

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

INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO NA MORFOLOGIA  
E NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE SISTEMAS POLÍMÉRICOS  
MOLDADOS POR INJEÇÃO E SUA PREDIÇÃO ATRAVÉS DE  
REDES NEURAIS ARTIFICIAIS

Cybele Lotti

São Carlos  
2004

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

**INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO NA MORFOLOGIA E  
DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE SISTEMAS POLÍMÉRICOS  
MOLDADOS POR INJEÇÃO E SUA PREDIÇÃO ATRAVÉS DE  
REDES NEURAIS ARTIFICIAIS**

Cybele Lotti

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

Orientador: Dr<sup>a</sup> Rosario Elida Suman Bretas.

Agência Financiadora: FAPESP

São Carlos

2004

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

L884ic

Lotti, Cybele.

Influência das condições de processamento na morfologia e das propriedades mecânicas de sistemas poliméricos moldados por injeção e sua predição através de redes neurais artificiais / Cybele Lotti. -- São Carlos : UFSCar, 2004.

228 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2004.

1. Termoplásticos. 2. Moldagem por injeção de plástico. 3. Redes neurais (computação). 4. Morfologia de blendas. 5. Propriedades mecânicas. I. Título.

CDD: 668.423 (20<sup>a</sup>)

## DEDICATÓRIA

A Deus,  
A minha mãe, Maria Luiza,  
Aos meus irmãos Cynthia e Celso Luiz,  
Ao Val,  
Pelo amor, apoio, incentivo e paciência

## VITAE DA CANDIDATA

Mestre em Engenharia de Materiais pela UFSCar (1998)  
Engenheira de Materiais pela UFSCar (1996)



MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE  
**CYBELE LOTTI** APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE FEDERAL DE  
SÃO CARLOS, EM 12 DE AGOSTO DE 2004.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Rosario Elida Suman Bretas  
Orientadora

Prof. Elias Hage Jr.  
DEMa/UFSCar

Prof. Dr. Joaquim de Sylos Cintra Filho  
DEMa/UFSCar

Prof.Dr. Reinaldo Giudici  
Poli-DEQ/USP

Prof.Dr. José Carlos C. da Silva Pinto  
PEQ-COPPE/UFRJ



## AGRADECIMENTOS

- À Prof<sup>a</sup>. Rosario E.S. Bretas pela orientação, pelas oportunidades oferecidas ao longo desses quatro anos e, sobretudo, à confiança e amizade.

- À Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), especialmente ao PPG-CEM, pela possibilidade de realização deste trabalho;

- À FAPESP, pela concessão da bolsa de estudos (processo nº 00/03347-1) e demais suportes financeiros;

- Ao PRONEX/FINEP/CNPq;

- À Chevron-Phillips pela doação do PPS;

- À Shell Chemicals pela doação do SEBS;

- Aos meus colegas de trabalho do grupo de Reologia e Processamento de Polímeros: Alessandra, Ângela, Ana Paiva, Carlos, Glayton, Lilia, Márcia B., Márcia F., Marcelo Farah, Robyson pela colaboração e boa convivência ;

- Aos alunos de iniciação científica : Juliana e Paulo pela ajuda no trabalho árduo e coleguismo;

- Ao Marcelo Ueki e Mário Miranda pelo coleguismo e auxílio no processamento e nas propriedades mecânicas;

- Aos técnicos Lourival e Carlinhos, pela colaboração;

- Ao Geraldo, Oceania e Malu pela inesgotável paciência;

- A todos os professores e funcionários do DEMa e a todos que, de uma forma ou outra, colaboraram para a realização deste trabalho

- E, finalmente, a meus grandes amigos que conheci no DEMa e que seguirão comigo por toda vida: Anne, Sandra, Sílvia, Suel e Roxo, que sempre estiveram (e estarão, eu tenho certeza!) ao meu lado comemorando os momentos felizes e me consolando nos momentos difíceis (a recíproca também é verdadeira!!).



## RESUMO

A influência das variáveis de processamento da moldagem por injeção na morfologia e nas propriedades mecânicas foi avaliada para o poli(sulfeto de p-fenileno), PPS, e para a blenda de PPS com o copolímero em bloco de estireno-etileno-butileno-estireno, SEBS, na concentração em massa 80/20 (PPS/SEBS). A definição das condições de injeção foi feita através de planejamento de experimentos. Os limites inferiores e superiores de cada variável foram definidos levando em consideração as características do material e a capacidade da máquina injetora. O programa computacional MOLDFLOW<sup>®</sup> foi utilizado para a simulação do processo de injeção para a definição dos tempos de resfriamento e de empacotamento, para garantia da qualidade do moldado e para a obtenção dos perfis de taxa de cisalhamento e de temperatura da massa ao final da etapa de preenchimento. Foi verificado que, no caso do PPS, as variáveis de maior influência no gradiente de cristalinidade ao longo da espessura da peça e nas propriedades mecânicas foram as temperaturas da massa polimérica fundida ( $T_{inj}$ ) e do molde ( $T_m$ ). No caso da blenda PPS/SEBS, a velocidade de injeção ou vazão ( $Q$ ), a temperatura do molde e a pressão de empacotamento ( $P_h$ ) foram as variáveis de maior influência na morfologia. A razão de aspecto das partículas de SEBS, dispersas na matriz de PPS, praticamente não foi alterada com a variação das condições de injeção, ao contrário do tamanho médio de partícula e do valor da função dispersão, que pôde representar qualitativamente bem as alterações morfológicas observadas na blenda. As redes neurais construídas a partir dos dados experimentais e treinadas com o método de validação cruzada em grupo (VCG) puderam prever com boa precisão a morfologia e as propriedades mecânicas do moldado a partir das condições de processamento, bem como as propriedades mecânicas a partir da morfologia.

**Palavras-chave:** morfologia, cristalinidade, blenda, propriedades mecânicas, moldagem por injeção, planejamento de experimentos, redes neurais.



## ABSTRACT

The influence of the injection molding parameters on the morphology and mechanical properties of poly(phenylene sulfide), PPS, and of a 80/20(%wt) blend of PPS/block copolymer styrene-ethylene-butylene-styrene, SEBS, were evaluated. The injection molding conditions were defined through an experimental design. The lower and upper limits of each variable were set considering the material characteristics and the machine capacity. The software MOLDFLOW<sup>®</sup> was used to simulate the injection molding process, to define the cooling and holding times, to guarantee the part quality and to obtain the shear rate and bulk temperature profiles at the end of the filling step. For PPS, it was observed that the variables with highest influence on the gradient of crystallinity along the part thickness and on the mechanical properties were melt ( $T_{inj}$ ) and mold ( $T_m$ ) temperatures. For the PPS/SEBS blend, the flow rate ( $Q$ ), mold temperature and holding pressure ( $P_h$ ) were the variables with highest influence on the morphology. The aspect ratio of the SEBS particles, dispersed on the PPS matrix, was almost unaffected by the changes of the injection conditions; on the other hand, the mean particle size (caliper length along the major axis) and the value of the dispersion function represented qualitatively well the morphological variations observed for the blend. The artificial neural networks, built with experimental data and trained with the group cross validation method (GCV), predicted with good precision the morphology and the mechanical properties, starting from the injection molding processing conditions, as well as the mechanical properties starting from the morphological aspects.

**Key words:** morphology, crystallinity, blend, mechanical properties, injection molding, experimental design, artificial neural networks.



## **PUBLICAÇÕES**

### **Congressos Internacionais**

“Use of Neural Networks to Predict the Morphology and the Mechanical Properties of Injection Molded PPS”. In: POLYMER PROCESSING SOCIETY ANNUAL MEETING -PPS19, Melbourne, Austrália, 7-10 julho de 2003.

“The Influence of Morphological Features on Mechanical Properties of Injection Molding PPS and Its Prediction Using Neural Networks”. In: EUROPE-AFRICA MEETING OF THE POLYMER PROCESSING SOCIETY, PPS-2003, Atenas, Grécia, paper 184, 14-17 de setembro de 2003.

“The Influence of the Processing Conditions on Mechanical Properties of Injection Molded PPS/SEBS Blend and Its Prediction Using Neural Networks”. In: POLYMER PROCESSING SOCIETY ANNUAL MEETING –PPS20, Akron, Ohio, EUA, paper 384, 20-24 de junho de 2004.

### **Congressos Nacionais**

“Utilização de Redes Neurais Artificiais na Predição de Propriedades Mecânicas de PPS Moldado por Injeção em Diferentes Condições de Processamento”, 7º Congresso Brasileiro de Polímeros (7º CBPOI), Belo Horizonte, 11-15 de novembro de 2003 .



## SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xxi
<b>1) INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2) OBJETIVO.....</b>	<b>3</b>
<b>3) FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>5</b>
3.1. O processo de moldagem por injeção .....	5
3.1.1. <i>Etapas do processo de moldagem por injeção</i> .....	7
3.2. Simulação matemática da moldagem por injeção .....	14
3.3. Teoria sobre cinética de cristalização não-isotérmica.....	20
3.4. A morfologia gerada durante a moldagem por injeção .....	22
3.4.1. <i>Polímeros de cristalização lenta</i> .....	24
3.4.2. <i>Blendas poliméricas</i> .....	28
3.5. Propriedades mecânicas de polímeros.....	34
3.5.1. <i>Mecanismos de deformação em polímeros semicristalinos e blendas poliméricas</i> .....	34
3.5.2. <i>Ensaio de tensão-deformação</i> .....	36
3.5.3. <i>Ensaio de resistência ao impacto</i> .....	39
3.5.4. <i>Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)</i> .....	40
3.6. Influência das condições de processamento e da morfologia gerada nas propriedades mecânicas.....	42
3.7. Planejamento de Experimentos .....	47
3.8. Redes Neurais Artificiais.....	48
<b>4) MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>57</b>

4.1.	Materiais.....	57
4.2.	Métodos .....	59
4.2.1.	<i>Caracterização reológica</i> .....	59
4.2.1.1.	Análise de degradação durante o fluxo .....	59
4.2.1.2.	Viscosidade a baixas taxas de cisalhamento .....	59
4.2.1.3.	Viscosidade a altas taxas de cisalhamento .....	60
4.2.1.4.	Temperatura de não-escoamento (“no-flow temperature”).....	60
4.2.1.5.	Ajuste da Curva de Viscosidade ao Modelo Cross-WLF .....	60
4.2.2.	<i>Caracterização Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i> 62	
4.2.2.2.	Caracterização das peças injetadas.....	63
4.2.3.	<i>Caracterização por Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)</i> .	64
4.2.4.	<i>Extrusão da blenda PPS/SEBS</i> .....	64
4.2.5.	<i>Planejamento de Experimentos, Simulação Computacional e Injeção dos Corpos de Prova</i> .....	65
4.2.5.1.	Planejamento Experimental para o PPS .....	66
4.2.5.2.	Planejamento de Experimentos para a blenda PPS/SEBS .....	73
4.2.6.	<i>Caracterização Mecânica</i> .....	75
4.2.6.1.	Ensaio de Tração .....	75
4.2.6.2.	Ensaio de Resistência ao Impacto .....	75
4.2.6.3.	Caracterização Morfológica .....	75
4.2.6.4.	Corte das amostras .....	76
4.2.6.5.	Microscopia Ótica .....	77
4.2.6.6.	Difração de Raios-X de Alto Ângulo (WAXS) .....	77
4.2.6.7.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	78
4.2.7.	<i>Análise Estatística</i> .....	81
4.2.8.	<i>Redes Neurais Artificiais</i> .....	83
<b>5)</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>84</b>
5.1.	Caracterização Reológica .....	85
5.1.1.	<i>Análise da degradação sob fluxo dos materiais puros</i> .....	85
5.1.2.	<i>Curva viscosidade para os materiais puros e para a blenda</i> .....	89
5.2.	Caracterização Térmica por DSC.....	96

5.2.1. <i>Cinética de Cristalização Isotérmica</i> .....	96
5.2.1.1. PPS.....	97
5.2.1.2. PPS/SEBS .....	99
5.2.2. <i>Determinação do Índice de cristalinidade</i> .....	102
5.2.2.1. DSC versus WAXS .....	102
5.2.2.2. Índice de cristalinidade dos corpos de prova injetados de PPS e da blenda PPS/SEBS .....	107
5.3. Caracterização Morfológica .....	109
5.3.1. <i>Caracterização Morfológica do PPS por Microscopia Ótica</i> .....	109
5.3.2. <i>Caracterização Morfológica da blenda PPS/SEBS por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	116
5.4. Simulação Computacional .....	129
5.4.1. PPS.....	129
5.4.2. PPS/SEBS .....	134
5.5. Caracterização por Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)..	136
5.5.1. PPS.....	136
5.5.2. PPS/SEBS .....	140
5.5.2.1. Temperatura transição vítrea (Tg).....	140
5.5.3. <i>Caracterização das amostras injetadas da blenda PPS/SEBS</i> ....	144
5.6. Propriedades Mecânicas .....	149
5.6.1. PPS.....	149
5.6.2. PPS/SEBS .....	153
5.6.2.1. Propriedades em tração.....	153
5.6.2.2. Resistência ao impacto .....	158
5.7. Análise Estatística.....	160
5.7.1. PPS.....	161
5.7.1.1. Influência das variáveis de processamento na morfologia cristalina do PPS .....	161
5.7.1.2. Influência das variáveis de processamento nas propriedades mecânicas do PPS .....	163
5.7.1.3. Influência do gradiente de cristalinidade ao longo da espessura nas propriedades mecânicas do PPS .....	165

5.7.2. <i>PPS/SEBS</i> .....	167
5.7.2.1. – Influência das variáveis de processamento na morfologia da blenda PPS/SEBS .....	167
5.7.2.2. Influência das variáveis de processamento nas propriedades mecânicas da blenda PPS/SEBS .....	169
5.7.2.3. Influência da morfologia nas propriedades mecânicas da blenda PPS/SEBS .....	170
5.8. Redes Neurais Artificiais (RNA) .....	173
5.8.1. <i>PPS</i> .....	173
5.8.2. <i>PPS/SEBS</i> .....	183
<b>6) CONCLUSÕES .....</b>	<b>191</b>
<b>7) SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>195</b>
<b>8) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>197</b>
APÊNDICE A.....	209
APÊNDICE B.....	217

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1- O processo de moldagem por injeção: plastificação (A), preenchimento (B), dosagem e ejeção da peça (C).....	5
Figura 3.2- Diagrama do ciclo de moldagem total de uma máquina injetora [0].	7
Figura 3.3- Desenho esquemático da pressão na cavidade e da vazão do polímero durante o processo de moldagem por injeção. ....	8
Figura 3.4– Modelo proposto por Tadmor para o padrão de avanço da frente de fluxo entre duas paredes frias paralelas . ....	10
Figura 3.5– Perfis típicos de temperatura, $T$ , e taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}$ , verificados na região de escoamento quase permanente .....	11
Figura 3.6– Efeitos da velocidade de injeção e da temperatura do molde em peças de PPS moldadas por injeção . ....	25
Figura 3.7- Curva TTT exemplificando os efeitos de diferentes histórias termomecânicas sobre a cristalização do polímero PPS . ....	27
Figura 3.8 –Curva TTT mostrando o comportamento na (a)pele, (b) na camada intermediária e (c) no núcleo ( $T_m$ é a temperatura do molde e $T_{inj}$ é a temperatura do polímero fundido).....	27
Figura 3.9 – Número capilar crítico para quebra das partículas em função da razão de viscosidades em um fluxo cisalhante simples e elongacional-2D.....	30
Figura 3.10- Desenvolvimento da morfologia da blenda .....	31
Figura 3.11-Desenho esquemático de uma típica morfologia desenvolvida no processo de moldagem por injeção. ....	33
Figura 3.12 – Desenho esquemático de uma típica curva de tensão de engenharia-deformação para polímeros. (A):região elástica ; (B): ponto de escoamento; (C): empescoçamento; (D): resistência na ruptura. ....	37
Figura 3.13- Mecanismo de reorientação das estruturas cristalinas durante o estiramento a frio ( empescoçamento) .....	39
Figura 3.14 – Desenho esquemático mostrando variáveis que afetam as propriedades mecânicas de peças injetadas . ....	46

Figura 3.15– Exemplo de rede “perceptron” multicamadas (MLP) .....	50
Figura 3.16 – Superfície de erro para rede MLP .....	52
Figura 4.1 Estrutura química do PPS (a) e do SEBS (b). .....	57
Figura 4.2- Perfil de rosca utilizado na extrusão da blenda PPS/SEBS. ....	65
Figura 4.3 – Curva de Pressão-Volume-Temperatura (PVT) para o PPS. ....	69
Figura 4.4 - Taxa de cisalhamento na peça ao final da etapa de preenchimento para a condição $T_m/T_{inj}/Q= 65/320/65$ . ....	70
Figura 4.5– Tensão de cisalhamento na parede na peça ao final da etapa de preenchimento para a condição $T_m/T_{inj}/Q= 65/320/65$ . ....	70
Figura 4.6– Temperatura da frente de fluxo para a condição $T_m/T_{inj}/Q= 65/320/5$ . ....	71
Figura 4.7– Tempo para congelamento do ponto de injeção na condição $T_m/T_{inj}/Q= 86/330/53$ . ....	72
Figura 4.8– Tempo para resfriamento da peça moldada na condição $T_m/T_{inj}/Q= 96/320/35$ . ....	72
Figura 4.9– Esquema de corte das amostras para análise morfológica. ....	76
Figura 4.10 – Exemplo da marcação automática das partículas (em branco) feita pelo programa ImagePro Plus, versão 3.0. ....	79
Figura 4.11 – Simulação da função dispersão como função do número de domínios pré-estabelecidos: (A) gráfico da função dispersão em função do número de domínios e (B), malha representativa da dispersão de domínios ( em preto) na matriz ( em branco) .....	80
Figura 5.1– Curvas de viscosidade complexa em função do tempo para o PPS em várias temperaturas. ....	85
Figura 5.2 – Viscosidade complexa em função do tempo para o SEBS em várias temperaturas. ....	86
Figura 5.3– Viscosidade complexa em função do tempo para o SEBS com e sem antioxidantes em várias temperaturas. ....	88
Figura 5.4– Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o SEBS e o PPS, obtida no reômetro rotacional ARES, da Rheometrics. ...	89
Figura 5.5 - Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o SEBS e o PPS obtidos por reometria capilar. ....	90

Figura 5.6– Razão de viscosidades entre o SEBS e o PPS em função da taxa de cisalhamento obtida às temperaturas de 300 e 320oC.....	91
Figura 5.7 – Curva de viscosidade para o PPS a 300 e 320°C e para a blenda PPS/SEBS (80/20) a 310°C.....	92
Figura 5.8- Viscosidade complexa em função da temperatura para o PPS (■) e para a blenda PPS/SEBS (●). .....	93
Figura 5.9- Ajuste ao modelo de Cross para os dados experimentais de viscosidade do PPS em função da taxa de cisalhamento a 320°C.....	94
Figura 5.10- Ajuste para a obtenção dos parâmetros da equação 4.1 b.....	95
Figura 5.11- Ajuste dos dados experimentais de viscosidade em função da taxa de cisalhamento da blenda PPS/SEBS ao modelo descrito pela equação 4.2.....	96
Figura 5.12– Constante de cinética de cristalização não-isotérmica de Nakamura em função da temperatura para várias temperaturas de fusão. ....	98
Figura 5.13- Constante de cinética de cristalização não-isotérmica de Nakamura para a blenda PPS/SEBS e PPS puros, obtida à temperatura de fusão de 310oC.....	100
Figura 5.14– Termograma de DSC, durante o aquecimento a 40oC/minuto, para a blenda PPS/SEBS e para o PPS puro.....	101
Figura 5.15– Termogramas de DSC, obtidos a 10oC/min durante o aquecimento após ensaio isotérmico às temperaturas de cristalização de 210, 225 e 240oC, para o PPS puro e para a blenda PPS/SEBS.....	101
Figura 5.16 - Difratoograma de raios-X para a amostra de PPS amorfa ou de muito baixa cristalinidade.....	103
Figura 5.17– Difratoograma de raios-X para a amostra de PPS com alta cristalinidade.....	104
Figura 5.18– Espectros de raios-X ao longo da espessura do PPS moldado por injeção na condição ( $T_m/T_{inj}/Q= 86/310/53$ ). .....	105
Figura 5.19– Morfologia da amostra injetada na condição $T_m/T_{inj}/Q =86/310/53$ em comparação com os índices de cristalinidade obtidos por DSC (curva verde) e por WAXS (curva azul) ao longo da espessura da peça.....	106

Figura 5.20- Índice de cristalinidade em função da condição de processamento para o PPS e a blenda PPS/SEBS.....	109
Figura 5.21- Morfologia dos corpos-de-prova de PPS moldados por injeção, observada no estereoscópio (Tm/Tinj/Q). As observações foram feitas com luz refletida e transmitida (RT) e apenas com luz refletida (LR), respectivamente.....	110
Figura 5.22- Esquema de corte das oito camadas ao longo da espessura da peça injetada de PPS.....	112
Figura 5.23- Índice de cristalinidade para cada condição experimental ao longo da espessura da peça.....	113
Figura 5.24- Gráfico de autovalores da matriz correlação.....	114
Figura 5.25- Fotomicrografias de MEV da blenda PPS/SEBS injetada na condição Tm/Q/Ph = 86/53/50. (a) 0-200 $\mu$ m, (b) 200-400 $\mu$ m, (c) 400-600 $\mu$ m, (d) 600-800 $\mu$ m, (e) 800-1000 $\mu$ m, (f) 1000-1200 $\mu$ m, (g) 1200-1400 $\mu$ m, (h) 1400-1600 $\mu$ m.....	117
Figura 5.26 - Morfologia observada no MEV e medidas do tamanho médio das partículas, razão de aspecto e valor da função dispersão a cada 200 $\mu$ m, da superfície (0mm) ao centro (1,6mm) da peça injetada.....	122
Figura 5.27 - Função dispersão ao longo da semi-espessura da peça injetada em diferentes condições de processamento.....	129
Figura 5.28- Morfologia, gradiente de cristalinidade (amarelo), taxa de cisalhamento (branco) e temperatura da peça (verde) para as condições experimentais.....	130
Figura 5.29 - Taxa de cisalhamento (linha sólida) e temperatura da massa (linha pontilhada) ao longo da espessura da peça moldada na condição 65/320/5 em 4 tempos diferentes, a partir do instante em que a frente de fluxo passa pelo nó (t1) até o final da etapa de preenchimento (t4).....	134
Figura 5.30 - Morfologia da blenda e taxa de cisalhamento ao final do preenchimento para algumas condições experimentais.....	135
Figura 5.31- Amortecimento mecânico ( $\tan \delta$ ) em função da temperatura para cada das condições experimentais.....	136

Figura 5.32– Intensidade do pico de amortecimento mecânico ( $\tan \delta$ ) em função do percentual de cristalinidade da peça.....	137
Figura 5.33– Módulo de armazenamento mecânico ( $E'$ ) em função da temperatura para o PPS moldado em diferentes condições.....	138
Figura 5.34 – Temperatura de HDT obtida no DMTA em função da temperatura de HDT, obtida pela norma ISO.....	140
Figura 5.35 – Amortecimento mecânico ( $\tan \delta$ ) em função da temperatura para o SEBS, para o PPS e para a blenda PPS/SEBS.....	141
Figura 5.36– Amortecimento mecânico ( $\tan \delta$ ) em função da temperatura para a blenda PPS/SEBS, injetada na condição 86/53/50, em comparação com o PPS puro, injetado na condição 86/310/53.....	142
Figura 5.37– Amortecimento mecânico, $\tan \delta$ , (a) e módulo de armazenamento elástico, $E'$ ,(b) do PPS puro e da blenda PPS/SEBS após tratamento térmico por 2 horas a 200oC.....	143
Figura 5.38- Dissipação viscosa ( $E''$ ) (a) E Amortecimento mecânico ( $\tan \delta$ ) (b) em função da temperatura para todas as condições experimentais. ....	145
Figura 5.39- Módulo de armazenamento mecânico ( $E'$ ) em função da temperatura para a blenda PPS/SEBS. ....	147
Figura 5.40- Tensão de engenharia em função da deformação de engenharia para o PPS moldado em diversas condições de injeção. ....	149
Figura 5.41– Módulo Elástico e Tensão no escoamento para o PPS em diferentes condições experimentais.....	151
Figura 5.42- Módulo elástico e tensão no escoamento em função do índice de cristalinidade da peça nas diversas condições experimentais.....	152
Figura 5.43- Tensão de engenharia em função da deformação de engenharia para a blenda PPS/SEBS moldada em diferentes condições de injeção.....	154
Figura 5.44 – Módulo elástico em função da condição de injeção da blenda PPS/SEBS. ....	156
Figura 5.45- Tensão no escoamento e na ruptura e deformação no escoamento e na ruptura para as condições de injeção da blenda PPS/SEBS.....	156
Figura 5.46- Tenacidade da blenda PPS/SEBS em função das condições de injeção.....	158

Figura 5.47- Resistência ao impacto da blenda PPS/SEBS em função das condições de injeção. ....	160
Figura 5.48- Superfícies de resposta relativas aos índices de cristalinidade nas camadas 1 (a), 2 (b), 3(c), 456 (d) e 78 (e) em função da temperatura de molde e temperatura de injeção. ....	163
Figura 5.49– Superfície de resposta relativa à tensão no escoamento em função das variáveis de processamento: temperatura de injeção e temperatura do molde. ....	165
Figura 5.50 - Superfície de resposta relativa ao valor da função dispersão na posição 6 ( $FD^6 = 100-1200\mu m$ ) em função das variáveis de processamento: vazão e pressão de empacotamento. ....	168
Figura 5.51– Superfície de resposta relativa à tensão no escoamento em função das variáveis de processamento: temperatura do molde e vazão. ....	170
Figura 5.52- Superfície de resposta relativa à resistência ao impacto em função do valor médio da função dispersão e do valor médio do tamanho de partículas para a blenda PPS/SEBS. ....	172
Figura 5.53– Desenho esquemático das redes neurais construídas para o PPS. (a) RNA-1, (b) RNA-2 e (c) RNA-3. ....	174
Figura 5.54- Gráfico de treinamento da rede RNA-2. ....	175
Figura 5.55– Resultados da predição das redes RNA-1 (a), RNA-2 (b) e RNA-3 para o procedimento no 1, sem o grupo de teste. ....	176
Figura 5.56 - Resultados da predição das redes de aplicação RNA-1(a), RNA-2(b) e RNA-3 (c) para o procedimento no 2. ....	179
Figura 5.57 - Resultados da predição das redes de teste RNA-1(a), RNA-2(b) e RNA-3 (c) para o procedimento no 2, sem o grupo de teste. ....	181
Figura 5.58– Desenho esquemático das redes neurais construídas para a blenda PPS/SEBS. (a) RNA-1, (b) RNA-2 e (c) RNA-3. ....	184
Figura 5.59- Gráfico dos valores preditos em função dos valores esperados da rede de aplicação para as redes RNA-1 (a), RNA-2 (b) e RNA-3 (c). ....	186
Figura 5.60- Gráfico dos valores preditos em função dos valores esperados do conjunto de teste para as redes RNA-1 (a), RNA-2 (b) e RNA-3 (c). ....	188

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1– Massas molares e polidispersividades do SEBS obtidas por GPC. .....	58
Tabela 4.2- Propriedades Típicas do SEBS Kraton G1652M. ....	58
Tabela 4.3– Limites inferior e superior das variáveis de processamento. ....	67
Tabela 4.4 – Planejamento composto central cubo e estrela para o PPS. ....	68
Tabela 4.5 – Limites inferior e superior das variáveis de processamento da blenda PPS/SEBS. ....	73
Tabela 4.6 – Planejamento composto central cubo e estrela para a blenda PPS/SEBS. ....	74
Tabela 5.1– Valores do índice de pseudoplasticidade (n) e da consistência (m) para o SEBS e o PPS. ....	90
Tabela 5.2 - Parâmetros ajustados do modelo de Cross-WLF (equações 4.1 a e 4.1b). ....	95
Tabela 5.3- Parâmetros do polinômio de segunda ordem descrito pela equação 4.2 ajustados aos dados experimentais de viscosidade em função da taxa de cisalhamento da blenda PPS/SEBS. ....	96
Tabela 5.4-Parâmetros do modelo para calcular a constante cinética de cristalização não-isotérmica de Nakamura $K(T)$ para o PPS. ....	97
Tabela 5.5- Parâmetros do modelo para cálculo da constante cinética de cristalização não-isotérmica de Nakamura $K(T)$ para a blenda PPS/SEBS. .....	99
Tabela 5.6-Índice de cristalinidade percentual determinado por WAXS ao longo da espessura do PPS moldado por injeção na condição ( $T_m / T_{inj}/Q:86/310/53$ ). ....	105
Tabela 5.7-Índice de cristalinidade total dos corpos de prova injetados de PPS. .....	107
Tabela 5.8 – Índice de cristalinidade total dos corpos de prova injetados da blenda PPS/SEBS. ....	108

Tabela 5.9– Índice de cristalinidade medido por DSC ao longo da semi-espessura do PPS moldado sob várias condições de injeção. ....	112
Tabela 5.10– Autovalores da matriz correlação. ....	114
Tabela 5.11– Contribuição das variáveis para cada um dos fatores. ....	115
Tabela 5.12– Índice de cristalinidade ao longo da semi-espessura do PPS moldado por injeção nas diversas condições experimentais para as cinco camadas distintas definidas pelo PCA. ....	116
Tabela 5.13- Valores do módulo de armazenamento ( $E'$ ) e da temperatura de distorção térmica (HDT) para o PPS moldado em várias condições de injeção. ....	139
Tabela 5.14 - Valores do módulo de armazenamento ( $E'$ ) e da temperatura de distorção térmica (HDT) para a blenda PPS/SEBS moldada em várias condições de injeção. ....	148
Tabela 5.15– Resultados de Módulo Elástico e Tensão no Escoamento obtidos experimentalmente para o PPS. ....	150
Tabela 5.16 – Módulo elástico, tensão e deformação no escoamento, tensão e deformação na ruptura para a blenda PPS/SEBS nas várias condições de injeção. ....	155
Tabela 5.17–Tenacidade para cada condição de injeção da blenda PPS/SEBS. ....	157
Tabela 5.18- Valores de resistência ao impacto para a blenda PPS/SEBS nas diferentes condições de injeção. ....	159
Tabela 5.19- Efeitos principais e interações entre variáveis das condições de processamento no índice de cristalinidade ao longo da espessura da peça. ....	162
Tabela 5.20- Efeitos principais e interações entre variáveis das condições de processamento nas propriedades mecânicas. ....	164
Tabela 5.21- Efeitos principais e interações entre variáveis das condições de processamento e do índice de cristalinidade ao longo da espessura da peça nas propriedades mecânicas. ....	166

Tabela 5.22- Efeitos principais e interações entre variáveis das condições de processamento no valor da função dispersão ao longo da semi-espessura da peça injetada.....	167
Tabela 5.23- Efeitos principais e interações entre variáveis das condições de processamento nas propriedades mecânicas da blenda PPS/SEBS. ....	169
Tabela 5.24 - Efeitos principais e interações entre variáveis das condições de processamento nas propriedades mecânicas da blenda PPS/SEBS. ....	171
Tabela 5.25– Topologia, condições de treinamento e erros quadrático médio verdadeiro e aparente e resíduo percentual médio das redes RNA-1, RNA-2 e RNA-3, para o procedimento no 1. ....	175
Tabela 5.26– Topologia, condições de treinamento e erros quadrático médio verdadeiro e aparente e resíduo percentual médio das redes RNA-1, RNA-2 e RNA-3 para o procedimento no 2, com o grupo de teste.....	178



## 1) INTRODUÇÃO

Predizer as propriedades de uma peça moldada por injeção antes de ser produzida é o desejo de muitos processadores e alvo de estudo de muitos pesquisadores, porém esta tarefa não é simples. O processo de moldagem por injeção, apesar de ser um dos mais utilizados na indústria de transformação de polímeros, está longe de ser um processo simples, pois envolve inúmeras variáveis, que se relacionam entre si de forma bastante complexa.

Sabe-se que as condições de processamento exercem grande influência no comportamento mecânico das peças moldadas por injeção. Tentar estabelecer diretamente uma relação entre as variáveis de processo e propriedades mecânicas não é um caminho muito adequado, visto que os resultados são muito dependentes da geometria do moldado. O desempenho mecânico das peças moldadas é o resultado de uma complexa combinação entre as propriedades intrínsecas do material e a estrutura supra-molecular desenvolvida sob condições de moldagem específicas. Portanto, a metodologia mais adequada para se prever as propriedades mecânicas a partir das condições de processamento é através do estudo das relações entre processamento, morfologia e propriedades mecânicas, como é esquematizado na figura 1 a seguir.

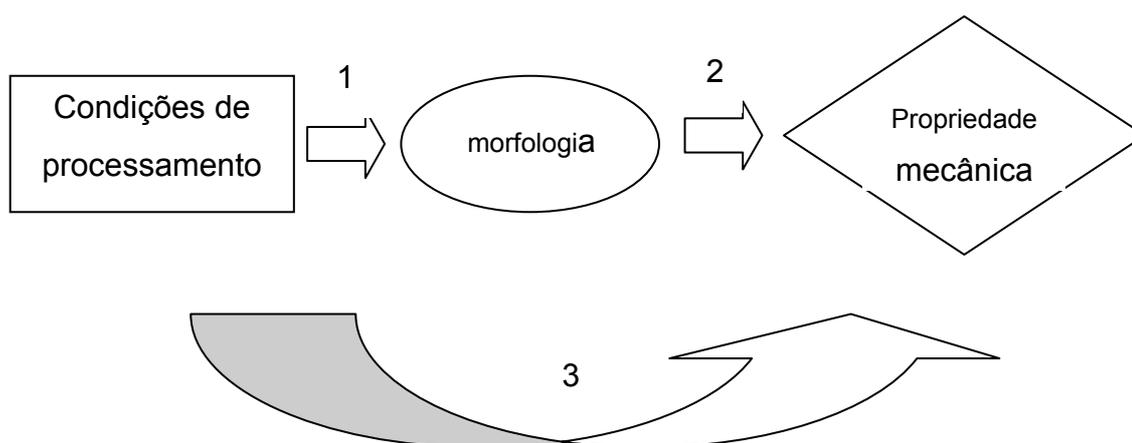


Figura 1 – Metodologia para estudar as relações processamento, estrutura e propriedades.

A primeira etapa é compreender como as condições de processamento interferem na morfologia e, em seguida, como a morfologia desenvolvida define as propriedades mecânicas da peça. A predição das propriedades mecânicas depende de um modelo capaz de simular o processo de moldagem por injeção e prever a morfologia da peça (rota 1) e de outro modelo capaz de relacionar a morfologia obtida com as propriedades mecânicas desejadas (rota2). Esta correlação entre processamento-morfologia-propriedades constitui o pilar da engenharia de materiais.

Na literatura, há poucos trabalhos que tratam das relações entre variáveis de processamento-morfologia, morfologia-propriedades e processamento-propriedades de blendas poliméricas. Além disso, a complexidade na derivação de modelos matemáticos capazes de descrever essas relações, torna a predição da morfologia gerada durante o processamento e das propriedades finais da peça moldada uma tarefa árdua e, muitas vezes, até impossível. Este fato motivou os autores deste trabalho em estudar o efeito de algumas variáveis do processo de moldagem por injeção na morfologia e nas propriedades mecânicas de uma blenda polimérica. Foram escolhidos como matérias-primas: o poli(sulfeto de p-fenileno), PPS, que por ser um polímero de cristalização lenta poderia ter sua morfologia cristalina bastante influenciada pelas condições de processamento, e o copolímero em bloco de poli(estireno-b-(etileno-co-butileno)-b-poli(estireno)), SEBS, que por ser um elastômero termoplástico de elevada estabilidade térmica, poderia suportar as elevadas temperaturas de processamento do PPS.

Como as redes neurais têm a habilidade de formar modelos baseados apenas em dados experimentais e podem ser usadas para simular processos e obter entendimentos intuitivos através da operação em um ambiente virtual, decidiu-se por utilizar esse método como alternativo aos modelos fenomenológicos e empíricos para a predição das relações processamento-morfologia-propriedades para a blenda PPS/SEBS moldada sob diferentes condições do processo de moldagem por injeção.

## 2) OBJETIVO

Os objetivos deste trabalho foram:

- Identificar as variáveis do processo de moldagem por injeção com maior influência na morfologia e nas propriedades mecânicas do PPS e de uma blenda de PPS/SEBS;
- Utilizar redes neurais artificiais para a predição de propriedades mecânicas a partir das variáveis de processamento e a partir da morfologia desenvolvida, bem como prever a morfologia a partir das variáveis de processamento.



### 3) FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. O processo de moldagem por injeção

Nos últimos anos, a moldagem por injeção tem sido uma das mais importantes técnicas de processamento de polímeros para a produção de produtos de custo mais baixo, em grande volume, de menor peso e de formas mais complexas.

O processo de moldagem por injeção consiste em fundir o polímero, através de aquecimento e cisalhamento (plastificação), transportar o polímero fundido para a cavidade de um molde (preenchimento), resfriá-lo e ejetar o produto do molde, como mostra a Figura 3.1 .

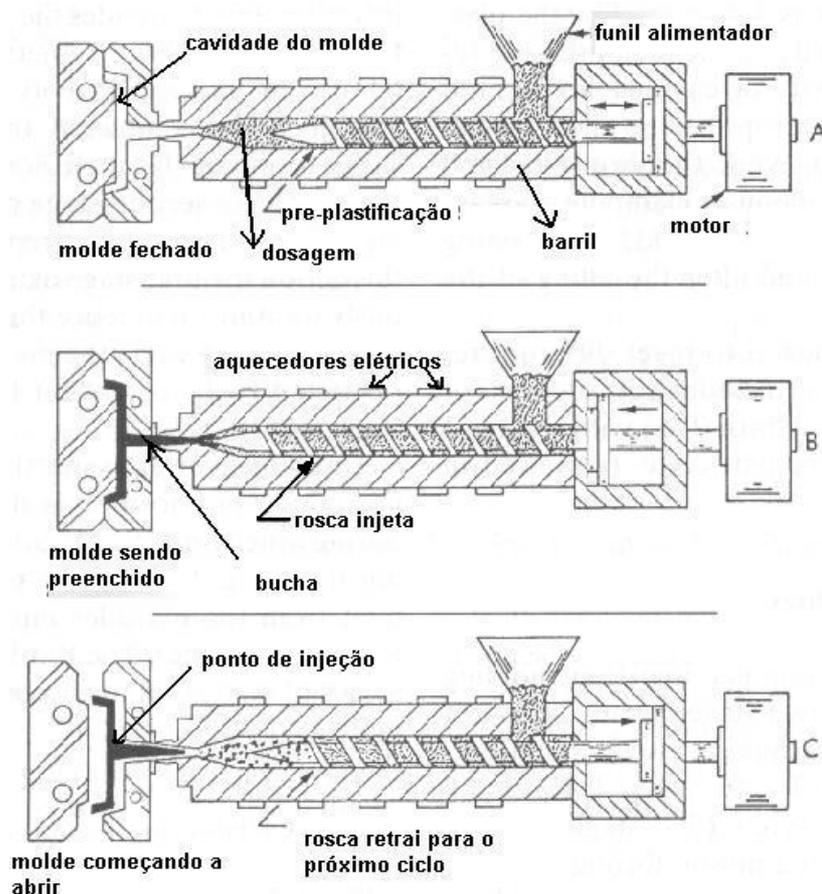


Figura 3.1- O processo de moldagem por injeção: plastificação (A), preenchimento (B), dosagem e ejeção da peça (C) [1].

O transporte e fusão do polímero sólido são realizados por uma rosca rotativa, com um mecanismo semelhante ao do processo de extrusão. Esta rosca pode deslocar-se para frente para preencher a cavidade do molde e, depois, retrair-se para permitir a formação da dosagem na sua extremidade. A dosagem proporciona o volume de polímero fundido necessário para preencher a cavidade acrescido de uma quantidade (colchão) que será enviada à cavidade durante o empacotamento. Por esta razão, a rosca do processo de moldagem por injeção é conhecida como “parafuso recíproco”.

No estágio de plastificação, o polímero passa do estado sólido para o fundido, através dos processos de aquecimento e cisalhamento entre a rosca rotativa e a parede do barril, simultaneamente. A pressão desenvolvida na extremidade da rosca pelo polímero fundido força a rosca a retornar a uma posição para trás. Esta mesma rosca age como um pistão, movendo-se para frente, gerando pressão suficiente para preencher completamente o molde. Uma válvula na ponta da rosca impede o material fundido de fluir de volta ao barril. No molde, o fundido é novamente pressurizado enquanto resfria, para compensar o encolhimento volumétrico. Após a solidificação do bico de injeção, a rosca começa a girar plastificando o material para o próximo ciclo e retornando à sua posição para trás. Enquanto isso, o polímero ainda está se resfriando dentro do molde, que se abre quando a peça atinge rigidez suficiente para ser ejetada. O resfriamento é a etapa que controla o tempo total do ciclo de injeção e é maior para polímeros semicristalinos do que para amorfos. A duração total de um ciclo situa-se, tipicamente, na faixa de 10 – 100s. O molde se fecha de novo e o processo é repetido para produzir uma nova peça. O esquema do ciclo do processo de injeção é mostrado na Figura 3.2.

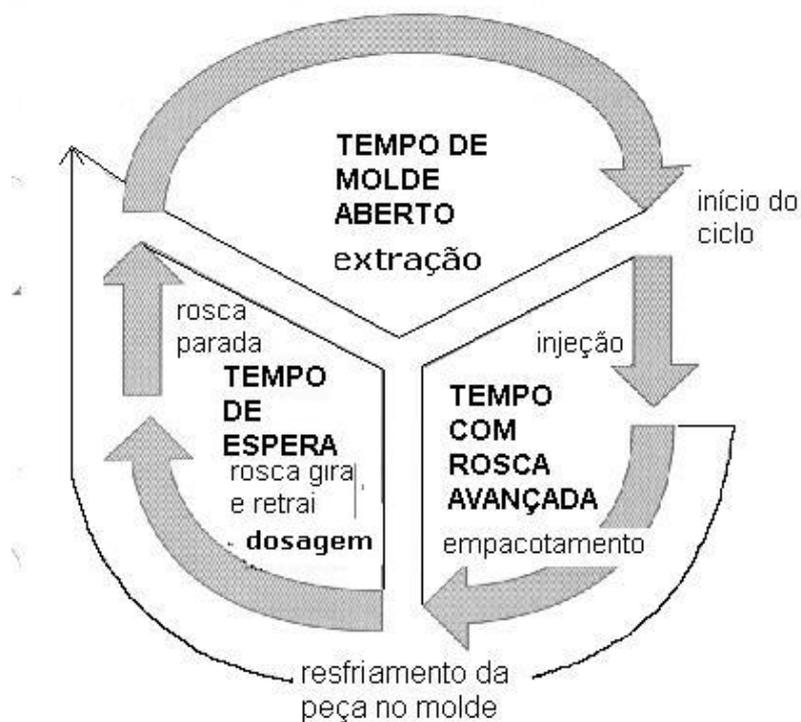


Figura 3.2- Diagrama do ciclo de moldagem total de uma máquina injetora [2]).

### 3.1.1. Etapas do processo de moldagem por injeção

As etapas do processo de moldagem por injeção podem ser acompanhadas pelo gráfico de pressão na cavidade em função do tempo, como pode ser visto na Figura 3.3. Durante a fase de preenchimento, a pressão na cavidade aumenta vagarosamente com a entrada do polímero fundido, compressível e não-Newtoniano, na cavidade do molde. O fluxo é transiente e o polímero começa a se resfriar assim que entra em contato com as paredes frias do molde. Após o preenchimento do molde, ainda é enviado mais polímero para a cavidade, para compensar a contração volumétrica do polímero durante o seu resfriamento. Neste ponto, o polímero é comprimido e ocorre um pico de pressão na cavidade. Neste momento, ocorre a comutação de um fluxo controlado pela vazão para um fluxo controlado pela pressão. Na etapa de empacotamento, o polímero ainda é mantido sob pressão constante

enquanto se resfria, até o congelamento do ponto de injeção. Após o resfriamento deste ponto, a rosca começa a girar e mover-se para trás, plastificando o polímero que vai ser utilizado no próximo ciclo. Durante o resfriamento, o moldado solidifica-se e verifica-se um decréscimo contínuo da pressão na cavidade. Uma vez que o moldado já adquiriu rigidez suficiente para manter sua forma final, é ejetado e um novo ciclo se reinicia.

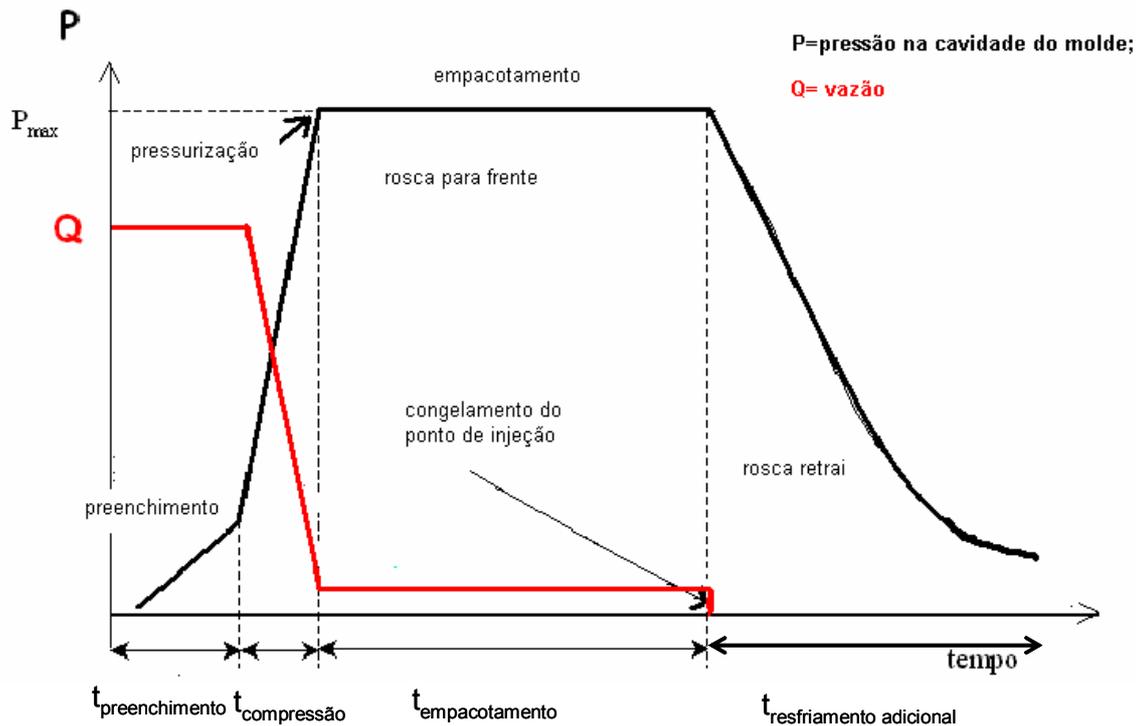


Figura 3.3- Desenho esquemático da pressão na cavidade e da vazão do polímero durante o processo de moldagem por injeção.

### Fase de Preenchimento [2]

A fase de injeção compreende o período entre o início do preenchimento do molde até a transição para a fase de empacotamento. É controlada pela velocidade de preenchimento, ou velocidade de injeção. Esta fase pode ser representada pelo fluxo transiente de um fluido não-Newtoniano em uma cavidade vazia, que é mantida em uma temperatura abaixo da temperatura de solidificação do polímero [4),5)].

Durante o preenchimento da cavidade, o fundido apresenta um padrão característico de fluxo, que depende do ponto de injeção escolhido (tipo, geometria, posição e número de pontos de entrada), da geometria da peça a ser moldada (mudanças de espessura e obstáculos ao fluxo) e das condições de processo (temperaturas e velocidade de injeção). Estes fatores afetam o ambiente termomecânico imposto ao fundido, em termos de orientação molecular induzida pelo fluxo e condições de transferência de calor.

Após deixar o canal de injeção, o polímero fundido entra na cavidade do molde, estando sujeito a dois processos simultâneos: fluxo e resfriamento (solidificação). Devido ao contato com as paredes frias do molde, é formada uma camada congelada de polímero, onde não ocorre mais fluxo. No centro ainda flui polímero fundido.

A maior taxa de cisalhamento (gradiente de velocidade) ocorre nas vizinhanças da camada congelada. Devido à constrição causada por esta camada, a velocidade do fluxo nesta área é consideravelmente maior que na frente de fluxo. Assim, as partículas de fundido situadas a uma certa distância da frente de fluxo acabam chegando à camada congelada antes, gerando um fluxo perpendicular à parede do molde, chamado fluxo tipo fonte ( "*fountain flow*" ).

O fluxo tipo fonte foi modelado por Tadmor [6]), está apresentado na Figura 3.4 e pode ser descrito da seguinte forma: partículas fluídas no centro desaceleram-se na direção axial conforme elas atingem a interface polímero-ar, que se movimenta mais lentamente, e adquirem uma componente radial de velocidade (aceleração na direção perpendicular ao fluxo) movendo-se para a região da parede do molde. Nesta região ocorre um fluxo essencialmente alongacional estacionário. Como o perfil de velocidades se torna reverso, a orientação molecular ocorrerá principalmente na direção do fluxo sendo que as partículas que tocam as paredes do molde (ou as camadas imediatamente inferiores) irão solidificar-se instantaneamente, mantendo a orientação que experimentaram sob fluxo alongacional.

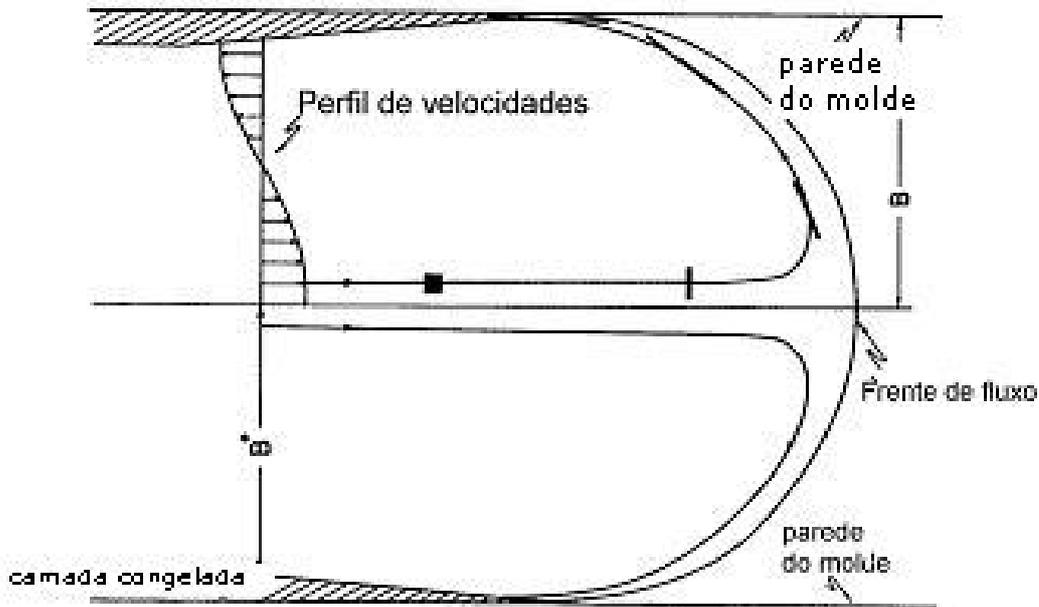


Figura 3.4– Modelo proposto por Tadmor para o padrão de avanço da frente de fluxo entre duas paredes frias paralelas [6].

Na região onde o regime de escoamento é quase permanente, ainda existe uma forte interação entre os fenômenos térmicos e mecânicos. A Figura 3.5 apresenta perfis típicos de temperatura e taxa de cisalhamento desenvolvidos nesta região. As variações de temperatura são maiores próximo à parede do molde. O interior se resfriará mais lentamente devido ao efeito isolante da camada de material já solidificado. A taxa de cisalhamento é máxima próxima à camada congelada e nesta zona o calor gerado por dissipação viscosa (proporcional a  $\eta \cdot \dot{\gamma}^2$ , onde  $\eta$ : viscosidade e  $\dot{\gamma}$ : taxa de cisalhamento) será maior, alterando localmente o perfil de temperatura. Estas variáveis afetarão a cinética de cristalização e o padrão de orientação final da peça.

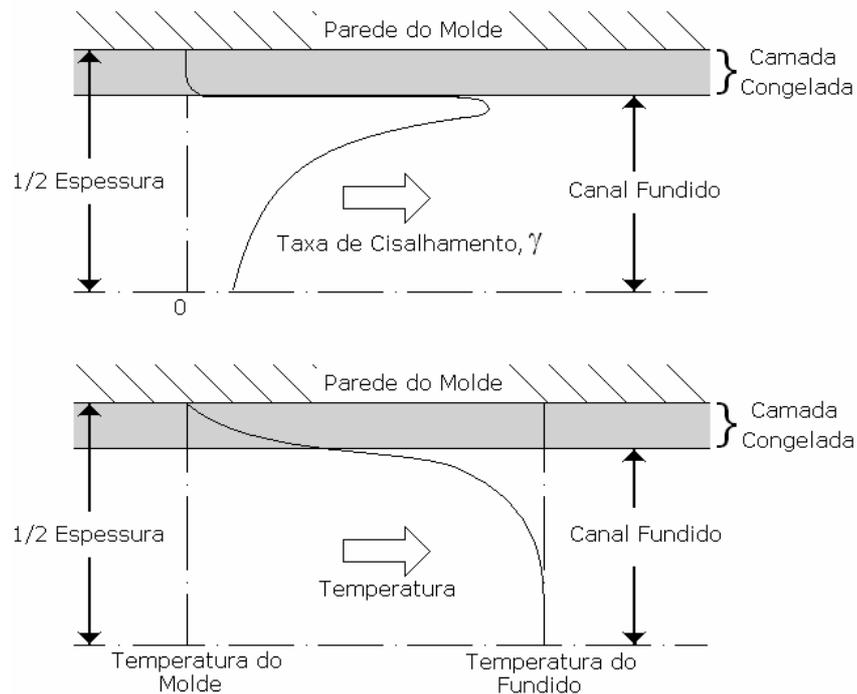


Figura 3.5– Perfis típicos de temperatura,  $T$ , e taxa de cisalhamento,  $\dot{\gamma}$ , verificados na região de escoamento quase permanente [7]).

O padrão de orientação depende da temperatura do fundido e da velocidade da frente de fluxo: a altas velocidades de injeção, a máxima orientação relativa é mais pronunciada e se localiza mais próxima à parede do molde. O grau de orientação das moléculas e a espessura da camada congelada influenciam as propriedades mecânicas do moldado, sendo estas maiores na direção da orientação [4),8)].

O tempo de preenchimento é o tempo necessário para preencher o molde e, portanto, é uma medida da velocidade de injeção. Em tempos de preenchimento muito curtos (alta velocidade de injeção), a pressão de preenchimento é alta e o fluxo é controlado por forças viscosas que resistem ao fluxo. Nesta condição, há pouco tempo para ocorrer transferência de calor, as taxas de cisalhamento são elevadas, assim como a orientação molecular, e o aquecimento viscoso pode aumentar a temperatura do fundido. Com a redução da velocidade de injeção, a resistência viscosa diminui, resultando em menor pressão de preenchimento até que esta passa por um mínimo e volta a

aumentar. Nesta situação predomina a transferência de calor, pois o fundido preenche lentamente o molde frio, favorecendo grande troca térmica. Isto provoca o resfriamento do polímero e, conseqüentemente, o aumento de sua viscosidade e da pressão para preencher o molde. Em velocidades de injeção demasiado baixas, o polímero pode realmente solidificar antes mesmo que o molde seja completamente preenchido, resultando em um defeito conhecido como preenchimento incompleto ("*short shot*") [9].

### **Fase de Empacotamento [2),4)]**

A etapa de empacotamento consiste em adicionar polímero fundido à cavidade do molde já preenchida, para compensar os efeitos de contração térmica do polímero fundido durante seu resfriamento. Nesta fase ocorre a transição do fluxo controlado pela vazão para pressão. Mesmo ocorrendo à baixa velocidade, esse fluxo ainda influencia a distribuição de tensões de cisalhamento, principalmente próximo à interface sólido/fundido, devido à menor temperatura e, conseqüentemente, maior viscosidade do fundido. Se o tempo de aplicação da pressão de empacotamento for curto demais, o fluxo pode retornar para os canais de injeção e para o cilindro. Esses efeitos podem resultar em uma orientação adicional, além de provocar variações dimensionais e no peso do moldado. Por outro lado, se a pressão de empacotamento for aplicada por um tempo mais longo que o tempo de congelamento do canal de injeção, não há maiores conseqüências para o moldado, já que o fundido não pode mais entrar na cavidade do molde. Quando a pressão de empacotamento é aumentada, verifica-se também um deslocamento da temperatura de cristalização, em torno de 20-30°C para temperaturas mais altas, resultando também em um deslocamento da frente de cristalização para uma posição mais longe da parede do molde. Além disso, a pressão de empacotamento afeta a distribuição de orientação ao longo da espessura da peça, pois o aumento da pressão de empacotamento provoca uma redução no volume livre e, conseqüentemente, a taxa de relaxação da orientação também é consideravelmente reduzida [10),11)].

Além do desequilíbrio das tensões internas entre as camadas resfriadas, a pressão de empacotamento e o efeito fonte da frente de fluxo interferem no surgimento de tensões residuais. Se o moldado é submetido a altas pressões de empacotamento (“*overpacking*”) e as tensões internas não conseguem ser reduzidas por ação térmica, quando deixa o molde, começa a se expandir até que as tensões internas se equilibrem, resultando em tensões sob tração nas camadas externas e de compressão no centro. O mesmo é provocado pelo efeito fonte.

A temperatura do molde tem grande influência na fase de empacotamento. Se a temperatura do molde é alta, o resfriamento do moldado ocorre mais lentamente, fazendo com que haja uma maior seção de fluxo por mais tempo e, ainda, resultando em maior pressão durante esta fase, além de prolongar o tempo em que ocorre fechamento do canal de injeção. A solidificação do fundido sob pressão pode influenciar a cinética de cristalização do centro da peça, bem como o padrão de orientação local. Características relacionadas à qualidade do moldado, como peso específico, encolhimento, tensões residuais são determinadas durante a fase de empacotamento.

### **Fase de Resfriamento [2),4)]**

A fase de resfriamento se inicia imediatamente após a injeção do material e inclui tanto a fase de preenchimento quanto a fase de empacotamento, estendendo-se ainda mais no tempo. O fundido se solidifica assim que entra em contato com as paredes frias do molde, formando uma camada congelada. Esta camada age como isolante térmico devido à baixa condutividade térmica dos polímeros, permitindo um resfriamento lento do centro do moldado. O processo de transferência de calor dentro do molde continua até que a peça tenha rigidez suficiente para ser ejetada. Enquanto o moldado se encontra na cavidade do molde, a ocorrência de encolhimento e empenamento é impedida mecanicamente pelas paredes do molde. Ao invés de ocorrer deformação, surgem tensões residuais, que são causadas pelas diferenças de perfis de temperatura (taxas de resfriamento) no moldado

durante seu resfriamento. A presença de tensões residuais no moldado influencia a estabilidade dimensional, resistência mecânica e resistência química.

Além de fatores como tempo de injeção, temperatura e tempo de empacotamento, o tempo de resfriamento também tem grande influência nas propriedades finais do moldado.

A temperatura do molde tem maior influência na geração de tensões residuais do que a temperatura do fundido. O gradiente de temperatura entre camadas adjacentes provoca um impedimento de contração das camadas, gerando tensões residuais. Quanto mais baixa for a temperatura do molde, maior o gradiente de temperatura.

O tempo de resfriamento também tem influência no perfil das tensões residuais. Tempos de resfriamento curtos reduzem as tensões internas, pois o moldado é ejetado ainda quente, permitindo que os processos de relaxação atuem e, ainda, produzam um melhor balanço dos perfis de temperatura internos.

### **3.2. Simulação matemática da moldagem por injeção**

O processo de moldagem por injeção tem sido muito estudado, tanto experimentalmente quanto teoricamente nas últimas décadas. Vários modelos matemáticos foram desenvolvidos para tentar descrever o fluxo do material dentro da cavidade do molde, além do efeito do resfriamento e empacotamento na morfologia e qualidade das peças moldadas. A complexidade do sistema é devido à natureza transiente e dinâmica do processo, às características do material (comportamentos viscoelástico e pseudoplástico dos polímeros, cinética de cristalização, etc), à combinação de problemas térmicos e mecânicos, em função da dissipação viscosa e dependência da viscosidade com a temperatura; e às condições de fluxo (superfície livre confinada em geometrias geralmente irregulares) [12].

O desenvolvimento de um modelo matemático capaz de simular o processo de moldagem por injeção requer a solução de equações constitutivas (conservação da massa, da quantidade de movimento e da energia), que governam as etapas do processo de moldagem por injeção, em conjunto com os modelos de comportamento do material e as condições de contorno. Estas equações de conservação são dadas a seguir:

- Conservação da Massa :  $\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0$  (3.1)

- Conservação da Quantidade de Movimento:  $-\vec{\nabla} P + \vec{\nabla} \cdot \vec{\tau} = 0$  (3.2)

- Conservação da Energia:  $\rho C_p \frac{DT}{Dt} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{q} + \vec{\tau} : \vec{\nabla} \vec{v} + \dot{H}$  (3.3)

onde,  $v$  : velocidade,  $P$ : pressão,  $\rho$  : densidade,  $\tau$  : tensão de cisalhamento,  $C_p$  : calor específico,  $T$ : temperatura,  $t$  : tempo,  $q$ : fluxo de calor ,  $H$  : termo fonte.

