k). Assim como a T_{km} , alguns princípios do comportamento de cristalização do polímero puro são os mesmos para estas blendas. Entre eles podem ser citadas a temperatura de utilizada na fusão (quanto maior a temperatura menor a quantidade de partículas não fundidas) e a temperatura de cristalização isotérmica (grau de super-resfriamento).

Apesar destas semelhanças, o comportamento de cristalização nas blendas discutidas pode ser alterado devido a dois fenômenos: migração de impurezas durante a mistura no estado fundido e atividade nucleante da interface [20]. A migração das heterogeneidades para a fase amorfa pode reduzir a quantidade de núcleos de cristalização, diminuindo a densidade de nucleação na fase cristalina. A migração ocorre caso a energia livre da impureza na segunda fase seja menor do que na interface entre as fases. Alguns fatores afetam a probabilidade de que haja migração de heterogeneidades como quantidade de segunda fase, tempo e intensidade de mistura no estado fundido e o potencial químico entre as duas fases no estado fundido.

A atividade nucleante da interface depende muito da molhabilidade da fase dispersa na matriz. Caso a fase dispersa apresente boa molhabilidade na matriz cristalizável é possível que essa fase dispersa dispare mecanismos de nucleação heterogênea. Outros fatores que influenciam na capacidade nucleante da interface são o estado físico da fase amorfa, a composição da blenda, o tamanho das partículas de fase dispersa, a diferença de viscosidades no estado fundido e a tensão interfacial.

Após iniciada a cristalização, a presença de partículas de uma fase dispersa afeta o crescimento esferulítico da fase cristalizável, já que atuam como obstáculos físicos para o crescimento do esferulito. Quando uma frente de crescimento do esferulito encontra uma partícula da fase dispersa podem ocorrer basicamente três eventos: a rejeição da partícula para a região amorfa interesferulítica, a oclusão das partículas e a deformação destas partículas, sendo que todos estes efeitos causam um aumento na energia necessária para o crescimento dos esferulitos.

A taxa de crescimento é afetada principalmente pela temperatura de cristalização. Caso a cristalização ocorra em altas temperaturas, menor a força motriz que leva ao crescimento de esferulitos, reduzindo a taxa de crescimento; porém, quanto maior a temperatura, menor a viscosidade das partículas dispersas e mais facilmente estas são rejeitadas, diminuindo a energia para o crescimento e aumentando a taxa de crescimento. Portanto, a composição da blenda torna-se importante para a taxa de crescimento, pois quanto mais partículas de fase dispersa, maior é a energia necessária para o crescimento e menor a taxa de crescimento.

De maneira geral, a morfologia da fase cristalina é fortemente afetada pela densidade de nucleação, pela taxa de crescimento dos esferulitos e pela quantidade de fase dispersa, que na realidade afeta todos os parâmetros da cristalização.

2.1.8 Extrusão por meio de extrusora dupla rosca

Extrusoras são os equipamentos de processamento de polímeros mais utilizados industrialmente, com maior destaque para as extrusoras de rosca simples. Apesar disso, a utilização de extrusoras com duas ou mais roscas vem crescendo devido a certas características que as tornam mais adequadas em alguns tipos de processamento do que a extrusora de rosca simples.

A primeira patente de uma extrusora rosca dupla foi registrada em 1869 nos Estados Unidos, sendo mais tarde, em 1901 na Alemanha, patenteada o conceito de roscas interpenetrantes. Deste então este tipo de equipamento

sofreu grandes desenvolvimentos tecnológicos na constituição mecânica da máquina e também nas teorias científicas de mistura aplicadas ao processo especificamente. A primeira extrusora rosca dupla usada para o processamento de polímeros foi desenvolvida em 1930 na Itália por Roberto Colombo, e era do tipo co-rotacional. Outro italiano, Carlo Pasqueti, desenvolveu a contra-rotacional. Inicialmente as extrusoras com rosca dupla apresentavam muitos problemas mecânicos; posteriormente, com a solução destes problemas, ela foi introduzida no mercado e alcançou uma sólida posição na indústria de transformação de polímeros.

As extrusoras dupla rosca podem ser classificadas, de acordo com a direção de rotação, como contra ou co-rotacionais. Além disso, podem ser classificadas, conforme a proximidade entre as roscas, em separadas, tangenciais ou interpenetrantes, sendo que as interpenetrantes podem ser classificadas como parcialmente ou totalmente interpenetrantes.

Na Figura 2.7 estão esquematizadas as roscas co-rotacional e contra-rotacional:

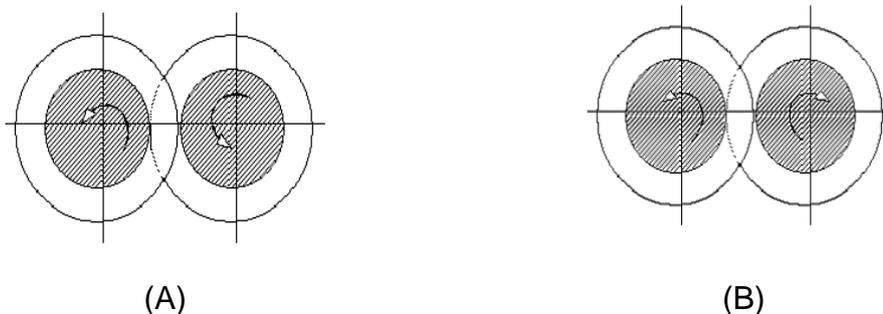


Figura 2.7 Sentidos de rotação de roscas duplas: A) co-rotacionais e B) contra rotacionais.[21]

Cada uma das combinações de roscas citadas apresenta uma característica, sendo que as diferenças entre elas podem ser maiores do que em relação à extrusora de rosca simples, porém de maneira geral as principais diferenças entre extrusoras dupla rosca e extrusoras mono rosca são em relação ao transporte de material.

Na extrusora de rosca simples o transporte depende das propriedades friccionais dos polímeros sólidos e das propriedades viscosas quando no

estado fundido e nas extrusoras de dupla rosca os materiais são carregados por deslocamento positivo, em alguns casos funcionando como bombas, podendo ser alimentados na forma de grânulos, pós, líquidos e outros materiais com diferentes formatos.

O preenchimento da rosca também é diferente nos dois tipos de extrusora, sendo que na extrusora de rosca simples o canal é totalmente preenchido com o material fundido sob pressão, enquanto na extrusora rosca dupla, ocorre preenchimento parcial dos canais e aumento da pressão nas regiões onde são colocadas restrições.

Outra diferença importante é a complexidade do fluxo, que nas extrusoras dupla rosca é muito maior do que na extrusora de rosca simples. Essa complexidade de fluxo, principalmente o que ocorre na região interpenetrante das roscas de extrusoras interpenetrantes, é responsável pelas ótimas características de mistura, transferência de calor, capacidade de fusão, capacidade de desvolatização e controle da temperatura. A elevada complexidade de fluxo, por outro lado, dificulta a modelagem matemática, sendo difícil de prever a *performance* da extrusora de rosca dupla baseando-se na geometria e condições de processo da extrusora e nas propriedades dos polímeros [22].

Uma maneira encontrada para contornar este problema foi o desenvolvimento de roscas modulares, em que o perfil geométrico da rosca pode ser alterado utilizando diferentes elementos de rosca de maneira a adequar a geometria da rosca ao sistema a ser processado.

Em relação aos elementos de rosca, existem basicamente, elementos de condução e de mistura. Em ambos os casos os elementos podem ser reversos, ou seja, ao invés de empurrar o material para frente, funcionam como elementos de restrição, forçando o material para trás, gerando regiões em que os canais da rosca ficam preenchidos e o material sob pressão, conforme citado. A Figura 2.8 apresenta os dois tipos de módulos:



Figura 2.8 Elementos de condução e mistura de uma rosca dupla Werner Pfleiderer.[21]

Os elementos de condução são responsáveis basicamente por carregar o material para frente e transferir calor com baixa capacidade de mistura. Além de poderem ser reversos, os elementos de condução podem variar em relação à largura do canal e ao ângulo do filete. Os elementos que efetivamente são responsáveis por promover tanto misturas dispersivas quanto distributivas são os elementos de mistura. Estes apresentam diferentes formatos e geometrias. Dentre eles os elementos conhecidos como discos de malaxagem foram os primeiros a serem desenvolvidos com esse intuito, e são compostos por discos defasados por diferentes ângulos e que também podem apresentar diferenças na largura dos discos. Estas diferenças alteram tanto as características de mistura dos discos quanto a sua capacidade de condução do material para frente. A Figura 2.9 apresenta algumas diferenças na geometria dos blocos de malaxagem.

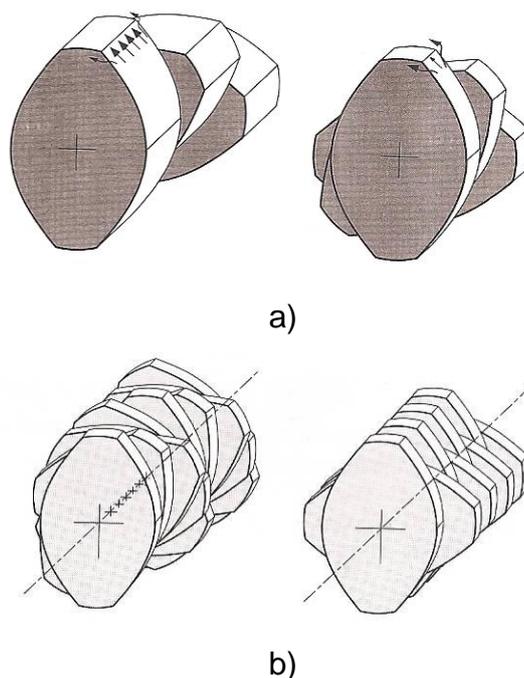


Figura 2.9 Blocos de malaxagem com diferentes larguras a) e ângulos de defasagem b). [22]

Em relação ao ângulo de defasagem dos discos, é possível afirmar que blocos de discos defasados com ângulos entre 0° e 90° apresentam característica de condução positiva de material uma vez que é formado um canal em que o material é levado para frente. Já blocos com discos defasados com 90° , apresentam característica de condução neutra, uma vez que não é formado um canal e o material tende a ficar estacionado por mais tempo sofrendo a ação dos discos. Já os blocos de fluxo reverso (ângulos de defasagem entre -90° e 0°) apresentam característica de condução negativa, levando o material para trás, funcionando como elemento de restrição do fluxo.

Em relação à largura dos discos, é possível afirmar, de maneira geral, que discos mais largos são mais efetivos na mistura dispersiva enquanto discos mais estreitos são mais efetivos para mistura distributiva. A explicação para esta diferença é a de que em elementos compostos por discos mais largos, grande quantidade de material é forçada para a região de alta tensão dos discos e como estes são largos, pequena quantidade de material é capaz de contornar essa região e seguir para frente. O material que fica preso nesta

região está sujeito a altas tensões cisalhantes e elongacionais, favorecendo a mistura dispersiva.

Em elementos cujos discos são mais estreitos uma maior quantidade de material consegue passar pela região de alta tensão com menor efeito dispersivo, porém como o fluxo é dividido várias vezes onde ocorre um elevado efeito distributivo. [22]

As extrusoras dupla rosca co-rotacionais totalmente interpenetrantes e auto-limpantes tiveram grande desenvolvimento com a união da Werner e da Pfeiderer na Alemanha. A primeira extrusora de rosca dupla interpenetrante foi desenvolvida na década de 1940 por Erdmenger e desenvolvida e comercializada por Werner & Pfeiderer na década de 1950. Estas roscas são modulares e apresentam diferentes módulos de transporte e mistura. Neste tipo de rosca, o fundido descreve um movimento no formato de 8 ao passar de uma rosca para a outra nos elementos de condução gerando uma boa homogeneização.

Nas Figuras 2.10, 2.11 e 2.12 é possível observar a influência de algumas variáveis geométricas dos módulos que compõem uma extrusora rosca dupla da Werner & Pfeiderer (W&P), sobre as intensidades das funções de mistura (distribuição), dispersão (cisalhamento) e condução.

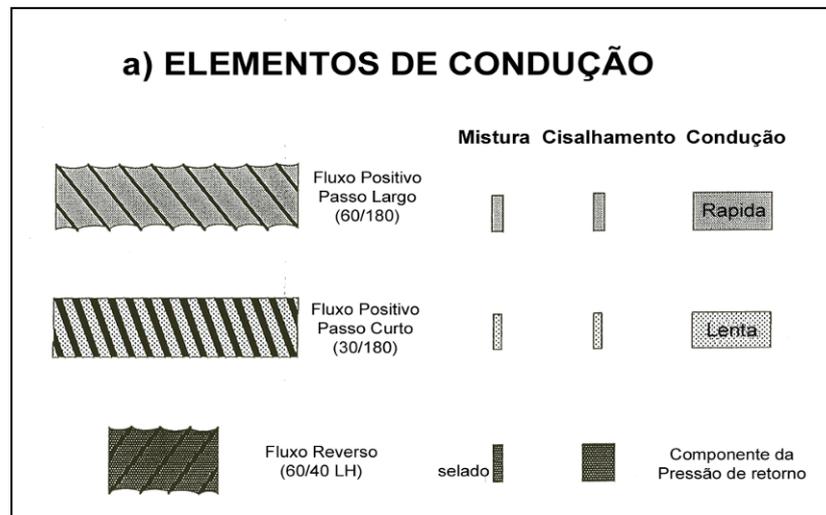


Figura 2.10 Influência das variáveis geométricas dos elementos de condução de uma extrusora rosca dupla co-rotacional e interpenetrante, sobre as funções de mistura (distribuição), dispersão (cisalhamento) e condução [21].

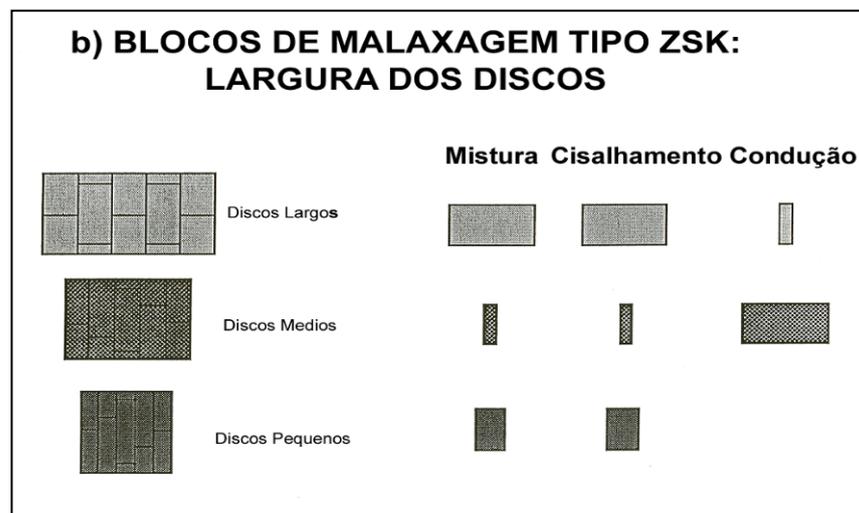


Figura 2.11 Influência da largura dos discos misturadores de uma extrusora rosca dupla co-rotacional e interpenetrante, sobre as funções de mistura (distribuição), dispersão (cisalhamento) e condução [21].



Figura 2.12 Influência do ângulo entre os discos misturadores de uma extrusora rosca dupla co-rotacional e interpenetrante, sobre as funções de mistura (distribuição), dispersão (cisalhamento) e condução [21].

Além das variáveis do processo (taxa de alimentação, rotação da rosca, posição ou local de alimentação dos polímeros) e da geometria da rosca, o tipo de matriz utilizado também influencia no desenvolvimento da morfologia da blenda. A região de entrada da matriz apresenta fluxo elongacional significativo que leva a modificações na morfologia da fase dispersa podendo inclusive alterar totalmente o formato e o tamanho da fase dispersa. Além disso, o fluxo elongacional faz com que as moléculas dos polímeros se alinhem preferencialmente na direção longitudinal em relação ao fluxo e, conforme o tempo que as moléculas levam para relaxar e o comprimento da região paralela da matriz, esse relaxamento pode ocorrer dentro da matriz ou fora, gerando inchamento do extrudado.

Em relação à matriz é possível alterar o formato (cilíndrica, anelar, retangular), o comprimento, a largura e a espessura. Portanto, estudar a influência da matriz na morfologia da blenda é de grande importância já que neste ponto os polímeros estão sujeitos a diferentes tipos de fluxo.

No processamento realizado por meio da extrusora de rosca dupla, a blenda polimérica está sujeita a fluxos diversos tanto ao longo das roscas quanto na matriz de extrusão. Os diferentes fluxos são responsáveis pela incorporação de componentes à blenda, gerando as propriedades finais, sejam elas morfológicas, mecânicas ou reológicas.

As propriedades finais dependem da dispersão e do tamanho de partículas da fase dispersa de um polímero no outro e normalmente esse controle é complicado devido à falta de controle das variáveis durante o processamento.

2.1.9 Degradação de polímeros

Degradação polimérica, de uma maneira geral, pode ser compreendida como uma coleção de processos que degradam os polímeros, deteriorando suas propriedades e aparência [23]. Tais processos geram mudanças nos polímeros, alterando sua estrutura. Os processos de degradação polimérica são vários e na maioria das vezes atuam ao mesmo tempo. Dentre os principais tipos de degradação é possível citar: térmica (uma vez que os polímeros são moléculas orgânicas muito suscetíveis a variações de temperatura), mecânica, oxidativa, por radiação, química e biológica.

A degradação em polímeros é caracterizada pelo ataque e muitas vezes pela quebra de suas ligações químicas. Este ataque sempre se inicia na ligação química mais vulnerável do polímero e seu início praticamente determina qual será seu desenvolvimento [23]. Para que ocorra esse ataque alguma fonte de energia deve estar presente, como a energia térmica.

Os processos de degradação dependem fortemente do tipo de energia que gera a degradação, da combinação de dois ou mais geradores de degradação, da estrutura química dos polímeros (átomos presentes, tipos de ligação), da estrutura espacial das moléculas (tamanho de cadeia, linearidade), presença de estabilizantes, presença de catalisadores, presença de outros polímeros mais ou menos suscetíveis à degradação e outros fatores. Cada combinação dos fatores citados leva a diferentes iniciações do processo

degradativo, que levam a diferentes reações de propagação que geram diferentes produtos de degradação. Portanto, cada polímero apresenta seu processo degradativo em função do tipo de degradação que esteja sofrendo (térmica, oxidativa, mecânica). Os processos degradativos mais comuns são: quebra aleatória da cadeia, depolimerização, formação de ligações cruzadas, eliminação de grupamento lateral, substituição, reações entre grupos laterais.

Esta discussão será focada na degradação termomecânica que é o principal mecanismo de degradação presente no processamento de polímeros no estado fundido e na degradação oxidativa, quais suas conseqüências para a estrutura e as propriedades dos polímeros e quais os métodos de avaliação do processo de degradação. Não serão enfatizadas as reações químicas envolvidas neste processo.

Durante a etapa de processamento no estado fundido, o polímero está sujeito a altas taxas de deformação e altas temperaturas. A degradação proveniente das altas taxas de deformação sofridas pelo polímero em um equipamento de processamento (extrusoras, injetoras, misturadores) geralmente levam a quebras na cadeia polimérica com conseqüente redução da massa molecular do polímero [24].

O efeito da temperatura na degradação durante o processamento pode tanto ser benéfico quanto acelerar o processo degradativo. Pode reduzir a degradação mecânica uma vez que quanto maior a temperatura menor a viscosidade do polímero e menor será sua resistência ao fluxo, reduzindo assim a degradação mecânica. Porém, a partir de certa temperatura específica para cada polímero, a degradação térmica passa a ocorrer, acelerando o processo degradativo.

Outro fator que sempre deve ser levado em conta é a presença de oxigênio e umidade. A umidade deve ser sempre evitada, pois a água a altas temperaturas (processamento de polímeros ocorrem geralmente acima de 200°C) pode ser dissociada levando a degradação hidrolítica. Já o oxigênio, sempre presente, também se dissocia gerando espécies altamente reativas que podem atacar o polímero caso este apresente ligações susceptíveis. Uma

maneira de observar a degradação de polímeros é analisar a presença de carbonilas e hidroxilas que são formadas devido à presença de oxigênio.

No caso de blendas poliméricas a avaliação dos efeitos do processamento na degradação dos polímeros é ainda mais complexa. Cada polímero apresenta um comportamento de degradação, sendo mais ou menos resistente aos fatores listados acima. É necessário ainda, levar em conta que a degradação de um dos polímeros pode acelerar a degradação do outro. No caso de blendas de termoplásticos com elastômeros insaturados, as insaturações são pontos preferenciais de reações de degradação e podem gerar grupamentos reativos que poderão atacar o termoplástico reduzindo sua vida útil [23]. Sabendo da deficiência de estabilidade de um dos polímeros da blenda, o processamento pode ser adaptado para que este polímero não seja tão exposto a condições degradativas.

No caso do processamento em extrusoras dupla rosca modulares e com a possibilidade de diferentes pontos de alimentação, é possível alimentar o polímero menos estável mais à frente para que fique por menos tempo sujeito ao calor e ao cisalhamento. Como a rosca é modular é possível ainda, desenvolver um perfil de rosca utilizando menos elementos que imponham alta deformação após o ponto de alimentação deste polímero.

Estes cuidados devem ser tomados pois a degradação de um dos componentes ou dos dois leva a diversas alterações na estrutura e propriedade dos componentes, alterando assim as propriedades da blenda.

Existem diversas maneiras de acompanhar e de avaliar a degradação polimérica. Dentre eles, os mais utilizados são: análise termogravimétrica (TGA), análise térmica diferencial (DTA), cromatografia de permeação de gel (GPC), cromatografia gasosa, espectroscopia de absorção no infravermelho, viscosimetria de soluções diluídas.

Cada técnica fornece diferentes tipos de informação e deve ser aplicada de maneira correta, já que cada técnica é mais adequada para cada polímero e processo degradativo. Por exemplo, a degradação de polímeros cujo processo degradativo preferencial seja a cisão de cadeia é mais facilmente avaliada por técnicas que avaliem o tamanho das moléculas, como o GPC e a viscosimetria.

Já para polímeros que se degradem com o consumo de insaturações, estes podem ser avaliados por técnicas que identifiquem grupamentos químicos, como a cromatografia gasosa e a espectroscopia de absorção no infravermelho.

Além disso, uma vez que a degradação leva a mudanças nas propriedades dos polímeros, esta pode ser acompanhada por meio de medições diretas de suas propriedades afetadas pelas mudanças. Entre estas medidas estão ensaios mecânicos, avaliação de mudança de cor e opacidade, ensaios reológicos. Normalmente, indícios de degradação são apresentados justamente quando são avaliadas as propriedades e se torna necessário recorrer às técnicas citadas anteriormente para uma melhor compreensão dos mecanismos e produtos de degradação gerados.

No caso de blendas poliméricas, a degradação de cada componente deve ser levada em conta. No caso de blendas de fase dispersa cujo processo de tenacificação é desejado, degradações nos polímeros durante o processamento podem afetar a viscosidade dos componentes alterando a razão de viscosidades o que leva a mudanças no processo de quebra da fase dispersa gerando mudanças na morfologia da blenda. Outro problema é que, caso haja degradação da matriz, esta pode apresentar uma redução na capacidade de se deformar, reduzindo o efeito de tenacificação. No caso da degradação da fase dispersa, sua capacidade de disparar os mecanismos de deformação na matriz pode ser reduzida.

2.1.10 Revisão Bibliográfica

Um dos trabalhos que deu início à pesquisa sobre blendas PBT/ABS foi realizado por Hage e colaboradores [2] e estudou a influência do tipo de ABS, da composição da blenda e das condições de processamento sobre a morfologia e a resistência ao impacto desta blenda. Neste estudo foram utilizados dois tipos de PBT com diferentes massas molares e três tipos de ABS, com 38%, 45% e 50% de borracha. Foi observado, ainda, que o tipo de PBT pouco influenciou nos resultados, porém o tipo de ABS e a temperatura de

extrusão e de moldagem por injeção são determinantes nas propriedades das blendas. Foi observado que os três tipos de ABS promoveram aumento na resistência ao impacto com entalhe quando acima de 30% em massa da blenda, porém cada tipo de ABS influenciou com intensidade diferente a tenacificação. O aumento na resistência ao impacto pôde ser observado até temperaturas de -30° C. As condições de extrusão e moldagem foram extremamente determinantes nas propriedades finais. Com um aumento na temperatura, ocorre um aumento na relação de viscosidades do PBT e do ABS tornando grosseira a fase dispersa de ABS na matriz de PBT, levando a uma baixa melhoria na resistência ao impacto. Quando moldada em altas temperaturas, ocorreu diminuição na resistência ao impacto e aumento na temperatura de transição frágil-dúctil.

As perdas nas propriedades são mais evidentes quando a relação entre viscosidades do PBT e do ABS é maior, como é o caso do ABS-50. Neste caso, um aumento na temperatura leva a uma pobre dispersão do ABS e conseqüentemente diminuição da resistência ao impacto e aumento na temperatura frágil-dúctil. Os outros dois tipos de ABS proporcionaram ótima tenacificação do PBT com excelentes propriedades mesmo sem a utilização de compatibilizantes. Em relação às variáveis de processo estudadas, foi verificado que blendas processadas em altas temperaturas apresentaram piores resultados, fato que os autores atribuíram a um aumento na razão de viscosidades com pior dispersão das partículas de ABS e degradação da matriz de PBT reduzindo sua capacidade deformacional. Foi verificado também que extrusoras de rosca dupla são mais eficientes no processo de mistura dos polímeros.

Em outro trabalho, Hage e colaboradores [3] verificaram a influência da adição do ABS no comportamento de fusão e cristalização do PBT. Foi verificado que os valores de Temperatura de fusão cristalina (T_m) e na Entalpia de fusão (ΔH_m) não foram alterados em relação ao PBT puro. Porém foi verificado que no resfriamento houve queda na Temperatura de cristalização (T_k) e na entalpia de cristalização (ΔH_k), indicando que houve redução na cristalinidade do PBT. Foi verificado também que a taxa de nucleação foi

reduzida enquanto a taxa de crescimento dos esferulitos aumentou nas blendas em relação ao PBT puro. Em relação à redução da taxa de nucleação, os autores destacaram que a presença do ABS pode aumentá-la por facilitar a nucleação heterogênea devido à energia interfacial entre as partículas de ABS e a matriz, ou então reduzi-la por aumentar a viscosidade da blenda e reduzir a mobilidade das moléculas de PBT. Neste caso o efeito predominante pareceu ser o segundo. Ambrósio [1] verificou para blendas ternárias de PBT/ABS/MGE que, de maneira geral, as variáveis do processo que possam levar a um aumento da degradação da matriz de PBT (maiores tempos de residência, maior velocidade de rotação da rosca) e que induzem a uma menor viscosidade da blenda favorecem o aumento da cristalinidade pelas razões já citadas. Verificou também que a espessura da matriz do cabeçote também influenciou o grau de cristalinidade do PBT sendo que para menores espessuras a cristalinidade foi maior, fato atribuído à maior orientação das cadeias.

Ito e colaboradores [4] verificaram que a morfologia da blenda não compatibilizada é extremamente variável durante o processo sendo definida apenas na saída da matriz. Os autores verificaram que o fluxo no capilar da matriz é mais efetivo na dispersão do ABS do que o fluxo verificado entre os elementos de rosca no canhão. Portanto, é esperado que variações na geometria da matriz do cabeçote levem a diferentes morfologias e conseqüentemente diferentes propriedades. Em relação às blendas compatibilizadas, uma maior estabilidade da morfologia foi verificada por todo o processo. Em trabalho semelhante, Canto e colaboradores [5] também verificaram que a morfologia de partículas finamente dispersas é obtida na saída da matriz enquanto durante o processamento no canhão da extrusora são observadas diversas morfologias com aspecto co-contínuo. Segundo os autores o fluxo elongacional na região convergente da entrada da matriz é mais eficiente em promover a quebra das gotas da fase dispersa, gerando uma melhor dispersão. Os autores também verificaram que após a injeção a morfologia da blenda não compatibilizada apresentou partículas de ABS com diâmetro muito superior às da blenda após a extrusão indicando a instabilidade

da morfologia, enquanto para as blendas compatibilizadas a morfologia permaneceu muito semelhante à das blendas após a extrusão.

Hale e colaboradores [6] verificaram a influência da viscosidade do PBT na morfologia e propriedades finais das blendas. Foi identificado que dispersões mais finas de ABS, maiores valores de resistência ao impacto e reduções na temperatura frágil-dúctil foram obtidas para blendas cuja viscosidade do PBT era maior. Portanto, variáveis do processo que possam interferir na viscosidade do PBT como temperatura, velocidade de rotação e tempo de residência irão, provavelmente afetar as propriedades finais e a morfologia das blendas.

Bassani e colaboradores [25] estudaram os efeitos do processamento em blendas de PP/SEBS. Foi verificado que em relação à velocidade de rotação da rosca, blendas processadas com maiores rotações apresentaram os melhores resultados de resistência ao impacto mesmo sem reduzir o tamanho médio da fase dispersa em relação às blendas processadas com menores rotações. Os autores atribuíram o aumento na resistência ao impacto à melhor distribuição das partículas na matriz, reduzindo a distância interpartículas nas blendas processadas com maior rotação. Os autores afirmam que otimizando a distância interpartículas a matriz adquire maior capacidade de absorver energia com conseqüente aumento da resistência ao impacto. Em relação à taxa de alimentação, os autores verificaram que para maiores taxas de alimentação foram obtidas blendas com melhor desempenho. Os autores afirmaram que maiores taxas de alimentação levam a melhores condições de mistura. Tal fato pode ser atribuído ao maior preenchimento do canhão levando a uma mistura mais efetiva dos componentes.

Além dos trabalhos já citados, o processo de tenacificação do PBT é estudado por diversos autores [7], [8], [9], [26], [27], [28], [29], [30], e em sua maioria é utilizado algum tipo de compatibilizante [7], [8], [9], [27], [28], [29] e [30]. Nos trabalhos em que apenas a blenda binária é utilizada, as variáveis do processo não são profundamente exploradas como meios de obter morfologias e desempenho mecânico superior. Em trabalhos utilizando compatibilizantes, foi verificado que a morfologia é pouco afetada por variações no

processamento já que o compatibilizante estabiliza a fase dispersa evitando o coalescimento, conforme verificado por Ambrósio [1]. Além disso, na maioria dos trabalhos as análises de propriedades mecânicas foram realizadas somente em corpos-de-prova injetados [4], [5]. O processo de injeção altera de maneira drástica a morfologia das blendas em relação àquelas observadas após a extrusão como foi verificado em vários trabalhos [1], [4], [5].

O trabalho mais recente e mais completo na investigação da influência dos parâmetros do processo de extrusão nas propriedades finais de blendas PBT/ABS foi realizado por Ambrósio [1]. Nele, o autor estudou a influência de diversas variáveis do processo e parâmetros geométricos da rosca e da matriz de extrusão na morfologia e propriedades de blendas binárias de PBT/ABS e compatibilizadas por meio de extrusão reativa na presença do terpolímero acrílico MGE. O autor focou a caracterização nas blendas compatibilizadas e obteve resultados muito interessantes sobre como o processo pode alterar significativamente as propriedades da blenda. Em relação à resistência ao impacto e transição frágil-dúctil das blendas o autor verificou que os melhores resultados foram obtidos com menores velocidades de rotação, maiores vazões, discos de malaxagem mais estreitos e matrizes com menores comprimentos.

Ambrósio [1] atribuiu as reduções de resistência ao impacto e de aumento na temperatura de transição dúctil-frágil à degradação da matriz de PBT quando eram utilizadas condições de processo e geometrias de rosca e de matriz que ocasionassem maior degradação. Já em relação à morfologia das blendas compatibilizadas, não foram encontradas diferenças significativas em função de mudanças nos parâmetros de processo. Esse fato está ligado à ação do compatibilizante em atuar como um estabilizante da morfologia, evitando que a morfologia da blenda seja muito afetada pelas condições do processo. Como nas blendas binárias tal estabilização não ocorre é esperado que variações mais acentuadas sejam observadas na morfologia, possibilitando um estudo mais detalhado da influência do processamento na morfologia e propriedades das blendas PBT/ABS.

Além da morfologia final da blenda, a degradação de seus componentes também pode ser responsável pela perda de propriedades como foi verificado por Saron e colaboradores [31] em trabalhos de degradação de blendas PPO/HIPS.

Em seu trabalho Samperi e colaboradores [32] investigaram a degradação térmica do PBT e verificaram significantes reduções de massa molecular conforme era aumentada a temperatura. Caroccio e colaboradores [32] também verificaram a redução da massa molecular com o aumento do tempo de exposição a altas temperaturas. Além dos ensaios de viscosimetria para determinação da massa molecular viscosimétrica os autores utilizaram técnicas para a identificação dos produtos de degradação do PBT. Foram encontrados oligômeros cíclicos, oligômeros com finais de cadeia com grupamentos carboxila e finais de cadeia com insaturações. Outros trabalhos [34] e [35] também apresentam resultados da identificação dos produtos de degradação do PBT, porém o método mais direto e provavelmente mais simples de avaliar a extensão da degradação do PBT seja o da avaliação de sua massa molecular através da viscosimetria de soluções diluídas.

Em relação ao ABS, seu processo de degradação foi investigado por Bokria e colaboradores [36] e Santos e colaboradores [37] através de análise por espectroscopia no infravermelho. Foi verificado que à medida que o processo degradativo avança, são observados aumentos nos picos referentes à formação de carbonilas e hidroxilas, e redução nos picos referentes às insaturações do polibutadieno, indicando que as insaturações estão sendo quebradas durante o processo degradativo. Foi verificado também que os picos referentes aos outros componentes do ABS (acrilonitrila e estireno) são pouco alterados pelo processo degradativo, podendo ser utilizados como referências para possíveis normalizações.

Apesar das análises da degradação dos componentes individuais não serem complicadas, é necessário que algum método de separação ou que possibilite a investigação individual de cada componente seja desenvolvido. Em seu trabalho, Fox e colaboradores [38] investigaram a degradação do PET em blendas PET/ABS. Os autores investigaram a perda de resistência ao impacto

Izod da blenda quando a temperatura de injeção era aumentada. A degradação do PET foi avaliada através de sua massa molecular obtida por cromatografia de permeação em gel (GPC). Para tanto, a blenda foi exposta a um solvente que apenas dissolvia o PET e a solução foi então filtrada para a retirada de partículas de ABS. Conforme observado nos resultados a queda nas propriedades de impacto acompanharam a redução na massa molecular do PET causada pelo aumento na temperatura de injeção.

Apesar da blenda PBT/ABS e seu processamento já terem sido estudados, pouco ou nenhum destes estudos foram realizados de maneira a entender qual a influência das variáveis do processamento em extrusora no comportamento da blenda binária e principalmente quais os mecanismos e a influência da degradação dos polímeros nas propriedades. A degradação termomecânica do PBT e do ABS também é pouco explorada e sua influência nas propriedades finais da blenda pouco compreendida. Este trabalho visa explorar as influências das variáveis de processo nas propriedades das blendas PBT/ABS levando em consideração os mecanismos e a extensão da degradação dos componentes e a morfologia final da blenda.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Poli(tereftalato de butileno) – PBT

O PBT utilizado neste trabalho será o Valox 315 fornecido pela Sabic Innovative Plastics, antiga GE Plastics South America. Este PBT possui um índice de fluidez igual a 6,3 gramas/10 minutos, quando medido a 250°C sob uma carga de 1,20 Kg. Sua massa molar numérica média medida por viscosimetria é de 41.666 g/mol. [1]

3.1.2 Acrilonitrila Estireno Butadieno – ABS

O ABS utilizado neste trabalho será o Cicolac 36360 cedido pela Sabic Innovative Plastics, antiga GE Plastics. Este ABS foi sintetizado por polimerização em emulsão, possuindo polibutadieno disperso em uma matriz de copolímero estireno-acrilonitrila (SAN), e uma terceira fase constituída por moléculas da fase borrachosa de polibutadieno enxertadas com moléculas de SAN. O ABS Cicolac 36360 caracterizado em estudos anteriores por ultracentrifugação e análise elementar mostrou possuir aproximadamente 50% em massa de fase borrachosa rica em polibutadieno, 12% em massa de acrilonitrila e 38% de estireno. [1]

3.2 Métodos

3.2.1 - Processamento em extrusora

As blendas utilizadas neste trabalho foram processadas em uma extrusora de rosca dupla co-rotacional interpenetrante, modelo ZSK 30 da Werner-Pfleiderer com 30 mm de diâmetro e L/D de 34 durante o doutoramento de Ambrósio [1]. Apenas duas blendas que serão devidamente identificadas, não foram processadas durante o trabalho de Ambrósio [1], porém foram utilizados os mesmos equipamentos e condições descritas em seu trabalho. Todas as blendas utilizadas no trabalho são binárias, sem a presença de

compatibilizante e possuem composição 70/30 em massa de PBT/ABS. O pesquisador desenvolveu vários componentes e dispositivos para monitoramento do processo e obtenção de perfis com medidas controladas das blendas com intuito de utilizá-las diretamente para a caracterização (mecânica, morfológica, térmica e reológica) sem a necessidade de injeção das blendas para obtenção corpos-de-prova.

Dentre os dispositivos desenvolvidos para o trabalho de Ambrósio [1], merecem destaque o cabeçote de extrusão que foi desenvolvido para permitir a colocação de diferentes matrizes com secção retangular para a extrusão dos perfis, os dispositivos de monitoramento da pressão na camisa da extrusora, o puxador de perfis e a mini-calha para o resfriamento das amostras. As fotografias destes equipamentos estão apresentadas nas Figuras 3.1, 3.2, 3.3 e 3.4.



Figura 3.1 Fotografia do cabeçote de extrusão [1].



Figura 3.2 Fotografia dos dois dispositivos para acoplamento dos transdutores de pressão para a ERDCI Werner-Pfleiderer modelo ZSK30 [1].



Figura 3.3 Fotografia do puxador de perfis com moto variador de velocidade de 0,5 até 50 m/mim [1].

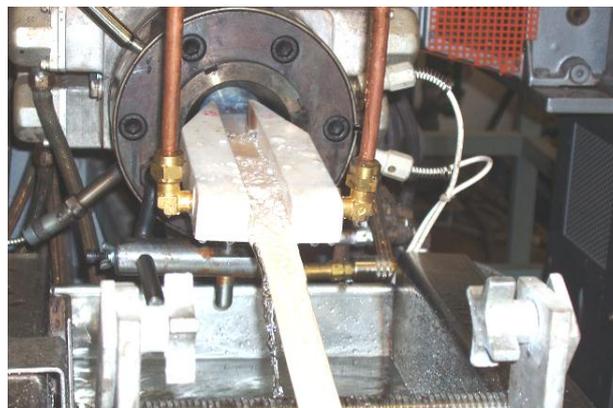


Figura 3.4 Fotografia da mini calha para resfriar e calibrar os perfis extrudados, construída em teflon e montada sobre base de aço inox, extrudando uma fita com 3,6 mm de espessura e 25 mm de largura [1].

Durante o seu trabalho, Ambrósio [1], obteve aproximadamente 86 blendas com diferentes condições de processamento sendo 23 delas, blendas PBT/ABS sem a presença do compatibilizante. Porém, devido ao grande número de amostras, o pesquisador analisou de maneira mais profunda apenas as blendas compatibilizadas.

Neste trabalho foram caracterizadas 14 blendas não compatibilizadas com o intuito de verificar a influência da taxa de alimentação dos componentes da blenda, a velocidade de rotação da rosca, o comprimento e a espessura da

matriz e o ângulo de defasagem dos elementos dos blocos de malaxagem nas propriedades e morfologia das blendas. Para cada variável citada, serão analisados dois pares de blendas. A Tabela 3.1 resume as condições utilizadas para a extrusão.

Tabela 3.1 Resumo das variáveis de processo estudadas.

Vel. de rosca (rpm)	Matriz		Elementos de Malaxagem inseridos no perfil da Rosca						
	H (mm)	L (mm)	4KB45/5/42 2 pré-mist		4KB45/5/14 2 pré-mist		1KB45/5/14 2 pré-mist	4KB90/5/14 2 pré-mist	1KB90/5/14 2 pré-mist
			7,0 kg/h	3,5 kg/h	7,0 kg/h	3,5 kg/h	7,0 kg/h	3,5 kg/h	7,0 kg/h
120	3,6	0	4	70	64	61	38C	56	80
	3,6	30	21	-	-	-	-	-	-
	3,6	60	9 13*	-	-	-	-	-	-
	1,8	30	19	-	-	-	-	-	-
240	3,6	0	2	-	-	-	-	-	-
	3,6	60	12*	-	-	-	-	-	-
	1,8	0	17	-	-	-	-	-	-

*Blendas obtidas com alimentação do ABS no primeiro barril da extrusora. As demais foram obtidas alimentando o ABS no quinto barril da extrusora.

As blendas foram obtidas na forma de fitas de 3,6 mm e 1,8 mm de espessura aproximadamente. As fitas foram então usinadas para obter corpos-de-prova de impacto e estampadas para obter corpos-de-prova de tração sem a necessidade de injeção do material. As fitas obtidas podem ser observadas na Figura 3.5.



Figura 3.5 Fotografia de perfis extrudados (fitas) das blendas PBT/ABS para estudo morfológico e propriedades mecânicas.

Os perfis de rosca utilizados na obtenção das blendas estão apresentados nas Figuras 3.6, 3.7, 3.8, 3.9 e 3.10, destacando as diferenças nos blocos de malaxagem. A Figura 3.11 apresenta as matrizes e suas respectivas medidas. Acoplando-as foi possível obter os diferentes comprimentos de matriz.

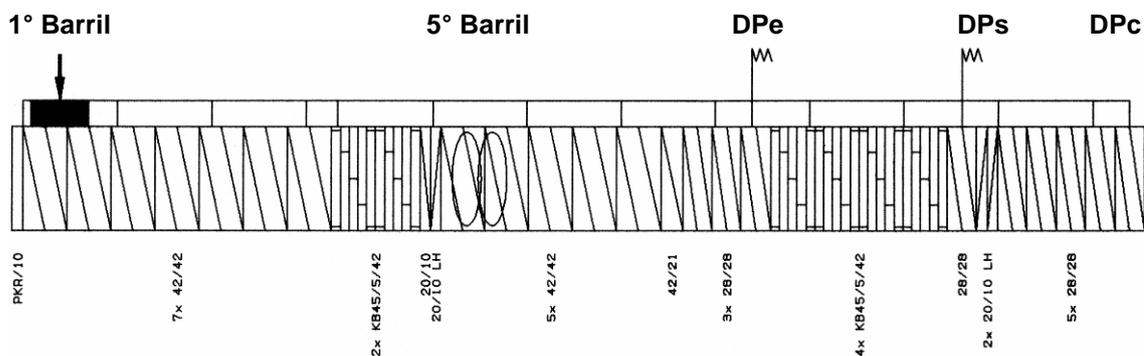


Figura 3.6 Geometria da rosca dupla **4KB45/5/42-2PM** com 4 blocos de discos misturadores tipo KB45/5/42 posicionados entre 2 transdutores de pressão (DPe e DPc), e 2 pré-misturadores tipo KB45/5/42 no 4° barril.

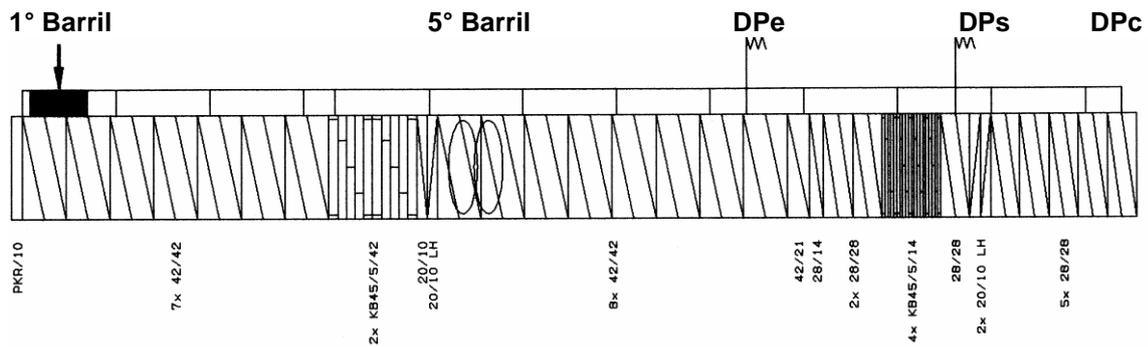


Figura 3.7 Geometria da rosca dupla **4KB45/5/14-2PM** com 4 blocos de discos misturadores tipo KB45/5/14 posicionados entre 2 transdutores de pressão (DPe e DPs), e 2 pré-misturadores tipo KB45/5/42 no 4º barril.