Uma das equações reológicas de estado (relações entre o tensor tensão e o tensor taxa de deformação) mais utilizada em processamento de polímeros é a Equação do Fluido Newtoniano Generalizado, dada pela seguinte relação:

$$\vec{\tau} = -\eta \vec{\dot{\gamma}} \quad (3.4)$$

onde:  $\vec{\tau}$  : é o tensor tensão;  $\eta$ : viscosidade não-Newtoniana e  $\vec{\dot{\gamma}}$  : tensor taxa de deformação.

O modelo de comportamento térmico do material utilizado é a Lei de Fourier, que relaciona o fluxo de calor com o campo de temperatura através da seguinte relação:

$$\vec{q} = -k_{th} \vec{\nabla} T \quad (3.5)$$

onde:  $q$  é o fluxo de calor;  $k_{th}$ : é a condutividade térmica do material e  $\vec{\nabla} T$  é campo de temperatura.

Para a solução dessas equações, que muitas vezes é uma solução bastante complexa, algumas simplificações são feitas, como:

I. A aproximação da lubrificação é introduzida. Pelo fato do número de Reynolds ser pequeno, as forças de inércia são desprezadas. A velocidade e as forças dinâmicas nas direções da espessura e radial também são desprezadas.

II. A compressibilidade do polímero fundido, que é importante durante a etapa de empacotamento, é descrita segundo a equação de estado P-V-T de Spencer-Gilmore. Entretanto, sem perda de precisão, considera-se o fundido incompressível durante a etapa de preenchimento.

III. A condução de calor é limitada na direção transversal ao fluxo, sendo considerada a temperatura do polímero em contato com a parede como a temperatura do molde. O calor de convecção é considerado apenas ao longo da direção do fluxo.

IV. Considera-se o escoamento laminar, o fluido, Newtoniano generalizado e o escoamento *quasi*-estacionário. As hipóteses e as simplificações adotadas resultam em um fluxo do tipo Hele-Shaw, segundo o qual a pressão é independente da posição transversal.

V. Considera-se que não há escorregamento na parede e que não há mudança abrupta na espessura, a qual é muito menor que as demais dimensões; o campo de fluxo é simétrico em relação à linha central do fluxo, assim os perfis de velocidade e de temperatura são simétricos. Propriedades do material, como condutividade térmica e calor específico, são consideradas constantes. [12), 13),14)].

Para que a simulação se aproxime da realidade, são necessários um modelo da cavidade do molde e um modelo de viscosidade da resina polimérica bastante precisos. O comportamento reológico do fluido e a equação de estado do polímero devem ser levados em consideração na análise teórica das etapas de preenchimento e empacotamento, ou seja, o modelo que relaciona viscosidade, pressão, temperatura e taxa de cisalhamento, e o modelo do comportamento P-V-T (pressão-volume-temperatura) do polímero. A viscosidade da resina comanda o padrão de preenchimento da cavidade. A viscosidade elongacional também é de grande importância na moldagem por injeção, principalmente quando a resina passa por regiões de rápida redução

de área, como ocorre no ponto de injeção (“*gate*”). Com estas considerações, é possível descrever adequadamente os comportamentos sob fluxo e sob relaxação de tensão do polímero dentro da cavidade do molde e, assim, obter os perfis de tensões residuais térmicas e oriundas do fluxo [15].

Além disso, quando o polímero estudado é semicristalino, aumenta a complexidade do sistema, visto que o comportamento de fluxo do polímero muda com a cristalização, há alteração significativa no volume, densidade e nas propriedades térmicas, como calor específico e condutividade térmica. Ainda, devido às altas taxas de cisalhamento e de tensões normais e ao gradiente de temperatura desenvolvido no polímero fundido, é gerado um gradiente de morfologias ao longo da espessura da peça moldada, variando de microestrutura cristalina lamelar altamente orientada próxima à superfície, denominada pele, para uma microestrutura essencialmente esferulítica no centro, denominada núcleo. Esta morfologia do tipo pele-núcleo é amplamente descrita na literatura.

Vários autores têm procurado incluir um modelo de cinética de cristalização nos programas de simulação do processo de moldagem por injeção, na tentativa de prever o desenvolvimento da microestrutura (%cristalinidade, espessura da pele, tamanho dos esferulitos) ou de incorporar o calor liberado na cristalização durante o processamento (termo fonte  $\dot{H}$  da equação de energia) :

$$\dot{H} = \Delta H_f X_\infty \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (3.6)$$

onde:  $\Delta H_f$ : calor latente de fusão de um cristal perfeito;  $X_\infty$ : grau de cristalinidade máximo do material;  $\partial \theta / \partial t$ : taxa de cristalização do material obtida pelo modelo que descreve a cinética de cristalização.

O modelo mais utilizado é o modelo de cristalização não-isotérmica de Nakamura. Como o conhecimento da cinética de cristalização durante o processamento e as mudanças reológicas devido à ocorrência da cristalização ainda não são completamente entendidas, a introdução do fenômeno de

cristalização em programas de simulação do processo de moldagem por injeção é limitada [14]).

No caso de blendas poliméricas imiscíveis, a predição da morfologia através de modelos matemáticos se torna ainda mais complexa e com maior dificuldade de resolução. Durante o fluxo, a morfologia da blenda muda ao longo do tempo e a descrição de sua dinâmica envolve equações constitutivas dependentes do tempo altamente não-lineares. Recentemente, Bousmina e colaboradores [16]) desenvolveram uma série de equações de transporte que levam em consideração o acoplamento direto da morfologia e da reologia na mistura de dois líquidos viscoelásticos imiscíveis sujeitos a alta deformação sob fluxo, considerando a ocorrência de quebra e coalescência. Embora este modelo apresente vários avanços em relação a modelos anteriores, ainda há aspectos sem solução, como o fato de que as dimensões dos domínios decrescem continuamente com o aumento da taxa e nenhuma informação é obtida com relação ao formato dos domínios dispersos.

Para o modelamento matemático, o processo de moldagem por injeção é dividido em três etapas: preenchimento, empacotamento e resfriamento, cada uma sendo governada por um conjunto de condições iniciais e de contorno. Embora estas três etapas sejam tratadas separadamente, elas não são independentes entre si, uma vez que as condições prevalecentes no final de uma etapa tornam-se as condições iniciais da próxima [17]).

O estágio de preenchimento envolve fluxo não-estacionário de um polímero não-Newtoniano quente em uma cavidade fria. Durante o estágio de empacotamento, assume-se que o fluido seja viscoelástico, compressível e continua sob resfriamento. Após estas etapas, o resfriamento do polímero continua, em virtude da baixa temperatura do molde, até que este atinja um nível adequado de solidificação. A complexidade do tratamento matemático é bastante reduzida, uma vez que as equações de momento e massa não são mais necessárias e a equação da energia é simplificada pela ausência de fluxo viscoso.

É importante ressaltar que a incorporação do processo de cristalização como termo de geração de calor (termo fonte na equação 3.6) na equação da

energia durante a etapa de resfriamento ainda não foi realizada por nenhum programa computacional comercial, sendo realizada apenas em nível de pesquisa. A obtenção de dados experimentais em condições reais de processamento tem sido um dos grandes problemas encontrados e, recentemente, Marinelli [18]) e Farah [19]) desenvolveram um equipamento para a obtenção de dados de cinética de cristalização durante o ciclo de moldagem por injeção. A solução destas equações é feita geralmente utilizando-se métodos numéricos, uma vez que a sua complexidade geralmente impede sua solução analítica.

No presente trabalho, o programa comercial MOLDFLOW PLASTICS INSIGHT<sup>®</sup>, versão 4.1, foi utilizado para determinar a história termomecânica experimentada pelo material durante o ciclo de moldagem por injeção. Este programa utiliza o método de elementos finitos para solução numérica das equações que descrevem o fluxo do polímero. A cavidade do molde é discretizada em regiões menores chamadas elementos. Os pontos de intersecção entre esses elementos são chamados nós, e o conjunto de elementos e nós constituem uma malha. A cavidade do molde é discretizada por elementos bidimensionais e, geralmente, são definidos por três nós e têm formato triangular. Para a análise do fluxo do polímero, essa malha triangular é bastante adequada pois qualquer superfície pode ser “coberta” por uma rede de triângulos [7]).

Devido ao formato simples e ao pequeno tamanho dos elementos, as equações que representam o modelo matemático podem ser derivadas e resolvidas para cada elemento, gerando um sistema de equações que devem ser resolvidas para representar todo o domínio. As condições de contorno especificam qualquer efeito físico que causa mudança no sistema e são introduzidas para modificar o sistema de equações. Na análise de fluxo, as condições de contorno são, por exemplo, a temperatura do molde, a temperatura do fundido e a velocidade de injeção [7]).

Este programa ainda não considera a cinética de cristalização e, além das propriedades térmicas do material, como condutividade térmica, calor específico e temperatura de não-escoamento, deve-se alimentar o programa

com os parâmetros do modelo de viscosidade do material a ser estudado e com propriedades termodinâmicas, que são obtidas através dos dados de pressão-volume-temperatura (PVT) do material [7].

Portanto, pode-se concluir que a previsão da morfologia, tanto de homopolímeros quanto de blendas poliméricas, gerada no processo de moldagem por injeção a partir de equações constitutivas é bastante complexa, pois além de depender de modelos reológicos que representem de maneira fiel o sistema polimérico, sua solução envolve inúmeras simplificações que podem até comprometer o resultado final da predição.

Conseqüentemente, a utilização de métodos alternativos aos modelos fenomenológicos, como é o caso das Redes Neurais Artificiais, tem se mostrado justificável e aplicável em processos como moldagem por injeção, onde um grande número de variáveis interagem de forma complexa.

### 3.3. Teoria sobre cinética de cristalização não-isotérmica

O método mais utilizado para a simulação computacional da cristalização não-isotérmica de polímeros foi proposto por Nakamura e colaboradores [20],21)]. Considerando condições isocinéticas (em que o quociente entre a taxa de crescimento e da taxa de nucleação é constante), independência do número de núcleos cristalinos ativados com a temperatura e baseando-se na teoria de Avrami, foi desenvolvida a seguinte equação:

$$X(t) = 1 - \exp \left[ - \left( \int_0^t K(T) dt \right)^{n^*} \right] \quad (3.7)$$

onde  $X(t)$  é a cristalinidade relativa do material cristalizável no tempo  $t$ ;  $n^*$  é o índice de Avrami determinado a partir de dados de cristalização isotérmica e  $K(T)$  está relacionada à constante de Avrami,  $k$ , pela equação:

$$K(T) = [k(T)]^{1/n^*} = \frac{(\ln 2)^{1/n^*}}{t_{1/2}} \quad (3.8)$$

onde:  $t_{1/2}$  é o tempo de meia cristalização, isto é, o tempo a partir do início da cristalização para que se tenha cristalinidade relativa igual a 0,5, estando diretamente relacionado à taxa de cristalização, e T é a temperatura.

A forma diferencial do modelo de Nakamura é mais útil para a simulação do processo de moldagem por injeção, uma vez que fornece a variação da cristalinidade relativa com o tempo, que pode ser utilizada no cálculo do termo fonte na equação da conservação da energia:

$$\frac{dX(t)}{dt} = n^* K(T) [1 - X(t)] \left\{ \ln \left[ \frac{1}{1 - X(t)} \right] \right\}^{n^* - 1} \quad (3.9)$$

A hipótese de que todos os núcleos ativados não dependam da temperatura (taxa de nucleação constante com a temperatura) implica que a dependência da constante de taxa de cristalização não-isotérmica com a temperatura,  $K(T)$ , está relacionada somente com a taxa de crescimento dos cristais. Utilizando-se a equação de Hoffman & Lauritzen para a taxa global de cristalização isotérmica,  $1/t_{1/2}$ , a dependência da constante taxa não-isotérmica com a temperatura pode ser expressa por [22]):

$$K(T) = (\ln 2)^{1/2} \left( \frac{1}{t_{1/2}} \right)_0 \exp \left( - \frac{U^*}{R(T - T_\infty)} \right) \exp \left( - \frac{k_g}{T \Delta T f} \right) \quad (3.10)$$

onde:  $(1/t_{1/2})_0$  é um fator pré exponencial que inclui todos os termos independentes da temperatura;  $U^*$  é a energia de ativação para o transporte segmental do fundido para o local de cristalização (reptação) que no nosso caso foi usado o valor 6284J/mol [23]);  $T_\infty$  é a temperatura abaixo da qual não ocorre mais reptação, estimada por  $T_\infty = T_g - 30^\circ\text{C}$ ;  $\Delta T = (T_m^\circ - T_c)$  é o grau de super-resfriamento;  $T_m^\circ$  é a temperatura de fusão de equilíbrio;  $T_c$  é a temperatura de cristalização;  $f$  é um fator de correção para a dependência da entalpia de fusão com a temperatura, dado por:  $f = 2T / (T_m^\circ - T_c)$ ;  $k_g$  é um parâmetro característico do regime de cristalização;  $R$  é a constante dos gases (8,3143J/mol.K).

### 3.4. A morfologia gerada durante a moldagem por injeção

As propriedades dos produtos moldados por injeção dependem não apenas da constituição química do material, mas também das condições de processo, tais como: vazão, temperatura do molde, localização do bico, temperatura do fundido, etc. Estas variáveis do processo determinam a história termomecânica ao qual o material é submetido durante o processamento e, que por sua vez, afetará as características morfológicas do produto moldado, tais como orientação molecular, estrutura cristalina, grau de cristalinidade e tensões residuais [24]).

A habilidade de um polímero em cristalizar-se depende em uma larga extensão da sua estrutura molecular e da flexibilidade de sua cadeia principal. De acordo com as suas características de cristalização, os termoplásticos podem ser divididos em duas classes: polímeros que se cristalizam rapidamente e polímeros que apresentam cinética de cristalização lenta. Quando moldados por injeção, estas classes de polímeros semicristalinos produzem diferentes características morfológicas ao longo da espessura. Em geral os polímeros que cristalizam mais lentamente sofrem uma maior influência das condições de processamento na sua microestrutura final.

A combinação dos efeitos da pressão, campos de deformação e altas taxas de resfriamento estabelece um complexo ambiente termomecânico durante a solidificação. Como conseqüência, os termoplásticos semicristalinos apresentam um gradiente de morfologias típicas e um padrão de orientação ao longo da espessura do moldado. Assim como é observado um gradiente de temperaturas ao longo da espessura do moldado, é de se esperar que haja também um perfil de graus de cristalinidade, de acordo com a distância da camada à superfície do molde.

A orientação induzida pelo fluxo está diretamente relacionada com fatores que afetam os processos de cristalização e relaxação [6),24)]. O desenvolvimento da orientação molecular é um resultado de dois mecanismos consecutivos: da tensão no fundido devido ao fluxo (relacionada à taxa de

cisalhamento e viscosidade do fundido) e da relaxação subsequente desta orientação induzida pelo fluxo até que o material atinja sua temperatura de solidificação. É sugerido que a orientação na superfície da peça se origina pelo avanço da frente de fluxo durante o preenchimento, o que também pode explicar a presença de orientação transversal ao fluxo. O restante da orientação é devido ao fluxo cisalhante que se desenvolve atrás da frente de fluxo. O segundo máximo de orientação apresentado pelas peças moldadas deve estar relacionado à máxima taxa de cisalhamento que ocorre entre a camada congelada e o núcleo. Portanto, as duas maiores fontes de orientação na moldagem por injeção seriam o avanço da frente de fluxo e o fluxo cisalhante atrás da frente de fluxo [6]).

Ainda, a orientação molecular induzida por fluxo afeta o período de indução para a cristalização, havendo uma aceleração do processo pela redução do tempo de indução, dependendo da temperatura e do fator de deformação molecular [25]). Além das tensões elongacionais e cisalhantes, fatores intrínsecos do polímero, como: tempo de relaxação, rigidez da cadeia e taxa de cristalização quiescente, têm grande efeito na orientação molecular [26]). Os parâmetros do processo que mais afetam a orientação são:

-Velocidade de injeção: altas taxas de preenchimento tendem a causar maior orientação na superfície do moldado e menor orientação no núcleo. Por outro lado, baixas taxas de preenchimento diminuem a orientação na superfície, mas geram maior orientação no núcleo do moldado do que altas taxas de preenchimento. Isto ocorre porque o fundido tem mais tempo de resfriar enquanto está preenchendo a cavidade do molde, congelando a orientação. Neste caso, não se observa uma região altamente orientada, mas sim um gradiente de orientação ao longo da espessura da peça. Ainda, altas taxas de preenchimento causam aumento na temperatura do fundido e permitem uma melhor transferência da pressão de empacotamento para o fundido no molde, desde que haja colchão suficiente para isto.

-Temperatura do fundido: alta temperatura do fundido, em geral, diminui as forças de cisalhamento e de fluxo elongacional devido à menor viscosidade. Além disso, com o fundido a uma temperatura mais alta, o resfriamento

ocorrerá mais lentamente, havendo maior tempo para a relaxação das cadeias e, conseqüentemente, há redução da orientação.

-Temperatura do molde: Um molde mais quente tende a reduzir a orientação no núcleo, pois o fundido se solidifica mais lentamente, havendo mais tempo para a relaxação. Sua influência na orientação é muito menor que a da velocidade de preenchimento e da temperatura do fundido.

-Pressão de empacotamento: Aumentando-se a pressão de empacotamento, geralmente, aumenta-se a orientação, isso se houver colchão e se o tempo de empacotamento for suficiente para compensar o encolhimento do polímero durante seu resfriamento. Esse aumento na orientação também pode ser devido à redução da relaxação do fundido em função do aumento da pressão e, conseqüentemente, da viscosidade ( $\eta = e^{\beta P}$ ).

### 3.4.1. Polímeros de cristalização lenta

Polímeros que cristalizam lentamente apresentam cadeias rígidas e, em geral, aromáticas, como o polietileno tereftalato (PET), o poli(éter-éter cetona), (PEEK), poli(éter-aril cetona), (PEAK), poli(sulfeto de para-fenileno) (PPS), poliestireno sindiotático, (sPS), etc. Nestes polímeros, como o tempo para ocorrer 50% da cristalização ( $t_{1/2}$ ) é da mesma ordem de grandeza dos tempos de resfriamento do processo de moldagem por injeção, eles apresentam um gradiente de estruturas ao longo da espessura da peça. Dependendo das condições de processamento, esses polímeros podem apresentar três diferentes tipos principais de gradientes estruturais [24),26),27),28),29]):

- 1) um moldado uniformemente amorfo (ou com cristalinidade muito baixa), obtido quando a temperatura do molde ( $T_M$ ) está abaixo da temperatura de transição vítrea do polímero,  $T_g$ , e a velocidade de injeção ( $Q$ ) é alta;
- 2) um gradiente de estruturas em três camadas: *i*) superfície amorfa ; *ii*) anel cristalino (oriundo da cristalização induzida por fluxo) e *iii*) núcleo amorfo (ou com cristalinidade muito baixa), obtido quando a

temperatura do molde está entre a  $T_g$  e a temperatura de cristalização a frio do material ( $T_{cc}$ ), ou quando a velocidade de injeção é baixa;

- 3) um moldado uniformemente cristalino (cristalização quiescente), obtido quando a temperatura do molde está bem acima da temperatura de cristalização a frio do material.

Essas características estruturais são resultado de uma inter-relação complexa entre comportamento de fluxo e efeitos térmicos. O tipo de fluxo a que o material é submetido durante os estágios de preenchimento e empacotamento tem grande influência na estrutura final do moldado.

Altas velocidades de injeção e baixas temperaturas do molde favorecem a estrutura do tipo 1 – os moldados são praticamente amorfos. Já a altas temperaturas do molde, onde a taxa de cristalização quiescente é máxima, observam-se estruturas do tipo 3, típicas de polímeros de cristalização rápida. A temperaturas intermediárias, obtêm-se estruturas do tipo 2. O efeito das condições de processo pode ser visualizado na Figura 3.6.

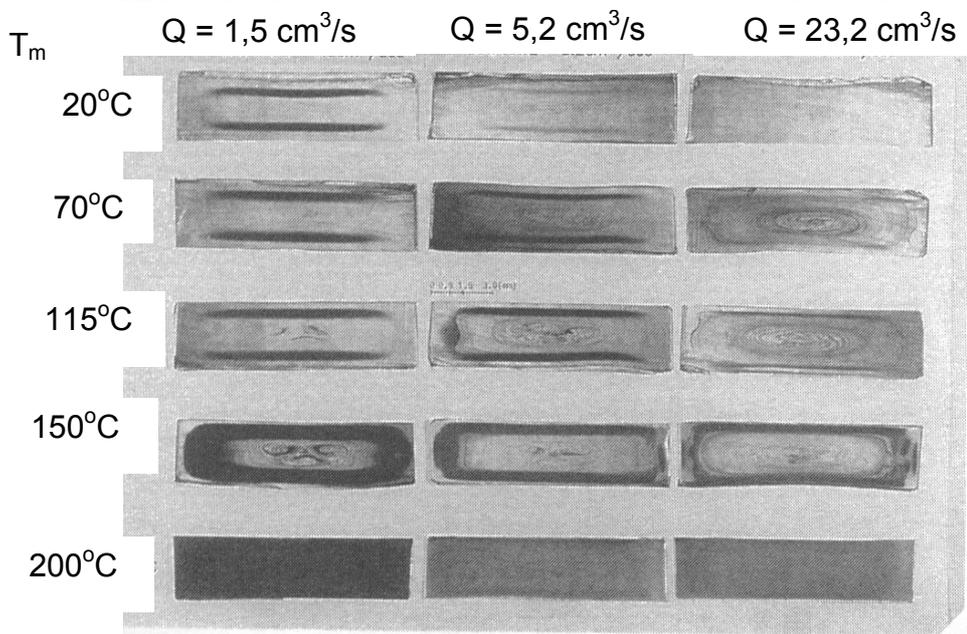


Figura 3.6– Efeitos da velocidade de injeção e da temperatura do molde em peças de PPS moldadas por injeção [27]).

Os efeitos da velocidade de injeção na morfologia do moldado são mais significativos quando a temperatura do molde é baixa. Com uma menor velocidade de injeção, verifica-se aumento das tensões, devido ao aumento da viscosidade do fundido durante o resfriamento. Reduzindo-se a velocidade de injeção, aumenta-se o tempo de preenchimento do molde, o que faz com que o polímero fique sujeito ao cisalhamento por mais tempo.

O tempo de empacotamento (*“holding time”*), definido como o período entre o fim do fluxo de polímero e a retração do pistão, influencia a morfologia apenas quando a temperatura do molde está acima da  $T_g$  do polímero, onde as taxas de cristalização estão termicamente ativadas, ou seja, a taxa de cristalização é baixa o suficiente para se observar os efeitos da tensão em curtos tempos de espera e, alta o suficiente para se observar os efeitos da cristalização térmica em tempos de espera mais longos [29]).

O nível de cristalinidade aumenta com o tempo de empacotamento e o perfil de cristalinidade muda de um formato de sino, com um máximo na zona de cristalização induzida por fluxo, para um formato monotônico e crescente na direção da pele para o núcleo [27),28)].

O desenvolvimento da estrutura amorfa-cristalina-amorfa na direção da espessura é um efeito do histórico termomecânico sofrido pelo material. Os diagramas de tempo-temperatura-transformação (TTT) em resfriamento contínuo podem explicar a origem desta morfologia. Nestes diagramas são mostradas curvas de resfriamento (temperatura em função do tempo) e envelopes de tempo de indução (localização onde a cristalização começa sob diferentes níveis de tensão)[24),29)], como mostra a Figura 3.7.

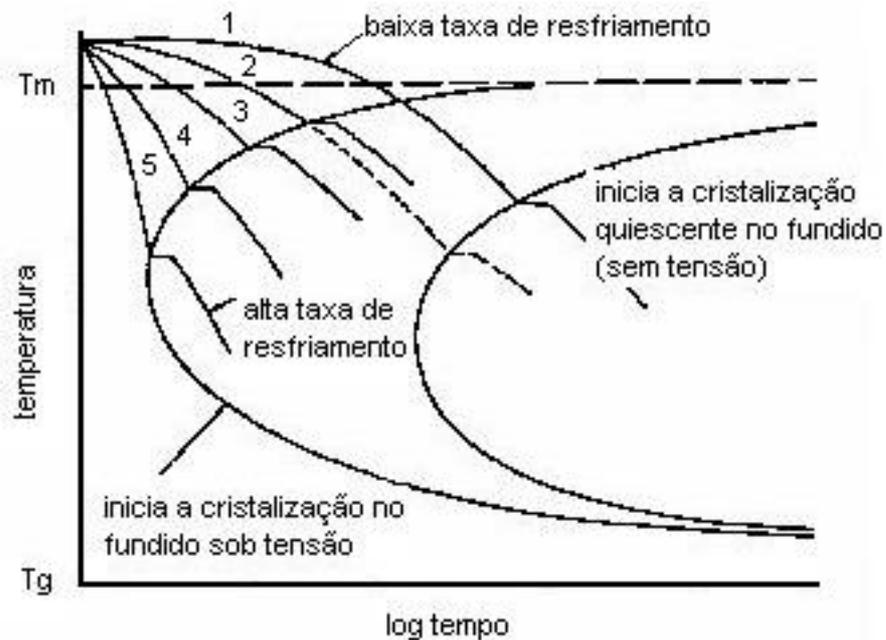


Figura 3.7- Curva TTT exemplificando os efeitos de diferentes histórias termo-mecânicas sobre a cristalização do polímero PPS [28].

A Figura 3.8 a seguir esquematiza a formação da morfologia pele amorfa, camada intermediária cristalina e núcleo amorfo através das curvas TTT.

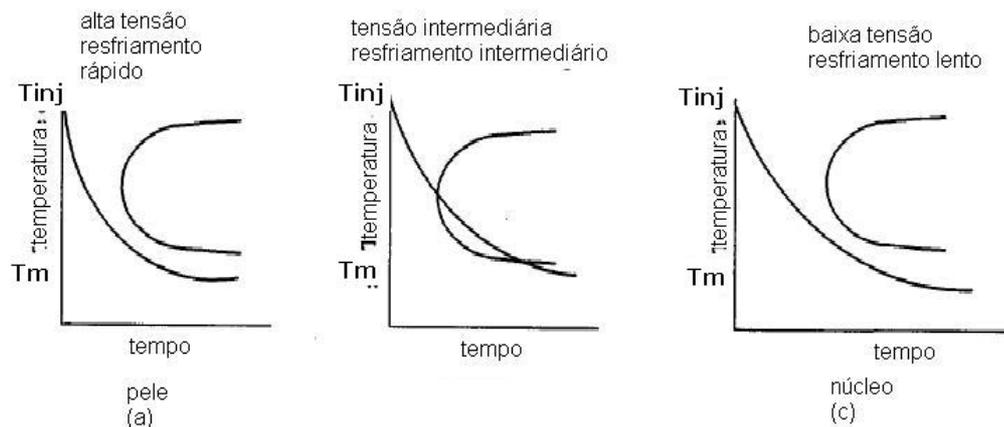


Figura 3.8 –Curva TTT mostrando o comportamento na (a)pele, (b) na camada intermediária e (c) no núcleo [24]) ( $T_m$  é a temperatura do molde e  $T_{inj}$  é a temperatura do polímero fundido).

Na pele, o material está sujeito a alta taxa de resfriamento e altas tensões de cisalhamento. Embora o tempo de indução seja muito curto, a curva

de resfriamento não intercepta o envelope de tempo de indução, e o polímero se mantém amorfo. Pouco abaixo da superfície, a taxa de resfriamento é menor devido ao efeito do isolamento térmico da pele, e o envelope se desloca para tempos mais curtos, fazendo com que as duas curvas se interceptem e a cristalização se inicie. No núcleo, o polímero está sob baixas tensões e o resfriamento é muito mais lento. Novamente as curvas não se interceptam e o polímero fica amorfo.

Neste trabalho, o PPS foi escolhido como polímero de estudo por ser um polímero de cristalização lenta e apresentar mudanças na morfologia cristalina com as variações das condições de processamento.

### 3.4.2. Blendas poliméricas

A morfologia final de uma blenda polimérica imiscível depende das propriedades dos componentes da blenda, bem como das condições de processo. A morfologia da blenda é determinada pelo tipo de fluxo (cisalhante ou elongacional), pela tensão interfacial, pela composição e razão de viscoelasticidade dos componentes [30],31)]. Podem ser formados diferentes tipos de morfologia da fase dispersa, como nodular, laminar ou fibrilar e estruturas co-contínuas.

Taylor desenvolveu equações que possibilitam o cálculo do tamanho da maior gota que pode existir em um fluido Newtoniano suspenso em outro fluido Newtoniano submetido à distorção em qualquer taxa de cisalhamento (mas que não considera a possibilidade de coalescência de partículas). Os fatores governantes para quebra da gota nestas equações são:

- razão de viscosidades entre a fase dispersa e a matriz :  $\phi = \frac{\eta_d}{\eta_m}$  ;
- o tipo de fluxo (cisalhante simples e/ou elongacional);
- número de capilaridade  $Ca = \frac{\eta_m \dot{\gamma} R^*}{\Gamma}$  que é a razão entre a tensão deformante  $\eta_m \dot{\gamma}$  (viscosidade da matriz multiplicada pela taxa de

cisalhamento) imposta pelo fluxo e pelas forças interfaciais  $\Gamma/R^*$  ( $\Gamma$  é a tensão interfacial e  $R^*$  é o raio da gota), que tendem a restaurar o formato da gota;

Se o número de capilaridade é pequeno, as forças interfaciais dominam e é desenvolvida uma gota de formato estável. Acima de um valor crítico de  $Ca$ , as gotas se tornam instáveis e quebram em partículas menores. Esse valor crítico depende não apenas da razão de viscosidades, mas também da natureza do fluxo. Entretanto, a deformação e quebra das partículas são, de uma certa forma, um fenômeno transiente que requer um tempo específico que deve ser determinado [30]

O número adimensional  $E$ , definido por Taylor, descreve a desintegração de partículas dispersas para sistemas Newtonianos sob fluxo cisalhante:

$$E = Ca \left[ \frac{19\phi + 16}{16\phi + 16} \right] \quad (3.11)$$

Teoricamente, o valor de  $E$  é igual a 0,5 quando ocorre a quebra da partícula. O número de capilaridade ( $Ca$ ) indica que a razão de viscosidades, a tensão de cisalhamento, o diâmetro da gota e a tensão interfacial são as variáveis críticas no controle da deformação e quebra de partículas em fluidos Newtonianos [32].

Sob condições de cisalhamento simples, razões de viscosidade entre 0,1 e 3,5 fornecem condições favoráveis para deformação e eventual quebra das partículas. Em altas razões de viscosidade, as forças viscosas, que rompem as gotas, não conseguem superar as forças interfaciais, que tentam estabilizá-las, enquanto que em baixíssimas razões de viscosidade, a gota se torna muito deformada, mas não se rompe. Fluxos elongacionais permitem a deformação em uma faixa de razões de viscosidade muito mais ampla, podendo gerar uma morfologia fibrilar [31),33)].

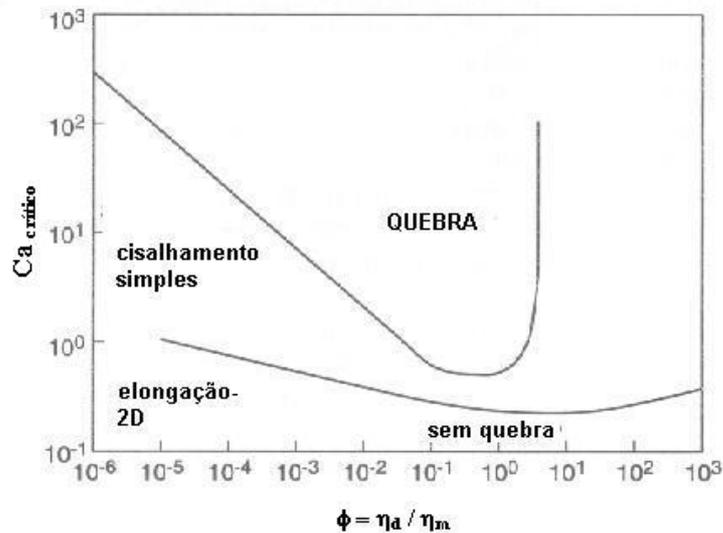


Figura 3.9 – Número capilar crítico para quebra das partículas em função da razão de viscosidades em um fluxo cisalhante simples e alongacional-2D [31]).

Como o tipo de fluxo produzido nos misturadores (tipo Bambury ou extrusoras) para a fabricação das blendas poliméricas é uma mistura de fluxos cisalhante simples e alongacional, o número de capilaridade crítico para cisalhamento simples poderia prever o limite superior de tamanho da gota para ocorrer quebra em um sistema Newtoniano [34]).

Estudos mostram que quando são analisados fluidos viscoelásticos, as forças normais apresentadas pela fase dispersa tendem a estabilizá-la; a componente elástica do polímero fundido permite que seu formato seja melhor mantido após a deformação [32]). Assim, a teoria de Taylor sobre-estima o tamanho de partícula por também sobre-estimar a influência das tensões de cisalhamento.

O campo de fluxo dentro do misturador durante a preparação da blenda aplica uma tensão na segunda fase, causando sua deformação. Se essa tensão for alta o suficiente, poderá eventualmente dispersar as gotas da segunda fase. Estas se dispersarão quando a tensão superficial não puder mais manter seu formato neste campo de fluxo e os filamentos se quebrarão em gotas menores. Os fenômenos de dispersão e distribuição continuam a se repetir até que as tensões do campo de fluxo não possam mais superar as

tensões superficiais das novas gotas formadas. A quebra acontece quando o número de capilaridade crítico é atingido. Devido à competição entre a tensão do campo de fluxo e as forças superficiais, o formato cilíndrico se torna instável e pequenos distúrbios na superfície resultam no crescimento de ondas capilares, chamadas de instabilidades de Rayleigh [31]).

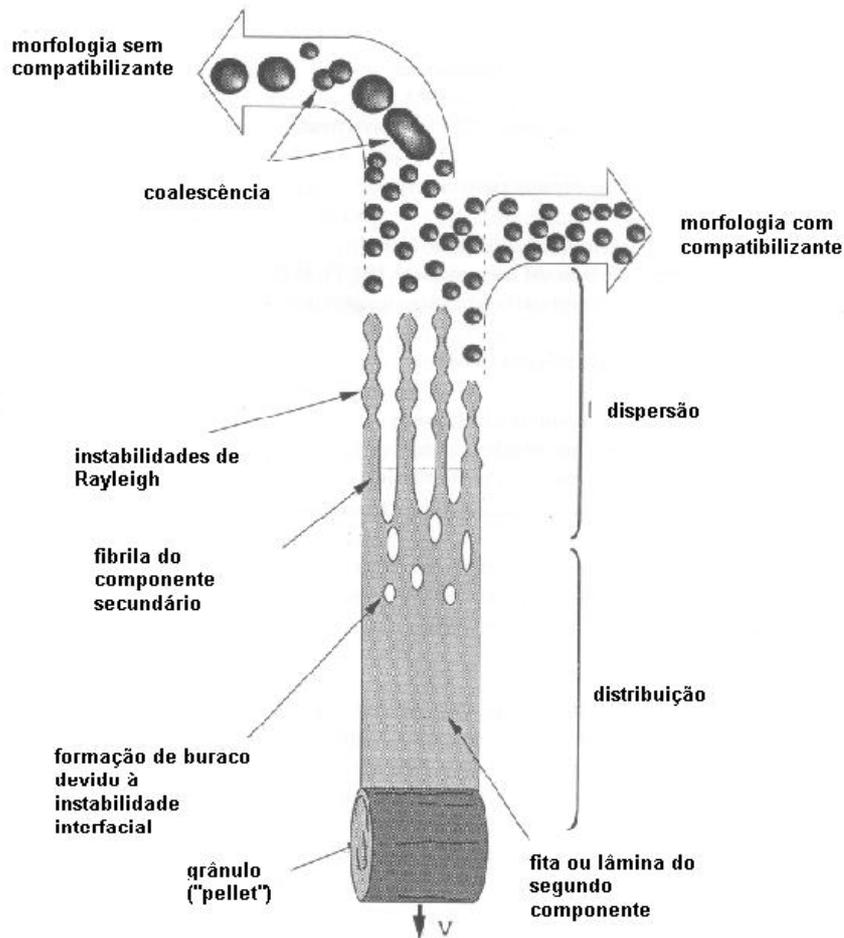


Figura 3.10- Desenvolvimento da morfologia da blenda [31]).

A coalescência das gotas durante a mistura da blenda ou durante sua fusão para ser processada é governada pela mobilidade interfacial dos polímeros, ou seja, a interface não é rígida como se esperaria para um fluido viscoso [34]).

Os principais efeitos da modificação interfacial na morfologia de uma blenda imiscível são a redução do tamanho de partícula e o estreitamento da distribuição do tamanho de partículas. Esta diminuição no tamanho está relacionada com a redução tanto da tensão interfacial quanto da ocorrência de

coalescência. A modificação interfacial aparenta ser o fator dominante no controle do tamanho da fase dispersa, superando a dependência da razão de viscosidades. Isto pode ser explicado pela teoria de Taylor, que afirma que é mais difícil deformar uma partícula pequena do que uma grande [32].

Sabe-se que a morfologia de uma blenda depende mais das condições de injeção do que a microestrutura de homopolímeros. Assim como no caso dos homopolímeros, a morfologia do moldado é heterogênea e anisotrópica, variando ao longo da espessura e com a distância do ponto de injeção (“*gate*”).

Para blendas com baixa razão de viscosidade, Son et al. [35] observaram uma camada de pele com partículas bastante alongadas, provavelmente devido à deformação induzida por cisalhamento, seguida de uma sub-pele, onde coexistiam partículas pequenas e grandes, provavelmente devido ao fluxo tipo fonte (“*fountain flow*”). Tanto coalescência quanto quebra de partículas parecem ser efetivas nessa sub-pele. Já no núcleo, as partículas dispersas apresentam uma pequena deformação e seu tamanho aumenta em direção ao centro da peça.

O mecanismo de formação da morfologia nos homopolímeros e blendas é similar, sendo explicados pelo efeito chafariz, como mostra a Figura 3.11. A fase dispersa é altamente orientada por forças alongacionais ao se aproximar da frente de fluxo e mantém sua forma deformada ao entrar em contato com a parede fria do molde, formando a pele. O fundido da vizinhança da linha de centro muda sua direção de fluxo antes de atingir a superfície livre da frente de fluxo e posicional logo abaixo da superfície. Por estar sujeita a um fluxo alongacional mais fraco, suas partículas são menos deformadas. A observação que o grau de deformação da fase dispersa na pele diminui com a distância da superfície pode ser explicado por este mecanismo, que tem sido verificado experimentalmente [35].

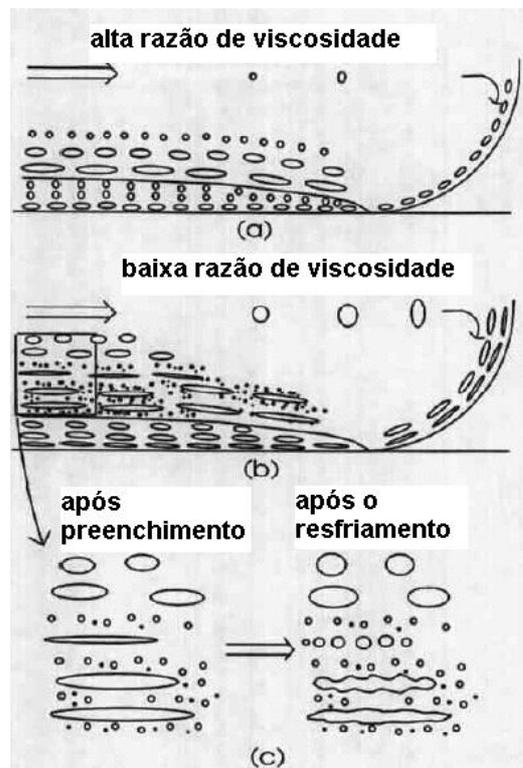


Figura 3.11-Desenho esquemático de uma típica morfologia desenvolvida no processo de moldagem por injeção [35].

As condições de processamento interferem na distribuição de razões de aspecto e tamanho de partícula das blendas. Son et al. [36] verificaram que a velocidade de injeção tem maior efeito sobre a posição da sub-pele, enquanto que a temperatura de injeção tem maior influência no nível da razão de aspecto. Para blendas de baixa razão de viscosidade, altas velocidades de injeção deslocaram a posição da sub-pele em direção à superfície e reduziram sua largura. A morfologia dessas blendas é mais influenciada pela temperatura do fundido; baixa temperatura do fundido aumenta o nível da razão de aspecto e aumenta a espessura da sub-pele. Ainda, o tamanho das partículas no centro da peça é muito menor que os observados nos grânulos (*“pellets”*) e não muda ao longo do caminho do fluxo. Possivelmente, a fase dispersa é muito deformada pelo fluxo elongacional antes da bucha, e acaba sofrendo quebra ao passar pela região da bucha, transformando-se em pequenas partículas.

No caso de blendas de alta razão de viscosidade, a temperatura do fundido apresenta uma influência muito pequena na morfologia e, raramente,

as partículas quebram, mesmo sendo deformadas. A razão de aspecto, em geral, é muito menor que no caso de blenda de baixa razão de viscosidade e a fase dispersa pouco deforma a baixas velocidades de injeção. A altas velocidades de injeção, a largura da sub-pele aumenta devido à pequena quebra de partículas próximas à interface entre a sub-pele e o núcleo. O tamanho médio das partículas é similar ao encontrado nos grânulos, sendo praticamente constante, independentemente da velocidade de injeção utilizada e da posição ao longo da espessura.

O aumento da temperatura do fundido pode acelerar mudanças morfológicas, como coalescência e engrossamento das partículas antes e durante o preenchimento do molde, quando não há uma estabilidade na morfologia da blenda gerada durante a mistura [37]).

Neste trabalho, decidiu-se por não utilizar um agente compatibilizante para permitir que a morfologia da blenda sofresse influência das condições de injeção.

### **3.5. Propriedades mecânicas de polímeros**

#### **3.5.1. Mecanismos de deformação em polímeros semicristalinos e blendas poliméricas**

Considerando um modelo bifásico, os polímeros semicristalinos consistem de lamelas cristalinas separadas por uma camada de polímero amorfo e mantidas unidas por moléculas ligadas (*“tie molecules”*) através da fase amorfa. Há três modos reconhecidos de deformação da fase amorfa em polímeros semicristalinos: 1)deslizamento interlamelar; 2)separação interlamelar e 3) rotação de bloco de lamelas.

A deformação plástica em polímeros semicristalinos, assim como a deformação plástica de outros materiais cristalinos, é geralmente aceita como sendo de natureza cristalográfica e sem promover destruição da ordem

cristalina. A única exceção ocorre para altas deformações, onde pode ocorrer cavitação e buracos, onde os cristais podem ser completamente quebrados e novos cristais podem se formar sem nenhuma relação cristalográfica com as estruturas anteriores[38].

O mecanismo de deformação dos polímeros semicristalinos ocorre por escoamento por bandas de cisalhamento (*“shear yielding”*), por microfibrilamento (*“crazing”*) ou por ambos. O escoamento de polímeros semicristalinos é acompanhado por um drástico rearranjo da morfologia cristalina. Já o microfibrilamento é um processo dilatacional que envolve a formação de cavidades no polímero na frente de uma heterogeneidade ou de uma trinca. Essas cavidades são estabilizadas por fibrilas de material polimérico altamente orientado capaz de suportar tensões. A tensão de microfibrilamento aumenta com o aumento da densidade de emaranhamentos e com o peso molecular do polímero.

Microfibrilamento e escoamento por bandas de cisalhamento são considerados processos independentes, e o mecanismo que requer menor tensão é o dominante. A tensão de escoamento aumenta com o aumento da taxa de deformação, com a redução da temperatura, com o aumento da cristalinidade e com o aumento da espessura da lamela cristalina.

O modo de deformação é extremamente dependente do estado de tensão. Assim que o estado de tensão começa a se tornar mais multiaxial, o escoamento se torna mais difícil. O estado de tensão pode ser alterado com a mudança na espessura da amostra, com o tamanho da trinca ou por cavitação da partícula dispersa na matriz. Cavitação é um processo dilatacional muito eficiente em mudar o estado de tensão.

No caso de blendas poliméricas com matriz de um polímero semicristalino, a cavitação da fase dispersa borrachosa é geralmente mais fácil do que o microfibrilamento da matriz. A função da fase dispersa borrachosa é cavitado, portanto, mudar o estado de tensão da matriz na vizinhança da cavidade e criar uma sobreposição de campos de tensão elástica entre as partículas cavitadas. O momento da cavitação é importante para a tensão de escoamento de uma blenda. A distribuição de partícula tem um efeito na

concentração local e no escoamento local. Em regiões com alta concentração de borracha, o escoamento ocorre em tensões menores do que em regiões com menor concentração de borracha. O escoamento se torna um processo difuso e se inicia a tensões menores.

Em blendas, o início para cavitação das partículas de borracha ocorre a baixas deformações (2-4%) e antes do ponto de escoamento do polímero puro ser atingido. Apenas em altas concentrações as partículas de borracha apresentam algum efeito sobre o início da cavitação. A cavitação das partículas é função das propriedades das partículas de borracha, do estado de tensão e do tamanho das partículas, sendo um balanço entre a energia elástica na partícula e em sua vizinhança e a energia para criar uma nova superfície.

Em tamanho de partículas pequeno, o início da cavitação ocorre a deformações maiores, a tensão de escoamento da blenda é alterada e a resistência ao impacto diminui, pois sem a cavitação, o escoamento na trinca se torna mais difícil. Se as partículas não estiverem distribuídas uniformemente na matriz, a deformação também não será homogênea, resultando em uma menor energia de fratura. Uma baixa tensão interfacial entre os componentes da blenda promove uma dispersão homogênea e estabilizada, diminuindo o processo de coalescência durante processamentos posteriores e melhorando as propriedades de impacto[39].

### **3.5.2. Ensaio de tensão-deformação**

O ensaio de tensão-deformação é o mais utilizado de todos os ensaios mecânicos, embora forneça apenas uma idéia de como o polímero irá se comportar no produto final. Este ensaio fornece uma indicação da resistência do material e também de sua tenacidade. O conceito de tenacidade pode ser definido de várias maneiras, sendo que uma delas é a área abaixo da curva de tensão-deformação, sendo, portanto, uma medida da energia absorvida pelo material antes de sua ruptura.

Em geral, os resultados do ensaio de tensão-deformação são apresentados como tensão-deformação de engenharia. A tensão de engenharia é definida como a força por unidade de área da amostra não-deformada, enquanto que a tensão verdadeira é a força por unidade de área mínima da amostra sob carregamento. Como a seção transversal da amostra diminui com o aumento da carga, de acordo com a razão de Poisson, a área efetiva sob carga sempre diminui com o aumento da carga. Portanto, a tensão verdadeira é sempre igual ou maior que a tensão de engenharia.

Analogamente, a deformação de engenharia é o aumento do comprimento em relação ao comprimento inicial da amostra, enquanto que a deformação verdadeira é o logaritmo natural da razão do comprimento total pelo inicial da amostra [40]. Neste trabalho, serão apresentados os resultados em termos de tensão de engenharia em função da deformação de engenharia.

Um exemplo típico de uma curva de tensão de engenharia-deformação de polímero tenaz é apresentada na Figura 3.12.

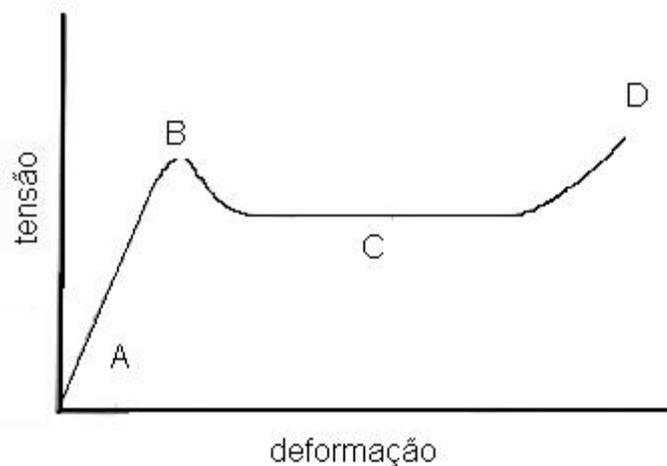


Figura 3.12 – Desenho esquemático de uma típica curva de tensão de engenharia-deformação para polímeros. (A): região elástica ; (B): ponto de escoamento; (C): empescoamento; (D): resistência na ruptura[2].

A região elástica na curva de tensão-deformação (A) é a parte inicial da curva identificada pela região linear onde os valores de tensão e deformação são pequenos e podem ser descritos pela lei de Hooke:

$$\sigma = E\varepsilon \quad (3.12)$$

onde a constante de proporcionalidade entre a tensão ( $\sigma$ ) e a deformação ( $\varepsilon$ ) é chamada de módulo elástico (ou módulo de Young para o caso de tensão de tração). Nesta região, ocorre um estiramento mais acentuado das moléculas das regiões amorfas e uma menor deformação das moléculas das regiões cristalinas. O ponto onde a curva de tensão-deformação começa a se desviar da linearidade é chamado de limite de proporcionalidade. O ponto de escoamento (B) indica a situação em que o material começa a se deformar plasticamente e não poderá se recuperar totalmente da deformação após a retirada da tensão. Após o ponto de escoamento, inicia-se a região de deformação plástica (C). Alguns dos movimentos moleculares não-recuperáveis que ocorrem a partir deste ponto de escoamento são: desemaranhamento de moléculas, deslizamento de uma molécula sobre outra de uma forma não recuperável, deslizamento ao longo de um plano cristalino e formação de uma trinca [2].

Nessa região de deformação plástica, observa-se um estiramento a frio do material sob tensões praticamente constantes. Para o caso de polímeros semicristalinos com regiões amorfas acima de sua temperatura de transição vítrea, o estiramento a frio se inicia com um “espescoçamento” do corpo-de-prova, ou seja, um estreitamento de sua seção transversal. Na região do pescoço, ocorre uma extensiva reorganização do polímero: esferulitos são quebrados e o polímero começa a se orientar na direção do estiramento. Este processo é uma forma de deformação plástica localizada (“*shear yielding*”). O número de cadeias dobradas diminui, enquanto que há um aumento no número de moléculas ligantes (“*tie molecules*”) entre as novas fibrilas. A cristalização geralmente é favorecida pelo alinhamento das cadeias. Um esquema desse processo de reorganização é mostrado na Figura 3.13.

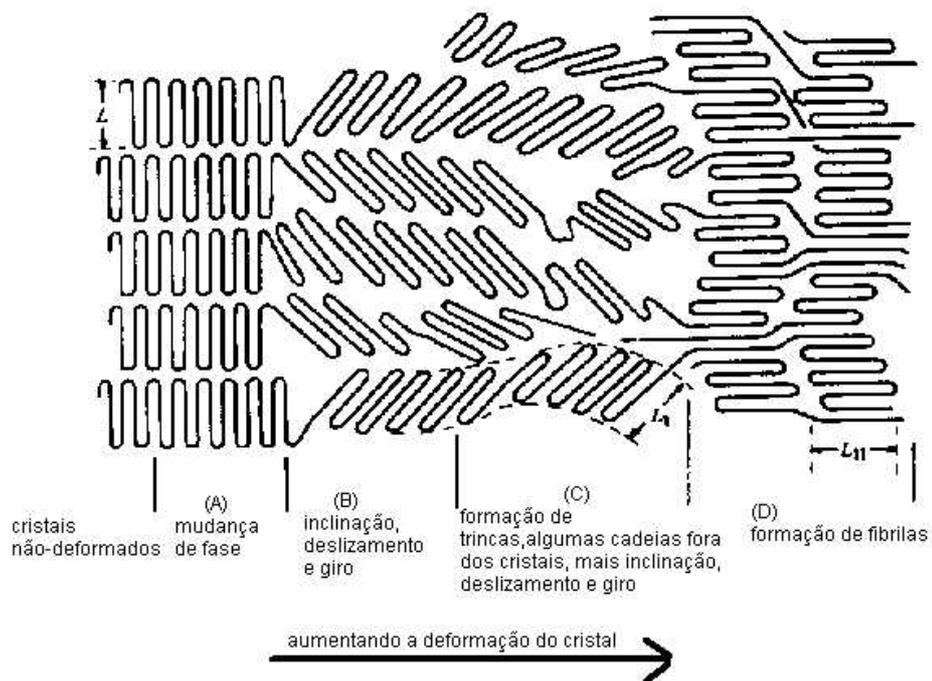


Figura 3.13- Mecanismo de reorientação das estruturas cristalinas durante o estiramento a frio ( empescoçamento) [41].

Quando se observa um nível de tensão máximo na curva de tensão – deformação, esse ponto é denominado de resistência máxima (D). Se a tensão é mantida, a deformação aumenta, mas a tensão diminui devido à capacidade das moléculas em deslizar uma sobre as outras, o que fornece movimento à estrutura polimérica sem requerer maiores níveis de tensão. Ao atingir a máxima deformação do material observa-se sua ruptura, pois a quantidade de energia mecânica fornecida à molécula superou sua energia de ligação [2].

### 3.5.3. Ensaio de resistência ao impacto

O ensaio de resistência ao impacto é um teste de fratura em alta velocidade. No caso dos testes de impacto do tipo Izod ou Charpy, um pendulo com um martelo de peso definido bate em uma amostra (com ou sem entalhe), e a energia requerida para quebrar a amostra é determinada pela perda de

energia cinética do martelo. Os fatores que interferem no comportamento de impacto são a energia para iniciar uma trinca e a energia requerida para propagá-la. A resistência ao impacto depende de fatores como:

- Entalhe: a resistência ao impacto de uma amostra entalhada é menor do que uma amostra sem entalhe porque os entalhes são concentradores de tensão. Ainda, em uma amostra entalhada, é medida a energia para propagar uma trinca, enquanto que na amostra sem entalhe, é medida a energia para iniciar e propagar a trinca. Além disso, o ensaio em amostra entalhada fornece uma posição mais realística sobre o ponto de vista prático, já que muitos polímeros são mais sensíveis a presença de trincas do que outros;

-Temperatura: a resistência ao impacto aumenta com o aumento da temperatura, principalmente perto de sua  $T_g$ , tanto para polímeros amorfos quanto para polímeros semicristalinos. Isto porque em temperaturas próximas ou acima da  $T_g$ , as movimentações moleculares são grandes o suficiente para aliviar concentração de tensões e muita energia pode ser dissipada por calor através do amortecimento mecânico. Entretanto, alguns polímeros podem apresentar alta resistência ao impacto mesmo abaixo de sua  $T_g$  por apresentarem transições vítreas secundárias ou por apresentarem uma segunda fase borrachosa, como é o caso de blendas de alto impacto;

-Orientação: Em amostras injetadas, onde sempre há alguma orientação, observa-se grande diferença entre a resistência ao impacto quando medida na direção do fluxo (paralela à orientação) ou transversal ao fluxo (perpendicular à orientação), sendo que a resistência ao impacto na direção transversal é sempre maior que na direção paralela ao fluxo [1],42)];

-Morfologia: tamanho de esferulitos e, no caso de blendas poliméricas, tamanho, distribuição de tamanho de partículas e distância inter-partículas, como explicado no item 3.6.

#### **3.5.4. Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)**

A análise térmica dinâmico-mecânica é o método de medir a rigidez e o amortecimento mecânico (fricção interna e dissipação térmica) de um material deformado ciclicamente em função da temperatura. Um dos usos mais comuns desta técnica é no estudo de transições térmicas em nível molecular de materiais poliméricos. A transição mais estudada é a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ . Abaixo desta temperatura, um polímero amorfo é vítreo e a energia térmica é insuficiente para causar rotação e translação de segmentos moleculares. Acima de  $T_g$ , ocorrem movimentos micro-Brownianos dos segmentos moleculares e a resina é borrachosa ou pode fluir facilmente.

No ensaio de DMTA, pequenas deformações cíclicas são aplicadas na amostra. Devido à natureza dinâmica do ensaio, a resposta do material é composta de dois elementos. O módulo de armazenamento, ou módulo elástico, denominado  $E'$  é a componente em fase da resposta e representa o comportamento puramente elástico do material. De forma análoga, o componente fora de fase do material é denominado módulo de perda, ou dissipação viscosa,  $E''$ , e representa a energia perdida por dissipação viscosa ou fricção interna entre as moléculas. A razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento é a tangente de perda, ou amortecimento mecânico,  $\tan \delta$ .

É possível relacionar o ensaio de DMTA com o ensaio para determinar a temperatura de deflexão térmica, HDT. Utilizando-se a equação para cálculo da deflexão ( $\Delta$ ) uma amostra solicitada em sua parte central:

$$\Delta = \frac{\sigma_{\max} L^2}{6ED} \quad (3.13)$$

onde  $\sigma_{\max}$  é a máxima tensão nas fibras externas,  $L$  é a distancia entre apoios,  $E$  é o módulo elástico e  $D$  a largura da amostra. Para o caso do ensaio de HDT,  $\sigma_{\max}$  é 1,82MPa, para amostras de alto módulo, ou 0,45MPa, para amostras de baixo módulo.

Conhecendo-se  $L$ ,  $d$  e fixando-se a deflexão da amostra, obtém-se o valor teórico do módulo da amostra. Na curva de DMTA, define-se a temperatura onde o módulo de armazenamento,  $E'$ , é igual ao módulo teórico calculado como sendo a temperatura de HDT.  $E'$  pode ser utilizado como

substituto de  $E$ , pois como a faixa de temperatura de interesse está abaixo da  $T_g$  do material,  $E'$  é preponderante sobre  $E''$  e, portanto, representa o módulo do material [39]).

Algumas limitações nessa correlação devem ser consideradas, por exemplo: as diferenças na taxa de aquecimento dos ensaios e a forma como a temperatura é medida. No ensaio de HDT, a temperatura da amostra é medida por um termopar posicionado próximo à amostra e o ensaio pode ser realizado em um banho de óleo ou em câmara com ar. No ensaio de DMTA, a medida de temperatura é feita também por um termopar próximo à amostra polimérica, mas sempre em ambiente com ar. A escolha das condições de ambos os ensaios deve ser feita de maneira a minimizar as possíveis diferenças na determinação da temperatura.

### **3.6. Influência das condições de processamento e da morfologia gerada nas propriedades mecânicas**

Na literatura, há estudos que visam modelar o comportamento mecânico dos polímeros através de equações constitutivas. No entanto, as leis existentes baseiam-se em tentativas fenomenológicas e têm seu campo de aplicação restrito a casos limitados ou particulares [12]). A predição das propriedades mecânicas diretamente a partir das condições de processamento tem sido feita de maneira empírica. Tecnicamente, esta rota é a de maior interesse prático, embora resulte em um restrito conhecimento do sistema, já que é o fator determinante das propriedades mecânicas, a morfologia, está embutido nas relações empíricas desenvolvidas, muitas vezes de forma obscura e pouco precisa.

O aumento da velocidade de injeção diminui a orientação no núcleo, reduzindo a resistência ao impacto na direção transversal ao fluxo e aumentando a resistência ao impacto na direção paralela, além de haver uma

tendência de redução no módulo elástico, no módulo de flexão e na resistência à ruptura [1],9),43)].

A temperatura do fundido afeta o impacto Izod através de dois mecanismos: i) aumentando-se a temperatura do fundido ocorre uma diminuição na orientação do núcleo, que tem grande influência da resistência ao impacto. Assim, a resistência ao impacto na direção paralela ao fluxo aumenta, enquanto que na direção transversal diminui; ii) uma temperatura do fundido excessiva pode reduzir mais o nível de orientação no núcleo e ainda causar degradação do polímero, reduzindo a resistência ao impacto nas duas direções. Já o aumento do módulo elástico é favorecido por baixas temperatura do fundido, principalmente em peças com seção transversal fina, devido à elevada orientação molecular da camada congelada, resultante do rápido resfriamento do fundido [1)].

Aumentando-se a temperatura do molde há uma redução na diferença entre a resistência ao impacto nas direções paralela e transversal ao fluxo, pois uma menor taxa de resfriamento permite a relaxação do polímero. O efeito da temperatura do molde não é tão significativo quanto o da velocidade de injeção, mas sua influência na resistência ao impacto é aumentada a baixas temperaturas do fundido e a baixas velocidades de injeção [1)].

A pressão de empacotamento não apresenta um efeito significativo e consistente com a resistência ao impacto, mas pode haver um aumento da rigidez com o uso de altas pressões de empacotamento.

No caso de blendas poliméricas imiscíveis, o aumento da temperatura do fundido, em blendas com morfologia instável, pode provocar o engrossamento das partículas, o que implicará em pior dispersão das partículas e, conseqüentemente, pior resistência ao impacto e aumento na temperatura de transição frágil-dútil [37)].

O grau de cristalinidade determina diversas propriedades da peça final, como: peso, módulo elástico, tensão de escoamento, resistência ao impacto, que são proporcionais ao grau de cristalinidade [2)].

Com o aumento do grau de cristalinidade, observa-se um aumento na resistência à tração, pois a força necessária para quebrar a forte ligação em

uma estrutura cristalina compacta é maior que a de um material amorfo [46]). A tensão de escoamento aumenta com o aumento da cristalinidade e com o aumento da espessura das lamelas cristalinas [12]).

A tenacidade de polímeros semicristalinos passa por um máximo com o aumento da cristalinidade. Este é resultado de dois efeitos competitivos: aumento da tenacidade devido ao aumento na espessura e perfeição das lamelas cristalinas (refletindo uma maior cristalinidade), e redução da tenacidade devido a uma menor concentração de moléculas ligantes (“*tie molecules*”), que diminuem com o aumento da cristalinidade [47]).

O grau de cristalinidade também tem relação linear com o módulo de elasticidade (Young) sob tração. Na ausência de orientação, o módulo de elasticidade aumenta significativamente com o grau de cristalinidade [48]).

A resistência ao impacto é reduzida com o aumento da cristalinidade, pois estruturas cristalinas tendem a propagar rapidamente a energia de impacto ao longo de suas faces durante a quebra. Quando a  $T_g$  do polímero semicristalino é maior que a temperatura de ensaio, os esferulitos podem agir como concentradores de tensão, fazendo com que o material fracture em um nível de tensão menor do que o esperado. Além disso, há evidências de que os cristalitos reduzem o microfissuramento múltiplo e o escoamento por cisalhamento, dois mecanismos de dissipação de energia em matrizes poliméricas [42),49)].

O diâmetro dos esferulitos também interfere nas propriedades mecânicas. Quanto maior a quantidade de esferulitos pequenos, maior a tenacidade à fratura, pois esferulitos menores apresentam maior região de deformação plástica e maior densidade de microfibrilas antes da trinca inicial[2]). A tensão de escoamento aumenta com o diâmetro do esferulito, passando por um máximo e caindo rapidamente após esse valor. Em uma estrutura com esferulitos maiores, a formação das microfibrilas é localizada na fraca região interesferulítica, resultando em uma fratura frágil [12]).

O processo de fratura é essencialmente controlado pelo núcleo esferulítico em uma estrutura pele-núcleo. Um aumento no tamanho do esferulito resulta em redução da resistência ao impacto [43),49)].

No caso de blendas poliméricas imiscíveis, as propriedades mecânicas são controladas por fatores morfológicos, como tamanho de partícula e distância interpartícula (“*interparticle ligament thickness*”),  $\Lambda$ . A transição de uma fratura frágil para dútil ocorre quando a espessura dos ligamentos da matriz entre partículas de borracha adjacentes se torna menor do que um valor crítico ( $\Lambda_c$ ), que é uma propriedade exclusiva da matriz polimérica [50]. Esse mecanismo é explicado pelo fato de que o comportamento de cristalização da matriz é influenciado pela interface borracha / matriz, resultando em uma camada de lamelas cristalinas paralelas, crescendo a partir da interface, com seus planos cristalinos tendo a menor resistência plástica na direção paralela à interface. Foi determinado experimentalmente que essa camada transcristalina tem uma espessura bem definida de aproximadamente  $\Lambda_c/2$ . Quando  $\Lambda < \Lambda_c$ , o material favoravelmente orientado percola através do sistema, ligando as partículas dispersas [51].

A Figura 3.14 apresenta um esquema do tipo espinha de peixe destacando algumas variáveis que influenciam as propriedades mecânicas de peças moldadas por injeção, exemplificando a complexidade desse sistema.

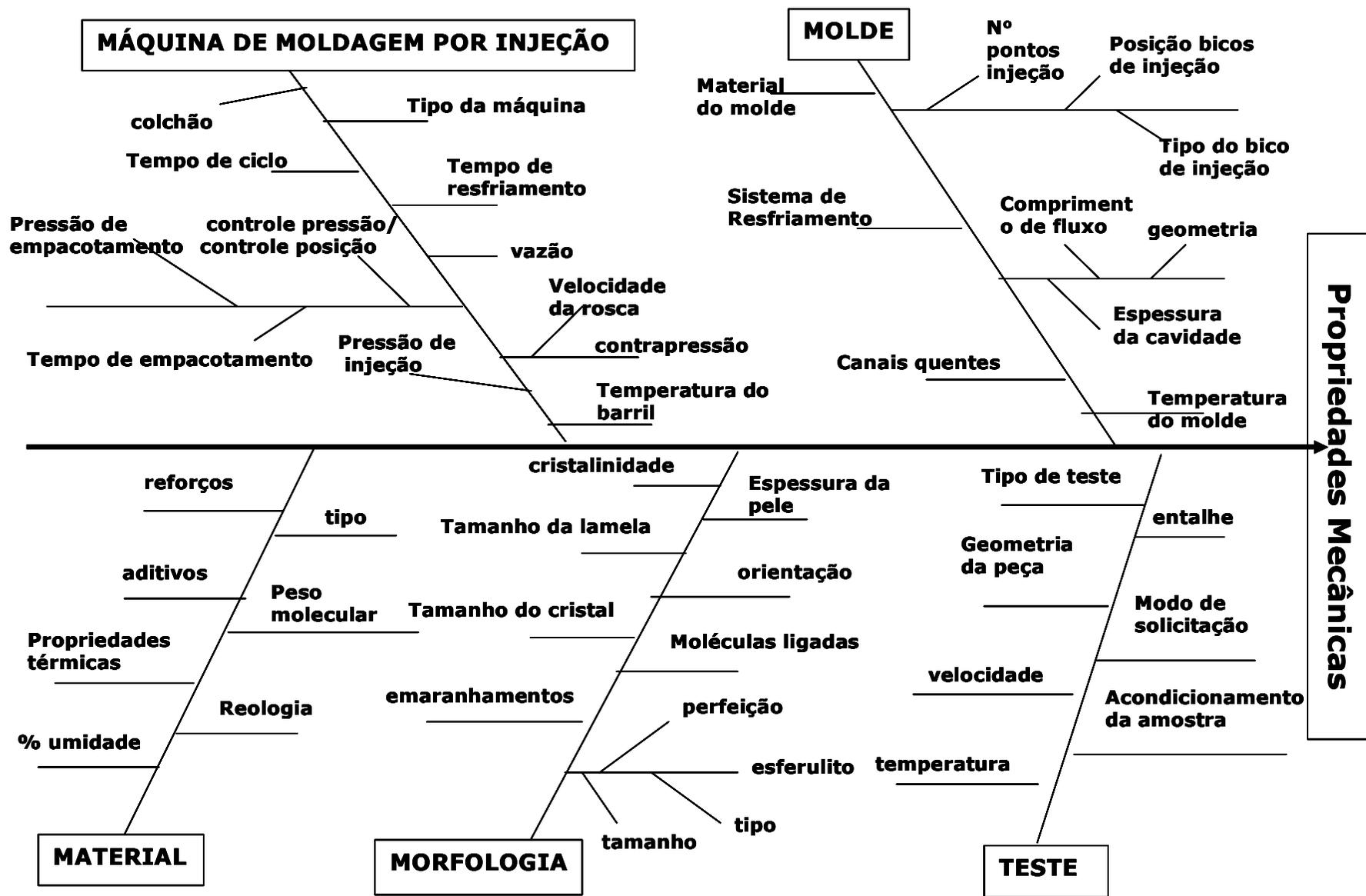


Figura 3.14 – Desenho esquemático mostrando variáveis que afetam as propriedades mecânicas de peças injetadas [12].

### 3.7. Planejamento de Experimentos

Um planejamento de experimentos baseado em princípios estatísticos permite a extração do máximo de informação útil do sistema em estudo fazendo um número mínimo de experimentos [52]).

O planejamento composto central é um dos métodos mais utilizados na construção de superfícies de resposta. Ele consiste em um planejamento em dois níveis ( $2^u$ , onde  $u$  é o número de fatores ou variáveis independentes), codificados como  $-1$  e  $+1$ , aumentados por dois pontos estrela no eixo de cada fator a uma distância de  $-a$  e  $+a$  do centro, e um ponto central. Os pontos do cubo são, simplesmente, o planejamento em dois níveis mais o ponto central, para teste de curvatura da superfície. Os pontos estrela ( $\pm a$ ) adicionados ao planejamento permitem a estimativa da natureza da curvatura. Mais especificamente, permitem a estimativa do polinômio de segundo grau ou dos componentes quadráticos das relações entre os fatores ( $x$ ) e a variável dependente ( $y$ ):

$$y = a_0 + \sum b_i x_i + \sum c_i x_i^2 + \sum \sum d_{ij} x_i x_j \quad (3.14)$$

Este modelo engloba efeitos principais, os termos quadráticos e interações entre dois fatores e os coeficientes  $b_i$ ,  $c_i$  e  $d_{ij}$ , que são desconhecidos, mas podem ser estimados por análise de regressão baseada no método dos mínimos quadrados. Nesta equação,  $a_0$  representa a estimativa da média global das respostas, e os coeficientes  $b_i$ ,  $c_i$  e  $d_{ij}$  representam as estimativas dos efeitos principais e do efeito de interação por unidade de  $x$ . O significado de um efeito principal é a mudança na média da resposta como resultado da mudança no nível do fator. As interações medem a existência ou não de relação linear entre dois ou mais fatores na resposta. Existe interação entre os fatores se o efeito de um fator na resposta depende do nível do outro fator [52]).

Para identificar os efeitos e interações entre fatores mais significativos, são utilizadas técnicas estatísticas analíticas e gráficas. A técnica analítica

mais comumente utilizada é a Análise de Variância (ANOVA), que divide a variação total em variação resultante dos efeitos principais, dos efeitos de interação e do erro.

A significância estatística do modelo de regressão pode ser testada utilizando-se a distribuição F. Admitindo que os erros seguem uma distribuição normal, se não houver relação entre  $x$  e  $y$ , então é possível demonstrar que a razão entre as médias quadradas relativas ao modelo de regressão ( $MQ_R$ ) e ao resíduo ( $MQ_r$ ) segue uma distribuição F :  $MQ_R/MQ_r \sim F_{1,s-2}$ , onde 1 e  $s-2$  são os graus de liberdade da média quadrática devida à regressão e da média quadrática residual, respectivamente, e  $s$  é o número de observações. Como a equação acima só vale quando não há relação entre  $x$  e  $y$ , então é testada a hipótese nula usando o valor efetivamente calculado para a razão  $MQ_R/MQ_r$ . Se o valor da razão  $MQ_R/MQ_r$  for maior que o valor de  $F_{1,s-2}$  tabelado, a possibilidade de relação entre  $x$  e  $y$  deve ser descartada, ou seja, há evidência estatística suficiente para acreditar na relação entre as variáveis  $x$  e  $y$  [52].

Um outro meio de se avaliar a significância estatística de cada efeito calculado é avaliar o nível- $p$ . Este valor indica a probabilidade de que a relação encontrada entre as variáveis independentes e a dependente seja um equívoco. Assim quanto menor o valor de  $p$ , mais forte é a evidência da interação. O ajuste ao modelo quadrático pode ser quantificado pelo razão  $R^2 = SQ_R/SQ_T$ , onde  $SQ_R$  e  $SQ_T$  são as somas quadráticas devidas à regressão e em torno da média, respectivamente. Quanto mais próxima da unidade estiver  $R^2$ , mais a variação em torno da média pode ser explicada pelo modelo de regressão utilizado [52), 53)].

### **3.8. Redes Neurais Artificiais**

Uma rede neural artificial, RNA, pode ser vista como uma “caixa preta” que aplica algum tipo de transformação (geralmente não-linear) a um dado valor de entrada, com o objetivo de obter uma dada resposta (saída).

O primeiro modelo de neurônio, o *perceptron*, desenvolvido por McCulloch e Pitts em 1943, é uma simplificação do que se sabia a respeito do funcionamento dos neurônios naquela época. As entradas para um certo nodo,  $z_1..z_k^*$ , definem um vetor  $z$  que representa as características de entrada (dendritos). Os elementos deste vetor de entrada são ponderados de acordo com pesos conectivos,  $w_{ij}$  (sinapses), e somados para formar um sinal de entrada a um nodo de processamento,  $net_j$ . Se esse sinal ultrapassar um certo limiar de excitação,  $\theta$ , o nodo é ativado ou não, através da aplicação de uma função de ativação,  $f_{ativ}(\cdot)$ , o que definirá a saída da nodo,  $o_j$ . Incluindo uma entrada adicional,  $z_o$ , com o valor fixo de 1 e um peso conectivo,  $w_o$ , com valor igual a  $-\theta$ , é possível representar este modelo de nodo da seguinte forma:

$$net_j = \sum_{i=0}^k w_i \cdot z_i \quad (3.15)$$

$$o_j = f_{ativ}(net_j) \quad (3.16)$$

A resposta da rede ( $o_i$ ) é comparada com a resposta desejada ( $d_i$ ) e ajuste dos pesos deve ser proporcional ao produto do erro da rede ( $e_i = d_i - o_i$ ) pelo valor de entrada, sendo que  $\mu$  é a taxa de aprendizado da rede. A forma genérica para atualização dos pesos é dada por:

$$w_i(t+1) = w_i(t) + \mu e_i(t) z_i \quad (3.17)$$

O mais conhecido e mais comumente paradigma de rede neural utilizado é o aprendizado supervisionado com uma rede do tipo “perceptron” multicamadas, com alimentação para frente (“*feed forward*”) e retropropagação dos erros (“*backpropagation*”). Nessa rede, cada camada tem uma função específica. A camada de saída recebe os estímulos da camada intermediária e constrói o padrão que será a resposta da rede.

As camadas intermediárias funcionam como extratoras de características. Os pesos são uma codificação de características apresentadas

nos padrões de entrada e permitem que a rede crie sua própria representação [55]).

Durante o treinamento de uma rede com o algoritmo de retropropagação de erros, a rede opera em duas etapas. Primeiramente, um padrão é apresentado à camada de entrada. A atividade resultante flui através da rede, camada por camada, até que a resposta seja produzida pela camada de saída. Na segunda etapa, a saída da rede é comparada com a resposta desejada para este padrão em particular. Se não estiver correta, o erro é calculado e propagado a partir da camada de saída até a camada de entrada, e os pesos das conexões das camadas internas vão sendo corrigidos, conforme o erro é retropropagado, através de um algoritmo de passos decrescentes (regra delta generalizada).

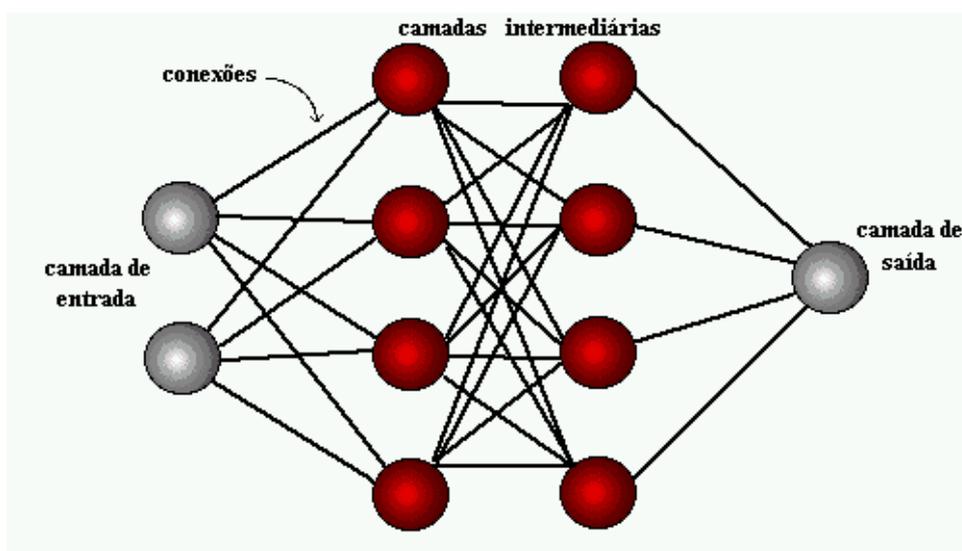


Figura 3.15– Exemplo de rede “perceptron” multicamadas (MLP) [55]

A correção dos erros é feita através da regra delta generalizada, onde a função custo a ser minimizada é a função do erro (ou da energia), definida pela soma dos erros quadráticos e representada pela equação abaixo:

$$Err = \frac{1}{2} \sum_p \sum_{i=1}^{k^*} (d_i^p - o_i^p)^2 \quad (3.18)$$

onde  $Err$  é a medida do erro total,  $p^*$  é o número de padrões,  $k^*$  é o número de unidades de saída,  $d_i$  é a  $i$ -ésima saída desejada e  $o_i$  é a  $i$ -ésima saída gerada.

Esta equação define o erro total cometido pela rede. A regra delta requer que as funções de ativação utilizadas pelos nodos sejam contínuas e diferenciáveis. O tipo de ativação depende da topologia de rede utilizada e, também, do problema em questão. As funções de ativação mais utilizadas são: sigmóide, tangente hiperbólica e gaussiana. [55],56]

O procedimento de aprendizado da rede é semelhante ao perceptron, mas a atualização dos erros é feita da seguinte forma:

$$w_{ij}(t+1) = w_{ij}(t) + \mu \cdot \delta_{p^*j} \cdot o_{p^*j} \quad (3.19)$$

onde  $w_{ij}(t)$  representa o peso do nodo  $i$  para o nodo  $j$  no tempo  $t$ ,  $\mu$  é a taxa de aprendizado ou termo de ganho, e  $\delta_{p^*j}$  é um termo de erro para o padrão  $p^*$  no nodo  $j$ . Para as unidades de saída,

$$\delta_{p^*j} = f'_j(net_{p^*j})(d_{p^*j} - o_{p^*j}) \quad (3.20)$$

e para camadas intermediárias,

$$\delta_{p^*j} = f'_j(net_{p^*j}) \sum_k \delta_{p^*k} \cdot w_{k^*j} \quad (3.21)$$

onde,  $f'(net_{jp^*})$  é a derivada da função ativação de rede,  $d_{p^*j}$  e  $o_{p^*j}$  são as saídas desejada e da rede, respectivamente, e a somatória é feita para todos os  $k$  nodos da camada que antecede o nodo  $j$ . [57)].

Há garantia de convergência se a superfície de energia for simples. Os valores dos pesos da rede definem a coordenada de um ponto da superfície de erro. O erro produzido pela rede, para cada combinação de valores de pesos, é dado pela altura da superfície naquele ponto. Assim, quanto mais alto o ponto, maior é o erro produzido pela rede (Figura 3.16).

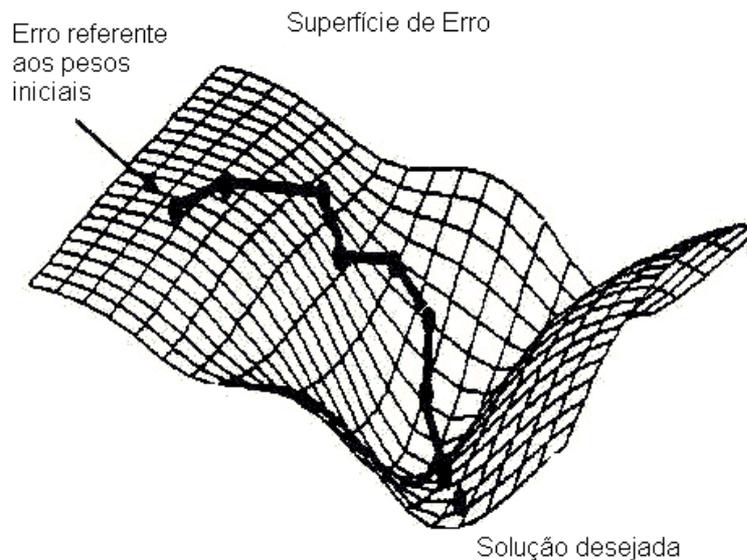


Figura 3.16 – Superfície de erro para rede MLP [55]

Uma das maiores vantagens da rede neural é sua capacidade de generalizar, o que significa que uma rede treinada é capaz de classificar um padrão nunca antes visto pela rede, desde que seja da mesma classe que os dados de treinamento [58]. Uma das formas de se conseguir a generalização da rede é dividindo os dados de treinamento em três conjuntos:

- conjunto de treinamento: usado para treinar a rede, este conjunto de dados tem seu erro minimizado durante o treinamento;
- conjunto de validação: determina o desempenho da rede através de padrões que não são treinados durante o aprendizado;
- conjunto de teste: testa o desempenho final da rede.

A validação da rede neural é especialmente problemática quanto se trabalha com um grupo reduzido de dados, pois a decisão de como melhor utilizar esses dados para a construção e validação do modelo é bastante crítica. Vários métodos de re-amostragem têm sido desenvolvidos, sendo importantes por dois aspectos. Primeiro por utilizar todos os dados para construção e validação do modelo e, segundo, por serem técnicas não-paramétricas e não dependerem de hipóteses probabilísticas.

Dentre estas técnicas de re-amostragem está a validação cruzada em grupo (“*Grouped Cross Validation*”). Nesta técnica, os dados disponíveis são divididos em  $k'$  grupos. Um total de  $k'$  modelos são construídos, cada um utilizando  $k'-1$  grupo de dados para o modelo de construção e um grupo é separado para a validação do  $k^{\text{ésimo}}$  modelo. O modelo final que é usado para a aplicação é construído utilizando-se todos os dados disponíveis. O erro verdadeiro da rede é estimado usando a média dos erros do conjunto de teste dos  $k'$  modelos de validação cruzada em grupo. Este método usa todos os dados disponíveis tanto para construção quanto para validação, mas requer a construção de  $k'+1$  modelos, isto é, o treinamento de  $k'+1$  redes neurais [59]

O conjunto de padrões de treinamento é apresentado à rede diversas vezes, até que a relação entrada-saída seja aprendida, ou seja, até que seja encontrada a melhor combinação de pesos para representar o modelo entrada/saída. Uma vez atingido um erro em um nível aceitável, os pesos conectivos são fixados e a rede neural será capaz de avaliar corretamente os padrões treinados e, também, interpolar entre esses padrões [60].

O erro do treinamento é sobreposto ao erro de validação, sendo que a validação é feita após um dado número de ciclos ou épocas de treinamento (um ciclo é uma passada completa por todos os dados de treinamento). O treinamento deve ser interrompido quando o erro de validação é mínimo, pois é neste ponto que ocorre a melhor generalização da rede. Quando o treinamento não é interrompido, ocorre a memorização da rede (“*overtraining*”), exibindo alta variância e reduzindo seu desempenho no modelamento do conjunto completo dos dados, apesar de diminuir o erro de treinamento. Após o treinamento, o erro verdadeiro da rede, que representa o erro da população inteira de dados, pode ser calculado a partir do conjunto de teste. É a partir deste erro que uma determinada rede é selecionada para representar uma aplicação [57],59)].

A arquitetura correta para uma rede é altamente dependente do problema, uma função da diversidade dos dados de treinamento e da complexidade da função subtendida. A complexidade de uma rede é tipicamente medida em termos do número de pesos ajustáveis. Para uma rede

multicamadas com alimentação para frente e função de ativação linear, o número de vetores de treinamento,  $vet$ , necessários para uma dada dimensão de rede (número de pesos),  $dim$ , e erro de generalização,  $e_G$ , é da ordem de (onde  $O(.)$  representa “da ordem de”):

$$vet \geq O\left(\frac{dim}{e_G}\right) \quad (3.22)$$

Esta estimativa também pode ser aplicada para funções de ativação não-lineares, como a sigmóide. Esta equação pode ser considerada como a estimativa teórica do pior caso e assumem que o dado espaço do problema está uniformemente povoado. Na prática, isto nem sempre ocorre e há vários exemplos de redes de sucesso treinadas com apenas uma fração deste número de dados de treinamento teórico [54]. Há uma série de heurísticas propostas, mas, infelizmente, nem sempre funcionam bem para todos os problemas. Portanto, o método mais comum em determinar o número de camadas intermediárias e o número de nodos nestas camadas é através da tentativa e erro [61]

Há vários fatores críticos na formulação e treinamento de uma rede neural, como número de nodos nas camadas de entrada e de saída; número de camadas intermediárias e número de nodos nestas camadas; tamanho e composição do conjunto de dados de treinamento, tamanho e composição do conjunto de dados para validação da rede, os parâmetros de treinamento da rede, tipo de algoritmo da retropropagação de erros mais adequado para o sistema, tipo de função ativação dos nodos das camadas; estratégia de treinamento e validação, definição do tipo de erro, definição do critério de parada de treinamento da rede, entre outros.

As redes neurais têm habilidade de formar modelos baseados apenas em dados experimentais. Para garantir confiabilidade da rede, é necessário que o modelo seja construído e validado com dados experimentais que representem o domínio do processo adequadamente e precisamente [54),62)]. A informação contida no conjunto de dados deve ser maximizada, o que significa que dados não-redundantes e relevantes ao processo de predição irão

fornecer a maioria das informações adicionais. O planejamento de experimentos pode ser utilizado para escolher os dados que serão mais importantes do ponto de vista teórico [54]).

Ao contrário das relações físicas ou modelos baseados no conhecimento, nas redes neurais, não é possível interpretar os componentes da rede, como os pesos conectivos, como é feito com os coeficientes dos modelos de regressão. O entendimento do processo deve ser obtido, então, por outras técnicas. Entretanto, as redes neurais podem ser usadas para simular processos e obter entendimentos intuitivos através da operação em um ambiente virtual, ou seja, fazendo simulações de mudanças no processo e verificando os efeitos preditos [62]).



## 4) MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Materiais

Neste trabalho, foram utilizados os polímeros poli(sulfeto de p-fenileno), PPS, gentilmente fornecido pela Chevron-Phillips com o nome comercial de Ryton 09-60, e o copolímero em bloco de poli(estireno-b-(etileno-co-butadieno)-b-poli(estireno)), SEBS, também gentilmente fornecido pela Shell, com o nome comercial de Kraton G1652M. As estruturas químicas destes polímeros estão apresentadas na Figura 4.1.

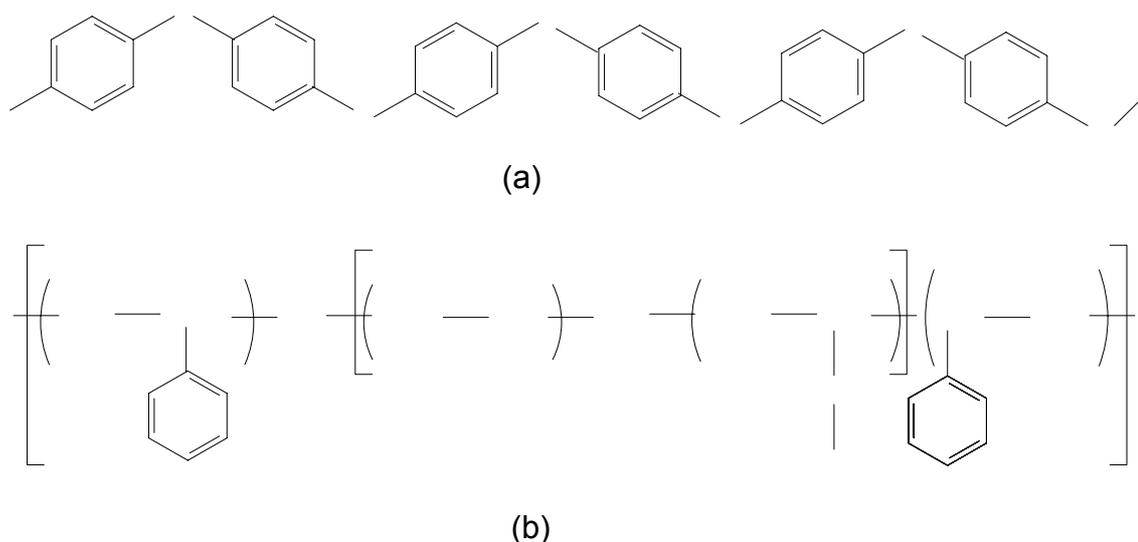


Figura 4.1 Estrutura química do PPS (a) e do SEBS (b).

A rígida estrutura do PPS resulta em um alto grau de estabilidade molecular, elevada resistência à degradação térmica e reatividade química. Como suas moléculas se empacotam em uma rede cristalina muito estável termicamente, o PPS é um polímero semicristalino com uma elevada temperatura de fusão cristalina, por volta de 285°C e apresenta uma temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , em torno de 85-90°C [63],64),65)].

Segundo o fabricante, o produto Ryton PR-09-60 é um PPS de alto peso molecular que contém ramificações devido à adição de 1,2,4-triclorobenzeno, como comonômero durante o processo de polimerização. Ainda segundo o

fabricante, é difícil realizar a análise de distribuição de pesos moleculares no PPS devido a sua baixa solubilidade. Esporadicamente, essa análise pode ser realizada em um cromatógrafo de exclusão de tamanhos (GPC) utilizando como solvente 1-cloronaftaleno a temperaturas acima de 200°C. Os resultados indicam que o peso molecular ponderal médio,  $M_w$ , do Ryton PR-09-60 é, tipicamente, de 50000 a 75000 g/mol. Não foi possível confirmar os dados do fabricante por não dispormos de equipamento que operasse sob as condições recomendadas para o PPS. Foi medido o índice de fluidez do material a 315°C e 5kg, seguindo a norma ASTM 1238, resultando em 47,4 g/10 minutos.

O SEBS foi escolhido para componente da blenda com o PPS por ser um elastômero termoplástico de excelente estabilidade térmica e que permite seu processamento em temperaturas elevadas, de até 260°C [66].

Para o SEBS, foram obtidas as massas molares por Cromatografia por Exclusão de Tamanhos (GPC). Utilizou-se um equipamento da Waters, modelo 410, com curva de calibração de poliestireno e detector do tipo refratômetro. A amostra foi solubilizada em tetrahidrofurano, a 40°C. A Tabela 4.1 apresenta os valores das massas molares e das polidispersividades do SEBS.

Tabela 4.1– Massas molares e polidispersividades do SEBS obtidas por GPC.

$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol))	$M_z$ (g/mol)	$M_{z+1}$ (g/mol)	$M_w/M_n$	$M_z/M_w$	$M_{z+1}/M_z$
82670	84298	85935	87590	1,02	1,02	1,04

As especificações deste produto, fornecidas pelo fabricante [66]) são:

Tabela 4.2- Propriedades Típicas do SEBS Kraton G1652M.

Propriedades	Valores Típicos
Poliestireno (% em peso)	29,0-30,8
Viscosidade em solução (em tolueno a 20% e 25°C) (cps)	350-600
Densidade (g / cm <sup>3</sup> )	0,91
Índice de fluidez ( 230°C, 5Kg) (g/10 min)	5
Razão estireno/borracha (%)	30 /70

## **4.2. Métodos**

### **4.2.1. Caracterização reológica**

A caracterização reológica dos polímeros puros e da blenda foi feita com a finalidade de se conhecer o comportamento viscoso em várias taxas de cisalhamento e em várias temperaturas, bem como avaliar o efeito de degradação termo-oxidativa na viscosidade. Os resultados foram utilizados para definir os parâmetros do modelo de viscosidade de Cross-WLF, necessário para realizar a simulação no software Moldflow<sup>®</sup>, versão 4.1 .

#### **4.2.1.1. Análise de degradação durante o fluxo**

Para análise da degradação dos polímeros puros durante o fluxo foi utilizado o reômetro rotacional SR200, da Rheometrics, com tensão constante. Utilizou-se a geometria de placas paralelas, com 25mm de diâmetro, distância entre as placas de 1mm, frequência de oscilação constante de 1 (um) Hz e tensão constante de 100MPa, definida em um ensaio para identificar a faixa de tensão em que o material se comporta dentro do regime de viscoelasticidade linear. A degradação do material foi avaliada no regime oscilatório através do comportamento da viscosidade complexa em função do tempo em um ambiente com oxigênio. Durante a preparação para o início das medidas, a amostra foi mantida sob ambiente inerte (N<sub>2</sub> gasoso). O gás inerte foi então fechado e o experimento foi realizado por um tempo entre 2000 e 3000s, dependendo da temperatura de ensaio: 300, 305, 310 e 320 °C, por serem estas temperaturas comuns de processamento do PPS.

#### **4.2.1.2. Viscosidade a baixas taxas de cisalhamento**

A curva de viscosidade em regime permanente foi obtida a baixas taxas de cisalhamento no reômetro rotacional ARES, de deformação controlada, em geometria cone-placa de diâmetro de 25mm e distância entre o cone e a placa de 0,051mm e ângulo do cone de 5,73°. O ensaio foi realizado em três temperaturas: 300, 320 e 340°C e a faixa de taxas de cisalhamento explorada foi de 0,01 a 100 s<sup>-1</sup>.

#### **4.2.1.3. Viscosidade a altas taxas de cisalhamento**

A curva de viscosidade a altas taxas de cisalhamento foi determinada no reômetro capilar, marca Instron, com um capilar de comprimento (l) de 25,52mm e diâmetro (d) de 0,76 mm e, portanto, razão l/d igual a 33. O ensaio foi realizado nas temperaturas de 300, 320 e 340°C e a faixa de taxas de cisalhamento exploradas foram entre 10 e 15000 s<sup>-1</sup>.

#### **4.2.1.4. Temperatura de não-escoamento (“no-flow temperature”)**

A temperatura de não-escoamento ou “*no-flow temperature*” foi determinada a partir de um ensaio em regime oscilatório no reômetro ARES em geometria cone-placa, com diâmetro de 25mm e distância entre o cone e a placa de 0,051mm e ângulo do cone de 5,73°. O material fundido foi resfriado a uma taxa controlada de 10°C/min e foi medida a viscosidade complexa em função da temperatura. A temperatura de “*no flow*” é determinada no ponto onde há um aumento abrupto da viscosidade complexa, indicando o início da solidificação do polímero [67].

#### **4.2.1.5. Ajuste da Curva de Viscosidade ao Modelo Cross-WLF**

Para utilizar o programa de simulação do processo de moldagem por injeção, o Moldflow<sup>®</sup>, é necessário fornecer a curva de viscosidade segundo o modelo de Cross-WLF (equação 4.1a) [68] ou segundo um polinômio de segunda ordem (equação 4.2) [7],68]. Os dois modelos de viscosidade disponíveis no programa são:

- Cross-WLF:

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + \left( \frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\tau^*} \right)^{(1-n)}}, \quad (4.1 a)$$

$$\text{onde } \eta_0 = D_1 \exp\left( \frac{-A_1(T - T^*)}{A_2 + (T - T^*)} \right), \quad (4.1 b)$$

$$T^* = D_2 + D_3 P \quad \text{e} \quad D_2 = T_{\text{"noFlow"}}$$

onde :  $\eta$ : viscosidade (Pa.s);  $\eta_0$ : é a viscosidade quando a taxa de cisalhamento tende a zero;  $\dot{\gamma}$  : taxa de cisalhamento;  $\tau^*$ : está relacionado ao tempo de relaxação do material; P: pressão (Pa); T: temperatura (K); n: índice de pseudoplasticidade;

São desconhecidos :  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$ ,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $\tau^*$  e n.  $D_2$  está relacionado a  $T_g$  e  $A_1$  e  $A_2$  podem ser usados para determinar o coeficiente de expansão térmica. Para a simulação, utilizamos o valor de  $D_2$  como a temperatura de “no flow”( temperatura onde não há mais fluxo) e  $D_3$  é igual a zero, pois não é considerado o efeito da pressão. Os demais parâmetros desconhecidos foram obtidos através de um processo iterativo.

Inicialmente, fez-se o ajuste dos parâmetros ( $\eta_0$ ,  $\tau^*$  e n) do modelo de Cross, equação 4.1a, para cada uma das três temperaturas de ensaio (300, 320 e 340°C) através do programa Origin 7.0. Com o valor de  $\eta_0$  para cada temperatura, fez-se o ajuste dos parâmetros  $D_1$ ,  $A_1$  e  $A_2$  através de um gráfico do valor de  $\eta_0$  em função da temperatura de ensaio. Os parâmetros ajustados  $\eta_0$ ,  $\tau^*$ , n,  $D_1$ ,  $A_1$  e  $A_2$  foram então fornecidos ao programa Moldflow<sup>®</sup>, que gera automaticamente as curvas de fluxo em três temperaturas.

- Polinômio de segunda ordem:

$$\log \eta = P_1 + P_2 \log \dot{\gamma} + P_3 T + P_4 (\log \dot{\gamma})^2 + P_5 \log \dot{\gamma} T + P_6 T^2 \quad (4.2)$$

onde :  $P_1$  a  $P_6$  são os parâmetros do modelo que foram ajustados a partir dos dados experimentais e, posteriormente, fornecidos ao programa Moldflow<sup>®</sup>.

Este modelo tem sido criticado por ser baseado apenas em observações empíricas. Entretanto, segundo Kennedy [7]), este modelo de segunda ordem é capaz de ajustar os dados experimentais e representar adequadamente o comportamento dos polímeros fundidos, por isto é muito usado na prática. Uma ressalva a este modelo é que é possível que ele gere um resultado em que a viscosidade aumente com o aumento da taxa de cisalhamento. Portanto, durante o ajuste dos pontos experimentais, pode ser necessário o corte de dados na faixa de baixas taxas de cisalhamento para evitar essa ocorrência.

#### **4.2.2. Caracterização Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

##### **4.2.2.1. Caracterização das matérias-primas**

As cinéticas de cristalização isotérmica do PPS e da blenda PPS/SEBS foram avaliadas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), em um equipamento DSC-7, da Perkin-Elmer. A calibração foi feita com padrão de índio. Os experimentos foram feitos com amostras de aproximadamente 8 mg e em atmosfera inerte com nitrogênio gasoso.

Para o PPS, foi avaliada a cinética de cristalização isotérmica em diferentes temperaturas do fundido anterior à cristalização: 300, 310, 320 e 330°C. A amostra foi aquecida a 40°C/min até as temperaturas de fusão, foi mantida nesta temperatura por 5 minutos e, depois, resfriada rapidamente às temperaturas de cristalização isotérmicas de 180, 210 e 240°C por um tempo suficiente para que se completasse toda a cristalização da amostra.

Para a blenda PPS/SEBS, utilizou-se apenas a temperatura de fusão de 310°C e a amostra foi resfriada rapidamente às isotermas de 180, 210, 220, 225, 230, 235 e 240°C.

Após o experimento isotérmico, as amostras foram aquecidas a 10°C/min até a temperatura de fusão, para a determinação do valor de  $T_m^0$ , através do método de Hoffman-Weeks [69].

A partir desses resultados experimentais, determinaram-se os parâmetros da constante de cristalização não-isotérmica de Nakamura,  $K(T)$  (equação 3.10).

#### 4.2.2.2. Caracterização das peças injetadas

A medida da cristalinidade total da peças injetadas de PPS e da blenda PPS/SEBS foi obtida através de fatias retiradas do centro da peça com plano de corte ao longo da espessura, conforme está apresentado no esquema de corte do item 4.2.6.4 (Figura 4.9-a). Foi feita uma varredura de temperatura entre 50 e 340°C, com taxa de aquecimento de 40°C/min. Como ainda ocorre cristalização da amostra durante o experimento (cristalização a frio), o percentual de cristalinidade foi calculado através da equação [70] :

$$\%cristalinidade = \left( \frac{(\Delta H_f - \Delta H_c)}{\Delta H_f^0} \right) \times 100 \quad (4.3)$$

onde :  $\Delta H_f$  é a entalpia de fusão cristalina;  $\Delta H_c$  é a entalpia de cristalização a frio e  $\Delta H_f^0$  é a entalpia de fusão teórica do polímero 100% cristalino. Para o PPS, o valor utilizado foi 76,5J/g [72].

Para as amostras injetadas de PPS, foi também avaliado o percentual de cristalinidade ao longo da espessura da peça, através de amostras retiradas a cada 200µm, a partir da superfície em direção ao centro da peça com plano

de corte ao longo da espessura, conforme está apresentado no esquema de corte do item 4.2.6.4(Figura 4.9-b).

#### **4.2.3. Caracterização por Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)**

A análise térmica-dinâmico-mecânica (DMTA) foi realizada em um equipamento da Polymer Laboratories, modelo MK-II, feito no modo de flexão, com frequência de oscilação de 1 Hz, taxa de aquecimento de 3°C/min.

A caracterização do PPS foi feita na faixa de temperatura de 50 a 170°C em corpos de prova injetados. Foram analisados corpos de prova com baixa cristalinidade (como moldados) e com alta cristalinidade, obtidos após tratamento térmico em forno aquecido a 200°C, em ambiente inerte, por 2 horas.

O SEBS foi caracterizado a partir de corpos de prova moldados em prensa hidráulica a 180°C por 5 minutos. A faixa de temperatura utilizada para o SEBS foi de -70 a 110°C.

A caracterização da blenda PPS/SEBS foi feita a partir de amostras retiradas da parte central do corpo de prova de tração, na faixa de temperatura de -50 a 120°C.

#### **4.2.4. Extrusão da blenda PPS/SEBS**

A preparação da blenda PPS/SEBS foi feita em uma extrusora dupla rosca Werner-Pfleider ZSK30, utilizando dois alimentadores gravimétricos com vazão de 8kg/h para o PPS e 2 Kg/h para o SEBS, resultando em uma blenda com 20% em peso de SEBS. O pacote de antioxidantes (0.25% de HP2225 e 0,5% de Irganox 3052 da Ciba Speciality Chemicals) foi adicionado ao SEBS e foi feito tamboreamento manual para promover a mistura, que ocorreu facilmente, pois tanto o SEBS quanto os antioxidantes estavam na forma de pó.

Foi montado um perfil de rosca que promovesse a mistura dos componentes sem gerar altas taxas de cisalhamento, que poderiam elevar a temperatura da massa por aquecimento viscoso, mas que resultasse em boa dispersão das partículas. Esse perfil de rosca está apresentado na Figura 4.2.

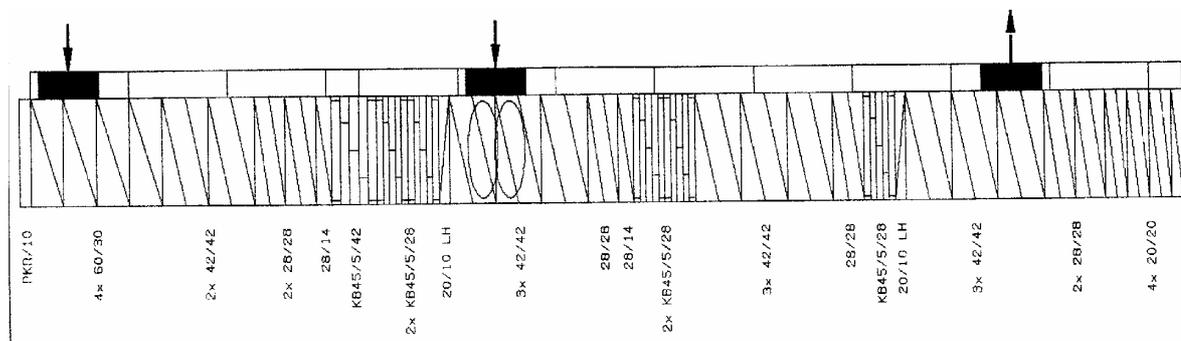


Figura 4.2- Perfil de rosca utilizado na extrusão da blenda PPS/SEBS.

O perfil de temperatura utilizado nas cinco zonas de aquecimento foi escolhido utilizando-se as menores temperaturas possíveis que permitissem a extrusão da blenda sem aumento excessivo do torque da rosca, que ficou em torno de 100 rpm. O perfil de temperatura utilizado foi : 270 °C -290 °C -290 °C -290 °C -285°C. A temperatura da massa na saída da matriz circular foi mantida em 288 °C. A blenda PPS/SEBS foi resfriada e granulada.

#### 4.2.5. Planejamento de Experimentos, Simulação Computacional e Injeção dos Corpos de Prova

A moldagem por injeção dos corpos de prova de tração do tipo I, segundo a norma ASTM D-638 foi realizada em injetora ARBURG, com força de fechamento de 300kN e diâmetro de rosca de 25 mm. Uma unidade de resfriamento e aquecimento do molde HB W 140, da HB THERM, foi utilizada para o controle da temperatura do molde.

As variáveis de processamento escolhidas para análise foram a temperatura do molde ( $T_m$ ), temperatura do fundido ( $T_{inj}$ ), velocidade de injeção

(Q) e pressão de empacotamento ( $P_h$ ), por serem as variáveis de maior influência na morfologia do polímero apresentadas na literatura (capítulo 3).

As condições experimentais foram determinadas através de um planejamento de experimentos composto central. Este tipo de planejamento permite a construção de uma superfície de resposta e garante uma boa distribuição dos ensaios dentro do domínio experimental [52]. Os limites inferior (-1) e superior (+1) de cada variável foram definidas em função dos limites de operação da máquina injetora, do material e de resultados de simulação no software Moldflow Plastics Insight<sup>®</sup>, versão 4.1.

Os limites na temperatura do fundido foram definidos em função dos resultados de degradação do polímero e da recomendação do fabricante. A temperatura do molde foi limitada entre 30 e 96°C, pois o aquecimento do molde é feito com água pressurizada. Os limites da velocidade de injeção e da pressão de empacotamento foram baseados na capacidade da máquina e nos resultados de simulação no MOLDFLOW<sup>®</sup>. A velocidade de injeção mínima é menor velocidade que permite preenchimento total da cavidade do molde, que consiste em dois corpos de tração do tipo I. A velocidade máxima é um valor limitante da máquina. Da mesma forma, a menor pressão de empacotamento utilizada é aquela que permitiu a obtenção de peças sem rechupe, e o valor máximo de pressão de empacotamento de 60 MPa é o limite da máquina.

Dos diversos resultados fornecidos pelo software MOLDFLOW<sup>®</sup>, a taxa de cisalhamento e a temperatura da massa ao longo da espessura, em determinados tempos do ciclo, foram utilizados em busca de uma correlação com a morfologia observada. Foi escolhido um elemento da malha na posição central do corpo de prova de tração e foram determinadas a taxa de cisalhamento e a temperatura da massa neste elemento no tempo imediatamente anterior ao tempo de preenchimento da peça.

#### **4.2.5.1. Planejamento Experimental para o PPS**

A Tabela 4.3 apresenta os valores-limite de cada variável de processamento estudada para a injeção do PPS.

Tabela 4.3– Limites inferior e superior das variáveis de processamento.

Código	-1,6818	-1	0	+1	+1,6818
$T_m$ (°C)	30	44	65	86	96
$T_{inj}$ (°C)	304	310	320	330	336
$Q$ (cm <sup>3</sup> /s)	5	17	35	53	65

Para confirmação destas condições experimentais, foram realizados alguns testes na injetora, que revelaram a impossibilidade de variação da pressão de empacotamento para a obtenção de peças sem rechupe e com qualidade para serem ensaiadas sob tração. Portanto, a pressão de empacotamento foi mantida em 40MPa para todas as condições experimentais, e foram utilizadas no planejamento de experimento somente as variáveis  $T_m$ ,  $T_{inj}$  e  $Q$ .

Tabela 4.4 – Planejamento composto central cubo e estrela para o PPS.

Condição	$T_m / T_{inj} / Q$	$T_m$	$T_{inj}$	Q
1	44/310/17	-1	-1	-1
2	86/310/17	+1	-1	-1
3	44/330/17	-1	+1	-1
4	86/330/17	+1	+1	-1
5	44/310/53	-1	-1	+1
6	86/310/53	+1	-1	+1
7	44/330/53	-1	+1	+1
8	86/330/53	+1	+1	+1
9	65/320/35	0	0	0
10	30/320/35	-1,6818	0	0
11	96/320/35	+1,6818	0	0
12	65/304/35	0	-1,6818	0
13	65/336/35	0	+1,6818	0
14	65/320/5	0	0	-1,6818
15	65/320/65	0	0	+1,6818

As condições 1 a 9 representam a parte do cubo, e as condições 10 a 15 a parte estrela.

Todas essas condições foram simuladas no software Moldflow<sup>®</sup> para que também fossem definidos os tempos de empacotamento e de resfriamento que seriam mantidos para todas as condições. Outro dado de grande importância para a realização da simulação é a curva de pressão-volume-temperatura (PVT) do PPS. Devido à impossibilidade de se obter a curva do PPS Ryton 09-60 até o presente momento, utilizou-se uma curva de PVT de um PPS com curva de viscosidade bastante similar ao Ryton-09-60, como mostra a Figura 4.3.

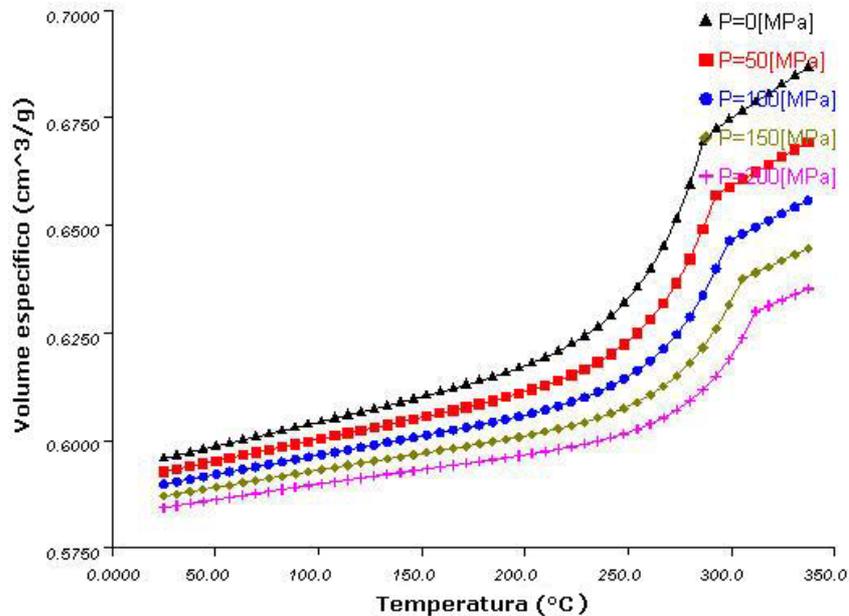


Figura 4.3 – Curva de Pressão-Volume-Temperatura (PVT) para o PPS [71].

Outros parâmetros utilizados do banco de dados do Moldflow<sup>®</sup> [71] foram o calor específico,  $C_p$ , igual a  $1700 \text{ J/kg} \cdot ^\circ\text{C}$  medido a  $320^\circ\text{C}$ , a condutividade térmica,  $k$ , igual a  $0,288 \text{ W/m} \cdot ^\circ\text{C}$ , medida a  $320^\circ\text{C}$ , a taxa de cisalhamento máxima para o PPS, que é de  $23000 \text{ s}^{-1}$  e a máxima tensão de cisalhamento, igual a  $0,5 \text{ MPa}$ . Se ultrapassados esses dois últimos valores durante o processamento, pode ocorrer degradação do material e o produto final pode apresentar marcas de queima, por exemplo. As Figura 4.4 a Figura 4.8 apresentam exemplos de condições simuladas e dos principais fatores analisados para definição das condições de injeção.

Em geral, a máxima taxa de cisalhamento ocorre no ponto de injeção (“gate”). Mesmo na máxima velocidade de injeção utilizada, não foi atingido o valor limite de taxa de cisalhamento do material em nenhuma posição da cavidade.

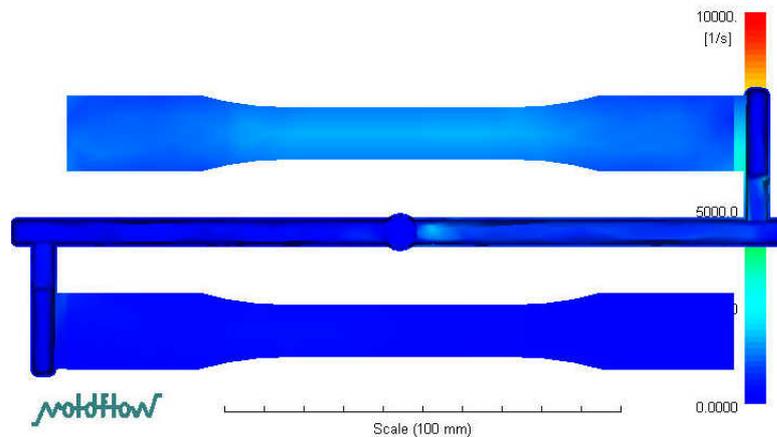


Figura 4.4 - Taxa de cisalhamento na peça ao final da etapa de preenchimento para a condição  $T_m/T_{inj}/Q= 65/320/65$ .

Na condição de maior velocidade de injeção, a tensão de cisalhamento máxima permitida ao material também não foi ultrapassada. Portanto, esta velocidade de injeção pode ser considerada adequada para a moldagem deste corpo de prova.

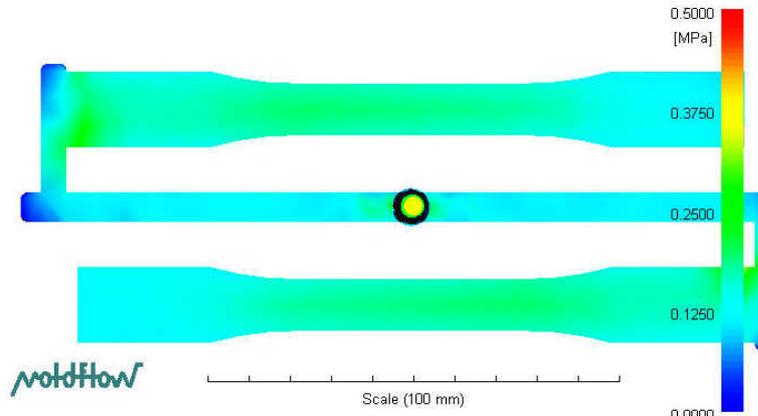


Figura 4.5– Tensão de cisalhamento na parede na peça ao final da etapa de preenchimento para a condição  $T_m/T_{inj}/Q= 65/320/65$ .

A temperatura da frente de fluxo é um fator importante de ser analisado porque se a velocidade de injeção for muito baixa, o fundido esfria muito rápido, podendo não ocorrer o preenchimento total da peça antes do congelamento do ponto de injeção. É recomendado que a temperatura da frente de fluxo não fique mais do que 4-5°C abaixo da temperatura de injeção. A Figura 4.6 apresenta a temperatura da frente de fluxo para a condição de

injeção  $T_m/T_{inj}/Q = 65/320/5$ . Neste caso, em que a velocidade de injeção foi de  $5 \text{ cm}^3/\text{s}$ , pode-se observar que na extremidade oposta ao gate, a temperatura atinge cerca de  $25^\circ\text{C}$  abaixo da temperatura de injeção. Como a temperatura de injeção ainda era relativamente alta ( $320^\circ\text{C}$ ), foi possível completar o preenchimento do molde antes de atingir a temperatura de solidificação do PPS. Desta forma, decidiu-se por utilizar a velocidade de injeção de  $5 \text{ cm}^3/\text{s}$ , mesmo sem respeitar o critério da temperatura da frente de fluxo, pois o objetivo era trabalhar em condições realmente extremas de processamento.

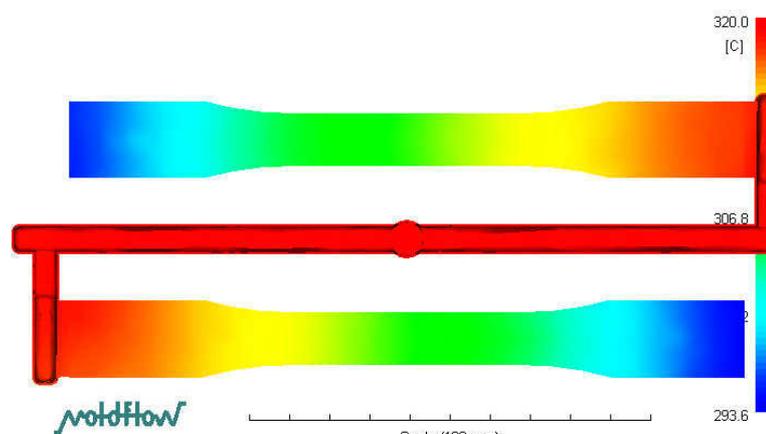


Figura 4.6– Temperatura da frente de fluxo para a condição  $T_m/T_{inj}/Q = 65/320/5$ .

A condição experimental 86/330/53 foi a que apresentou o maior tempo para congelamento do ponto de injeção (12,2 s). O tempo para congelamento do ponto de injeção ou para atingir 100% de camada congelada é o tempo que deve ser utilizado como tempo de aplicação da pressão de empacotamento. Utilizando-se qualquer valor acima deste, a pressão de empacotamento será aplicada apenas nos canais. Por outro lado, se tempo de empacotamento for menor, pode haver a formação de rechupe na peça moldada. Com base neste resultado, utilizou-se um tempo de empacotamento de 15 segundos para todas as condições experimentais.

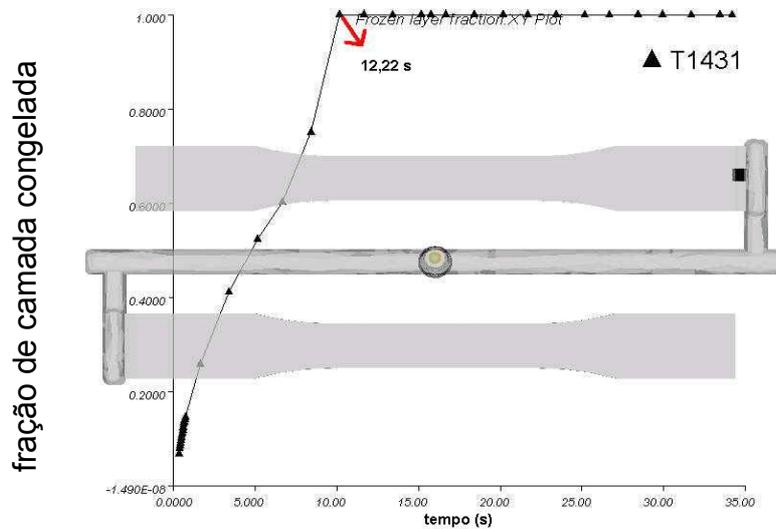


Figura 4.7– Tempo para congelamento do ponto de injeção na condição  $T_m/T_{inj}/Q= 86/330/53$ .

A condição experimental escolhida para determinar o tempo de resfriamento da peça foi a condição 96/320/35, pois quando maior a temperatura do molde, mais lenta é a troca de calor entre o polímero fundido e a cavidade do molde, resultando em maior tempo para ejeção da peça. Em todas as condições experimentais, foi utilizado um tempo de resfriamento de 40 segundos.

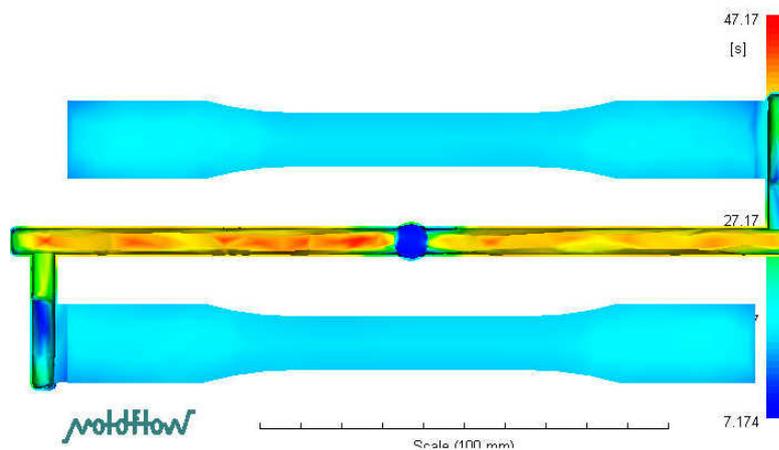


Figura 4.8– Tempo para resfriamento da peça moldada na condição  $T_m/T_{inj}/Q= 96/320/35$ .

A pressão de empacotamento de 40MPa foi a que permitiu a obtenção de corpos de prova com qualidade superficial.

Durante a injeção dos corpos de prova, o PPS foi mantido a uma temperatura de 100°C e com circulação de ar super-seco em um acessório da máquina injetora denominado Thermolift.

#### 4.2.5.2. Planejamento de Experimentos para a blenda PPS/SEBS

Devido à possibilidade de degradação do SEBS às altas temperaturas de processamento do PPS, decidiu-se por manter fixa a temperatura de injeção em 310°C e variar apenas a temperatura do molde, velocidade de injeção e pressão de empacotamento. Os critérios para definição dos valores mínimo e máximo destas variáveis foram os mesmos utilizados para o PPS puro.

A Tabela 4.5 apresenta os limites experimentais utilizados para a construção do planejamento de experimentos, sendo  $T_m$  a temperatura do molde,  $Q$  a vazão ou velocidade de injeção e  $P_h$  a pressão de empacotamento.

Tabela 4.5 – Limites inferior e superior das variáveis de processamento da blenda PPS/SEBS.

Código	-1,6818	-1	0	+1	+1,6818
$T_m$ (°C)	30	44	65	86	96
$Q$ (cm <sup>3</sup> /s)	5	17	35	53	65
$P_h$ (MPa)	22	30	40	50	58

A temperatura do fundido foi mantida constante a 310°C, sendo que o perfil de temperaturas utilizado no barril da injetora (na seqüência da zona de alimentação para o bico de injeção) foi: 270-290-310-310-325°C. Essa temperatura de 325°C no bico de injeção é para garantir que não haja solidificação do material nesta região. Como o polímero passa muito

rapidamente por esta zona, a temperatura com que é injetado acaba sendo definida pela temperatura determinada nas zonas 3 e 4, ou seja, 310°C.

Desta forma, o planejamento experimental composto central cubo e estrela definiu 15 condições experimentais. Foram escolhidas três diferentes condições experimentais, intermediárias às definidas pelo planejamento, para posterior verificação da capacidade de generalização da rede neural.

Tabela 4.6 – Planejamento composto central cubo e estrela para a blenda PPS/SEBS.