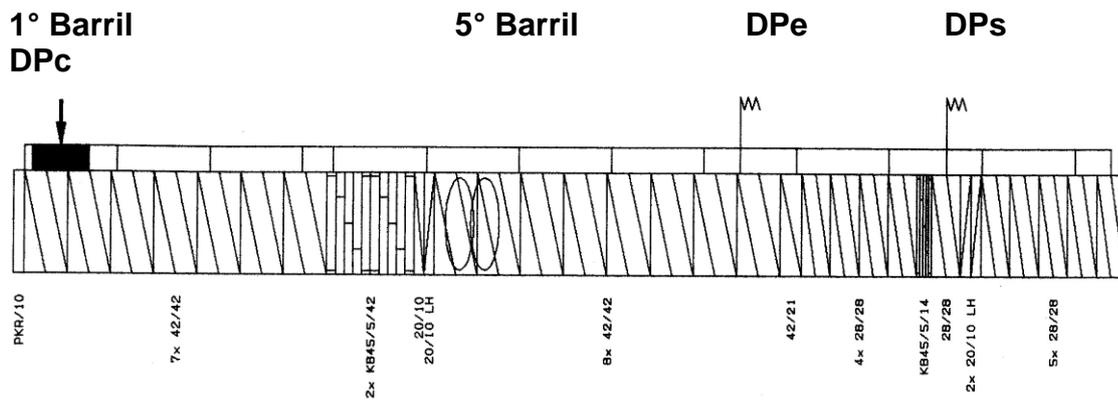


Figura 3.8 Geometria da rosca dupla **1KB45/5/14-2PM** com um bloco de discos misturadores tipo KB45/5/14 posicionados entre 2 transdutores de pressão (DPe e DPs), e 2 pré-misturadores tipo KB45/5/42 no 4º barril.

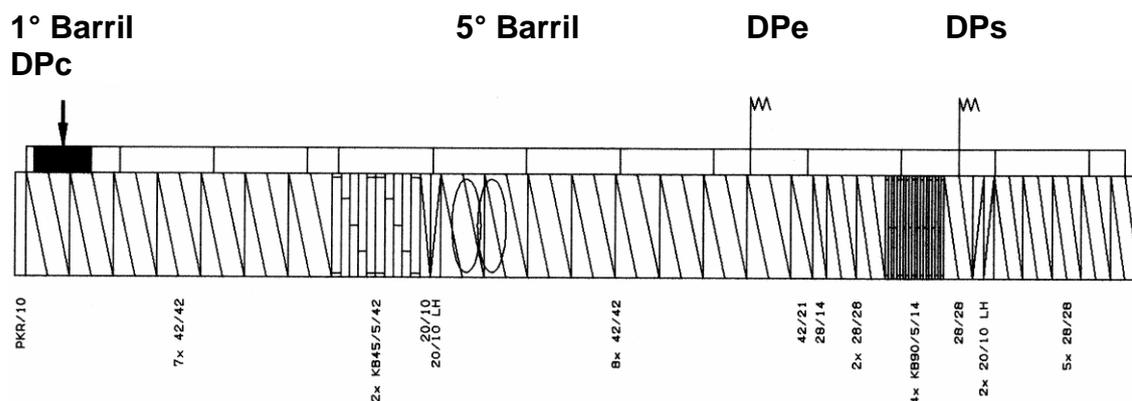


Figura 3.9 Geometria da rosca dupla **4KB90/5/14-2PM** com 4 blocos de discos misturadores tipo KB90/5/14 posicionados entre 2 transdutores de pressão (DPe e DPs), e 2 pré-misturadores tipo KB45/5/42 no 4º barril.

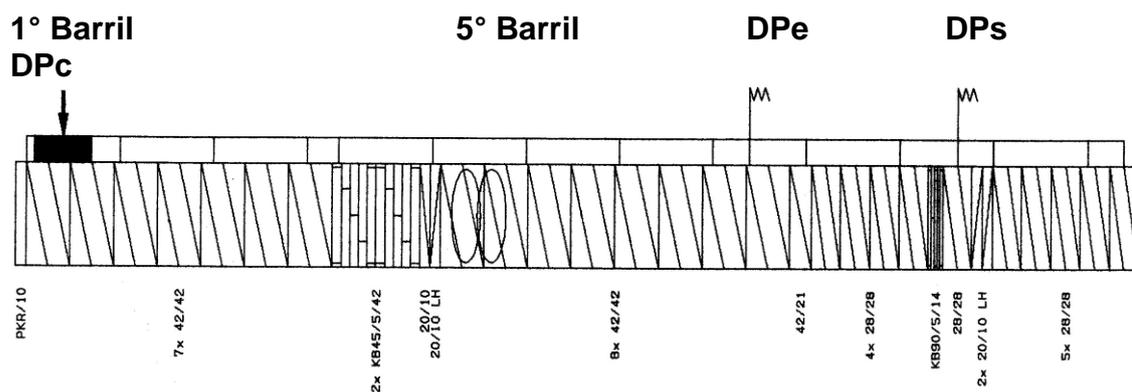


Figura 3.10 Geometria da rosca dupla **1KB90/5/14-2PM** com um bloco de discos misturador do tipo KB90/5/14 posicionados entre 2 transdutores de pressão (DPe e DPs), e 2 pré-misturadores tipo KB45/5/42 no 4º barril.

Conjunto de Matrizes com:
W = 25,0 mm, H = 1,8 mm



Conjunto de Matrizes com:
W = 25,0 mm, H = 3,6 mm



Figura 3.11 Foto dos conjuntos de matrizes de extrusão tipo placas paralelas (ou retangulares) e suas respectivas matrizes intermediárias, construídas para o cabeçote da ERDCI da Werner Pfleiderer.[1]

Para facilitar a identificação da variável de processamento a ser estudada em cada blenda, os números atribuídos às blendas foram substituídos por códigos que permitam visualizar todas as variáveis estudadas. A Tabela 3.2 apresenta os códigos a serem utilizados em substituição à numeração da Tabela 3.1.

Tabela 3.2 Formação do código de identificação das blendas processadas em extrusora de rosca dupla.

Blenda	Código das variáveis			
	Elementos de malaxagem	Espessura / Comprimento da matriz (mm)	Taxa de alimentação (kg/h)	Velocidade da Rosca (rpm)
4	(4KB45/42)	(3,6/0)	7,0	120
21	(4KB45/42)	(3,6/30)	7,0	120
9	(4KB45/42)	(3,6/60)	7,0	120
13*	*(4KB45/42)	(3,6/60)	7,0	120
19	(4KB45/42)	(1,8/30)	7,0	120
2	(4KB45/42)	(3,6/0)	7,0	240
12*	*(4KB45/42)	(3,6/60)	7,0	240
17	(4KB45/42)	(1,8/0)	7,0	240
70	(4KB45/42)	(3,6/0)	3,5	120
64	(4KB45/14)	(3,6/0)	7,0	120
61	(4KB45/14)	(3,6/0)	3,5	120
38C	(1KB45/14)	(3,6/0)	7,0	120
56	(4KB90/14)	(3,6/0)	3,5	120
80	(1KB90/14)	(3,6/0)	7,0	120

*Blendas obtidas com alimentação do ABS no primeiro barril da extrusora. As demais foram obtidas alimentando o ABS no quinto barril da extrusora.

3.2.2 Caracterização

3.2.2.1 Caracterização Reológica da blenda binária PBT/ABS [39]

No reômetro capilar INSTRON modelo 4467 foi realizado o teste de viscosidade x taxa de cisalhamento. Foram utilizadas, na caracterização, as amostras obtidas nos processamentos em extrusora. O capilar utilizado tem diâmetro de 0,762 mm e L/D de 33. Os ensaios foram realizados na faixa de cisalhamento entre 100 e 10.000 s⁻¹ sendo calculadas as viscosidades e taxas de cisalhamento corrigidas.

3.2.2.2 Caracterização Mecânica da blenda binária PBT/ABS

3.2.2.2.1 Ensaio de impacto Izod [40]

Os ensaios de impacto Izod foram realizados em um equipamento da marca Ceast modelo Resil Impactor utilizando um martelo de 2,5J. Os ensaios foram realizados conforme a norma ASTM D256:02 – “*Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics*” em corpos-de-prova usinados diretamente dos perfis extrudados. Os corpos-de-prova foram entalhados em um entalhador da Ceast com raio da ponta do entalhe de 0,25 mm. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente e sub ambiente com utilização de nitrogênio. Foram, portanto, determinadas a resistência ao impacto das blendas à temperatura ambiente e a temperatura de transição dúctil frágil das blendas, possibilitando comparar a influência de cada parâmetro de processamento na propriedade final da blenda.

3.2.2.2.2 Ensaio de tração [41]

Os ensaios de tração foram realizados em um equipamento da Instron, modelo 5569 conforme a norma ASTM D638:03 – “*Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*”. Os corpos-de-prova foram do Tipo IV e obtidos por estapagem dos perfis extrudados por meio de prensagem em prensa pneumática. Nos ensaios foram determinadas as propriedades de módulo de elasticidade, tensão de tração no escoamento, resistência à tração e alongamento na ruptura. Para determinação da curva tensão x deformação e das propriedades citadas foi utilizada uma célula de carga de 500 N e velocidade de ensaio de 10 mm/min à 23°C.

3.2.2.3 Caracterização Térmica da blenda binária PBT/ABS [42, 43]

A caracterização térmica foi realizada por calorimetria exploratória diferencial em um equipamento DSC 200 Phox da Netzsch. Foram realizados

ensaios no PBT puros e nas blendas obtidas por extrusão. Para o ensaio do PBT puro, foi utilizada uma amostra de PBT que foi passada na mesma extrusora utilizada na obtenção das blendas. Para o PBT puro e para as blendas, foi utilizado um programa que consiste em aquecer a amostra da temperatura ambiente até 250°C com taxa de aquecimento de 20°C/min. Após o aquecimento a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente com taxa de 20°C/min e novamente aquecida até 250°C com a mesma taxa.

3.2.2.4 - Caracterização Morfológica da blenda binária PBT/ABS [44, 45]

As morfologias das fases da blenda PBT/ABS foram analisadas por meio de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras extrudadas. O equipamento de MET é da marca Phillips modelo CM120, com voltagem de aceleração de 120 kV. As amostras foram preparadas por meio de ultramicrotomia criogênica, seguida de ataque químico com tetróxido de ósmio (OsO_4), para tingimento das fases visando facilitar o contraste das mesmas. As imagens foram binarizadas para posterior análise da dispersão das partículas de ABS.

Após a obtenção das micrografias, a dispersão das partículas foi analisada conforme o método descrito por Ito [5], através da binarização das imagens com posterior análise do número de partículas, da área e do perímetro das partículas e da área e do perímetro totais da micrografia, relacionados através da equação 3.1.

$$\text{Função dispersão} = \frac{(n)}{\sum \text{Área total}} \times \frac{\sum \text{Perímetro ABS}}{\sum \text{Área ABS}} \quad 3.1$$

Em que n é o número de partículas da fase dispersa presentes na micrografia. O método de calibração desta função desenvolvido por Ito [46] está apresentado no Anexo I.

A binarização das amostras foi realizada utilizando o Software Image Pro-plus 3.0 da Media Cybernetics. A determinação das regiões pertencentes a

fase dispersa for realizada pelo operador, utilizando o cursor. Após a determinação destas regiões, o software determina o número de partículas circuladas, sua área e seu perímetro, além da área total da micrografia. Estes valores foram utilizados na equação 3.1.

3.2.2.5 Estudo da degradação das blendas

3.2.2.5.1 Processamento em Reômetro de Torque – HAAKE

Para a avaliação da degradação dos polímeros durante o processamento, foram realizados ensaios preliminares e controlados em reômetro de torque do tipo HAAKE. Foram realizados processamentos dos polímeros puros (PBT e ABS) e de blendas na proporção de 70/30 em massa. Os processamentos foram realizados com temperatura de 260°C e foram variados as velocidades de rotação dos rotores e o tempo de processamento, para avaliar os efeitos do cisalhamento e do tempo de residência no processo degradativo das blendas. As condições utilizadas nos ensaios estão apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Condições utilizadas no processamento dos polímeros e das blendas em reômetro de torque a 275°C

Amostra	Velocidade de rotação [rpm]	Tempo de processamento [min]
ABS	80	1,5
	80	3,0
	80	5,0
	100	3,0
PBT	80	5,0
	80	10,0
	120	5,0
PBT/ABS (70/30)	80	5,0
	80	7,5
	80	10
	100	7,5
	120	7,5

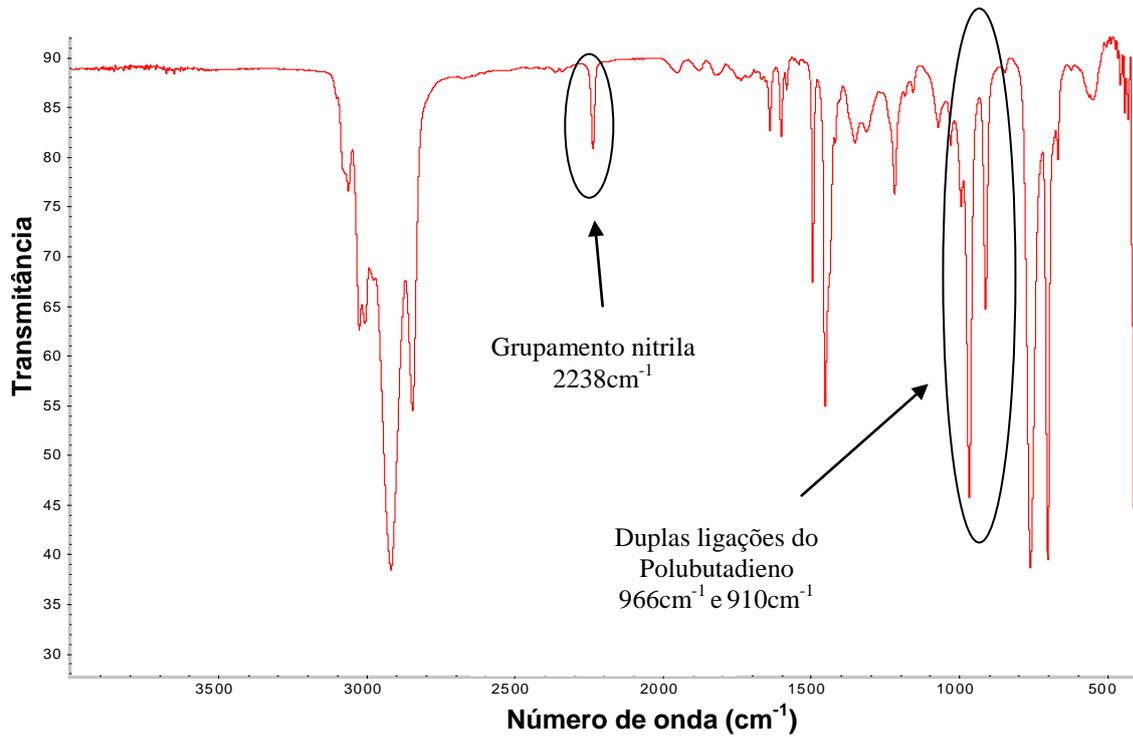
3.2.2.5.2 Degradação do ABS em misturador interno Haake

O método de avaliação da degradação do ABS foi realizado pela análise de seu espectro no infravermelho. Conforme observado em outros trabalhos a degradação do ABS pode levar à formação de hidroxilas, carbonilas ou então à redução dos picos de absorção referentes à insaturação. Portanto, após o processamento em reômetro, foram preparadas soluções das amostras para análise por FT-IR.

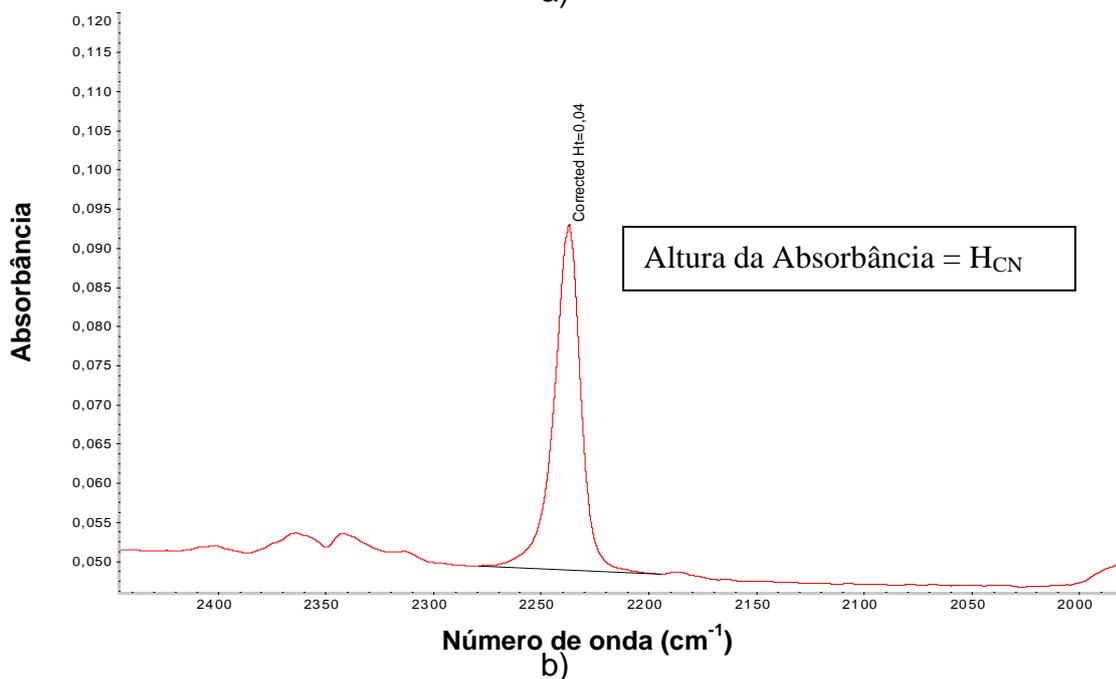
As amostras de ABS foram primeiramente moídas em moinho de facas e posteriormente em moinho criogênico. As amostras moídas foram então dissolvidas em clorofórmio a 30°C por 30 minutos. A solução foi então gotejada em pastilha de KBr e o solvente evaporado por aquecimento com lâmpada de infravermelho.

A pastilha de KBr com a amostra foi então analisada em um espectômetro. A extensão da degradação foi avaliada pela relação da altura dos picos de polibutadieno e da acrilonitrila, que foi utilizada na normalização

por se tratar do componente do ABS que além de apresentar alta resistência à degradação, apresenta pico de absorção em uma região muito bem definida e isolada da interferência de outros picos do ABS e até mesmo do PBT. A Figura 3.11 apresenta o espectro de absorção no infravermelho do ABS e as regiões do espectro utilizadas na análise da relação entre picos.



a)



b)

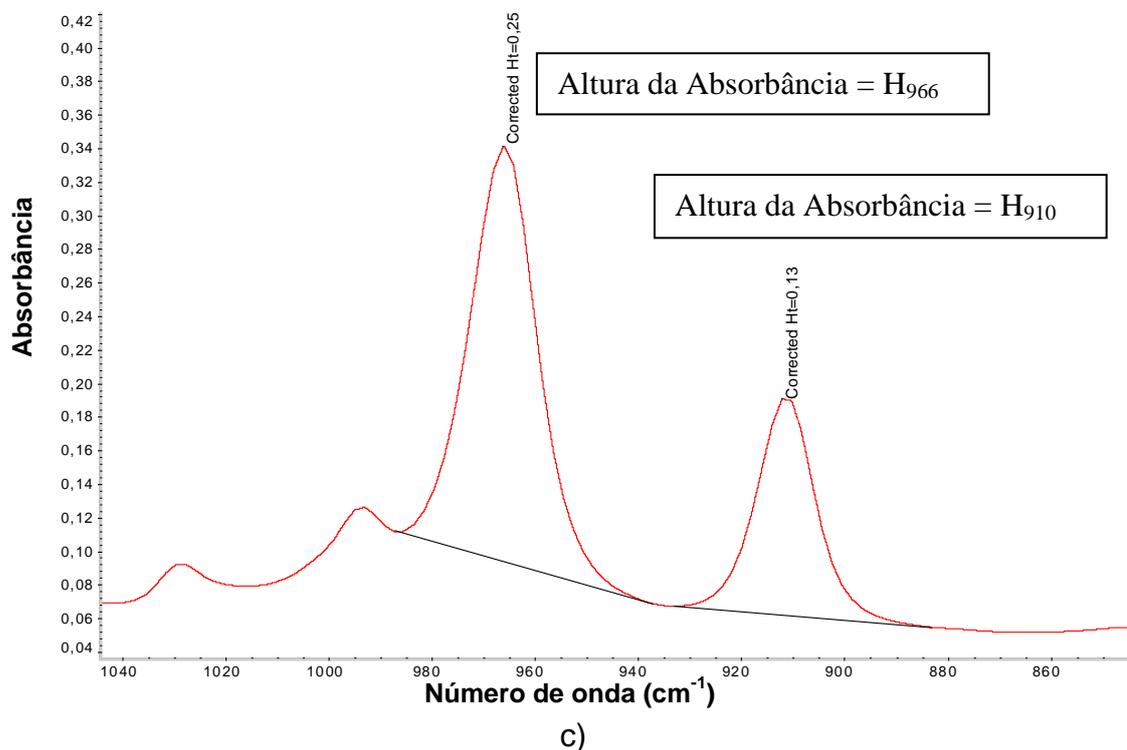


Figura 3.12 Espectro de absorção no infravermelho da amostra de ABS (a) e picos de absorção da acrilonitrila (b) e do butadieno (c).

Conforme observado na Figura 3.11, as alturas dos picos foram calculadas a partir da linha de base traçada manualmente. A partir das medidas das alturas foi calculado a Altura Relativa à Acrilonitrila (ARA) em que a altura dos picos do polibutadieno (966 e 910 cm^{-1}) referentes aos compostos cis- e trans-, respectivamente, foi dividida pela altura do pico da acrilonitrila (2238 cm^{-1}). Quanto menor essa relação, maior a degradação, uma vez que indica que as insaturações estão reagindo durante o processamento. As reações de degradação ocorrem preferencialmente nas duplas ligações por estas apresentarem as menores forças de ligação quando comparada à tripla ligação da acrilonitrila, em que não foram verificadas alterações.

3.2.2.5.3 Degradação do PBT em HAAKE

Assim como o ABS, o PBT também foi processado no misturador interno Haake para avaliação da degradação. O método de avaliação da degradação do PBT foi realizado pela análise de sua viscosidade intrínseca. Conforme observado em outros trabalhos a degradação do PBT pode ser avaliada pela redução de sua massa molar. Um método indireto de comparar as massas molares é através da viscosidade de soluções diluídas, em que é medido o tempo que a solução leva para passar por um capilar. O ensaio de viscosidade intrínseca teve como base a norma ASTM D4603-03 [47].

As amostras de PBT provenientes do processamento no Reômetro de torque foram moídas em moinho convencional de facas e posteriormente em moinho criogênico. Para a preparação da solução 0,1250g do PBT moído foi seco em estufa por 2 horas a 65°C. Em um balão volumétrico de 25 ml foram adicionados o PBT seco e uma mistura de fenol/1,1,2,2-tetracloroetano na proporção de 60/40 até a metade da capacidade do balão. A solução foi então aquecida a 90°C por 45 minutos com agitação até a dissolução total do PBT. A solução foi então estabilizada a 20°C e foi adicionado o solvente até o menisco, gerando uma solução com concentração de 0,5% de PBT em fenol/1,1,2,2-tetracloroetano.

Para a realização do ensaio foi utilizado um viscosímetro Cannon-Ubbelohde 1B com diâmetro de capilar de 0,86 mm mantido em um banho de água a 30°C. Antes da solução de PBT foram realizadas medidas com o solvente puro. Para cada amostra foram realizadas quatro medidas de tempo conforme indicado na norma. Antes da realização dos ensaios as soluções foram estabilizadas por aproximadamente 15 minutos no banho de água a 30°C.

O cálculo das viscosidades intrínsecas das amostras foi realizado conforme a equação 3.2 de *Billmeyer*.

$$VI = \frac{0,25(t/t_0 - 1 + 3 \ln t/t_0)}{C} \quad 3.2$$

Onde,

VI é a viscosidade intrínseca,

t é o tempo médio de passagem da solução,

t₀ é o tempo médio de passagem do solvente e

C é a concentração da solução.

Como a viscosidade intrínseca é uma medida indireta da massa molar dos polímeros, menores valores de VI indicam uma menor MM e portanto maior degradação.

3.2.2.5.4 Degradação dos Componentes após mistura em HAAKE

Além dos componentes puros foram realizados processamentos em Reômetro de torque da blenda PBT/ABS na proporção 70/30 para a investigação da degradação dos polímeros da blenda, simulando seu processamento em extrusora.

As amostras processadas no misturador interno Haake foram moídas em moinho de facas e posteriormente em moinho criogênico. Foram separados os grânulos com tamanhos entre 15 e 30 mesh, pois conforme observado por Ambrósio [1], grânulos com tamanhos inferiores entupiam as telas de filtragem e maiores aumentavam o tempo de dissolução das amostras.

Para a dissolução, foram adicionadas massas de 1g de amostra em béqueres contendo aproximadamente 30 ml de fenol/1,1,2,2-tetracloroetano que foram aquecidos a 90°C por 45 minutos sob agitação. Após a dissolução completa da amostra, foram confeccionados filmes da solução por evaporação do solvente para análise em FT-IR dos picos do ABS.

Os filmes foram então analisados por espectroscopia no infravermelho para a determinação das alturas dos picos de PB e ACN e determinado a ARA das amostras. Para as blendas apenas o pico com absorção a 966cm⁻¹ foi

utilizado para caracterizar o polibutadieno uma vez que o pico a 910cm^{-1} também aparece no espectro do PBT puro.

A solução restante foi filtrada em funil de Buckner com vácuo utilizando como meio de filtração duas malhas de aço inoxidável de mesh 120 sobrepostas. Por evaporação do solvente da solução filtrada, foram confeccionados novos filmes que foram mantidos submergidos em clorofórmio por 36 horas com o intuito de remover possíveis contaminações de ABS.

Após as 36 horas os filmes foram lavados com clorofórmio e secos em estufa por 2 horas a 65°C . Foram então pesados $0,1250\text{g}$ dos filmes para a realização do ensaio de viscosidade intrínseca para avaliação da degradação do PBT conforme descrito no item anterior.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Resistência ao impacto Izod em função da Temperatura

Os ensaios de impacto demonstraram que mesmo sem a utilização de um compatibilizante, a presença do ABS elevou a resistência ao impacto de quase todas as blendas preparadas em aproximadamente quatro vezes em relação ao do PBT na temperatura ambiente, excetuando as blendas processadas com rotação de 240 rpm, em que não foram verificadas melhoras na resistência ao impacto. Além disso, a temperatura de transição dúctil-frágil foi deslocada de 60°C do PBT para temperaturas mais baixas. É exatamente na TTDF que as maiores diferenças foram encontradas.

A influência mais significativa na TTDF foi observada para diferentes rotações da rosca. Conforme pode ser observado nas curvas de resistência ao impacto versus temperatura, apresentadas na Figura 4.1, as blendas preparadas com rotação mais alta (240 rpm) não apresentaram tenacificação nem à temperatura ambiente enquanto as blendas preparadas com rotações mais baixas apresentaram alta resistência ao impacto na temperatura ambiente e com TTDF próximas a 5°C.

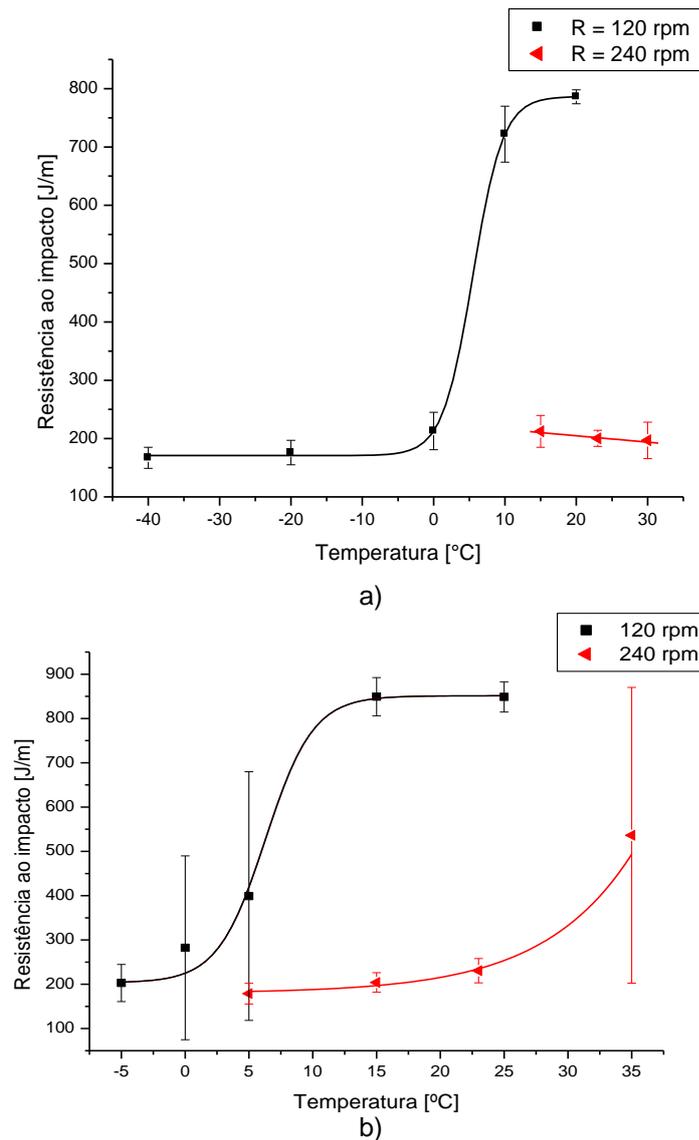


Figura 4.1 Influência da rotação de rosca na Temperatura de Transição Dúctil-Frágil das blendas **a)** (4KB45/42)/(3,6/0)/7,0/120 e (4KB45/42)/(3,6/0)/7,0/240 e **b))** (4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/120 e (4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/240.

Os resultados obtidos para diferentes velocidades de rotação da rosca indicam que blendas processadas com altas rotações apresentam propriedades de resistência ao impacto muito inferiores às das blendas processadas com rotações mais baixas. Estes resultados dificilmente estão ligados à morfologia, uma vez que aumentos na rotação levam a aumentos na taxa de cisalhamento e tendo o ABS um comportamento altamente pseudoplástico, aumentos na taxa de cisalhamento levariam a reduções na

razão de viscosidades o que levaria a uma melhor dispersão das partículas e conseqüente melhora nas propriedades de impacto. Porém tal efeito não foi observado, uma vez que menores rotações levaram a melhores resultados.

Uma hipótese investigada foi a degradação dos polímeros, decorrentes do aumento da taxa de cisalhamento. Neste caso, com a degradação da matriz, ou da fase dispersa borrachosa, a tenacidade da blenda ficaria prejudicada, gerando baixa resistência ao impacto mesmo a temperatura ambiente.

A influência do comprimento da região paralela da matriz também foi observada na TTDF das blendas. A matriz com a menor região paralela ($L = 0$ mm) foi a que gerou blendas com as menores TTDF. As blendas processadas com matrizes com comprimentos maiores ($L = 30$ mm e $L = 60$ mm) apresentaram temperaturas de transição próximas entre si e superiores em relação à de menor comprimento. Os gráficos demonstrando a influência do comprimento da região paralela da matriz podem ser vistos na Figura 4.2.

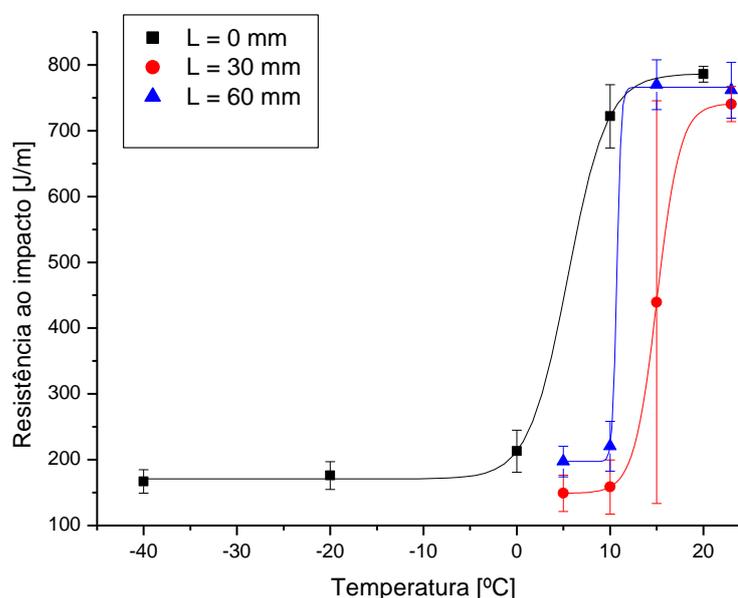


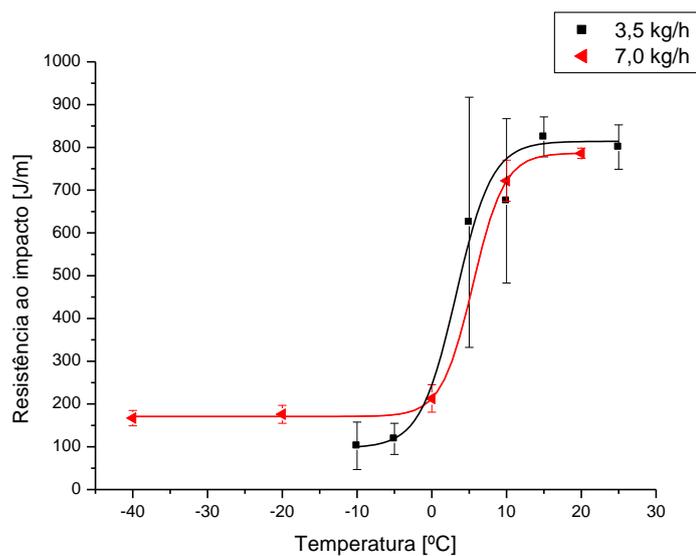
Figura 4.2 Influência do comprimento da matriz na Temperatura de Transição Dúctil-Frágil das blendas (4KB45/42)/(3,6/0) /7,0/120, (4KB45/42)/(3,6/30)/7,0/120 e (4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/120.

Os melhores resultados obtidos para a blenda processada com a matriz com menor região paralela pode estar ligada a morfologia, uma vez que na

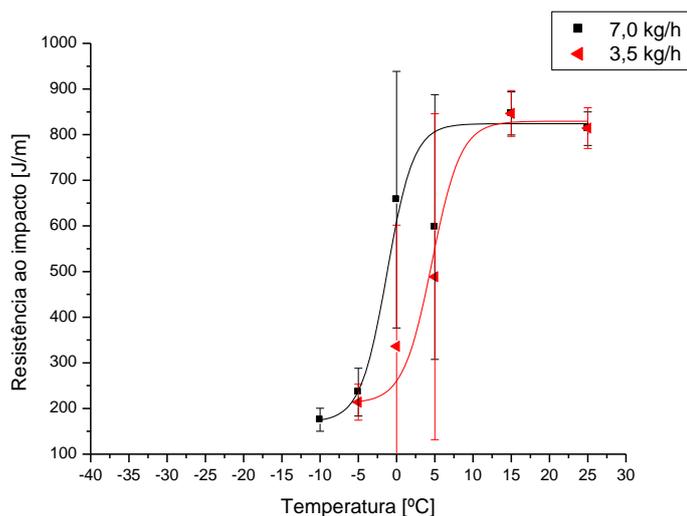
região paralela da matriz a blenda está sujeita a um fluxo puramente cisalhante que altera a morfologia obtida na entrada da matriz, decorrente de um fluxo elongacional, muito mais eficiente para gerar quebra de partículas. Portanto, é mais provável que a morfologia gerada por fluxo cisalhante seja mais bem preservada com a inexistência de uma região paralela.

Em relação às duas blendas cujas regiões paralelas da matriz são de 30 mm e 60 mm, a diferença da TTDF é mínima e o resultado levemente superior da amostra da matriz de 60 mm provavelmente esteja ligado à formação de uma região orientada paralelamente à direção do fluxo. Portanto, quanto maior a região paralela maior a orientação de cadeias, que durante o ensaio de impacto atuam como barreiras à propagação da trinca.

O gráfico que apresenta os resultados de impacto referentes à variação na taxa de alimentação está apresentado na Figura 4.3.



a)



b)

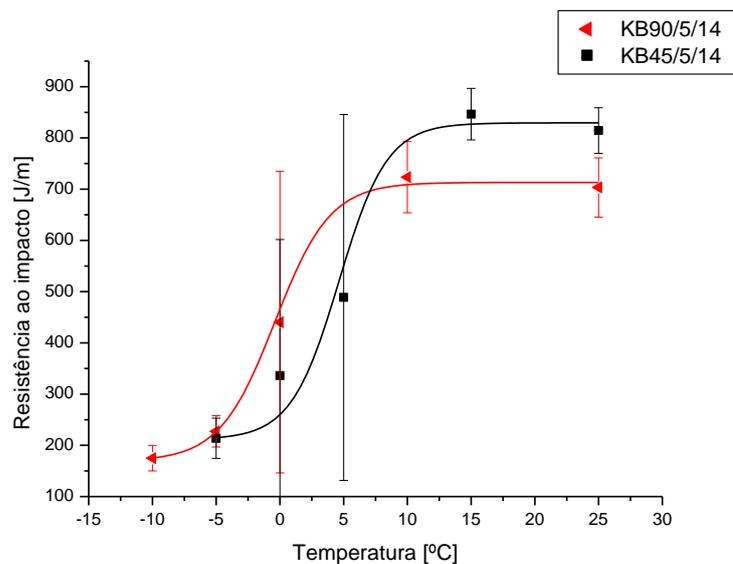
Figura 4.3 Influência da taxa de alimentação dos polímeros na Temperatura de Transição Dúctil-Frágil das blendas **a)** (4KB45/42)/(3,6/0)/7,0/120 e (4KB45/42)/(3,6/0)/3,5/120 e **b)** (4KB45/14)/(3,6/0)/7,0/120 e (4KB45/14)/(3,6/0)/3,5/120.

Os resultados obtidos em função da taxa de alimentação indicam, no primeiro caso, uma diferença muito pequena na TTDF das blendas, e no segundo caso, a blenda processada com maior taxa de alimentação apresenta menor TTDF. Uma variável que diferencia o primeiro conjunto de blendas do segundo é o comprimento dos blocos de malaxagem, que no primeiro caso é

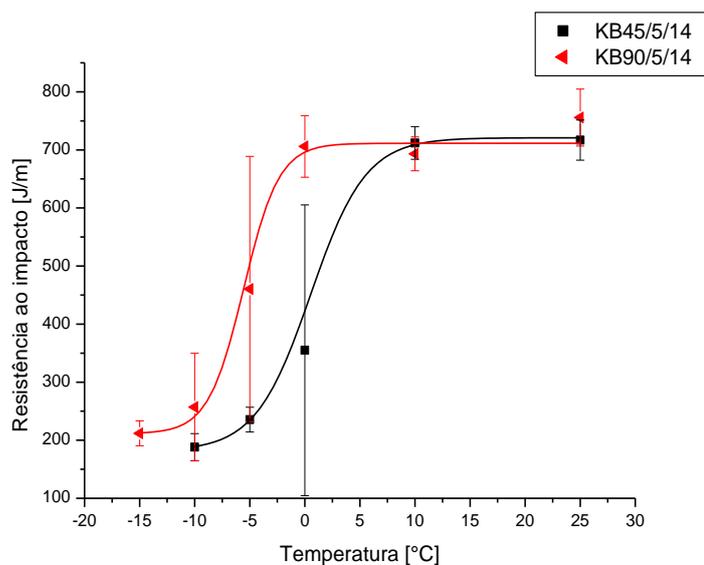
de 42mm e no segundo é de 14mm, sendo que além do comprimento total do bloco ser maior, cada elemento presente no bloco apresenta maior largura. Elementos mais largos impõem maiores taxas de cisalhamento e quanto maior o comprimento do bloco, maior é o tempo em que o material está sujeito ao cisalhamento. Tal configuração pode levar a uma elevada degradação dos polímeros, mascarando assim os efeitos da taxa de alimentação dos polímeros.

Já no segundo conjunto, os elementos do bloco de malaxagem são mais estreitos e o comprimento total é menor, reduzindo a degradação dos polímeros. Com isso, o efeito da taxa de alimentação pode ser melhor observado, sendo que a blenda processada com maior taxa de alimentação apresentou menor TTDF. Aumentos na taxa de alimentação levam a um melhor preenchimento da rosca. Com o maior preenchimento da rosca, a distribuição de tensões na massa polimérica é mais efetiva, e, além disso, o material é empurrado para frente mais rápido, reduzindo o tempo de residência, o que reduziria a degradação dos polímeros.

O ângulo de defasagem entre os elementos de mistura dos blocos de malaxagem também influenciou nas temperaturas de transição dúctil-frágil das blendas. Foi observado que as blendas processadas com roscas em que estavam presentes blocos de malaxagem com elementos defasados em 90° apresentaram melhores resultados de TTDF do que aquelas processadas com elementos defasados em 45°. Uma das blendas apresentou a menor TTDF dentre todas as condições, com valor próximo a -5°C. A comparação entre estes resultados pode ser observada nos gráficos da Figura 4.4.



a)



b)

Figura 4.4 Influência do ângulo de defasagem dos elementos de malaxagem na Temperatura de Transição Dúctil-Frágil das blendas **a)** (4KB90/14)/(3,6/0)/3,5/120 e (4KB45/14)/(3,6/0)/3,5/120 e **b)** (1KB90/14)/(3,6/0)/7,0/120 e (1KB45/14)/(3,6/0)/7,0/120

Como é possível observar nos resultados de impacto em função do ângulo de defasagem dos elementos de malaxagem, os melhores resultados foram obtidos para as blendas processadas com elementos de malaxagem

com ângulo de defasagem de 90°. Tal comportamento pode ser atribuído ao melhor efeito de mistura obtido com este ângulo de defasagem, uma vez que os polímeros permanecem por mais tempo sob a ação dos blocos de malaxagem. Conforme pode ser observado na Figura 2.9, blocos com defasagem de 90° apresentam efeitos de mistura e dispersão muito mais elevados do que em blocos defasados em 45°.

É importante notar que a blenda que apresentou o melhor resultado de TTDF foi àquela processada utilizando as condições citadas como as mais favoráveis. Foi processada com blocos de malaxagem com menor comprimento total, elementos de malaxagem mais finos e com ângulo de defasagem de 90°, matriz sem região paralela, taxa de alimentação de 7,0 kg/h e rotação de 120 rpm. Portanto, além da contribuição individual de cada um dos fatores citados, a combinação entre eles também altera as propriedades de impacto, como foi observado na comparação entre os resultados obtidos variando a taxa de alimentação, em que o comprimento do bloco e os elementos de malaxagem alteraram as propriedades.

A comparação entre as propriedades de impacto levando em conta a espessura da matriz não pôde ser realizada, já que para as blendas obtidas com menores espessuras de matriz (1,8 mm) a espessura dos perfis foi inferior ao necessário para permitir que o ensaio de impacto fosse realizado.

4.2 Ensaio de tração

O comportamento das blendas sob tração foi semelhante ao do PBT puro, apresentando empescoçamento da região central dos corpos-de-prova e elevado alongamento na ruptura. Na Figura 4.5 é apresentado uma curva de tensão versus deformação em tração de um corpo-de-prova de uma das blendas. O formato das curvas não foi diferente para qualquer das blendas e, portanto, o gráfico apresentado pode ser considerado como representativo do comportamento sob tração das blendas PBT/ABS obtidas neste trabalho.

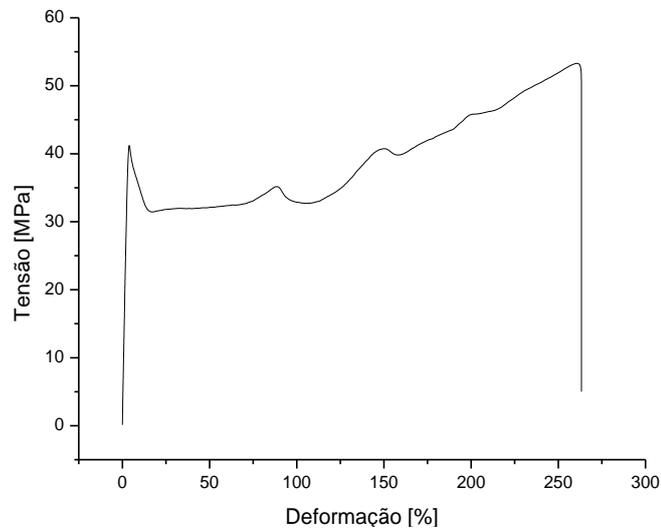


Figura 4.5 Gráfico tensão x deformação de uma blenda PBT/ABS.

Não foram observadas grandes influências das variáveis nas propriedades das blendas quando solicitadas em tração. Os resultados são apresentados a seguir na forma de gráficos de barras para melhor visualização dos valores das propriedades.

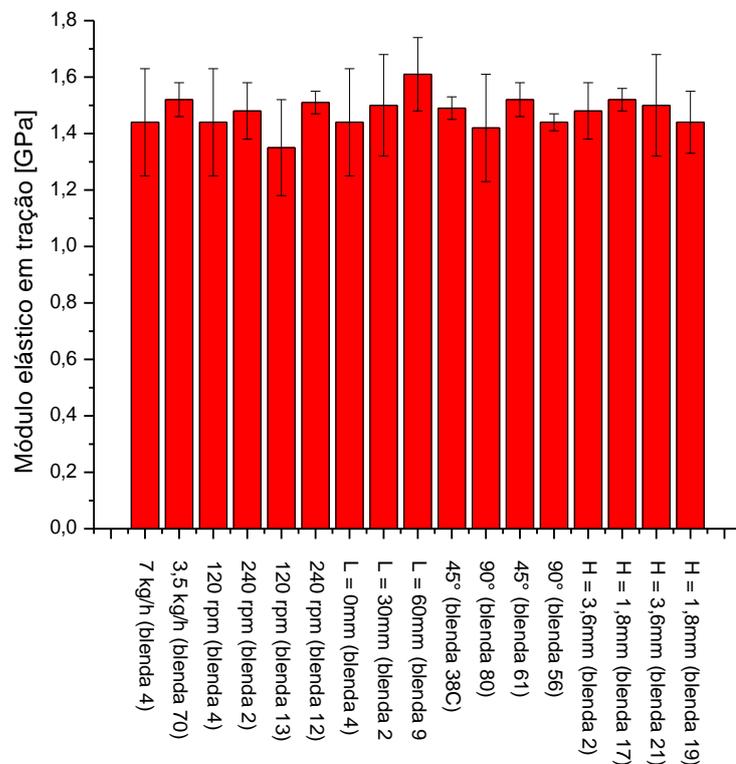


Figura 4.6 Gráfico comparativo do Módulo de elasticidade das blendas binárias PBT/ABS.

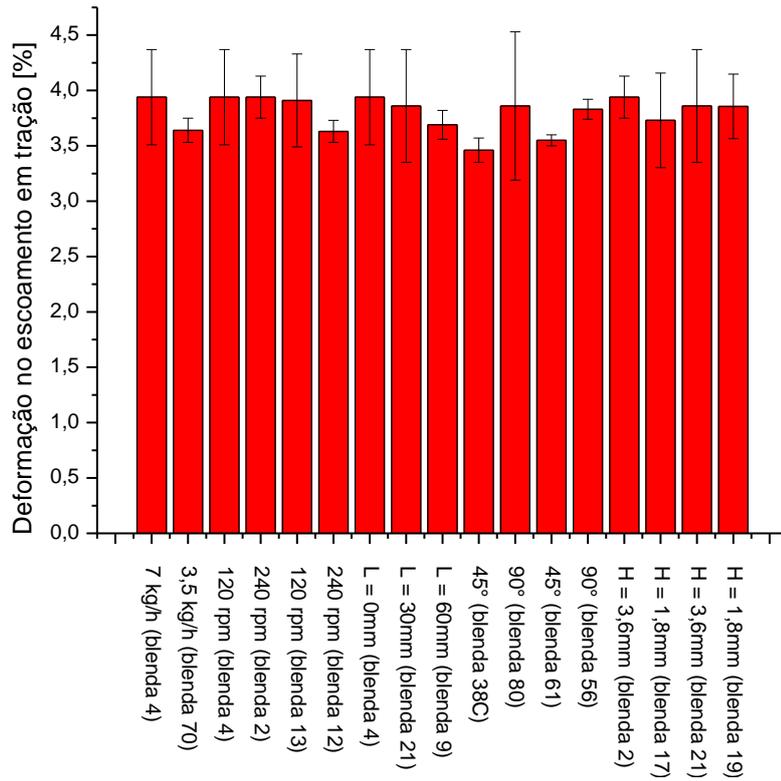


Figura 4.7 Gráfico comparativo da Deformação no escoamento das blendas binárias PBT/ABS.

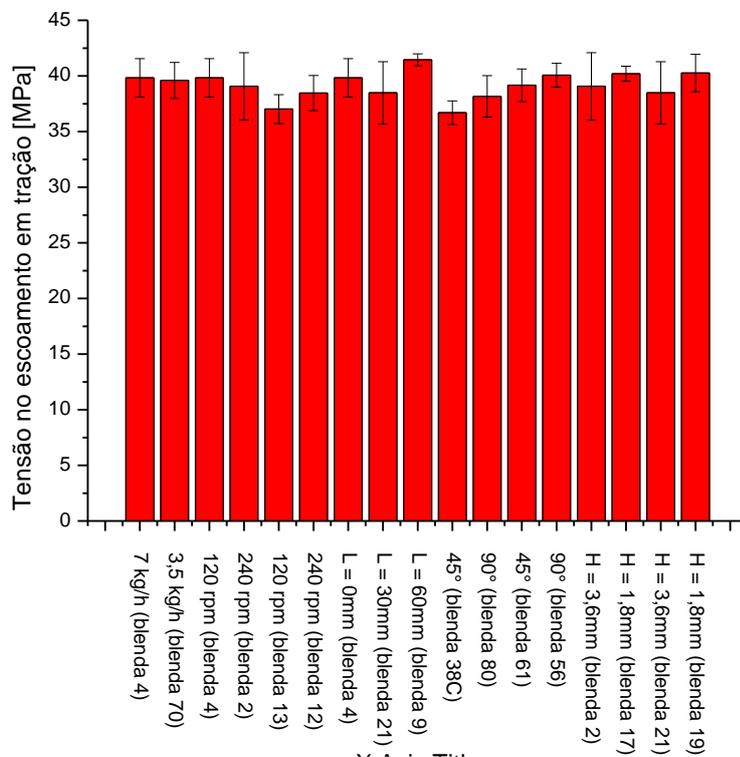


Figura 4.8 Gráfico comparativo da Tensão no escoamento das blendas binárias PBT/ABS.

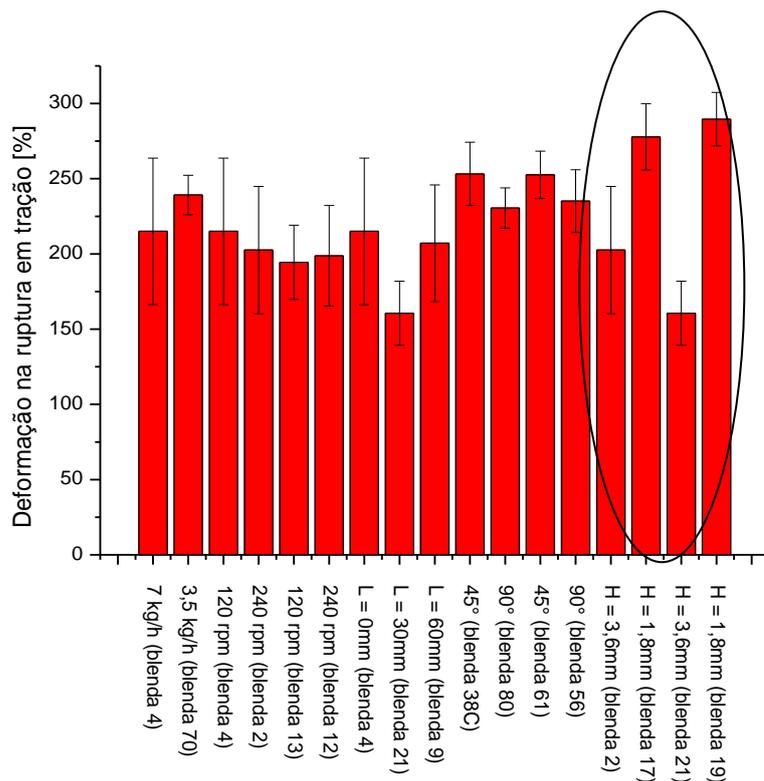


Figura 4.9 Gráfico comparativo da Deformação na ruptura das blendas.

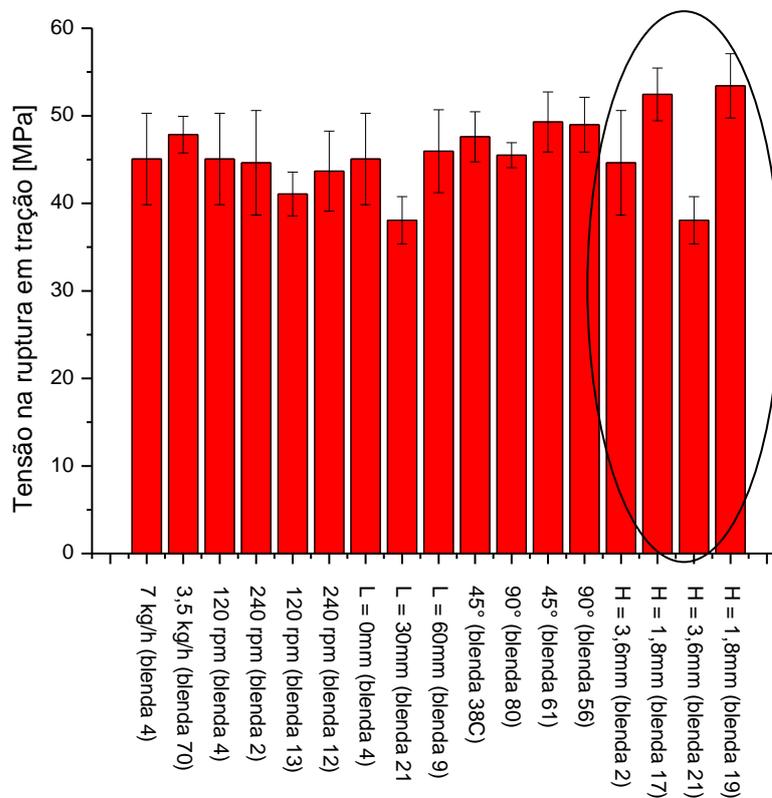


Figura 4.10 Gráfico comparativo da Tensão na ruptura das blendas.

Apesar dos resultados de tração não terem variado significativamente, foi verificado que os valores de tensão e deformação ruptura foram mais elevados para as blendas processadas com matrizes de menor espessura. Tal resultado pode indicar que a morfologia obtida neste caso levou a um efeito de tenacificação mais eficiente. Como os mecanismos de tenacificação foram disparados durante o ensaio, as cadeias conseguiram suportar o alongamento resultando em uma elevada orientação com conseqüente aumento da tensão na ruptura. Infelizmente não foi possível verificar se esse comportamento também se reflete no impacto pois a espessura dos perfis provenientes da menor matriz são inferiores ao necessário para realizar o ensaio.

4.3 Reometria capilar

Os resultados dos ensaios de reometria capilar estão apresentados nas figuras 4.11 a 4.15 no formato de gráficos de viscosidade corrigida versus taxa de cisalhamento corrigida.

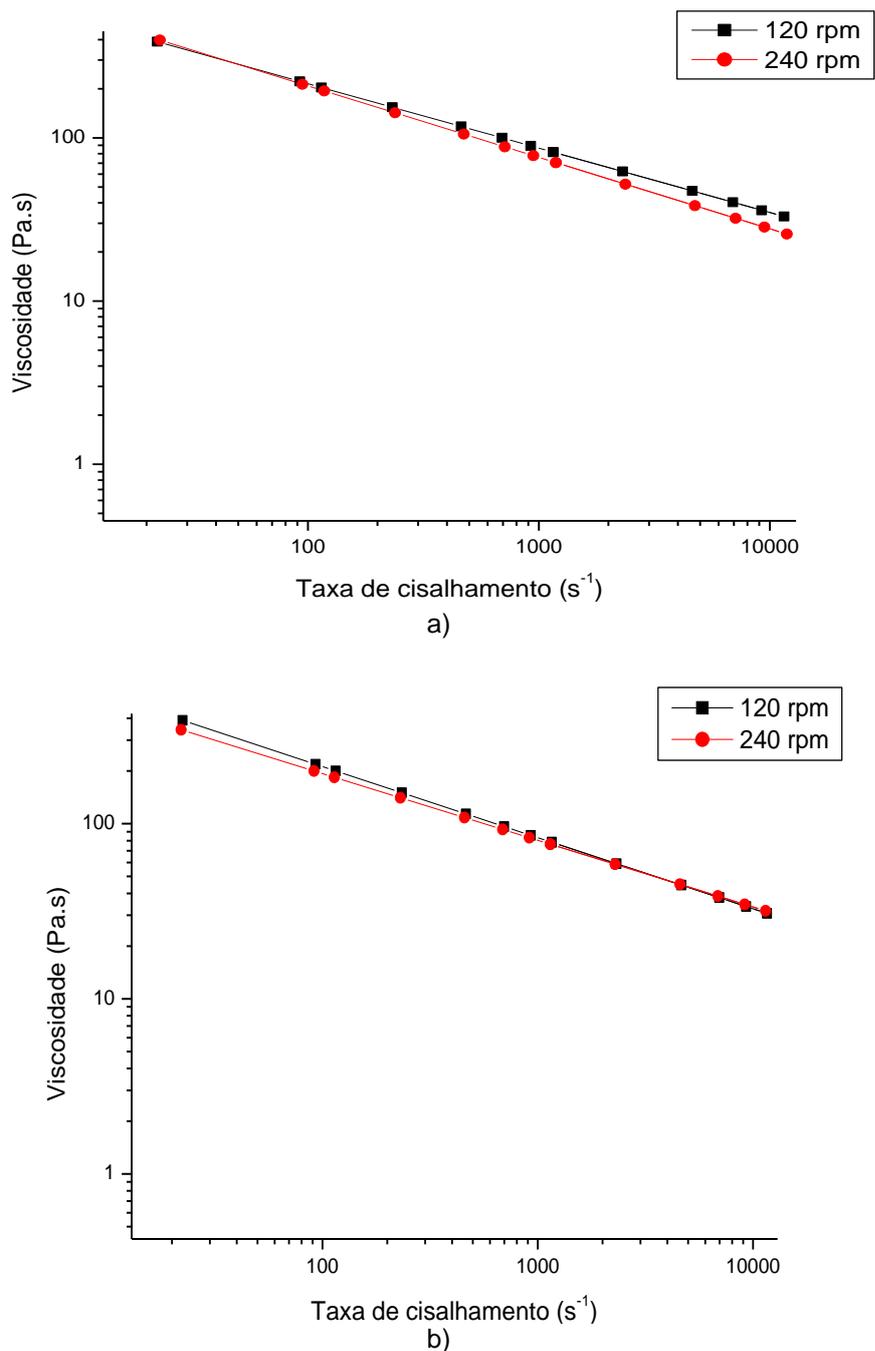


Figura 4.11 Influência da rotação de rosca na viscosidade das blendas **a)** (4KB45/42)/(3,6/0)/7,0/120 e (4KB45/42)/(3,6/0)/7,0/240 e **b)** (4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/120 e (4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/240.

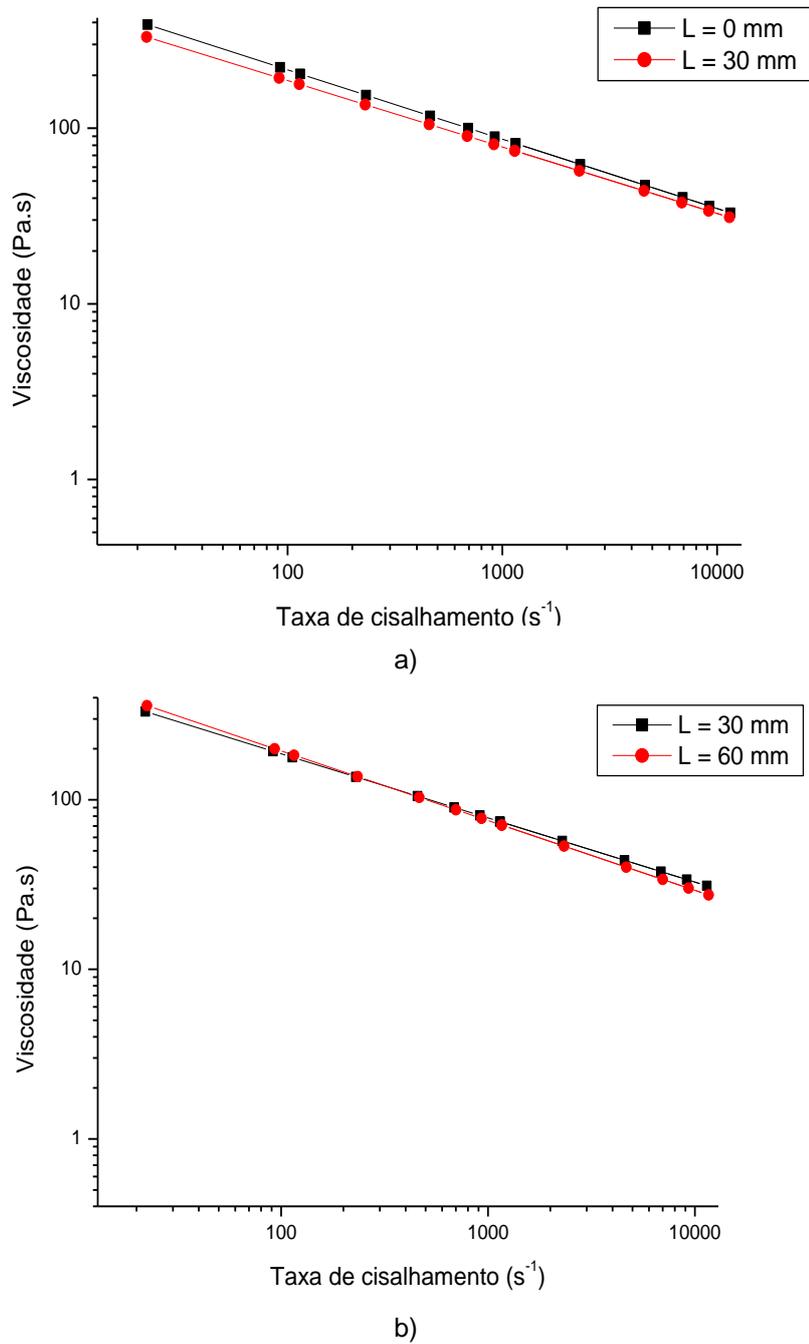
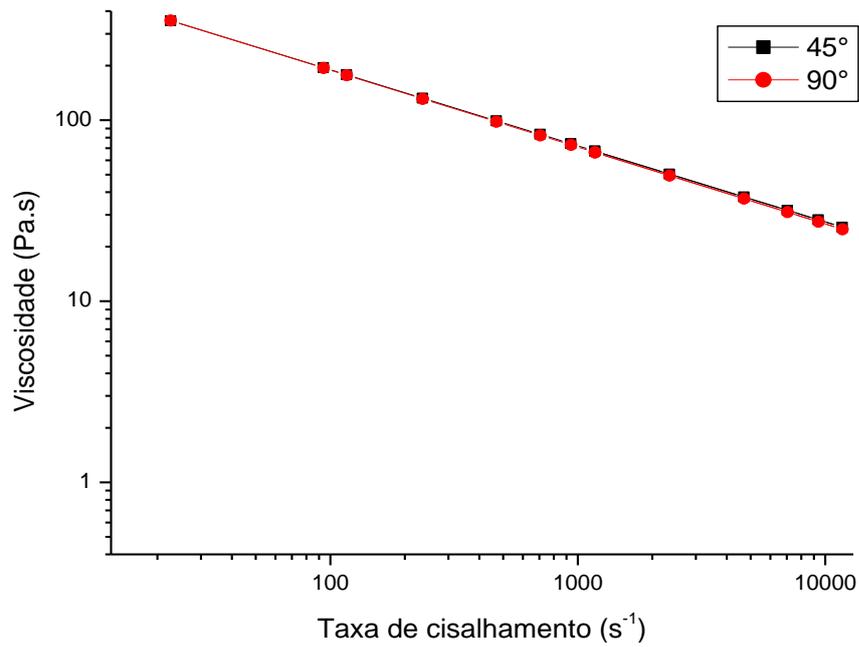
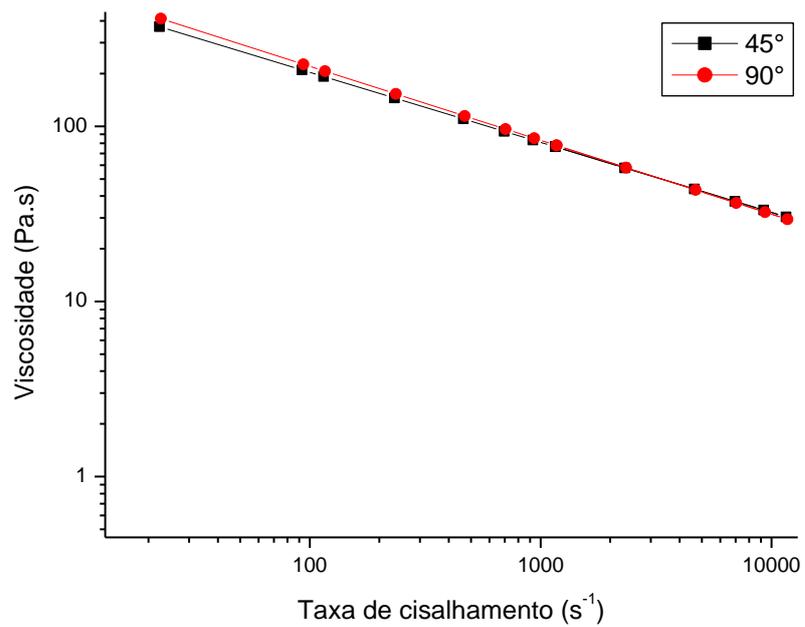


Figura 4.12 Influência do comprimento da matriz na viscosidade das blendas
a) (4KB45/42)/(3,6/0)/7,0/120 e (4KB45/42)/(3,6/30)/7,0/120 e
b) (4KB45/42)/(3,6/30)/7,0/120 e (4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/120.

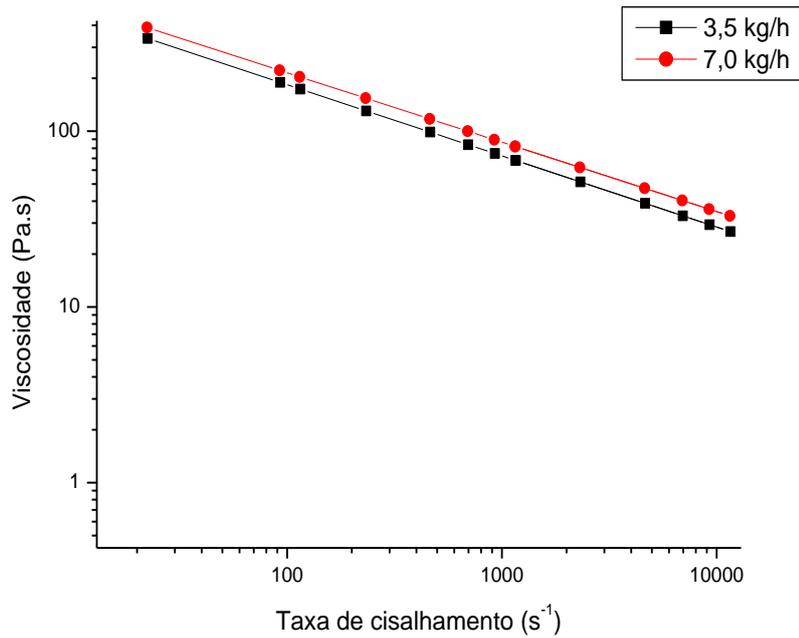


a)

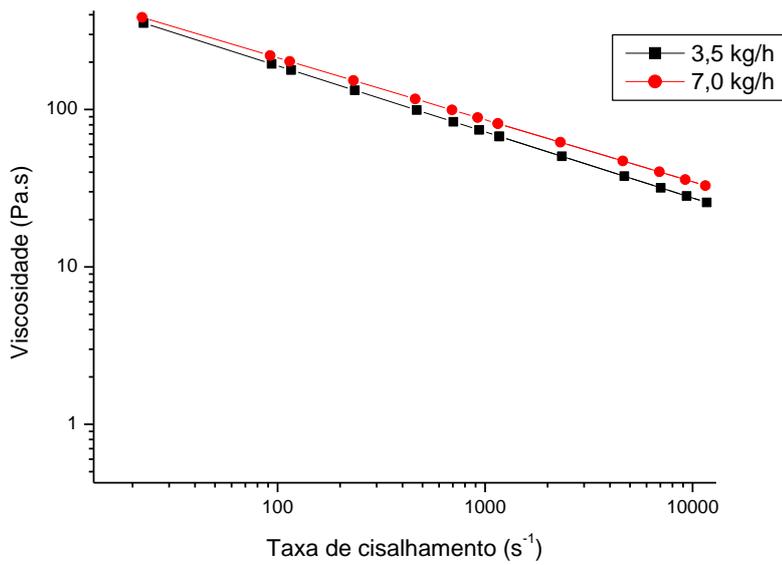


b)

Figura 4.13 Influência do ângulo de defasagem dos elementos de malaxagem na viscosidade das blendas
a) (4KB90/14)/(3,6/0)/3,5/120 e (4KB45/14)/(3,6/0)/3,5/120 e
b) (1KB90/14)/(3,6/0)/7,0/120 e (1KB45/14)/(3,6/0)/7,0/120



a)



b)

Figura 4.14 Influência da taxa de alimentação dos polímeros na viscosidade das blendas **a)** (4KB45/42)/(3,6/0)/**7,0**/120 e (4KB45/42)/(3,6/0)/**3,5**/120 e **b)** (4KB45/14)/(3,6/0)/**7,0**/120 e (4KB45/14)/(3,6/0)/**3,5**/120.

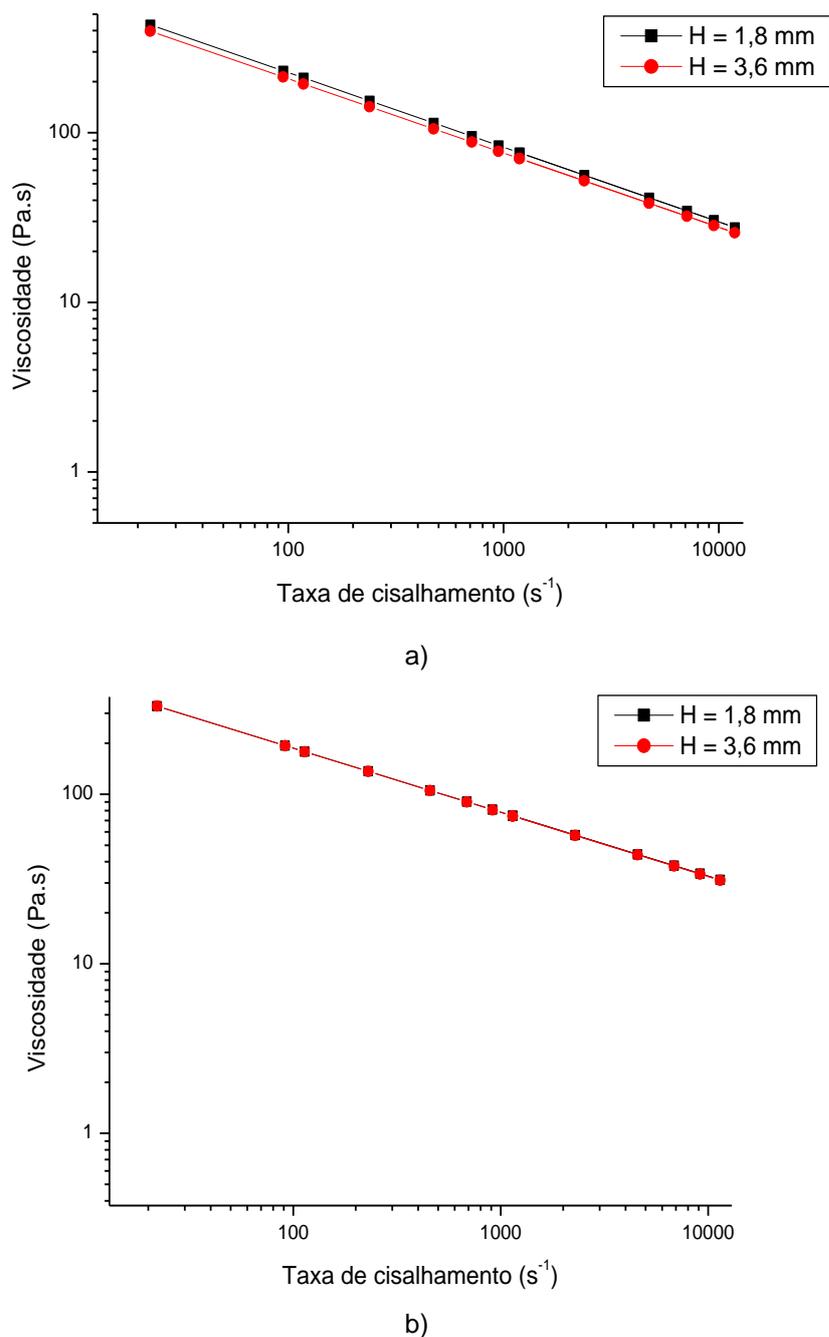


Figura 4.15 Influência da espessura da matriz na viscosidade das blendas **a)** (4KB45/42)/(1,8/0)/7,0/240 e (4KB45/42)/(3,6/0)/7,0/240 e **b)** (4KB45/42)/(1,8/30)/7,0/120 e (4KB45/42)/(3,6/30)/7,0/120.

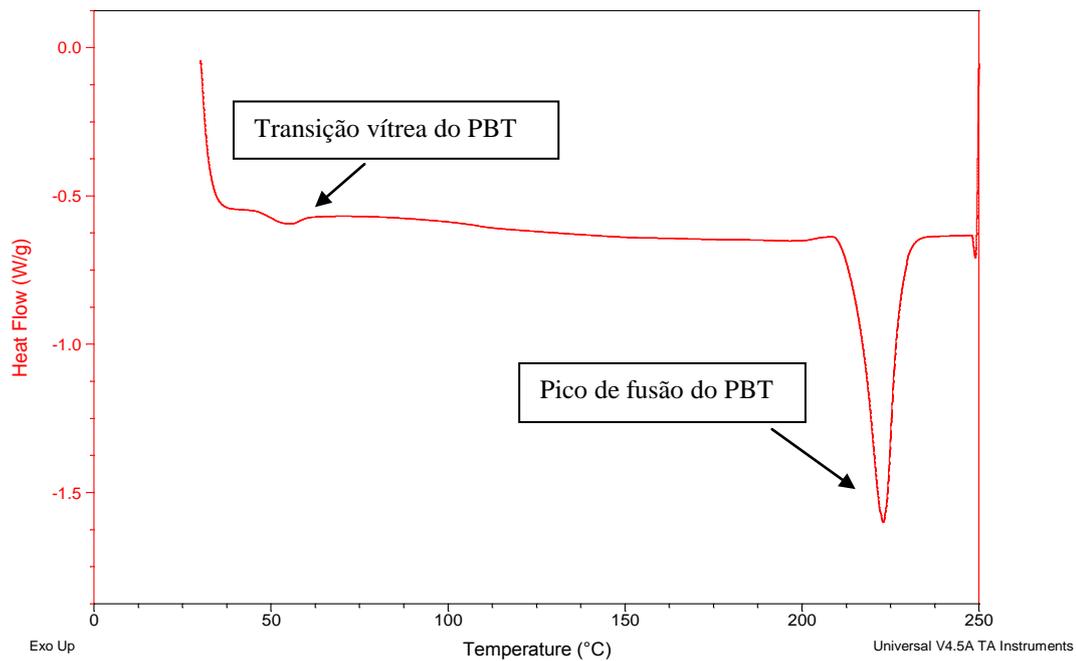
Conforme observado nos gráficos, em nenhuma das comparações foram verificadas diferenças significativas no comportamento reológico das amostras. Apenas quando comparadas as amostras com diferentes taxas de alimentação dos polímeros foi possível verificar uma tendência de maiores viscosidades

para as amostras processadas com maiores taxas de alimentação. Conforme discutido anteriormente, maiores taxas de alimentação aumentam o preenchimento da rosca, reduzindo o tempo de permanência dos polímeros na extrusora e intensificando a ação de mistura sofrida pela blenda.

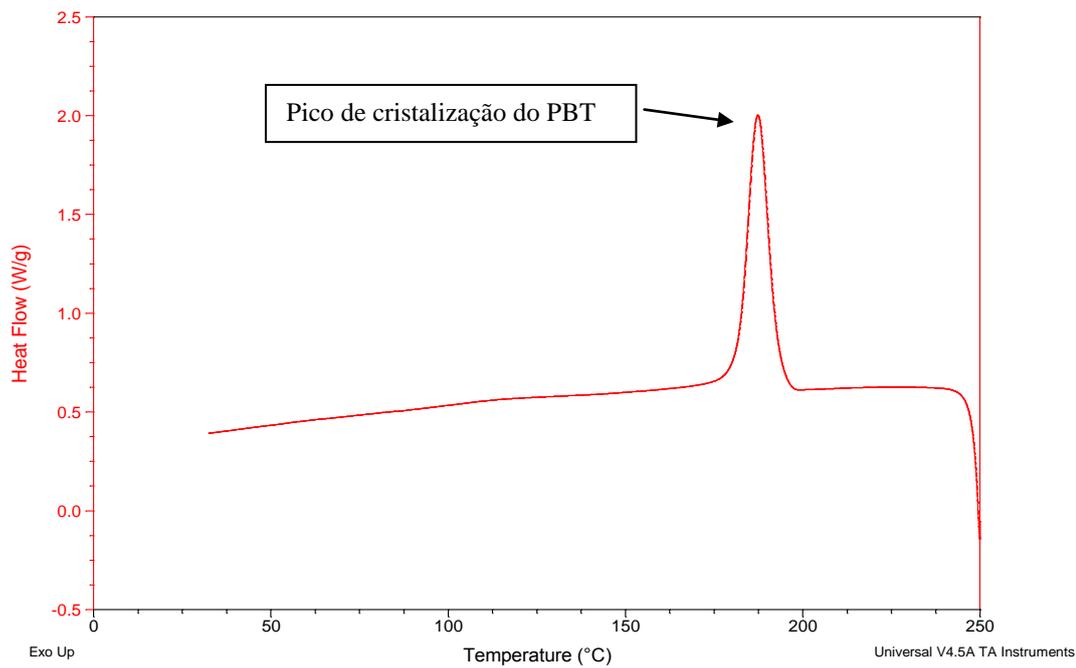
Os ensaios de reometria capilar não foram determinantes para identificar possíveis diferenças geradas pelas alterações nas condições de processo das blendas.

4.4 Calorimetria Exploratória Diferencial

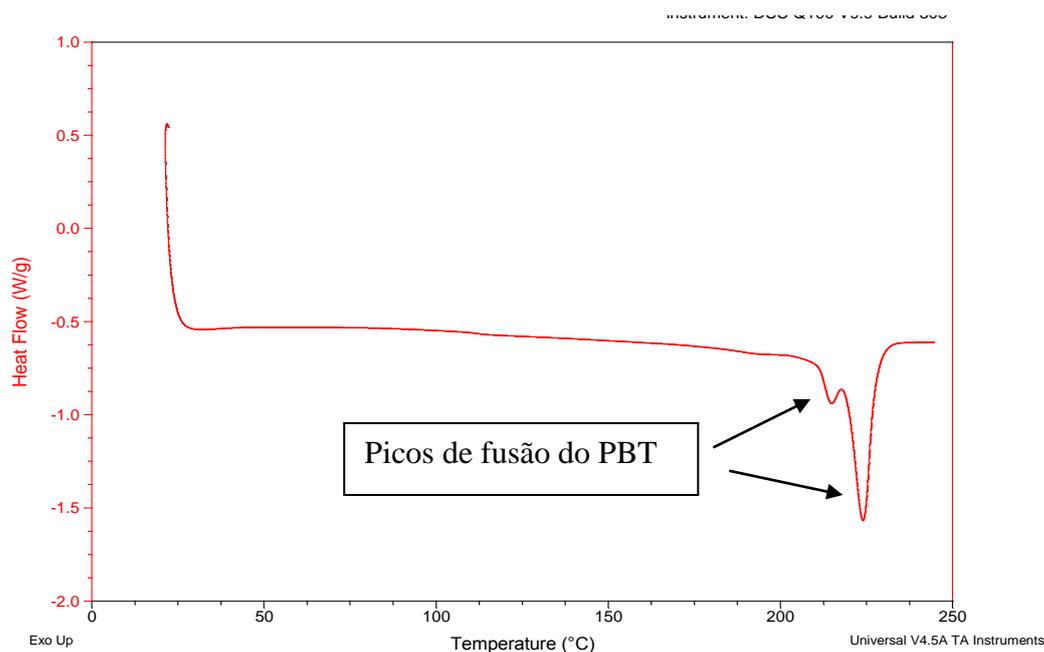
O principal intuito do ensaio de calorimetria exploratória diferencial foi de investigar se o comportamento de fusão e cristalização do PBT foi alterado em função das condições de processamento. Para isso foram calculadas as entalpias e os picos de fusão no primeiro e segundo aquecimentos e a entalpia e o pico de cristalização no resfriamento. De maneira geral o comportamento e os resultados apresentados por todas as amostras foram semelhantes. A Figura 4.16 apresenta os gráficos de DSC nos dois aquecimentos e no resfriamento de uma das amostras e representa o comportamento geral de todas as amostras de blendas.



a)



b)



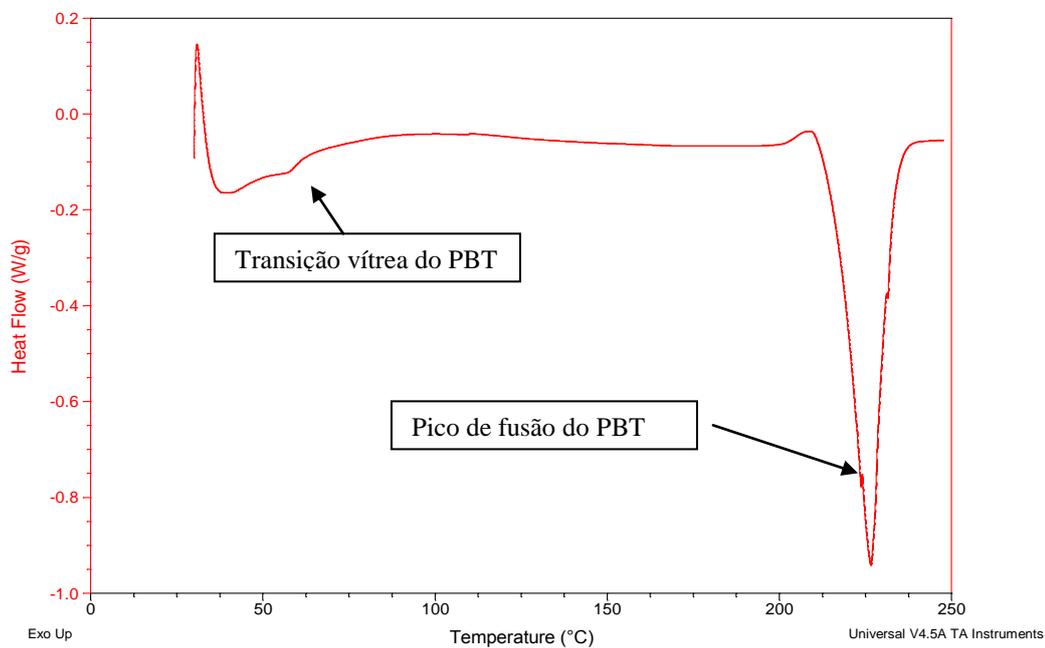
c)

Figura 4.16 Curvas de fluxo de calor em função da temperatura da amostra (4KB45/42)/(3,6/0)/7,0/120 no a) primeiro aquecimento, b) resfriamento e c) segundo aquecimento.

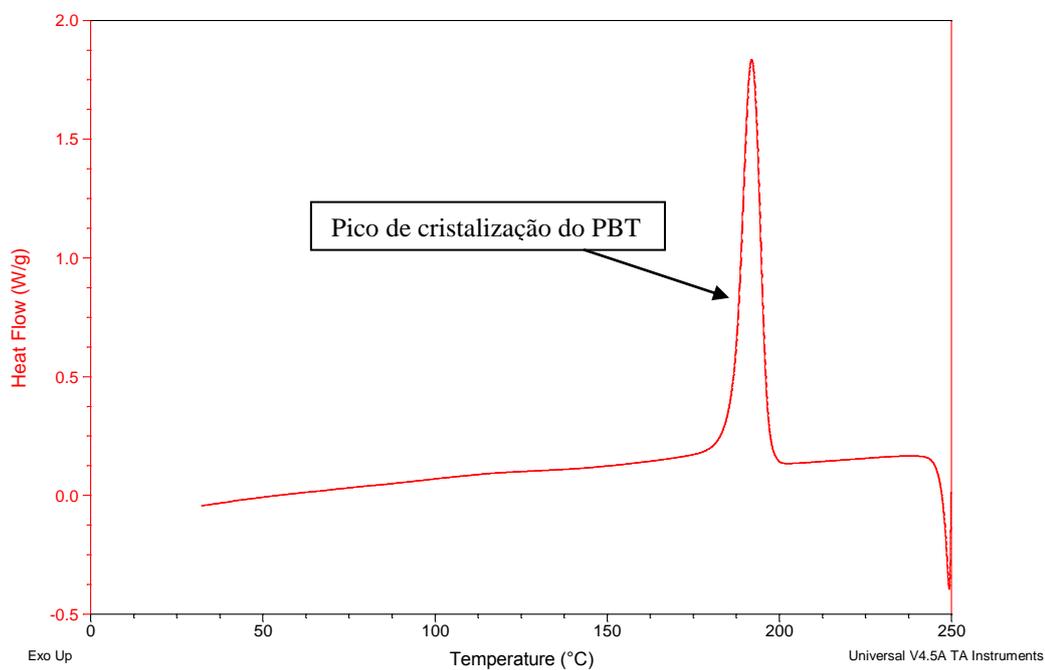
Como é possível observar no primeiro aquecimento, próximo a 50°C ocorre uma inflexão na curva referente à transição vítrea (T_g) do PBT. A fusão da fase cristalina se inicia próximo a 210°C e tem máximo próximo a 223°C. A entalpia de fusão no primeiro aquecimento apresentou valores no intervalo de -36 J/g a -46 J/g entre as amostras. Durante o resfriamento, a cristalização teve início próximo a 200°C e pico próximo a 183°C. A entalpia de cristalização apresentou valores no intervalo de 46 J/g a 52 J/g entre as amostras. No segundo aquecimento não foi possível visualizar a T_g do PBT e ocorreram dois picos de fusão, o primeiro próximo a 212°C e o segundo próximo a 223°C. O aparecimento de dois picos são devido a fusão, recristalização e fusão completa dos domínios cristalinos.