Condição	$T_m / Q / P_h$	$T_m$	Q	$P_h$
1	44/17/30	-1	-1	-1
2	86/17/30	+1	-1	-1
3	44/53/30	-1	+1	-1
4	86/53/30	+1	+1	-1
5	44/17/50	-1	-1	+1
6	86/17/50	+1	-1	+1
7	44/53/50	-1	+1	+1
8	86/53/50	+1	+1	+1
9	65/35/40	0	0	0
10	30/35/40	-1,6818	0	0
11	96/35/40	+1,6818	0	0
12	65/5/40	0	-1,6818	0
13	65/65/40	0	+1,6818	0
14	65/35/22	0	0	-1,6818
15	65/35/58	0	0	+1,6818
16	50/25/52	-0,71	-0,56	1,2
17	70/40/3	0,24	0,28	-0,5
18	90/10/45	1,37	-1,40	0,5

As condições 1 a 9 representam a parte do cubo, as condições 10 a 15 a parte estrela e as condições 16 a 18, as condições extras.

Durante a injeção dos corpos de prova, a blenda PPS/SEBS foi mantida a uma temperatura de 80°C e com circulação de ar superseco em um acessório da máquina injetora denominado Thermolift. Considerando que o tempo máximo de ciclo utilizado não ultrapassou 1 minuto e 30 segundos e que o material contido dentro do barril, em geral, era o suficiente apenas para 4 a 5 ciclos de injeção, pode-se concluir que a blenda não chegou a ficar mais do que oito minutos sob a temperatura de 310°C e, portanto, não deve ter havido degradação acentuada do SEBS.

#### **4.2.6. Caracterização Mecânica**

##### **4.2.6.1. Ensaio de Tração**

Foi realizado ensaio de tração nos corpos de tração tipo I injetados em uma máquina de ensaios universal Instron, modelo 5569, com célula de carga de 50kN. Utilizou-se velocidade de travessa de 5mm/min, segundo norma ASTM D-638, e extensômetro para obtenção do módulo elástico, que foi obtido pelo método secante entre as deformações de 0,05 e 0,25%. Foram ensaiados cinco corpos de prova para cada condição experimental.

##### **4.2.6.2. Ensaio de Resistência ao Impacto**

O ensaio de resistência ao impacto foi realizado em uma máquina CEAST, à temperatura ambiente, com martelo de 2,75J, em corpos de prova entalhados, segundo a norma ASTM D-256. Foram testados pelo menos seis corpos de prova para cada condição de injeção.

##### **4.2.6.3. Caracterização Morfológica**

As amostras injetadas foram cortadas na parte central do corpo de prova e foi observada a morfologia resultante na direção transversal ao fluxo. O corpos de prova de PPS foram observados por microscopia ótica e o grau de cristalinidade foi determinado em oito camadas de  $200\mu\text{m}$  ao longo da meia-espessura da peça injetada através técnicas de DSC e raios-X de alto ângulo (WAXS).

A morfologia da blenda PPS/SEBS foi observada através do microscópio eletrônico de varredura (MEV) em amostras com superfície plana obtida através de corte em micrótomo e atacada com clorofórmio para remoção das partículas de borracha.

#### 4.2.6.4. Corte das amostras

As amostras para análise da morfologia foram retiradas da parte central do corpo de prova de tração, conforme mostra o esquema de corte apresentado na Figura 4.9.

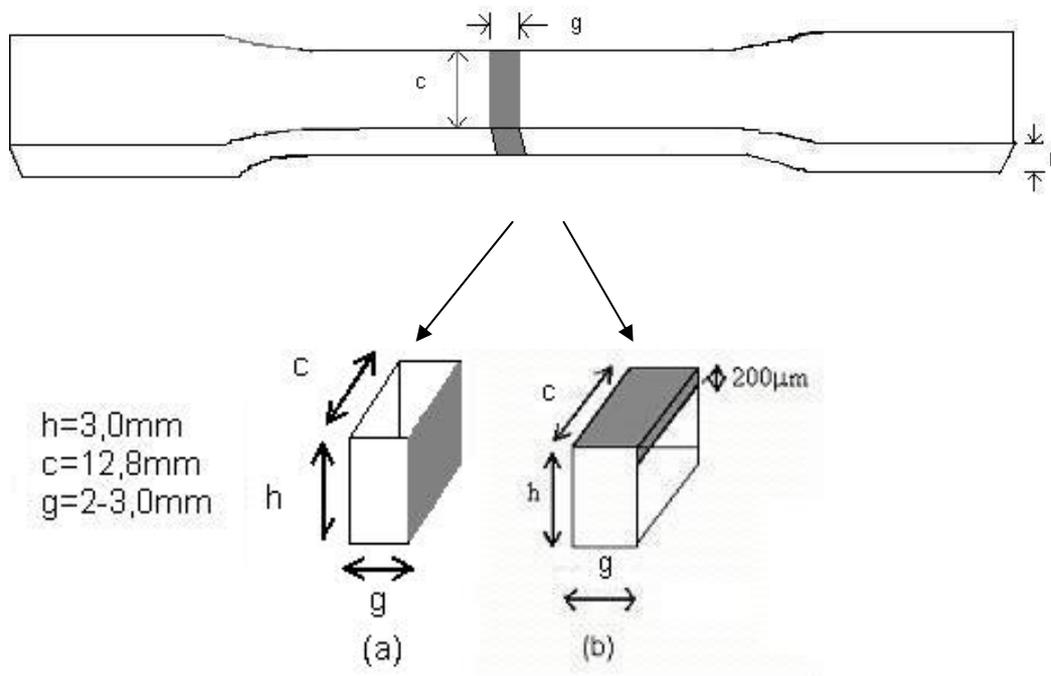


Figura 4.9– Esquema de corte das amostras para análise morfológica.

O esquema de corte (a) foi utilizado para observação da morfologia do PPS por microscopia ótica e da morfologia da blenda PPS/SEBS por MEV. O esquema de corte (b) foi utilizado para caracterização da cristalinidade ao longo da espessura para o PPS. Foram retiradas fatias a cada 200 $\mu$ m ao longo da semi-espessura da peça moldada, totalizando oito camadas da superfície ao centro da peça. Foi utilizado um micrótomo da MICROM, modelo HM360, e o corte foi feito com facas de inox descartáveis.

#### **4.2.6.5. Microscopia Ótica**

A superfície das amostras foi observada no estereoscópio Leica, modelo WILD3C Planapo acoplado com câmera. Dependendo da condição experimental, a visualização da morfologia era mais adequada utilizando-se apenas luz transmitida (LT) ou luz refletida (LR) ou ambas (RT). As imagens foram capturadas e registradas através do software Image Pro Plus 3.0.

#### **4.2.6.6. Difração de Raios-X de Alto Ângulo (WAXS)**

A determinação do gradiente de cristalinidade ao longo da espessura da peça de PPS moldado foi feita utilizando-se um difratômetro Siemens operando no modo de reflexão. A fonte de raios-x foi de Cu-K $\alpha$ . As amostras foram cortadas a cada 200 $\mu$ m ao longo da espessura da peça, já que o intervalo de penetração dos raios-X no PPS é de 22 a 198 $\mu$ m, na faixa de  $2\theta$  de 5 a 40 $^\circ$ , respectivamente. Esta penetração foi calculada através do software *XRDPENETR* [73].

Em seguida, as amostras foram submetidas ao feixe de raios-X por três horas, variando o ângulo  $2\theta$  entre 5 e 40 $^\circ$ . A deconvolução dos picos de difração das regiões cristalina e amorfa foi realizada através do software Origin7.0 e o índice de cristalinidade foi determinado pela relação entre a

somatória das áreas dos picos cristalinos e a somatória das áreas dos picos cristalinos e amorfos [74]) :

$$\% \text{cristalinidade (WAXS)} = \frac{\sum \text{área picos cristalinos}}{\sum \text{área picos cristalinos + amorfos}} \times 100 \quad (4.4)$$

Para conhecer a posição e o formato dos picos de difração das fases amorfa e cristalina, foram preparadas uma amostra amorfa (ou com muito baixa cristalinidade) através do resfriamento rápido em água gelada a partir do estado fundido e uma amostra com alto índice de cristalinidade, obtida através de lenta cristalização a partir do estado fundido, sendo mantida à temperatura de 200°C por 4 horas.

#### **4.2.6.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As amostras da blenda PPS/SEBS, após cortadas segundo o plano de corte (a) apresentado na Figura 4.9, foram imersas em clorofórmio e colocadas um banho de ultra-som por meia hora, para extração da fase SEBS, que é solúvel em clorofórmio à temperatura ambiente.

As amostras foram metalizadas com ouro e observadas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), marca Leica, modelo Stereoscan440, operado com 15eV, utilizando elétrons retroespalhados.

A análise da morfologia foi feita utilizando-se o programa de análise de imagem ImagePro Plus 3.0, onde foram medidos o perímetro da partícula, a área da partícula inscrita neste perímetro, o tamanho da partícula (maior eixo da partícula) e a razão de aspecto das partículas, definida como a razão entre o maior eixo e o menor eixo da elipse equivalente à partícula. As medidas foram realizadas automaticamente pelo programa, onde foram definidas como partículas as regiões claras da amostra, como é apresentado na Figura 4.10. Em cada imagem, foi selecionada uma região de análise, que compreende a área total da figura, onde foi computado o número de partículas analisadas.

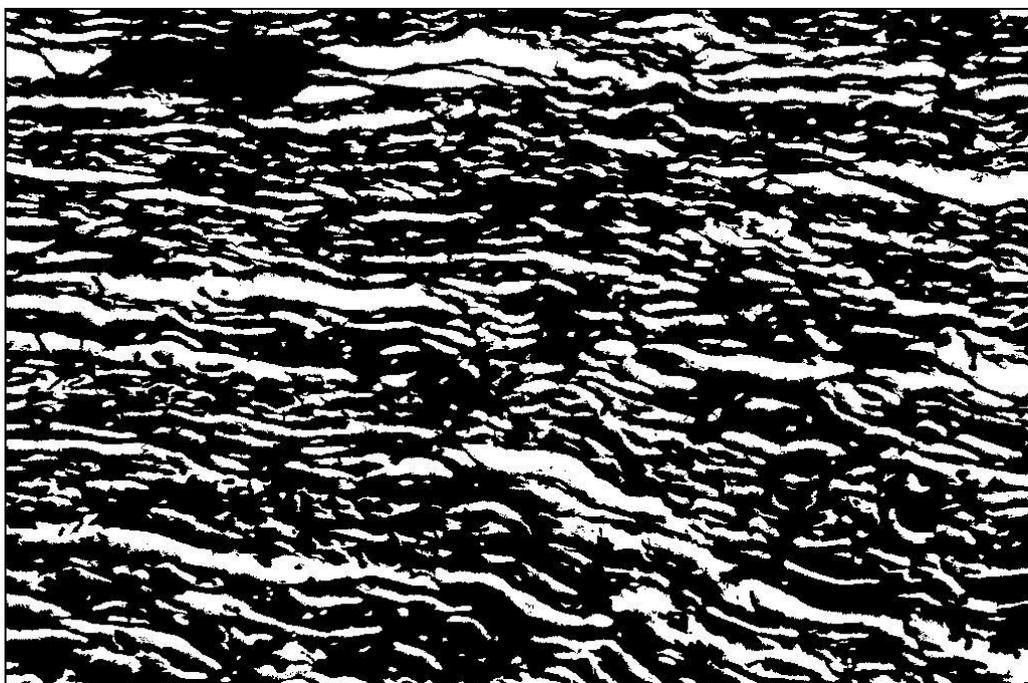


Figura 4.10 – Exemplo da marcação automática das partículas (em branco) feita pelo programa ImagePro Plus, versão 3.0.

A partir dos resultados de área e perímetro fornecidos pelo programa, a dispersão dos domínios de SEBS na matriz de PPS foi quantificada através de uma função dispersão definida por Ito e colaboradores [75]):

$$\text{Função Dispersão} = \frac{nd}{\sum \text{AreaTotal}} \times \frac{\sum \text{PerímetroSEBS}}{\sum \text{AreaSEBS}} \quad (4.5)$$

Como demonstrado por estes autores, a função dispersão varia linearmente com o aumento do número de domínios (nd), indicando que quanto maior o valor da função dispersão, maior o grau de dispersão dos domínios na matriz. A

Figura 4.11 apresenta a curva de calibração da função para representar imagens de uma estrutura pré-estabelecida de uma blenda de composição 50/50.

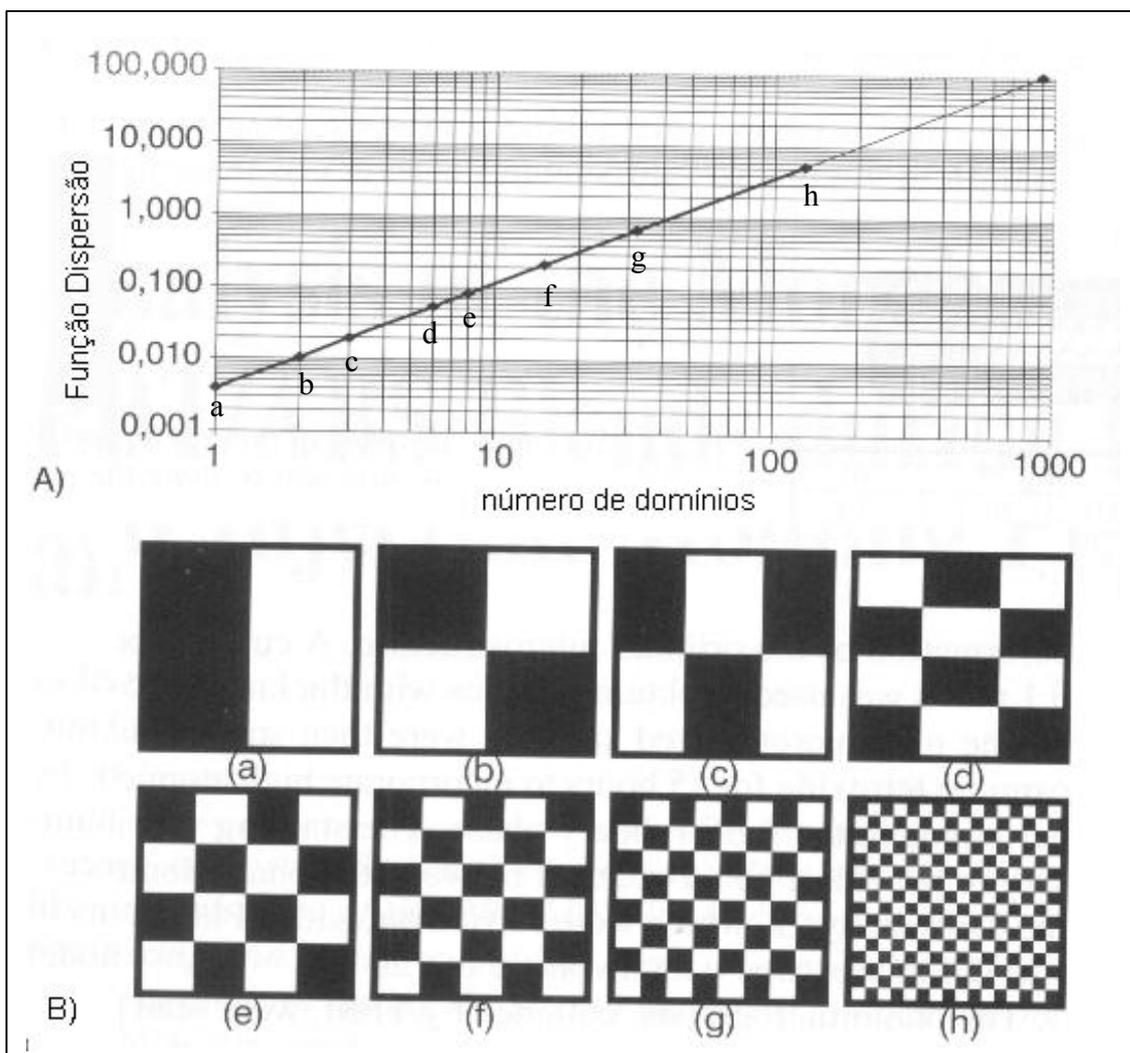


Figura 4.11 – Simulação da função dispersão como função do número de domínios pré-estabelecidos: (A) gráfico da função dispersão em função do número de domínios e (B), malha representativa da dispersão de domínios ( em preto) na matriz ( em branco) [75]

#### 4.2.7. Análise Estatística

O planejamento de experimentos composto central foi utilizado não apenas para definir os experimentos que seriam realizados, mas também para identificar quais variáveis de processamento são mais significativas, como interação, além de desenvolver uma superfície de resposta, para cada um dos vários aspectos morfológicos e das propriedades mecânicas analisadas.

A significância estatística da interação entre os fatores foi testada através do valor do nível-p. Quanto menor seu valor, maior a probabilidade da relação indicada entre as variáveis ser verdadeira.

A análise de componentes principais (PCA) foi utilizada para definição do número de camadas que eram realmente significativas para descrever a morfologia cristalina das amostras injetadas de PPS.

A PCA é uma técnica estatística de análise multivariada que transforma linearmente um conjunto original de variáveis num conjunto substancialmente menor de variáveis não correlacionadas que contém a maior parte da informação do conjunto original [53].

A PCA pode ser representada geometricamente sob a forma de uma nuvem de pontos individuais no espaço das variáveis. Os fatores ou eixos principais derivados de uma ACP fornecem imagens aproximadas dessa nuvem de pontos e a PCA procura medir a qualidade dessa aproximação. Numa PCA normalizada, a inércia total da nuvem de pontos é igual ao número de variáveis ( $k$ ). O autovalor (*eigenvalues*) associado a cada fator representa a inércia da nuvem segundo a direção desse eixo. O primeiro autovalor está sempre compreendido entre 1 e  $k$ ; se ele está próximo de um, as variáveis não são correlacionadas duas a duas e a ACP não permite a redução da dimensão de dados. Quanto maior o autovalor, maior é sua capacidade de resumir as variáveis e, portanto, mais provável é o fator de ser importante. Um autovalor inferior a um indica que o eixo sintetiza menos dados que uma variável isolada. Considerar o número de autovalores quase nulos permite calcular a dimensão real dos dados.

A coordenada de uma variável ao longo de um eixo é o coeficiente de correlação entre essa variável e o fator (saturação). Quanto maior a magnitude da coordenada de uma variável, maior importância tem esta variável na construção ou concepção representada por aquele fator.

Uma das principais questões que se coloca na PCA é o critério de escolha do número de componentes a serem mantidos. Como os autovalores da matriz de correlação ou de covariância são representativos da variância explicada pelo componente principal, um percentual da variância cumulativa (explicada) pode ser atribuído a um dado número de fatores. Isto é denominada “qualidade da representação” e é uma medida importante da variância computada para um dado conjunto de componentes principais.

Existem alguns métodos clássicos para orientar essa escolha. Os mais conhecidos são:

#### Critério de Kaiser

É provavelmente o critério mais usado. Kaiser propõe considerar apenas os autovalores superiores a um, demonstrando que esses seriam os valores estatisticamente significativos. No entanto, esta condição não é suficiente. Nem todos os autovalores superiores a um correspondem a componentes com significado evidente.

#### Diagrama de Autovalores

A observação do diagrama de autovalores permite conservar aqueles situados acima do ponto de ruptura da queda da curva da função que relaciona a ordem e os autovalores. Assim, se dois fatores são associados a autovalores quase iguais, eles representam a mesma proporção de variabilidade e não há motivo, a priori, de conservar um e não outro. Inversamente, uma forte diminuição entre dois autovalores sucessivos, leva a conservar na interpretação os fatores que a precederam.

Em geral, o critério de Kaiser às vezes mantém mais variáveis do que necessário, ao contrário do Diagrama de Autovalores. Em ambos os casos, os resultados são bons e aconselha-se examinar soluções com mais fatores e utilizar o bom-senso para decidir quantas serão as variáveis utilizadas.

#### 4.2.8. Redes Neurais Artificiais

As redes neurais artificiais (RNA) foram construídas utilizando-se o código computacional desenvolvido pela Universidade de Stuttgart, o “SNNS - Stuttgart Neural Network Simulator” [58]. Escolheu-se o algoritmo de retropropagação dos erros padrão, com a função de ativação logística e dados normalizados entre 0,1 e 0,9, segundo a equação:

$$Y = \frac{(X - X_{\min}) \times 0,8}{(X_{\max} - X_{\min})} + 0,1 \quad (4.6)$$

onde Y é o novo valor normalizado, X o valor a ser normalizado,  $X_{\min}$  e  $X_{\max}$  o menor e o maior valor apresentado por X, respectivamente.

Devido ao reduzido número de experimentos, utilizou-se o método de validação cruzada em grupo, GCV [59),76)].

No caso do PPS, foram utilizados dois procedimentos para o treinamento das redes neurais. No primeiro procedimento, as 15 condições experimentais foram divididas em 5 grupos contendo 12 dados para treinamento e 3 dados para validação da rede. No segundo procedimento, das 15 condições experimentais, foram separadas três condições para teste da capacidade de generalização da rede, sendo que das 12 condições experimentais restantes foram feitos 4 grupos contendo 9 condições utilizadas para treinamento e 3 condições para validação, conforme o método GCV. A escolha das três condições para teste da rede foi feita de maneira que os dados escolhidos não estivessem nos limites normalizados de 0,1 e 0,9 tanto do domínio de dados de entrada quanto de saída da rede.

Para a blenda PPS/SEBS, das 18 condições experimentais, as 15 condições relativas ao planejamento de experimento foram utilizadas para treinamento e validação das redes, sendo divididas em 5 grupos com 12 dados para treinamento e 3 dados para validação. As três condições experimentais extra-planejamento foram utilizadas para avaliar a capacidade de generalização da redes.

Várias topologias de redes neurais e condições de treinamento foram testadas. O software “SNNS” permite acompanhar o erro médio do grupo de validação e do grupo de treinamento a cada ciclo. O treinamento foi parado antes que o erro de validação começasse a aumentar, o que indicaria o “*overtraining*” ou memorização dos dados pela rede. Assim determinam-se dois tipos de erro: o erro aparente, ou erro fornecido pela rede de aplicação, em que é o treinamento é feito com todos os dados disponíveis sem a etapa de validação e o erro verdadeiro da rede, que é o erro médio fornecido por cada grupo de validação. Esses erros são obtidos para cada saída da rede e calcula-se um erro médio em cada rede[59,76]. Neste trabalho foi escolhido o erro quadrático médio como medida de erro. Além disso, foi calculado o resíduo percentual médio de cada topologia, tanto da rede de aplicação quanto do conjunto de teste da rede, que foi definido como a diferença entre o valor esperado e o predito, em relação ao valor esperado ( $(\text{valor esperado} - \text{valor predito})/\text{valor esperado} \times 100\%$ ). Os resíduos foram calculados com os resultados não-normalizados. Assim, a definição da melhor topologia, do número de ciclos de treinamento e da taxa de aprendizado foi feita em função da melhor combinação de erros médios verdadeiro e aparente da rede, resíduos da rede de aplicação e da rede de teste e do número de conexões da rede, sendo priorizado o menor valor de cada um destes resultados.

Foram construídas três diferentes RNAs. A primeira rede, RNA-1, foi construída com o objetivo de prever aspectos morfológicos a partir das condições de processamento. A segunda rede, RNA-2, teve como objetivo a predição das propriedades mecânicas a partir dos aspectos morfológicos descritos na RNA-1. Por fim, a RNA-3, de cunho mais tecnológico, teve por objetivo a predição das propriedades mecânicas diretamente a partir das condições de processamento.

## 5) RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 5.1. Caracterização Reológica

### 5.1.1. Análise da degradação sob fluxo dos materiais puros

A Figura 5.1 , a seguir, apresenta a curva de viscosidade complexa em função do tempo para o PPS em ambiente inerte e a várias temperaturas.

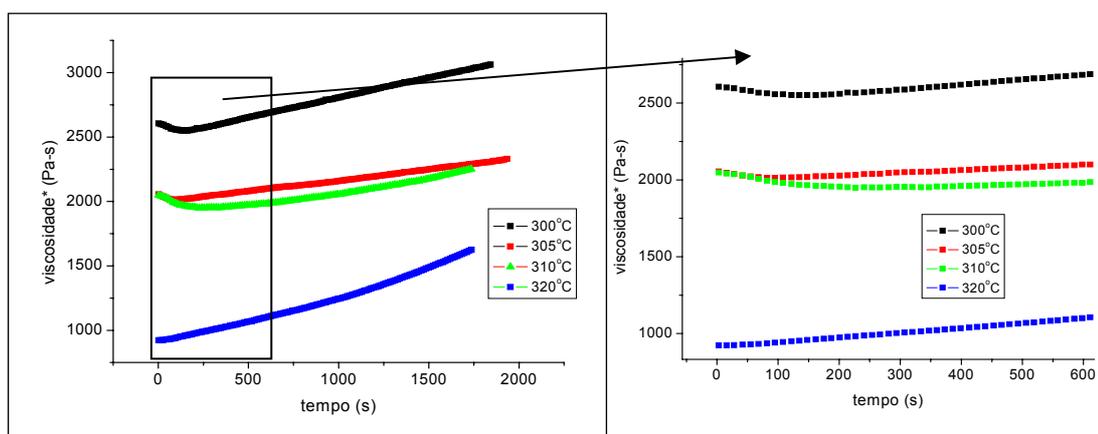


Figura 5.1– Curvas de viscosidade complexa em função do tempo para o PPS em várias temperaturas.

Pode-se observar que há um aumento da viscosidade em função do tempo, principalmente para temperatura de ensaio de 320°C. Acima desta temperatura, o processo de reticulação é ainda mais rápido e evidente. É reconhecido que o PPS tem uma grande tendência a sofrer reticulação durante o processo de degradação, o que foi observado mesmo em um ambiente inerte. Com base nestes resultados, concluímos que o tempo de residência no estado fundido durante o processamento do PPS deverá ser o menor possível, para evitar alterações muito significativas no comportamento de fluxo do material.

Uma das características do SEBS é sua excelente estabilidade térmica, podendo ser processado em temperaturas de até 260°C [66]. No entanto, a faixa usual de processamento do PPS ocorre entre 310-360°C, uma faixa de temperatura bastante acima da recomendada para o SEBS. Para avaliar o comportamento reológico do SEBS sob degradação nas temperaturas usuais

de processamento do PPS, fez-se uma análise do comportamento da viscosidade complexa em função do tempo em várias temperaturas, em ambiente com oxigênio.

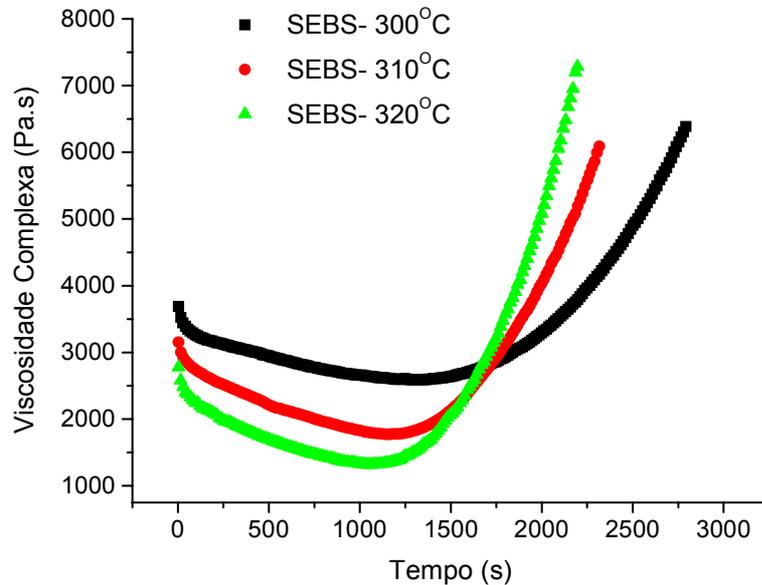


Figura 5.2 – Viscosidade complexa em função do tempo para o SEBS em várias temperaturas.

Na Figura 5.2 , observa-se que, dependendo da temperatura do ensaio, inicialmente uma redução da viscosidade complexa com o tempo até um determinado momento em que a viscosidade começa a aumentar rapidamente. Provavelmente, na primeira etapa está prevalecendo a degradação por cisão térmica, sendo verificada a redução na viscosidade do material. Na segunda etapa, em tempos acima de 1000s, pode estar havendo a combinação dos radicais gerados, resultando em reticulação do material e, conseqüentemente, aumento em sua viscosidade. Nesta segunda etapa, o processo de reticulação prevalece sobre o processo de cisão. Essa mudança na viscosidade do SEBS poderá afetar a razão de viscosidade da blenda e, portanto, a morfologia final.

Como tempos de processamento típicos não excedem poucos minutos, imagina-se que durante a extrusão e injeção da blenda, não se atingiria a região de aumento da viscosidade. Como precaução, decidiu-se por aumentar a estabilização térmica do SEBS.

Allen e colaboradores [77]) estudaram o mecanismo de degradação do SEBS por diversas técnicas e concluíram que a degradação termo-oxidativa leva à oxidação e à cisão de cadeia na divisão das fases de poliestireno e de borracha. Isto resulta na formação de grupos de acetofenonas terminais nas unidades de poliestireno e de ácidos carboxílicos nos finais de cadeia do grupo olefínico. Não há evidências de reticulação na fase de poliestireno. Já a fase olefínica apresenta acentuada oxidação e reticulação, associada com a formação inicial de espécies instáveis de hidroperóxidos primários. A presença de antioxidantes fenólicos estericamente impedidos e de fosfitos é altamente sinérgica na inibição da oxidação e na separação de fases através da destruição dos grupos de acetofenona terminais.

Consultando a assistência técnica da Ciba Especialidades Químicas, foi sugerida a utilização de dois antioxidantes: HP2225 e Irganox 3052.

O antioxidante HP2225 é uma blenda de 15% lactona (HP-136) com 42,5% de um antioxidante fenólico estericamente impedido (Irganox 1010) e 42,5% de um organofosfito (Irgafos 168). A função da lactona é capturar os radicais carbônicos ( $R\bullet$ ), inibindo o processo de oxidação assim que é iniciado. O organofosfito tem baixa volatilidade e é particularmente resistente à hidrólise, protegendo o polímero durante o seu processamento através da decomposição dos hidroperóxidos. Já o fenol estericamente impedido contribui sinergeticamente no processamento e previne a degradação termo-oxidativa, promovendo maior estabilidade térmica do polímero em serviço [78].

Já o Irganox 3052, é um fenol estericamente impedido, que contém uma parte capaz de desativar radicais alquil. É estável ao calor e a luz, tem baixa volatilidade e protege substratos orgânicos tanto contra degradação termo-oxidativa quanto puramente térmica. Este aditivo é particularmente ativo sob altas temperaturas de processamento, mostrando-se efetivo como terminador de cadeia, inibidor de géis e como estabilizante sob condições de elevado cisalhamento. O melhor desempenho do Irganox 3052 é obtido quando é combinado com antioxidantes fenólicos apropriados, fosfitos e estabilizantes a luz, como aminas estericamente impedidas [79]. Desta forma, utilizou-se a concentração sugerida desses antioxidantes no SEBS, que foi de 0,25% de

HP2225 e 0,5% de Irganox 3052. Foi realizado o ensaio de viscosidade complexa em função do tempo para o SEBS estabilizado, nas mesmas condições apresentadas anteriormente, como é mostrado na Figura 5.3.

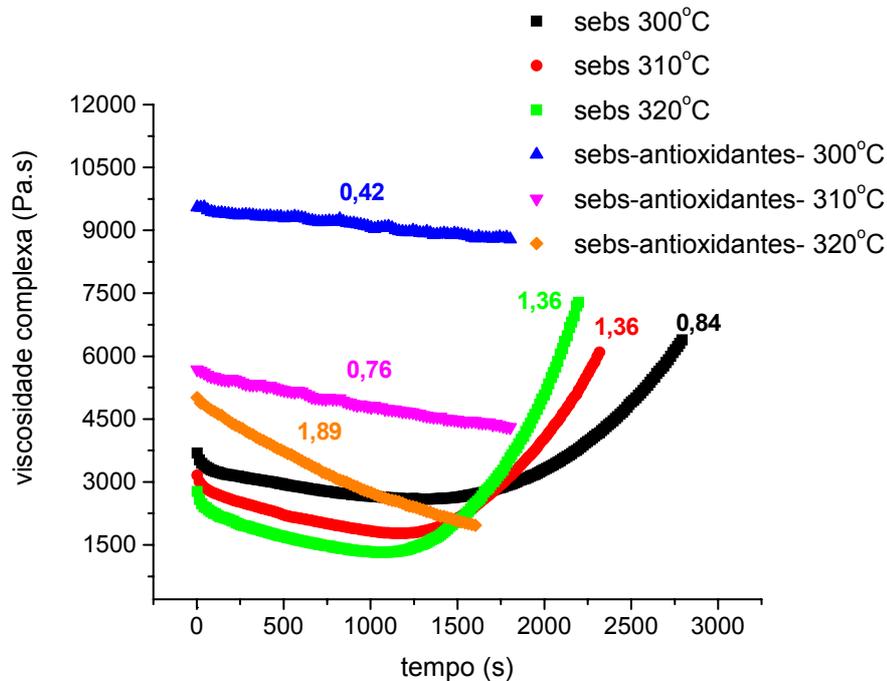


Figura 5.3– Viscosidade complexa em função do tempo para o SEBS com e sem antioxidantes em várias temperaturas.

Os números próximos a cada curva de viscosidade representam uma razão de redução da viscosidade complexa em função do tempo, antes do início de reticulação. Pode-se observar que no SEBS com antioxidantes, até 1600s, não há indícios de início da reticulação e a taxa de redução é muito inferior à do SEBS sem antioxidante, exceto para a temperatura de 320°C. Provavelmente, os antioxidantes utilizados estejam reduzindo a cisão térmica das cadeias até 310°C e estabilizando os radicais formados, evitando sua recombinação e, conseqüentemente a reticulação do SEBS, em todas as temperaturas analisadas.

Portanto, a temperatura escolhida para processamento da blenda PPS/SEBS foi 310°C, pois nesta temperatura, observou-se uma redução de apenas 10% na viscosidade do SEBS em 10 minutos. Acredita-se que o tempo

total de processamento da blenda, incluindo a extrusão e a injeção dos corpos de prova, não ultrapassará esse tempo de 10 minutos.

### 5.1.2. Curva viscosidade para os materiais puros e para a blenda

A Figura 5.4 a seguir, apresenta os resultados da viscosidade a baixas taxas de cisalhamento para SEBS comparativamente aos obtidos para o PPS nas temperaturas de 300 e 320°C.

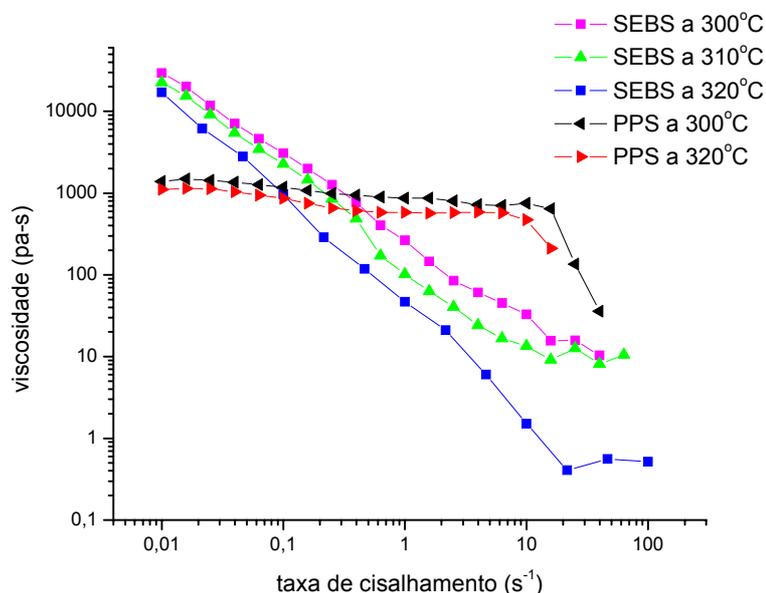


Figura 5.4– Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o SEBS e o PPS, obtida no reômetro rotacional ARES, da Rheometrics.

Pode-se observar que o SEBS não apresenta um *plateau* Newtoniano a baixas taxas de cisalhamento medidas, ao contrário do PPS.

A Figura 5.5 a seguir, apresenta as curvas de viscosidade a altas taxas de cisalhamento para o SEBS às temperaturas de 300, 310 e 320°C, comparativamente às curvas do PPS, obtidas a 300 e 320°C.

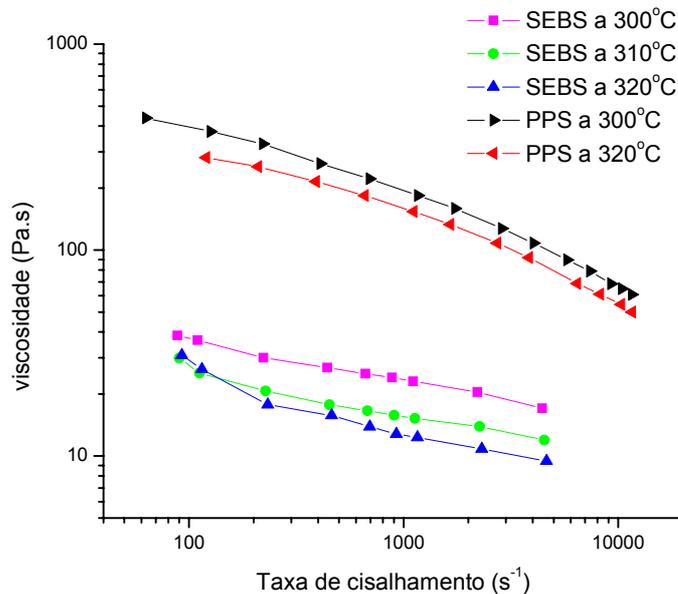


Figura 5.5 - Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o SEBS e o PPS obtidos por reometria capilar.

A Tabela 5.1 apresenta os valores do índice de pseudoplasticidade,  $n$ , e de consistência,  $m$ , para o SEBS e o PPS, que seguem o modelo de viscosidade de um fluido lei de potências ( $\eta = m \cdot \dot{\gamma}^{n-1}$ ), onde  $\eta$  é a viscosidade e  $\dot{\gamma}$ , a taxa de cisalhamento.

Tabela 5.1– Valores do índice de pseudoplasticidade ( $n$ ) e da consistência ( $m$ ) para o SEBS e o PPS.

	SEBS 300°C	a	SEBS 310°C	a	SEBS 320°C	a	PPS 300°C	a	PPS 320°C	a
$n$	0,69		0,64		0,60		0,62		0,64	
$m$ (Pa.s <sup><math>n</math></sup> )	200		184		224		2399		1585	

Observa-se, portanto, que o SEBS e o PPS apresentam valores do índice de pseudoplasticidade bastante próximas, mas a consistência do PPS é praticamente uma ordem de grandeza superior à do SEBS.

Não foi possível obter os valores de viscosidade do SEBS nas mesmas taxas de cisalhamento conseguidas com o PPS devido à ocorrência de fratura do fundido acima das taxas de  $4500 \text{ s}^{-1}$ . Portanto, para se calcular a razão de viscosidades entre o SEBS e o PPS em função da taxa de cisalhamento, utilizou-se o modelo de viscosidade de lei de potências para se obter a viscosidade do SEBS na mesma faixa de taxa de cisalhamento que o PPS. A Figura 5.6 apresenta a razão de viscosidades entre o SEBS e o PPS em função da taxa de cisalhamento, às temperaturas de 300 e 320°C.

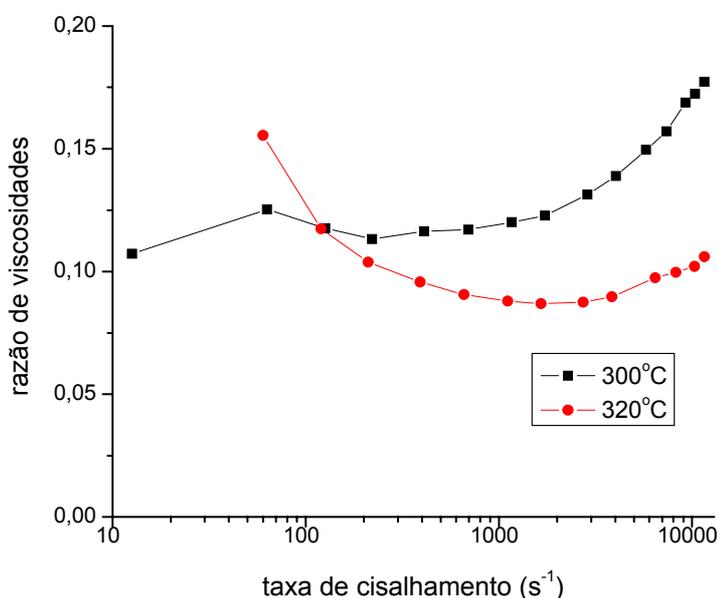


Figura 5.6– Razão de viscosidades entre o SEBS e o PPS em função da taxa de cisalhamento obtida às temperaturas de 300 e 320°C.

Em toda faixa de altas taxas de cisalhamento obtidas no reômetro capilar, observa-se que a razão de viscosidades é sempre menor que 1 e superior a 0,1, no caso da temperatura de 300°C, e ligeiramente menor que 0,1, no caso da temperatura de 320°C. Nesta faixa de razões de viscosidade, há condições favoráveis para deformação e eventual quebra de partículas, como é citado na literatura [33].

Corroborando com os resultados de degradação obtidos, decidiu-se por utilizar apenas a temperatura de 310°C para o processamento da blenda PPS/SEBS. A Figura 5.7 apresenta a curva de viscosidade para o PPS, às

temperaturas de 300 e 320°C, e para a blenda PPS/SEBS, à temperatura de 310°C, em função da taxa de cisalhamento.

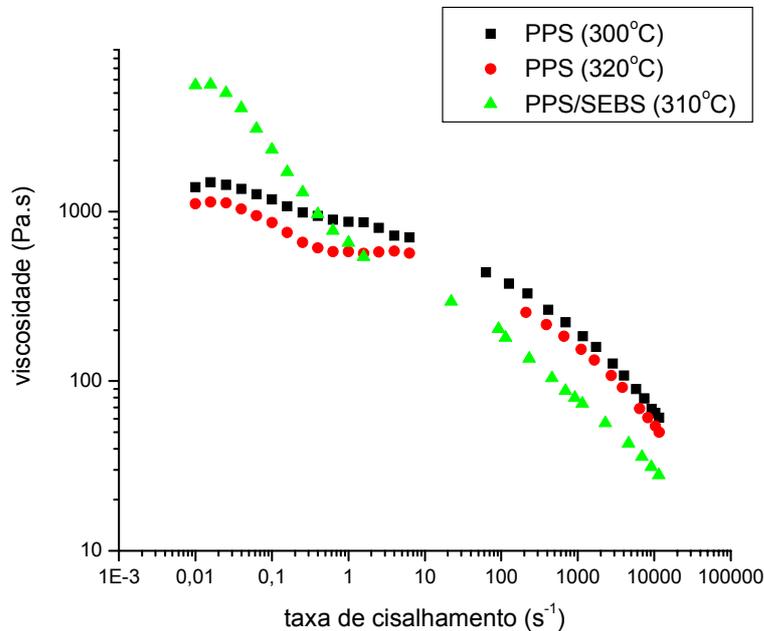


Figura 5.7 – Curva de viscosidade para o PPS a 300 e 320°C e para a blenda PPS/SEBS (80/20) a 310°C.

Para a realização da simulação no programa Moldflow<sup>®</sup>, é necessário fornecer dados como os parâmetros do modelo de viscosidade de Cross-WLF e a temperatura de “no flow”, que indica a temperatura em que não há mais fluxo de polímero, ou seja, a velocidade do polímero é zero.

Como demonstrado por Bretas e colaboradores [67]) a temperatura em que ocorre o início da solidificação, sob uma condição de fluxo, pode ser determinada no ponto em que ocorre um aumento abrupto na viscosidade complexa. A Figura 5.8 mostra os resultados da viscosidade complexa em função da temperatura para o PPS e para a blenda PPS/SEBS e o ponto onde ocorre essa mudança abrupta.

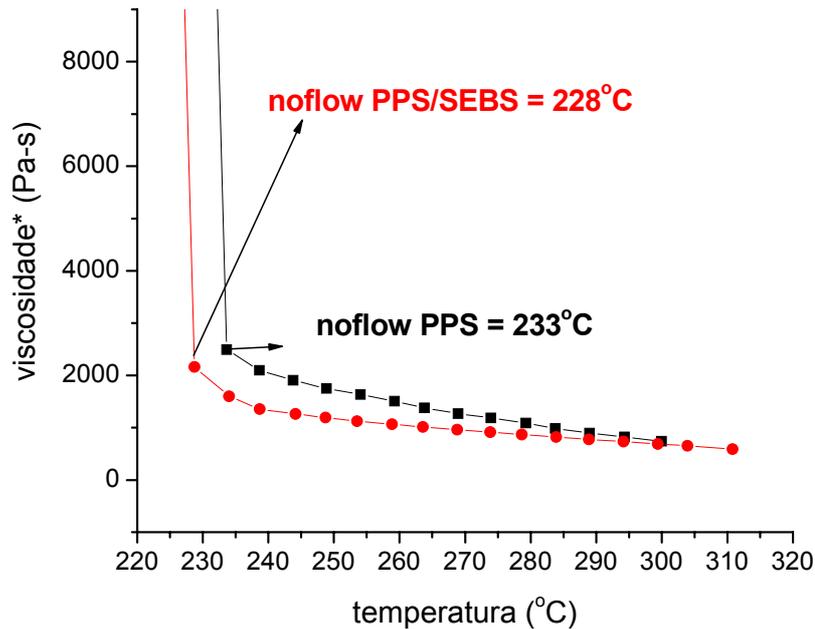


Figura 5.8- Viscosidade complexa em função da temperatura para o PPS (■) e para a blenda PPS/SEBS (●).

Desta forma, determinou-se a temperatura de “no flow” para o PPS puro e para a blenda como sendo 233°C e 228°C , respectivamente. Pode-se observar que houve uma redução de apenas 5°C na temperatura de “no flow” da blenda em relação ao PPS puro.

Com este resultado, foi possível fazer o ajuste da curva de viscosidade do PPS puro para a obtenção dos parâmetros do modelo de Cross-WLF (equação 4.1a), que foi o modelo de viscosidade disponível no programa Moldflow® que melhor se ajustou aos dados experimentais. A partir deste ajuste, foram determinados os valores de  $\eta_0$ ,  $\tau$  e  $n$  para cada uma das temperaturas de ensaio. A Figura 5.9 apresenta o ajuste ao modelo de Cross (linha em vermelho) para a temperatura de 320°C.

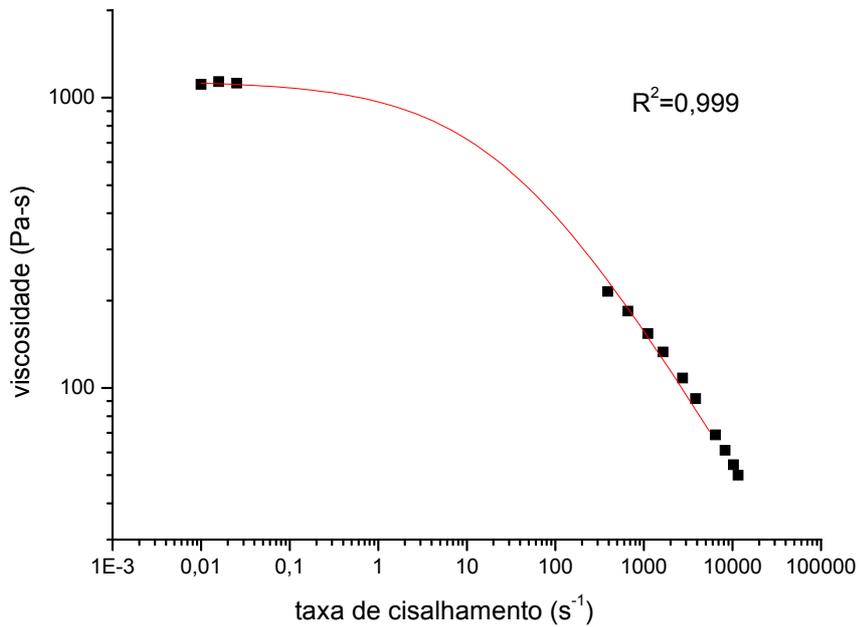


Figura 5.9- Ajuste ao modelo de Cross para os dados experimentais de viscosidade do PPS em função da taxa de cisalhamento a 320°C.

A partir dos valores de  $\eta_0$  obtidos para cada temperatura de ensaio, fez-se o ajuste da equação 4.1b, para a obtenção dos parâmetros  $D_1$ ,  $A_1$  e  $A_2$ , como mostra a Figura 5.10.

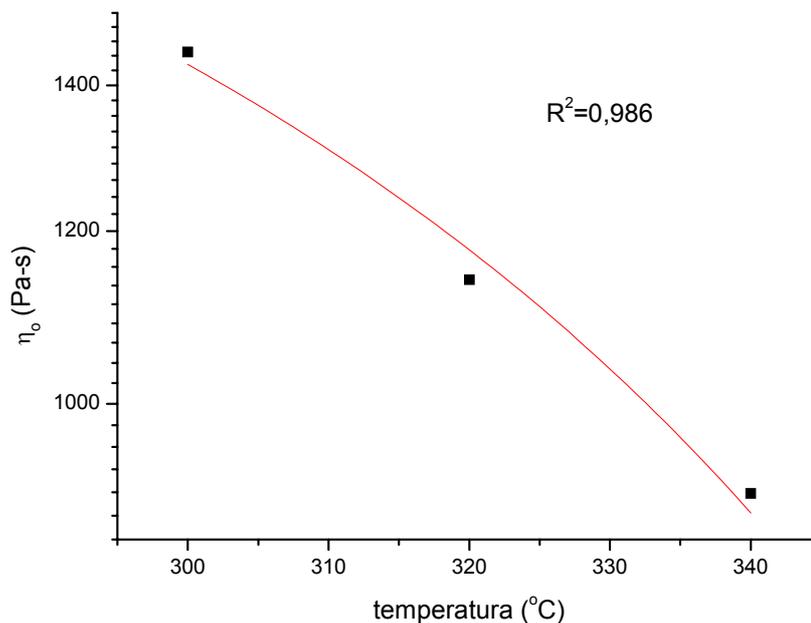


Figura 5.10- Ajuste para a obtenção dos parâmetros da equação 4.1 b.

A Tabela 5.2 apresenta todos os parâmetros ajustados do modelo de Cross-WLF que foram fornecidos ao programa Moldflow<sup>®</sup>.

Tabela 5.2 - Parâmetros ajustados do modelo de Cross-WLF (equações 4.1 a e 4.1b).

Parâmetro	η <sub>0</sub> (Pa-s)	τ (Pa)	n	D1(Pa-s)	A1	A2 (K)
valor	1140	30381	0,49	46258	2,4	65,4

Para a blenda PPS/SEBS, o ajuste da curva de viscosidade foi feito utilizando-se um polinômio de segunda ordem disponível no Moldflow<sup>®</sup> (equação 4.2). A Figura 5.11 apresenta o ajuste desta equação aos dados experimentais na temperatura de 310°C.

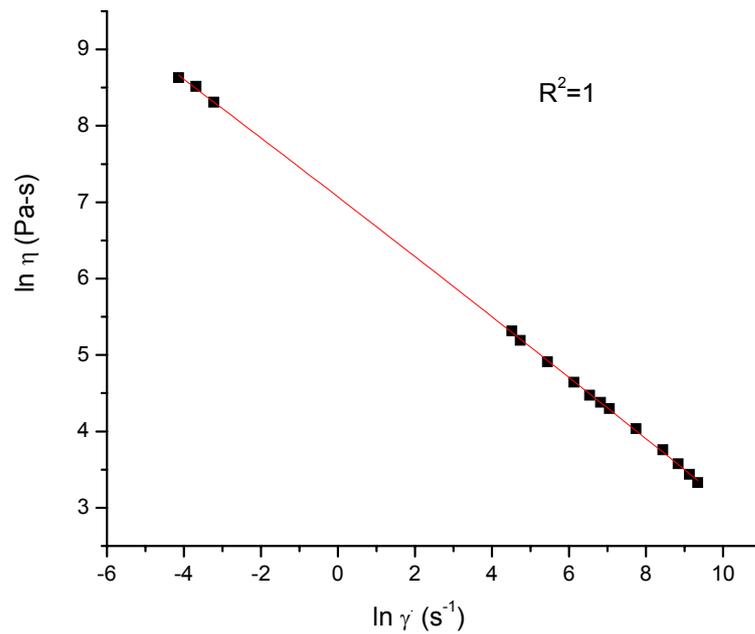


Figura 5.11- Ajuste dos dados experimentais de viscosidade em função da taxa de cisalhamento da blenda PPS/SEBS ao modelo descrito pela equação 4.2.

Os parâmetros ( $P_1$  a  $P_6$ ) do polinômio descrito pela equação 4.2 estão apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3- Parâmetros do polinômio de segunda ordem descrito pela equação 4.2 ajustados aos dados experimentais de viscosidade em função da taxa de cisalhamento da blenda PPS/SEBS.

parâmetros	$P_1$	$P_2$	$P_3$	$P_4$	$P_5$	$P_6$
valor	2,354	-0,194	0,008	-0,001	-0,001	0

## 5.2. Caracterização Térmica por DSC

### 5.2.1. Cinética de Cristalização Isotérmica

### 5.2.1.1. PPS

Como o PPS é um polímero de cristalização lenta, procurou-se conhecer a sua cinética de cristalização não-isotérmica a partir do estado fundido nas temperaturas de 300, 310, 320 e 330°C, que é a faixa de temperatura recomendada para o processamento do PPS. A partir desses resultados experimentais, determinaram-se os parâmetros da constante de cristalização não-isotérmica de Nakamura,  $K(T)$  (equação 3.12).

O valor de  $T_m^0$ , igual a 285°C, foi obtido através do método de Hoffman-Weeks, onde o cruzamento do ajuste linear do gráfico de temperatura de fusão ( $T_m$ ) em função da temperatura de cristalização ( $T_c$ ) com a reta a 45° de  $T_m=T_c$  define o valor de  $T_m^0$  [63,69]. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do PPS foi obtida através de um ensaio de DMTA em uma amostra injetada.

Os parâmetros da equação de Hoffman e Lauritzen modificada, usados para calcular a constante cinética de cristalização não-isotérmica de Nakamura ( $K(T)$ ) em toda a faixa de temperatura de cristalização de interesse (equação 3.10), estão apresentados na Tabela 5.4 e, na Figura 5.12, está apresentado o gráfico de  $K(T)$  em função da temperatura de cristalização para as várias temperaturas de fusão analisadas.

Tabela 5.4-Parâmetros do modelo para calcular a constante cinética de cristalização não-isotérmica de Nakamura  $K(T)$  para o PPS.

$T_{\text{fusão}} (^{\circ}\text{C})$	300	310	320	330
$K_g (K^2)$	154068,5	159438,6	158263,4	170881,3
$(1/t_{1/2})_0 (s^{-1})$	1835	1505,7	897	1858
$n^*$	3,14	3,23	3,38	3,08

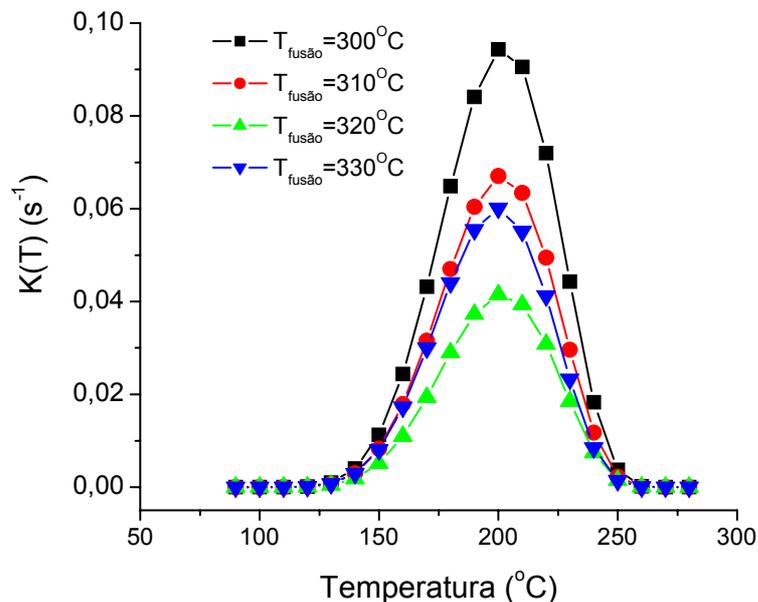


Figura 5.12– Constante de cinética de cristalização não-isotérmica de Nakamura em função da temperatura para várias temperaturas de fusão.

Observa-se que a  $300^{\circ}\text{C}$ , a cinética de cristalização é bastante rápida, possivelmente catalisada por núcleos que não foram totalmente fundidos. Aumentando-se a temperatura de fusão, observa-se uma redução na cinética de cristalização. No entanto, a  $330^{\circ}\text{C}$ , a cinética é muito próxima da temperatura de  $310^{\circ}\text{C}$ . Possivelmente, o processo de degradação e reticulação, mais significativos à temperatura de  $330^{\circ}\text{C}$ , devem estar facilitando o processo de cristalização. A taxa de cristalização máxima ocorre a  $200^{\circ}\text{C}$ , para todas as temperaturas de fusão estudadas.

Em vista dos resultados acima, pode-se imaginar que haja grandes mudanças na morfologia cristalina e, conseqüentemente nas propriedades mecânicas, do PPS moldado sob diferentes condições de injeção.

Portanto, decidiu-se por estudar também a influência das condições de processamento na morfologia cristalina e nas propriedades mecânicas do PPS puro, assim como será feito com a blenda PPS/SEBS, que é o objetivo primeiro deste trabalho.

### 5.2.1.2. PPS/SEBS

No caso da blenda PPS/SEBS, não foi variada a temperatura de fusão, como já explicado no item 5.1.1 sendo utilizada apenas a temperatura de 310°C. Durante os ensaios de cristalização isotérmica, não foi possível obter  $t_{1/2}$  para as temperaturas de cristalização abaixo de 220°C, já que a cristalização ocorria tão rapidamente que a condição isotérmica era atingida apenas após o início da cristalização. Portanto, utilizou-se as isotermas de 220, 225, 230, 235 e 240°C para o cálculo da extrapolação de  $(t_{1/2})_0$  e do valor de  $K_g$ . Os parâmetros do modelo para cálculo da constante cinética de cristalização não-isotérmica de Nakamura  $K(T)$  para a blenda PPS/SEBS e para o PPS (a 310°C) estão apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5- Parâmetros do modelo para cálculo da constante cinética de cristalização não-isotérmica de Nakamura  $K(T)$  para a blenda PPS/SEBS.

	$K_g (K^2)$	$(1/t_{1/2})_0 (s^{-1})$	$n^*$
PPS/SEBS	226495	18509	3,43

A Figura 5.13 apresenta graficamente os valores calculados de  $K(T)$  para a blenda PPS/SEBS e para o PPS puro obtidos à temperatura de fusão de 310°C, para todo o intervalo de temperaturas de cristalização do PPS.

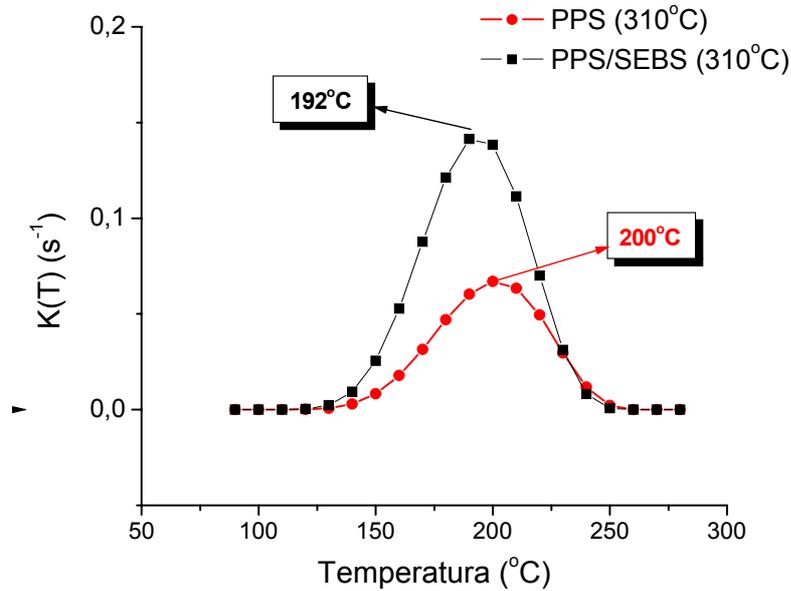


Figura 5.13- Constante de cinética de cristalização não-isotérmica de Nakamura para a blendagem PPS/SEBS e PPS puros, obtida à temperatura de fusão de 310°C.

Pode-se observar que o SEBS acelerou o processo de cristalização do PPS, fazendo com que o tempo para ocorrência de 50% da cristalização fosse reduzido drasticamente (aproximadamente em uma ordem de grandeza) e impossibilitando a obtenção de resultados de cristalização em temperaturas abaixo de 220°C. Além disso, observa-se que a temperatura de cristalização a frio ocorreu a temperaturas mais baixas e a diferença no início da cristalização é ainda mais evidente (Figura 5.13 e Figura 5.14). A análise do comportamento de fusão da blendagem sob aquecimento de 40°C/minuto revela um pico de cristalização do PPS a 134°C e um único pico de fusão a 277°C. Já o PPS puro apresenta o pico de cristalização a 139°C e o pico de fusão a 272°C.