Com intuito de comparar o comportamento térmico do PBT da blenda com seu comportamento sem a presença de um segundo componente, uma pequena amostra de PBT foi processada na extrusora e resfriada nas mesmas

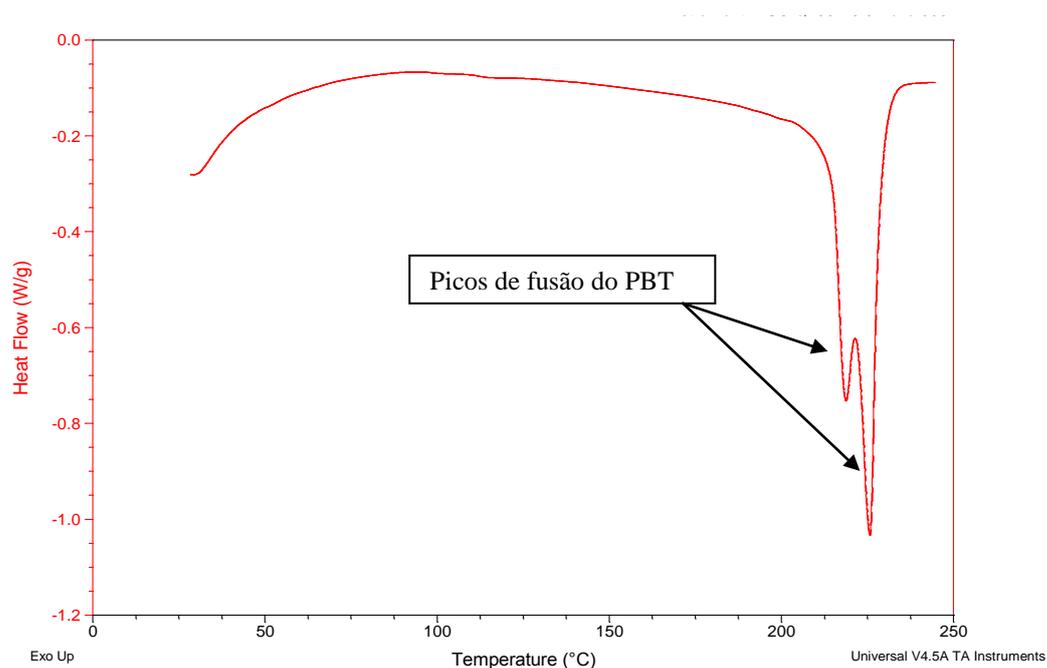
condições das blendas. Os gráficos obtidos por DSC da amostra de PBT puro estão apresentados na Figura 4.17.



a)



b)



c)

Figura 4.17 Gráficos de fluxo de calor em função da temperatura de uma amostra de PBT puro processado em extrusora no a) primeiro aquecimento, b) resfriamento e c) segundo aquecimento.

Os resultados obtidos no ensaio de DSC do PBT puro e de todas as amostras estão apresentados nas Tabelas 4.1 a 4.6, separadas conforme a variável de processo estudada.

Tabela 4.1 Resultados de DSC do PBT após passagem em extrusora.

Amostra	1º Aquecimento		Resfriamento		2º Aquecimento		
	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_k (°C)	ΔH_k (J/g)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_m (J/g)
PBT	227	28,72	192	37,59	219	226	32,14

Tabela 4.2 Resultados de DSC das amostras PBT/ABS processadas com diferentes rotações de rosca.

Amostra	1º Aquecimento		Resfriamento		2º Aquecimento		
	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	T _k (°C)	ΔH _k (J/g)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	ΔH _m (J/g)
(4KB45/42)/(3,6/0)/7,0/120	223	36.3	187	46.7	215	224	40.4
(4KB45/42)/(3,6/0)/7,0/240	223	38.9	184	47.9	212	223	40.9
*(4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/120	222	39.3	183	47.1	212	223	40.9
*(4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/240	223	41.1	183	47.2	212	223	40.9

Tabela 4.3 Resultados de DSC das amostras PBT/ABS processadas com diferentes comprimentos da matriz.

Amostra	1º Aquecimento		Resfriamento		2º Aquecimento		
	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	T _k (°C)	ΔH _k (J/g)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	ΔH _m (J/g)
(4KB45/42)/(3,6/0)/7,0/120	223	36.3	187	46.7	215	224	40.4
(4KB45/42)/(3,6/30)/7,0/120	223	42.0	183	50.0	212	223	42.2
(4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/120	223	40.3	183	48.3	213	224	41.1

Tabela 4.4 Resultados de DSC das amostras PBT/ABS processadas com diferentes ângulos de defasagem entre os blocos de malaxagem.

Amostra	1º Aquecimento		Resfriamento		2º Aquecimento		
	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	T _k (°C)	ΔH _k (J/g)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	ΔH _m (J/g)
(1KB90/14)/(3,6/0)/7,0/120	222	42.3	181	49.7	211	223	41.6
(1KB45/14)/(3,6/0)/7,0/120	222	40.8	182	47.4	211	223	41.6
(4KB90/14)/(3,6/0)/3,5/120	222	43.2	183	49.7	211	223	42.0
(4KB45/14)/(3,6/0)/3,5/120	223	39.5	182	44.6	211	223	37.8

Tabela 4.5 Resultados de DSC das amostras PBT/ABS processadas com diferentes taxas de alimentação dos polímeros.

Amostra	1º Aquecimento		Resfriamento		2º Aquecimento		
	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	T _k (°C)	ΔH _k (J/g)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	ΔH _m (J/g)
(4KB45/42)/(3,6/0)/7,0/120	223	36.3	187	46.7	215	224	40.4
(4KB45/42)/(3,6/0)/3,5/120	222	39.8	182	47.1	211	223	39.8
(4KB45/14)/(3,6/0)/7,0/120	223	39.9	185	45.4	214	224	40.4
(4KB45/14)/(3,6/0)/3,5/120	223	39.5	182	44.6	211	223	37.8

Tabela 4.6 Resultados de DSC das amostras processadas com diferentes espessuras da matriz.

Amostra	1º Aquecimento		Resfriamento		2º Aquecimento		
	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	T _k (°C)	ΔH _k (J/g)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	ΔH _m (J/g)
(4KB45/42)/(1,8/0)/7,0/240	223	36.3	187	46.7	215	224	40.4
(4KB45/42)/(3,6/0)/7,0/240	223	38.8	184	47.9	212	223	40.9
(4KB45/42)/(1,8/30)/7,0/120	223	39.9	185	45.4	214	224	40.4
(4KB45/42)/(3,6/30)/7,0/120	223	42.0	183	50.0	212	223	42.2

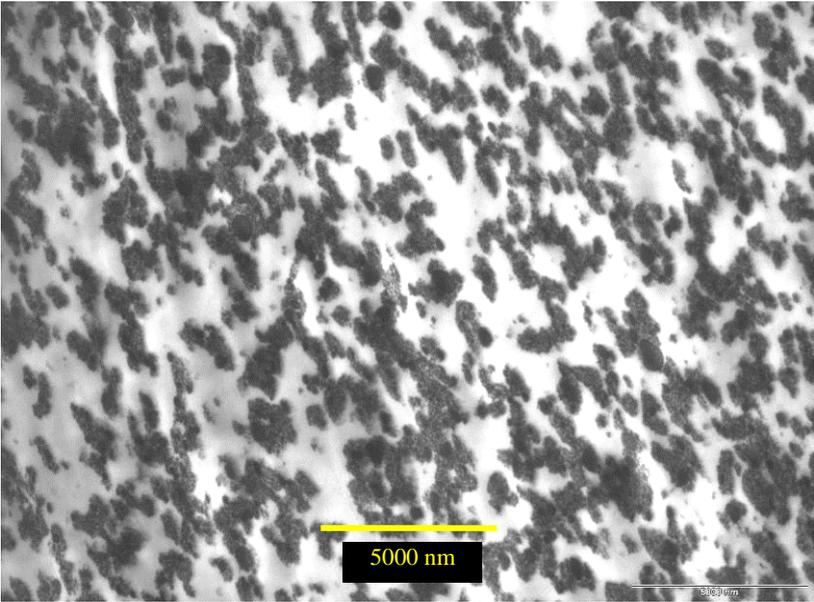
Conforme é possível observar nos resultados de DSC, as entalpias de fusão e cristalização são superiores no PBT das blendas do que no PBT puro o que poderia indicar um aumento significativo da cristalinidade do PBT na blenda. Porém este resultado deve ser analisado com cuidado pois o formato das curvas obtidas para as blendas e para o PBT puro são diferentes e portanto os limites de integração para determinação da entalpia podem ter sido diferentes. Além disso, tal comportamento é contrário ao observado em trabalhos anteriores, em que a cristalinidade do PBT nas blendas foi inferior ao do PBT puro. Para validação de tais resultados são necessários outras análises que os confirmem. Tal comportamento pode ter sido ocasionado por dois

fatores, a degradação do PBT com consequente redução do tamanho das moléculas e aumento da mobilidade destas moléculas, e um possível efeito de aumento na nucleação ocasionado pela presença do ABS.

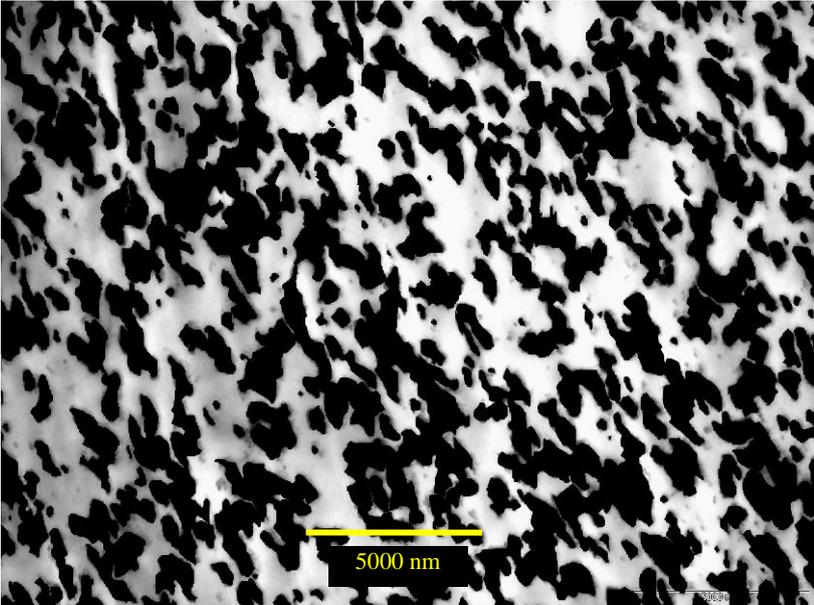
4.5 Caracterização morfológica

A caracterização morfológica das amostras foi realizada a partir das fitas extrudadas. As fatias foram retiradas do centro das fitas e o corte realizado no sentido perpendicular ao fluxo. Após o corte em ultramicrótomo as amostras foram tingidas utilizando uma solução de OsO_4 por 48 horas. As imagens da morfologia foram obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e as imagens analisadas realizando a binarização das imagens com posterior tratamento estatístico para determinação do grau de dispersão da fase borrachosa.

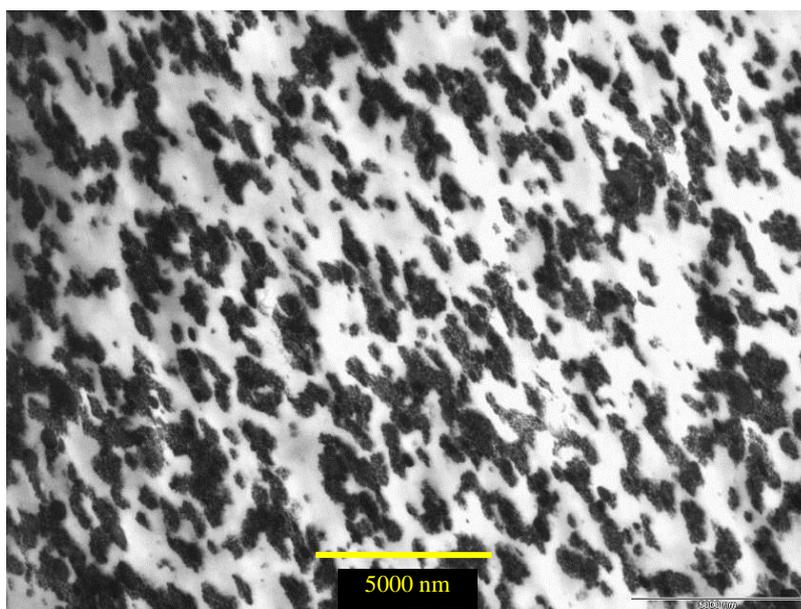
Na Figura 4.18 são apresentadas as imagens antes e após a binarização de blendas processadas com diferentes velocidades de rotação.



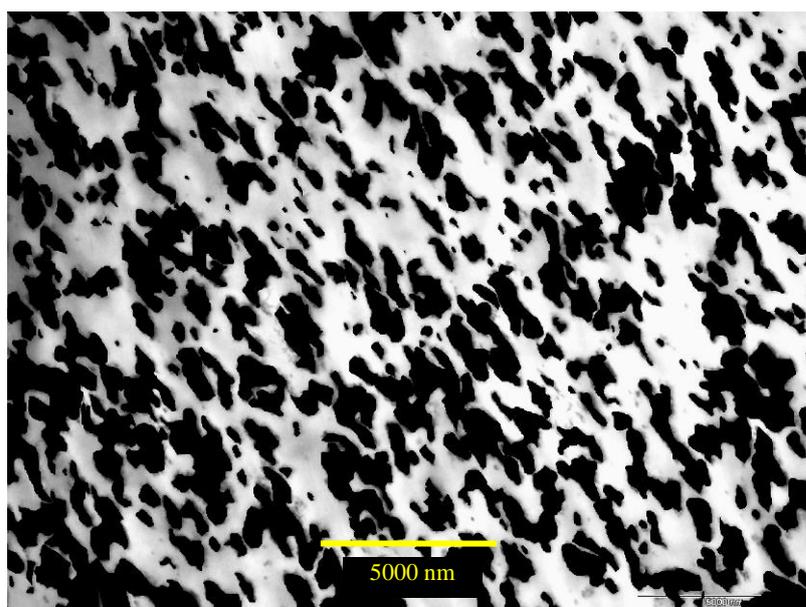
a)



b)

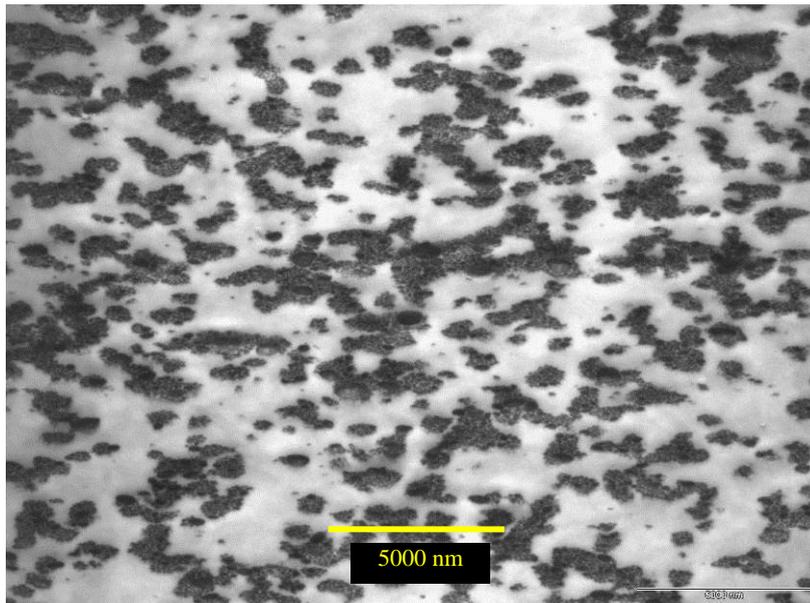


c)

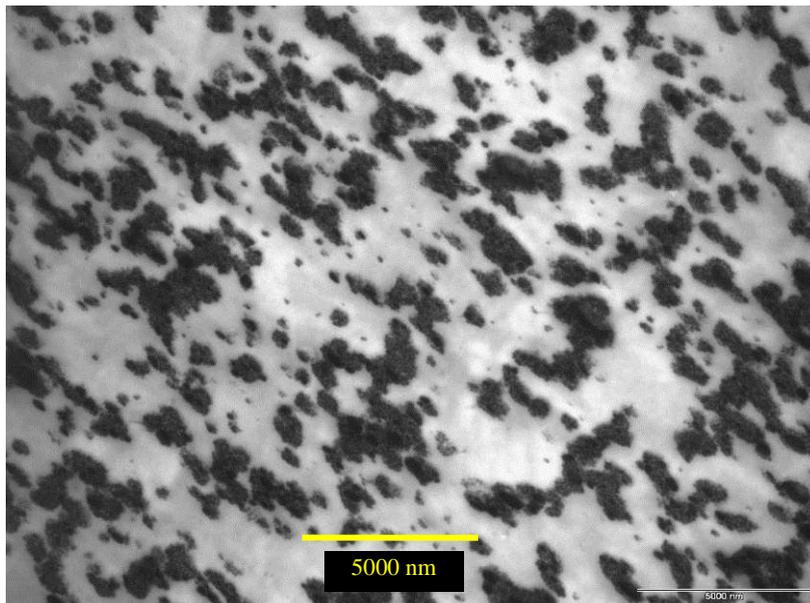


d)

Figura 4.18 Micrografias obtidas com aumento de 4400x por MET antes (a) e (c) e após (b) e (d) a binarização das imagens da amostra (4KB45/42)/(3,6/0)/7,0/120.



a)

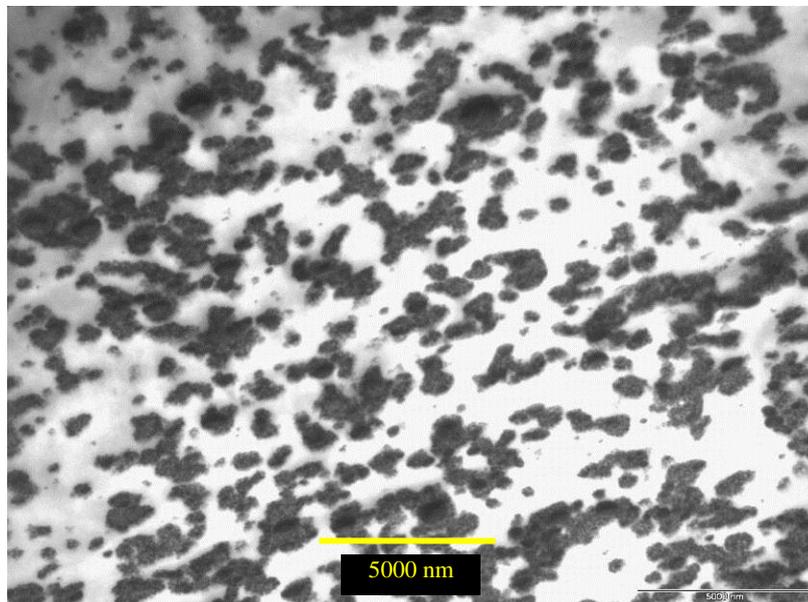


b)

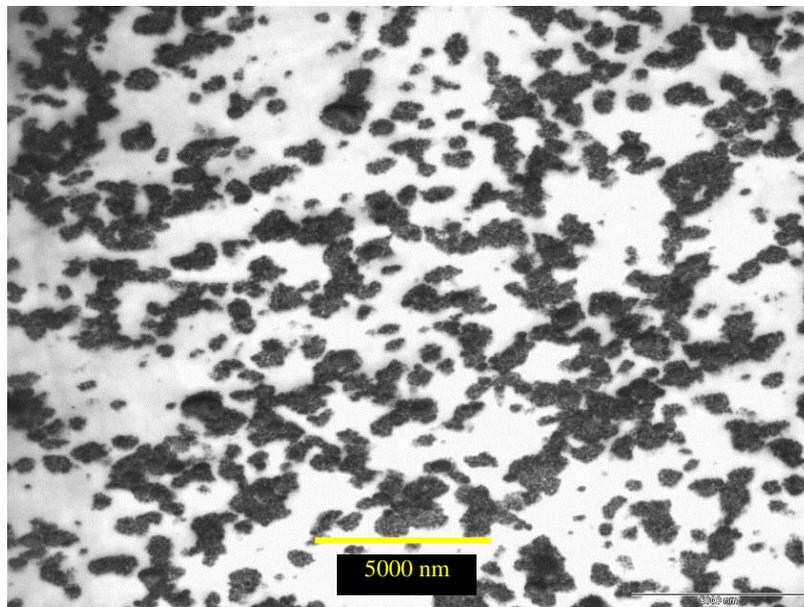
Figura 4.19 Micrografias obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra (4KB45/42)/(3,6/0)/7,0/240

As demais binarizações podem ser observadas no Apêndice C. Como é possível observar nas micrografias das Figuras 4.18 e 4.19 as partículas mais escuras, referentes à fase borrachosa, na realidade trata-se de aglomerados de partículas menores. Em nenhuma das micrografias ocorreu quebra destes aglomerados em partículas menores, demonstrando que os processos de

quebra e coalescimento entraram em equilíbrio sem que as partículas menores fossem separadas. As demais micrografias das amostras estão apresentadas nas Figuras 4.20 a 4.30.

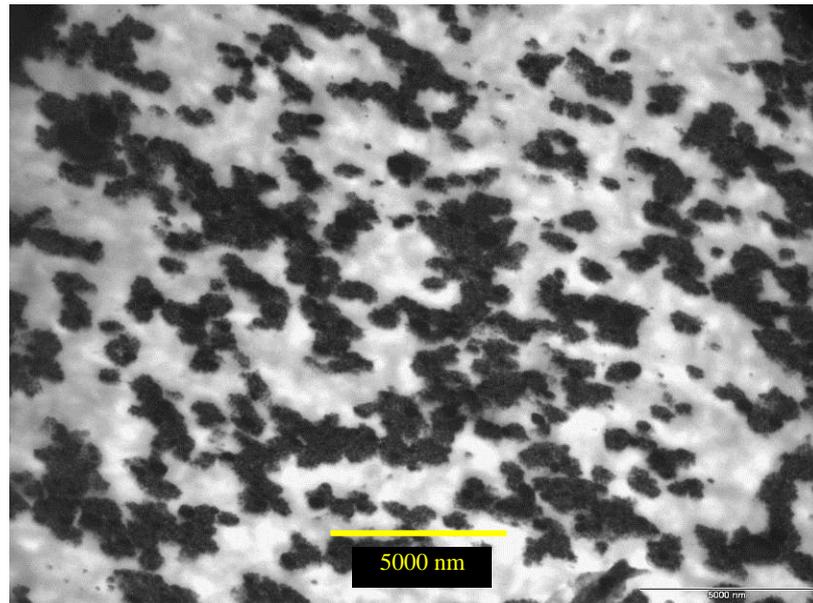


a)

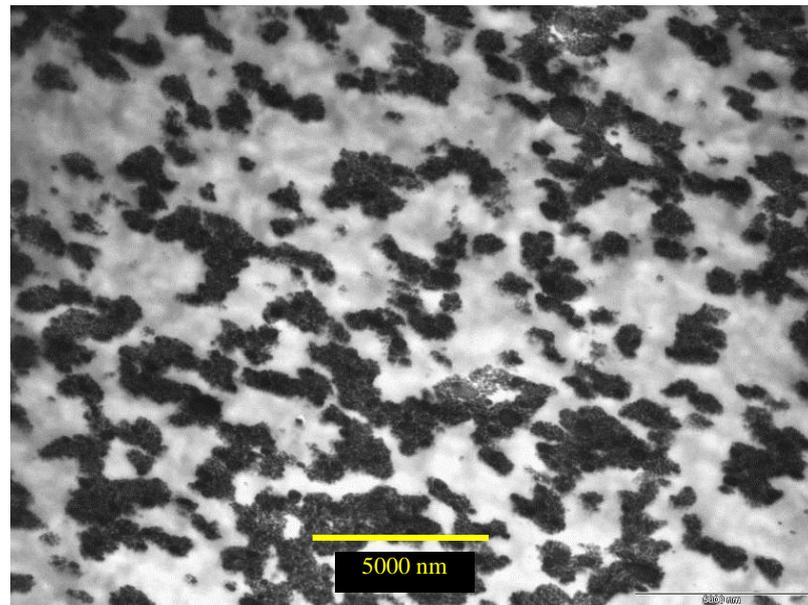


b)

Figura 4.20 Micrografias obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra (4KB45/14)/(3,6/0)/7,0/120

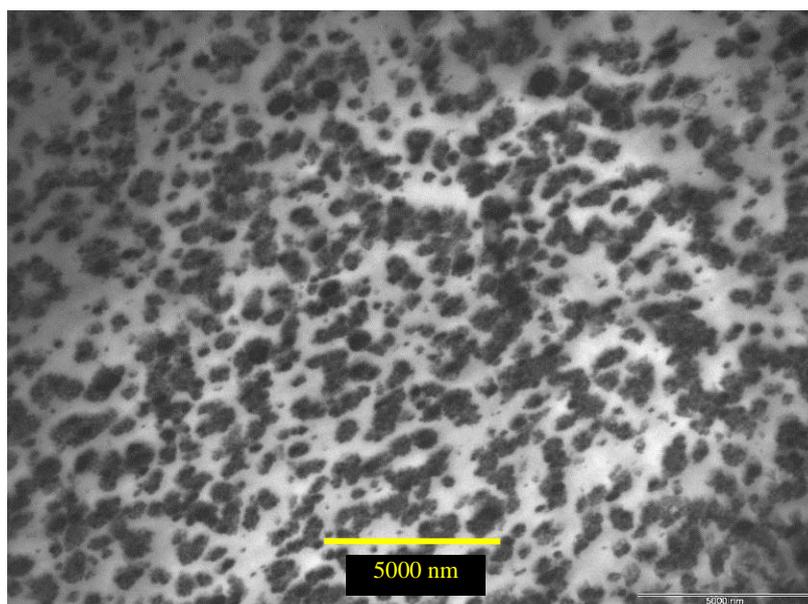


a)

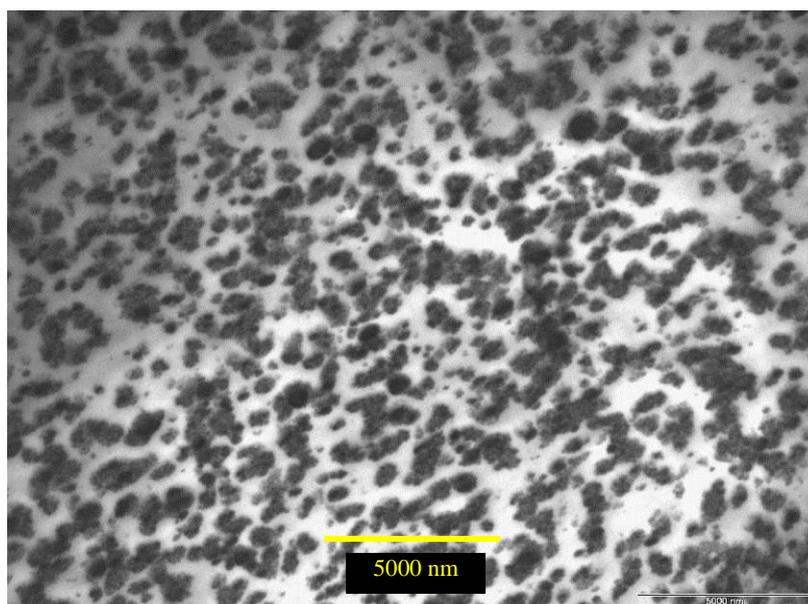


b)

Figura 4.21 Micrografias obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra 4KB45/42)/(3,6/0)/3,5/120

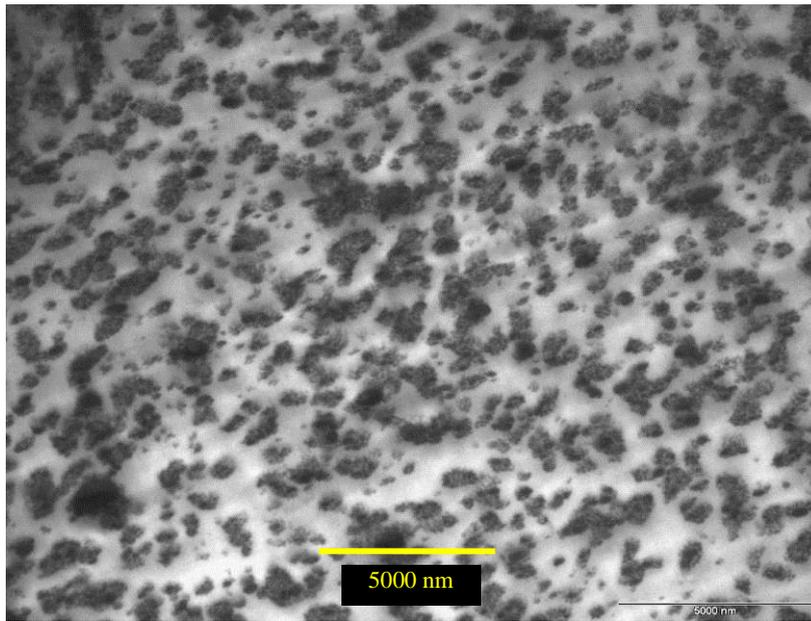


a)

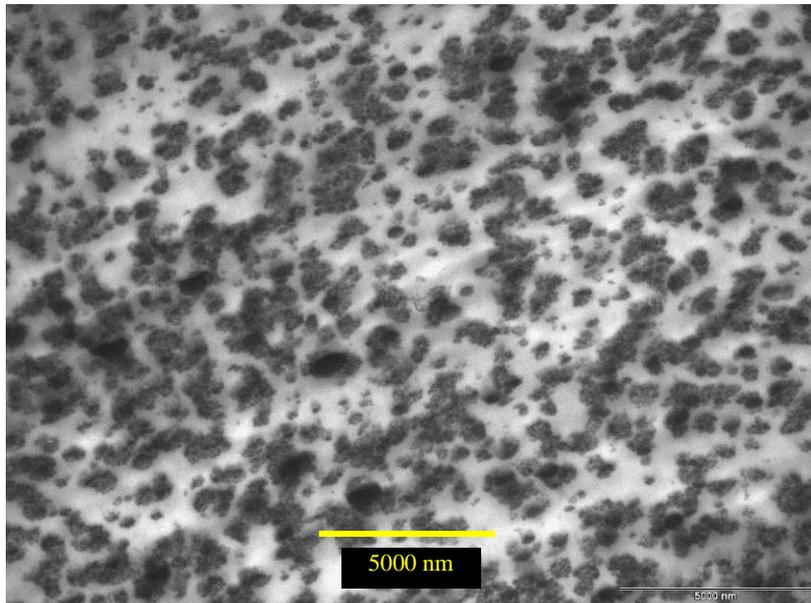


b)

Figura 4.22 Micrografias obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra (4KB45/42)/(1,8/0)/7,0/240.

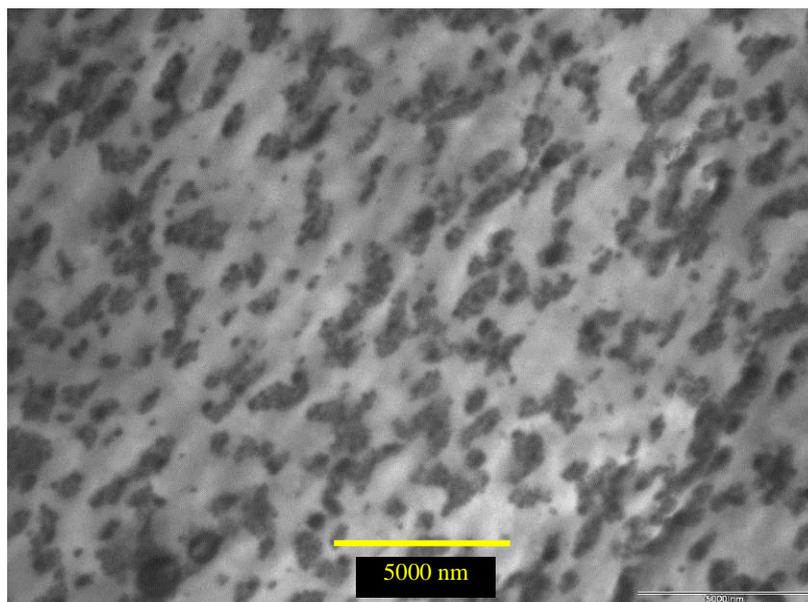


a)

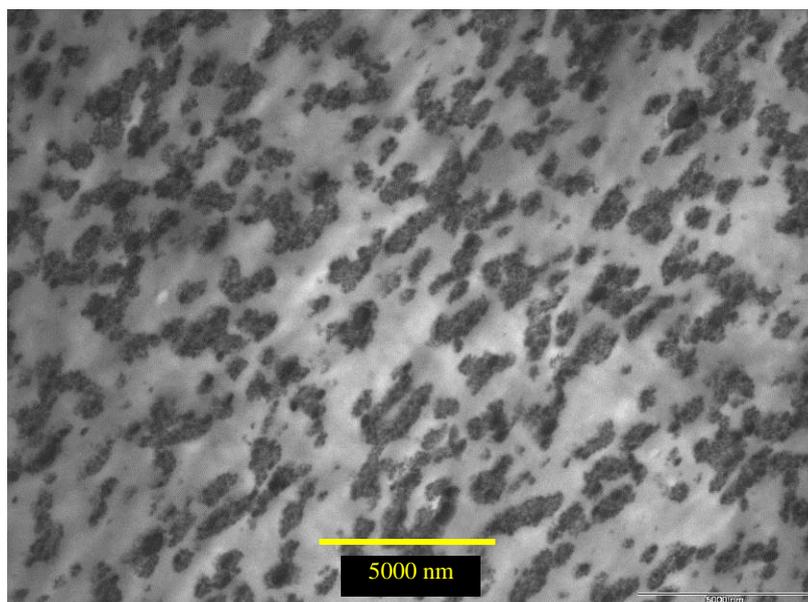


b)

Figura 4.23 Micrografias obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra (4KB45/42)/(1,8/30)/7,0/120

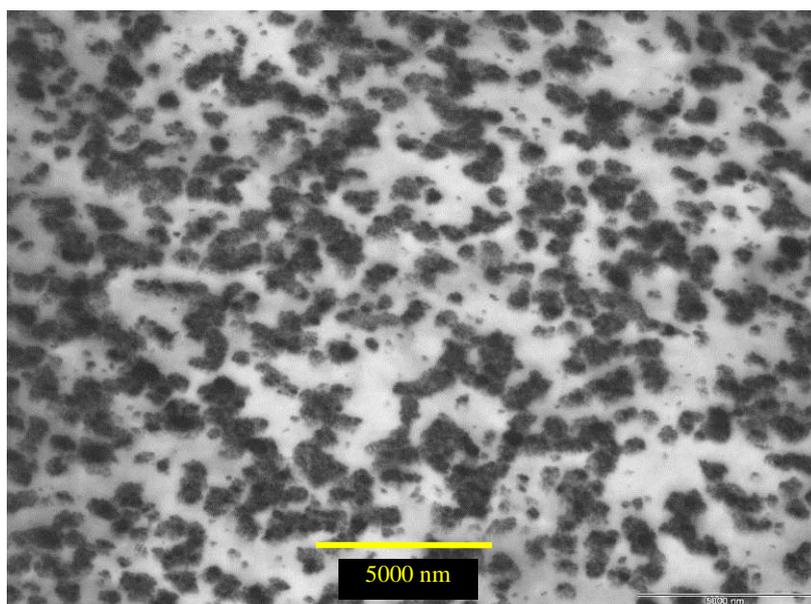


a)

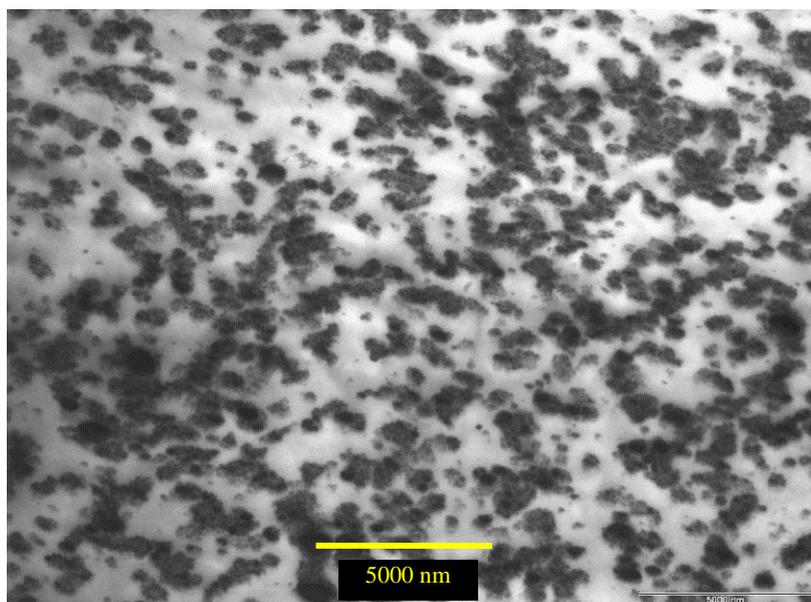


b)

Figura 4.24 Micrografias obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra (4KB45/42)/(3,6/30)/7,0/120

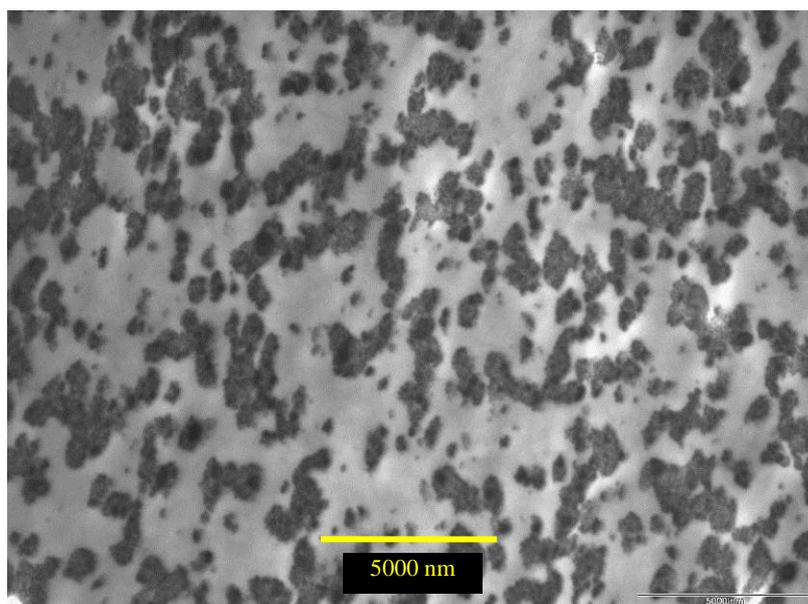


a)

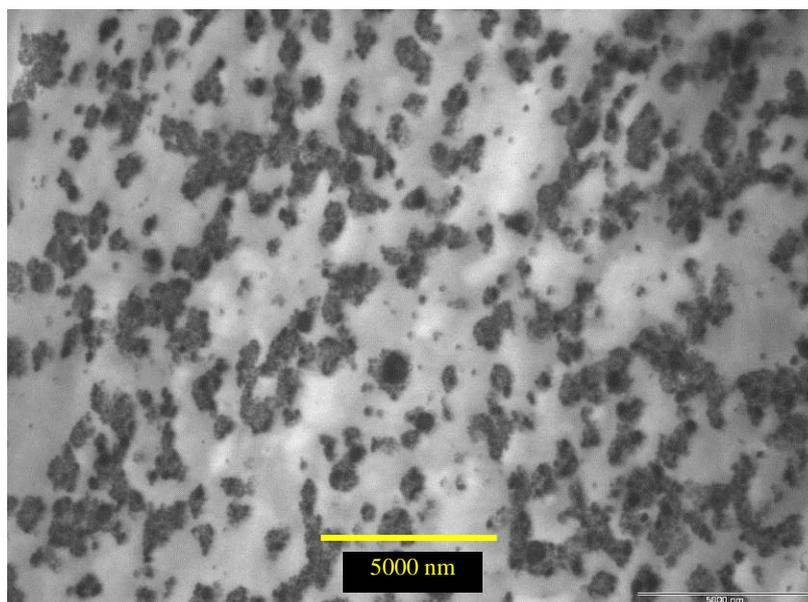


b)

Figura 4.25 Micrografias obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra (1KB45/14)/(3,6/0)/7,0/120

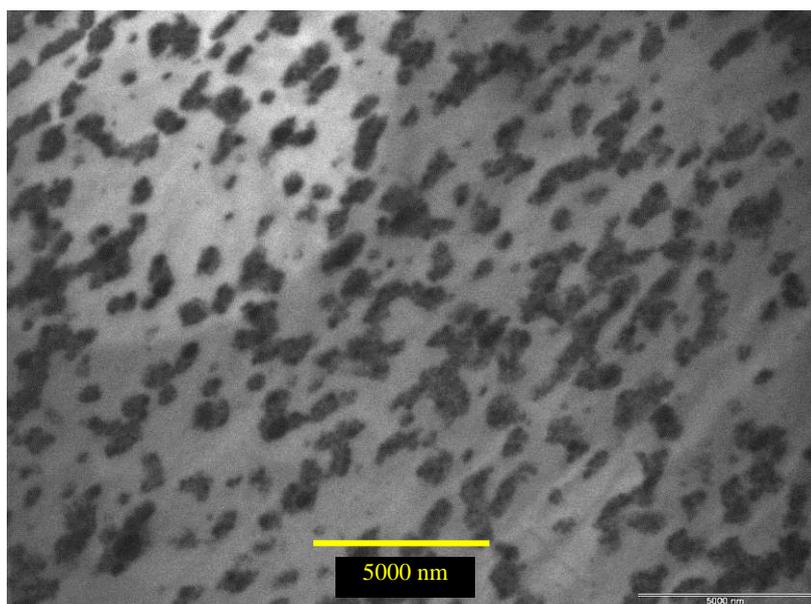


a)

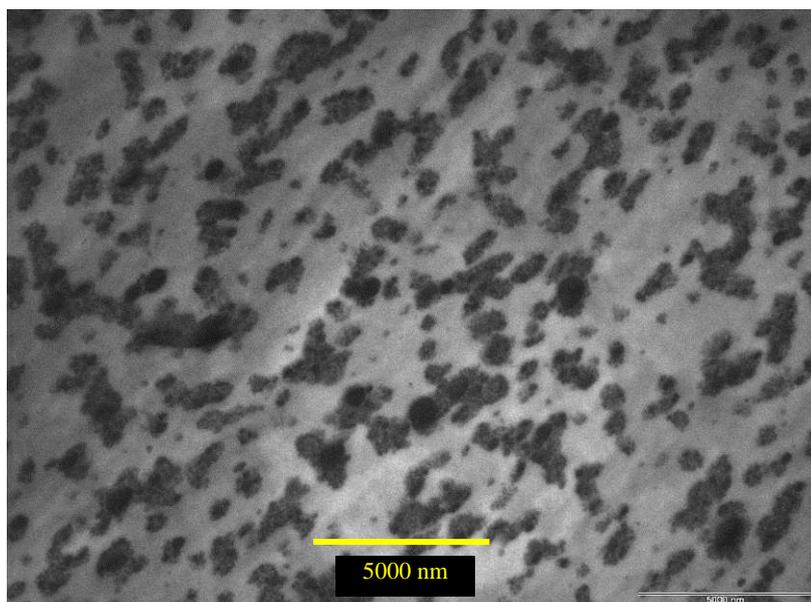


b)

Figura 4.26 Micrografias obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra (4KB45/14)/(3,6/0)/3,5/120

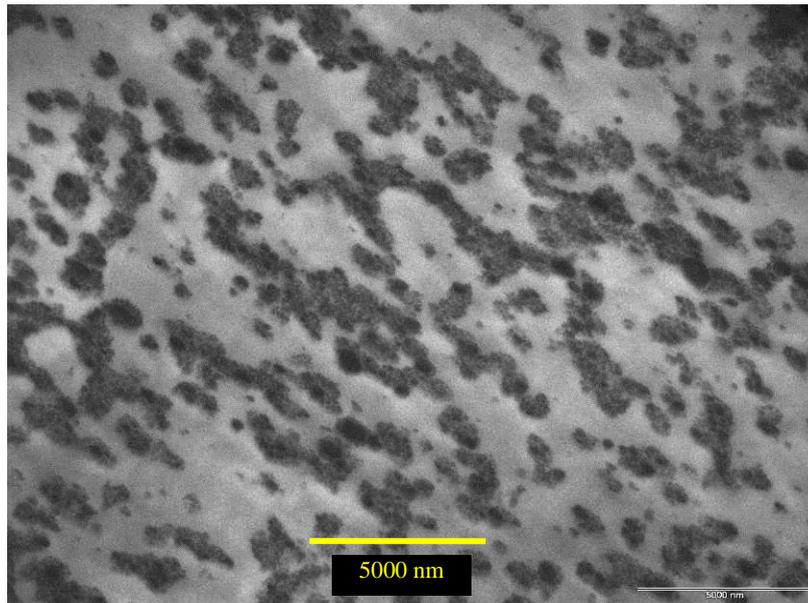


a)