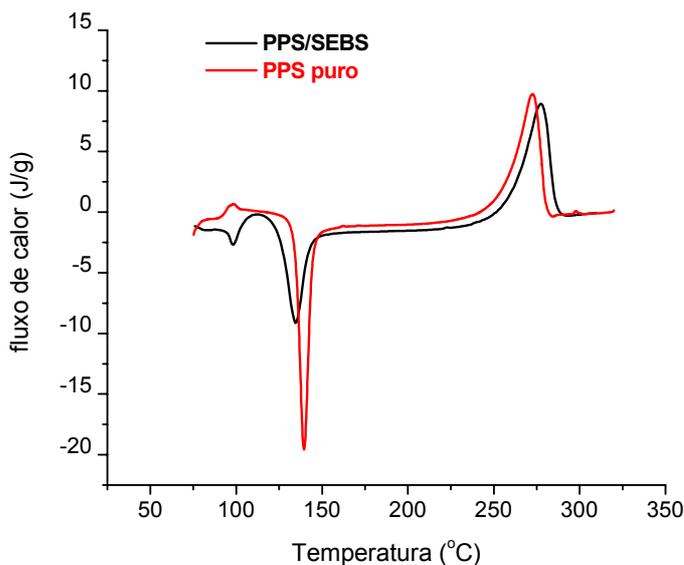


Figura 5.14– Termograma de DSC, durante o aquecimento a 40°C/minuto, para a blenda PPS/SEBS e para o PPS puro.

Após o ensaio isotérmico, com aquecimento de 10°C/min, podem ser observados dois picos de fusão: um menos intenso entre 220 e 249°C e outro entre 275 e 279°C, tanto para o PPS puro quanto para a blenda PPS/SEBS (Figura 5.15).

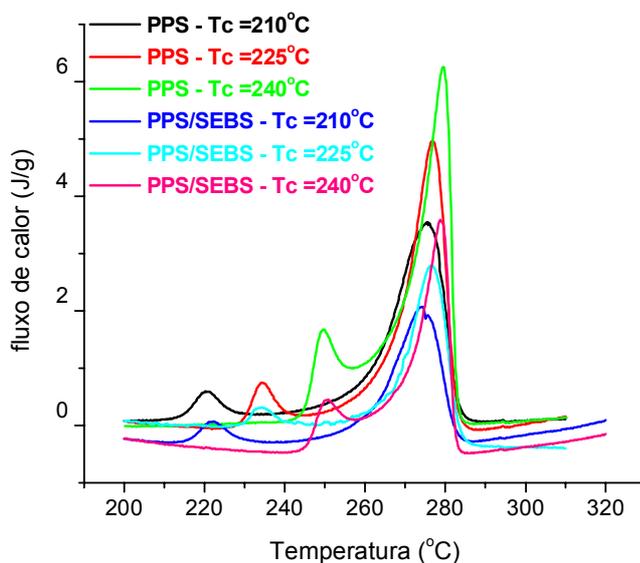


Figura 5.15– Termogramas de DSC, obtidos a 10°C/min durante o aquecimento após ensaio isotérmico às temperaturas de cristalização de 210, 225 e 240°C, para o PPS puro e para a blenda PPS/SEBS.

Observa-se na Figura 5.15 que com o aumento da temperatura em que ocorreu a cristalização isotérmica, há um deslocamento acentuado deste primeiro pico de fusão para temperaturas mais altas, enquanto que o deslocamento do segundo pico de fusão é mais discreto. Esse comportamento é observado tanto para o PPS puro quanto para a blenda PPS/SEBS, sendo que a posição dos picos é praticamente a mesma.

Esse comportamento de múltiplos picos de fusão é verificado na literatura para polímeros como o PPS [80),81)], PEEK (poli-éter-éter-cetona) e PET (polietileno tereftalato) [82),83)] quando submetidos a longos tempos de cristalização. Uma explicação para este comportamento seria um mecanismo de fusão-recristalização. A literatura mostra que o primeiro pico de fusão do PPS se desloca para temperaturas mais altas com o aumento da temperatura de cristalização, enquanto que a posição do segundo pico de fusão se mantém praticamente inalterada. O primeiro pico é observado, aproximadamente, a 10-20°C acima da temperatura de cristalização. É também amplamente aceito que esse primeiro pico endotérmico está associado à fusão de lamelas mais finas e menos perfeitas e é um reflexo da temperatura de cristalização. Por outro lado, o segundo pico endotérmico, a temperaturas mais altas, corresponde à fusão das lamelas formadas durante o estágio inicial do processo de cristalização, e sua posição não é dependente da temperatura de cristalização. No entanto, esse pico é influenciado pela fusão parcial e subsequente reorganização dos cristais durante a própria corrida de DSC. A ocorrência deste pico duplo diminui gradualmente com o aumento da temperatura de cristalização isotérmica [80)-83)].

## **5.2.2. Determinação do índice de cristalinidade**

### **5.2.2.1. DSC versus WAXS**

Como a técnica de DSC pode produzir algum rearranjo da parte cristalina sob aquecimento, incluindo recristalização, optou-se por comparar

estes resultados com medidas de cristalinidade feitas por WAXS e DSC. Para isto, escolheu-se uma amostra do PPS injetado sob a condição experimental 86/310/53 e fez-se a medida do índice de cristalinidade ao longo da espessura da amostra.

A seguir são apresentados os difratogramas de raios-X para uma amostra de PPS amorfa ou de muito baixa cristalinidade (Figura 5.16) e para uma amostra de alta cristalinidade (Figura 5.17 ).

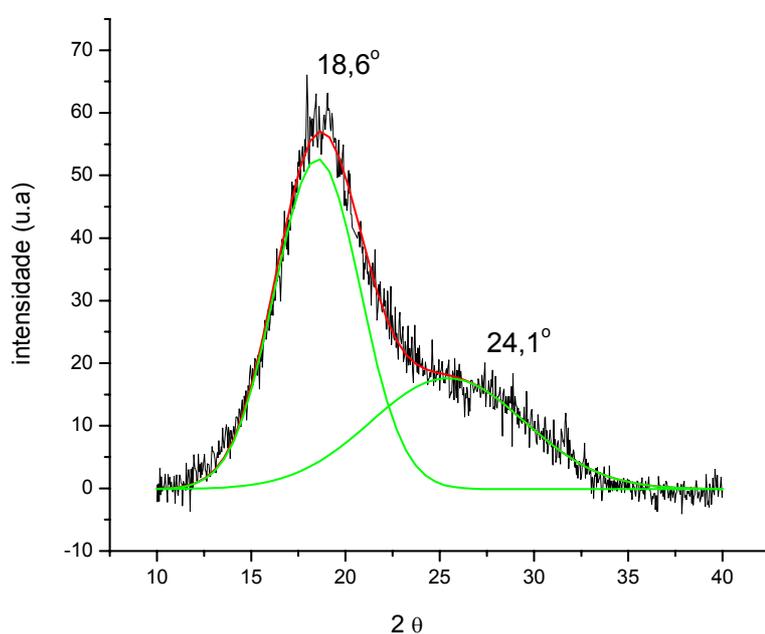


Figura 5.16 - Difratograma de raios-X para a amostra de PPS amorfa ou de muito baixa cristalinidade.

O PPS amorfo apresenta dois halos amorfos bem distintos, a  $18,6^\circ$  e  $24,1^\circ$ . Murphy e colaboradores [84]) observaram a necessidade de utilizar pelo menos dois picos para ajustar o padrão de difração da fase amorfa para amostras de PET. Eles sugerem que esse modelo de dois picos desenvolvido para o PET seja também válido para outros polímeros em que os anéis aromáticos são paralelos na fase cristalina. Estes dois picos são devido a interferências entre cadeias e representam empacotamento biaxial de cadeias adjacentes. Além disso, a proximidade destes picos amorfos a picos cristalinos

sugere que uma ordem cristalina incipiente possa estar presente ainda na fase amorfa.

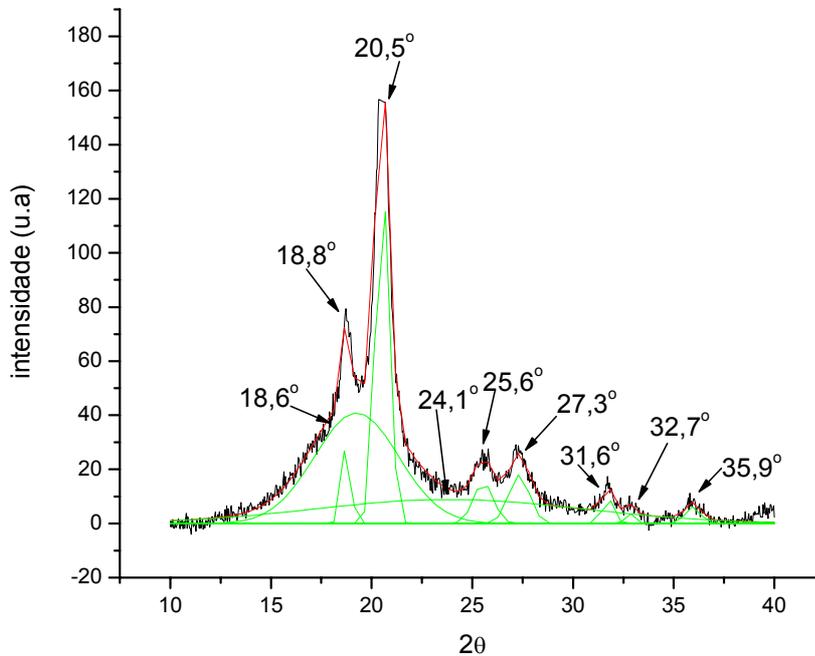


Figura 5.17– Difratoograma de raios-X para a amostra de PPS com alta cristalinidade.

Os picos de difração cristalinos encontrados estão em concordância com a literatura [ 72),83)]. O índice de cristalinidade desta amostra, calculado através da equação 4.3, foi igual a 46,1%.

A partir destes resultados, foram analisados os difratogramas de raios-X ao longo da espessura da amostra moldada na condição  $T_m/T_{inj}/Q= 86/310/53$ , como é mostrado na Figura 5.18 e na Tabela 5.6.

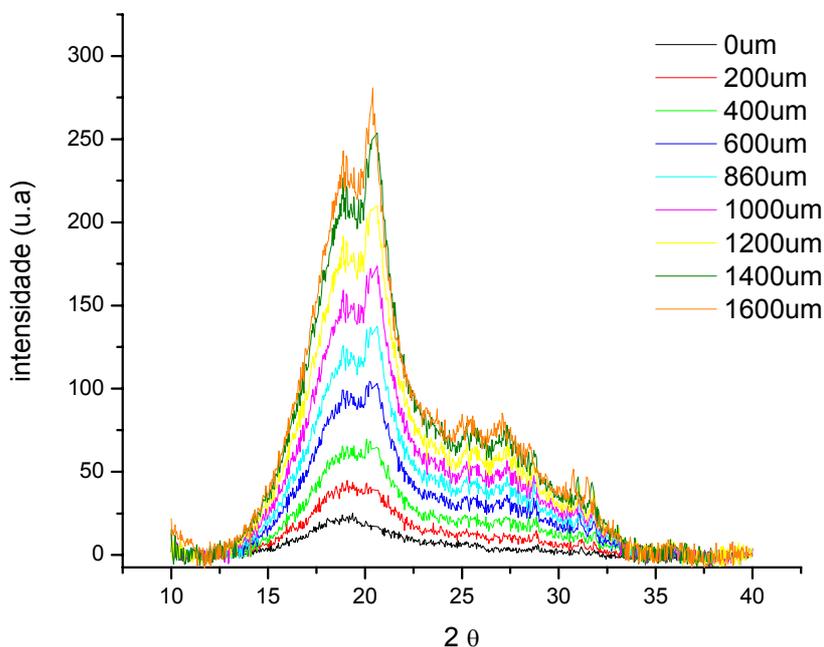


Figura 5.18– Espectros de raios-X ao longo da espessura do PPS moldado por injeção na condição ( $T_m/T_{inj}/Q= 86/310/53$ ).

Tabela 5.6–Índice de cristalinidade percentual determinado por WAXS ao longo da espessura do PPS moldado por injeção na condição ( $T_m / T_{inj}/Q:86/310/53$ ).

Índice de cristalinidade	de	0	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600
		$\mu\text{m}$								
WAXS (%)		2,6	19,4	20,8	18,4	20,2	21,2	22,3	22,9	23,2
DSC (%)		-	9,1	18,4	30,9	31,5	28,6	31,0	32,1	31,1

A Figura 5.19, a seguir, apresenta a comparação entre os perfis de percentual de cristalinidade ao longo da espessura da peça da amostra injetada na condição 86/310/53 obtidos por DSC e por WAXS. Para melhor visualização dos resultados, a morfologia foi considerada simétrica e os índices de cristalinidade obtidos entre 0 e 1600 $\mu\text{m}$  foram repetidos para a faixa de 1600 $\mu\text{m}$  a 3200 $\mu\text{m}$ .

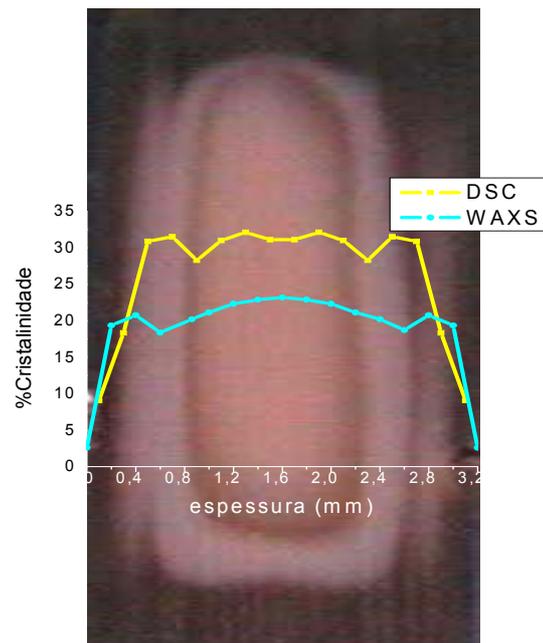


Figura 5.19– Morfologia da amostra injetada na condição  $T_m/T_{inj}/Q = 86/310/53$  em comparação com os índices de cristalinidade obtidos por DSC (curva verde) e por WAXS (curva azul) ao longo da espessura da peça.

Como pode ser observado, o resultado de cristalinidade obtido pelas duas técnicas apresenta a mesma tendência, embora os valores não sejam similares. Uma boa correlação entre os índices de cristalinidade para o PPS obtidos por WAXS e DSC também foi verificada por Lu e colaboradores [85]. Eles ressaltam que em sistemas cristalizados a temperaturas muito baixas, pode haver a formação de cristais imperfeitos e outras estruturas rígidas, mas não-cristalinas, que podem interferir na estimativa do índice de cristalinidade por DSC. No entanto, essas entidades não-cristalinas não são capazes de contribuir nas endotermas de fusão, o que justificaria a boa correlação entre as técnicas.

Além disso, a subjetividade na determinação das áreas dos picos amorfos obtidos através da deconvolução do difratograma de WAXS pode ser grande, conforme já ressaltado por Murphy e colaboradores [84]). Este fato, aliado à sobreposição dos halos amorfos a picos cristalinos ( $2\theta = 18,6$  e  $25^\circ$ ) tornaria bastante imprecisa a determinação do índice de cristalinidade para as amostras de mais baixa cristalinidade. Desta forma, decidiu-se por utilizar

apenas a técnica de DSC para caracterização da morfologia cristalina das amostras injetadas de PPS, por ter apresentados resultados qualitativamente em concordância com a técnica de WAXS e, ainda, por ser uma técnica mais rápida, de fácil análise, de boa confiabilidade e economicamente mais viável.

### 5.2.2.2. Índice de cristalinidade dos corpos de prova injetados de PPS e da blenda PPS/SEBS

A Tabela 5.7 e a Tabela 5.8 apresentam o índice de cristalinidade total dos corpos de prova injetados de PPS e da blenda PPS/SEBS nas diversas condições experimentais.

Tabela 5.7–Índice de cristalinidade total dos corpos de prova injetados de PPS.

Condição( $T_m/T_{inj}/Q$ )	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta H_f$ (J/g)	% cristalinidade
30/320/35	21,66	38,51	22,0
44/310/17	17,15	36,54	25,4
44/310/53	16,25	36,84	26,9
44/330/17	21,35	38,06	21,8
44/330/53	20,97	38,86	23,4
65/304/35	9,08	38,09	37,9
65/320/5	19,33	37,58	23,9
65/320/35	21,77	39,17	22,7
65/320/65	20,57	38,56	23,5
65/336/35	22,13	35,81	17,9
86/310/17	12,97	38,16	32,9
86/310/53	10,69	38,00	35,7
86/330/17	19,84	40,06	26,4
86/330/53	21,73	39,42	23,1
96/320/35	19,41	37,84	24,0
Variação (%)			100

Tabela 5.8 – Índice de cristalinidade total dos corpos de prova injetados da blenda PPS/SEBS.

Condição( $T_m/Q/P_h$ )	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta H_f$ (J/g)	% cristalinidade
30/35/40	7,74	28,06	26,6
44/17/30	5,90	27,93	28,8
44/17/50	7,09	26,97	26,0
44/53/30	8,08	29,38	27,8
44/53/50	7,65	27,93	26,5
50/25/50	8,06	28,43	26,6
65/5/40	4,64	27,54	29,9
65/35/22	6,83	27,40	26,9
65/35/40	6,82	27,56	27,1
65/35/58	6,91	26,56	25,7
65/65/40	7,79	27,42	25,7
70/40/35	7,35	27,67	26,6
86/17/30	6,10	27,27	27,6
86/17/50	5,81	27,28	28,0
86/53/30	6,39	29,12	29,7
86/53/50	7,70	28,08	26,6
90/10/45	7,35	27,67	26,6
96/35/40	6,58	29,47	29,9
Variação(%)			16

Através da Figura 5.20 pode-se observar que houve uma acentuada variação no índice de cristalinidade total do PPS moldado em diferentes condições ( em torno de 100%), enquanto que para a blenda PPS/SEBS essa variação é pouco evidente (em torno de 16%). Como já observado anteriormente, a presença do SEBS provocou um aumento na cinética de cristalização do PPS, fazendo que a cristalização ocorresse mais rapidamente e, conseqüentemente, sofresse menor influência das condições de processamento.

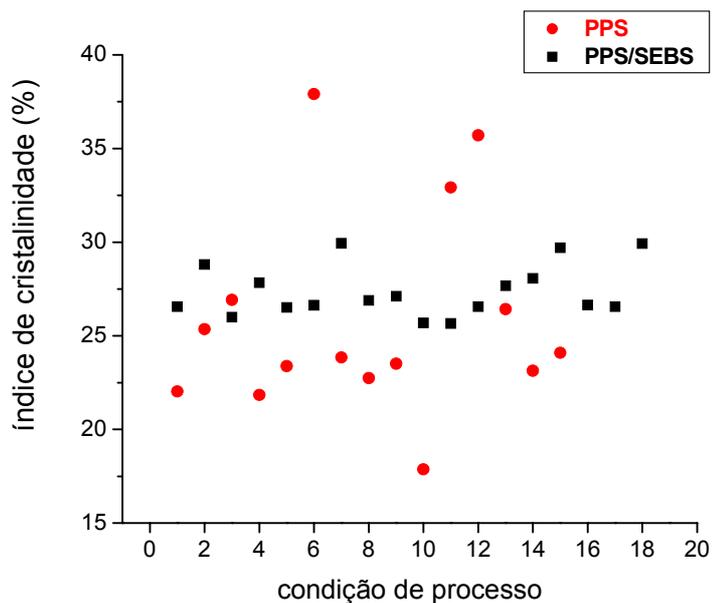


Figura 5.20- Índice de cristalinidade em função da condição de processamento para o PPS e a blenda PPS/SEBS.

Em virtude desses resultados, decidiu-se por analisar a variação do índice de cristalinidade ao longo da espessura da peça moldada apenas para o PPS puro.

### 5.3. Caracterização Morfológica

#### 5.3.1. Caracterização Morfológica do PPS por Microscopia Ótica

O corte das amostras no micrótomo resultou na obtenção de uma superfície plana e polida, permitindo a observação da morfologia gerada durante o processamento por microscopia ótica, como pode ser visto na Figura 5.21. Dependendo da condição experimental, a visualização da morfologia foi mais adequada utilizando-se apenas luz transmitida (LT) ou luz refletida (LR) ou ambas (RT).

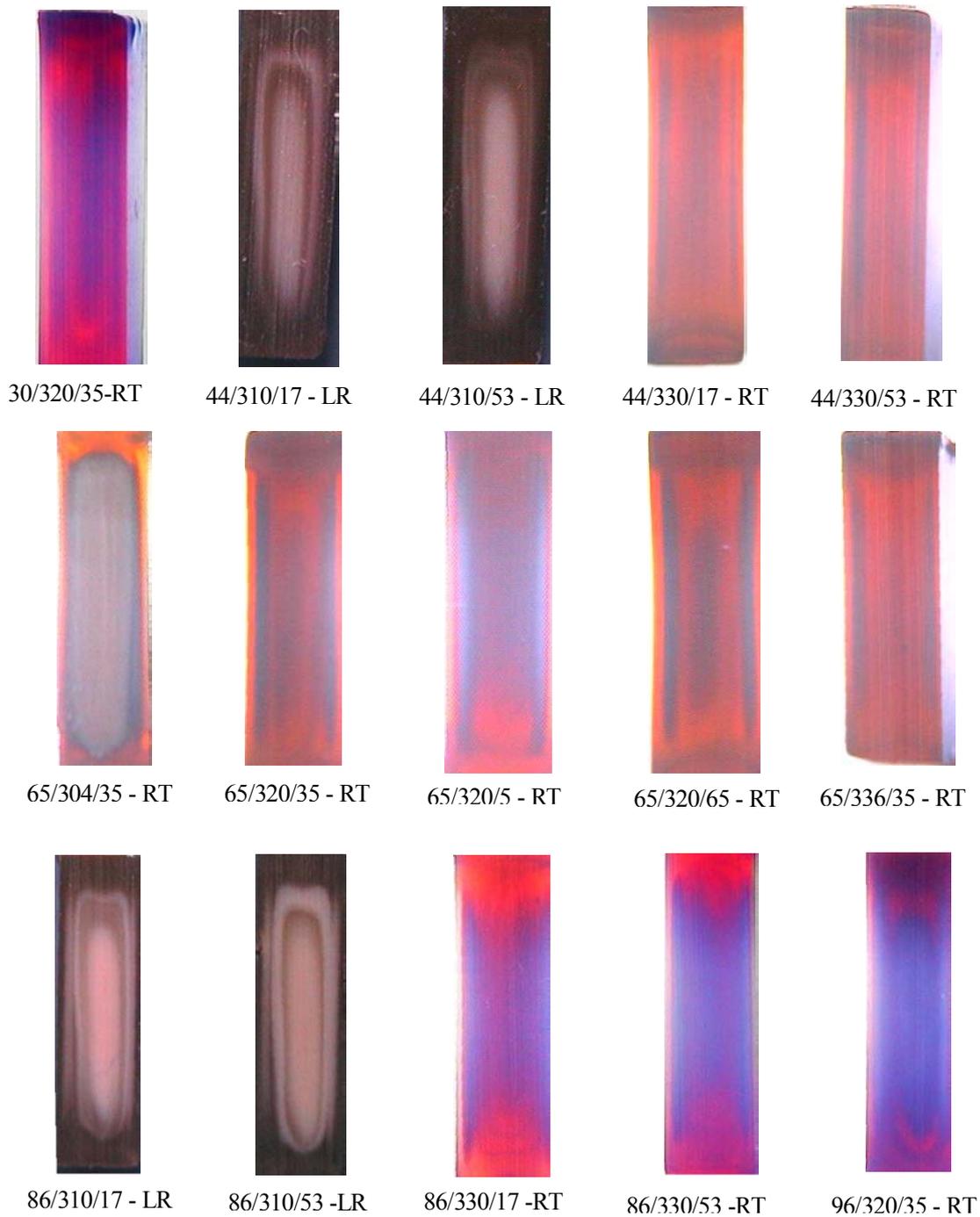


Figura 5.21– Morfologia dos corpos-de-prova de PPS moldados por injeção, observada no estereoscópio ( $T_m/T_{inj}/Q$ ). As observações foram feitas com luz refletida e transmitida (RT) e apenas com luz refletida (LR), respectivamente.

Nas imagens feitas com luz refletida (LR), a cor escura indica a região de baixa cristalinidade ou amorfa, enquanto que a cor clara e opaca, a região de maior cristalinidade. Com a luz transmitida e refletida (RT), a situação se inverte: a cor clara e translúcida indica a região de baixa cristalinidade ou amorfa e, a cor escura, a região de maior cristalinidade.

A partir de filmes retirados das amostras injetadas, foram feitas tentativas de medir o tamanho dos esferulitos através do microscópio, mas seu reduzido tamanho impossibilitou a análise.

Como pode ser observado na Figura 5.21, as condições de processamento utilizadas resultaram em diferenças significativas entre algumas condições, principalmente à baixas temperaturas do fundido de 304 e 310°C. Pode-se observar que aumentando a temperatura do molde de 30 para 90°C, por exemplo, há uma tendência de aumento da cristalinidade no meio da peça. Com a temperatura de fundido em 310°C, observa-se a formação de anéis cristalinos em torno do núcleo cristalino, o que não é observado em temperaturas do fundido superiores, independentemente da temperatura do molde e da velocidade de injeção. Com aumento da velocidade de injeção de 5 para 65cm<sup>3</sup>/s observa-se uma tendência de aumento na área cristalina próxima ao centro da peça.

Para quantificar a morfologia cristalina observada nas amostras injetadas de PPS, foi determinado o índice de cristalinidade ao longo da espessura da peça a cada 200µm, em camadas partindo da superfície (0µm) até o centro da peça (1600µm), totalizando oito camadas (C1 a C8), como mostra a Tabela 5.9.

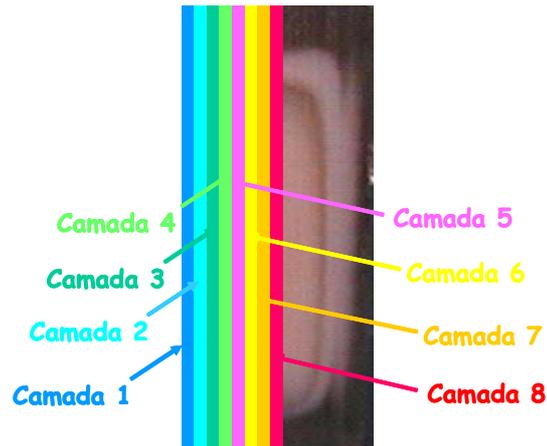


Figura 5.22- Esquema de corte das oito camadas ao longo da espessura da peça injetada de PPS.

Tabela 5.9- Índice de cristalinidade medido por DSC ao longo da semi-espessura do PPS moldado sob várias condições de injeção.

Índice de Cristalinidade (%)								
condição	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
$T_m / T_{inj}/Q$	0- 200 $\mu\text{m}$	200- 400 $\mu\text{m}$	400- 600 $\mu\text{m}$	600- 800 $\mu\text{m}$	800- 1000 $\mu\text{m}$	1000- 1200 $\mu\text{m}$	1200- 1400 $\mu\text{m}$	1400- 1600 $\mu\text{m}$
30/320/35	9,9	11,1	11,6	12,5	11,8	12,0	12,1	12,9
44/310/17	11,8	12,1	13,1	19,3	21,6	20,0	24,1	27,0
44/310/53	9,8	11,7	13,5	20,0	15,5	19,7	26,2	25,0
44/330/17	11,3	10,7	11,3	13,1	11,9	10,9	12,8	11,0
44/330/53	12,2	11,4	13,4	12,3	11,8	14,0	14,4	13,2
65/304/35	11,2	15,0	44,9	37,1	40,0	45,3	40,2	40,4
65/320/5	9,9	15,9	29,5	14,9	14,4	13,2	13,2	12,5
65/320/35	11,8	14,3	16,7	12,9	14,0	15,2	13,2	14,0
65/320/65	8,5	13,5	13,2	12,5	12,1	11,2	11,2	10,4
65/336/35	10,4	10,8	10,7	11,1	11,4	13,0	13,3	13,0
86/310/17	11,3	21,9	30,6	28,4	32,4	36,6	36,7	36,0
86/310/53	9,1	18,4	30,9	31,5	28,3	31,0	32,1	31,1
86/330/17	13,6	15,0	15,0	15,4	13,6	13,7	13,7	14,7
86/330/53	12,5	17,5	16,2	14,1	14,6	14,3	13,9	13,0
96/320/35	15,8	19,3	20,7	18,7	18,8	20,8	20,7	20,8

Analisando-se graficamente esses resultados de índice de cristalinidade, como é mostrado na Figura 5.23, observa-se que os índices das camadas 4 a 6 e das camadas 7 e 8 são muito similares.

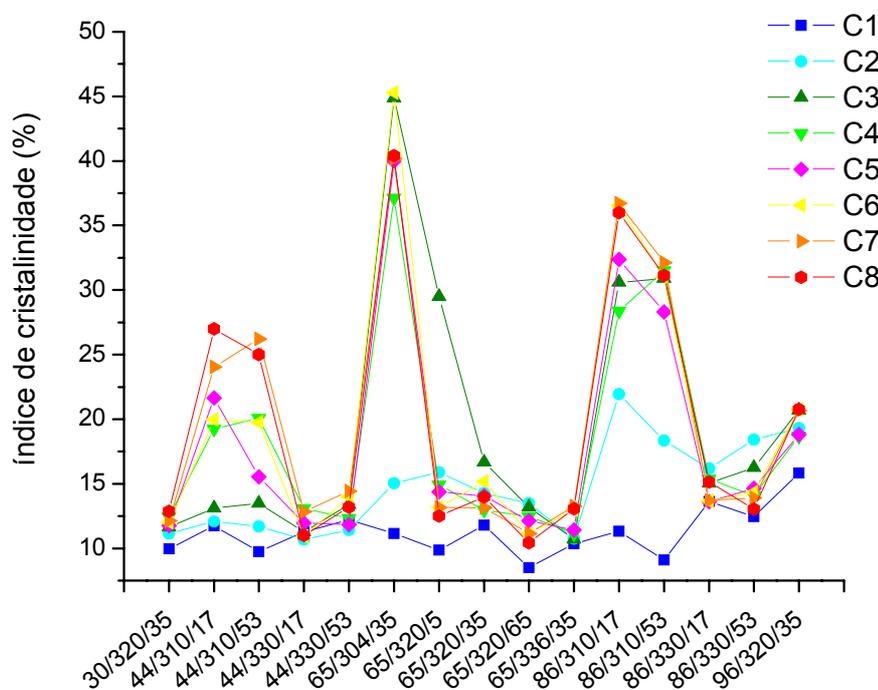


Figura 5.23– Índice de cristalinidade para cada condição experimental ao longo da espessura da peça.

Com o intuito de identificar quais destas camadas eram realmente significativas para análise, realizou-se Análise de Componentes Principais (PCA). Analisando-se os resultados dos autovalores da matriz de correlação (Tabela 5.10) e seu respectivo diagrama de autovalores (Figura 5.24), concluiu-se que apenas cinco fatores seriam capazes de representar todo o conjunto inicial de variáveis. A definição do número de fatores foi, em parte, arbitrária, mas levou em consideração o critério de Kaiser e o diagrama de autovalores, conforme apresentado no item 4.2.7.

Tabela 5.10– Autovalores da matriz correlação.

Fatores	Autovalor	% Total	Cumulativo	Cumulativo
1	5,91	73,88	5,91	73,88
2	1,23	15,43	7,15	89,31
3	0,55	6,82	7,69	96,13
4	0,24	2,96	7,93	99,09
5	0,033	0,41	7,96	99,50
6	0,023	0,29	7,98	99,79
7	0,014	0,17	7,99	99,96
8	0,0033	0,041	8,00	100,00

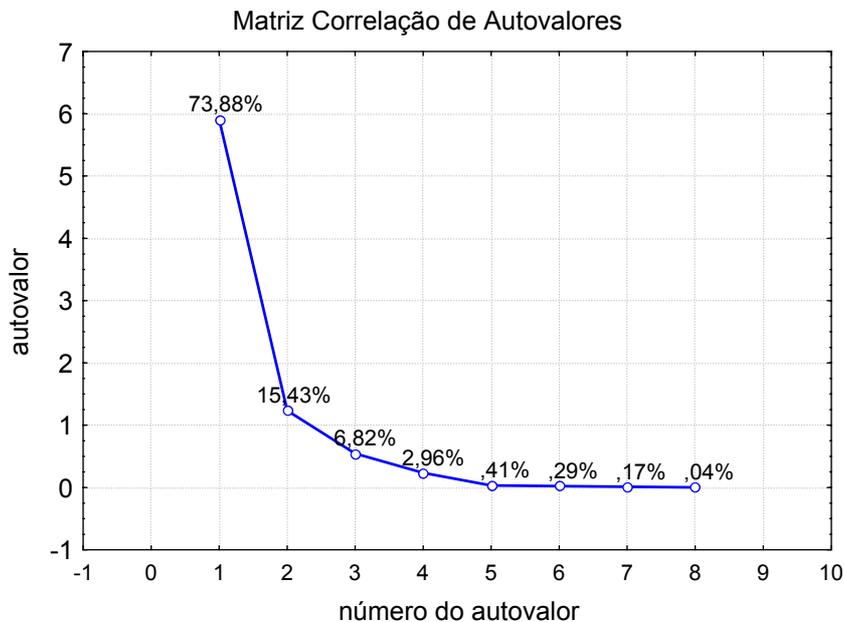


Figura 5.24- Gráfico de autovalores da matriz correlação.

Analisando-se a contribuição das variáveis para cada um dos fatores (Tabela 5.11), observa-se que a variável Camada 1 pode ser representada pelo Fator 2, a variável Camada 2 pelo Fator 3, a variável Camada 3 pelo Fator 4, as variáveis Camadas 4 a 6 pelo Fator 5 e, por fim, as variáveis Camadas 7 e 8 pelo Fator 1. Há, portanto, uma grande correlação entre as variáveis Camada 4, Camada 5 e Camada 6, e entre as variáveis Camada 7 e Camada 8. Uma análise mais rigorosa poderia ter definido apenas dois fatores significativos, o que resumiria a morfologia observada apenas em

uma camada externa (C1 e C2) e uma camada interna (C3 a C8). Esta análise será feita posteriormente para verificar se realmente apenas duas camadas seriam capazes de representar as variações morfológicas observadas nas amostras injetadas.

Tabela 5.11– Contribuição das variáveis para cada um dos fatores.

	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5
Camada 1	0	0,69	0,25	0,053	0,0055
Camada 2	0,059	0,29	0,46	0,19	0,00063
Camada 3	0,13	0	0,13	0,58	0,026
Camada 4	0,16	0,0084	0,0028	0,00013	0,37
Camada 5	0,16	0,00084	0,0052	0,0077	0,37
Camada 6	0,16	0,0015	0,015	0,0027	0,17
Camada 7	0,15	0,0086	0,048	0,087	0,054
Camada 8	0,15	0,0051	0,079	0,086	0,0026

Portanto, as variáveis Camadas 4, 5 e 6 e Camadas 7 e 8 serão substituídas pelas novas variáveis Camada 456 e Camada78, respectivamente, sendo seus valores uma média aritmética dos valores iniciais. Assim, a caracterização da morfologia cristalina das amostras injetadas de PPS pôde ser representada por cinco camadas de cristalinidade, que apresentaram variação do índice de cristalinidade em função da condição de injeção em até 320%, como mostra a Tabela 5.12.

Tabela 5.12– Índice de cristalinidade ao longo da semi-espessura do PPS moldado por injeção nas diversas condições experimentais para as cinco camadas distintas definidas pelo PCA.

$T_m / T_{inj}/Q$	C1	C2	C3	C456	C78
	0-200 $\mu\text{m}$	200-400 $\mu\text{m}$	400-600 $\mu\text{m}$	600-1200 $\mu\text{m}$	1200-1600 $\mu\text{m}$
30/320/35	9,9	11,1	11,6	12,1	12,5
44/310/17	11,8	12,1	13,1	20,3	25,5
44/310/53	9,8	11,7	13,5	18,4	25,6
44/330/17	11,3	10,7	11,3	12,0	11,9
44/330/53	12,2	11,4	13,4	12,7	13,8
65/304/35	11,2	15,0	44,9	40,1	40,3
65/320/5	9,9	15,9	29,5	14,2	12,8
65/320/35	11,8	14,3	16,7	14,1	13,6
65/320/65	8,5	13,5	13,2	11,9	10,8
65/336/35	10,4	10,8	10,7	11,8	13,2
86/310/17	11,3	21,9	30,6	32,4	36,4
86/310/53	9,1	18,4	30,9	30,3	31,6
86/330/17	13,6	15,0	15,0	14,2	14,4
86/330/53	12,5	17,5	16,2	14,4	13,5
96/320/35	15,8	19,3	20,7	19,4	20,7
Variação(%)	86	105	320	240	273

Desta forma, o índice de cristalinidade nas camadas C1, C2, C3, C456 e C78 será utilizado para a construção das redes neurais.

### 5.3.2. Caracterização Morfológica da blenda PPS/SEBS por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 5.26 a seguir apresenta a morfologia observada por MEV da blenda PPS/SEBS na condições de injeção  $T_m/Q/P_h = 86/53/50$  à cada  $200 \mu\text{m}$ , partindo da superfície ( $0\text{mm}$ ) até o centro da peça ( $1,6\text{mm}$ ).

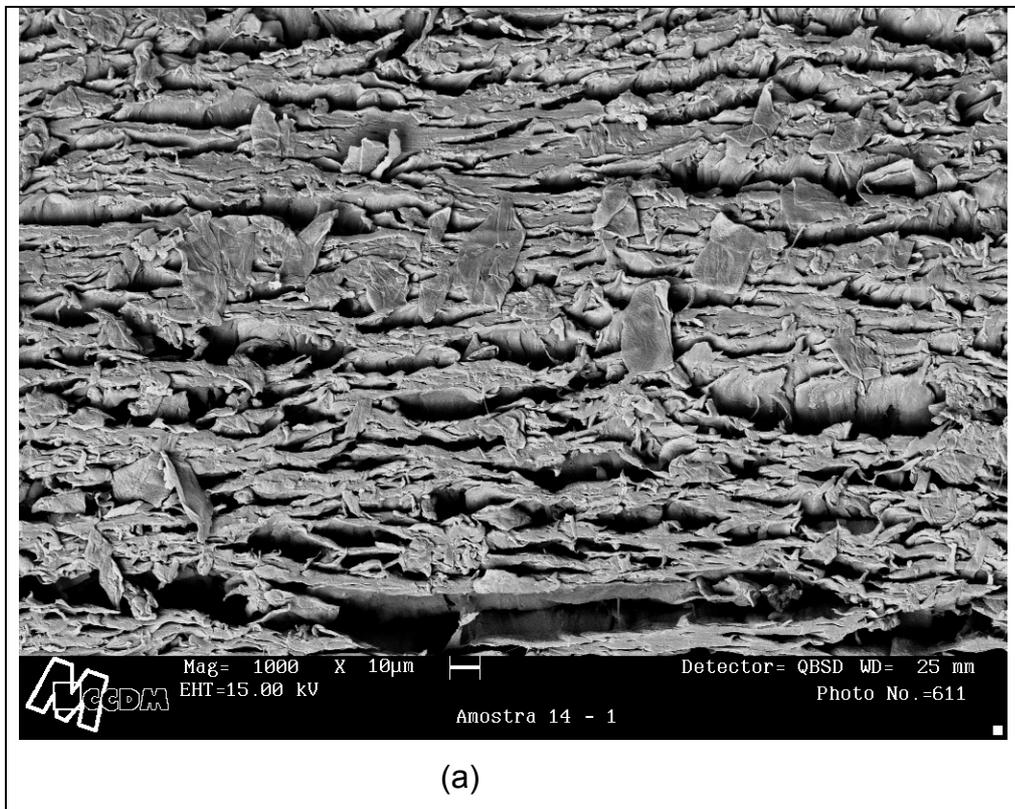


Figura 5.25- Fotomicrografias de MEV da blenda PPS/SEBS injetada na condição  $T_m/Q/P_h = 86/53/50$ . (a)  $0-200\mu\text{m}$ , (b)  $200-400\mu\text{m}$ , (c)  $400-600\mu\text{m}$ , (d)  $600-800\mu\text{m}$ , (e)  $800-1000\mu\text{m}$ , (f)  $1000-1200\mu\text{m}$ , (g)  $1200-1400\mu\text{m}$ , (h)  $1400-1600\mu\text{m}$ .

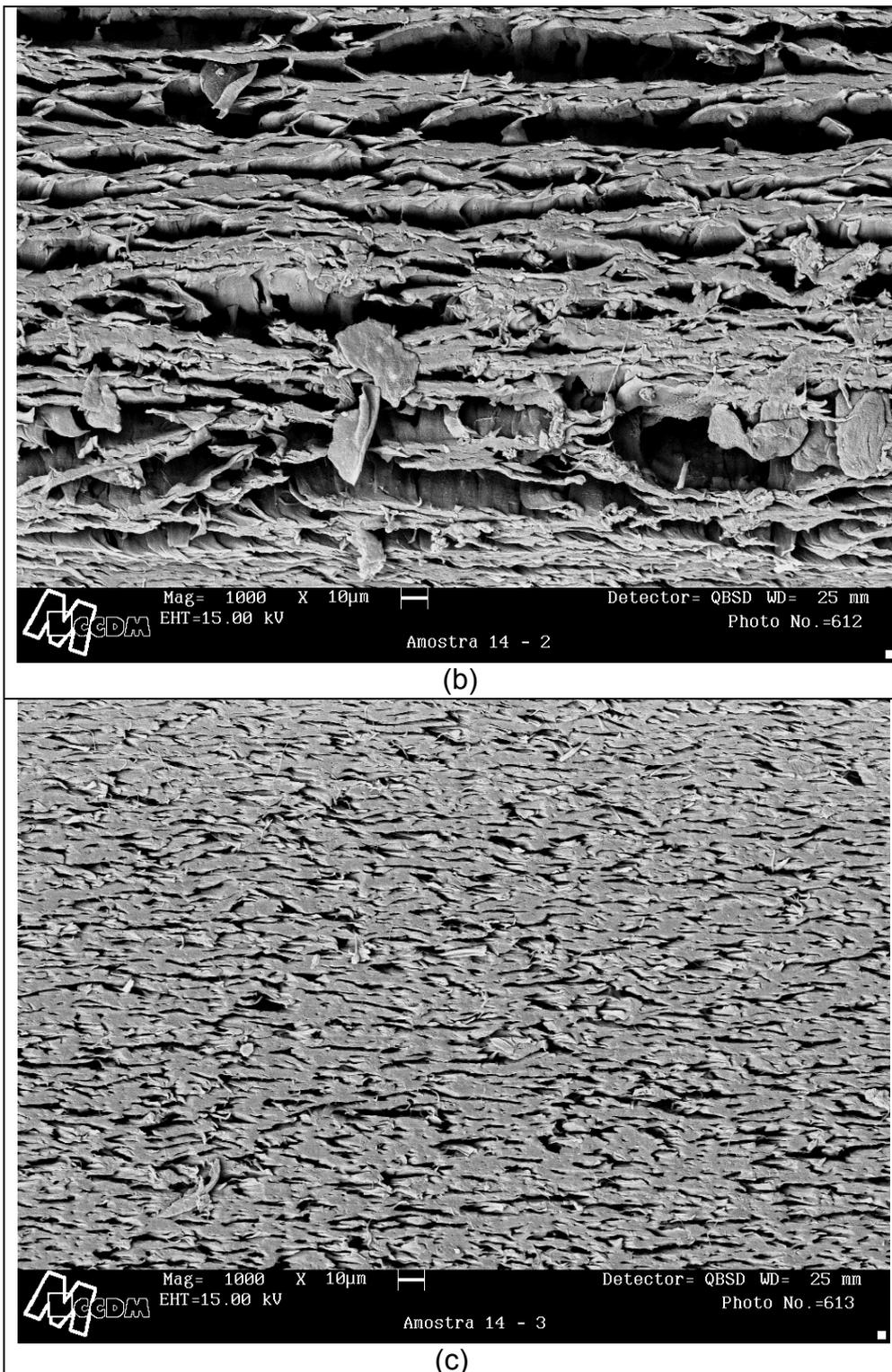


Figura 5.25 (cont.) - Fotomicrografias de MEV da blenda PPS/SEBS injetada na condição  $T_m/Q/P_h = 86/53/50$ . (a) 0-200 $\mu\text{m}$ , (b) 200-400 $\mu\text{m}$ , (c) 400-600 $\mu\text{m}$ , (d) 600-800 $\mu\text{m}$ , (e) 800-1000 $\mu\text{m}$ , (f) 1000-1200 $\mu\text{m}$ , (g) 1200-1400 $\mu\text{m}$ , (h) 1400-1600 $\mu\text{m}$ .

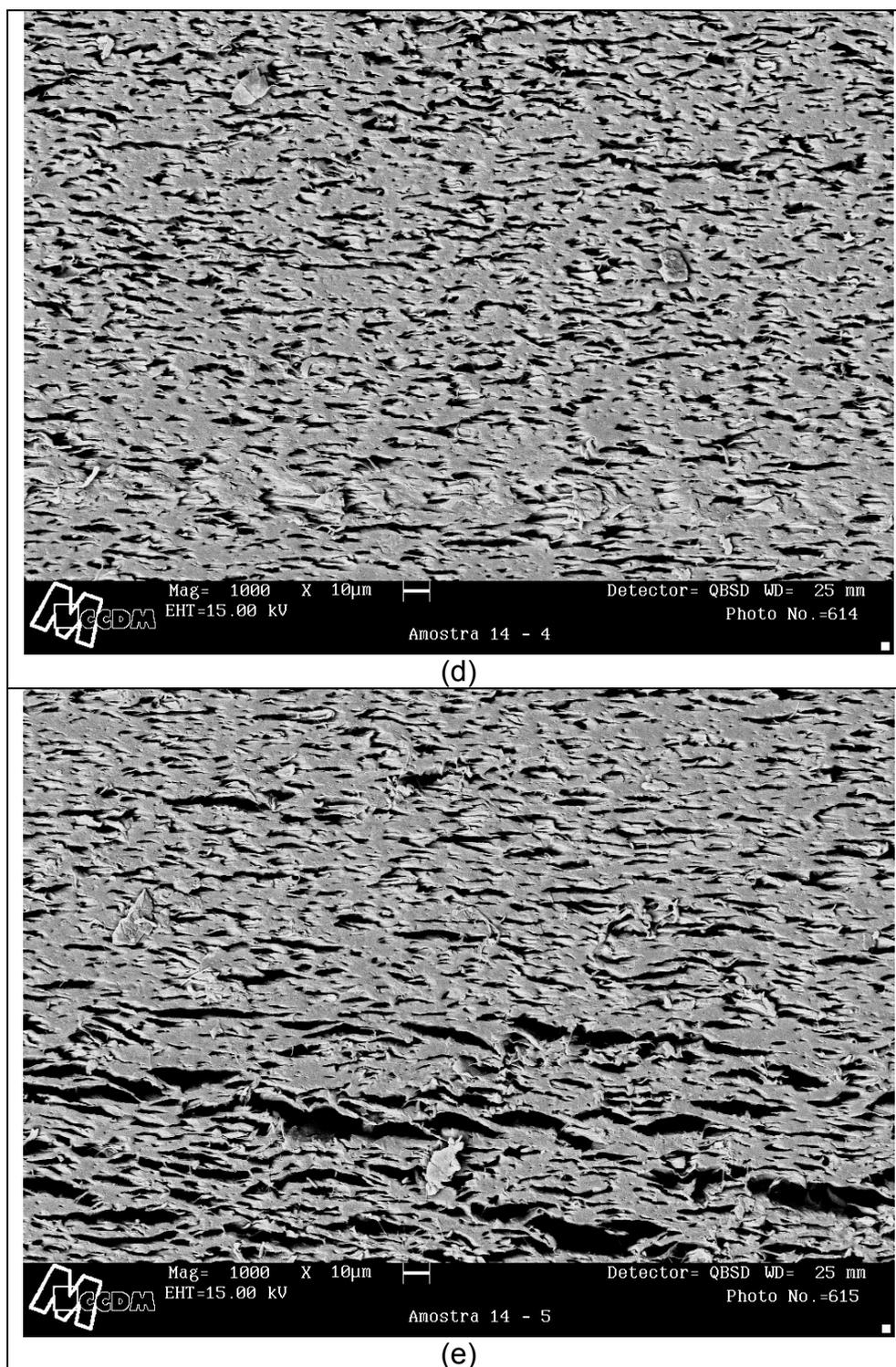


Figura 5.25 (cont.) - Fotomicrografias de MEV da blenda PPS/SEBS injetada na condição  $T_m/Q/P_h = 86/53/50$ . (a) 0-200 $\mu\text{m}$ , (b) 200-400 $\mu\text{m}$ , (c) 400-600 $\mu\text{m}$ , (d) 600-800 $\mu\text{m}$ , (e) 800-1000 $\mu\text{m}$ , (f) 1000-1200 $\mu\text{m}$ , (g) 1200-1400 $\mu\text{m}$ , (h) 1400-1600 $\mu\text{m}$ .

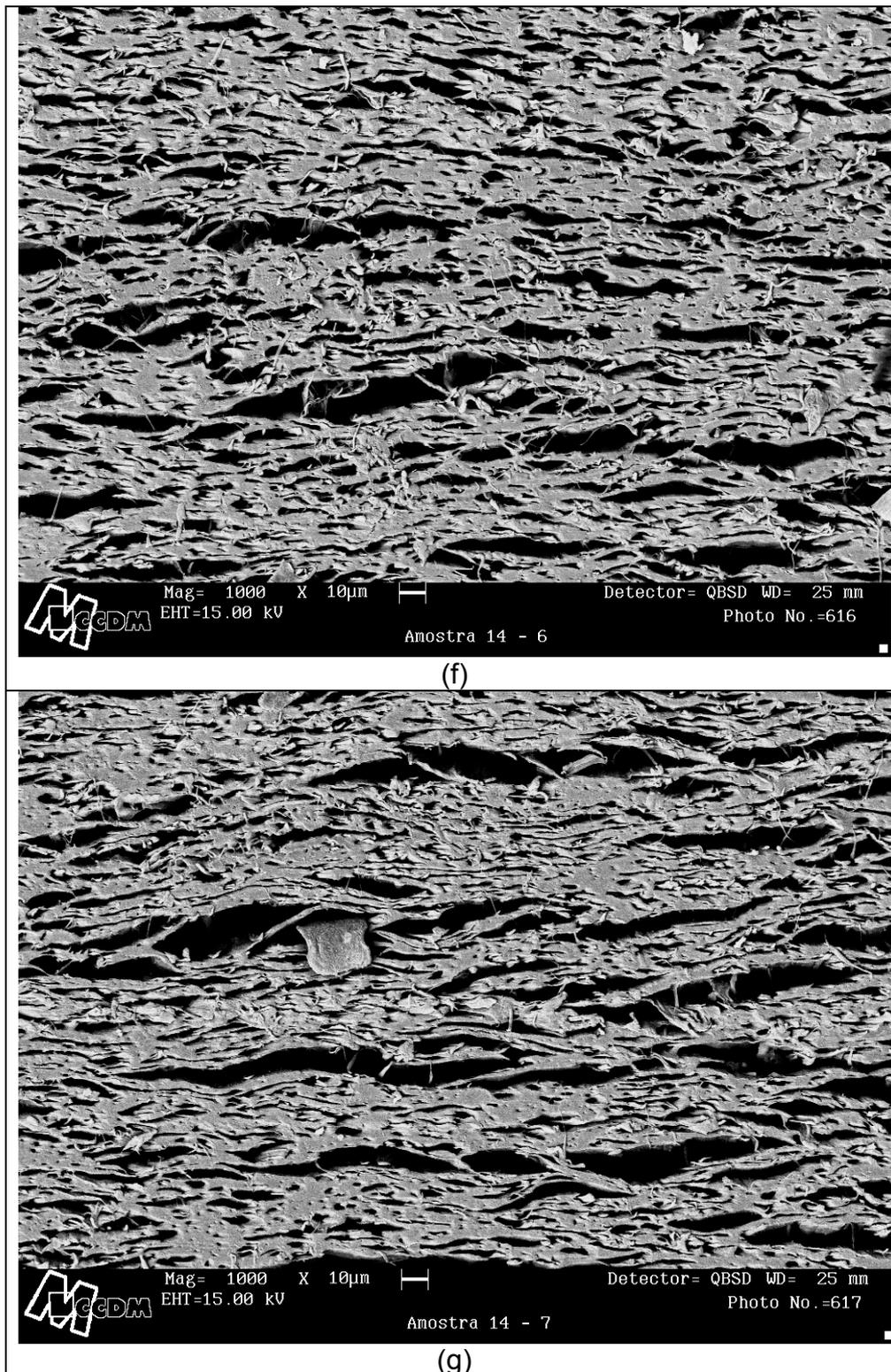


Figura 5.25 (cont.)- Fotomicrografias de MEV da blenda PPS/SEBS injetada na condição  $T_m/Q/P_h = 86/53/50$ . (a) 0-200 $\mu\text{m}$ , (b) 200-400 $\mu\text{m}$ , (c) 400-600 $\mu\text{m}$ , (d) 600-800 $\mu\text{m}$ , (e) 800-1000 $\mu\text{m}$ , (f) 1000-1200 $\mu\text{m}$ , (g) 1200-1400 $\mu\text{m}$ , (h) 1400-1600 $\mu\text{m}$ .

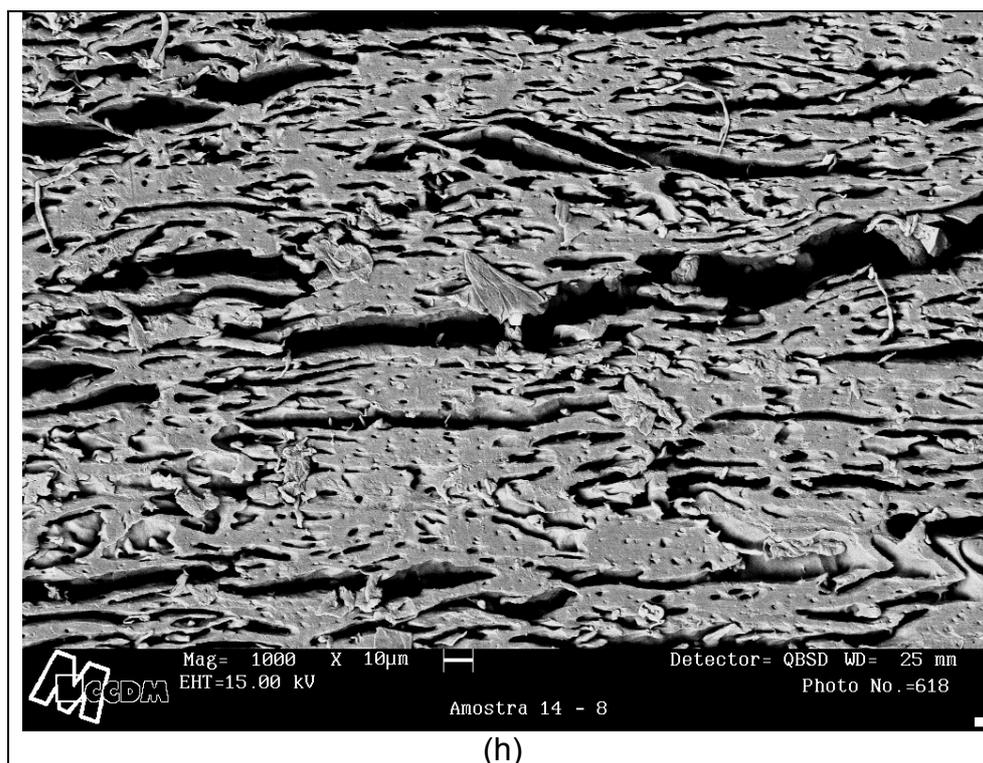


Figura 5.25(cont.)- Fotomicrografias de MEV da blenda PPS/SEBS injetada na condição  $T_m/Q/P_h = 86/53/50$ . (a) 0-200 $\mu\text{m}$ , (b) 200-400 $\mu\text{m}$ , (c) 400-600 $\mu\text{m}$ , (d) 600-800 $\mu\text{m}$ , (e) 800-1000 $\mu\text{m}$ , (f) 1000-1200 $\mu\text{m}$ , (g) 1200-1400 $\mu\text{m}$ , (h) 1400-1600 $\mu\text{m}$ .

Na Figura 5.26, estão apresentados a morfologia na semi-espessura da peça injetada ( 0-1,6mm) e, simultaneamente, os valores do tamanho médio de partícula, da razão de aspecto e o valor da função dispersão. A cada migrografia, que compreende 200 $\mu\text{m}$  da amostra, foi feita a média aritmética do tamanho da partícula e da razão de aspecto. Devido à morfologia extremamente alongada, não foi possível calcular a distância média interpartículas.

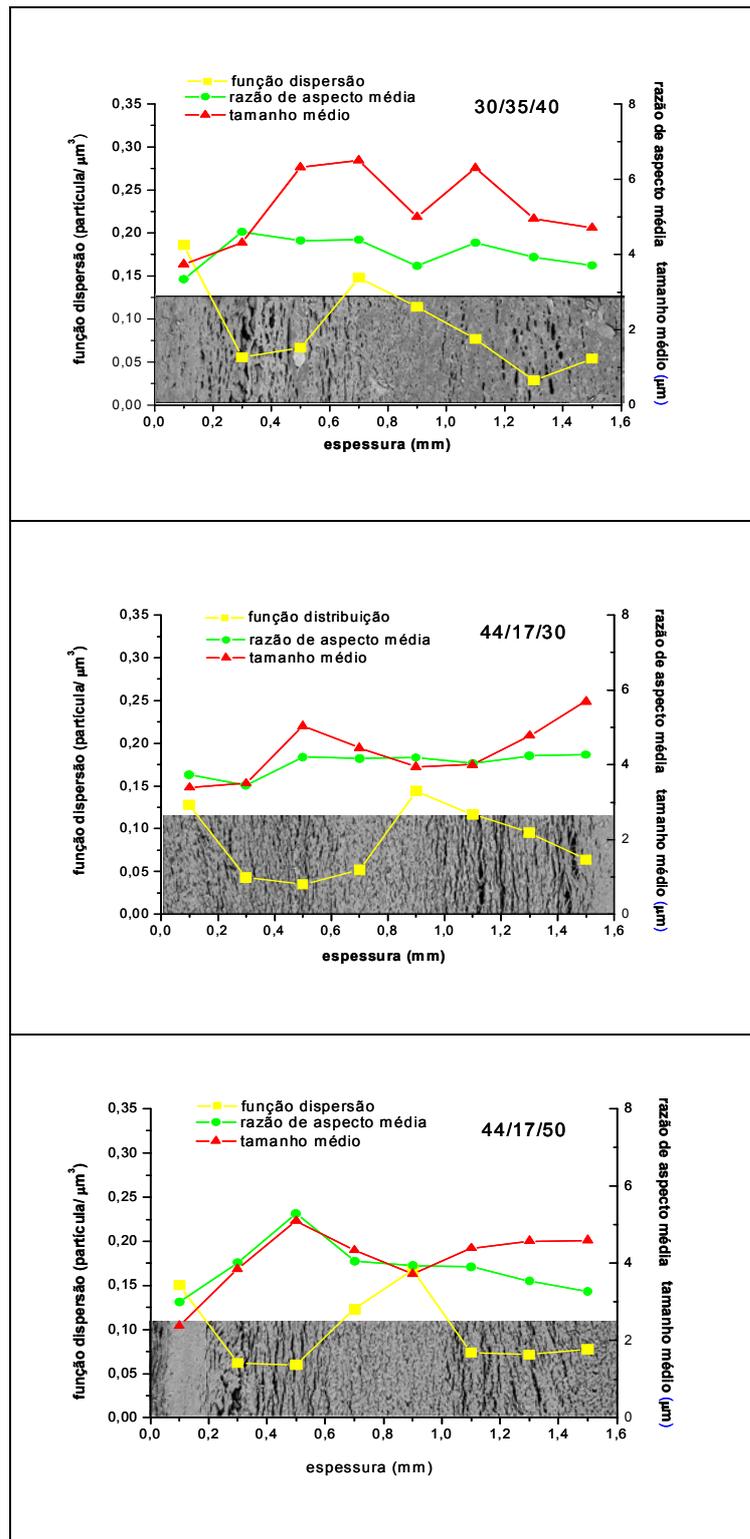


Figura 5.26 – Morfologia observada no MEV e medidas do tamanho médio das partículas, razão de aspecto e valor da função dispersão a cada  $200\mu\text{m}$ , da superfície (0mm) ao centro (1,6mm) da peça injetada.