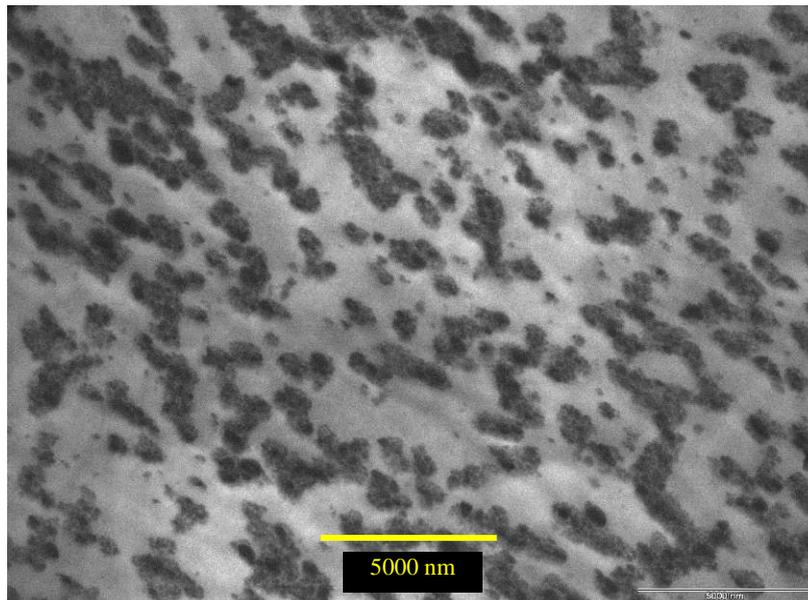


b)

Figura 4.27 Micrografias obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra (4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/120

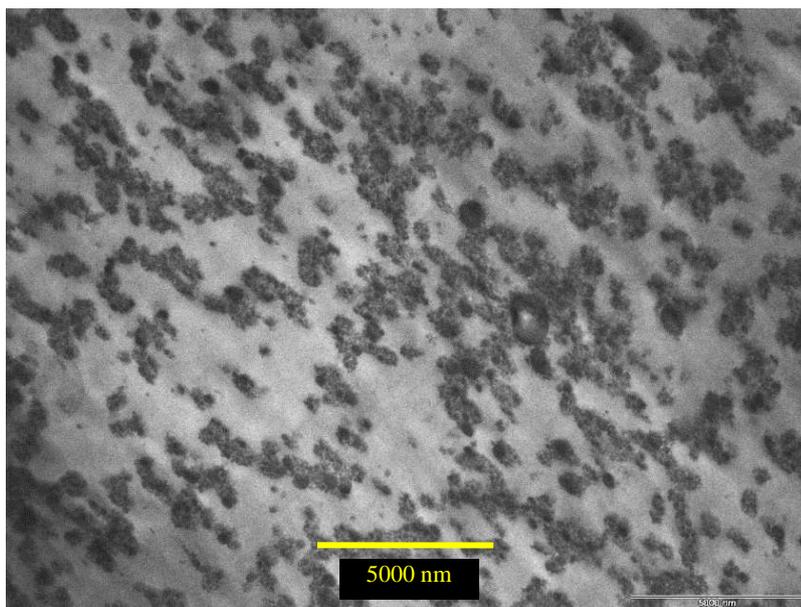


a)

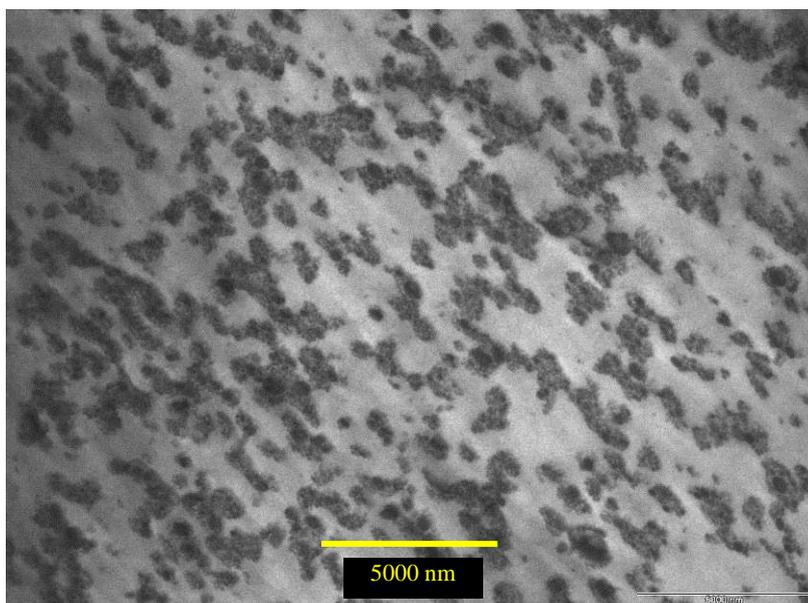


b)

Figura 4.28 Micrografias obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra $*(4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/240$

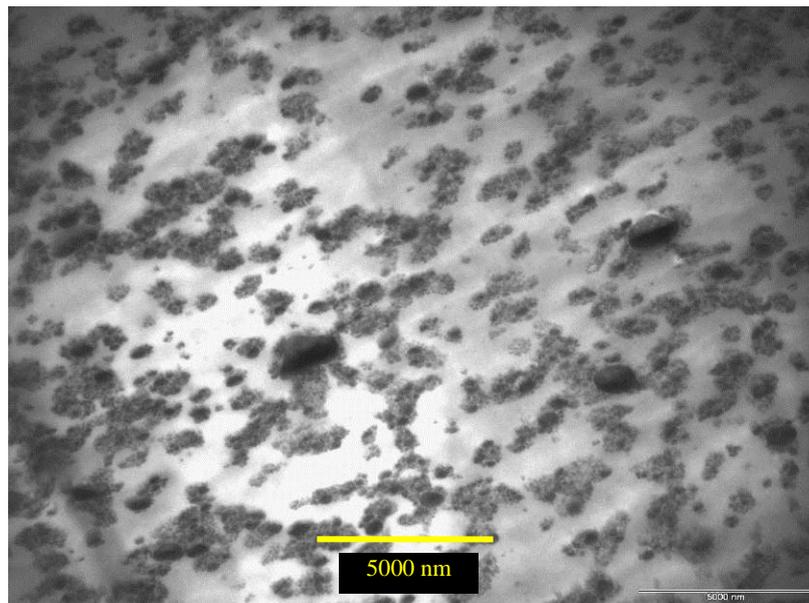


a)

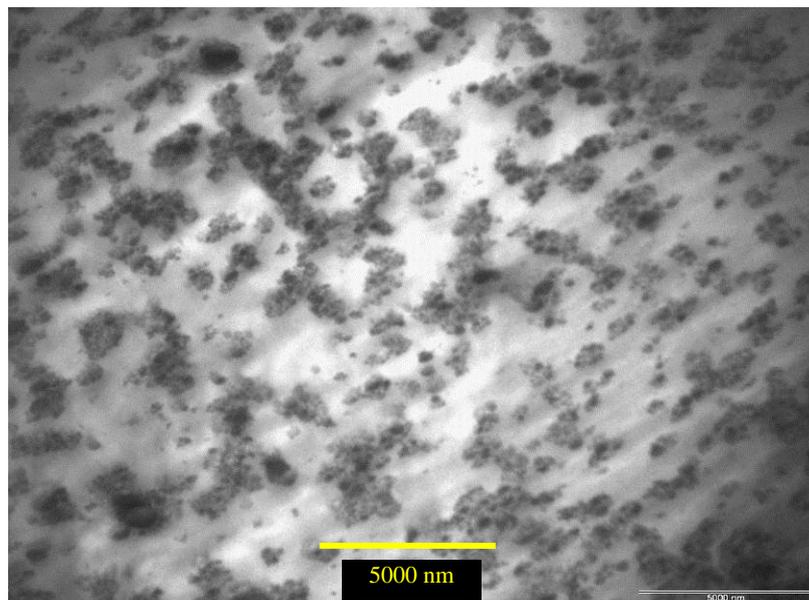


b)

Figura 4.29 Micrografias obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra $*(4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/120$

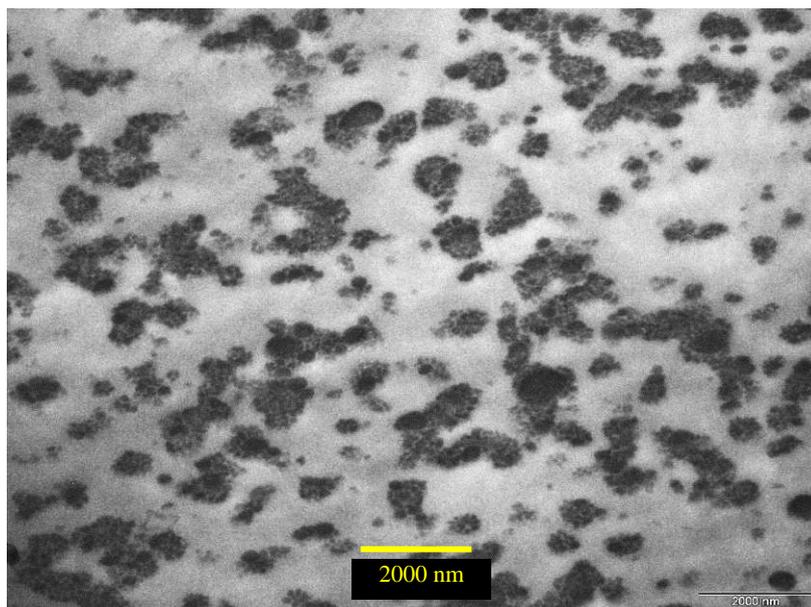


a)

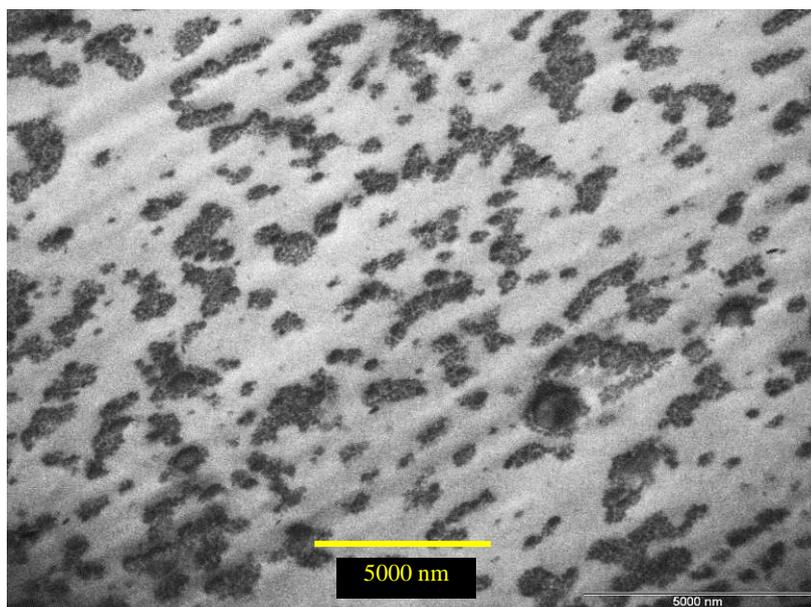


b)

Figura 4.30 Micrografias obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra (4KB90/14)/(3,6/60)/7,0/120



a)



b)

Figura 4.31 Micrografias obtidas com aumento de 8800x a) e 4400x b) por MET da amostra da amostra (1KB90/14)/(3,6/0)/7,0/120

Os resultados das análises quantitativas das imagens estão separados por parâmetro estudado e apresentados nas Tabelas 4.7 a 4.11.

Tabela 4.7 Resultados de grau de dispersão das amostras processadas com diferentes rotações de rosca.

Amostra	Grau de dispersão (unidade/ μm^3)
(4KB45/42)/(3,6/0)/7,0/120	4,5
(4KB45/42)/(3,6/0)/7,0/240	3,8
*(4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/120	3,5
*(4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/240	2,4

Conforme verificado nos resultados de grau de dispersão, as amostras processadas com menor rotação apresentaram melhores resultados. Este resultado está de acordo com os comportamentos verificados para o impacto destas amostras. Neste caso as menores taxas de cisalhamento a que estão sujeitos os componentes das blendas processadas com menor rotação podem ter levado a melhores condições para o desenvolvimento da morfologia, como menor degradação da matriz com conseqüente menor redução da viscosidade do PBT, favorecendo a quebra de partículas. Além disso maiores intensidades de mistura podem levar a maior coalescência da fase dispersa, gerando partículas maiores e menor grau de dispersão.

Tabela 4.8 Resultados de grau de dispersão das amostras processadas com diferentes comprimentos da matriz.

Amostra	Grau de dispersão (unidade/ μm^3)
(4KB45/42)/(3,6/0)/7,0/120	4,5
(4KB45/42)/(3,6/30)/7,0/120	3,4
(4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/120	3,2

Como é possível observar nos resultados de dispersão os melhores valores foram obtidos para a blenda processada com a matriz em que não está presente uma região paralela. Estes resultados estão em acordo com os observados para o impacto e podem ser explicados pelo tipo de fluxo que

ocorre. Como já foi explorado em outros trabalhos, o fluxo elongacional que ocorre na entrada da matriz é muito mais efetivo para a quebra de partículas do que o fluxo cisalhante que ocorre nas regiões paralelas da matriz. Portanto, é provável que a morfologia desenvolvida na entrada da matriz seja destruída na região paralela das matrizes, ocorrendo coalescimento das partículas, enquanto que a morfologia da blenda que não passa por uma região paralela se mantenha.

Tabela 4.9 Resultados do grau de dispersão das amostras processadas com diferentes ângulos defasagem entre os blocos de malaxagem.

Amostra	Grau de dispersão (unidade/ μm^3)
(1KB90/14)/(3,6/0)/7,0/120	11,3
(1KB45/14)/(3,6/0)/7,0/120	5,2
(4KB90/14)/(3,6/0)/3,5/120	3,8
(4KB45/14)/(3,6/0)/3,5/120	3,9

Conforme esperado a blenda processada com ângulo de defasagem dos blocos de malaxagem de 90° e taxa de alimentação de 7,0 kg/h foi a que apresentou o melhor resultado de dispersão, estando de acordo com os resultados de impacto obtidos. Os blocos de malaxagem com defasados por maiores ângulos promovem um melhor efeito de misturas dispersivas e distributivas. Este efeito pode ser verificado tanto no grau de dispersão quanto nos resultados de resistência ao impacto.

Tabela 4.10 Resultados do grau de dispersão das amostras processadas com diferentes taxas de alimentação dos polímeros.

Amostra	Grau de dispersão (unidade/ μm^3)
(4KB45/42)/(3,6/0)/7,0/120	4,5
(4KB45/42)/(3,6/0)/3,5/120	1,6
(4KB45/14)/(3,6/0)/7,0/120	4,5
(4KB45/14)/(3,6/0)/3,5/120	3,9

Conforme observado nos resultados, as blendas processadas com maior taxa de alimentação apresentaram melhor grau de dispersão. Estes resultados estão de acordo com os resultados de impacto e provavelmente estão ligados às melhores condições de mistura entre os componentes quando a rosca está mais preenchida. Além disso, com o maior preenchimento o tempo de residência é reduzido, diminuindo a degradação dos polímeros.

Tabela 4.11 Resultados do grau de dispersão das amostras processadas com diferentes espessuras da matriz.

Amostra	Grau de dispersão (unidade/ μm^3)
(4KB45/42)/(1,8/0)/7,0/240	7,2
(4KB45/42)/(3,6/0)/7,0/240	3,8
(4KB45/42)/(1,8/30)/7,0/120	8,7
(4KB45/42)/(3,6/30)/7,0/120	3,4

As amostras processadas com menor espessura apresentaram resultados superiores de grau de dispersão. O cisalhamento imposto ao material na região paralela da matriz aumenta com a redução da espessura. Esse fator pode ter ocasionado melhores condições para o desenvolvimento de uma morfologia mais dispersa.

4.6 Estudos de degradação dos componentes puros e após sua mistura

4.6.1 Degradação controlada em Reômetro de Torque

As amostras de ABS puro processadas em misturador interno Haake após sua retirada do equipamento estão apresentadas na Figura 4.32.



Figura 4.32 Fotografia das amostras de ABS processadas em misturador interno Haake à 275°C com diferentes tempos de processamento e velocidades de rotação dos rotores

Os resultados da análise de degradação do ABS estão apresentados em forma de gráficos do valor da relação entre os picos de butadieno e da acrilonitrila (ARA) em função da rotação e do tempo nas Figuras 4.33 e 4.34, respectivamente.

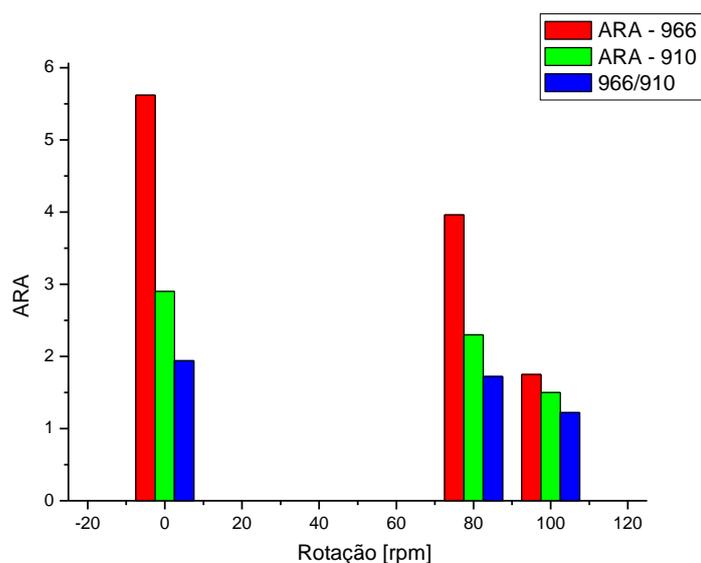


Figura 4.33 Gráfico da relação entre a altura de picos de absorção no infravermelho do polibutadieno (966cm^{-1} e 910cm^{-1}) e da acrilonitrila (2238cm^{-1}) (ARA) em função da velocidade de rotação dos rotores em amostras de ABS processadas por 3 minutos em misturador interno Haake a 275°C .

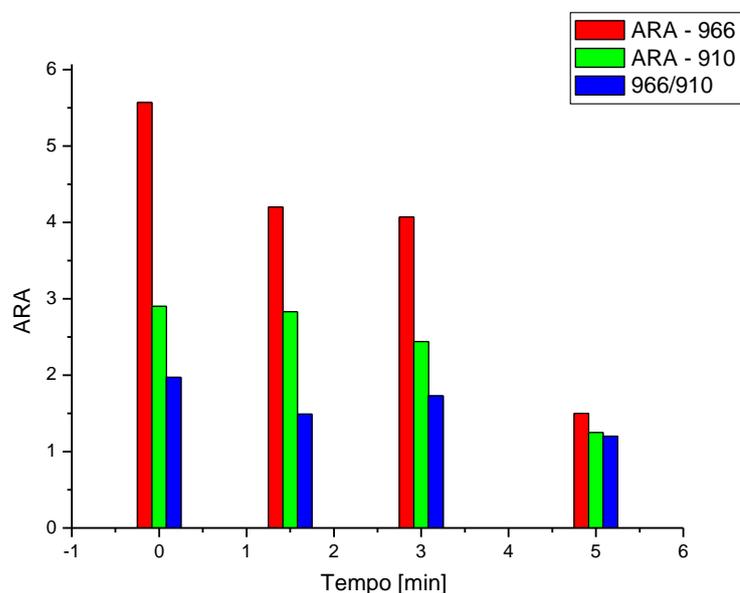


Figura 4.34 Gráfico da relação entre a altura de picos de absorção no infravermelho do polibutadieno (966cm^{-1} e 910cm^{-1}) e da acrilonitrila (ARA) em função do tempo de processamento em amostras de ABS processadas a 80 rpm em misturador interno Haake a 275°C .

Como é possível observar nos gráficos, aumentos da velocidade de rotação e dos tempos de processamento reduzem drasticamente a intensidade dos picos referentes a fase polibutadieno em relação ao do componente acrilonitrila. Além disso, é possível observar que o pico com absorção à 966cm^{-1} apresenta uma redução mais acentuada do que o pico com absorção à 910cm^{-1} , indicando que o grupamento responsável pela absorção à 966cm^{-1} , o 1,4 butadieno é o mais afetado durante a degradação.

É importante citar que em nenhum dos espectros de ABS processados em misturador interno Haake (Figura B.1 do Apêndice B) ocorrem picos que indicariam a formação de hidroxilas ($3500\text{-}3300\text{cm}^{-1}$) e carbonilas ($1800\text{-}1600\text{cm}^{-1}$) como encontrado em referências [33,34]. Portanto, é provável que o meio de degradação preferencial do ABS utilizado, durante um processamento termo-mecânico, seja o consumo ou desaparecimento de insaturações da fase borrachosa.

A degradação do PBT foi avaliada por viscosidade intrínseca, uma vez que a cisão de cadeias com redução de massa molar foi observado durante a degradação do PBT em outros trabalhos [29-31]. A Figura 4.35 apresenta uma fotografia das amostras de PBT puro após sua retirada do misturador interno Haake e moagem em moinho de facas.



Figura 4.35 Fotografias das amostras de PBT processadas em misturador interno Haake à 275°C com diferentes tempos de processamento e velocidades de rotação dos rotores moídas em moinho de facas.

As Figuras 4.36 e 4.37 apresentam gráficos de viscosidade intrínseca em função da velocidade rotação e do tempo de processamento, respectivamente.

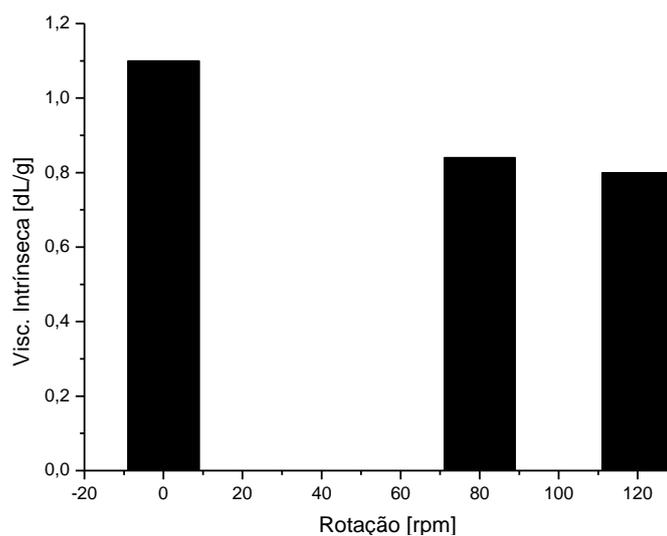


Figura 4.36 Gráfico da viscosidade intrínseca em função da rotação dos rotores de amostras de PBT processadas por 5 minutos em misturador interno Haake a 275°C.

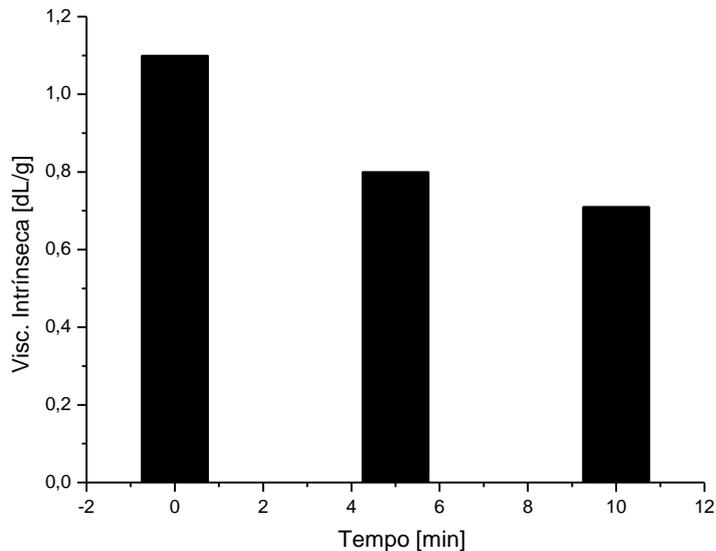
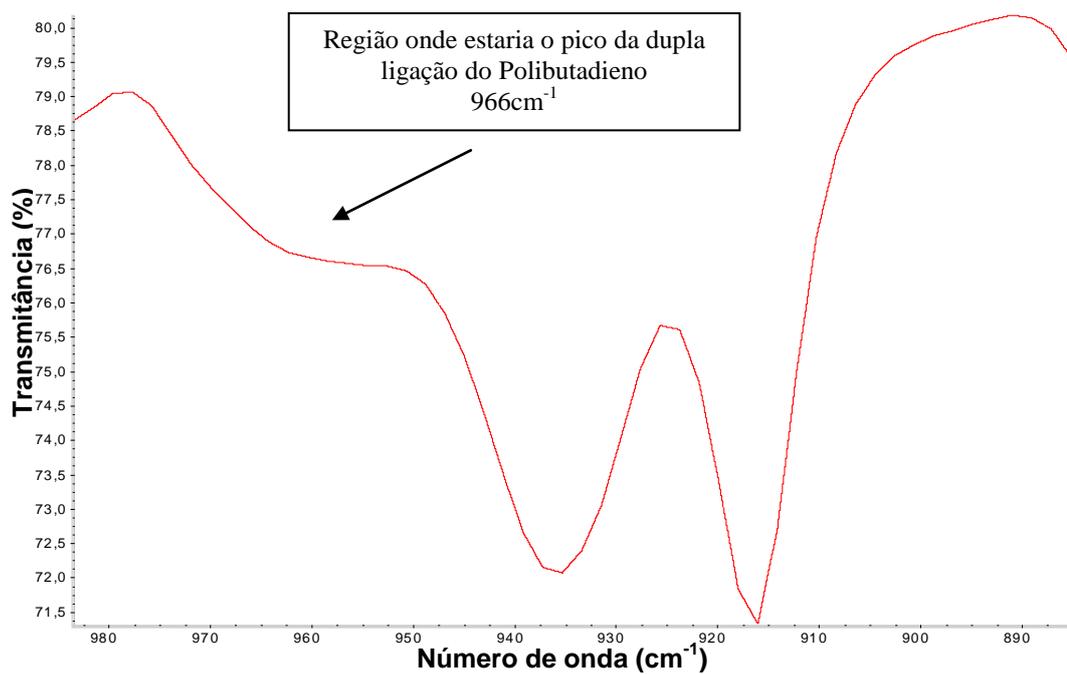
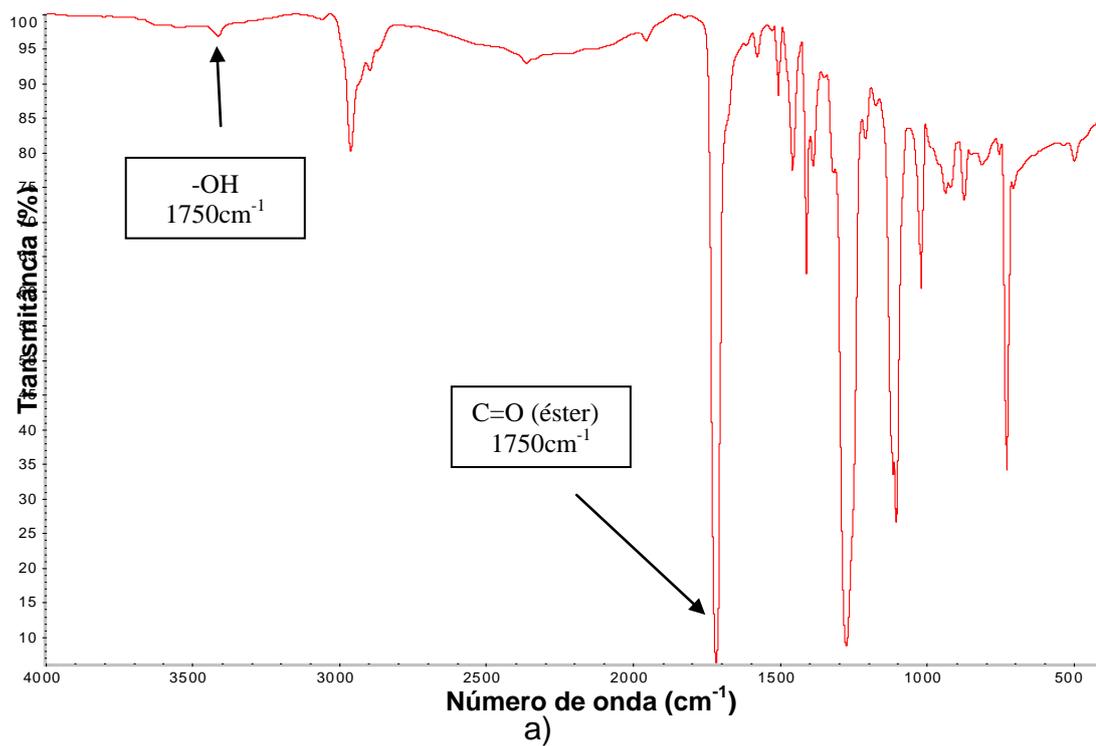


Figura 4.37 Gráfico da viscosidade intrínseca em função do tempo de processamento de amostras de PBT processadas a 80 rpm em misturador interno Haake a 275°C.

Como é possível observar nos gráficos, em ambos os casos houve redução da viscosidade intrínseca do PBT com aumentos de velocidade de rotação e tempo de processamento, indicando que este ensaio pode ser utilizado para avaliar a extensão da degradação do PBT.

Após a realização do processamento em reômetro de torque dos componentes puros, foram processadas blendas PBT/ABS na proporção de 70/30 em massa em reômetro de torque com o objetivo de avaliar a degradação do PBT e do ABS. Ficou definido que a degradação do ABS seria avaliada através da relação entre os picos com absorção à 966cm^{-1} (PB) e 2238cm^{-1} (ACN) uma vez que este pico referente à fase rica em polibutadieno é aquele que mais sofre com a degradação e cujo comprimento de onda sofre menos interferência com os picos do PBT, conforme pode ser observado na Figura 4.38 em que é apresentado o espectro de absorção do PBT após o processamento por 5 minutos a 120 rpm em misturador interno Haake.



b)

Figura 4.38 Espectro de absorção no infravermelho do PBT processado por 5 minutos e a 120 rpm (a) e detalhe da região em que ocorreria a absorção referente ao butadieno (b).

Como é possível observar no espectro, mesmo após o processamento do PBT, não é observado um pico definido à 966cm^{-1} . A Figura 4.39 apresenta uma fotografia das amostras de blendas PBT/ABS processadas em misturador interno Haake e moídas em moinho de facas.



Figura 4.39 Fotografia das amostras da blenda PBT/ABS processadas em misturador interno Haake à 275°C com diferentes tempos de processamento e velocidades de rotação dos rotores moídas em moinho de facas

Após a dissolução da blenda em solução 60/40 de fenol/tetracloroetano, foram confeccionados filmes que foram analisados por espectroscopia no infravermelho. Os espectros utilizados para obter os resultados de degradação do ABS nas blendas processadas em misturador interno Haake podem ser visualizados no Apêndice B. Os resultados da relação entre os picos de PB e ACN estão apresentados nas Figuras 4.40 e 4.41 na forma de gráficos de ARA em função da velocidade de rotação e do tempo de processamento, respectivamente.

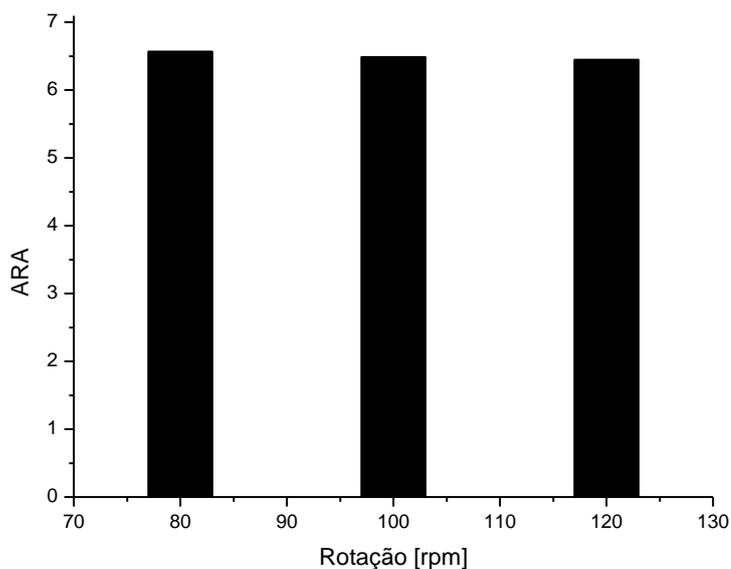


Figura 4.40 Gráfico da relação entre a altura de picos de absorção no infravermelho do polibutadieno (966cm^{-1}) e da acrilonitrila (2238cm^{-1}) (ARA) em função da velocidade de rotação dos rotores em amostras de blendas PBT/ABS processadas por 7,5 minutos em misturador interno Haake a 275°C .

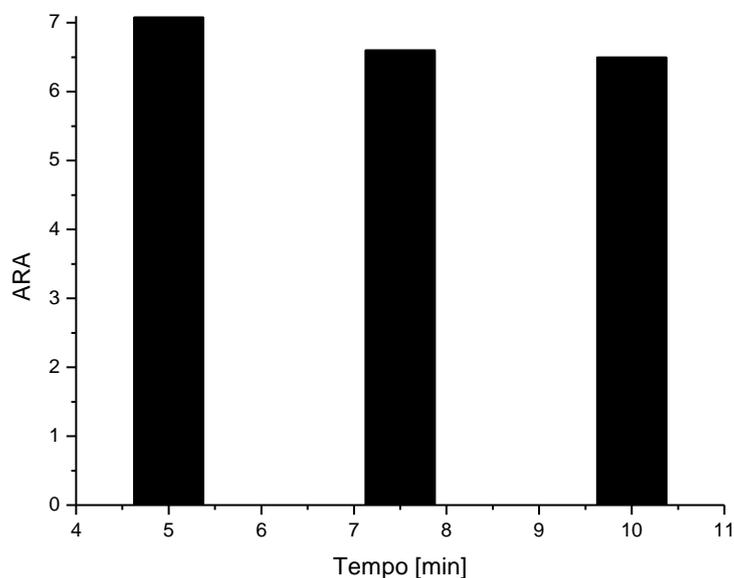


Figura 4.41 Gráfico da relação entre a altura de picos de absorção no infravermelho do polibutadieno (966cm^{-1}) e da acrilonitrila (2238cm^{-1}) (ARA) em função do tempo de processamento em amostras de blendas PBT/ABS processadas a 80 rpm em misturador interno Haake a 275°C .

Como é possível observar nas Figuras 4.40 e 4.41, a relação entre as alturas dos picos de polibutadieno e da acrilonitrila sofreram redução com os aumentos da velocidade de rotação dos rotores e dos tempos de processamento. Tal comportamento está de acordo com o do ABS puro, porém a redução da relação entre os picos não foi tão acentuada quanto no polímero processado puro, uma vez que estando presente uma matriz com viscosidade mais baixa, o ABS não sofre tão intensamente os efeitos termo-mecânicos do processamento.

Após a filtragem da solução, o foi analisada a viscosidade intrínseca do PBT. Os valores obtidos de viscosidade intrínseca em função da velocidade de rotação e do tempo de processamento estão apresentados nas Figuras 4.42 e 4.43, respectivamente.

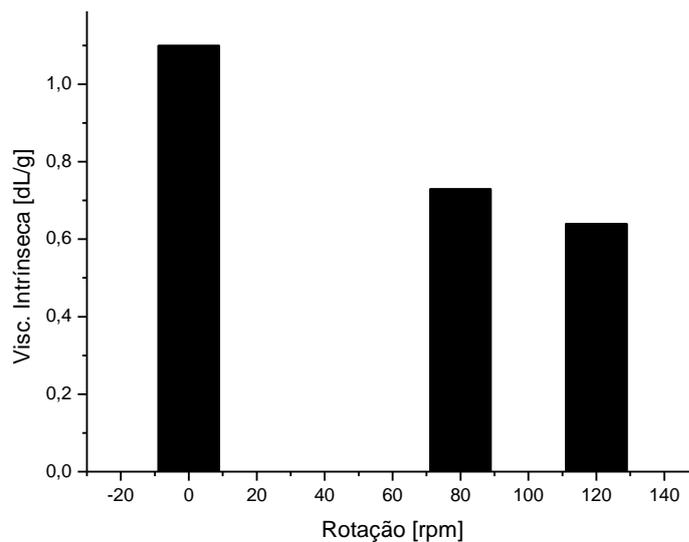


Figura 4.42 Gráfico da viscosidade intrínseca em função da velocidade de rotação dos rotores de amostras de PBT extraídas de blendas PBT/ABS processadas por 7,5 minutos em misturador interno Haake a 275°C

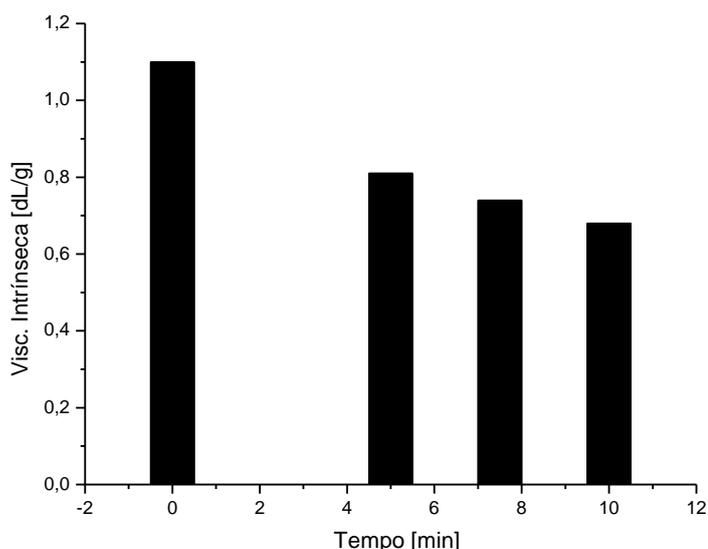


Figura 4.43 Gráfico da viscosidade intrínseca em função do tempo de processamento de amostras de PBT extraídas de blendas PBT/ABS processadas a 80 rpm em misturador interno Haake a 275°C

Assim como o polímero processado puro, o PBT extraído da blenda também apresentou redução da viscosidade intrínseca, indicando que durante o processamento o polímero sofre degradação com redução de massa molar. Além do processamento em si, é conhecido que alguns resíduos provenientes da síntese do ABS causam degradação do PBT. [48]

Após a filtragem, foram confeccionados filmes da solução filtrada para a realização de ensaio de absorção no infravermelho com o intuito de verificar a eficiência do processo de separação. Este ensaio foi realizado em uma das blendas processadas em misturador interno Haake e em algumas amostras extrudadas. O espectro da blenda processada em misturador interno Haake após a filtragem está apresentado na Figura 4.44.

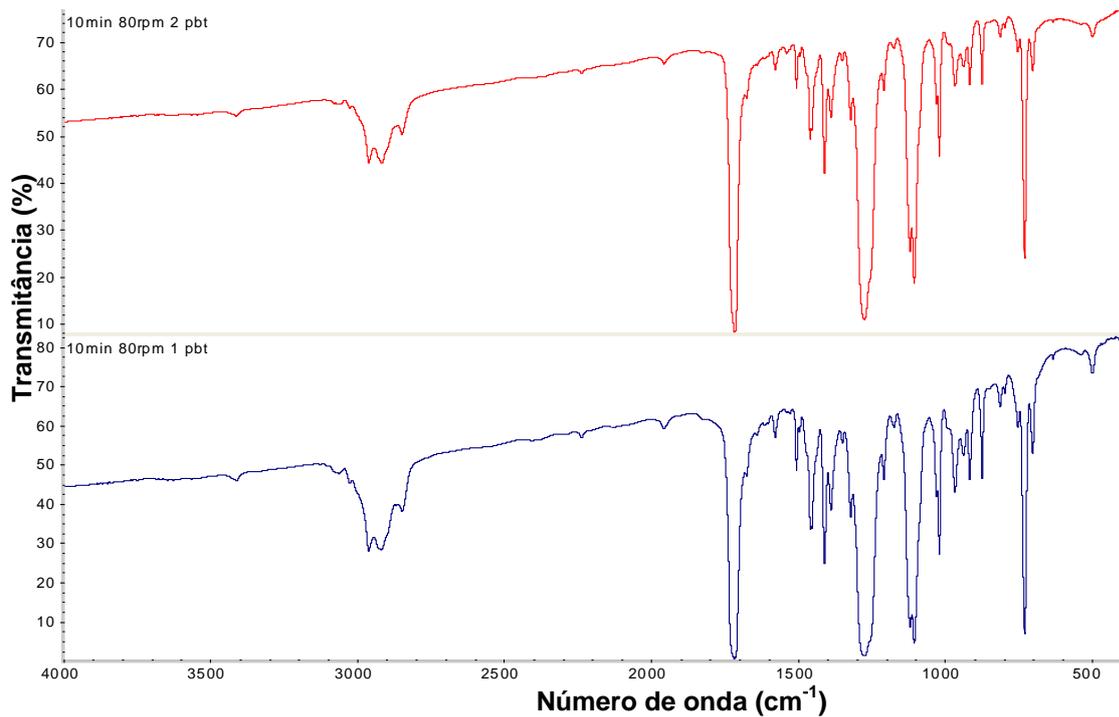


Figura 4.44 Espectro de absorção no infravermelho da blenda processada em reômetro por 10 minutos e a 80 rpm após sua filtragem para separação do ABS a 275°C

Como é possível observar nos espectros, mesmo após a filtragem, ainda estão presentes os picos referentes à acrilonitrila e ao polibutadieno. Para quantificar a eficiência da filtragem, as alturas dos picos de acrilonitrila e de polibutadieno foram comparados à altura do pico a 1272 cm^{-1} , referente ao PBT, antes e após a filtragem. Para que seja confirmada redução na presença dos componentes do ABS após a filtragem, deve haver aumento na relação entre o pico do PBT e os picos do ABS. Esta análise indicou que a relação entre o pico do PBT e o da acrilonitrila dobrou, enquanto nenhum efeito foi observado na relação com o pico do polibutadieno. Portanto, foi observado que grande parte do polibutadieno ainda está presente após a filtragem, enquanto grande parte da acrilonitrila e conseqüentemente o estireno são separados do PBT durante a filtragem. Como todas as amostras passaram pelo mesmo procedimento e os valores são comparativos, os resultados de viscosidade intrínseca serão utilizados para avaliar a degradação do PBT.

4.6.2 Degradação das blendas processadas em Extrusora de rosca dupla

Após a realização dos testes preliminares de degradação através do processamento dos componentes puros e posteriormente da mistura dos componentes em condições controladas no Reômetro de Torque, foi realizada a análise da degradação das blendas processadas em extrusora de rosca dupla, para verificação da influência das condições de processamento na degradação dos componentes e conseqüentes influências nas propriedades de impacto, uma vez que degradações nos componentes podem levar à perda da capacidade de absorver energia deformacional ou de promover cavitações sob solicitação mecânica.

Os resultados estão separados conforme a variável do processamento analisada e apresentados nas Tabelas 4.7 a 4.11.



Figura 4.45 Fotografia de uma amostra de blenda PBT/ABS processada em extrusora de rosca dupla moída em moinho criogênico.

Tabela 4.12 Resultados de degradação das amostras processadas com diferentes rotações de rosca.

Amostra	PBT	ABS
	Viscosidade intrínseca	ARA
(4KB45/42)/(3,6/0)/7,0/120	0,96	7,0
(4KB45/42)/(3,6/0)/7,0/240	0,94	6,9
*(4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/120	0,95	7,2
*(4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/240	0,92	7,3

Conforme verificado nos resultados de degradação, as amostras processadas com menor rotação apresentaram melhores resultados de viscosidade intrínseca do PBT e em um dos casos um valor mais elevado de ARA. Porém as diferenças nos resultados de degradação não são muito significativas para esclarecer os resultados obtidos para a TTDF observada para estas blendas.

Na Tabela 4.13 são apresentados os resultados obtidos para as blendas processadas com diferentes comprimentos da matriz.

Tabela 4.13 Resultados de degradação das amostras processadas com diferentes comprimentos da matriz.