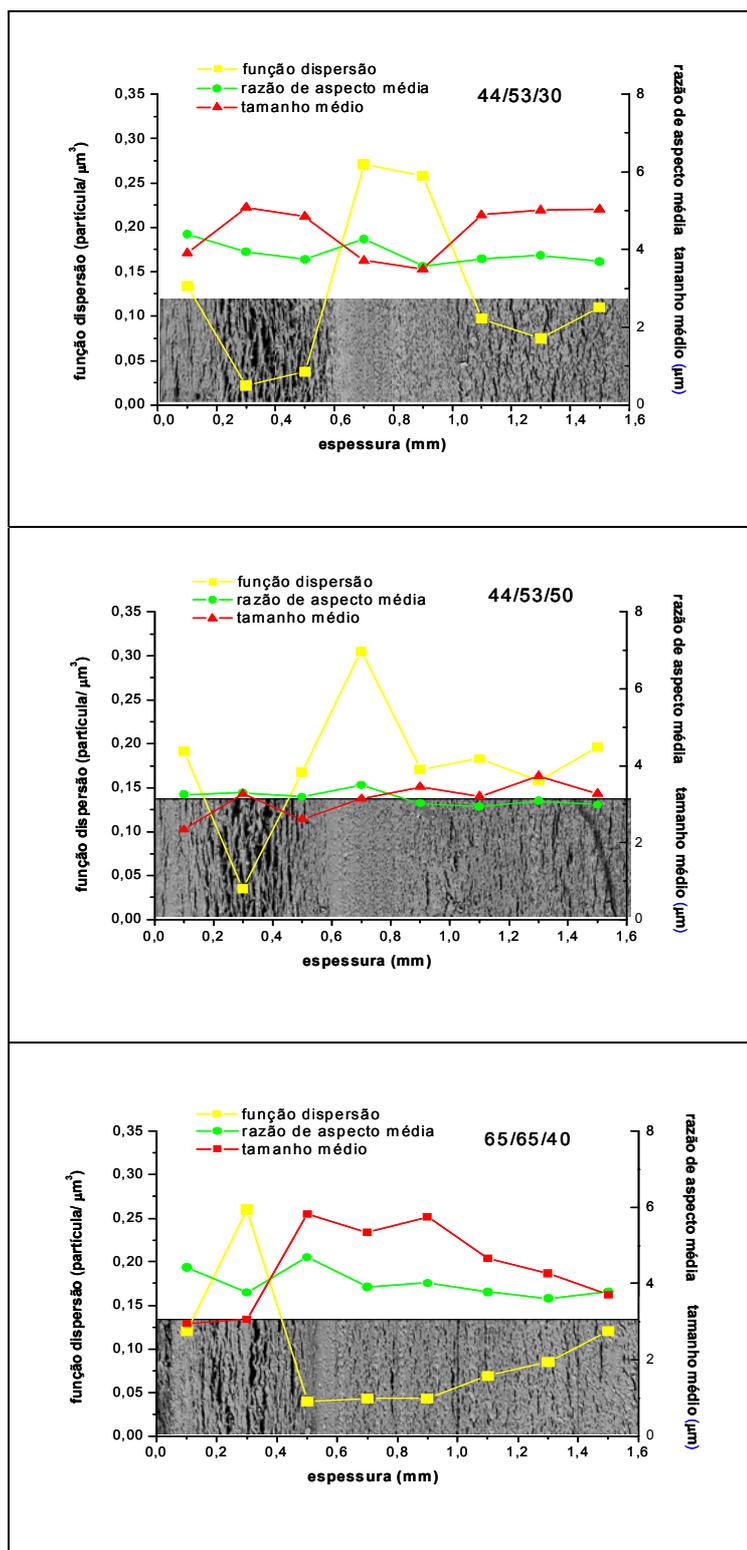


Figura 5.26 (cont.)— Morfologia observada no MEV e medidas do tamanho médio das partículas, razão de aspecto e valor da função dispersão a cada  $200\mu\text{m}$ , da superfície (0mm) ao centro (1,6mm) da peça injetada.

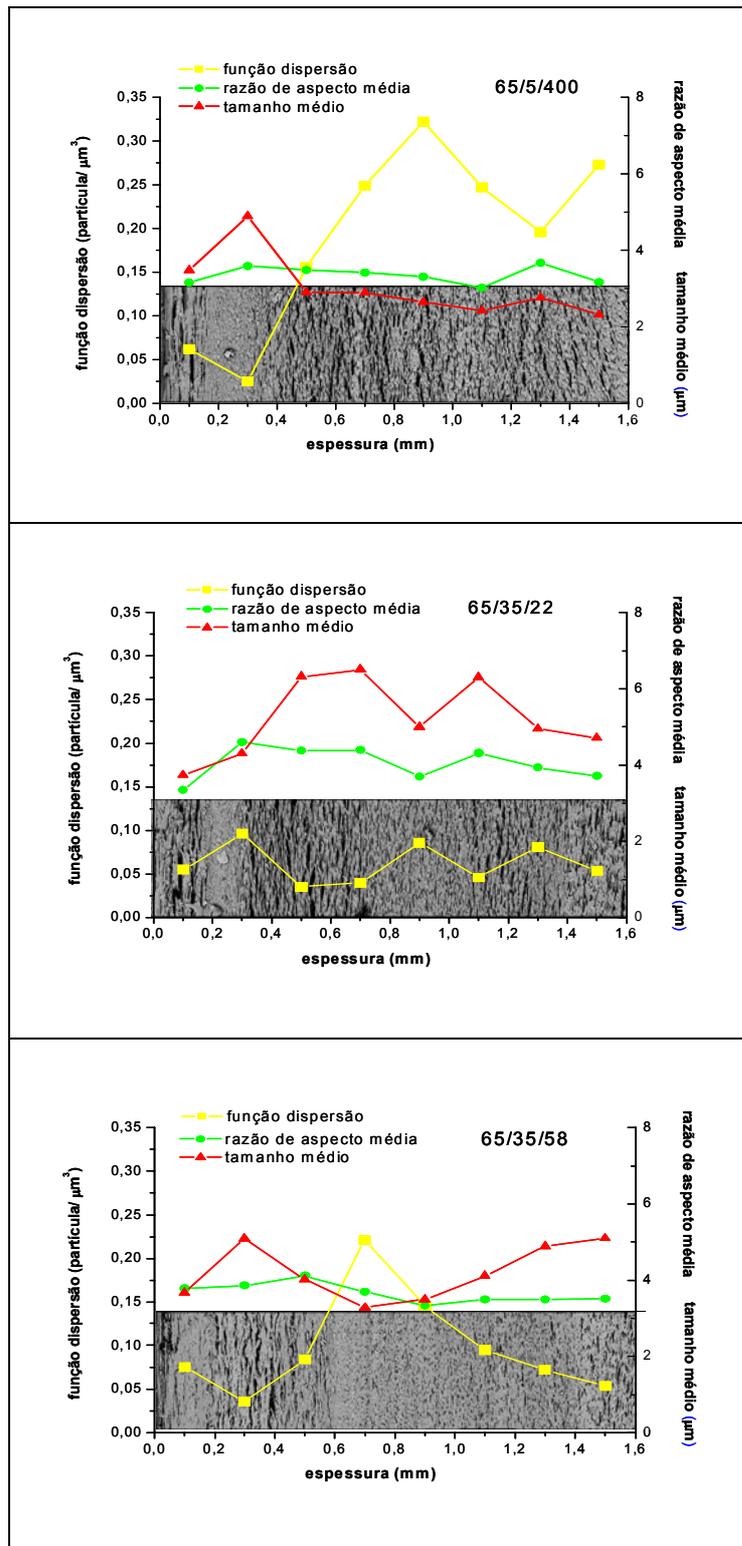


Figura 5.26 (cont.)– Morfologia observada no MEV e medidas do tamanho médio das partículas, razão de aspecto e valor da função dispersão a cada 200μm, da superfície (0mm) ao centro (1,6mm) da peça injetada.

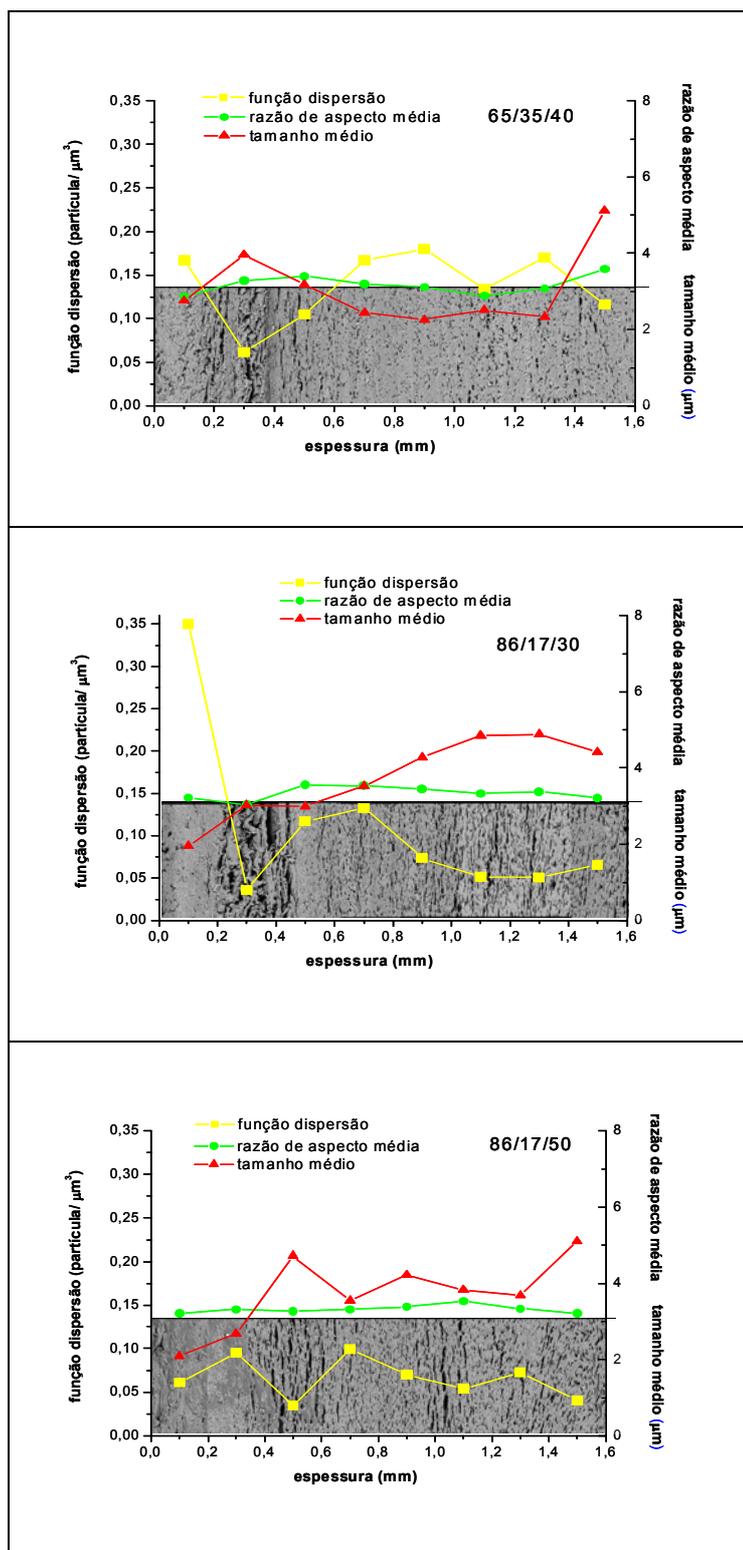


Figura 5.26 (cont.)— Morfologia observada no MEV e medidas do tamanho médio das partículas, razão de aspecto e valor da função dispersão a cada 200μm, da superfície (0mm) ao centro (1,6mm) da peça injetada.

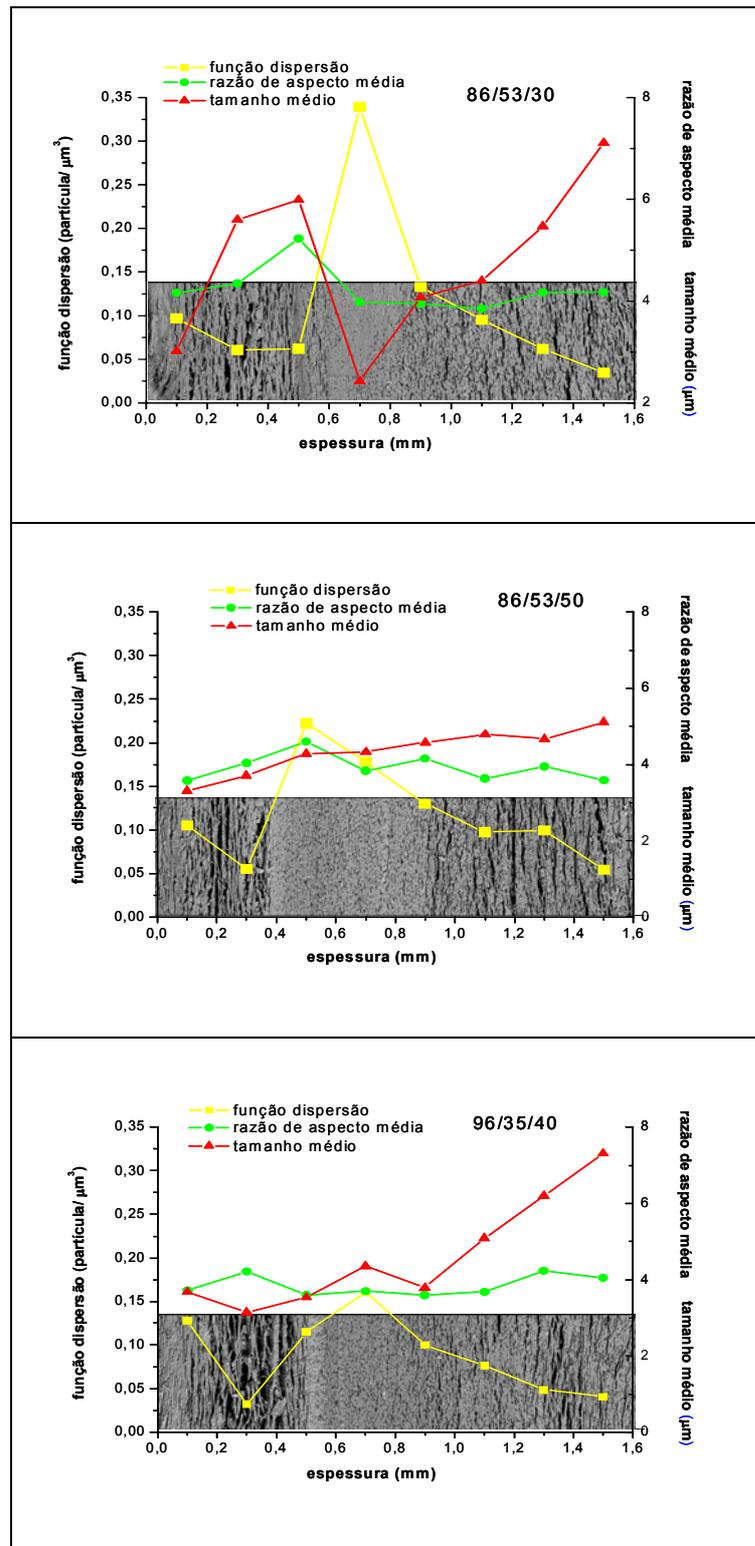


Figura 5.26 (cont.)– Morfologia observada no MEV e medidas do tamanho médio das partículas, razão de aspecto e valor da função dispersão a cada 200μm, da superfície (0mm) ao centro (1,6mm) da peça injetada.

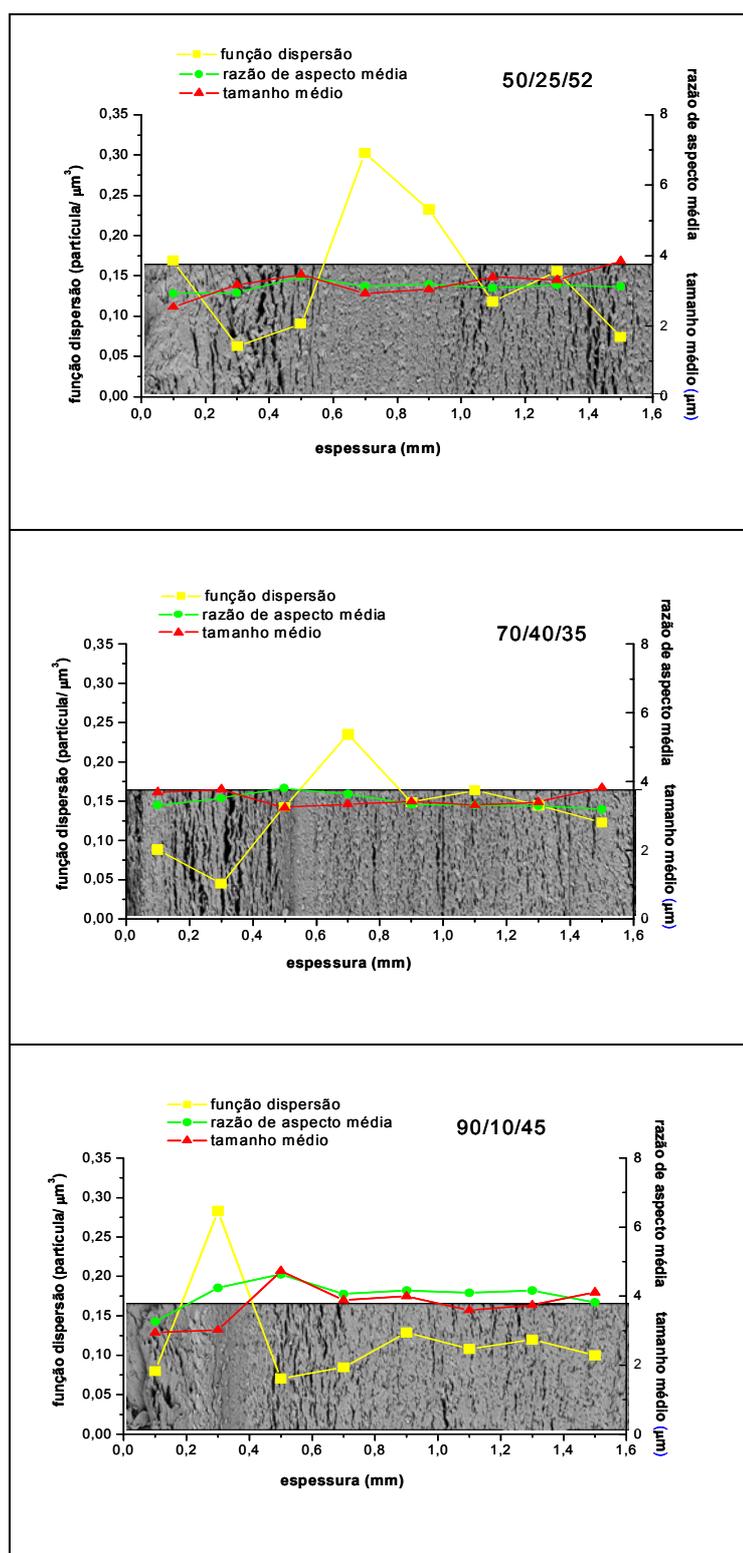


Figura 5.26 (cont.)— Morfologia observada no MEV e medidas do tamanho médio das partículas, razão de aspecto e valor da função dispersão a cada 200 μm, da superfície (0 mm) ao centro (1,6 mm) da peça injetada.

Analisando os resultados acima, verificou-se que as partículas de borracha se encontram bastante alongadas na direção transversal ao fluxo de injeção ao longo de toda a semi-espessura da peça. A baixa razão de viscosidade entre o SEBS e o PPS favoreceu a deformação das partículas. A ausência de um agente compatibilizante entre as fases resultou em uma larga distribuição de tamanhos de partículas e uma significativa variação do tamanho e da dispersão das partículas ao longo da espessura da peça, como pode ser observado pelos resultados de tamanho médio de partícula e valor da função dispersão. A razão de aspecto, por outro lado, pouco variou ao longo da semi-espessura da peça injetada, apresentando um valor entre 3 e 4. Também não foi observada a tendência de partículas menos alongadas e de maior tamanho em direção ao centro da peça, como foi citado no item 3.4.2.

Essa heterogeneidade na morfologia das partículas de SEBS já era esperada. A decisão de não utilizar um agente compatibilizante foi exatamente para evitar a estabilização da morfologia, permitindo que as condições de moldagem por injeção tivessem maior influência na morfologia final da blenda.

A função dispersão apresentou maior sensibilidade para representar as variações na morfologia ao longo da espessura da peça injetada, por representar uma relação entre o perímetro e área das partículas. Já o tamanho médio de partícula apresentado, como é um valor médio do maior eixo da elipse equivalente, não foi capaz de identificar o aumento do segundo eixo da elipse, observado em algumas posições da amostra. Além disso, o uso do valor médio mascara a presença de apenas algumas partículas de tamanho muito grande face ao grande número de partículas de tamanho pequeno.

Desta forma, escolheu-se o valor da função dispersão para caracterizar a morfologia da blenda nas diversas condições de processamento e o valor desta função a cada 200 $\mu$ m será utilizada para a construção das redes neurais. A Figura 5.27 apresenta o valor da função dispersão em oito posições ao longo da semi-espessura da peça injetada para todas as condições de processamento utilizadas.

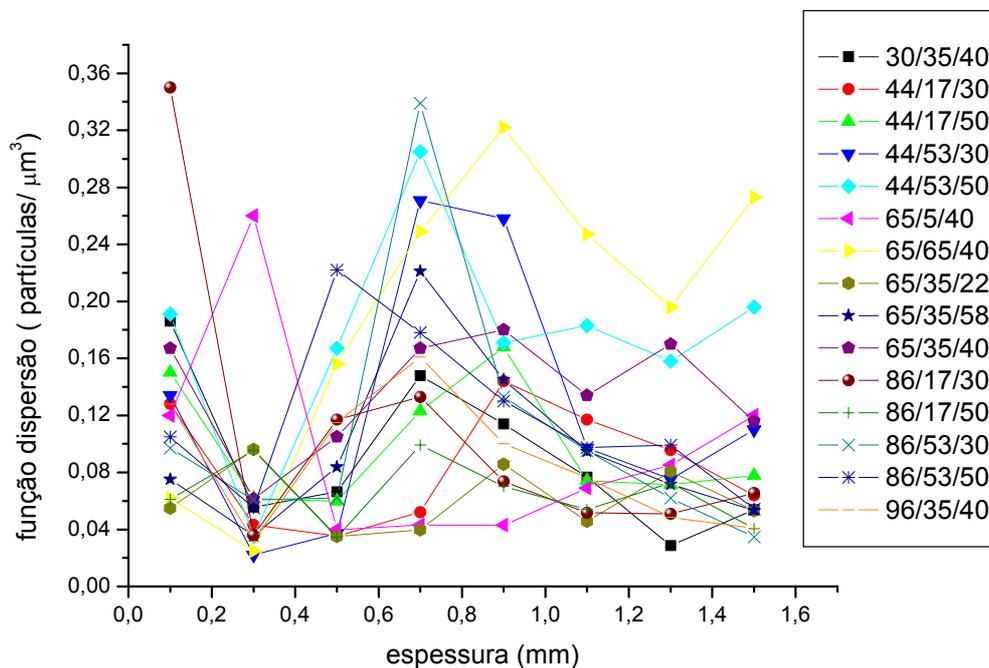


Figura 5.27 – Função dispersão ao longo da semi-espessura da peça injetada em diferentes condições de processamento.

A ausência de uniformidade da dispersão das partículas de borracha na matriz pode resultar em uma deformação também pouco homogênea e, conseqüentemente, em uma menor energia de fratura.

## 5.4. Simulação Computacional

### 5.4.1. PPS

Os resultados de taxa de cisalhamento e temperatura da massa fornecidos pelo Moldflow<sup>®</sup> podem ajudar a entender o tipo de morfologia observada nas diversas condições de injeção. Altas taxas de cisalhamento e temperaturas do fundido relativamente baixas podem favorecer a cristalização induzida por fluxo, como apresentado no item 3.4.2 .

Confrontando a morfologia observada no estereoscópio com o perfil de cristalinidade ao longo da espessura da peça e com a taxa de cisalhamento e temperatura da massa no tempo imediatamente anterior ao preenchimento da peça, podemos observar que a posição da camada de alta cristalinidade próximo à superfície da peça coincide razoavelmente bem, em algumas condições de processamento, com a posição da mais alta taxa de cisalhamento que ocorre ao final da etapa de preenchimento.

Pode-se imaginar, portanto, que esta camada tenha tido sua cristalização induzida pela acentuada orientação das cadeias poliméricas, resultado da elevada taxa de cisalhamento imposta pela condição de injeção. Figura 5.28 apresenta esses resultados para todas as condições de injeção.

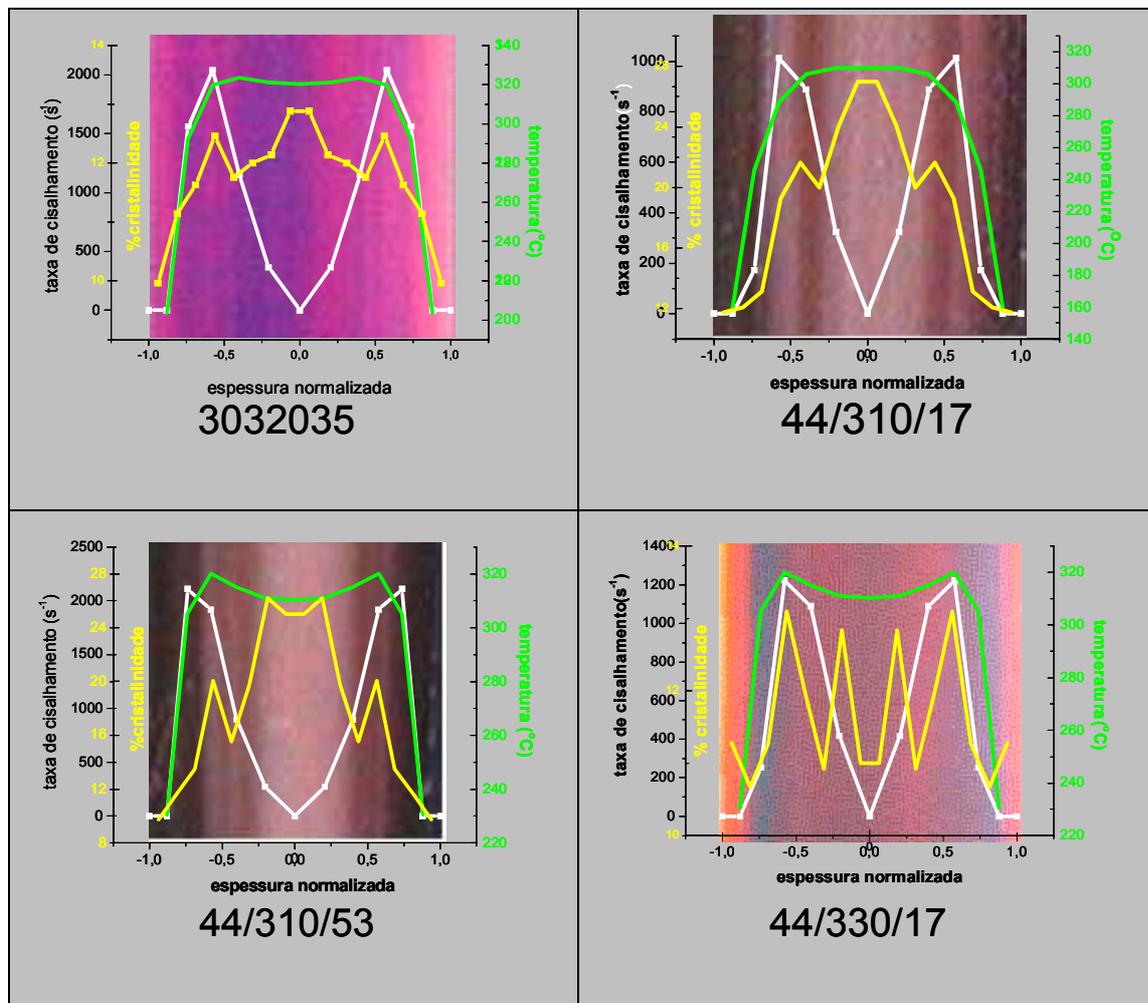


Figura 5.28– Morfologia, gradiente de cristalinidade (amarelo), taxa de cisalhamento (branco) e temperatura da peça (verde) para as condições experimentais

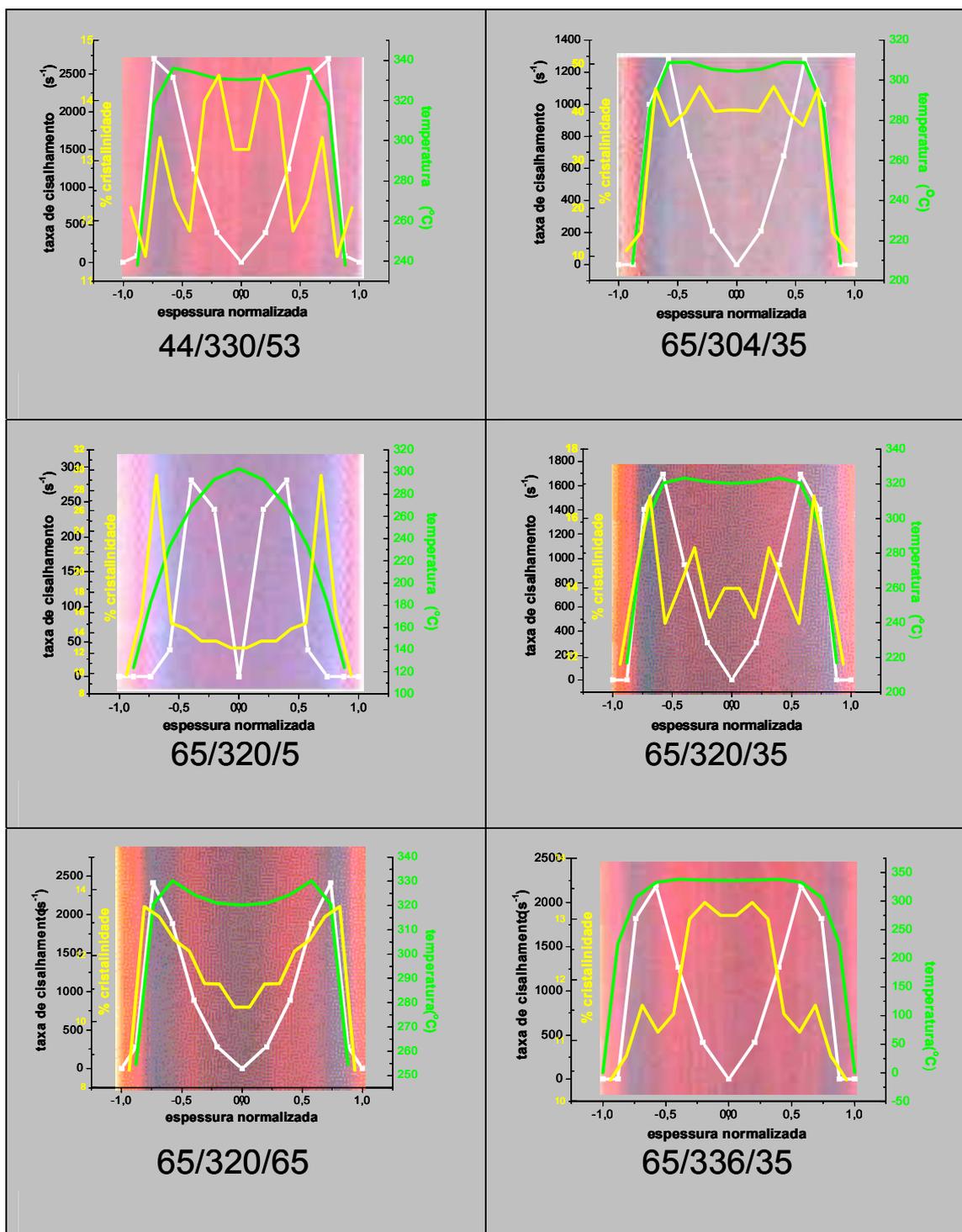


Figura 5.28(cont.) Morfologia, gradiente de cristalinidade (amarelo), taxa de cisalhamento (branco) e temperatura da peça (verde) para as condições experimentais

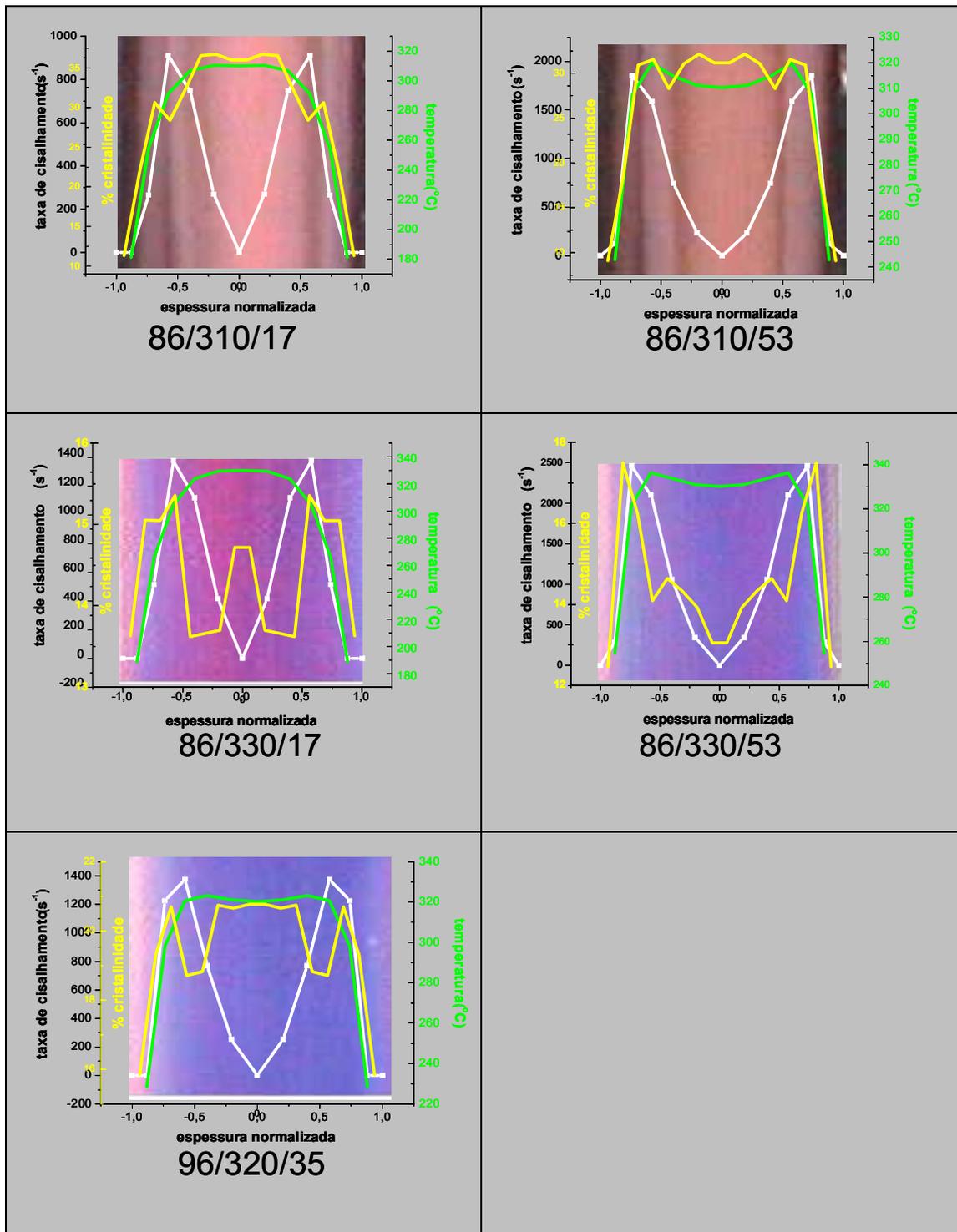


Figura 5.28(cont.)– Morfologia, gradiente de cristalinidade (amarelo), taxa de cisalhamento (branco) e temperatura da peça (verde) para as condições experimentais

O software Moldflow<sup>®</sup> previu razoavelmente bem a espessura da camada congelada e da posição da camada de alta cristalinidade (provavelmente a camada cristalina induzida por fluxo), que coincide com o máximo da taxa de cisalhamento. No caso das peças injetadas com temperatura do fundido de 310°C, observa-se a presença de duas camadas cristalinas bem próximas, separadas por uma fina camada de baixa cristalinidade, que não coincidem exatamente com os perfis de taxa de cisalhamento previstas pelo software.

Como esperado, a posição desta camada cristalina se aproxima da superfície da peça com o aumento da temperatura do molde e, conseqüentemente, se observa uma redução na camada congelada, que é uma região de baixa cristalinidade.

Para a condição de injeção 65/320/5 houve uma grande diferença entre a posição do pico de cristalinidade (adjacente à camada congelada) e a taxa máxima de cisalhamento. Possivelmente, com a baixa velocidade de injeção utilizada, o polímero oriundo da frente de fluxo se resfriou mais rapidamente, contribuindo para a formação da camada congelada ainda antes do final do preenchimento. Como a taxa máxima de cisalhamento ocorre na camada adjacente à congelada e os resultados de taxa de cisalhamento foram obtidos ao final da etapa de preenchimento, a posição deste máximo foi verificada mais próxima do centro da peça. Como já explicado no item 3.4.1, a formação da camada cristalina induzida por fluxo depende de uma combinação entre os envelopes de cristalização sob tensão e temperatura.

A Figura 5.29 a seguir apresenta a taxa de cisalhamento em vários tempos de preenchimento, onde  $t_1$  é o momento em que a frente de fluxo passa pelo nó e,  $t_4$ , o tempo final de preenchimento. Observa-se que a morfologia observada seria melhor representada por um tempo de preenchimento entre  $t_1$  e  $t_2$ .

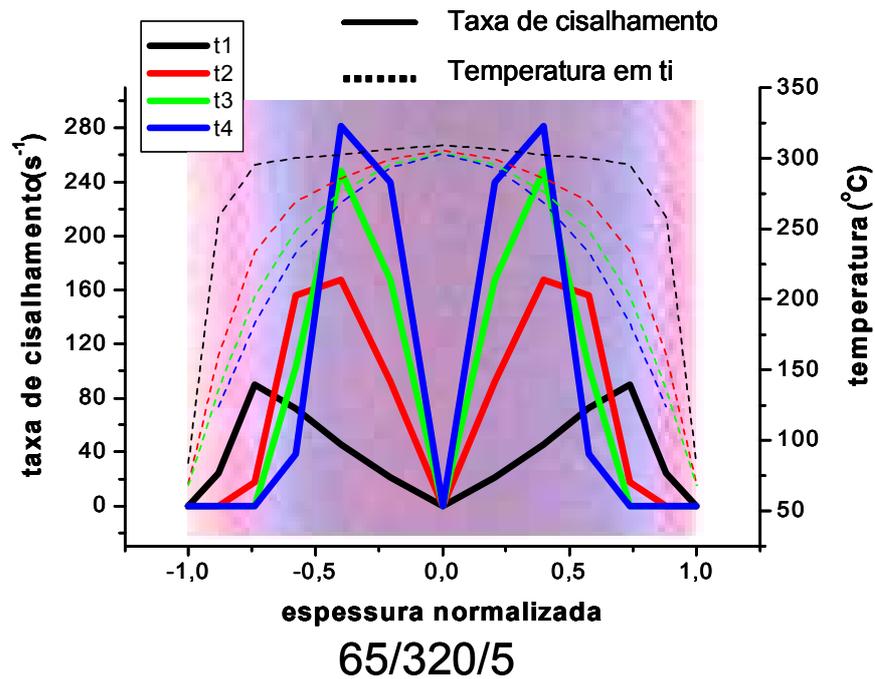


Figura 5.29 - Taxa de cisalhamento (linha sólida) e temperatura da massa (linha pontilhada) ao longo da espessura da peça moldada na condição 65/320/5 em 4 tempos diferentes, a partir do instante em que a frente de fluxo passa pelo nó (t1) até o final da etapa de preenchimento (t4).

#### 5.4.2. PPS/SEBS

Confrontando os resultados de taxa de cisalhamento ao final do preenchimento e a morfologia da blenda não foi possível identificar uma relação clara entre a posição e a intensidade da máxima taxa de cisalhamento e a morfologia observada. A Figura 5.30 apresenta alguns exemplos.

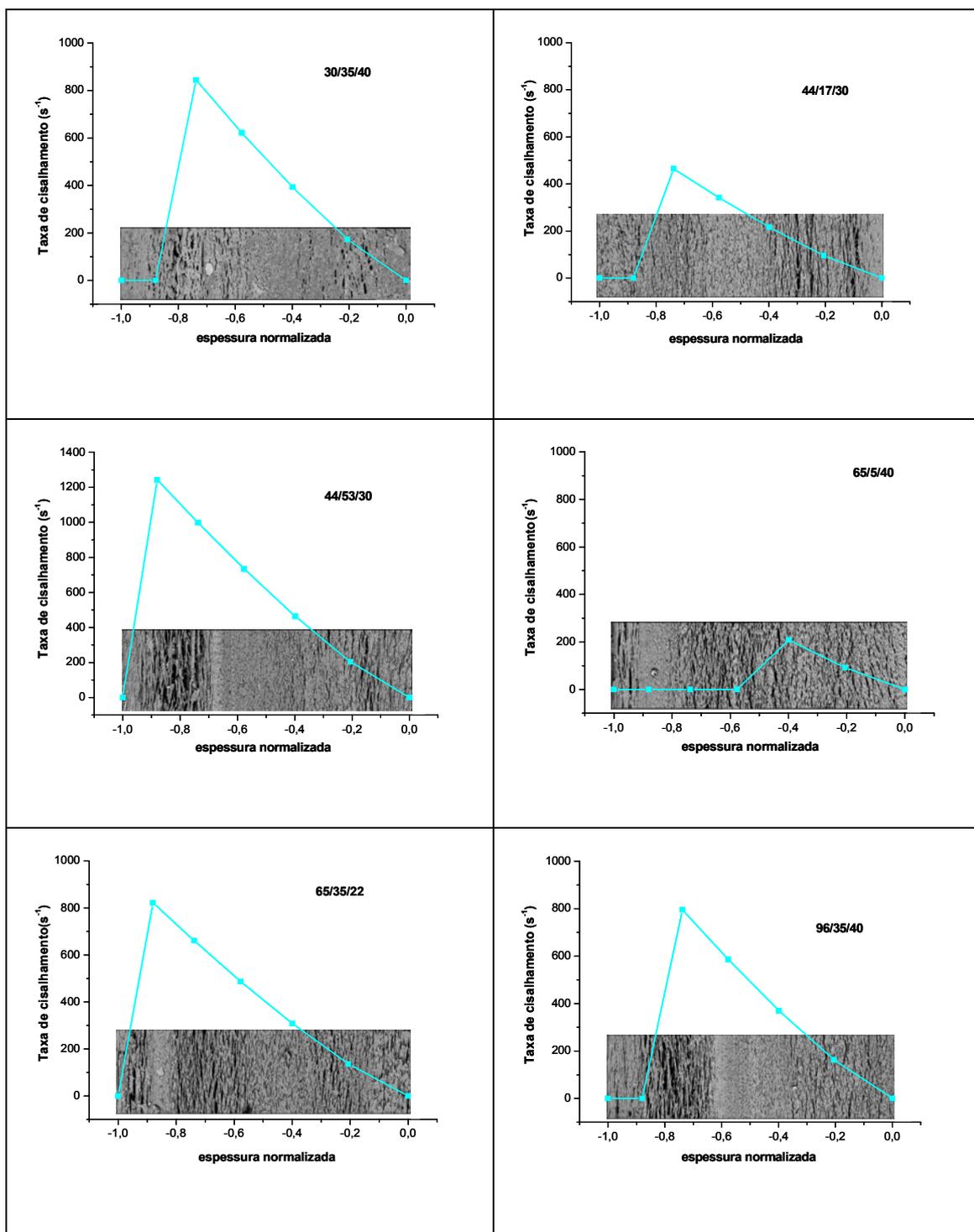


Figura 5.30 – Morfologia da blenda e taxa de cisalhamento ao final do preenchimento para algumas condições experimentais.

## 5.5. Caracterização por Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

### 5.5.1. PPS

A caracterização por DMTA permite, além de determinar a temperatura de transição vítrea do material, correlacionar a cristalinidade com a altura do pico de amortecimento mecânico ( $\tan \delta$ ), obter um valor de módulo do material sob flexão e determinar a temperatura de deflexão térmica (HDT) [39].

Como pode ser observado na Figura 5.31, a seguir, não há mudança significativas no valor da temperatura de transição vítrea do PPS nas diferentes condições experimentais, variando entre 91-92°C. Por outro lado, como esperado, há uma redução linear da intensidade do pico de  $\tan \delta$  e um alargamento do pico com o aumento da cristalinidade total (Figura 5.31 e Figura 5.32).

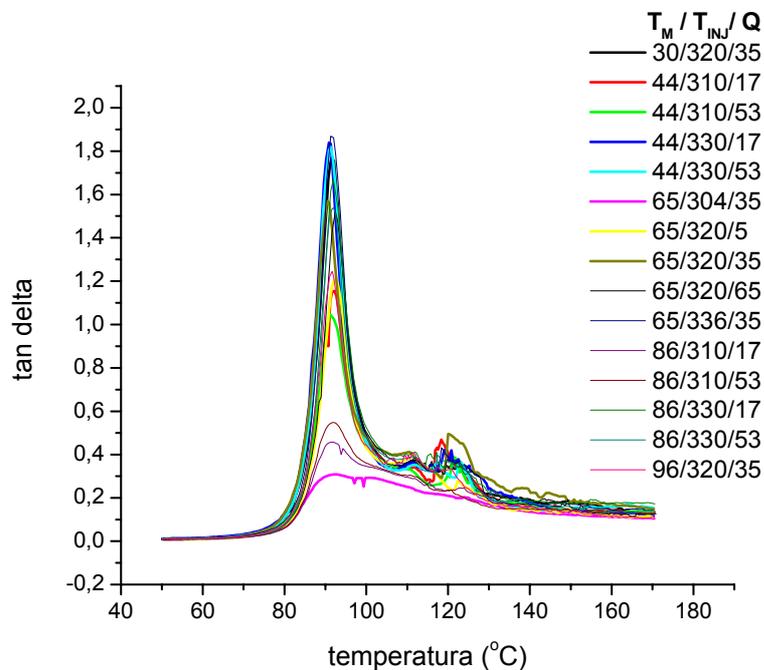


Figura 5.31– Amortecimento mecânico ( $\tan \delta$ ) em função da temperatura para cada das condições experimentais.

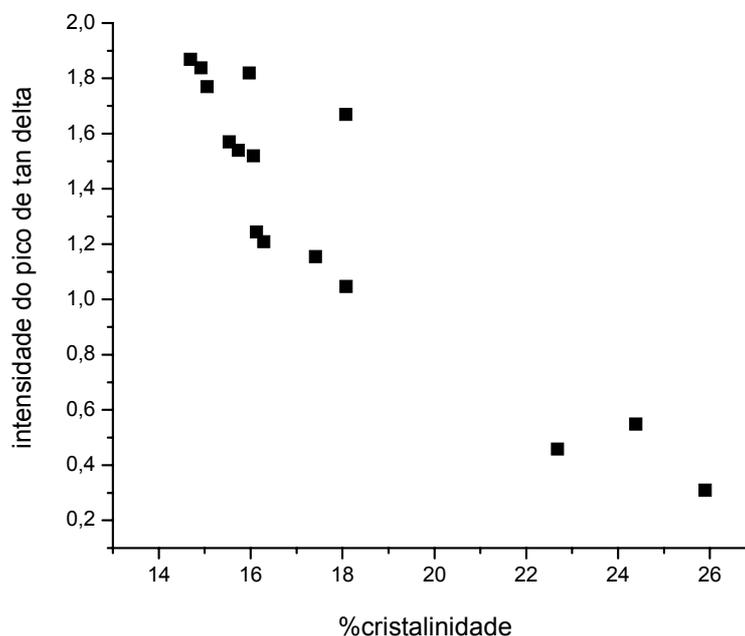


Figura 5.32– Intensidade do pico de amortecimento mecânico ( $\tan \delta$ ) em função do percentual de cristalinidade da peça.

Conforme apresentado no item 3.5.4, é possível obter a temperatura de HDT a partir de um ensaio de DMTA [39]).

Seguindo a norma ISO 178 [ISO 178:1993] para ensaio de HDT, utilizou-se para os cálculos do módulo teórico:  $\sigma$  igual a 1,82MPa, L igual a 64mm,  $\Delta$  de 0,43mm e a espessura do corpo de prova de 3,2mm. Esses valores resultaram em um módulo de flexão teórico do material de 903 MPa.

Para cada condição experimental, verificou-se em qual temperatura observava-se um valor de  $E'$  igual a 903 MPa, que foi considerada a temperatura de HDT do material.

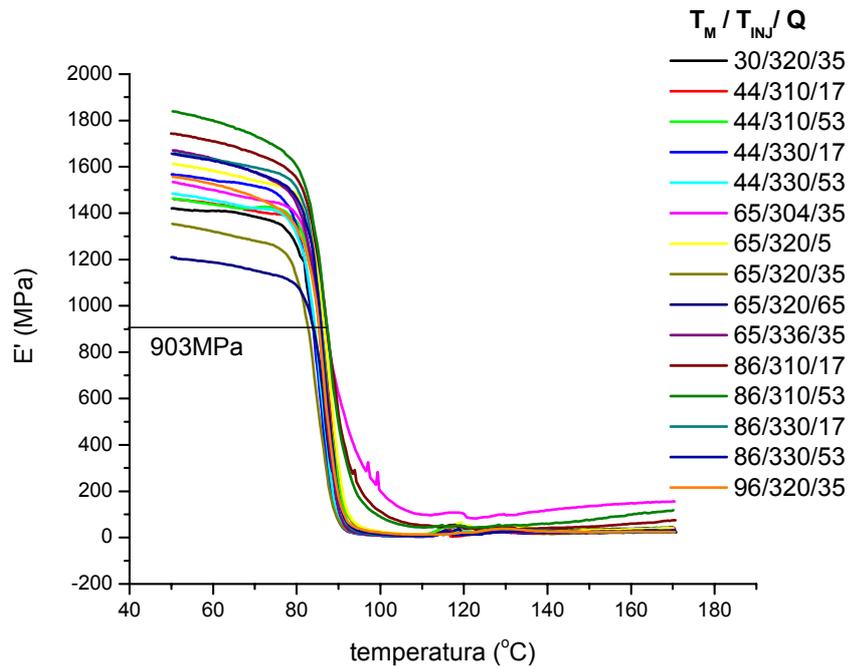


Figura 5.33– Módulo de armazenamento mecânico ( $E'$ ) em função da temperatura para o PPS moldado em diferentes condições.

Abaixo da  $T_g$  do material, o valor de  $E'$  pode ser utilizado como módulo de flexão do material [39]. A Tabela 5.13 apresenta os resultados obtidos de  $E'$  e da temperatura de HDT.

Tabela 5.13- Valores do módulo de armazenamento ( $E'$ ) e da temperatura de distorção térmica (HDT) para o PPS moldado em várias condições de injeção.

Condição $T_m/T_{inj}/Q$	$E'$ (MPa)	HDT ( $^{\circ}C$ )
30/320/35	1420	84,0
44/310/17	1460	85,6
44/310/53	1462	85,1
44/330/17	1567	84,0
44/330/53	1485	84,4
65/304/35	1533	86,8
65/320/5	1612	86,8
65/320/35	1354	83,0
65/320/65	1209	84,1
65/336/35	1671	85,0
86/310/17	1743	87,0
86/310/53	1839	87,4
86/330/17	1660	86,2
86/330/53	1656	85,7
96/320/35	1557	85,6
Varição (%)	52	5

Pode-se observar que houve uma variação em torno de 52% para os valores  $E'$  e de apenas 5% para a temperatura de HDT com a variação das condições de injeção.

Na Figura 5.34 , comparativamente aos resultados obtidos no DMTA, são mostrados os resultados de HDT realizados segundo a norma ISO, para as condições 44/330/17, 65/336/35 e 86/310/53. Pode-se observar que, apesar do grande erro experimental da condição 65/336/35, os resultados obtidos por DMTA e pelo ensaio de HDT apresentaram uma relação praticamente linear ( $R^2 = 0,99$ ), embora deslocada em relação à origem da condição ideal, onde

HDT-DMTA seria igual ao HDT-norma ISO. Essa diferença pode ter sido ocasionada pela taxa de aquecimento diferente nos dois ensaios: 3°C/min para o DMTA e 2°C/min para o ensaio de HDT. Possivelmente, utilizando-se um maior número de pontos experimentais e uma taxa de aquecimento igual em ambos os ensaios, talvez seja possível encontrar uma correlação mais precisa entre os resultados de HDT obtidos por este dois métodos.

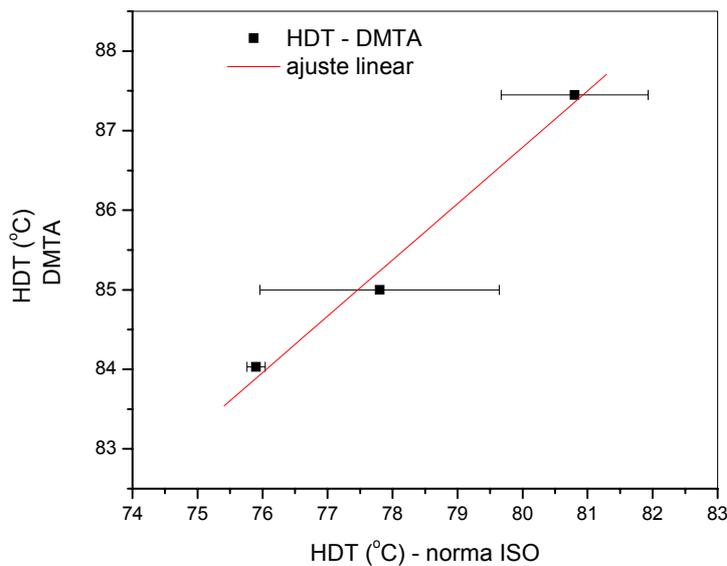


Figura 5.34 – Temperatura de HDT obtida no DMTA em função da temperatura de HDT, obtida pela norma ISO.

Portanto, através da caracterização por DMTA, foi possível verificar a variação da cristalinidade da peça nas diferentes condições experimentais, além de se obter a temperatura de HDT, de grande importância na especificação de peças estruturais, e o valor do módulo do material sob flexão.

## 5.5.2. PPS/SEBS

### 5.5.2.1. Temperatura transição vítrea ( $T_g$ )

As temperaturas de transição vítrea do SEBS puro e da blenda PPS/SEBS foram determinadas na temperatura onde ocorre um máximo no amortecimento mecânico ( $\tan \delta$ ), como pode ser observado na Figura 5.35.

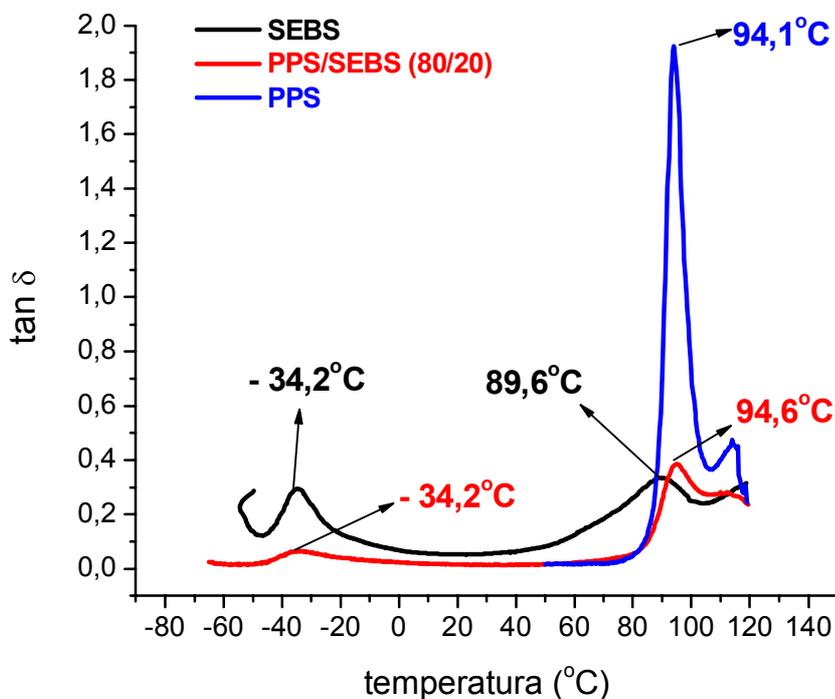


Figura 5.35 – Amortecimento mecânico ( $\tan \delta$ ) em função da temperatura para o SEBS, para o PPS e para a blenda PPS/SEBS.

Através da análise do amortecimento mecânico pode-se observar que, aparentemente, não houve alteração no  $T_g$  da fase borracha, que ocorreu a  $-34,2 \pm 0,5$  °C, tanto na blenda quando no SEBS puro. Também não foi observada alteração na  $T_g$  da fase PPS da blenda, comparativamente ao PPS puro, ocorrendo a  $94,1 \pm 0,5$ °C e  $94,6 \pm 0,5$ °C, respectivamente. Devido à manutenção das temperaturas de transição vítrea da fase borracha do SEBS e do PPS na blenda, pode-se afirmar que esta é uma blenda imiscível. Não foi possível identificar o pico dos domínios de poliestireno (PS) na blenda, provavelmente por estar em uma quantidade muito pequena (6% em peso) e apresentar uma  $T_g$  de aproximadamente 90°C, muito próximo da  $T_g$  do PPS. Além disso, a intensidade do pico de amortecimento da fase PS é muito inferior

à do PPS puro. No trabalho de Hisamatsu e colaboradores [86]) também não foi observado o pico de  $\tan \delta$  relativo à fase PS.

Como a intensidade do pico de amortecimento mecânico está relacionado à quantidade de fase amorfa presente na amostra, pode-se concluir que há um aumento na cristalinidade na fase PPS na blenda, se comparado ao PPS puro injetado sob condições semelhantes de temperatura do molde de 86°C, temperatura do fundido de 310°, velocidade de injeção de 53 cm<sup>3</sup>/s e pressão de empacotamento de 50MPa, como mostra a Figura 5.36.

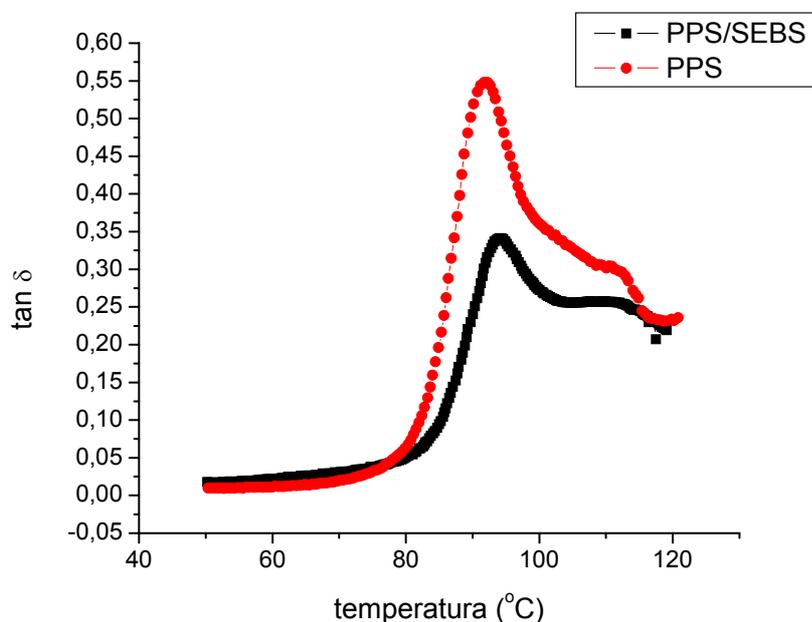
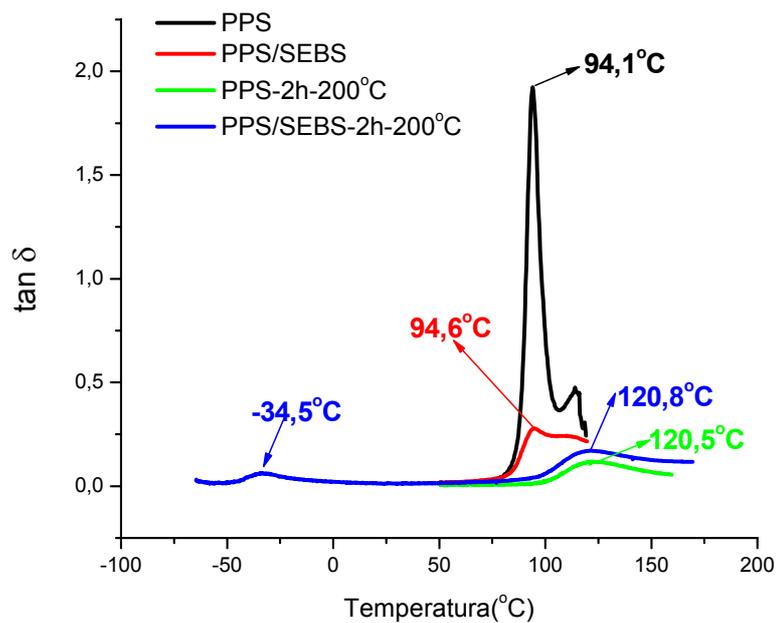
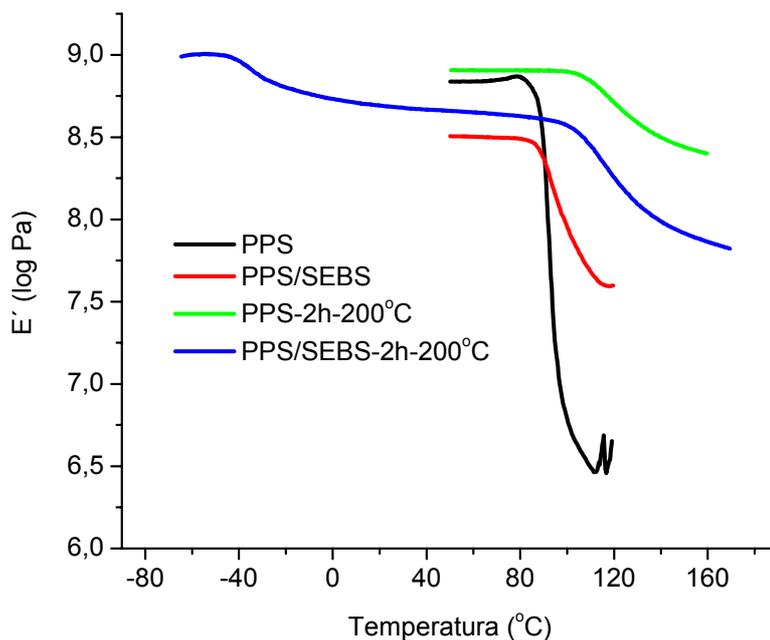


Figura 5.36– Amortecimento mecânico ( $\tan \delta$ ) em função da temperatura para a blenda PPS/SEBS, injetada na condição 86/53/50, em comparação com o PPS puro, injetado na condição 86/310/53.

Com o intuito de verificar a influência da cristalinidade na intensidade e na posição do pico de  $\tan \delta$ , foi feito um tratamento térmico a 200°C por 2 horas em amostras de PPS puro e da blenda PPS/SEBS injetadas. O resultado está apresentado na Figura 5.37.



(a)



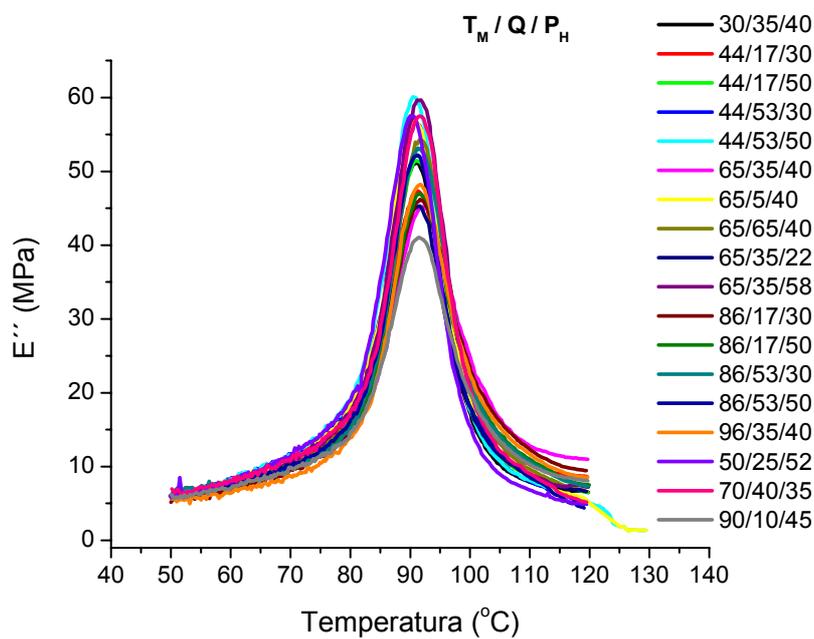
(b)

Figura 5.37– Amortecimento mecânico,  $\tan \delta$ , (a) e módulo de armazenamento elástico,  $E'$ , (b) do PPS puro e da blenda PPS/SEBS após tratamento térmico por 2 horas a 200°C.

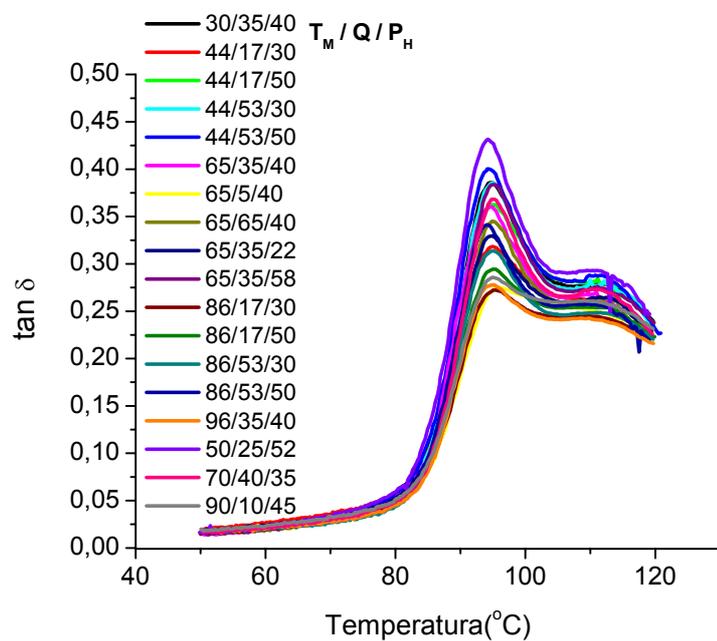
Pode-se observar que o tratamento térmico não provocou nenhuma alteração na  $T_g$  da fase borracha do SEBS, no entanto, houve uma drástica redução na intensidade do pico de  $\tan \delta$ , principalmente para o PPS puro, além de um deslocamento em torno de  $26^\circ\text{C}$  da  $T_g$  das amostras tratadas termicamente. Esse deslocamento de  $T_g$  pode ser devido à maior restrição provocada pela fase cristalina à movimentação da fase amorfa. O efeito do tratamento térmico resultou em aumento de  $E'$  tanto para o PPS puro quanto para a blenda, confirmando o aumento da cristalinidade dessas amostras.

### **5.5.3. Caracterização das amostras injetadas da blenda PPS/SEBS**

Como não foi observada alteração no pico de amortecimento da fase borracha do SEBS da blenda, mas verificou-se uma redução acentuada na intensidade do pico de amortecimento do PPS, decidiu-se por realizar a análise no DMTA apenas na faixa de temperatura de  $50$  a  $120^\circ\text{C}$ . A Figura 5.38 apresenta o módulo de dissipação viscosa ( $E''$ ) e o amortecimento mecânico ( $\tan \delta$ ) em função da temperatura para todas as condições experimentais.



(a)



(b)

Figura 5.38- Dissipação viscosa ( $E''$ ) (a) E Amortecimento mecânico ( $\tan \delta$ ) (b) em função da temperatura para todas as condições experimentais.

Conforme já ressaltado na Figura 5.35, há uma significativa variação na intensidade do pico de  $\tan \delta$  e de  $E''$  dependendo da condição de injeção da amostra. Observa-se na Figura 5.38(b) a existência de um segundo pico de amortecimento após a temperatura de transição vítrea. Esse pico secundário ocorre em torno dos 112°C e sua intensidade também varia com a condição experimental. No entanto, não é observado nenhum pico equivalente nas curvas de  $E''$ .

A presença desta transição a uma temperatura acima da  $T_g$  pode ser explicada através de um modelo trifásico: uma fase amorfa-móvel, uma fase amorfa-rígida ( ou fase amorfa restrita) e a fase cristalina. Assim, a primeira transição refere-se à fase amorfa-móvel e a segunda transição, que ocorre a temperaturas mais elevadas, refere-se à mobilidade da fase amorfo-rígida. A presença desta fase amorfo-rígida é comum em polímeros semicristalinos de cadeia semi-rígida, como é o caso do PPS, do PEEK (poli-éter-éter cetona) e o PET (poli tereftalato de etileno). Além disso, a quantidade de fase amorfo-rígida é maior sob condições de cristalização que favoreçam a formação de cristais imperfeitos [80),85),87)].

Para a determinação da temperatura de HDT através da curva de  $E'$  em função da temperatura, conforme já demonstrado no item 3.5.4, calculou-se o módulo teórico do material, utilizando-se a carga aplicada  $\sigma$  igual a 0,45MPa , como recomendado para blendas [39)];  $L$  igual a 64mm,  $\Delta$  de 0,43mm e a espessura do corpo de prova de 3,2mm. Esses valores resultaram em um módulo de flexão teórico do material de 230 MPa.

Para cada condição experimental, verificou-se em qual temperatura observava-se um valor de  $E'$  igual a 230 MPa, que foi considerada a temperatura de HDT do material. A Figura 5.39 apresenta as curvas de  $E'$  em função da temperatura para todas as condições experimentais, sendo ressaltado o valor de 230MPa.

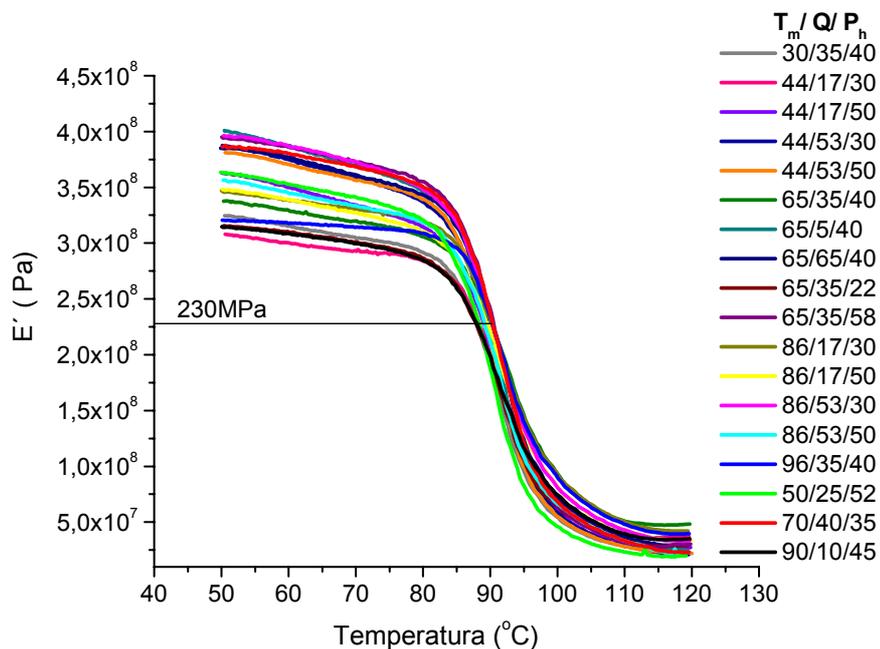


Figura 5.39- Módulo de armazenamento mecânico ( $E'$ ) em função da temperatura para a blenda PPS/SEBS.

A Tabela 5.14 apresenta os valores do  $E'$  e da temperatura de HDT obtidos.

Tabela 5.14 - Valores do módulo de armazenamento ( $E'$ ) e da temperatura de distorção térmica (HDT) para a blenda PPS/SEBS moldada em várias condições de injeção.

Condição $T_m/Q/P_h$	$E'$ (MPa)	HDT ( $^{\circ}\text{C}$ )
30/35/40	324	87,8
44/17/30	308	88,3
44/17/50	362	88,9
44/53/30	386	89,6
44/53/50	381	89,0
50/25/50	386	88,2
65/5/40	337	90,0
65/35/22	315	87,6
65/35/40	400	89,3
65/35/58	395	90,4
65/65/40	385	90,3
70/40/35	386	90,2
86/17/30	346	90,1
86/17/50	348	89,4
86/53/30	396	90,3
86/53/50	356	90,4
90/10/45	314	87,7
96/35/40	320	90,2
Variação(%)	30	3

Pode-se observar que houve uma variação em torno de 30% nos valores de  $E'$ , enquanto que os valores de HDT variaram apenas 3%. Essa pequena sensibilidade da temperatura de HDT, obtida por DMTA, em função da condição de injeção também foi verificada para o PPS puro. A variação do  $E'$  das blendas com a condição de injeção também foi menor que no caso do PPS puro, provavelmente devido à pequena variação do índice de cristalinidade das blendas com a condição de injeção.

## 5.6. Propriedades Mecânicas

### 5.6.1. PPS

A Figura 5.40 apresenta as curvas do ensaio de tração para todas as condições experimentais.

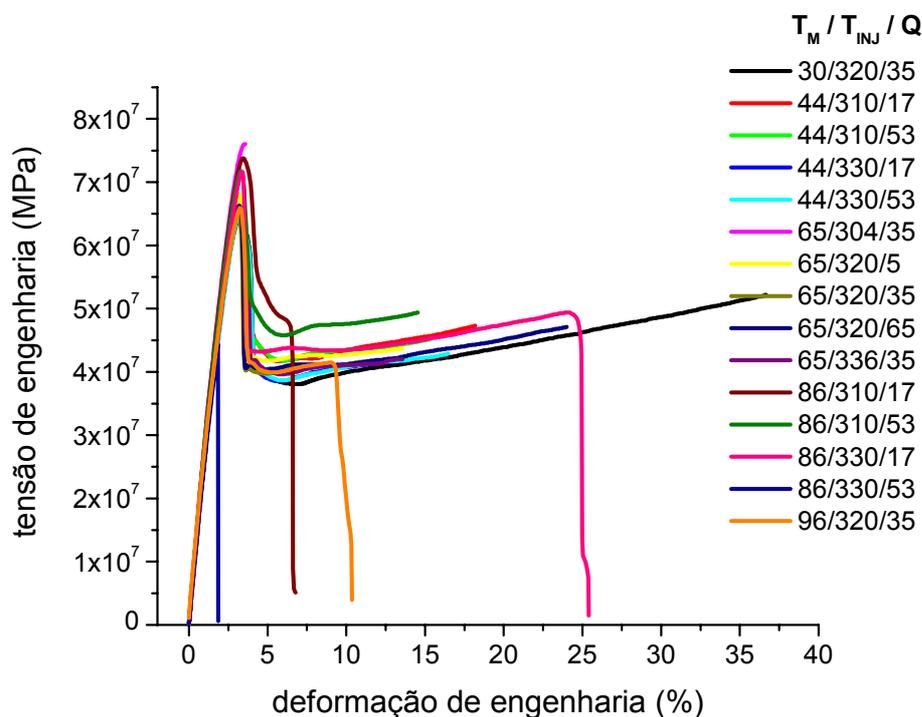


Figura 5.40- Tensão de engenharia em função da deformação de engenharia para o PPS moldado em diversas condições de injeção.

Devido à grande variância dos resultados de tensão na ruptura e deformação na ruptura, decidiu-se por não utilizar esses resultados. Assim, a caracterização das propriedades mecânicas no ensaio de tração foi feita através do módulo elástico e da tensão no escoamento.

Observa-se um ponto de escoamento bem definido, seguido pelo empescoamento do material até sua ruptura. A tensão no escoamento, neste caso, é também a resistência máxima à tração.

A Tabela 5.15 apresenta os resultados de módulo elástico e tensão no escoamento para todas as condições experimentais.

Tabela 5.15– Resultados de Módulo Elástico e Tensão no Escoamento obtidos experimentalmente para o PPS.

Condição $T_m/T_{inj}/Q$	Módulo Elástico (GPa)	Tensão no Escoamento (MPa)
30/320/35	2,73±0,08	62,3±0,7
44/310/17	2,85±0,07	64,6±0,6
44/310/53	2,89±0,06	65,3±0,6
44/330/17	2,62±0,11	62,9±0,4
44/330/53	2,69±0,07	62,77±0,2
65/304/35	2,99±0,10	72,24±1,9
65/320/5	2,86±0,04	62,3±0,8
65/320/35	2,73±0,07	64,3±0,5
65/320/65	2,72±0,09	64,1±0,5
65/336/35	2,76±0,05	64,5±0,4
86/310/17	3,04±0,06	70,9±0,4
86/310/53	2,98±0,04	70,5±1,2
86/330/17	2,88±0,12	68,2±2,5
86/330/53	2,81±0,13	67,2±0,5
96/320/35	2,54±0,08	63,5±2,2
Variação (%)	20	14

A Figura 5.41 apresenta os resultados de módulo elástico, tensão no escoamento, módulo de flexão ( $E'$ ) e temperatura de HDT para cada uma das condições experimentais.

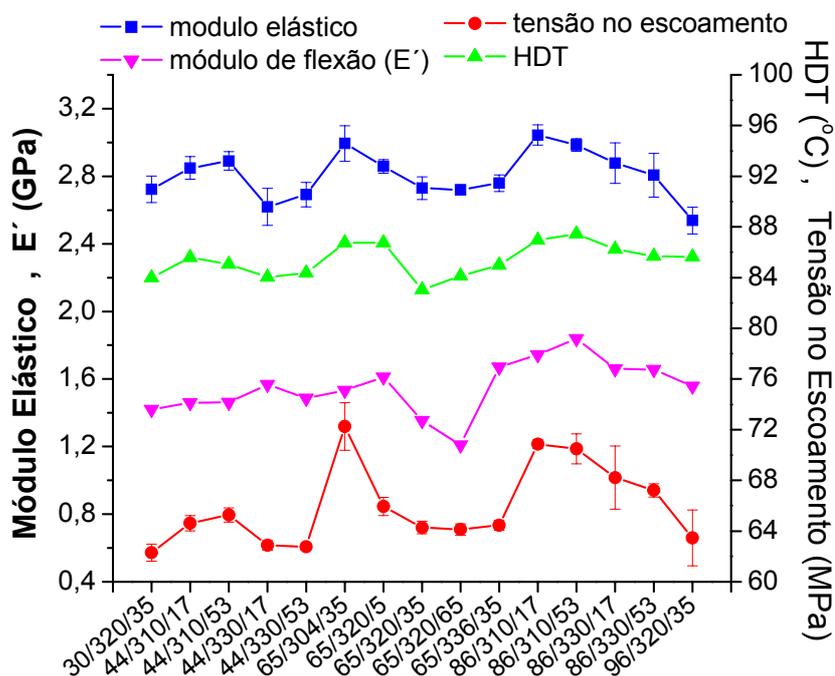


Figura 5.41– Módulo Elástico e Tensão no Escoamento para o PPS em diferentes condições experimentais.

Pode-se observar que há uma alteração razoável dessas propriedades mecânicas variando a condição de injeção, em torno de 20% para o módulo elástico e de 14% para a tensão no escoamento, que deve estar relacionado com o valor do índice de cristalinidade da peça. A maior variação foi observada para o módulo de flexão ( $E'$ ), em torno de 52%, e a menor variação, para a temperatura de HDT, apenas 5%. A Figura 5.42 mostra que há uma clara tendência de aumento da propriedade mecânica com o aumento do índice de cristalinidade.

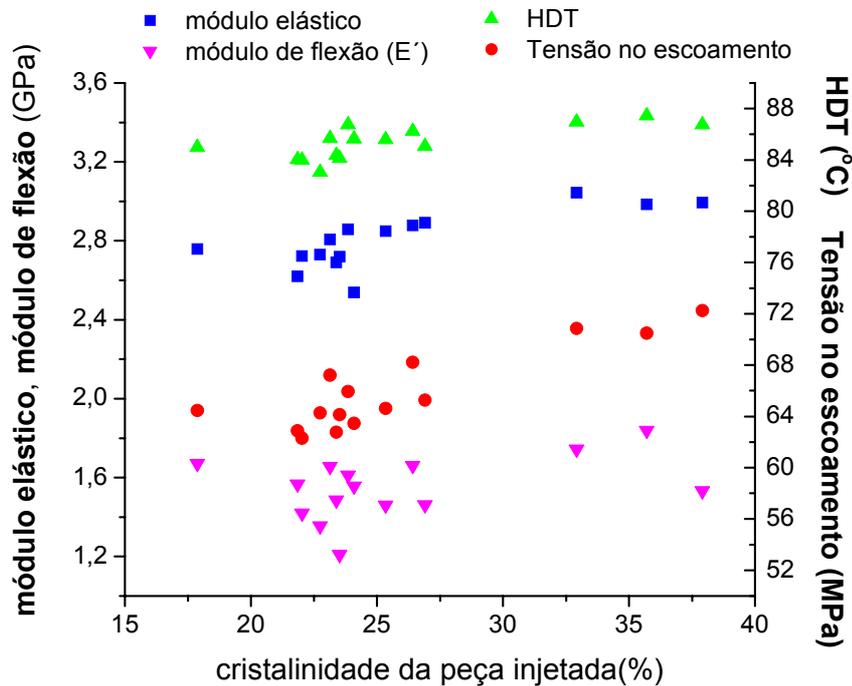


Figura 5.42- Módulo elástico e tensão no escoamento em função do índice de cristalinidade da peça nas diversas condições experimentais.

Conforme verificado por Fujiyama e colaboradores [88]), a orientação molecular gerada durante o processamento, principalmente nas camadas mais externas do moldado pode resultar em um elevado valor de  $E'$  mesmo em baixos percentuais de cristalinidade, já que durante o ensaio de flexão, a solicitação é dada preferencialmente nessas camadas. Por isso, como pode ser observado, a relação entre o  $E'$  e o índice de cristalinidade não é exatamente linear, mas verifica-se uma clara tendência de aumento do  $E'$  como o aumento da cristalinidade.

A literatura apresenta casos em que o módulo elástico é linearmente dependente do índice de cristalinidade, pelo menos até uma certa faixa de cristalinidade. Galeski [38]) mostra em seu trabalho que essa relação não é exatamente verdadeira para amostras cristalizadas sob pressão. Ele concluiu que o módulo elástico não pode ser governado apenas pela cristalinidade, nem pela espessura do cristal ou da camada amorfa. Ele afirma que além do efeito das variações do índice de cristalinidade e da espessura do cristal, as

diferenças na formação da camada amorfa interlamelar durante a cristalização sob pressão e resfriamento a partir de altas temperaturas causa diferenças na concentração de emaranhamentos, no grau de extensão da cadeia e no número de moléculas de ligação (“*tie molecules*”) entre cristais vizinhos. Todos esses fatores colaboram para a resposta do polímero solidificado sob deformação e levam à conclusão que o principal papel da fase amorfa no processo de escoamento é transmitir a carga para os cristais e acomodar a deformação elástica inicial. Estas duas funções dependem da característica da camada amorfa, que por sua vez varia com história térmica e de pressão ao qual o fundido foi submetido, além do comportamento de cristalização do polímero.

## **5.6.2. PPS/SEBS**

### **5.6.2.1. Propriedades em tração**

A Figura 5.43 apresenta os resultados do ensaio de tração para amostras da blenda PPS/SEBS injetadas nas várias condições experimentais.

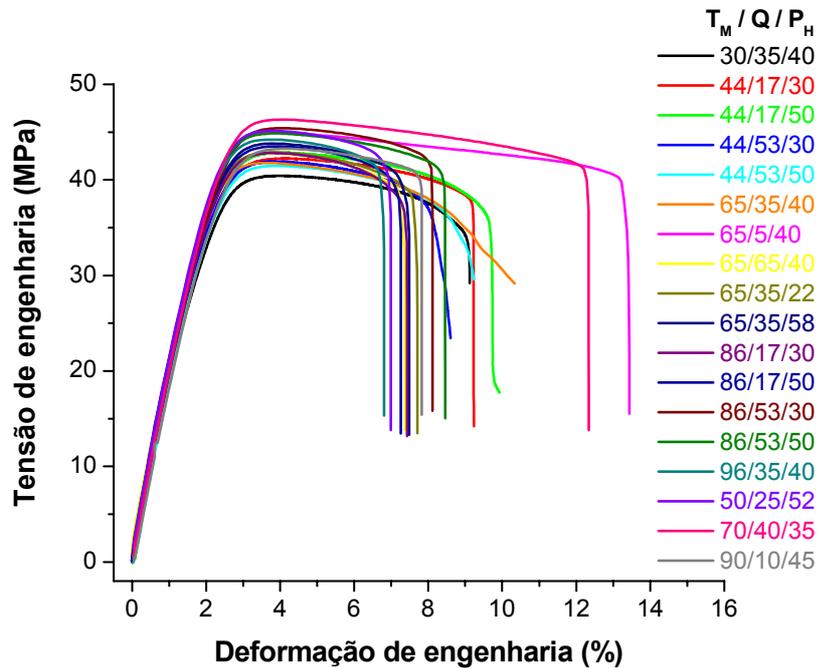


Figura 5.43- Tensão de engenharia em função da deformação de engenharia para a blenda PPS/SEBS moldada em diferentes condições de injeção.

Ao contrário do que foi observado com o PPS, houve grande repetibilidade da tensão de ruptura e da deformação na ruptura para entre as amostras testadas em cada condição de injeção. Portanto, a caracterização das propriedades em tração foi feita com os resultados de módulo elástico, tensão no escoamento, deformação no escoamento, tensão na ruptura e deformação na ruptura.

Como pode ser observado na Figura 5.43, não há um ponto de escoamento definido, como ocorre como o PPS (Figura 5.40), e nem um empescoamento evidente. A Tabela 5.16 apresenta os resultados das propriedades medidas no ensaio de tração.

Tabela 5.16 – Módulo elástico, tensão e deformação no escoamento, tensão e deformação na ruptura para a blenda PPS/SEBS nas várias condições de injeção.

Condição (T <sub>m</sub> /Q/P <sub>h</sub> )	Módulo Elástico (MPa)	Tensão no Escoamento (MPa)	Deformação no escoamento (%)	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)
30/35/40	1982±56	40,98±0,34	3,95±0,11	36,68±0,86	8,59±0,26
44/17/30	1990±44	42,41±0,19	4,13±0,1	38,61±0,32	8,67±0,44
44/17/50	1983±72	42,43±0,41	4,04±0,08	37,67±0,8	8,87±0,53
44/53/30	2030±71	41,91±0,17	3,85±0,03	38,07±0,32	7,67±0,14
44/53/50	2023±50	41,5±0,34	3,84±0,1	38,26±0,79	7,5±0,25
50/25/50	2008±54	42,48±1	3,74±0,06	38,84±0,99	7,87±0,62
65/5/40	2100±74	45,01±0,16	3,79±0,09	39,97±1,1	12,89±0,9
65/35/22	2123±105	42,7±0,15	3,83±0,12	39,93±0,88	6,61±0,87
65/35/40	2109±112	42,9±0,09	3,93±0,1	39,71±0,29	7,1±0,25
65/35/58	2124±102	43,74±0,32	3,86±0,08	39,39±0,53	7,42±0,14
65/65/40	2046±47	42,62±0,13	3,77±0,04	39,06±1,1	6,74±0,52
70/40/35	2106±77	43,66±0,41	3,84±0,04	39,62±1,2	7,17±0,44
86/17/30	2119±70	45,2±0,14	4,02±0,09	42,15±0,23	8,26±0,23
86/17/50	1963±95	45,23±0,26	4,01±0,13	41,88±0,93	7,91±0,41
86/53/30	2138±95	44,03±0,28	3,77±0,04	41,1±0,01	6,44±0,19
86/53/50	2300±147	44,62±0,34	3,7±0,08	40,77±0,68	6,57±0,36
90/10/45	1996±52	46,27±0,35	4,07±0,08	41,84±1,05	10,49±1,23
96/35/40	2132±76	44,68±0,27	3,94±0,11	41,18±0,79	7,36±0,45
variação (%)	16	13	10	15	100

Esses resultados podem ser melhor visualizados graficamente (Figura 5.44 e Figura 5.45) .

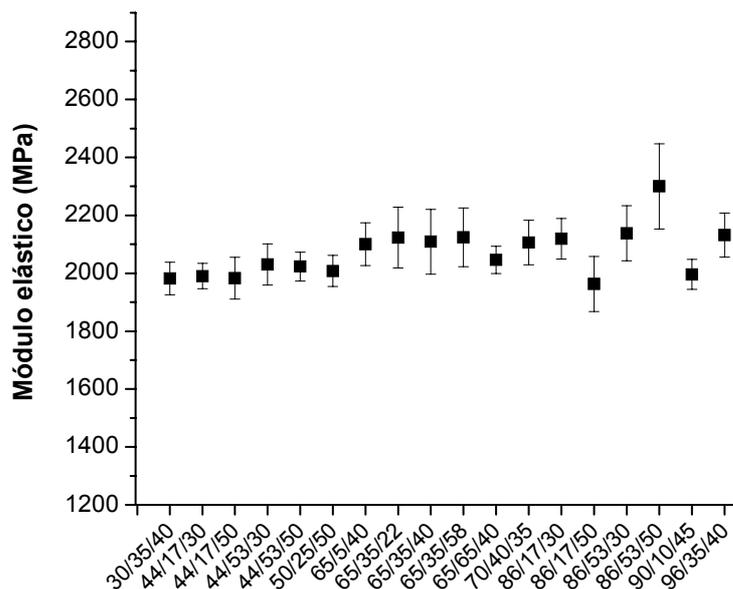


Figura 5.44 – Módulo elástico em função da condição de injeção da blenda PPS/SEBS.

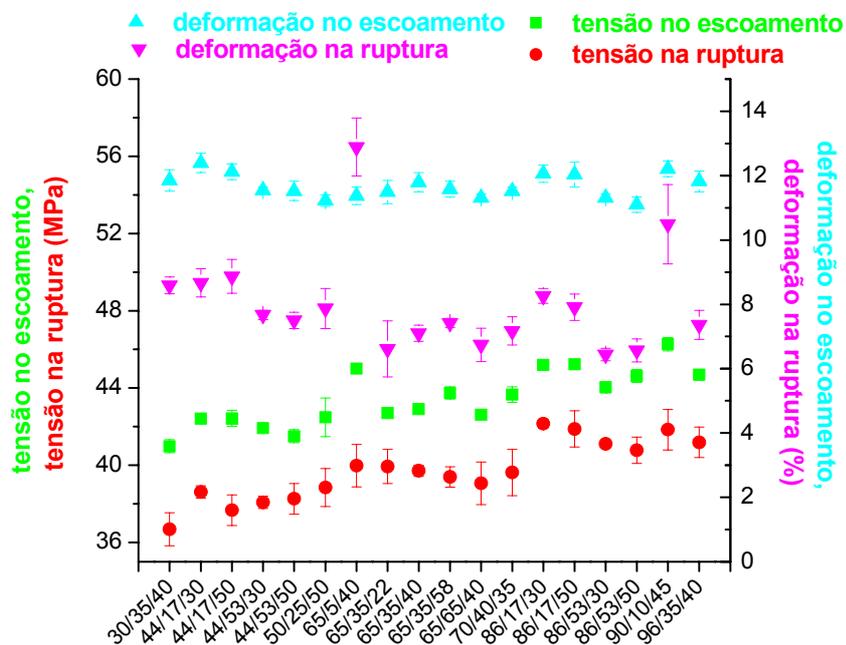


Figura 5.45- Tensão no escoamento e na ruptura e deformação no escoamento e na ruptura para as condições de injeção da blenda PPS/SEBS.

Como pode ser observado na Figura 5.44 e na Figura 5.45, não houve alteração significativa das propriedades medidas em função da condição de injeção (em torno de 14%), o que pode ser um efeito da pequena variação do índice de cristalinidade para a blenda PPS/SEBS, como demonstrado na Figura 5.20. Apenas a deformação na ruptura apresentou variação em torno de 100%, sendo que os valores mais altos de deformação na ruptura foram verificados nas condições que utilizaram baixa velocidade de injeção (65/5/40 e 90/10/45). Uma forma de sintetizar todas as informações fornecidas pelo ensaio de tração é através da área abaixo da curva de tensão-deformação, que é a definição da tenacidade do material, como mostram a Tabela 5.17 e a Figura 5.46.

Tabela 5.17–Tenacidade para cada condição de injeção da blenda PPS/SEBS.

Condição ( $T_m/Q/P_h$ )	Tenacidade (MPa)
30/35/40	312±4
44/17/30	321±17
44/17/50	334±22
44/53/30	288±13
44/53/50	315±3
50/25/50	335±37
65/5/40	512±22
65/35/22	250±14
65/35/40	264±11
65/35/58	278±8
65/65/40	250±14
70/40/35	267±16
86/17/30	324±11
86/17/50	315±3
86/53/30	239±7
86/53/50	244±16
90/10/45	422±34
96/35/40	279±19
Variação (%)	114

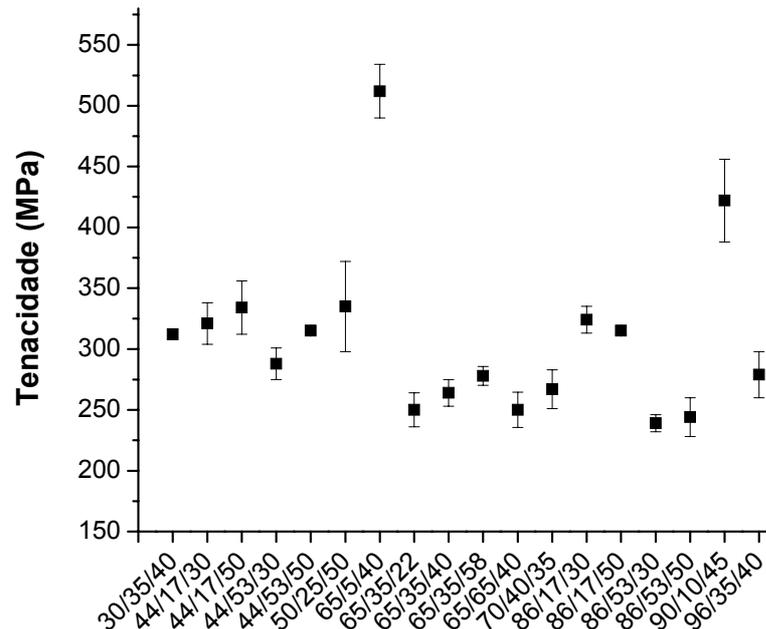


Figura 5.46- Tenacidade da blenda PPS/SEBS em função das condições de injeção.

A variação da tenacidade em função da condição de injeção foi em torno de 114%, tendo sido influenciada principalmente pelo valor da deformação na ruptura.

### 5.6.2.2. Resistência ao impacto

O ensaio de resistência ao impacto é um ensaio de grande importância por mostrar o comportamento do material quando submetido a altas taxas de sollicitação mecânica. O valor desta resistência ao impacto é uma medida da capacidade de absorção de energia mecânica do material antes que ocorra a fratura, sendo bastante dependente da morfologia apresentada pelo material. A Tabela 5.18 e a Figura 5.47 apresentam os resultados de resistência ao impacto para a blenda PPS/SEBS nas diferentes condições de injeção.

Tabela 5.18- Valores de resistência ao impacto para a blenda PPS/SEBS nas diferentes condições de injeção.

Condição (T <sub>m</sub> /Q/P <sub>h</sub> )	Resistência ao Impacto (J/m)
30/35/40	102,2±2,0
44/17/30	94,8±2,7
44/17/50	103,9±3,0
44/53/30	94,8±1,5
44/53/50	95,6±3,2
50/25/50	96,2±4,0
65/5/40	84,7±2,8
65/35/22	90,5±1,4
65/35/40	90,4±1,8
65/35/58	90,2±0,8
65/65/40	83,9±1,4
70/40/35	81,0±1,7
86/17/30	77,2±2,1
86/17/50	79,3±3,1
86/53/30	74,4±2,0
86/53/50	82,1±2,9
90/10/45	77,9±3,4
96/35/40	79,6±2,3
Variação (%)	40

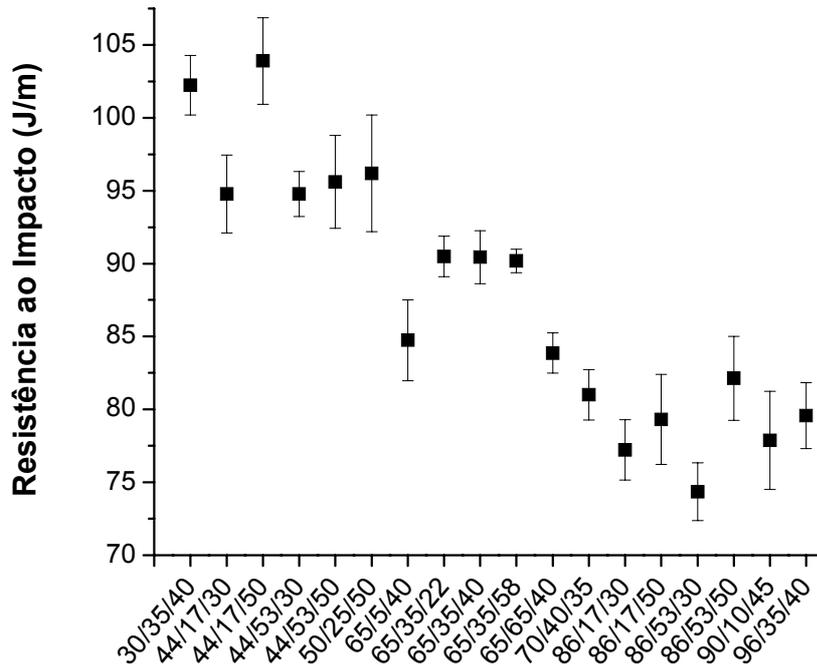


Figura 5.47- Resistência ao impacto da blenda PPS/SEBS em função das condições de injeção.

Observa-se que há uma significativa variação, em torno de 40%, da resistência ao impacto dependendo da condição de injeção utilizada.

Ao contrário do observado para o PPS puro, aparentemente não foi observada nenhuma relação entre as propriedades mecânicas medidas e o índice de cristalinidade da blenda PPS/SEBS. Portanto, a variação nas propriedades em função da condição de injeção devem estar sendo determinadas pela morfologia da blenda.

## 5.7. Análise Estatística

A análise estatística dos resultados obtidos foi realizada para identificar quais as variáveis e/ou interações entre variáveis de maior influência nas

características analisadas. Foram avaliados três aspectos: a influência das variáveis de processamento na morfologia e nas propriedades mecânicas e a influência da morfologia nas propriedades mecânicas.

A influência da cada variável foi quantificada através do valor dos efeitos, com significância estatística relevante, da variável independente sobre a dependente, calculados pelo programa Statistica (versão 4.3), conforme já explicado no item 3.7. A escolha deste nível de significância é arbitrária. As superfícies de resposta geradas pela equação (3.14), foram apresentadas apenas para as variáveis de maior efeito na característica analisada. Os termos lineares e quadráticos de cada variável analisada apresentam a inscrição (L) e (Q), respectivamente. A escala de cores indica um efeito muito forte (MF) na cor vermelha e um efeito muito fraco (MF) na cor amarelo claro, conforme está apresentado no esquema de cores abaixo:

Muito forte (MF)	Forte (F)	Pouco forte (PF)	Médio (M)	Pouco fraco (Pf)	Fraco (f)	Muito fraco (Mf)	Fraquíssimo (ff)

A influência positiva ou negativa da variável é representada pelos sinais (+) e (-), respectivamente. A análise seguindo o critério de cores deve ser interpretada para cada coluna isoladamente, já os efeitos foram colocados em ordem decrescente para cada um dos aspectos analisados.

No Apêndice A, são apresentadas as tabelas referentes aos efeitos estimados para o PPS e, no Apêndice B, estão apresentadas as tabelas dos efeitos estimados para a blenda PPS/SEBS nos vários aspectos analisados

### 5.7.1. PPS

#### 5.7.1.1. Influência das variáveis de processamento na morfologia cristalina do PPS

A Tabela 5.19, a seguir, sintetiza a influência dos efeitos principais e da interação entre as variáveis das condições de processamento no índice de cristalinidade ao longo da espessura. Foram apresentados apenas os efeitos com significância com nível de significância estatística menores que 17% ( $p < 0,17$ ).

Tabela 5.19- Efeitos principais e interações entre variáveis das condições de processamento no índice de cristalinidade ao longo da espessura da peça.

	Variáveis e interações	C 1	C 2	C 3	C456	C78
Variáveis de processamento	$T_m$ (L)	+MF	+MF	+ F	+ PF	+ PF
	$T_{inj}$ (L)		- F	- MF	- MF	- MF
	Q (L)					
	$T_m$ (Q)					+M
	$T_{inj}$ (Q)				+ F	+ F
	Q (Q)					
	$T_m \times T_{inj}$				- M	- M
	$T_m \times Q$					
	$T_{inj} \times Q$		+PF			

Como pode ser observado na Tabela 5.19, a variável que tem maior efeito no índice de cristalinidade das camadas mais externas (até 400 $\mu$ m da superfície) é a temperatura do molde, seguida da temperatura do fundido e da interação entre as variáveis temperatura do fundido e vazão. Nas camadas mais internas, a partir de 400 $\mu$ m da superfície, a temperatura do fundido passa a ser a variável de maior influência, seguida pela temperatura do molde e pela interação entre as variáveis temperatura do molde e temperatura de injeção. A temperatura do molde apresenta um efeito positivo sobre o índice de cristalinidade em todas as camadas, ou seja, um aumento na temperatura do molde favorece um aumento do índice de cristalinidade, ao contrário da temperatura do fundido que tem um efeito negativo.

Através da equação (3.14), pôde-se construir uma superfície de resposta, onde se observa a influência de duas variáveis na resposta desejada, em um determinado nível das demais variáveis.

Na Figura 5.48 está apresentado um exemplo de uma superfície de resposta gerada para o índice de cristalinidade na camada 2 em função das variáveis de processamento que se mostraram mais importantes : temperatura do molde e temperatura de injeção. A variável vazão foi mantida no nível zero (0) para a construção da superfície.

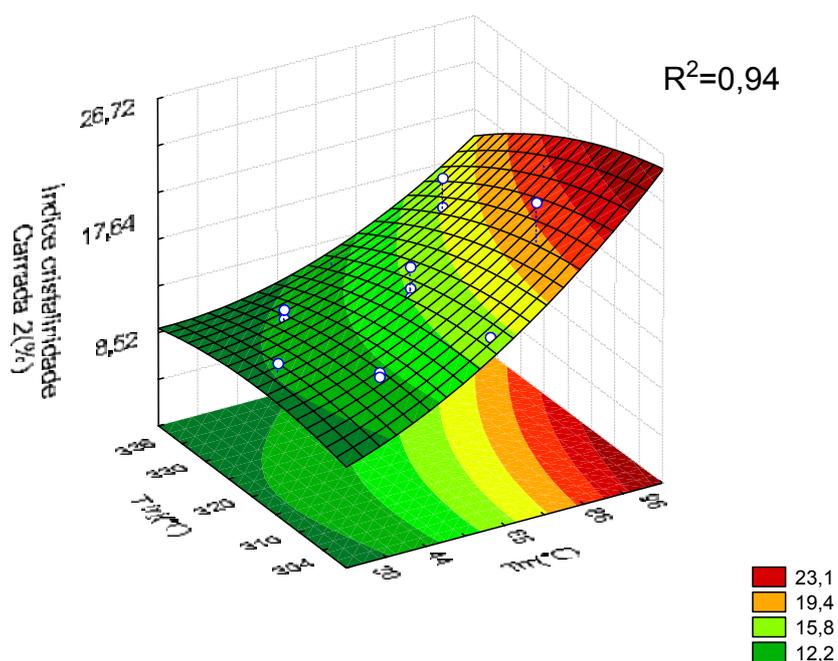


Figura 5.48- Superfícies de resposta relativas aos índices de cristalinidade nas camadas 1 (a), 2 (b), 3(c), 456 (d) e 78 (e) em função da temperatura de molde e temperatura de injeção.

#### 5.7.1.2. Influência das variáveis de processamento nas propriedades mecânicas do PPS

A Tabela 5.20 sintetiza a influência dos efeitos principais e da interação entre as variáveis das condições de processamento nas propriedades

mecânicas. Foram apresentados apenas os efeitos com significância com nível de significância estatística menores que 17% ( $p < 0,17$ ).

Tabela 5.20- Efeitos principais e interações entre variáveis das condições de processamento nas propriedades mecânicas..

	Variáveis e interações	Módulo	Tensão escoamento	E'50	HDT
Variáveis de processamento	T <sub>m</sub> (L)		+ F	+ 6	+ M
	T <sub>inj</sub> (L)	- MF	- F		-Pf
	Q (L)				
	T <sub>m</sub> (Q)				+ PF
	T <sub>inj</sub> (Q)		+ MF	+ MF	+ MF
	Q (Q)				+ F
	T <sub>m</sub> × T <sub>inj</sub>				
	T <sub>m</sub> × Q				
	T <sub>inj</sub> × Q				

A temperatura de injeção foi a variável de maior importância para todas as propriedades mecânicas, seguida da temperatura do molde. Apenas para o HDT, a vazão apresentou um efeito bastante significativo. Provavelmente, isto se deve ao tipo de ensaio de DMTA que, por ser um ensaio de flexão, solicita as fibras mais externas do corpo de prova, onde se espera que ocorra o maior efeito da vazão, e conseqüentemente da taxa de cisalhamento, que é máxima próxima à superfície da peça. Observou-se um efeito positivo da temperatura do molde sobre o módulo elástico e tensão no escoamento, enquanto que um efeito negativo sobre E' e sobre HDT. A temperatura do molde apresentou um efeito positivo sobre as propriedades mecânicas.

A superfície de resposta mostrando o comportamento da tensão de escoamento em função das temperaturas do molde e do fundido estão apresentadas na Figura 5.49. O nível da terceira variável (vazão) foi mantido em zero.

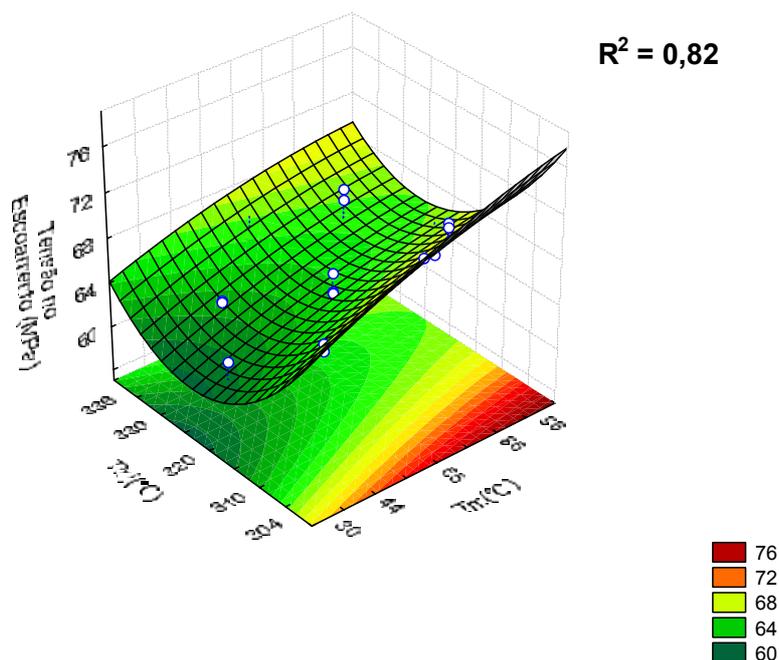


Figura 5.49– Superfície de resposta relativa à tensão no escoamento em função das variáveis de processamento: temperatura de injeção e temperatura do molde.

### 5.7.1.3. Influência do gradiente de cristalinidade ao longo da espessura nas propriedades mecânicas do PPS

Utilizando-se como variáveis independentes os índices de cristalinidade medidos ao longo da espessura, foi feita a análise dos efeitos destas variáveis nas propriedades mecânicas: módulo, tensão no escoamento, módulo de flexão ( $E'$  a  $50^{\circ}\text{C}$ ) e HDT, ambos medidos por DMTA.

Não puderam ser computados os efeitos entre as variáveis C1 e C2 com as demais variáveis e entre as camadas C456 e C78, devido à confusão de efeitos (*“confounding effects”*). Esses efeitos não puderam ser estimados por serem a combinação linear de outros efeitos. A Tabela 5.21 sintetiza a influência dos efeitos principais e da interação entre as variáveis do índice de cristalinidade ao longo da espessura da peça nas propriedades mecânicas.

Foram apresentados apenas os efeitos com significância com nível de significância estatística menores que 17% ( $p < 0,17$ ).

Tabela 5.21- Efeitos principais e interações entre variáveis das condições de processamento e do índice de cristalinidade ao longo da espessura da peça nas propriedades mecânicas.

	Variáveis e interações	Módulo	Tensão escoamento	E'50	HDT
Índice de cristalinidade	C1(L)	- ff	- Mf	- Pf	
	C2 (L)	+ ff	- f		+7
	C3 (L)	+ ff			
	C456 (L)	- F			
	C78 (L)	+ M	+ PF		
	C1(Q)	- ff	-f	- M	
	C2 (Q)	- ff	-Pf		
	C3 (Q)	+ Pf	+ M	+ F	
	C456 (Q)	+ Mf			
	C78 (Q)	-f		- PF	
	C3 x C456	- MF	- F		
	C3 x C78	+ F	+ MF	+MF	

Como se pode observar, os efeitos mais significativos para o módulo elástico, tensão no escoamento e módulo de flexão E' são os relativos à cristalinidade das camadas mais internas, mais próximas do centro da peça (camadas 456 e 78) , além da interação entre a camada 3 e as camadas 456 e 78. No caso do HDT, observa-se um efeito mais expressivo das camadas mais externas em relação às outras propriedades mecânicas. Reiterando o que já foi dito anteriormente, a temperatura de injeção, a temperatura do molde e os índices de cristalinidade nas camadas mais internas são as variáveis de maior influência nas propriedades mecânicas.

Como vários fatores e interação entre fatores mostraram-se importantes para cada uma das propriedades analisadas, a construção das superfícies de

resposta com base em apenas duas variáveis não se mostrou representativa, portanto, não foi apresentada.

## 5.7.2. PPS/SEBS

### 5.7.2.1. – Influência das variáveis de processamento na morfologia da blenda PPS/SEBS

A Tabela 5.22 a seguir, sintetiza a influência dos efeitos principais e da interação entre as variáveis das condições de processamento no valor da função dispersão(FD) em oito posições (a cada 200 $\mu$ m a partir da superfície) ao longo da semi-espessura da peça injetada, nomeados de FD1 a FD8. Foram apresentados apenas os efeitos com significância estatística relevantes ( $p < 0,17$ ).

Tabela 5.22- Efeitos principais e interações entre variáveis das condições de processamento no valor da função dispersão ao longo da semi-espessura da peça injetada.

	Variáveis e interações	FD1 (0-200 $\mu$ m)	FD2 (200-400 $\mu$ m)	FD3 (400-600 $\mu$ m)	FD4 (600-800 $\mu$ m)	FD5 (800-1000 $\mu$ m)	FD6 (1000-1200 $\mu$ m)	FD7 (1200-1400 $\mu$ m)	FD8 (1400-1600 $\mu$ m)
Variáveis de processamento	$T_m$ (L)			+ M		- F			- Pf
	Q (L)		- MF	+ F	+ MF	+ MF	+ MF	+ PF	+ F
	$P_h$ (L)			+ PF					
	$T_m$ (Q)						- PF	- MF	- MF
	Q (Q)								+ M
	$P_h$ (Q)						- F	- F	- PF
	$T_m \times Q$								
	$T_m \times P_h$	- MF							
	$P_h \times Q$	+ F		+ MF					

As camadas mais próximas à superfície da peça apresentaram maior influência da interação entre as variáveis temperatura do molde e vazão com a pressão de empacotamento. Todas as camadas a partir de 200 $\mu\text{m}$  sofreram influência significativa da vazão (Q), enquanto que as camadas mais internas (a partir de 1000  $\mu\text{m}$ ) mostraram-se bastante dependentes da temperatura do molde e da pressão de empacotamento. A influência da vazão e da pressão de empacotamento na morfologia da blenda pode ser associada à variação da razão de viscosidades entre a fase dispersa e a matriz com a taxa de cisalhamento (ou vazão) e com a pressão de empacotamento ( $\eta=e^{\beta P}$ ).

A Figura 5.50 apresenta a superfície de resposta gerada a partir das variáveis vazão e pressão de empacotamento. O nível da variável temperatura do molde foi mantido em zero.

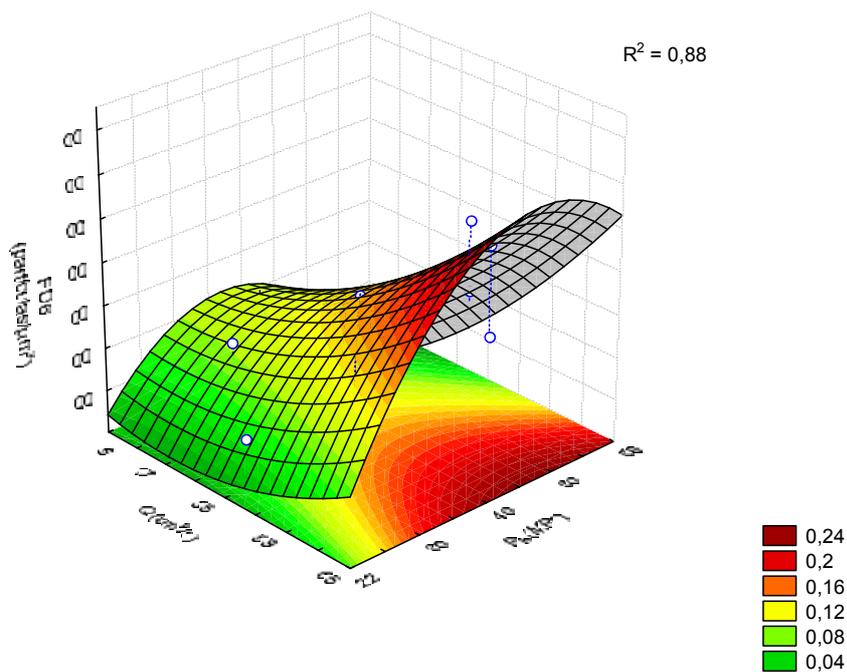


Figura 5.50 - Superfície de resposta relativa ao valor da função dispersão na posição 6 ( $FD_6 = 100-1200\mu\text{m}$ ) em função das variáveis de processamento: vazão e pressão de empacotamento.

### 5.7.2.2. Influência das variáveis de processamento nas propriedades mecânicas da blenda PPS/SEBS

A Tabela 5.23 sintetiza a influência dos efeitos principais e da interação entre as variáveis das condições de processamento nas propriedades mecânicas.

Tabela 5.23- Efeitos principais e interações entre variáveis das condições de processamento nas propriedades mecânicas da blenda PPS/SEBS.

Propriedades	Fatores principais e interações								
	T <sub>m</sub> (L)	Q(L)	P <sub>h</sub> (L)	T <sub>m</sub> (Q)	Q(Q)	P <sub>h</sub> (Q)	T <sub>m</sub> xQ	T <sub>m</sub> xP <sub>h</sub>	QxP <sub>h</sub>
Modulo elástico	+ MF								
Tensão no escoamento	+ MF	- F			+ PF				
Tensão na ruptura	+ MF	- F	- PF						
Deformação no escoamento		+MF							
Deformação na ruptura	- PF	-MF			+ F				
Resistência ao impacto	- MF								
Tenacidade		-MF			+ F				
E' 50C		+PF	+ F	- MF		- M	-Pf		
HDT	+ MF		+ F						

A partir dos resultados acima conclui-se que a temperatura do molde é a variável de processamento com maior influência nas propriedades mecânicas. A vazão foi o fator mais importante para as deformações no escoamento e na ruptura. A pressão de empacotamento afetou principalmente o módulo de armazenamento (E') e a HDT.

A superfície de resposta mostrando o comportamento da tensão no escoamento em função da temperatura do molde e da vazão está apresentada na Figura 5.51. O nível da terceira variável ( $P_h$ ) foi mantido em zero.

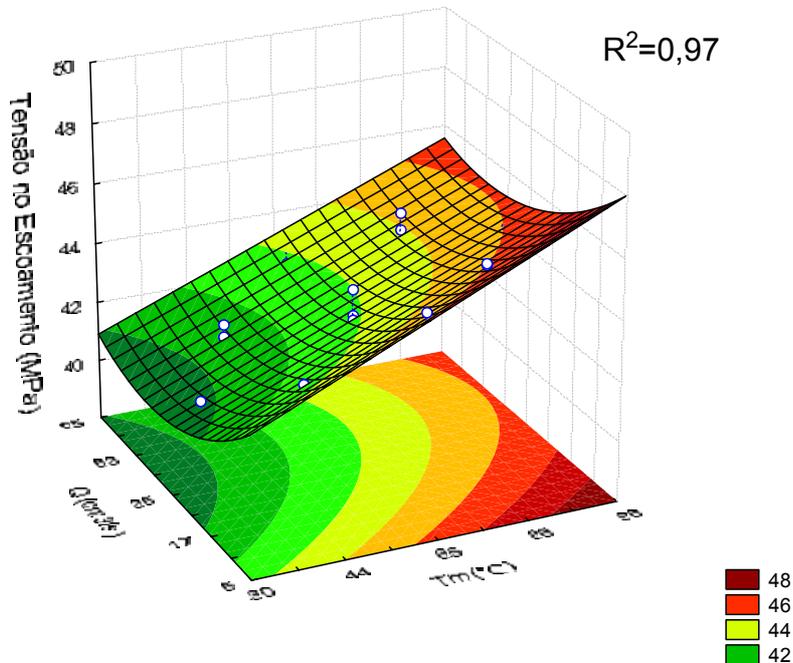


Figura 5.51– Superfície de resposta relativa à tensão no escoamento em função das variáveis de processamento: temperatura do molde e vazão.

Pode-se observar que a tensão no escoamento apresenta uma relação linear com a temperatura do molde, enquanto que a vazão apresenta um comportamento parabólico.

Como descrito na literatura, o aumento da velocidade de injeção promove uma tendência de redução no módulo elástico, no módulo de flexão e na resistência à ruptura [9),43)].

### 5.7.2.3. Influência da morfologia nas propriedades mecânicas da blenda PPS/SEBS

Não foi possível calcular o efeito, com significância estatística, dos valores da função dispersão ao longo da semi-espessura da peça nas propriedades mecânicas devido à existência de efeitos confundidos entre as variáveis, considerando o modelo quadrático descrito pela equação (3.18). Portanto, estes resultados não serão apresentados.

No entanto, foi possível calcular o efeito das variáveis: valor médio da função dispersão (MFD), valor médio da razão de aspecto (MRA) e valor médio do tamanho de partículas (MT), nas propriedades mecânicas. Esses resultados estão resumidos na Tabela 5.24 a seguir.

Tabela 5.24 - Efeitos principais e interações entre variáveis das condições de processamento nas propriedades mecânicas da blenda PPS/SEBS.

Propriedades	Fatores principais e interações								
	MFD (L)	MRA (L)	MT (L)	MFD (Q)	MRA (Q)	MT (Q)	MFDxMRA	MFDxMT	MRAxMT
Modulo elástico	- Pf			- M		- F	+ PF	-MF	
Tensão no escoamento	- M			- PF			+ F	- MF	
Tensão na ruptura	- Pf		- M	- PF			+ F	-MF	
Deformação no escoamento		-f	+Mf		+ PF	+F	-Pf	+ M	- MF
Deformação na ruptura									
Resistência ao impacto				+ PF			- F	+MF	
Tenacidade									
E' 50C									
HDT				- PF			+ F	- MF	

Como pode ser observado, a interação entre as variáveis valor médio da função dispersão e valor médio do tamanho de partículas, bem como a interação entre valor médio da função dispersão e valor médio da razão de aspecto foram as que tiveram maior influência na maioria das propriedades mecânicas, como resistência ao impacto, módulo elástico e tensões de escoamento e ruptura. Pelos resultados acima, pode-se afirmar que a dispersão e o tamanho das partículas foram as principais variáveis que determinaram as propriedades mecânicas da blenda.

A superfície de resposta mostrando o comportamento da resistência ao impacto em função do valor médio da função dispersão e do valor médio do tamanho de partículas está apresentada na Figura 5.52 .

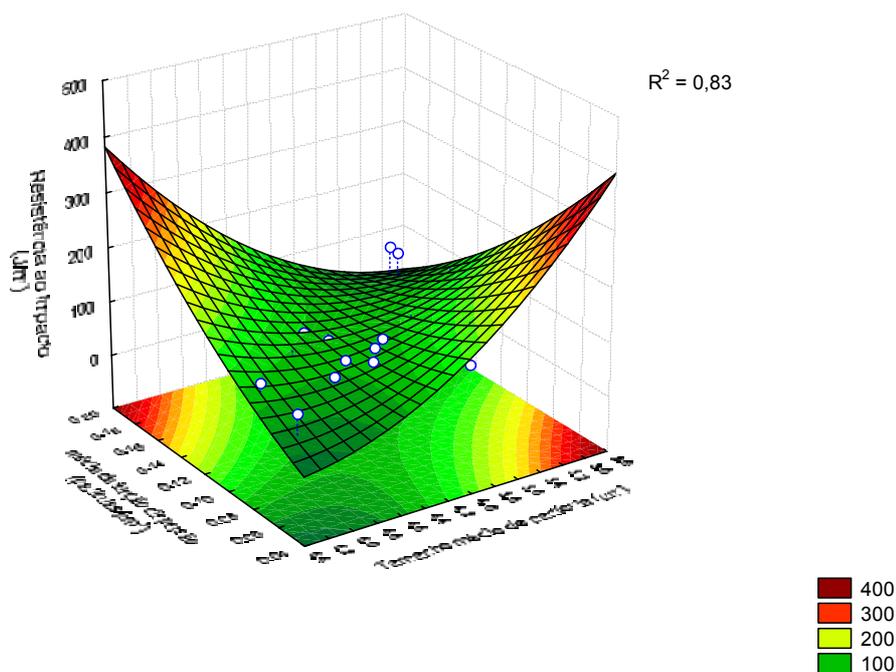


Figura 5.52- Superfície de resposta relativa à resistência ao impacto em função do valor médio da função dispersão e do valor médio do tamanho de partículas para a blenda PPS/SEBS.

## 5.8. Redes Neurais Artificiais (RNA)

A decisão de se utilizar um reduzido número dados experimentais neste trabalho foi devido à intenção de aplicar um planejamento de experimentos para definir as condições experimentais de uma forma sistematizada dentro da janela de operação do PPS e da blenda PPS/SEBS na moldagem por injeção.

Como consideramos que o número de experimentos definido pelo planejamento era o menor conjunto capaz de representar o sistema estudado, a primeira tentativa seria verificar a capacidade da rede neural em aprender as relações deste sistema com este reduzido número de dados experimentais.