Amostra	PBT	ABS
	Viscosidade intrínseca	ARA
(4KB45/42)/(3,6/0)/7,0/120	0,96	7,0
(4KB45/42)/(3,6/30)/7,0/120	0,95	7,3
(4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/120	0,93	7,4

Os resultados obtidos para esta variável apresentam diferenças de resultados pouco significativas. Enquanto a tendência de degradação do PBT foi maior para blenda processada com maiores comprimentos de matriz, no caso do ABS a tendência a maior degradação foi observada para a blenda processada com menor comprimento de matriz. Neste caso as diferenças nos resultados de degradação também não são determinantes para explicar o comportamento de impacto das blendas.

Na Tabela 4.9 estão apresentados os resultados de degradação das blendas em função do ângulo de defasagem entre os blocos de malaxagem.

Tabela 4.14 Resultados de degradação das amostras processadas com diferentes ângulos de defasagem entre os blocos de malaxagem.

Amostra	PBT	ABS
	Viscosidade intrínseca	ARA
(1KB90/14)/(3,6/0)/7,0/120	0,97	7,8
(1KB45/14)/(3,6/0)/7,0/120	0,94	7,2
(4KB90/14)/(3,6/0)/3,5/120	0,92	7,2
(4KB45/14)/(3,6/0)/3,5/120	0,93	7,2

Neste caso, a blenda processada com ângulo de defasagem de 90° e menor rotação de rosca foi aquela que apresentou os melhores resultados, tanto para o PBT quanto para o ABS. Esta condição se mostrou uma das mais adequadas na obtenção de boas propriedades de impacto.

Na Tabela 4.10 são apresentados os resultados de degradação em função das taxas de alimentação dos polímeros.

Tabela 4.15 Resultados de degradação das amostras processadas com diferentes taxas de alimentação dos polímeros.

Amostra	PBT	ABS
	Viscosidade intrínseca	ARA
(4KB45/42)/(3,6/0)/7,0/120	0,96	7,0
(4KB45/42)/(3,6/0)/3,5/120	0,95	7,2
(4KB45/14)/(3,6/0)/7,0/120	0,95	7,2
(4KB45/14)/(3,6/0)/3,5/120	0,93	7,2

Mais uma vez os resultados de degradação não são determinantes para explicar os resultados de impacto obtidos para as blendas.

Na Tabela 4.11 estão apresentados os resultados de degradação em função das espessuras de matriz.

Tabela 4.16 Resultados de degradação das amostras processadas com diferentes espessuras da matriz.

mostra	PBT	ABS
	Viscosidade intrínseca	ARA
(4KB45/42)/(1,8/0)/7,0/240	0,95	7,3
(4KB45/42)/(3,6/0)/7,0/240	0,94	6,9
(4KB45/42)/(1,8/30)/7,0/120	0,95	7,3
(4KB45/42)/(3,6/30)/7,0/120	0,95	7,3

Mais uma vez os resultados obtidos para a degradação dos componentes não são adequados para explicar os resultados observados nos ensaios de impacto. Diferentemente das condições utilizadas no reômetro (temperaturas e tempos muito elevados) as condições a que foram submetidas as blendas no processo de extrusão não foram suficientes para afetar de maneira tão intensa a degradação dos componentes, ou o método de avaliação da degradação não tenha sido suficientemente sensível.

5 CONCLUSÕES

Os resultados de resistência ao impacto e principalmente as temperaturas de transição dúctil frágil demonstraram que as condições e parâmetros de extrusão afetam diretamente estas propriedades. Dentre os ensaios complementares que poderiam explicar os efeitos dos parâmetros, o que apresentou melhores resultados foi o da análise morfológica. As blendas que apresentaram os melhores resultados de impacto foram aquelas em que o grau de dispersão das partículas foi superior.

Uma melhor dispersão da segunda fase reduz a distância média interpartículas, gerando um estado mais eficiente de liberação dos mecanismos de microdeformação e estabilização de trincas. A amostra que apresentou a menor TTDF em torno de -5°C também apresentou o melhor resultado de grau de dispersão. No processamento desta blenda foram utilizados todos os parâmetros que separadamente se mostraram os mais adequados como menor rotação (120 rpm), maior taxa de alimentação dos polímeros (7,0 kg/h) maior ângulo de defasagem entre os blocos de malaxagem (90°) e menor comprimento de matriz (0 mm).

Os resultados de degradação das blendas extrudadas não se mostraram eficientes para explicar as diferenças nos resultados de impacto, porém quando analisadas as blendas processadas em reômetro de torque os ensaios de degradação foram eficientes em determinar como a degradação dos componentes pode ser analisada. No caso do ABS foi verificado que primeiramente ocorre o consumo das duplas ligações do polibutadieno fato observado com a diminuição relativa das alturas do pico de absorção no infravermelho da insaturação (966cm^{-1}) em relação ao da acrilonitrila (2238cm^{-1}). Já para o PBT, a quebra de cadeias com conseqüente redução da massa molecular foi possível de ser observada utilizando a verificação de sua viscosidade intrínseca em solução.

No caso do reômetro de torque, os tempos de mistura utilizados foram muito superiores do que os observados na extrusão, o que levou a maiores efeitos degradativos, sendo mais facilmente observáveis. Para o caso das

blendas extrudadas a degradação é menos efetiva e, portanto outro método mais sensível deve ser empregado.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Ambrósio, J. D.; “Análise da influência das condições de processamento sobre as características da blenda PBT/ABS preparada por extrusão em rosca dupla”, tese de doutorado apresentada ao PPG-CEM, UFSCar, São Carlos, 2009.
- [2] Hage E., Hale W., Keskkula H. and Paul D.R.; “Impact modification of poly(butylene terephthalate) by ABS materials”; *Polymer*; 38, N°13; pg 32373250; 1997.
- [3] Hage, E., “Crystallization Behavior of PBT/ABS Polymer Blends”, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 71, pp. 423, 1999.
- [4] Ito, E. N., Pessan, L. A., Hage, E., “Análise do Desenvolvimento Morfológico da Blenda Polimérica PBT/ABS durante as Etapas de Mistura por Extrusão e Moldagem por Injeção”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 14, nº 2, pp. 83, 2004.
- [5] Canto, L. B., Mantovani, G. L., Covas, J. A., Hage, E., Pessan, L. A., “Phase Morphology Development During Processing of Compatibilized and Uncompatibilized PBT/ABS blends”, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 104, pp. 102, 2007.
- [6] Hale, W., Lee, J. H., Keskkula, H., Paul, D. R., “Effect of PBT melt viscosity on the morphology and mechanical properties of compatibilized and uncompatibilized blends with ABS”, *Polymer*, vol. 40, pp. 3621, 1999.
- [7] Sun, S., Tan, Z., Zhou, C., Zhang, M., Zhang, H., “Effect of Abs Grafting Degree and Compatibilization on the Properties of PBT/ABS Blends”, artigo publicado on-line em Wiley InterScience, 2007.
- [8] Sun, S. L., Xu, X. Y., Yang, H.D., Zhang, H. X., “Toughening of Poly(butylene terephthalate) with epoxy-functionalized acrylonitrile-butadiene-styrene”, *Polymer*, vol. 46, pp. 7632, 2005.
- [9] Yao, Z., Lin, M., Zhou, J., Wang, H., Zhong, W., Du, Q., “Influence of Epoxy Resin on the Morphological and Rheological Properties of PBT/ABS Blends Compatibilized by ASMA”, artigo publicado on-line em Wiley InterScience, 2007.

- [10] Irish, J. R., - "Poly(terephthalate butylene)" – Cap. 2 do livro Engineering Thermoplastics – Properties and Applications – ed. J. M. Margolis, 1986, Marcel Dekker, Inc.
- [11] Hilton, G. B., Johnson, C. A., - "Acrylonitrile-butadiene-styrene" – Cap. 14 do livro Engineering Thermoplastics – Properties and Applications – ed. J. M. Margolis, 1986, Marcel Dekker, Inc.
- [12] Cardinali, D. A., "Análise da influencia das condicoes de processamento na morfologia e nas propriedades de blendas polimericas PBT/ABS moldadas por injecao.", dissertação de mestrado apresentada ao PPG-CEM, UFSCar, São Carlos, 2011.
- [13] Bucknall, C. B. – "Deformation Mechanisms in Rubber-Toughened Polymers" – Cap. 21 do Livro Polymer Blends – vol. 2: Performance – eds. D. R. Paul e C. B. Bucknall, 2000, John Wiley & Sons, Inc.
- [14] Gaymans, R. J. – "Toughening Semicrystalline Thermoplastics" - Cap. 25 do Livro Polymer Blends – vol. 2: Performance – eds. D. R. Paul e C. B. Bucknall, 2000, John Wiley & Sons, Inc.
- [15] Robeson, L. M. – Cap. 6 – Polymer Blends: A Comprehensive Review, 2007, Carl Hanser Verlag, Munich.
- [16] V. Seydewitz, M. Krumovab, G.H. Michler, J.Y. Park and S.C. Kimc – "Morphology and Micromechanical Behavior of Ethylene Cycloolefin Copolymers (COC) - polymer, vol. 46, issue 15.
- [17] Utracki, L. A.; "Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology – Part 1", 1989, Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna, New York.
- [18] Favis, B. D., - "Factors Influencing the Morphology of Immiscible Polymer Blends in Melt Processing" - Cap. 16 do Livro Polymer Blends – vol. 1: Formulation – eds. D. R. Paul e C. B. Bucknall, 2000, John Wiley & Sons, Inc.
- [19] Utracki, L. A., "Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology – Part 3", 1989, Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna, New York.
- [20] Groeninckx, G.; Vanneste, M.; Everaert, V.; - "Crystallization, Morphological Structure and Melting of Polymer Blends" – Cap. 3 do Livro Polymer Blends Handbook, vol. 1, ed. L. A. Utracki, 2002, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands.

- [21] Werner & Pfeleiderer; "Process Technology"; Apostila para treinamento em extrusoras rosca dupla, 1995.
- [22] Rauwendaal, C.; "Polymer Extrusion", 1986, Munich, Vienna, New York, Hanser.
- [23] Kelen, T. "Polymer Degradation", 1983, Van Nostrand Reinhold Company Inc.
- [24] Reich, L.; Stivala, S. S.; "Elements of Polymer Degradation", 1971, McGraw-Hill, Inc.
- [25] Bassani, A., Pessan, L. A., Hage, E., "Toughening of Polypropylene with Styrene/Ethylene-Butylene/Styrene Tri-Block Copolymer: Effects of Mixing Condition and Elastomer Content", Journal of Applied Polymer Science, vol. 82, pp. 2185, 2001.
- [26] Sun, S. L., Xu, X. Y., Tan, Z. Y., Zhou, C., Ao, Y. H., Zhang, M. Y., Zhang, H. X., "Structure-Properties Relationship in Toughening of Poly(butylene terephthalate) with Core-Shell Modifier", Journal of Applied Polymer Science, vol. 102, pp. 5563, 2006.
- [27] Scaffaro, R., Mantia, F. P., "Evolution of the Morphology and Characterization of Compatibilized PBT/EVA Blends Prepared by Reactive Extrusion", Macromolecular Chemistry and Physics, vol. 207, pp. 265, 2006.
- [28] Aróstegui, A., Nazábal, J., "Critical inter-particle distance dependence and super-toughness in poly(butylene terephthalate)/ grafted poly(ethylene octene) copolymer blends by means of polyarylate addition", Polymer, vol. 44, pp. 5227, 2003.
- [29] Lumlong, S., Kuboyama, K., Chiba, T., Ougizawa, T., "Brittle-ductile Transition in Reactive PBT/SAN Blends", Macromolecular Symposia, vol. 233, pp. 17, 2006.
- [30] Aróstegui, A., Nazábal, J., "Super-toughness in Compatibilized Poly(butylene terephthalate)/ Poly(ethylene-octene) Copolymer Blends", Polymer Engineering and Science, vol. 43, pp. 1691, 2003.
- [31] Saron, C.; Sanchez, E. M. S.; Felisberti, . I.; "Thermal and Photochemical Degradation of PPO/HIPS Blends", Journal of Applied Polymer Science, vol. 104, pp. 3269, 2007.

- [32] Samperi, F.; Puglisi, C.; Alicata, R.; Montaudo, G.; "Thermal degradation of, poly(butylene terephthalate) at the processing temperature", *Polymer Degradation and Stability*, vol. 83, pp. 11, 2004.
- [33] Carroccio, S.; Rizzarelli, P.; Scaltro, G.; Puglisi, C.; "Comparative investigation of photo- and thermal-oxidation processes in poly(butylene terephthalate)", *Polymer*, vol. 49, pp. 3371, 2008.
- [34] Botelho, G.; Queirós, A.; Liberal, S.; Gijnsman, P.; "Studies on thermal and thermo-oxidative degradation of poly(ethylene terephthalate) and poly(butylene terephthalate)", *Polymer Degradation and Stability*, vol. 74, pp. 39, 2001.
- [35] Manabe, N.; Yokota, Y.; "The method for analyzing anhydride formed in poly(butylene terephthalate) (PBT) during thermal and photo-degradation processes and application for evaluation of the extent of degradation", *Polymer Degradation and Stability*, vol. 69, pp. 183, 2000.
- [36] Bokria, J. G.; Schlick, S.; "Spatial effects in the photo-degradation of poly(acrylonitrile-butadiene-styrene): a study by ATR-FTIR", *Polymer*, vol. 43, pp. 3239, 2002.
- [37] Santos, R. M.; Botelho, G. L.; Machado, A. V.; "Artificial and natural weathering of ABS", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 116, pp. 2005, 2010.
- [38] Fox, B.; Moad, G.; Diepen, G.; Willing, I.; Cook, W. D.; "Characterization of poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene terephthalate) blends", *Polymer*, vol. 38, pp. 3035, 1997.
- [39] Bretas, R. E. S., D'Ávila, M. A.; "Reologia de Polímeros Fundidos", Ed. da UFSCar, São Carlos, 2000.
- [40] Hage, E. Jr., - "Resistência ao Impacto" – Capítulo do Livro Técnicas de Caracterização de Polímeros – ed. S. V. Canevarolo Jr., 2004, Artliber Editora Ltda, Brasil.
- [41] Canto, L. B.; Pessan, L. A. – "Resistência à tração, flexão e compressão" – Capítulo do Livro Técnicas de Caracterização de Polímeros – ed. S. V. Canevarolo Jr., 2004, Artliber Editora Ltda, Brasil.

- [42] Matos, J. R.; Machado, L. D. B., “Análise Térmica – Termogravimetria” - Capítulo do Livro Técnicas de Caracterização de Polímeros – ed. S. V. Canevarolo Jr., 2004, Artliber Editora Ltda, Brasil.
- [43] Machado, L. D. B., Matos, J. R., - “Análise Térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial” - Capítulo do Livro Técnicas de Caracterização de Polímeros – ed. S. V. Canevarolo Jr., 2004, Artliber Editora Ltda, Brasil.
- [44] Hobbs, S. Y.; Watkins, V. H., - “Morphology Characterization by Microscopy Techniques” - Cap. 9 do Livro Polymer Blends – vol. 1: Formulation – eds. D. R. Paul e C. B. Bucknall, 2000, John Wiley & Sons, Inc.
- [45] Correa, C. A., - “Microscopia Eletrônica de Transmissão” - Capítulo do Livro Técnicas de Caracterização de Polímeros – ed. S. V. Canevarolo Jr., 2004, Artliber Editora Ltda, Brasil.
- [46] Ito, E. N., - “Análise do Desenvolvimento Morfológico da Blenda Polimérica PBT/ABS Durante as Etapas de Mistura por Extrusão e Moldagem por Injeção” – Dissertação de mestrado apresentada ao PPG-CEM, UFSCar, São Carlos, 2003.
- [47] ASTM D4603-03 “Standard Test Method for Determining Inherent Viscosity of Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) by Glass Capillary Viscometer”
- [48] Mantovani, G. L., - “Compatibilização por Reação Reativa de Blendas Poliméricas PBT/ABS” – Tese de doutorado apresentada ao PPG-CEM, UFSCar, São Carlos, 2002.

APÊNDICE A

As Figuras A.1 a A.13 apresentam os gráficos obtidos por DSC das blendas não apresentadas na seção 4.4 do dos Resultados.

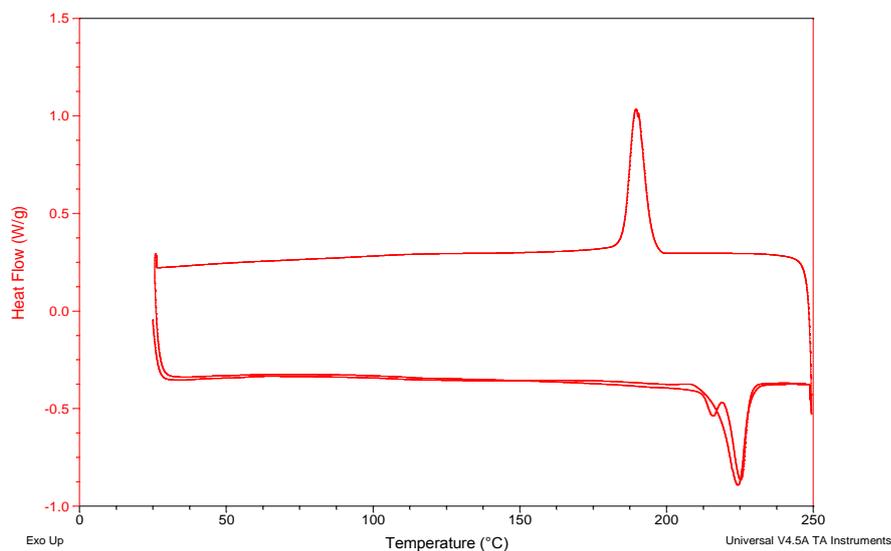


Figura A.1 Curvas de fluxo de calor em função da temperatura da amostra (4KB45/14)/(3,6/0)/7,0/120 no a) primeiro aquecimento, b)resfriamento e c) segundo aquecimento.

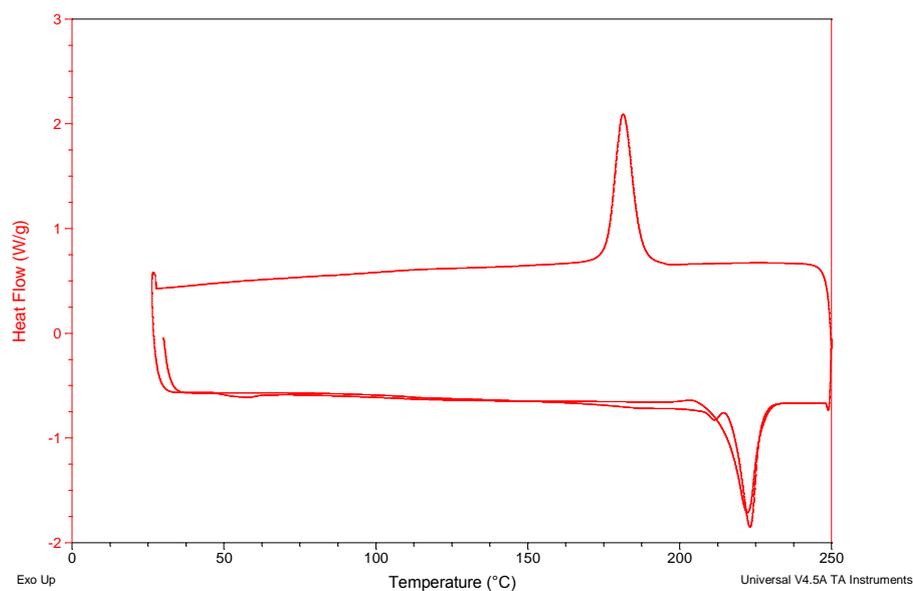


Figura A.2 Curvas de fluxo de calor em função da temperatura da amostra (4KB45/42)/(3,6/0)/7,0/120 no a) primeiro aquecimento, b)resfriamento e c) segundo aquecimento.

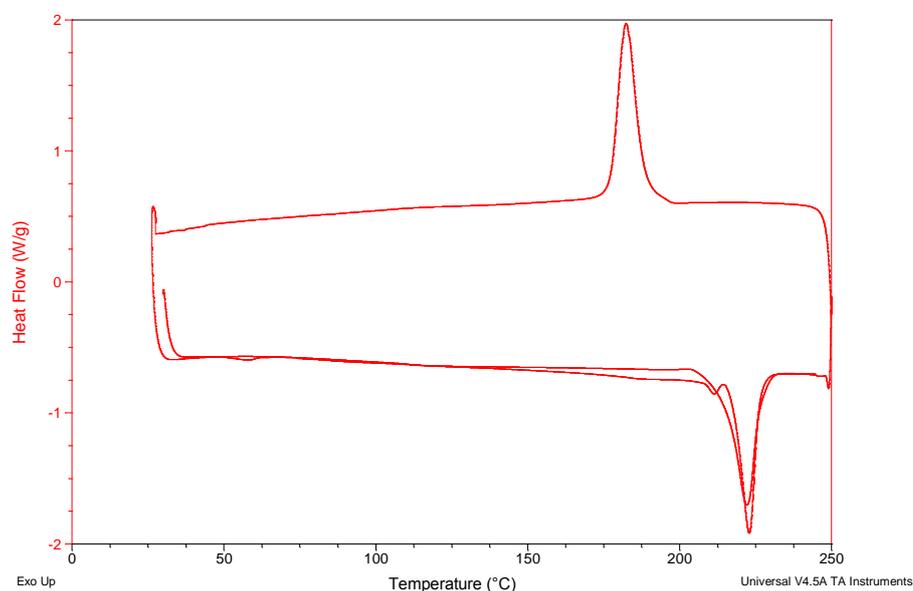


Figura A.3 Curvas de fluxo de calor em função da temperatura da amostra (1KB90/14)/(3,6/0)/7,0/120 no a) primeiro aquecimento, b)resfriamento e c) segundo aquecimento.

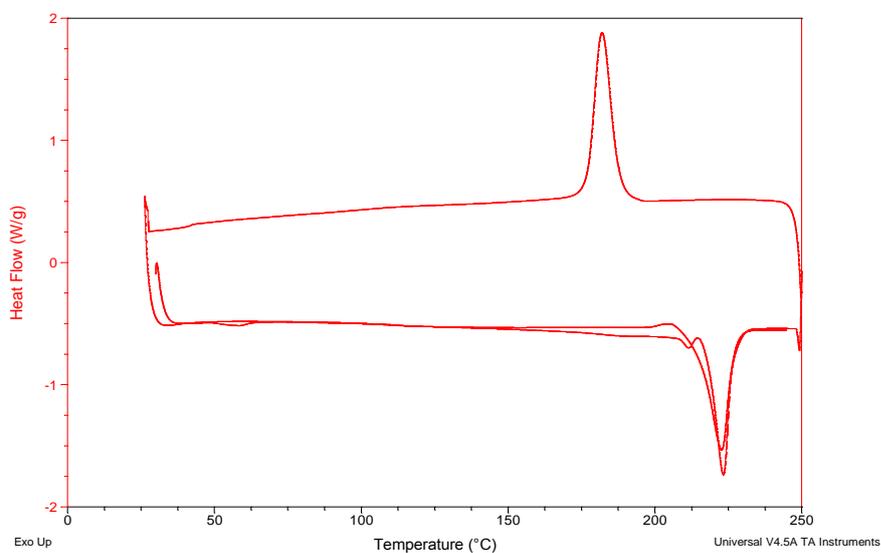


Figura A.4 Curvas de fluxo de calor em função da temperatura da amostra (4KB45/42)/(3,6/0)/3,5/120 no a) primeiro aquecimento, b) resfriamento e c) segundo aquecimento.

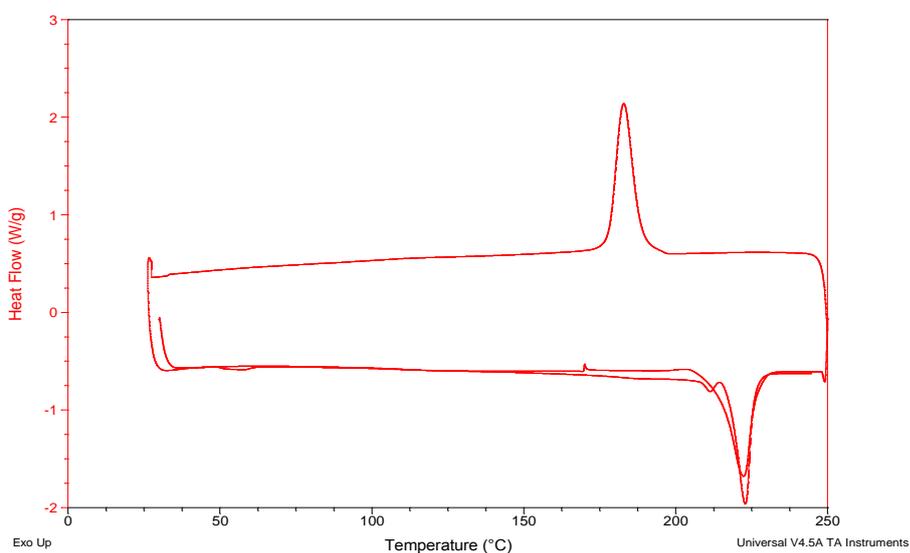


Figura A.5 Curvas de fluxo de calor em função da temperatura da amostra (4KB45/14)/(3,6/0)/3,5/120 no a) primeiro aquecimento, b) resfriamento e c) segundo aquecimento.

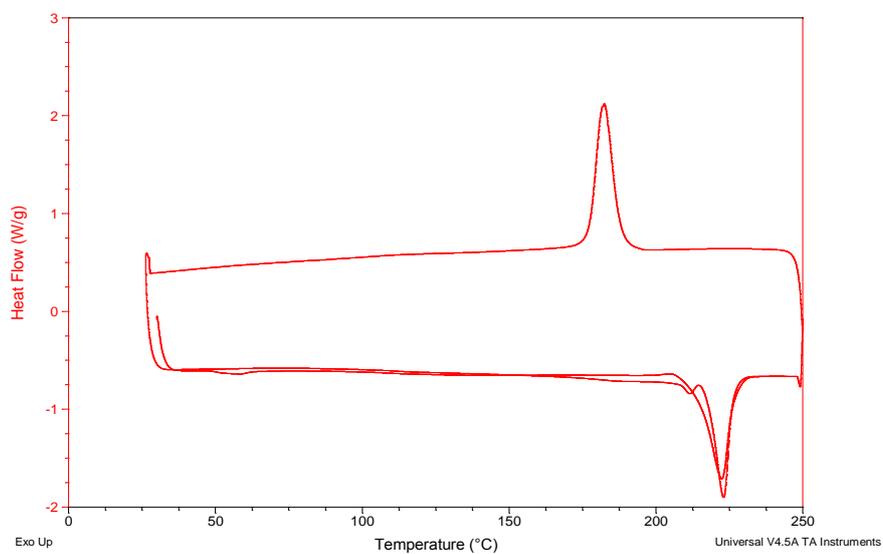


Figura A.6 Curvas de fluxo de calor em função da temperatura da amostra (4KB90/14)/(3,6/0)/3,5/120 no a) primeiro aquecimento, b)resfriamento e c) segundo aquecimento.

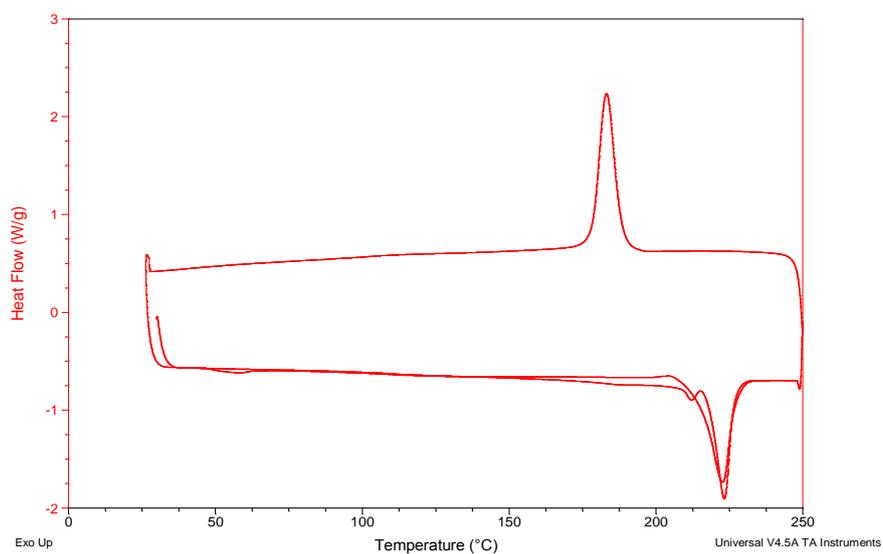


Figura A.7 Curvas de fluxo de calor em função da temperatura da amostra (1KB45/14)/(3,6/0)/7,0/120 no a) primeiro aquecimento, b)resfriamento e c) segundo aquecimento.

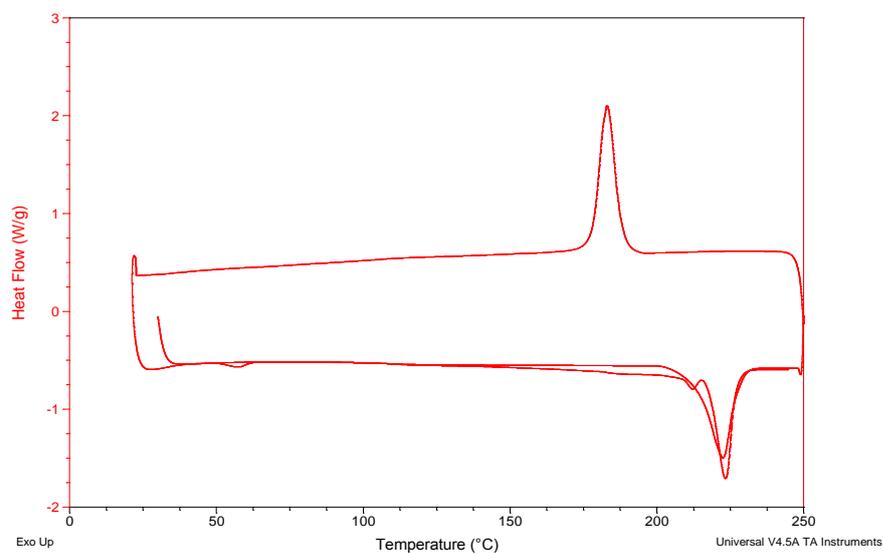


Figura A.8 Curvas de fluxo de calor em função da temperatura da amostra (4KB45/42)/(3,6/30)/7,0/120 no a) primeiro aquecimento, b)resfriamento e c) segundo aquecimento.

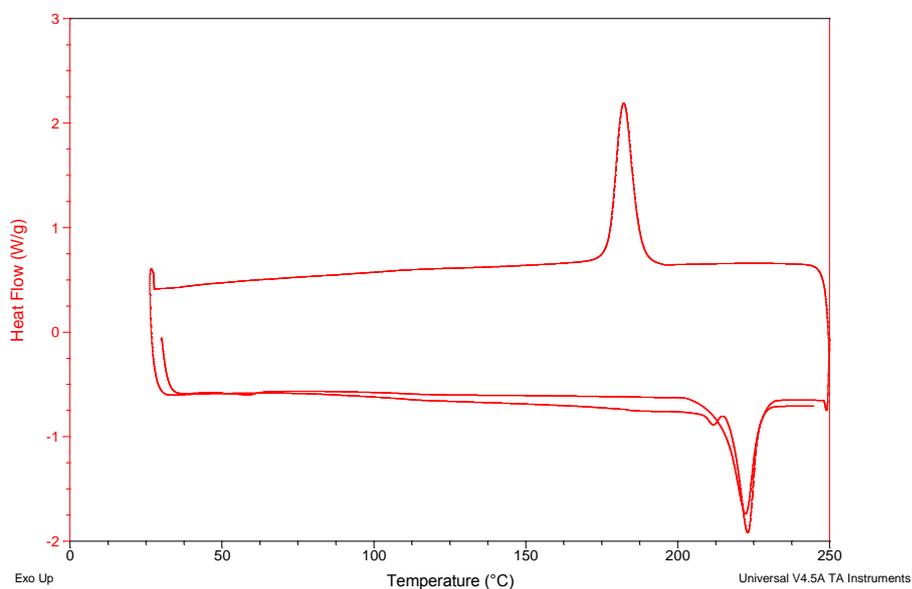


Figura A.9 Curvas de fluxo de calor em função da temperatura da amostra (4KB45/42)/(1,8/30)/7,0/120 no a) primeiro aquecimento, b)resfriamento e c) segundo aquecimento.

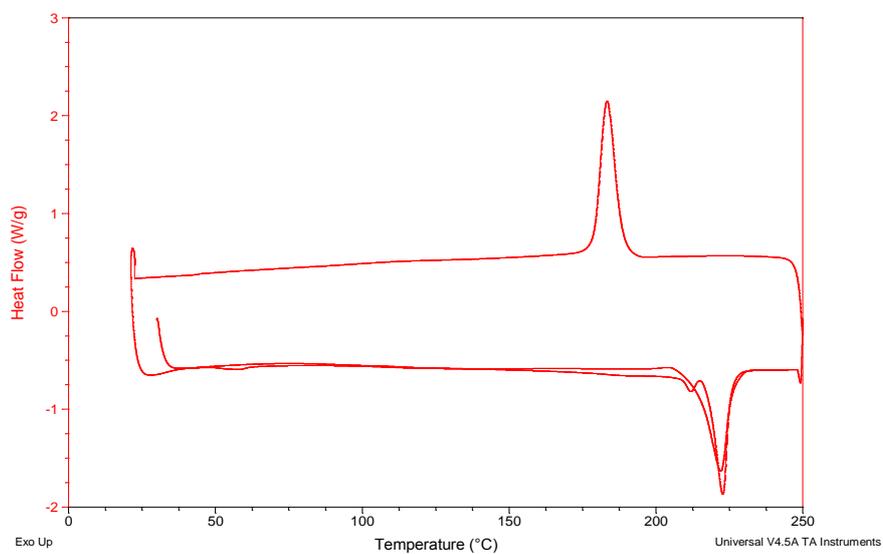


Figura A.10 Curvas de fluxo de calor em função da temperatura da amostra (4KB45/42)/(1,8/0)/7,0/240 no a) primeiro aquecimento, b)resfriamento e c) segundo aquecimento.

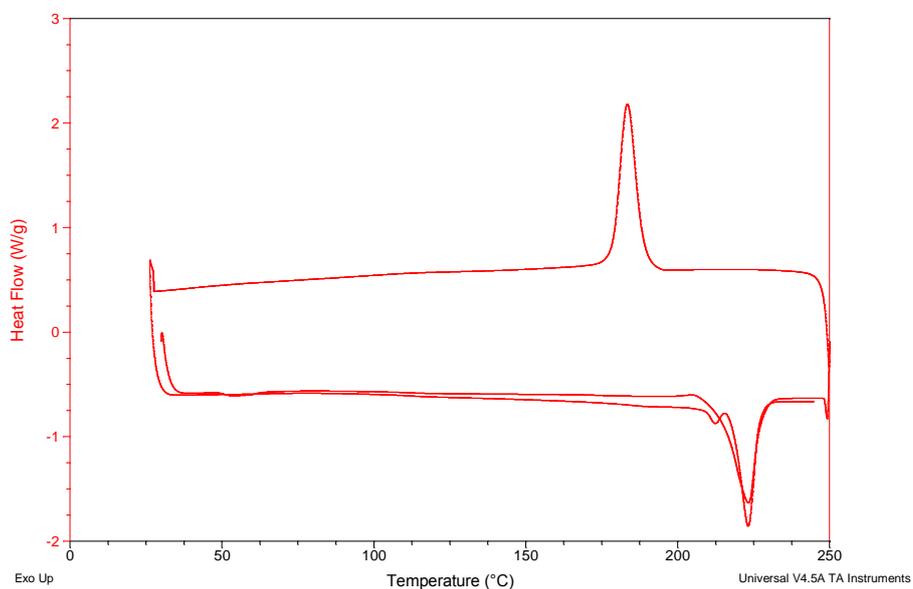


Figura A.11 Curvas de fluxo de calor em função da temperatura da amostra *(4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/120 no a) primeiro aquecimento, b)resfriamento e c) segundo aquecimento.

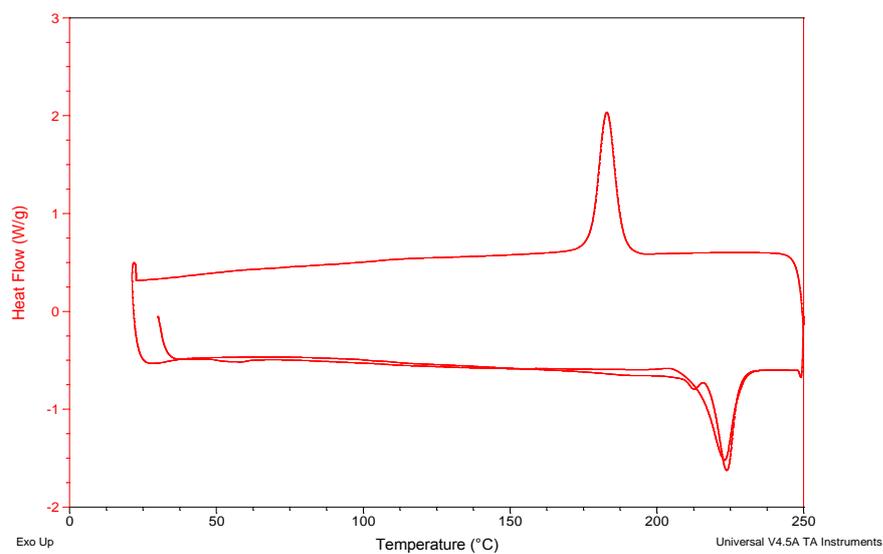


Figura A.12 Curvas de fluxo de calor em função da temperatura da amostra $(4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/240$ no a) primeiro aquecimento, b) resfriamento e c) segundo aquecimento.

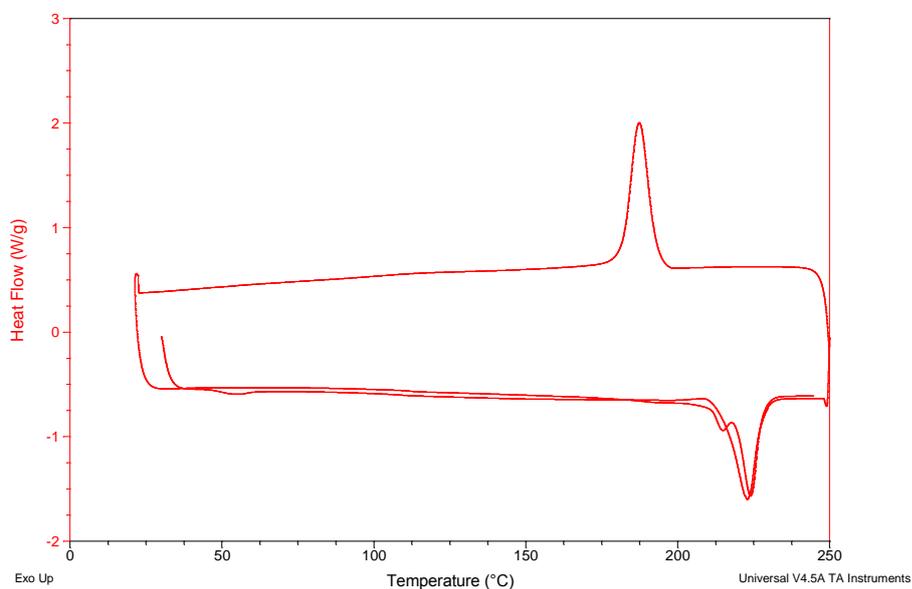
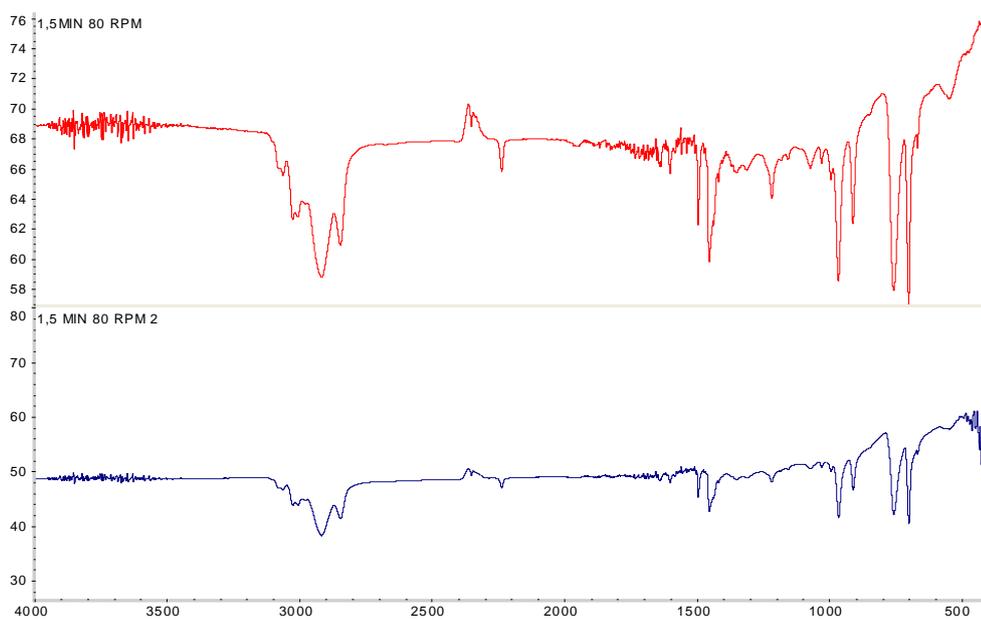


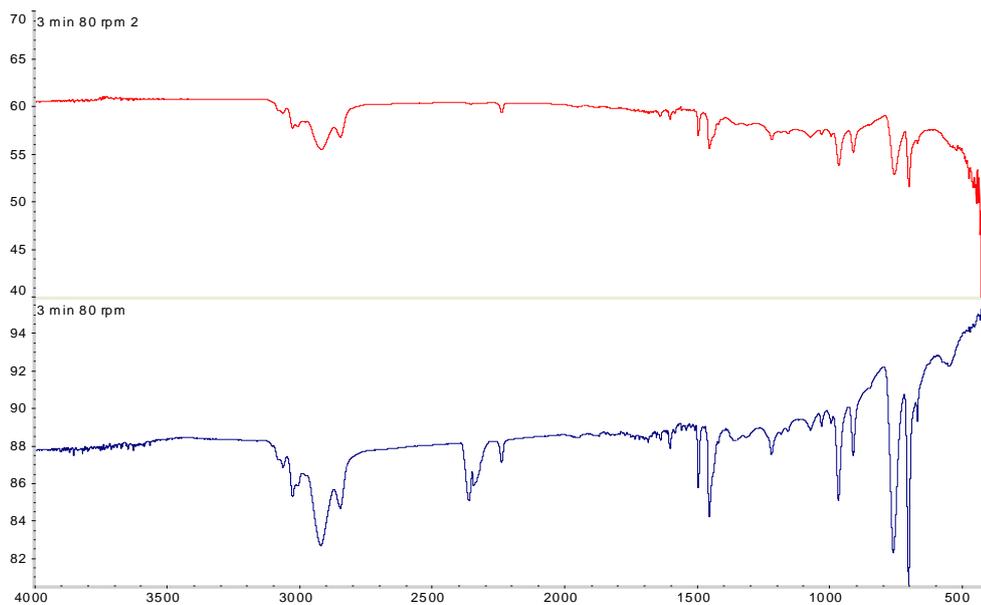
Figura A.13 Curvas de fluxo de calor em função da temperatura da amostra $(4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/120$ no a) primeiro aquecimento, b) resfriamento e c) segundo aquecimento.

APÊNDICE B

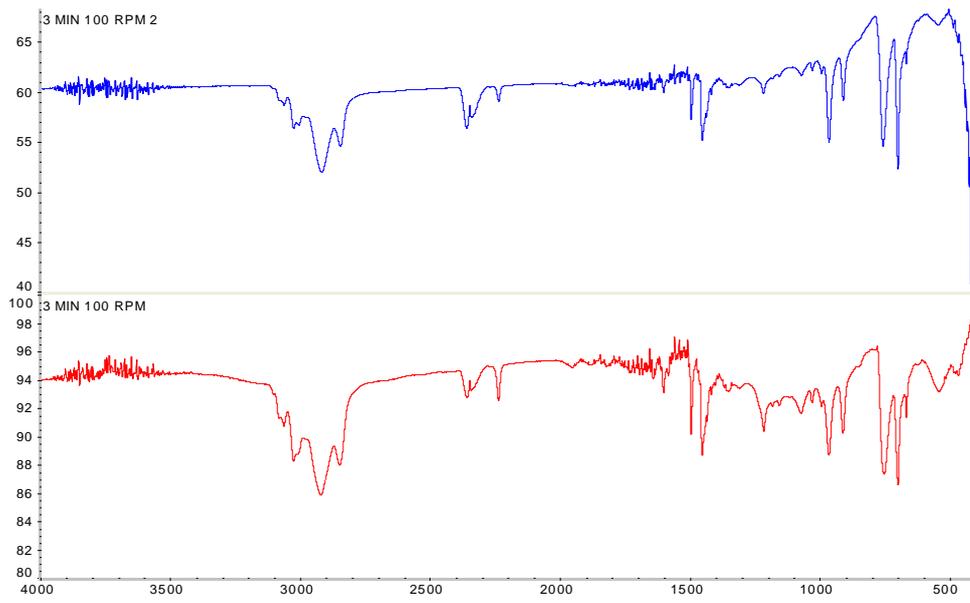
Nas Figuras B.1 e B.16 são apresentados os espectros de absorção no infravermelho utilizados para a obtenção dos resultados de degradação das blendas processadas em reômetro e das amostras extrudadas.



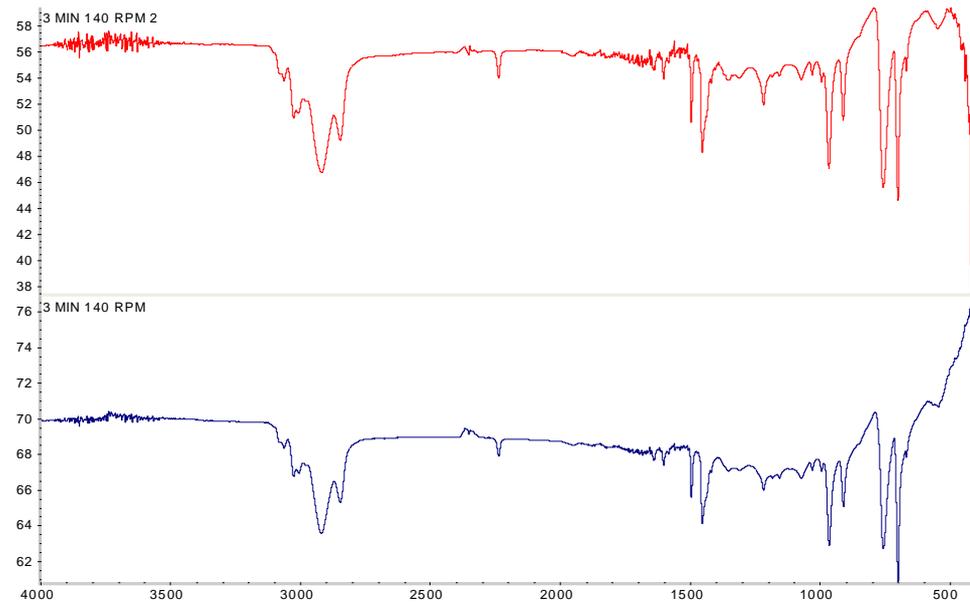
a)



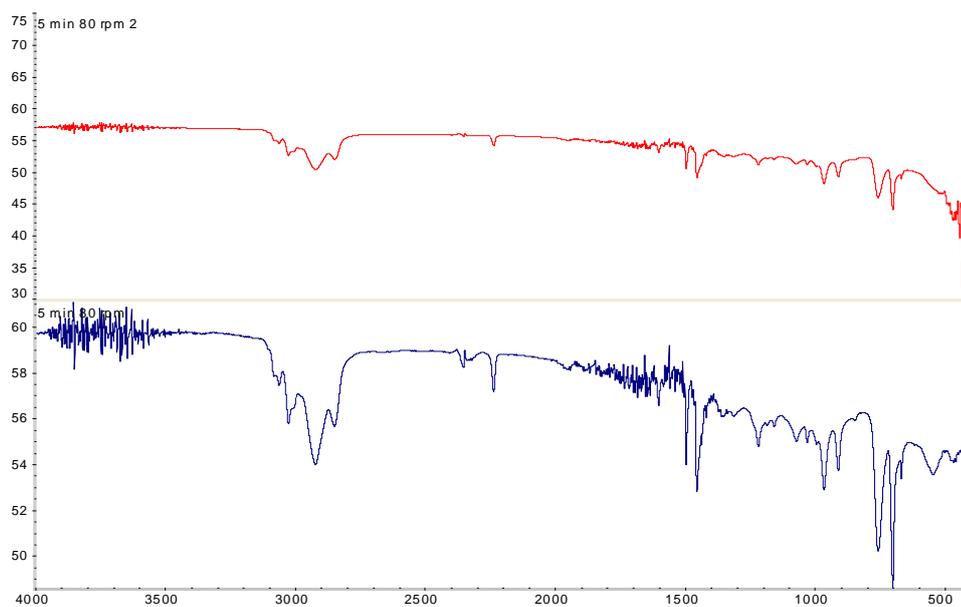
b)



c)

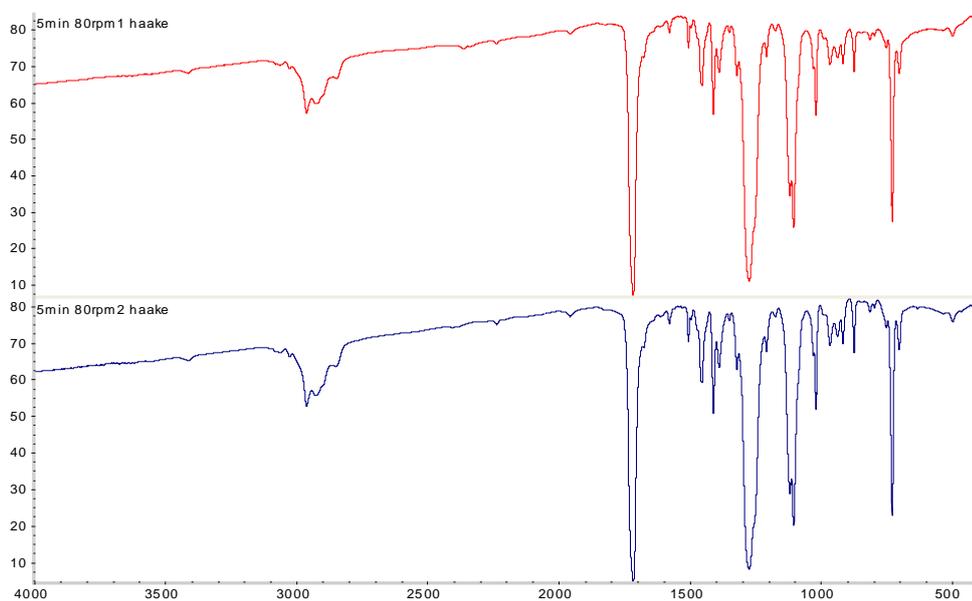


d)

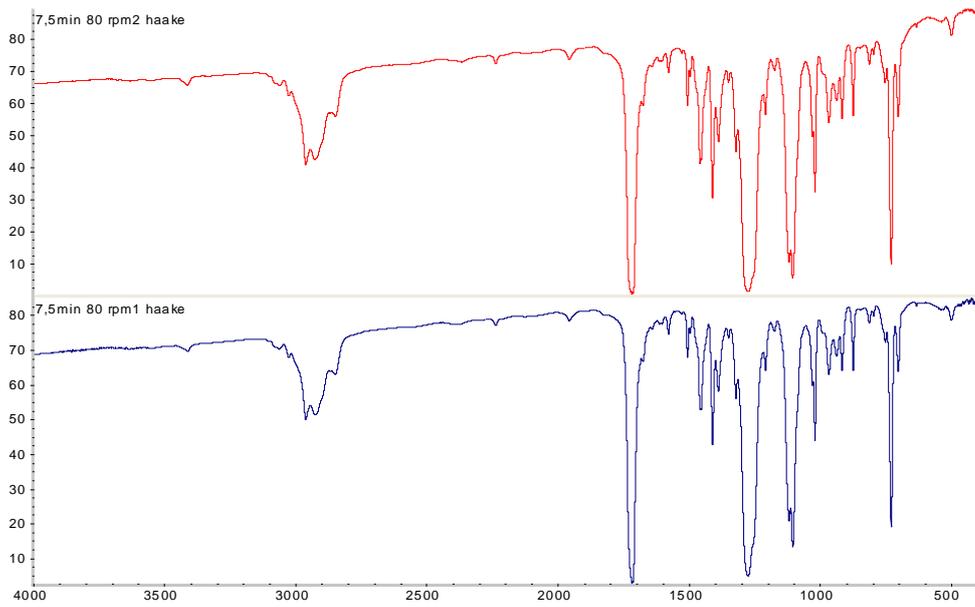


e)

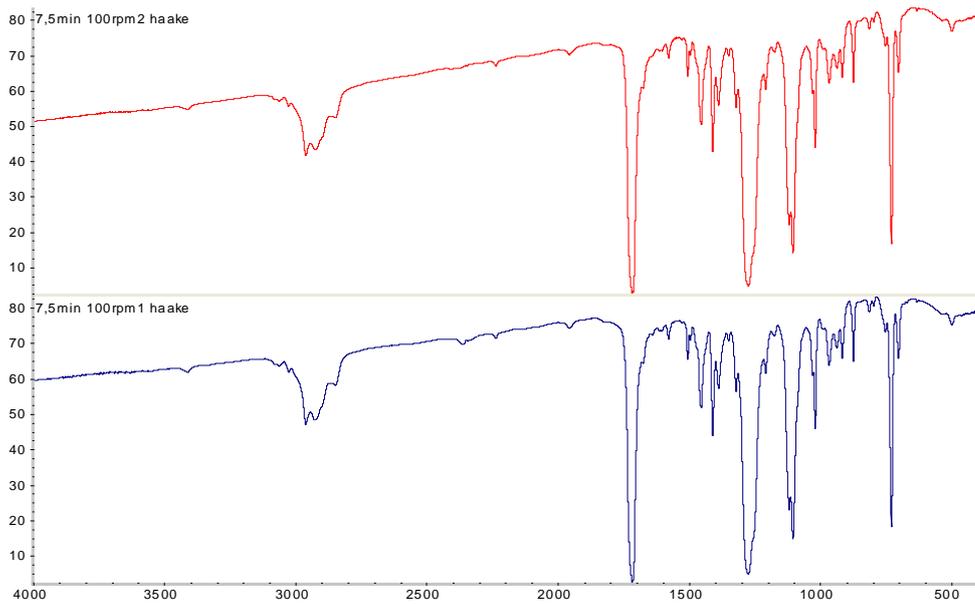
Figura B.1 Espectros de absorção no infravermelho utilizados na avaliação da degradação do ABS após processamento com diferentes tempos e velocidades de rotação.



a)



b)



c)

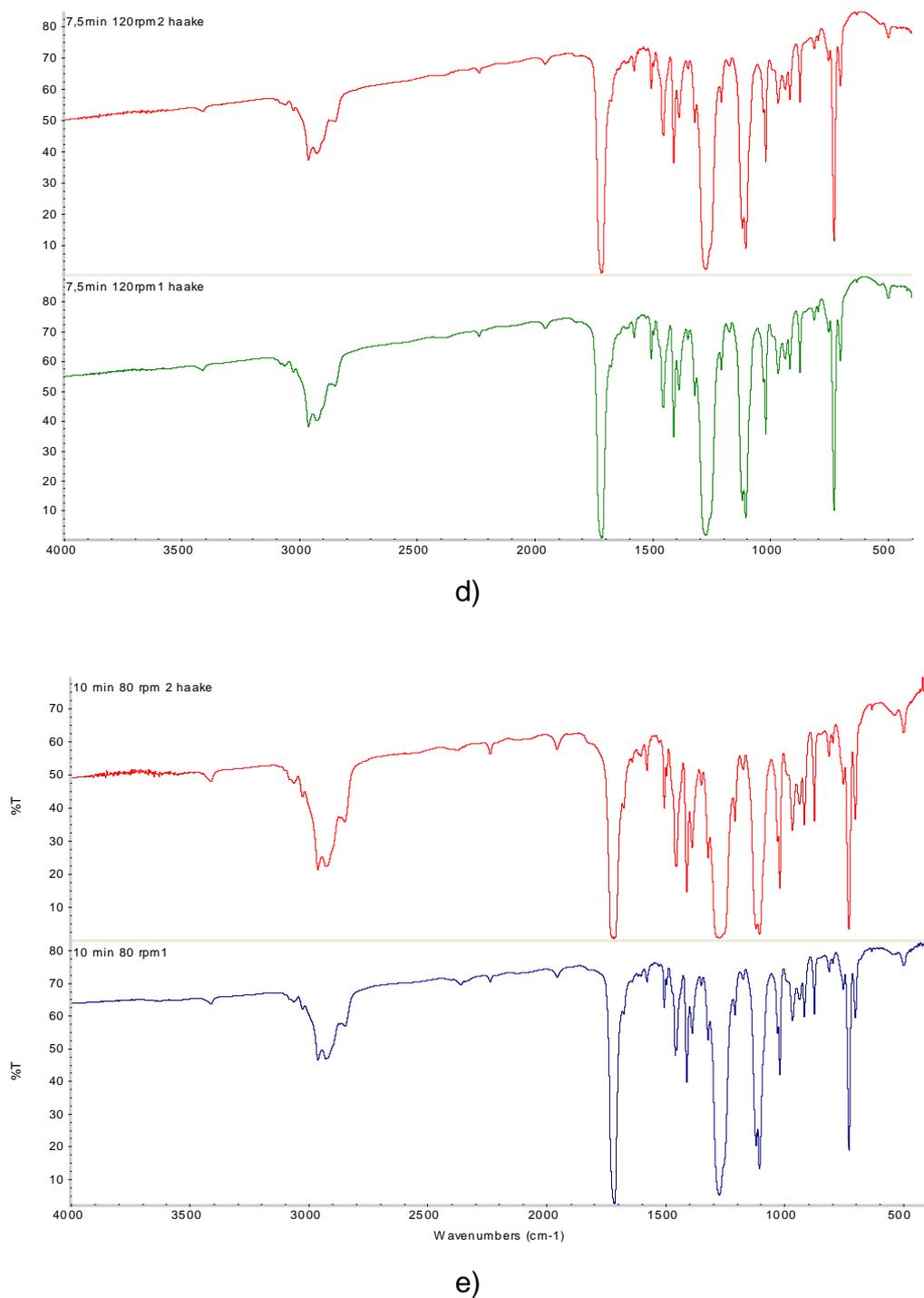


Figura B.2 Espectros de absorção no infravermelho utilizados na avaliação da degradação do ABS da blenda após processamento com diferentes tempos e velocidades de rotação.

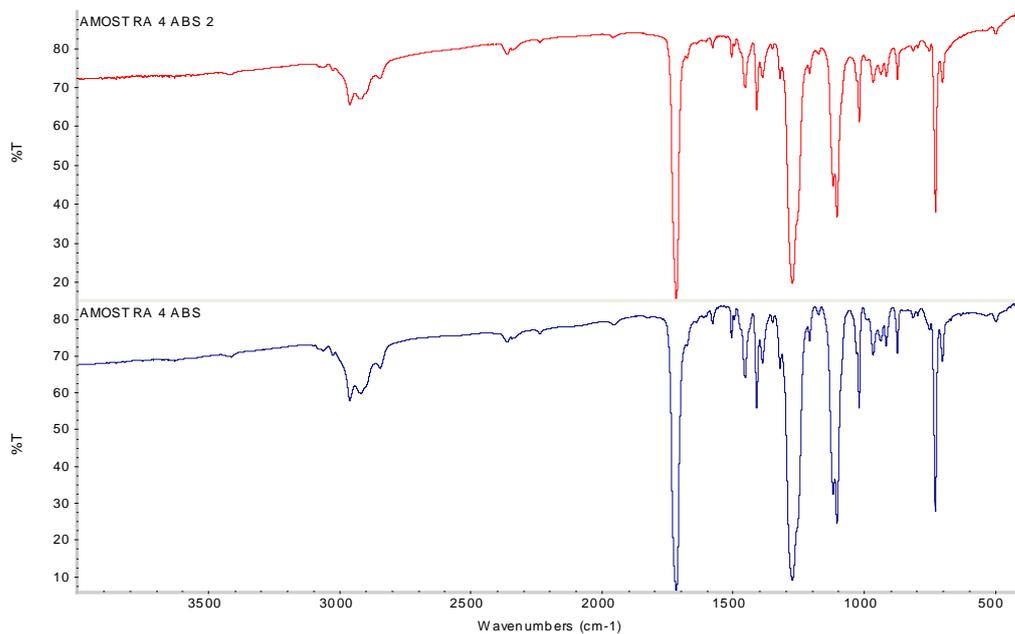


Figura B.3 Espectros de absorção no infravermelho utilizados na avaliação da degradação do ABS da amostra (4KB45/42)/(3,6/0)/7,0/120.

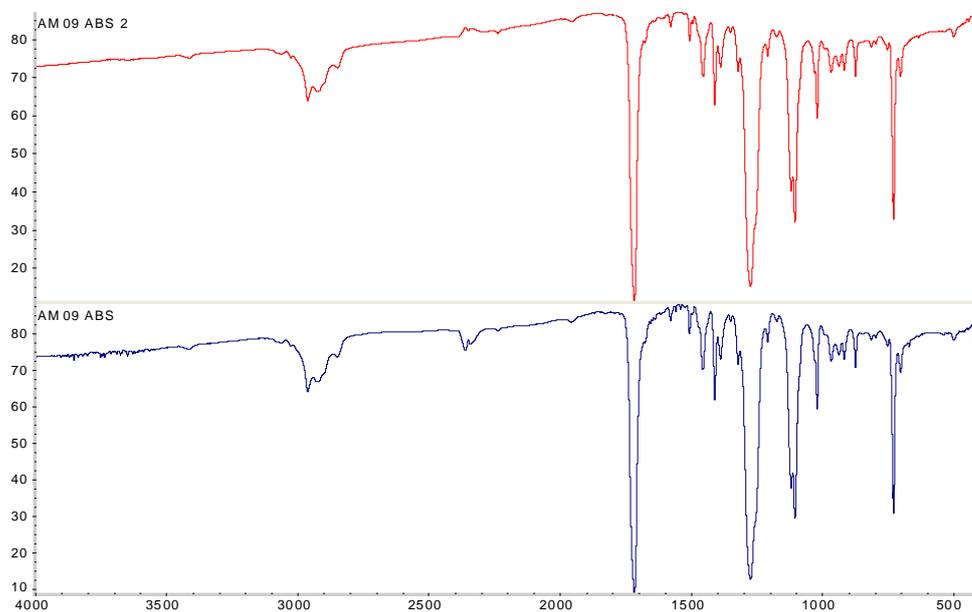


Figura B.4 Espectros de absorção no infravermelho utilizados na avaliação da degradação do ABS da amostra (4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/120.

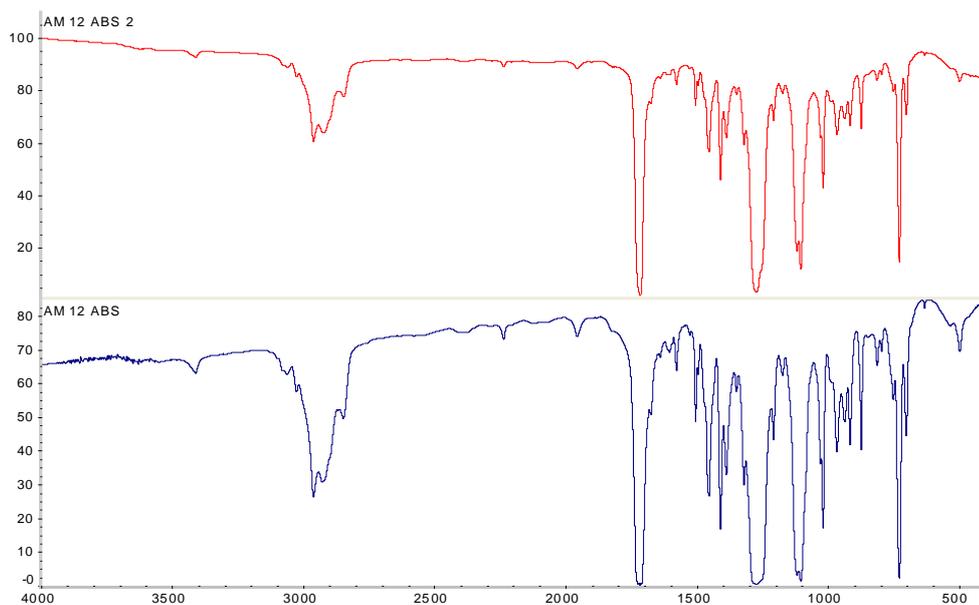


Figura B.5 Espectros de absorção no infravermelho utilizados na avaliação da degradação do ABS da amostra $*(4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/240$.

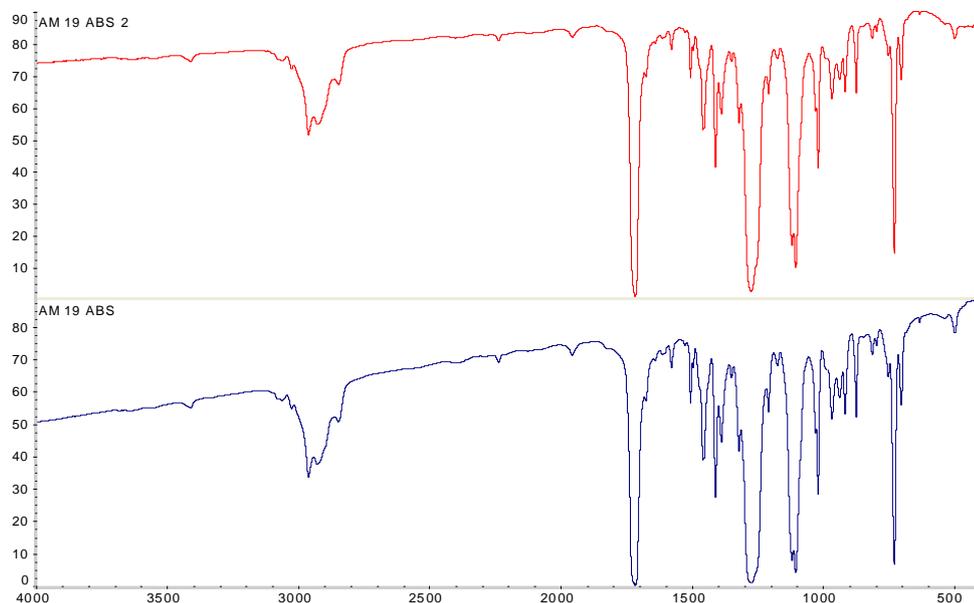


Figura B.6 Espectros de absorção no infravermelho utilizados na avaliação da degradação do ABS da amostra $(4KB45/42)/(1,8/30)/7,0/120$.

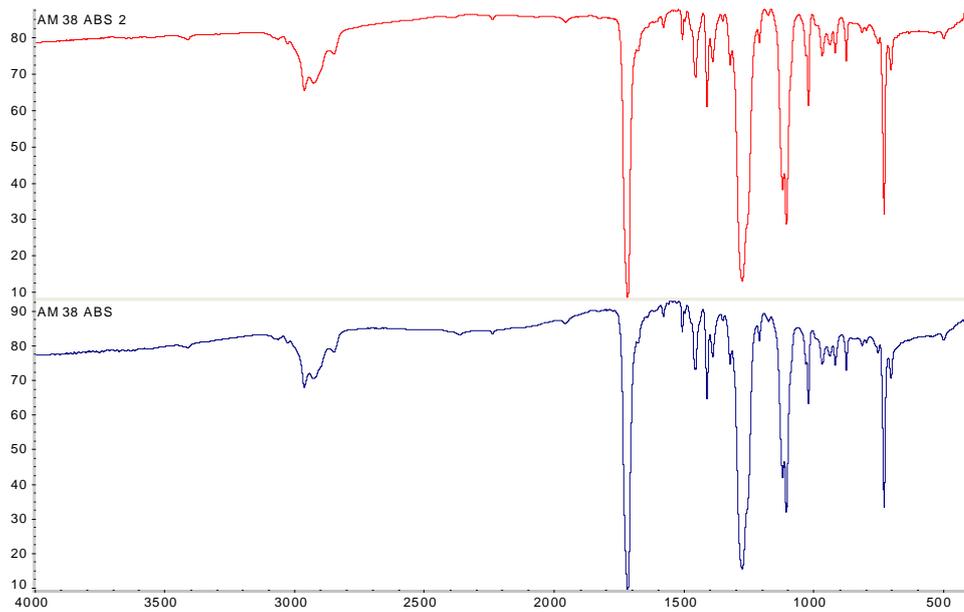


Figura B.7 Espectros de absorção no infravermelho utilizados na avaliação da degradação do ABS da amostra (1KB45/14)/(3,6/0)/7,0/120.

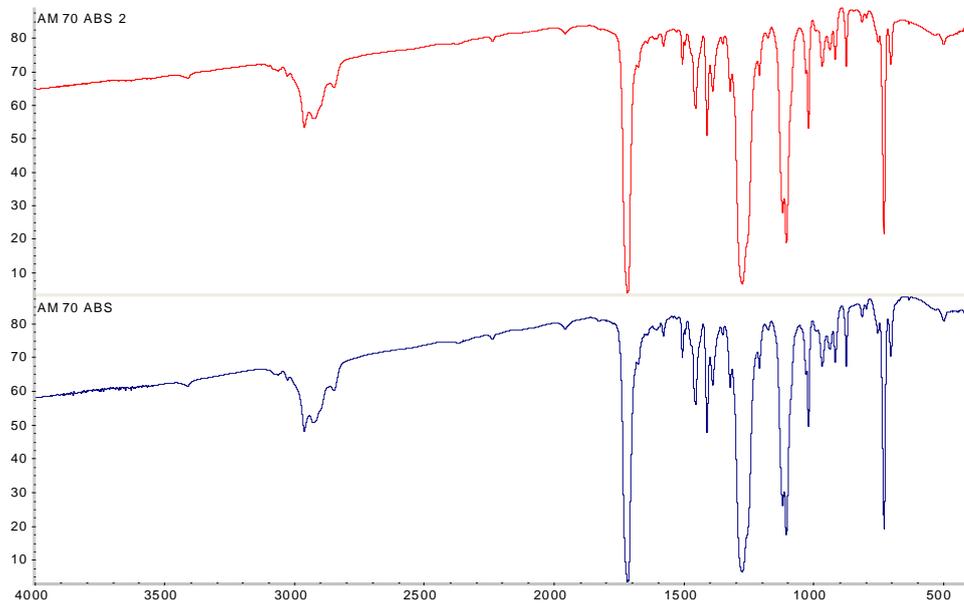


Figura B.8 Espectros de absorção no infravermelho utilizados na avaliação da degradação do ABS da amostra (4KB45/42)/(3,6/0)/3,5/120.

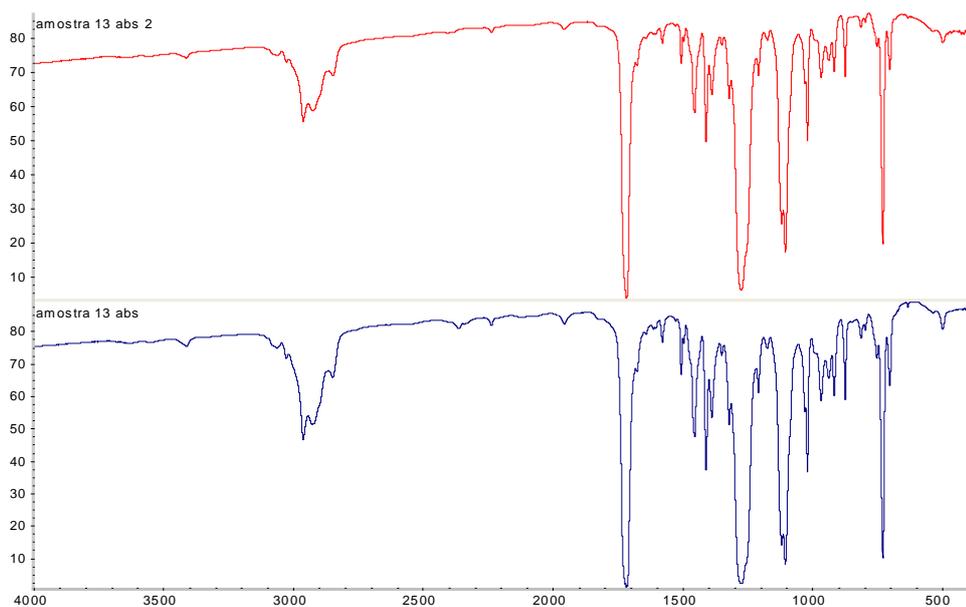


Figura B.9 Espectros de absorção no infravermelho utilizados na avaliação da degradação do ABS da amostra $*(4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/120$.

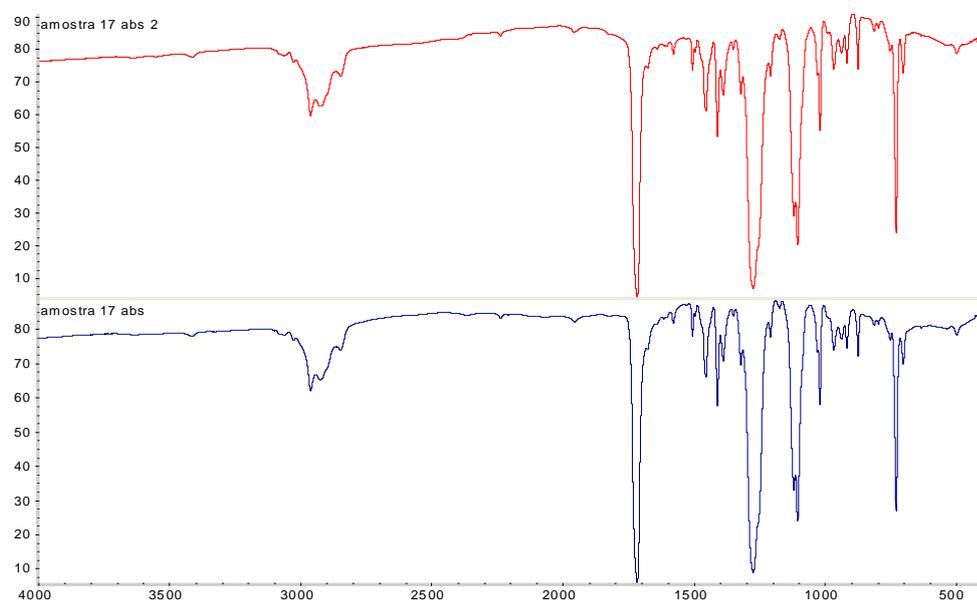


Figura B.10 Espectros de absorção no infravermelho utilizados na avaliação da degradação do ABS da amostra $(4KB45/42)/(1,8/0)/7,0/240$.

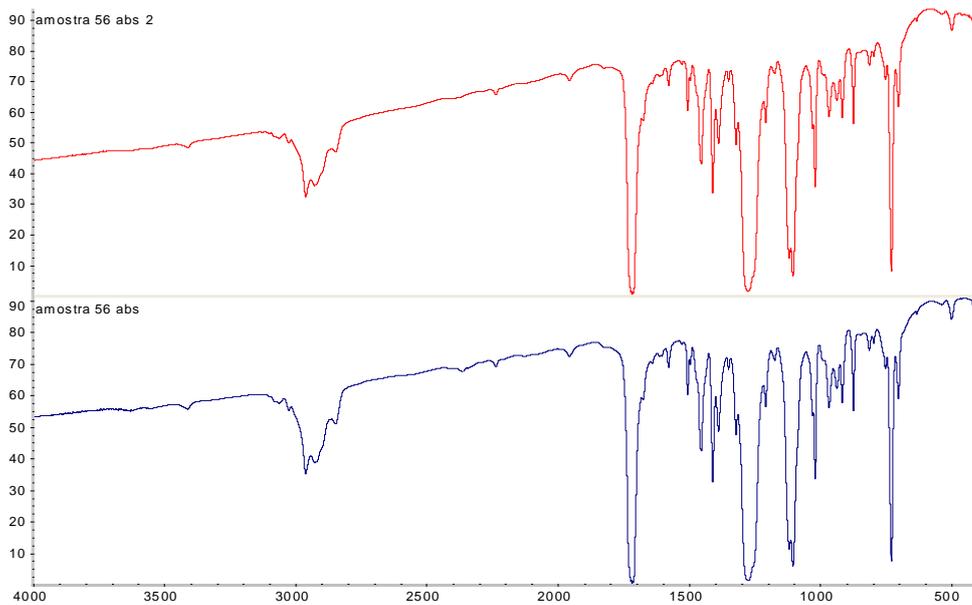


Figura B.11 Espectros de absorção no infravermelho utilizados na avaliação da degradação do ABS da amostra (4KB90/14)/(3,6/0)/3,5/120.

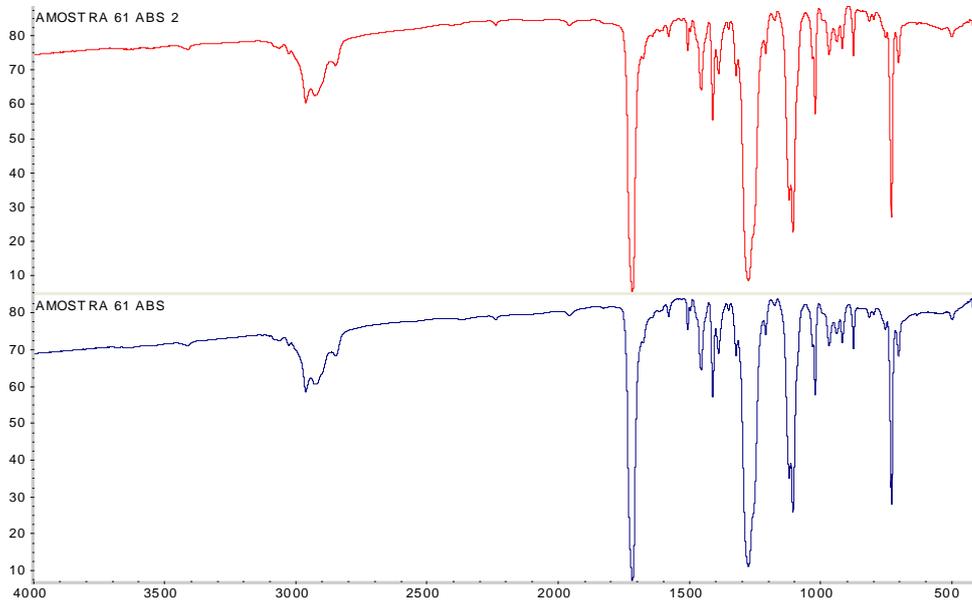


Figura B.12 Espectros de absorção no infravermelho utilizados na avaliação da degradação do ABS da amostra (4KB45/14)/(3,6/0)/3,5/120.

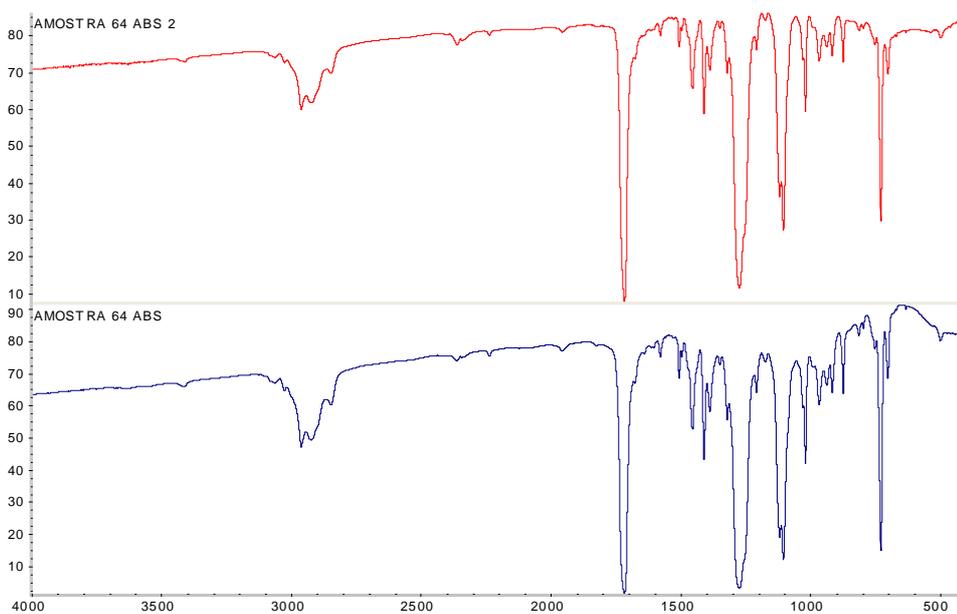


Figura B.13 Espectros de absorção no infravermelho utilizados na avaliação da degradação do ABS da amostra (4KB45/14)/(3,6/0)/7,0/120.

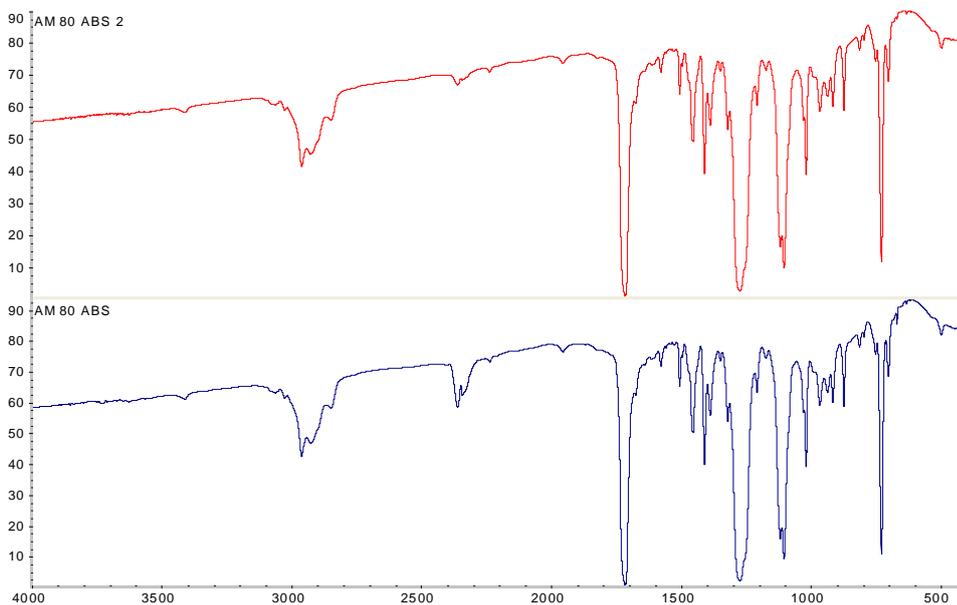


Figura B.14 Espectros de absorção no infravermelho utilizados na avaliação da degradação do ABS da amostra (1KB90/14)/(3,6/0)/7,0/120.

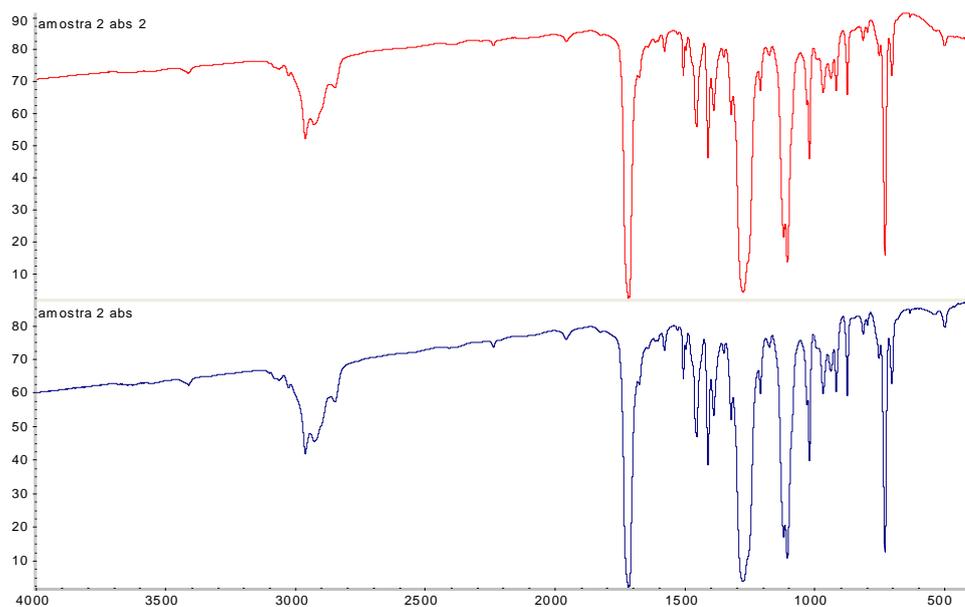


Figura B.15 Espectros de absorção no infravermelho utilizados na avaliação da degradação do ABS da amostra (4KB45/42)/(3,6/0)/7,0/240.

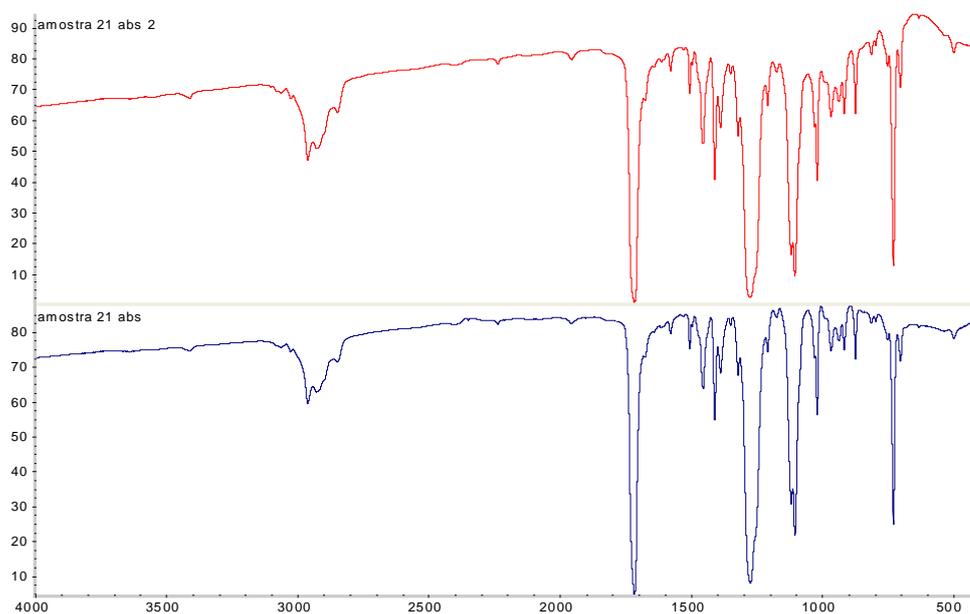
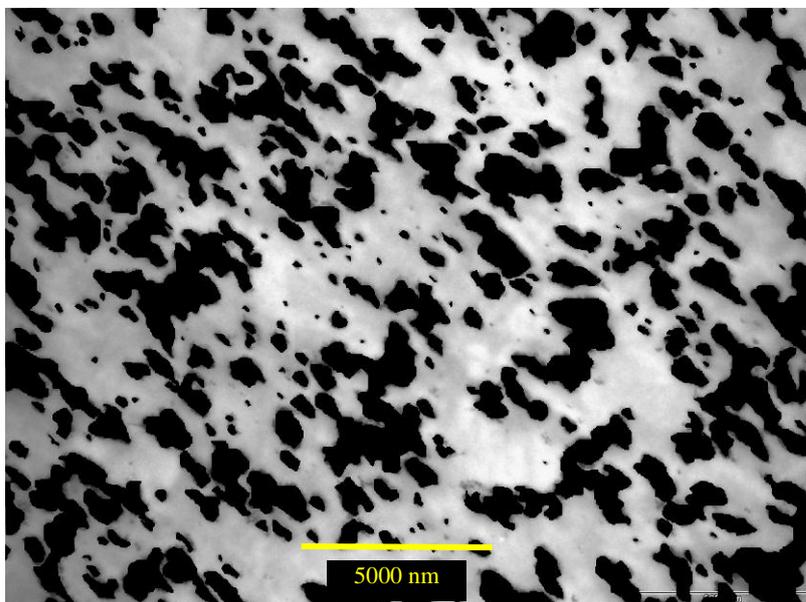


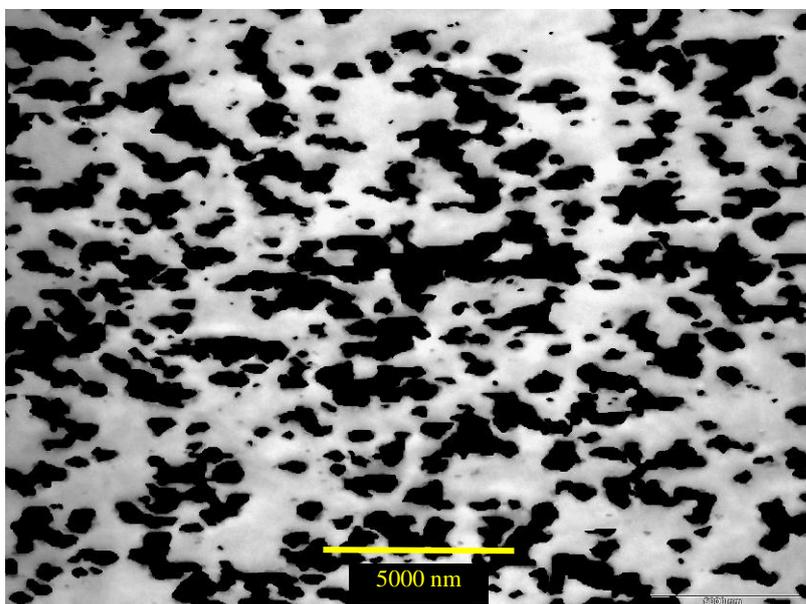
Figura B.16 Espectros de absorção no infravermelho utilizados na avaliação da degradação do ABS da amostra (4KB45/42)/(3,6/30)/7,0/120.

APÊNDICE C

As micrografias binarizadas das amostras estão apresentadas nas Figuras C.1 a C.13.

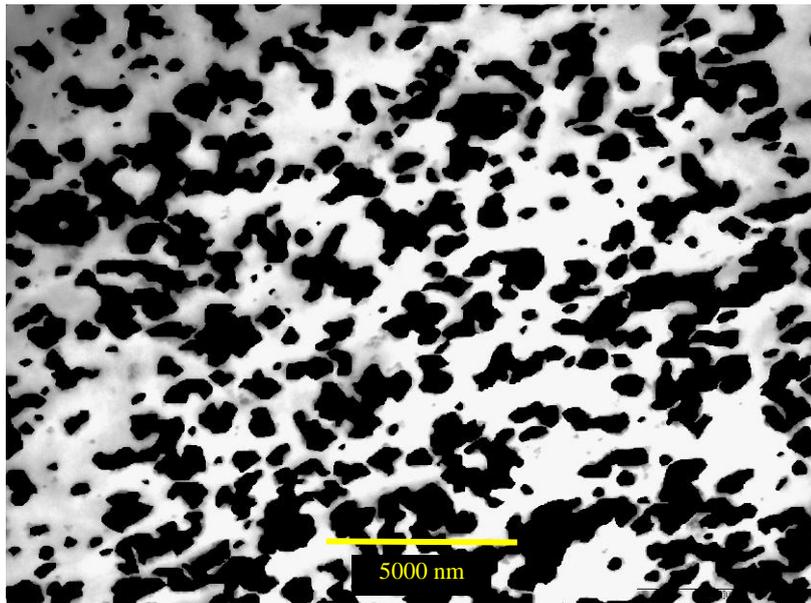


a)

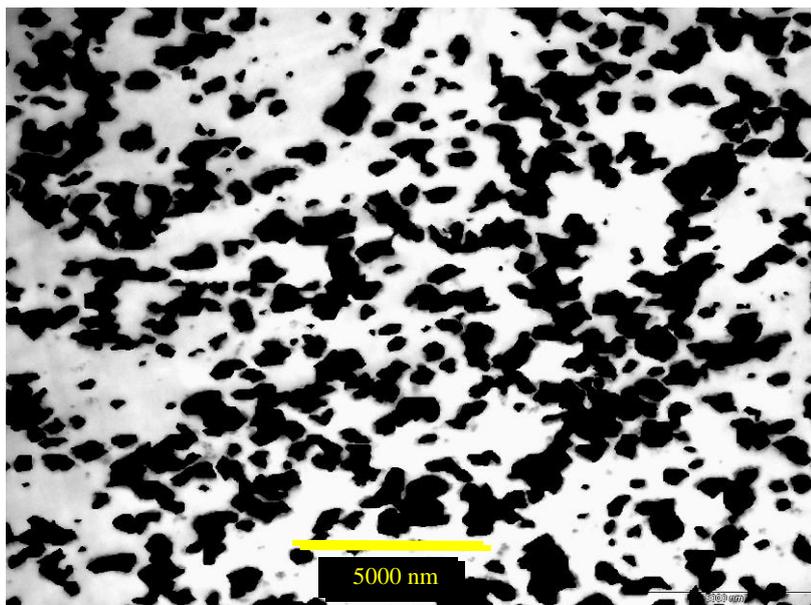


b)

Figura C.1 Micrografias binarizadas obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra (4KB45/42)/(3,6/0)/7,0/240

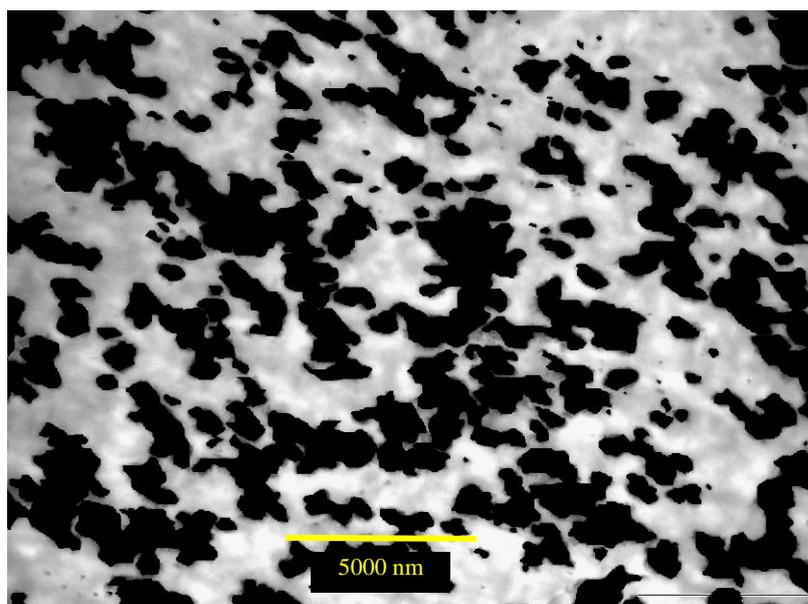


a)

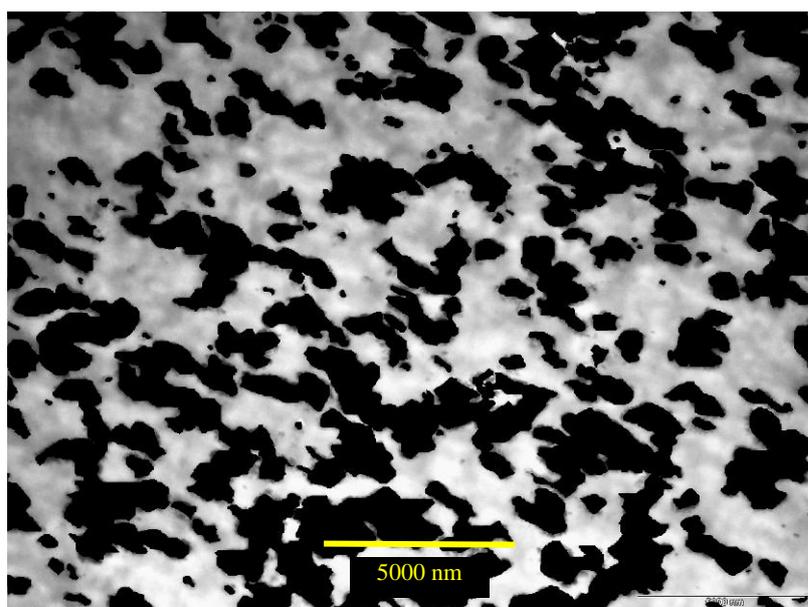


b)

Figura C.2 Micrografias binarizadas obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra (4KB45/14)/(3,6/0)/7,0/120

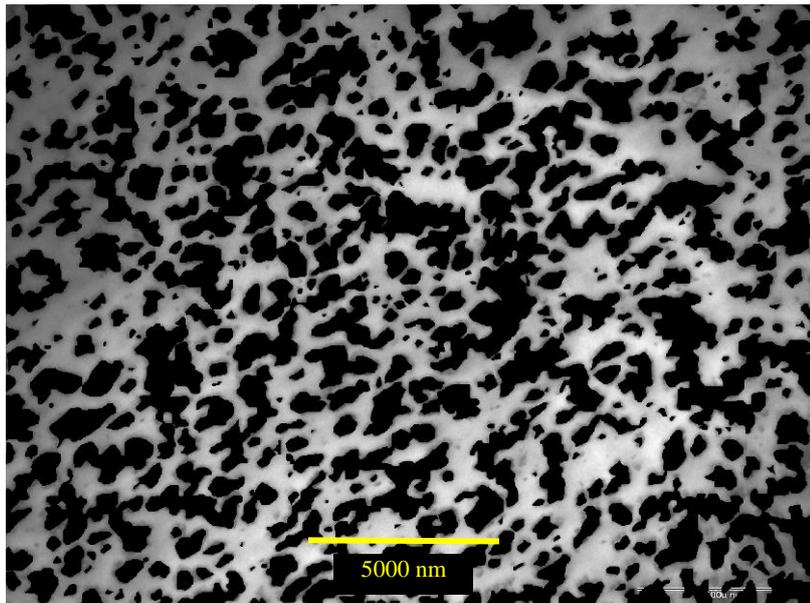


a)

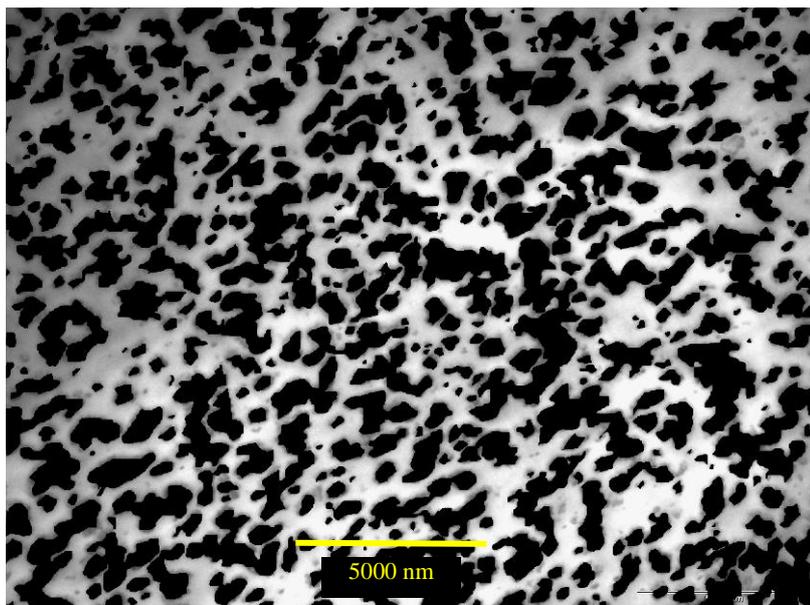


b)

Figura C.3 Micrografias binarizadas obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra (4KB45/42)/(3,6/0)/3,5/120

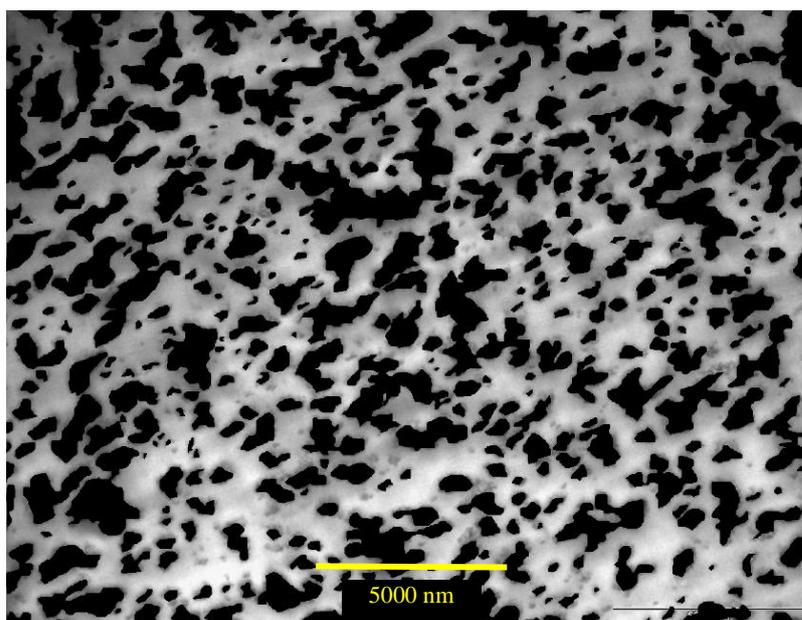


a)

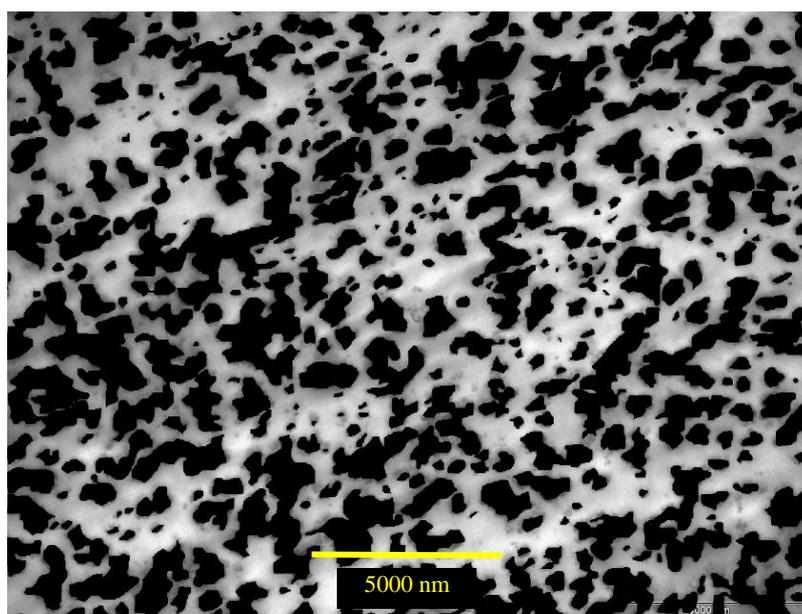


b)

Figura C.4 Micrografias binarizadas obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra (4KB45/42)/(1,8/0)/7,0/240

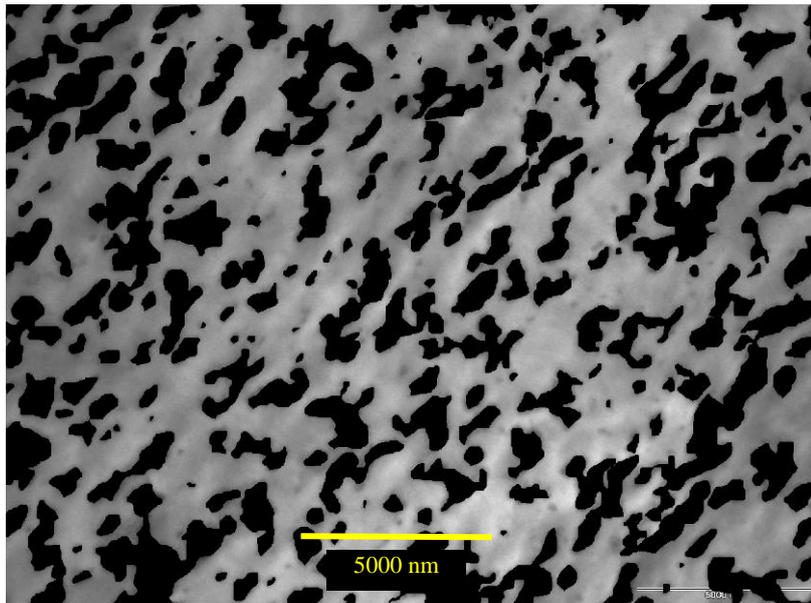


a)

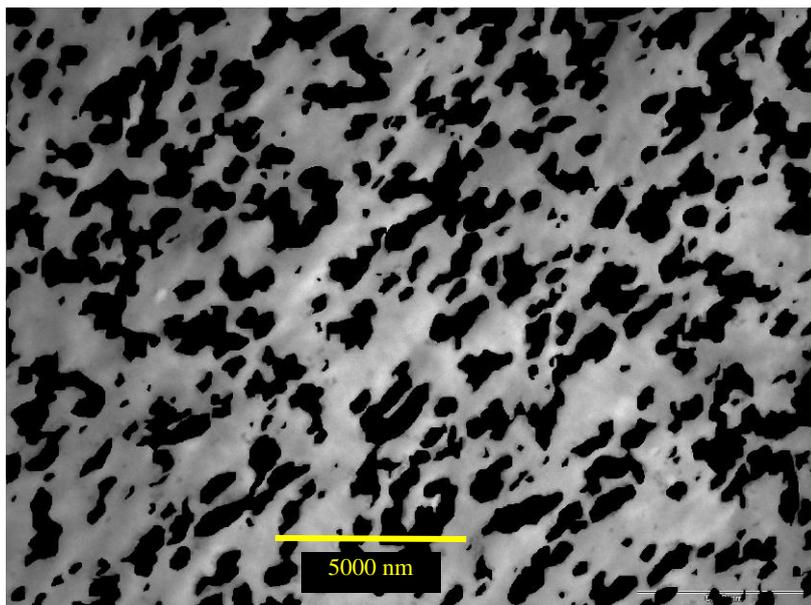


b)

Figura C.5 Micrografias binarizadas obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra (4KB45/42)/(1,8/30)/7,0/120

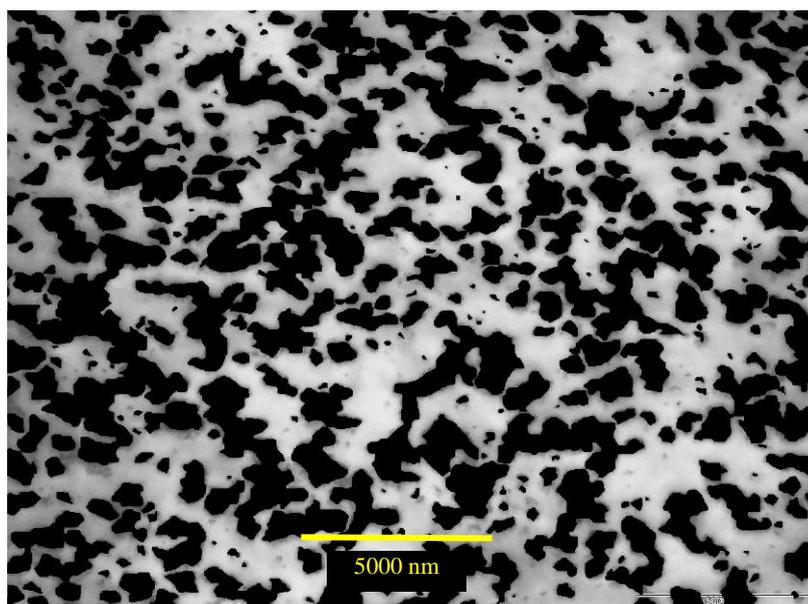


a)

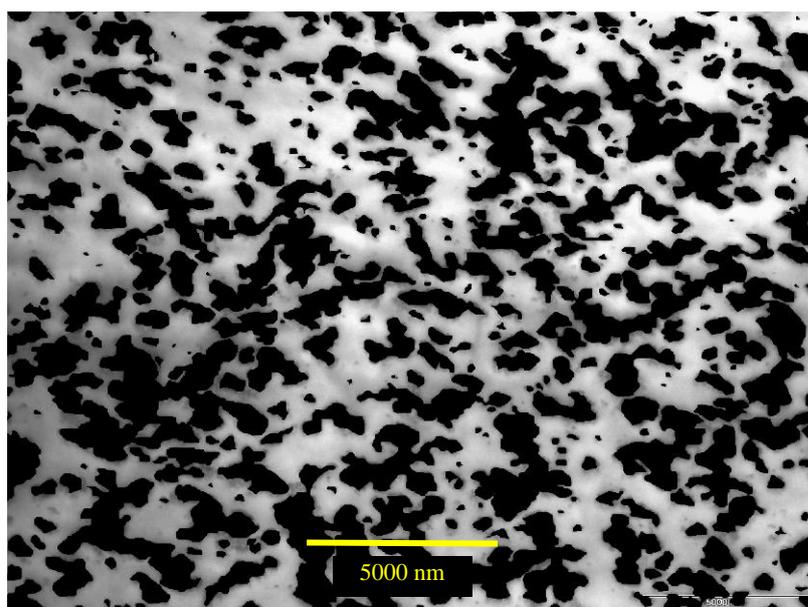


b)

Figura C.6 Micrografias binarizadas obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra (4KB45/42)/(3,6/30)/7,0/120

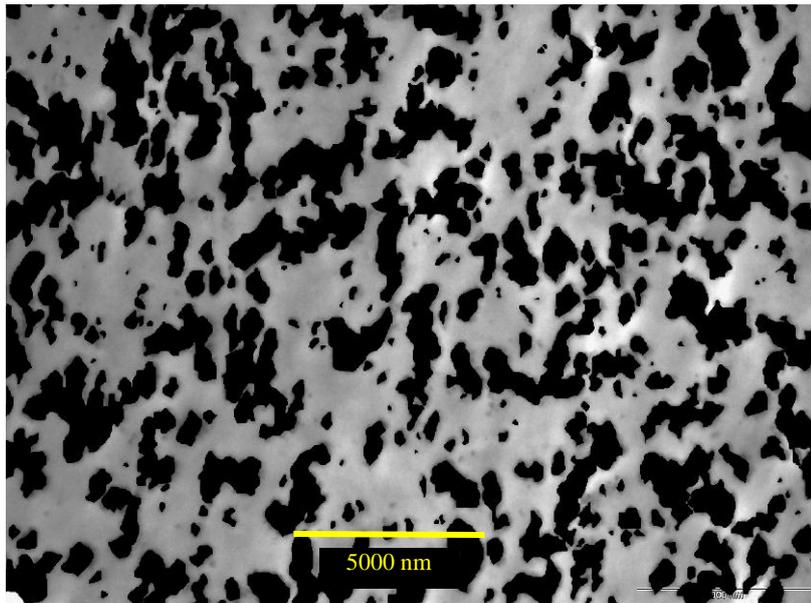


a)

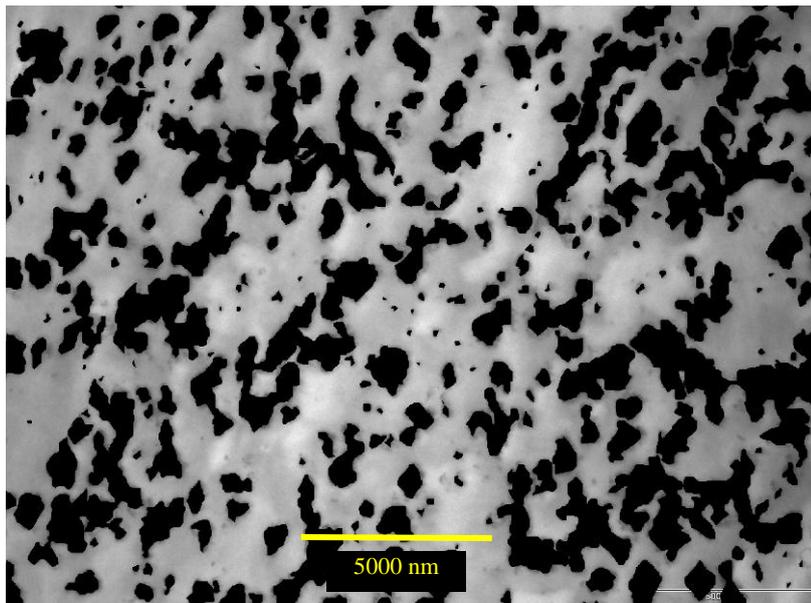


b)

Figura C.7 Micrografias binarizadas obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra (1KB45/14)/(3,6/0)/7,0/120

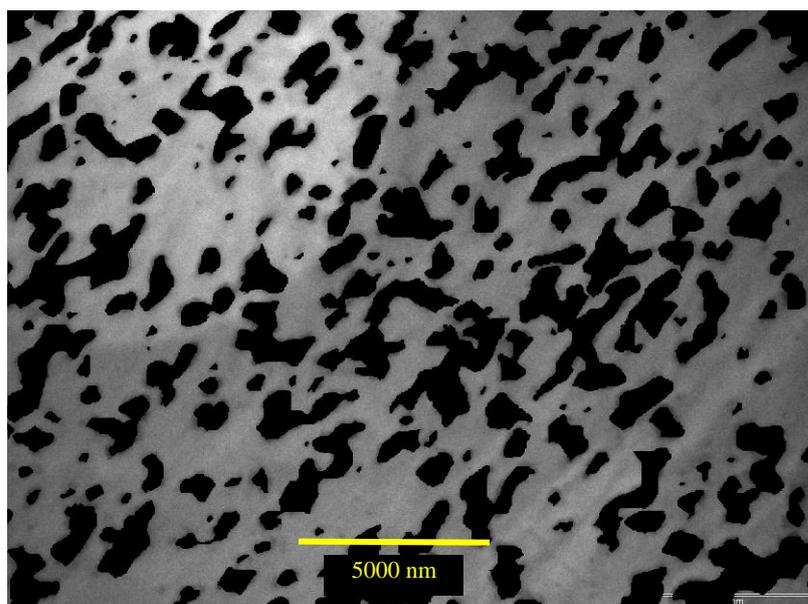


a)

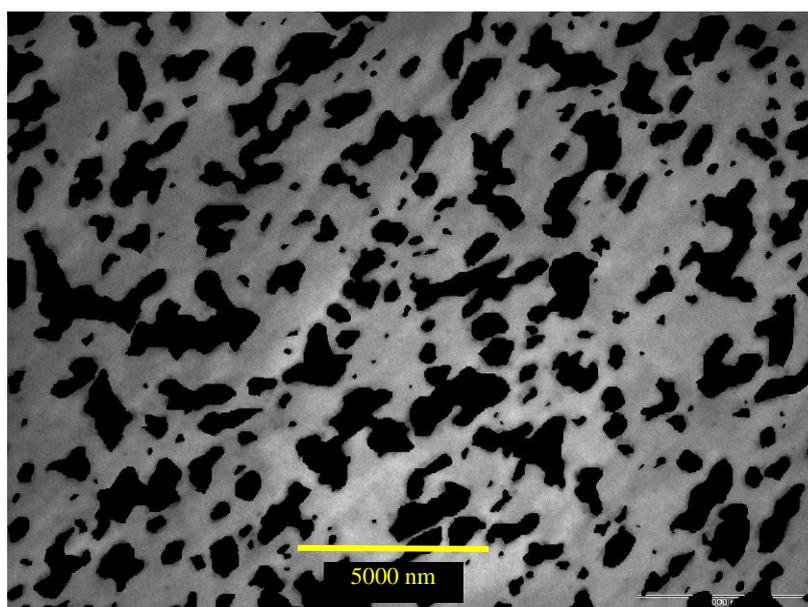


b)

Figura C.8 Micrografias binarizadas obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra (4KB45/14)/(3,6/0)/3,5/120

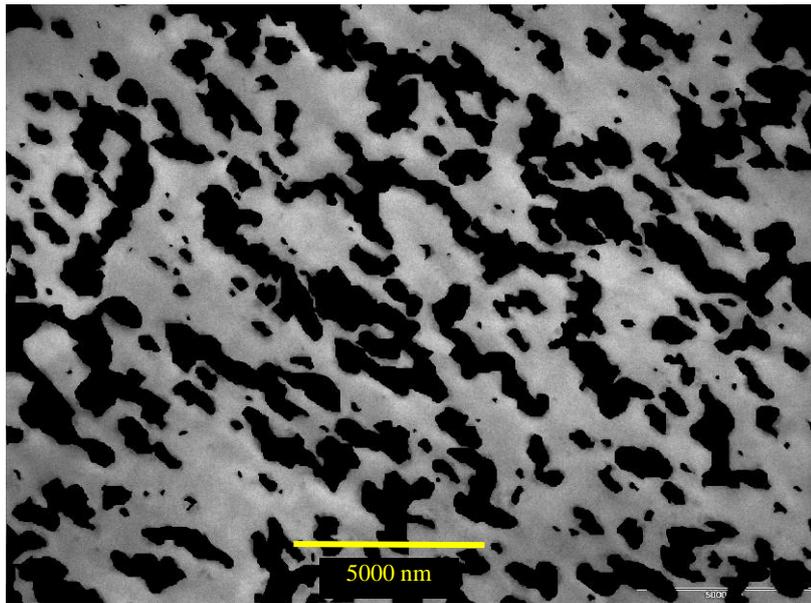


a)

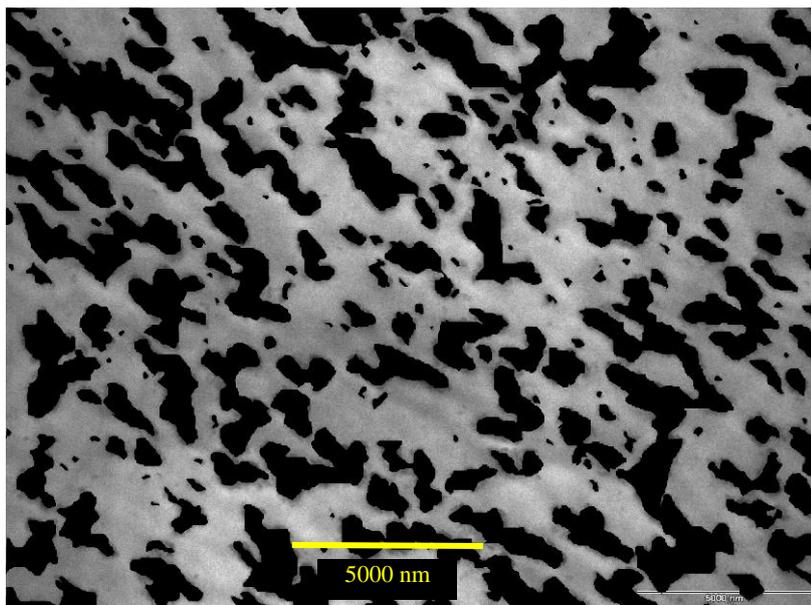


b)

Figura C.9 Micrografias binarizadas obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra (4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/120

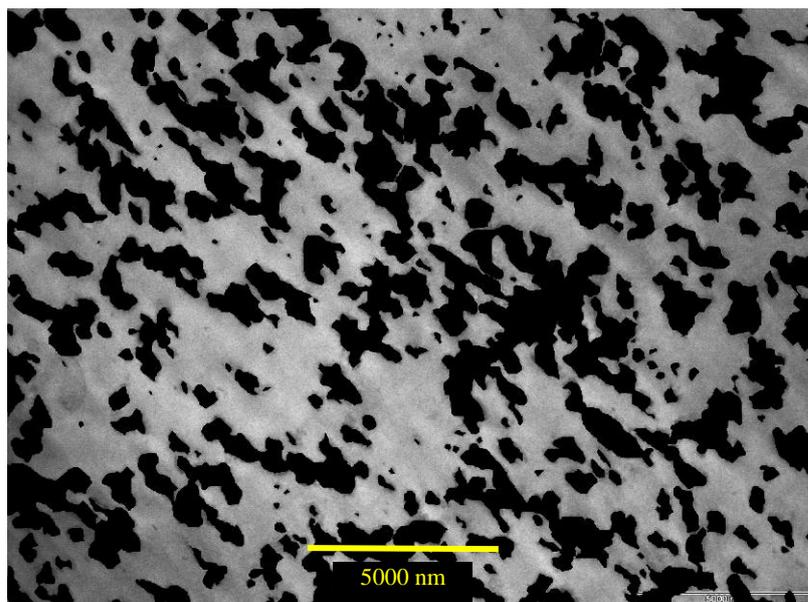


a)

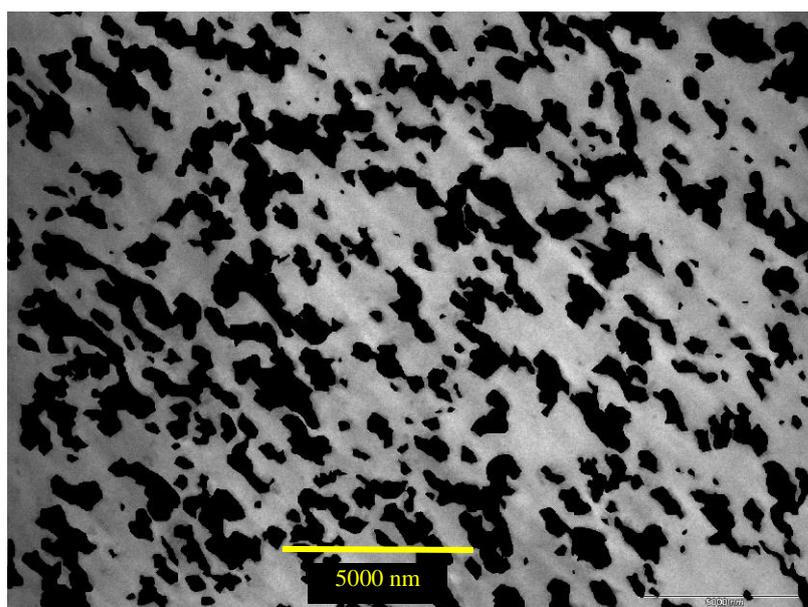


b)

Figura C.10 Micrografias binarizadas obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra *(4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/240

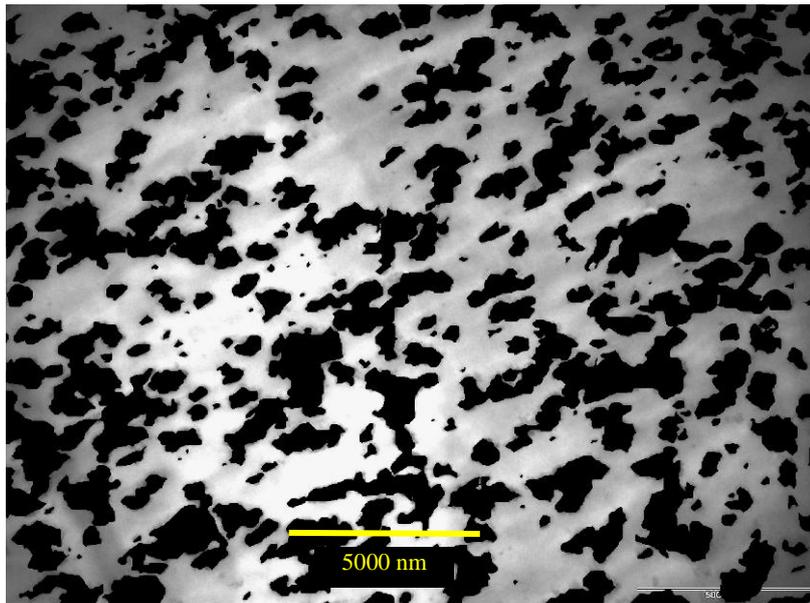


a)

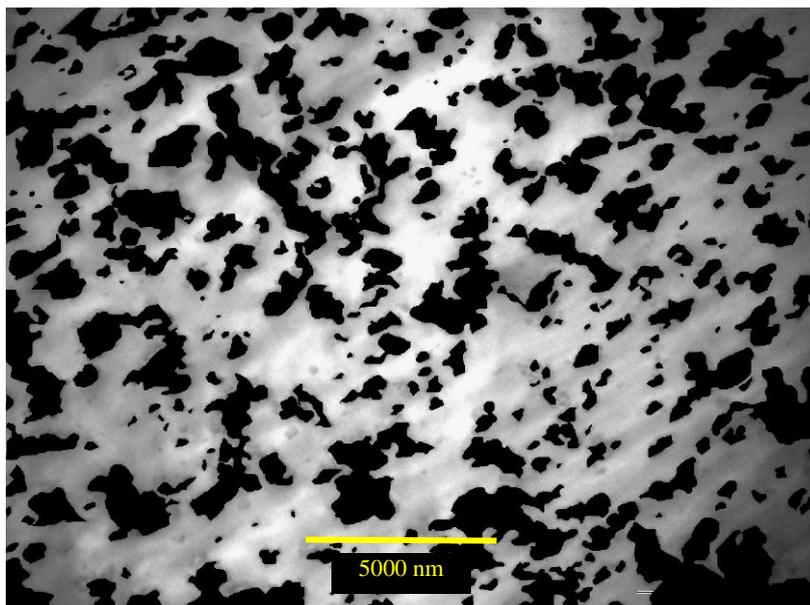


b)

Figura C.11 Micrografias binarizadas obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra $*(4KB45/42)/(3,6/60)/7,0/120$



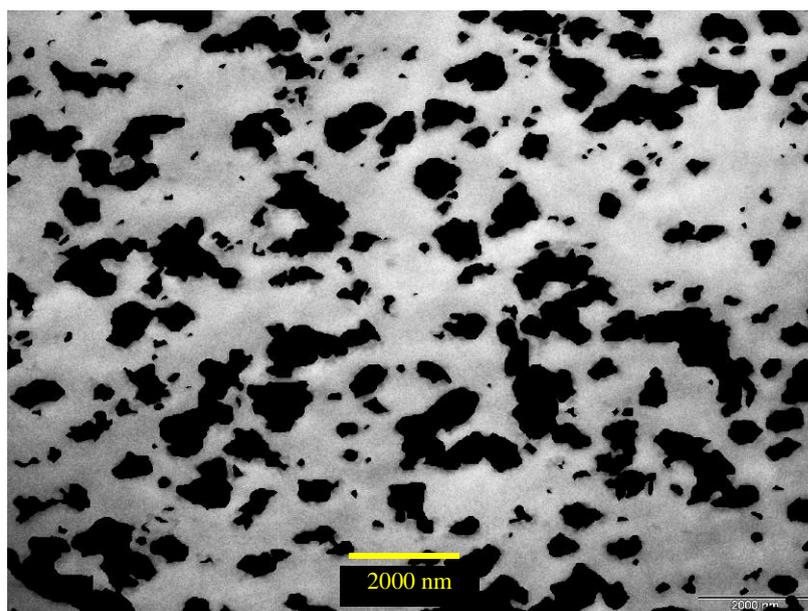
a)



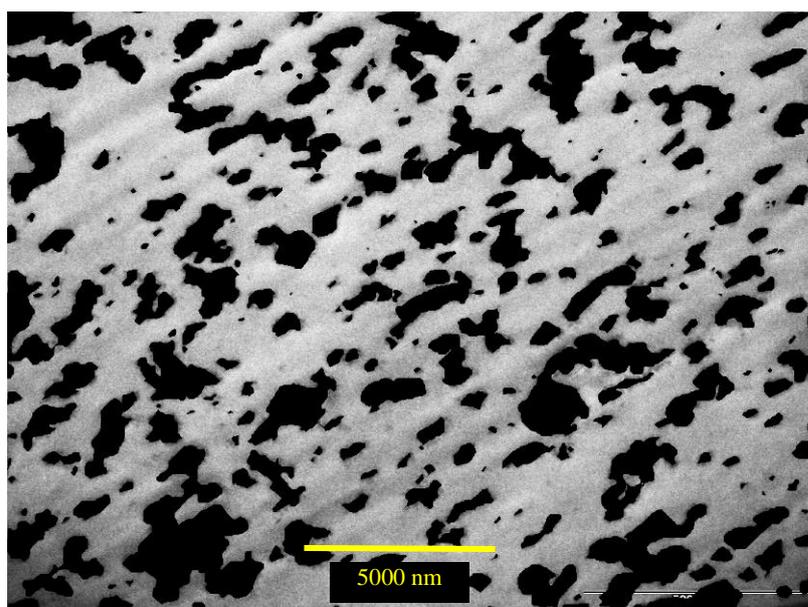
b)

Figura C.12 Micrografias binarizadas obtidas com aumento de 4400x por MET da amostra (4KB90/14)/(3,6/60)/7,0/120

a)



a)



b)

Figura C.13 Micrografias binarizadas obtidas com aumento de 8800x a) e 4400x b) por MET da amostra (1KB90/14)/(3,6/0)/7,0/120

ANEXO I

A equação desenvolvida por Ito [46] e utilizada para avaliar a dispersão do ABS no PBT foi avaliada por um método de calibração, apresentado nas Figuras I.1 e I.2.

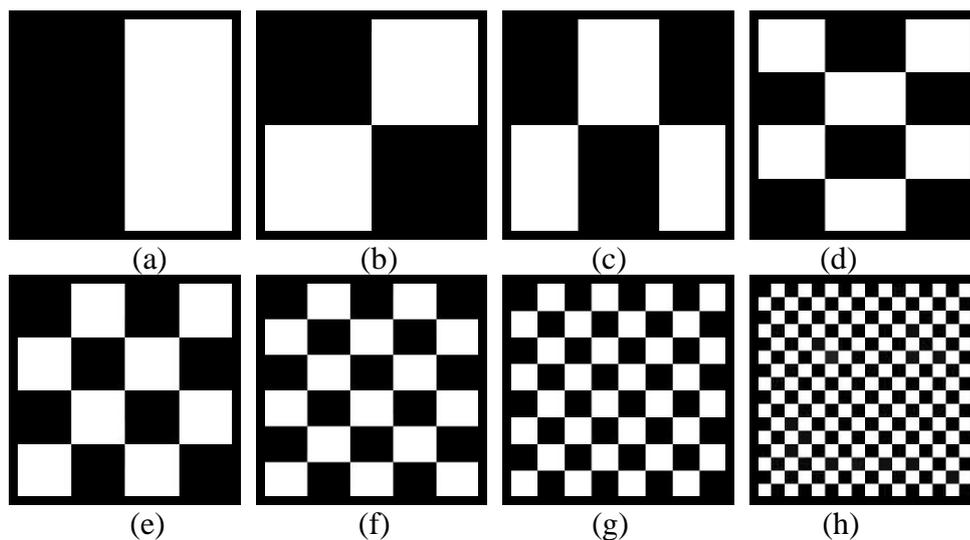


Figura I.1 Esquema representando a fase dispersa (escuro) na matriz (clara) [46]

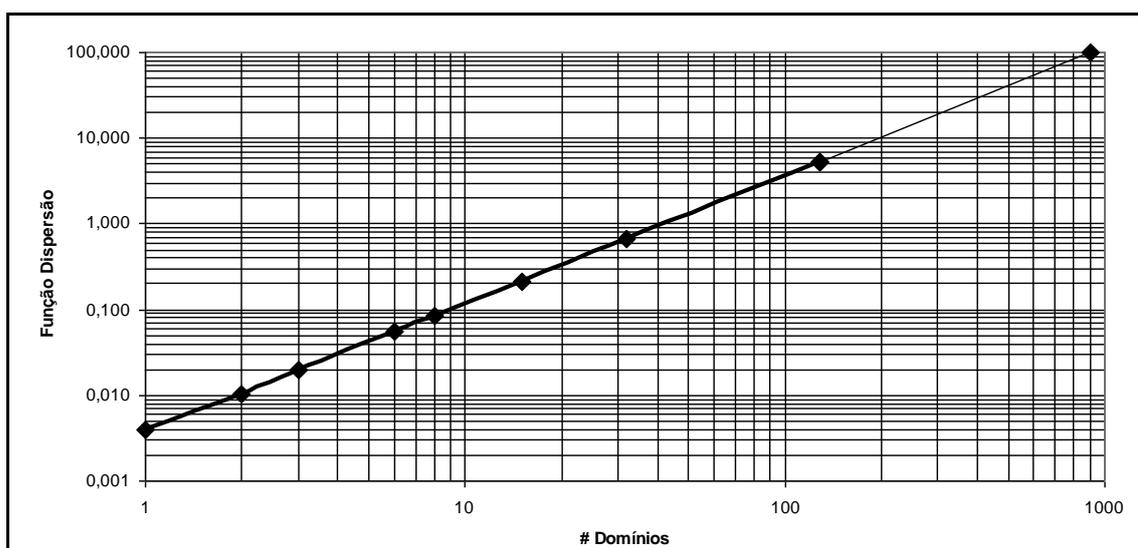


Figura I.2 Gráfico da Função dispersão em função do número de domínios. [46]