Uma vez conhecido o domínio experimental e identificadas as variáveis com influência no aspecto analisado, a expansão das condições experimentais para otimizar o número de dados de treinamento para a rede neural seria uma etapa complementar a este trabalho.

### 5.8.1. PPS

Os dados de entrada da RNA-1 foram as variáveis do processo de moldagem por injeção: temperatura do molde, temperatura do fundido e velocidade de injeção e, o dado de saída da rede foi o índice de cristalinidade ao longo da espessura da peça. Já a segunda rede, RNA-2 teve como dados de entrada o índice de cristalinidade ao longo da espessura da peça e, como dados de saída, as propriedades mecânicas: módulo elástico, tensão de escoamento e módulo de armazenamento ( $E'$ ). Por fim, a RNA-3 teve como dados de entrada as variáveis de processamento e, como dados de saída, as propriedades mecânicas. Decidiu-se por não utilizar os resultados de HDT por terem apresentado uma variação muito pequena (3%) em seu valor com a mudança das condições de processamento. A Figura 5.53 apresenta, esquematicamente, as RNA construídas.

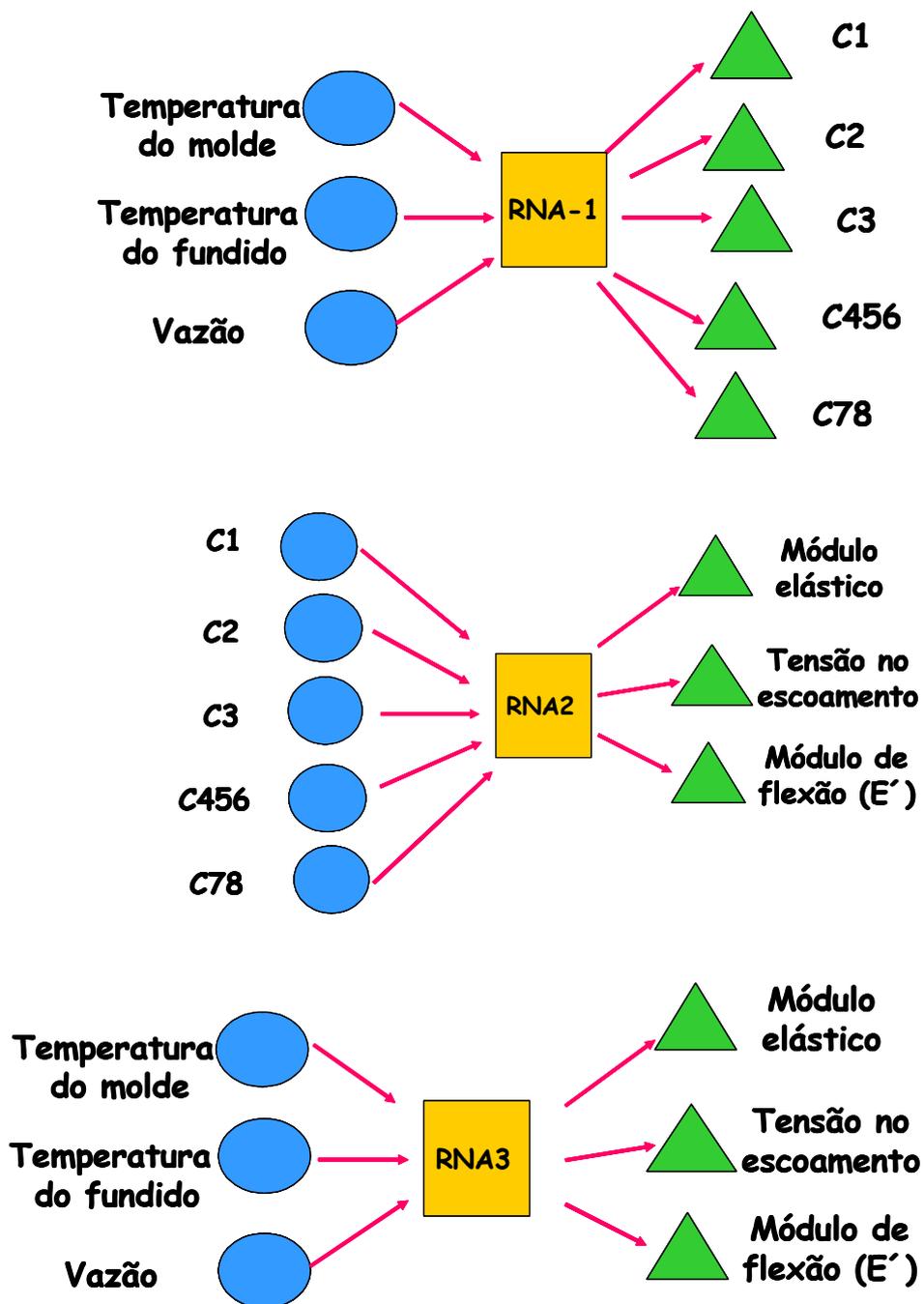


Figura 5.53– Desenho esquemático das redes neurais construídas para o PPS.  
(a) RNA-1, (b) RNA-2 e (c) RNA-3.

A Tabela 5.25 apresenta a melhor topologia, o número de conexões, as condições de treinamento e os erros quadráticos médio verdadeiro e aparente e os resíduos percentuais médio das saídas das redes RNA-1, RNA-2 e RNA-3 para o procedimento nº 1, em que não há conjunto de teste da rede.

Tabela 5.25– Topologia, condições de treinamento e erros quadrático médio verdadeiro e aparente e resíduo percentual médio das redes RNA-1, RNA-2 e RNA-3, para o procedimento n<sup>o</sup> 1.

	RNA-1	RNA-2	RNA-3
<b>Topologia</b>	3:4:5	5:4:3	3:3:3
<b>número de ciclos</b>	15000	20000	15000
<b>Número de conexões</b>	41	39	24
<b>Número de dados para treinamento</b>	15	15	15
<b>Número de graus de liberdade</b>	26	24	9
<b>taxa de aprendizado</b>	0,15	0,15	0,15
<b>Erro verdadeiro</b>	0,03	0,06	0,05
<b>Erro aparente</b>	0,007	0,01	0,01
<b>Resíduo médio da rede de aplicação (%)</b>	12,5	2,8	3,0

A Figura 5.54 a seguir, apresenta um exemplo dos erros de treinamento e validação para a rede RNA-1. As curvas em vermelho referem-se ao erro de validação, enquanto que as curvas em preto referem-se ao erro de treinamento de cada um dos 5 grupos de dados.

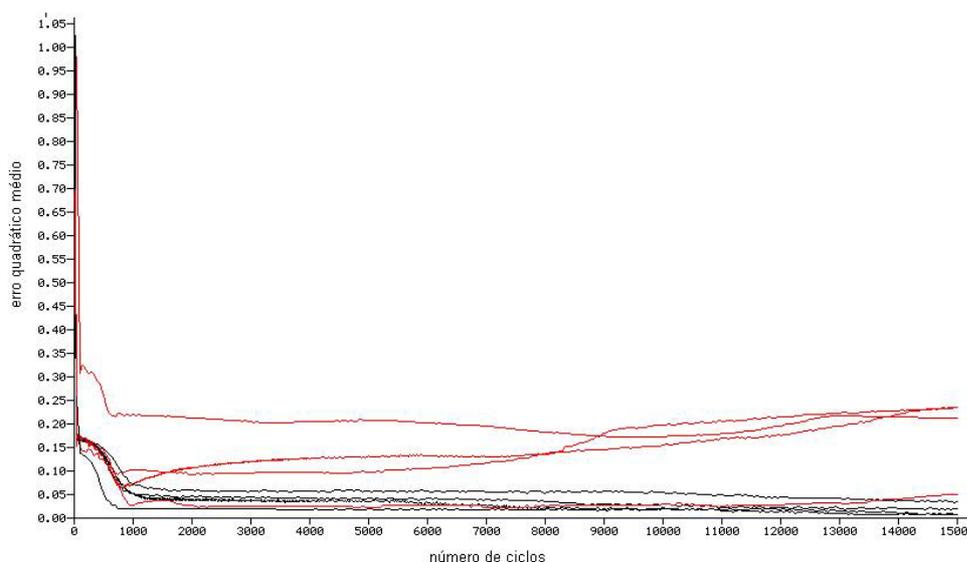
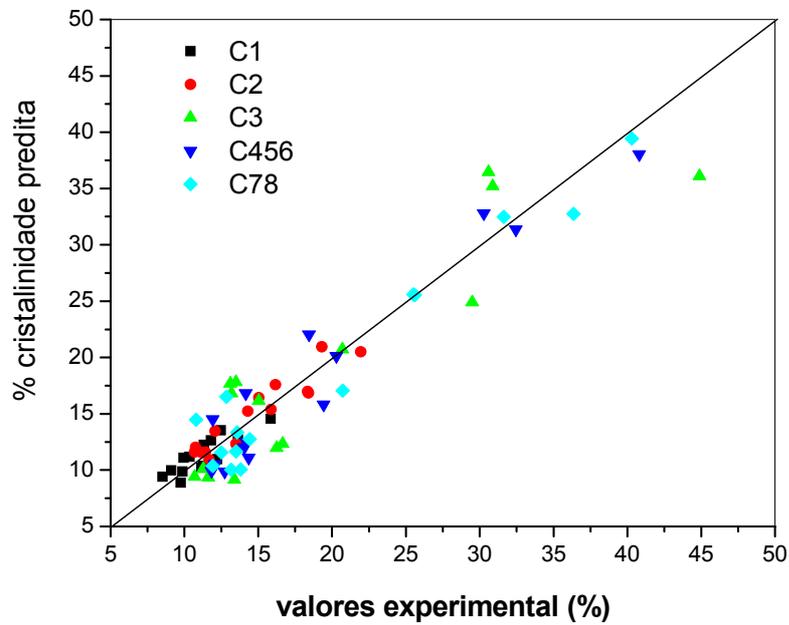


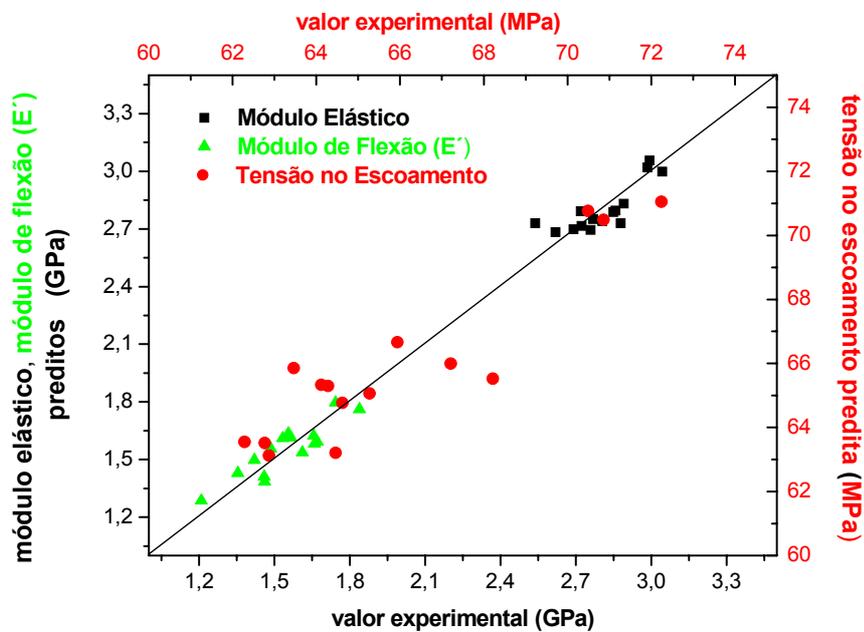
Figura 5.54- Gráfico de treinamento da rede RNA-2.

O gráfico dos resultados preditos pela rede em função dos valores esperados para cada saída das redes RNA-1, RNA-2 e RNA-3, para o procedimento n<sup>o</sup> 1, sem o grupo de teste estão apresentados na Figura 5.55 (a

– c), respectivamente. A linha preta a 45° indica a situação ideal em que o resultado predito é igual ao resultado esperado.

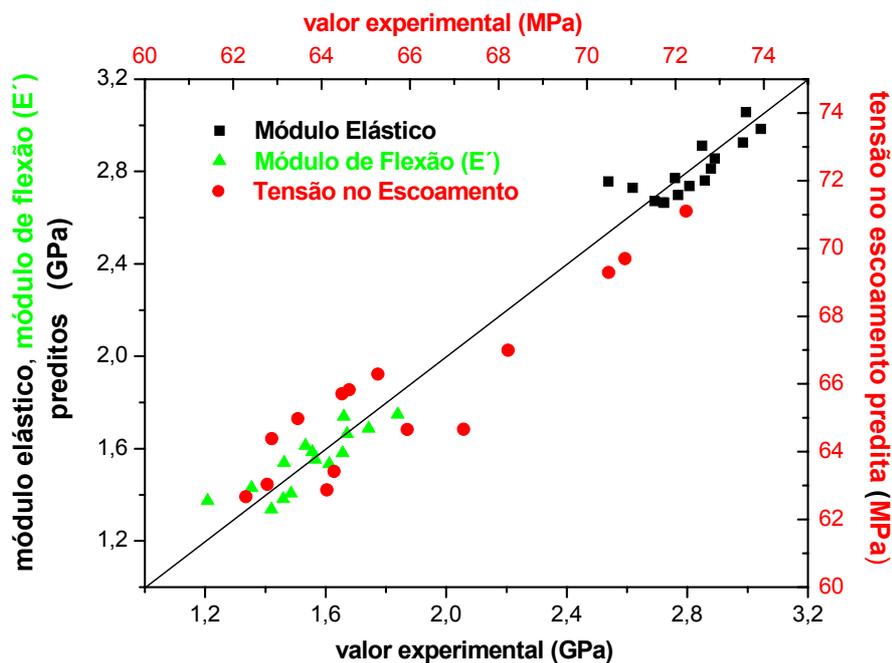


(a)



(b)

Figura 5.55– Resultados da predição das redes RNA-1 (a), RNA-2 (b) e RNA-3 para o procedimento n° 1, sem o grupo de teste.



(c)

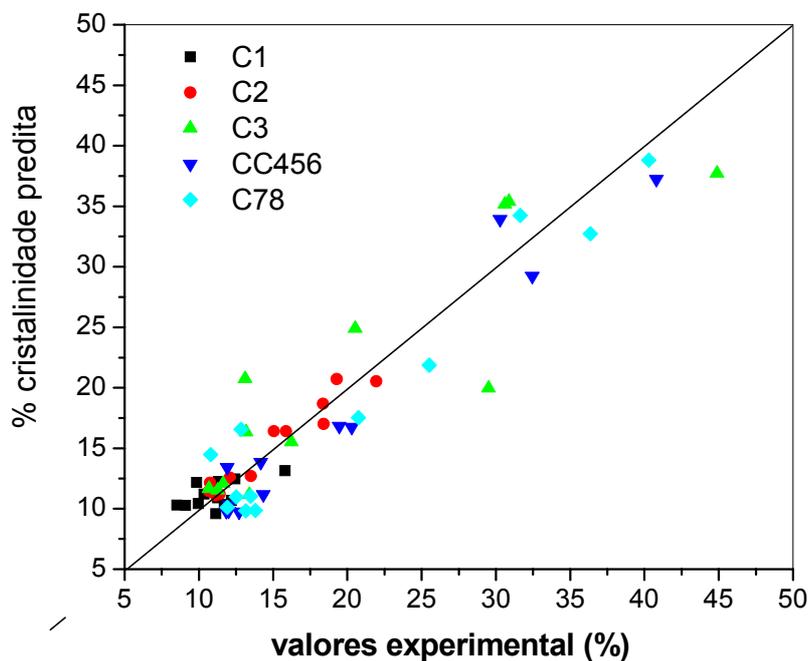
Figura 5.55 (cont.)—Resultados da predição das redes RNA-1(a), RNA-2(b) e RNA-3 (c) para o procedimento nº 1, sem o grupo de teste.

A Tabela 5.26 apresenta a melhor topologia, o número de conexões, as condições de treinamento e os erros quadráticos médio verdadeiro e aparente e os resíduos percentuais médio das saídas das redes RNA-1, RNA-2 e RNA-3 para o procedimento nº 2, em que há conjunto de teste da rede. Este conjunto de teste foi formado pelas condições  $T_m/T_{inj}/Q = 65/320/35$ ,  $86/330/17$  e  $44/310/53$ .

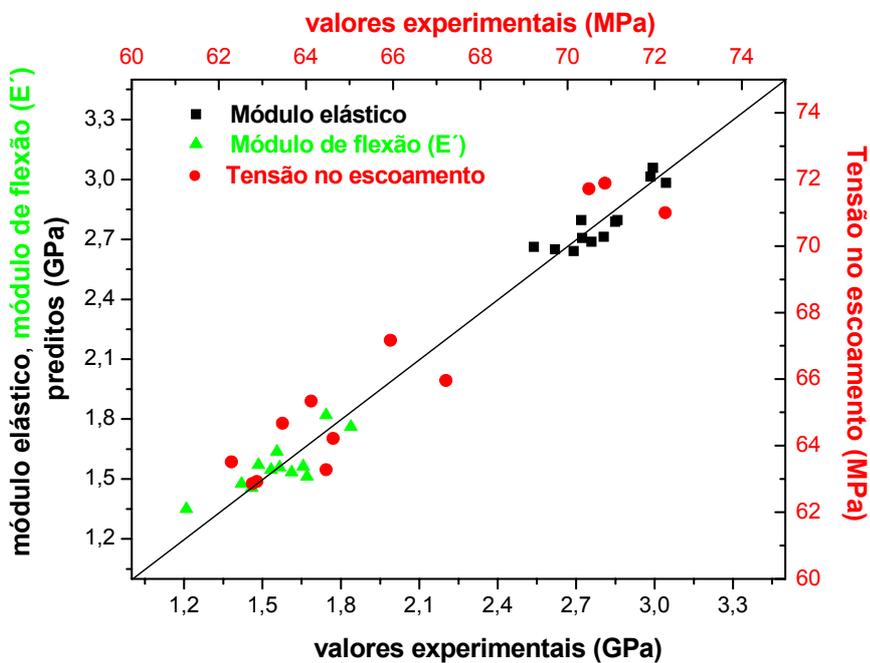
Tabela 5.26– Topologia, condições de treinamento e erros quadrático médio verdadeiro e aparente e resíduo percentual médio das redes RNA-1, RNA-2 e RNA-3 para o procedimento nº 2, com o grupo de teste.

	<b>RNA-1</b>	<b>RNA-2</b>	<b>RNA-3</b>
<b>Topologia</b>	3:4:5	5:4:3	3:3:3
<b>número de ciclos</b>	10000	15000	10000
<b>Número de conexões</b>	41	39	24
<b>Número de dados para treinamento</b>	12	12	12
<b>Número de graus de liberdade</b>	29	27	12
<b>taxa de aprendizado</b>	0,15	0,15	0,15
<b>Erro verdadeiro</b>	0,04	0,062	0,07
<b>Erro aparente</b>	0,01	0,01	0,02
<b>Erro rede teste</b>	0,007	0,04	0,03
<b>Resíduo médio da rede de aplicação (%)</b>	13,5	2,8	3,9
<b>Resíduo médio da rede de teste (%)</b>	11,9	4,6	4,8

Os gráficos dos resultados preditos pela rede de aplicação em função dos valores esperados para cada saída das redes RNA-1, RNA-2 e RNA-3, para o procedimento nº 2 estão apresentados na Figura 5.56 (a – c).

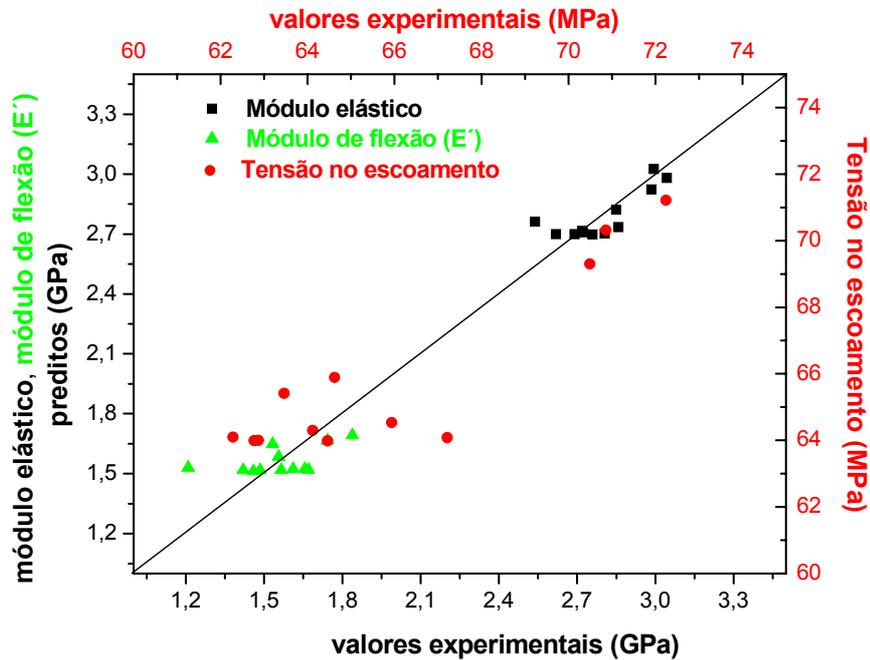


(a)



(b)

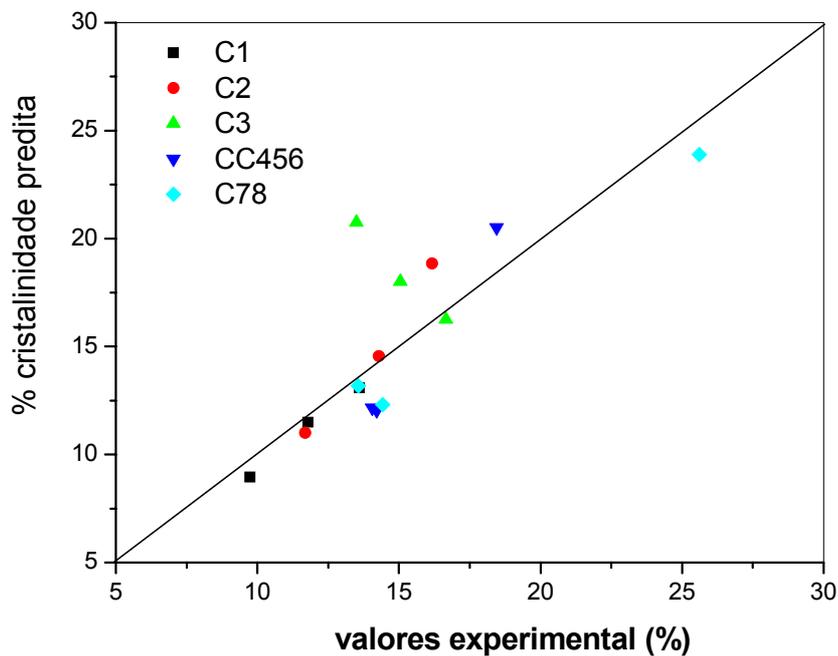
Figura 5.56 - Resultados da predição das redes de aplicação RNA-1(a), RNA-2(b) e RNA-3 (c) para o procedimento nº 2.



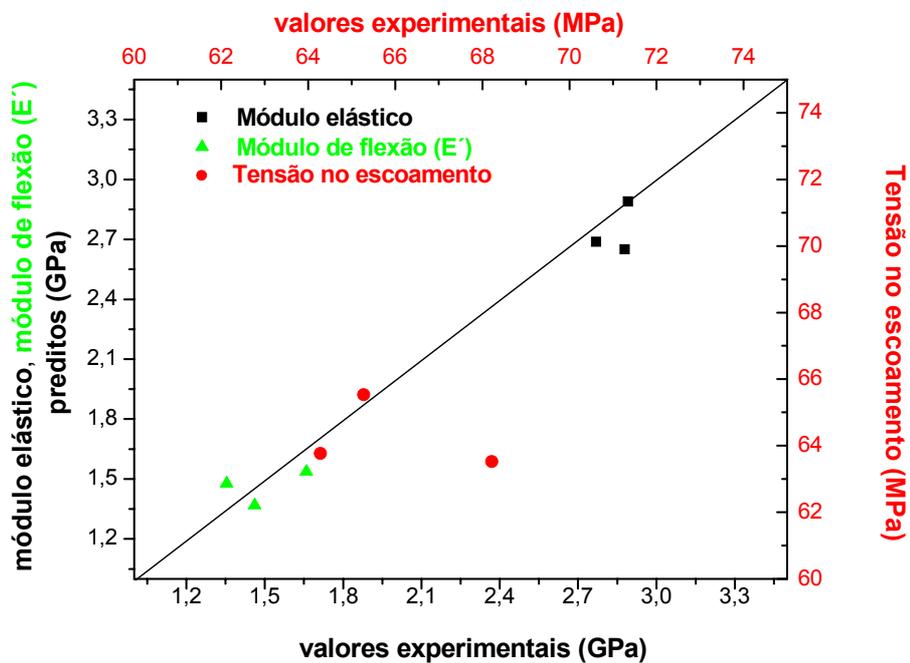
(c)

Figura 5.56 (cont.) - Resultados da predição das redes de aplicação RNA-1(a), RNA-2(b) e RNA-3 (c) para o procedimento n° 2.

Os gráficos dos resultados preditos pela rede de teste em função dos valores esperados para cada saída das redes RNA-1, RNA-2 e RNA-3, para o procedimento n° 2 estão apresentados na Figura 5.57 (a-c).

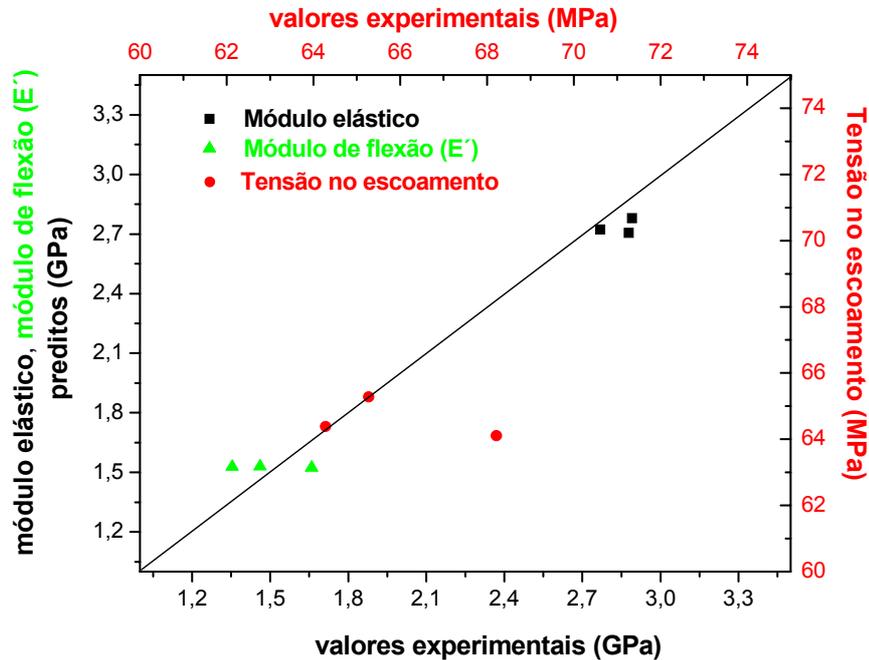


(a)



(b)

Figura 5.57 - Resultados da predição das redes de teste RNA-1(a), RNA-2(b) e RNA-3 (c) para o procedimento nº 2, sem o grupo de teste.



(c)

Figura 5.57 (cont.) - Resultados da predição das redes de teste RNA-1(a), RNA-2(b) e RNA-3 (c) para o procedimento nº 2, sem o grupo de teste.

Comparando-se a Tabela 5.25 e a Tabela 5.26 pode-se observar que a retirada de 3 dados para testar a capacidade de generalização da rede resultou em um pequeno aumento no resíduo médio da rede de aplicação e nos erros quadrático médio verdadeiro e aparente da redes. No entanto, não houve alteração na definição da melhor topologia de rede, mas foi necessário um menor número de ciclos de treinamento para as redes treinadas segundo o procedimento nº 2.

Analisando-se os valores dos resíduos da rede de teste para as redes RNA-1, RNA-2 e RNA-3, pode-se observar que são bem próximos dos da rede de aplicação, indicando que estes últimos são uma boa aproximação do erro real da rede, já que os dados do grupo de teste não foram antes apresentados para rede e, portanto, representam a capacidade de generalização da rede.

Diante dos resultados acima, podemos concluir que o método de validação cruzada em grupo foi capaz de fornecer uma ótima estimativa do erro da rede, mesmo com um restrito número de dados experimentais, sem que fosse necessário utilizar algum dado que seria importante para o treinamento para testar o desempenho da rede.

Considerando ainda que o erro experimental do cálculo de índice de cristalinidade por DSC é da ordem de 12% e que o erro experimental das propriedades mecânicas foi da ordem de 5%, não se poderia esperar que as redes apresentassem precisão maior que o erro experimental. Portanto, podemos concluir que as redes treinadas tiveram desempenho bastante satisfatório, já que os resultados preditos pelas redes são da mesma ordem de grandeza do erro experimental.

### **5.8.2. PPS/SEBS**

Os dados de entrada da RNA-1 foram as variáveis do processo de moldagem por injeção: temperatura do molde, velocidade de injeção e pressão de empacotamento, e os dados de saída da rede foi o valor da função dispersão (FD) a cada 200 $\mu$ m ao longo da espessura da peça, resultando em 8 valores denominados de FD1 a FD8. Já a segunda rede, RNA-2 teve como dados de entrada o valor da função dispersão a longo da espessura da peça (FD1 a FD8) e, como dados de saída, as propriedades mecânicas: módulo elástico, tensão de escoamento e módulo de armazenamento ( $E'$ ). Por fim, a RNA-3 teve como dados de entrada as variáveis de processamento e, como dados de saída, as propriedades mecânicas. Decidiu-se por não utilizar os resultados de HDT por terem apresentado uma variação muito pequena (5%) em seu valor com a mudança das condições de processamento. A Figura 5.58 apresenta, esquematicamente, as RNA construídas.

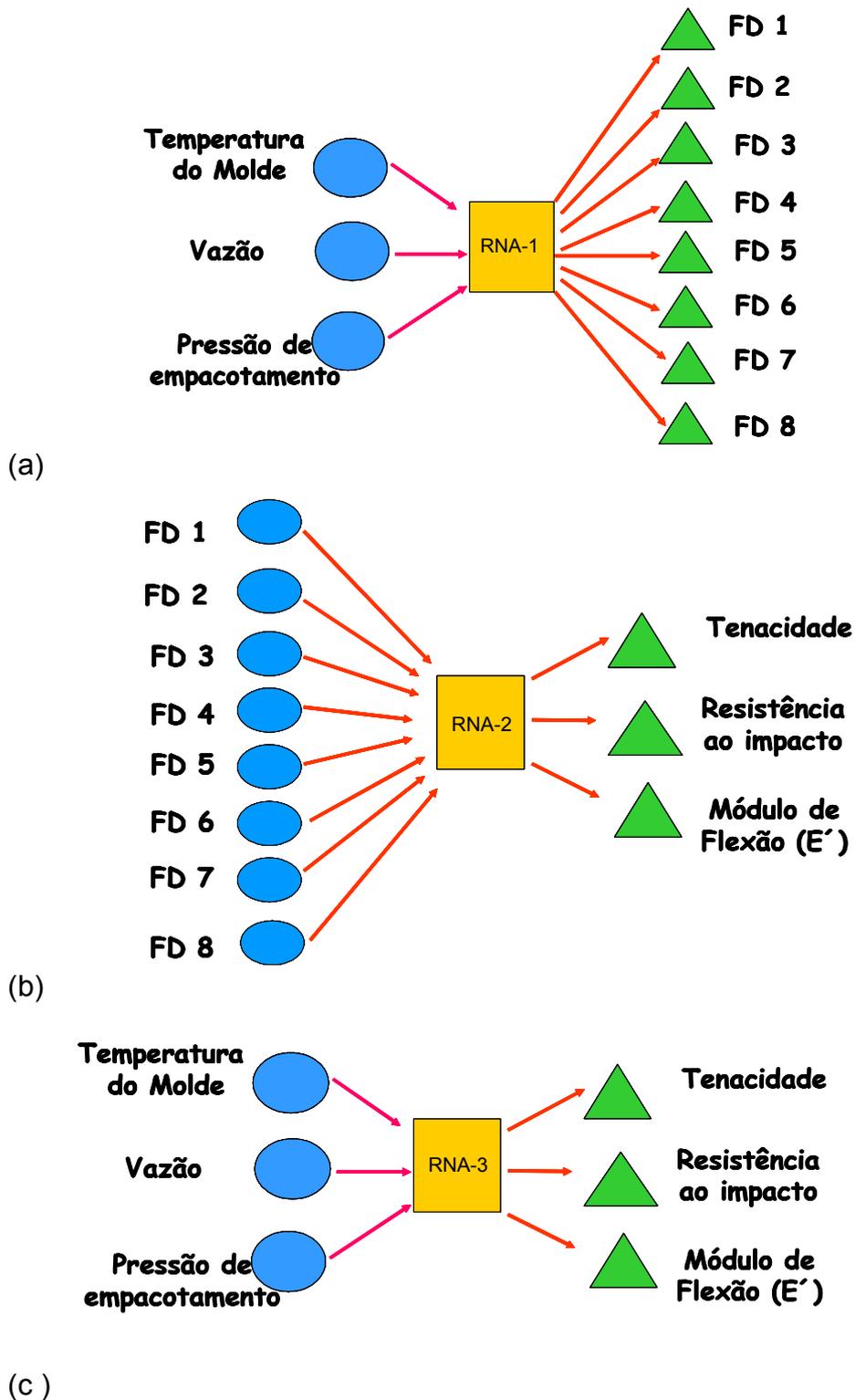


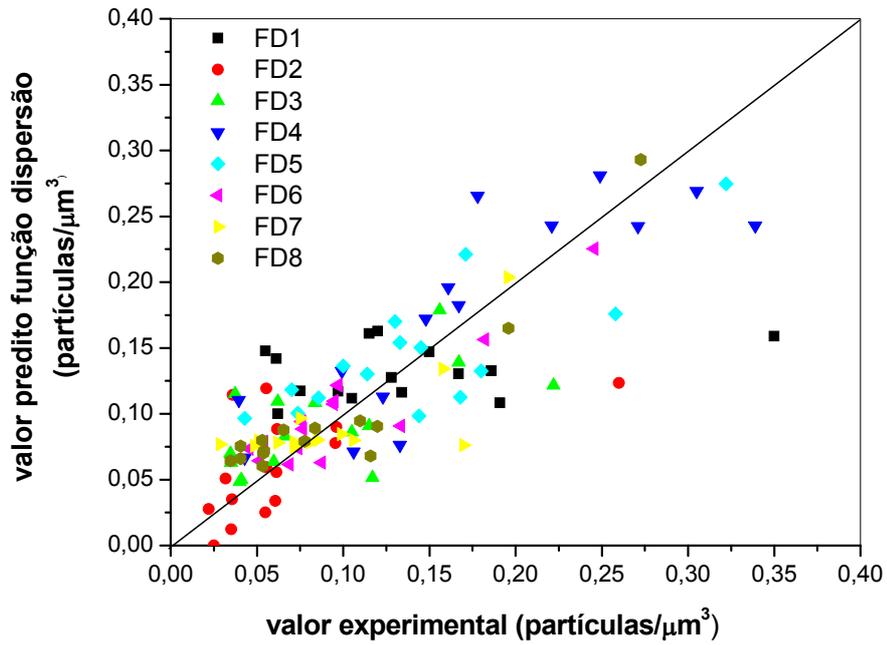
Figura 5.58– Desenho esquemático das redes neurais construídas para a blenda PPS/SEBS. (a) RNA-1, (b) RNA-2 e (c) RNA-3.

A Tabela 5.26 apresenta a melhor topologia, o número de conexões, as condições de treinamento e os erros quadráticos médio verdadeiro e aparente e os resíduos percentuais médio das saídas das redes RNA-1, RNA-2 e RNA-3 para a blenda PPS/SEBS.

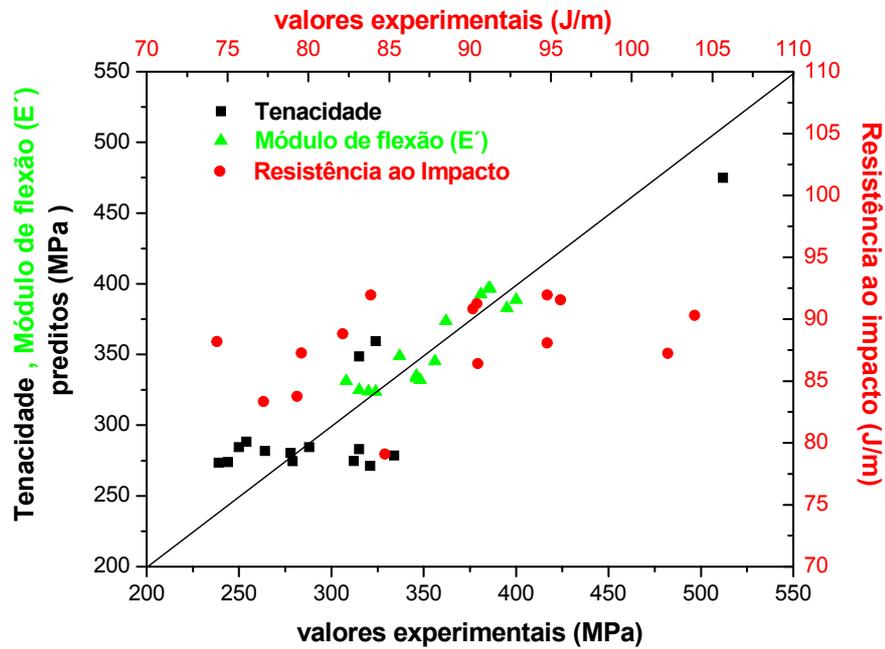
Tabela 5.26– Topologia, condições de treinamento e erros quadrático médio verdadeiro e aparente e resíduo percentual médio das redes RNA-1, RNA-2 e RNA-3 para a blenda PPS/SEBS.

	<b>RNA-1</b>	<b>RNA-2</b>	<b>RNA-3</b>
<b>Topologia</b>	3:3:2:8	8:2:2:3	3:3:3
<b>número de ciclos</b>	20000	32000	10000
<b>Número de conexões</b>	44	33	24
<b>Número de dados para treinamento</b>	15	15	15
<b>Número de graus de liberdade</b>	29	18	9
<b>taxa de aprendizado</b>	0,20	0,15	0,15
<b>Erro verdadeiro</b>	0,06	0,09	0,05
<b>Erro aparente</b>	0,02	0,02	0,01
<b>Erro rede teste</b>	0,05	0,02	0,02
<b>Resíduo médio da rede de aplicação (%)</b>	38,6	6,9	5,6
<b>Resíduo médio da rede de teste (%)</b>	31,1	7,2	5,9

Os gráficos dos resultados preditos pela rede para o conjunto de aplicação em função dos valores esperados para cada saída das redes RNA-1, RNA-2 e RNA-3 estão apresentados na Figura 5.59.

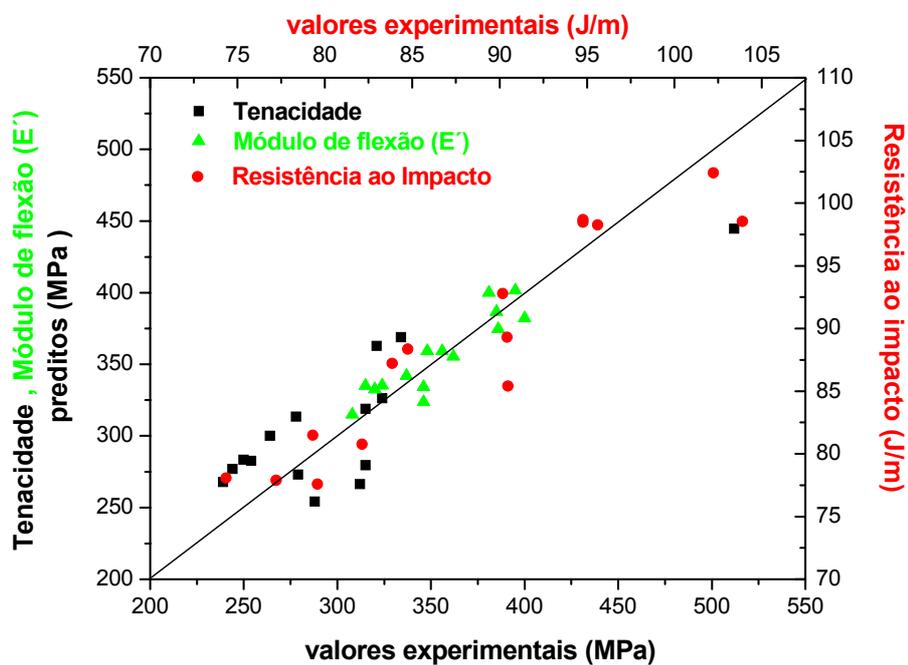


(a)



(b)

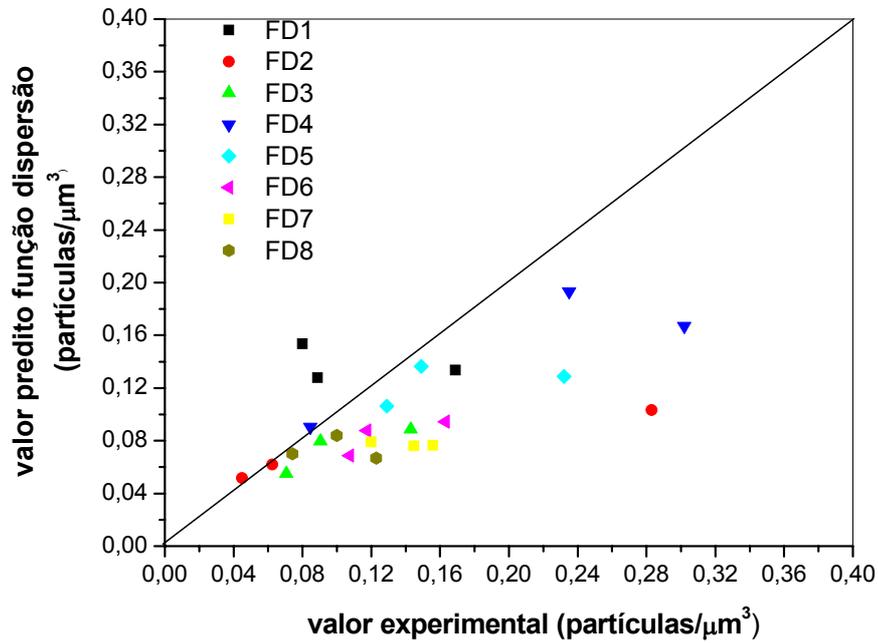
Figura 5.59- Gráfico dos valores preditos em função dos valores esperados da rede de aplicação para as redes RNA-1 (a), RNA-2 (b) e RNA-3 (c).



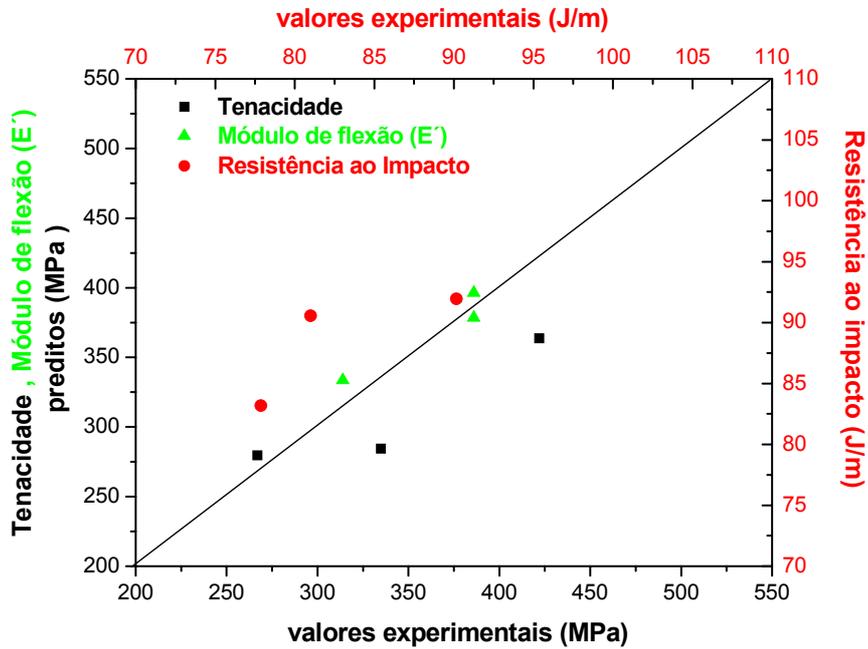
(c)

Figura 5.59 (cont.)- Gráfico dos valores preditos em função dos valores esperados da rede de aplicação para as redes RNA-1 (a), RNA-2 (b) e RNA-3 (c).

Os gráficos dos resultados preditos pela rede para o conjunto de teste em função dos valores esperados para cada saída das redes RNA-1, RNA-2 e RNA-3 estão apresentados na Figura 5.60.

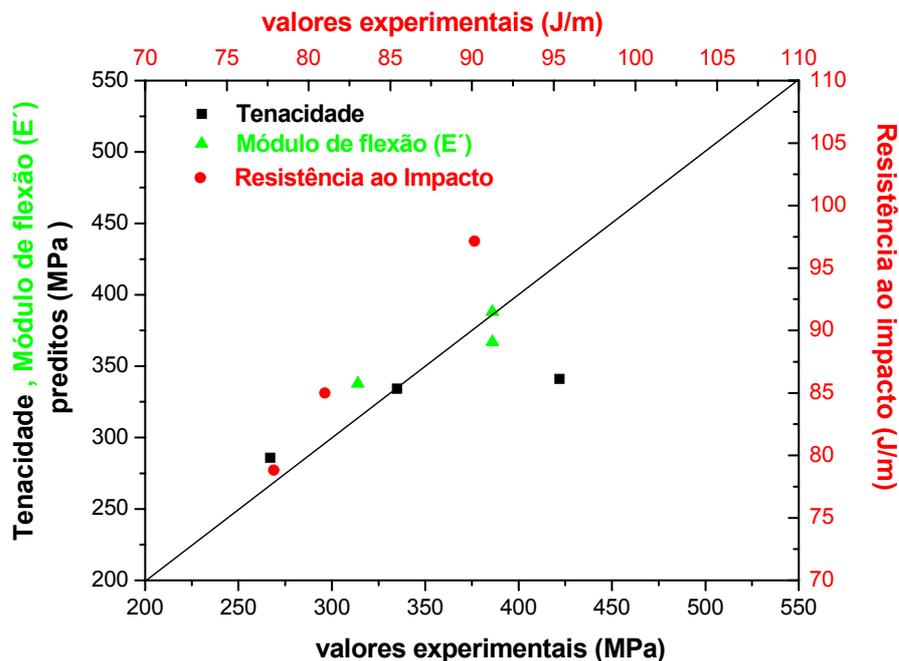


(a)



(b)

Figura 5.60- Gráfico dos valores preditos em função dos valores esperados do conjunto de teste para as redes RNA-1 (a), RNA-2 (b) e RNA-3 (c).



(c)

Figura 5.60(cont.) - Gráfico dos valores preditos em função dos valores esperados do conjunto de teste para as redes RNA-1 (a), RNA-2 (b) e RNA-3 (c).

A partir dos resultados médios dos resíduos de todas as redes construídas, pode-se observar que a rede neural se mostrou capaz de aprender, com boa precisão, os sistemas apresentados.

Foi observado um maior erro das redes RNA-1, construídas para prever a morfologia a partir das condições de processamento. Provavelmente, esse pior desempenho em relação às redes RNA-2 e RNA-3, foi devido à maior complexidade do sistema (maior número de conexões) que talvez fosse melhorado com um maior número de exemplos para o seu treinamento.



## 6) CONCLUSÕES

A morfologia e as propriedades mecânicas do PPS e da blenda PPS/SEBS se mostraram muito dependentes das variáveis de processamento do processo de moldagem por injeção.

No caso do PPS puro, a medida do gradiente de cristalinidade ao longo da espessura da peça injetada pode reproduzir de forma adequada a morfologia observada por microscopia ótica. A técnica escolhida para a medida do índice de cristalinidade foi o DSC por ter apresentados resultados em concordância com os de raios-X de alto ângulo (WAXS), ser mais rápida, barata e de mais fácil interpretação.

O programa computacional Moldflow<sup>®</sup> pode prever razoavelmente bem a espessura da camada congelada e a posição da camada de alta cristalinidade, adjacente à camada congelada, que foi observada na posição de maior taxa de cisalhamento no final da etapa de preenchimento, o que sugeriria uma cristalização induzida por fluxo.

A análise estatística revelou que a temperatura do fundido foi a variável de maior influência no desenvolvimento do gradiente de cristalinidade ao longo da espessura da peça injetada, principalmente nas camadas mais internas, enquanto que a temperatura do molde mostrou maior influência sobre as camadas mais externas, próximas à superfície do moldado. Esses resultados são confirmados pelos resultados da cinética de cristalização isotérmica, que mostraram uma significativa variação na constante cinética de cristalização não-isotérmica de Nakamura com a temperatura do fundido. Conseqüentemente, as propriedades mecânicas: módulo elástico, tensão no escoamento, módulo de flexão ( $E'$ ) mostram-se dependentes das temperaturas do fundido e do molde e do índice de cristalinidade das camadas mais internas, próximas ao centro da peça. O módulo de flexão ( $E'$ ) foi a propriedade mecânica que apresentou maior variação com a mudança na condição de processamento, seguida do módulo elástico e da tensão no escoamento.

As redes neurais artificiais mostraram-se capazes de prever o gradiente de cristalinidade ao longo da espessura e as propriedades mecânicas

de PPS injetado com boa precisão. A utilização do método de validação cruzada em grupo mostrou-se bastante eficiente, já que os erros apresentados pela rede de aplicação e pela rede de teste foram semelhantes. No entanto, a retirada de alguns dados para testar a capacidade de generalização da rede resultou em aumento no erro da rede. Esta é a grande vantagem em se utilizar o método de validação cruzada quando há poucos dados disponíveis. O erro da rede de aplicação foi uma boa aproximação do erro real da rede, sem que fosse necessário retirar algum dado para teste que seria essencial para o treinamento e que prejudicaria o desempenho da rede.

A blenda PPS/SEBS é uma blenda imiscível e a presença da fase SEBS não altera a temperatura de transição vítrea do PPS e do SEBS, mas age como agente de nucleação para o PPS reduzindo o tempo e a temperatura de máxima cristalização. Por isso, não foi observada alteração significativa no índice de cristalinidade da peça moldada em função das condições de processamento.

A baixa razão de viscosidades entre o SEBS (fase dispersa) e a matriz (PPS) resultou em partículas de SEBS bastante alongadas e a ausência de um agente compatibilizante entre os componentes resultou em uma dispersão de partículas heterogênea e uma larga distribuição de tamanho de partículas, que sofreram grande influência das variáveis de processamento.

Não foi possível correlacionar os resultados de taxa máxima de cisalhamento ao final da fase de preenchimento, obtidos com a simulação no Moldflow<sup>®</sup>, com a morfologia final observada na blenda.

A função dispersão foi capaz de reproduzir mais fielmente as variações na morfologia da blenda observadas por MEV. A razão de aspecto permaneceu praticamente inalterada, enquanto que o tamanho médio de partícula (maior comprimento) e a função dispersão das partículas mostraram-se dependentes, em ordem decrescente, da vazão (velocidade de injeção), da temperatura do molde e da pressão de empacotamento. Assim, as propriedades mecânicas da blenda sofreram também a influência da vazão e da temperatura do molde e, conseqüentemente, da interação entre o tamanho médio de partícula e a função dispersão.

As maiores variações nas propriedades mecânicas foram observadas para a deformação na ruptura, resistência ao impacto e módulo de flexão ( $E'$ ). As propriedades em tração foram resumidas através do cálculo da tenacidade, que apresentou grande variação com as condições de processamento, especialmente com a vazão pela influência da deformação da ruptura.

As redes neurais predisseram com boa precisão as propriedades mecânicas da blenda a partir da morfologia e das condições de processamento. No entanto, o desempenho da rede neural construída para prever a morfologia a partir das condições de processamento não foi satisfatório. Possivelmente, o pequeno conjunto de dados não foi suficiente para treinar a rede com um grande número de conexões.

De um modo geral, pode-se concluir que as redes neurais treinadas com um mínimo conjunto de dados experimentais, definidos por planejamento de experimentos, e utilizando o método de validação cruzada em grupo apresentaram um desempenho satisfatório que, possivelmente, pode ser melhorado com a inclusão de novos dados experimentais.

Estas redes treinadas podem servir como ferramenta para o aprendizado das correlações entre estrutura-processamento-propriedades, no presente caso, de PPS e da blenda PPS/SEBS moldados por injeção.



## 7) SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aumentar o número de dados experimentais para o treinamento das redes neurais através de uma escolha sistemática a partir dos resultados obtidos neste trabalho.
- Explorar as variáveis do algoritmo de treinamento de redes neurais por retropropagação dos erros (*"Feedforward Backpropagation"*), como função ativação dos nodos intermediários e de saída, e variantes como algoritmo de retropropagação dos erros com termo de momento (*"Momentum Backpropagation"*).
- Avaliar a influência das condições de processamento na morfologia e nas propriedades mecânicas da blenda PPS/SEBS utilizando agente compatibilizante.



## 8) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) ROSATO, D.V e ROSATO, D.V., *“Injection molding handbook”*, van Nostrand Reinhold, 1986.
- 2) BRENT STRONG, A., *“Plastics – Materials and Processing”* , Prentice-Hall, New Jersey, 1996.
- 3) PÖSTCH, G. e MICHAELI,W., *“Injection molding – an introduction”*, Hanser Publishers, 1995.
- 4) CHIU,C-P., SHIN,M-C e WEI,J-H, *“Dynamic modeling of the mold filling process in an injection molding machine”* , **Polymer Engineering and Science**, vol.31, no.19, p.1417-1425, 1991.
- 5) AGRAWAL, A.R., PANDELIS, I.O e PECHT,M. , *“Injection molding process control – a review”*, **Polymer Engineering and Science**, vol.27, no.18, p.1345-1357, 1987.
- 6) TADMOR,Z. ,*“Molecular orientation in injection molding”*, **Journal of Applied Polymer Science**, vol.18, p.1753-1772, 1974.
- 7) KENNEDY,P., *“Flow analysis of injection molds”*, Hanser Publishers, New York, 1995.
- 8) TADMOR,Z. e GOGOS, C.G., *“Principles of polymer processing”*, SPE Monograph, John Wiley & Sons, 1979.
- 9) COX,H. e MENTZER,C.C., *“Injection molding: the effect of fill time on properties”*, **Polymer Engineering and Science**, vol.26, no.7, p.448-498, 1986.
- 10)TROTIGNON, J.P e VERDU,J., *“Skin-core structure-fatigue behavior relationships for injection molded parts of polypropylene. I. Influence of molecular weight and injection conditions on the morphology”*, **Journal of Applied Polymer Science**, vol.34, p.1-18, 1987.
- 11)TROTIGNON, J.P e VERDU,J., *“Skin-core structure-fatigue behavior relationships for injection molded parts of polypropylene. I. Influence of molecular weight and injection conditions on the morphology”*, **Journal of Applied Polymer Science**, vol.34, p.19-36, 1987.

- 12) VIANA, J.C.M., "*Mechanical characterization of injection moulded plates*", Tese de doutorado submetida à Universidade de Minho, Portugal, 1999.
- 13) BONON, R., "*Simulação computacional de cristalinidade em peças poliméricas moldadas por injeção*", Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PPC-CEM/DEMa/UFSCar, Brasil, 2000.
- 14) GUO, X., ISAYEV, A.I. e DEMIRAY, M., "Crystallinity and microstructure in injection moldings of isotactic polypropylenes. Part II: Simulation and Experiment", **Polymer Engineering and Science**, vol.39, no.11, p.2132-2149, 1999.
- 15) CHANG, R.Y. e TSAUR, B.D., "Experimental and theoretical studies of shrinkage, warpage and sink marks of crystalline polymer injection molded parts", **Polymer Engineering and Science**, vol.35, no.15, p.1222-1230, 1995.
- 16) BOUSMINA, M., AOUNIA, M. CHAUDHRY, B. GUÉNETTE, R. E BRETAS, R.E.S., "Rheology of polymer blends: non-linear model for viscoelastic emulsions undergoing high deformation flows", **Rheologica Acta**, vol.40, p.538-551, 2001.
- 17) LAFLEUR, P.G., KAMAL, M.R., "A structure-oriented computer simulation of the injection molding of viscoelastic crystalline polymer. Part I: Model with fountain flow, packing, solidification", **Polymer Engineering and Science**, vol.26, no.1, p.92-102, 1986.
- 18) MARINELLI, A.L., "Monitoramento ótico da moldagem por injeção e correlação entre os parâmetros do processo e o desenvolvimento da nanoperiodicidade estrutural de poliésteres", Tese de doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PPC-CEM/DEMa/UFSCar, Brasil, 2003.
- 19) FARAH, M., "Monitoramento in-situ da cristalização de blendas poliméricas durante a moldagem por injeção e sua correlação com as suas nanoestruturas", Tese de doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PPC-CEM/DEMa/UFSCar, Brasil, 2004.

- 20) NAKAMURA, K., KATAYAMA, K. e AMANO, T., "Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. I. Relationship between crystallization temperature, crystallinity and cooling conditions", **Journal of Applied Polymer Science**, vol.16, p.1077-1091, 1972.
- 21) NAKAMURA, K., KATAYAMA, K. e AMANO, T., "Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. II. Consideration of the isokinetic condition", **Journal of Applied Polymer Science**, vol.16, p.1031-1041, 1973.
- 22) PATEL, R.M., SPRUIELL, J.E. e MEHROTA, A.K., "*Quiescent nonisothermal crystallization kinetics of isotactic polypropylene*", **Polymer Engineering and Science**, vol.35, p.797-804, 1995.
- 23) LOVINGER, A.J., DAVIS, D.D., PADDEN JR., F.J., "*Kinetic analysis of the crystallization of poly(p-phenylene sulfide)*", **Polymer**, vol.26, p.1595-1604, 1985.
- 24) DALY, H.B., SANSCHAGRIN, B. NGUYEN, K.T. e COLE, C. "The build-up and measurement of molecular orientation, crystalline morphology and residual stresses in injection molded parts: a review", **Journal of Injection Molding Technology**, vol.2, no.2, p.59-85, 1998.
- 25) GUO, X., ISAYEV, A.V., e DEMIRAY, M., "Crystallinity and microstructure in injection moldings of isotactic polypropylenes. Part I: A new approach to modeling and model parameters", **Polymer Engineering and Science**, vol.39, no.10, p.2096-2114, 1999.
- 26) DALY, H.B., SANSCHAGRIN, B. NGUYEN, K.T. e COLE, C. "*The effect of polymer properties on the structure of injection molded parts*", **Polymer Engineering and Science**, vol.39, no.9, p.1736-1751, 1999.
- 27) HSIUNG, C.M. e CAKMAK, M., "Computer simulations of crystallinity gradients developed in injection molding of slowly crystallizing polymers", **Polymer Engineering and Science**, vol.31, no.19, p.1372-1385, 1991.
- 28) HSIUNG, C.M., CAKMAK, M. e WHITE, J.L., "Crystallization phenomena in the injection molding of poly ether ether ketone and its influence on mechanical properties", **Polymer Engineering and Science**, vol.30, no.16, p.967-980, 1990.

- 29)HSIUNG, C.M., CAKMAK, M. e ULCER,Y., “A structured oriented model to simulate the shear induced crystallization in injection molded polymers: a Lagrangian approach”, **Polymer Engineering and Science**, vol.37, no.20, p.4555-4571, 1996.
- 30)DEYRAIL,Y., FULCHIRON,R. e CASSAGNAU,P., “Morphology development in immiscible polymer blends during crystallization of the dispersed phase under shear flow” , **Polymer**, vol.43, p.3311-3321, 2002.
- 31)OSSWALD, T.A. e MENGES, G., “Materials Science of Polymers for Engineers”, Hanser Publishers, 1995.
- 32)PAUL, D.R e BUCKNALL,C. , “*Polymer blends : Formulation*”, vol.1, John Wiley & Sons, 2000.
- 33)BAIRD,D.G. e YOUNG,R.T., “The influence of processing variables on injection molded in situ composites based on polyphenylene sulfide and melt processible glass”, **Composites: Part B**, vol.31, p.209-221, 2000.
- 34)SUNDARARAJ,U. e MACOSKO,C.W., “Drop break up and coalescence in polymer blends: The effects of concentration and compatibilization”, **Macromolecules**, vol.28, p.2647-2657, 1995.
- 35)SON,Y., AHN,K.N. e CHAR,K., “*Morphology of injection molded modified polyphenylene oxide/polyamide-6 blends*” , **Polymer Engineering and Science**, vol.40, no.6, p.1376-1384, 2000.
- 36)SON,Y., AHN,K.N. e CHAR,K., “Effect of processing conditions and reactive compatibilizer on the morphology of injection molded modified polyphenylene oxide/polyamide-6 blends” , **Polymer Engineering and Science**, vol.40, no.6, p.1385-1394, 2000.
- 37)HAGE,E., HALE,W., KESKKULA,H. e PAUL,D.R., “Effect of PBT melt viscosity on the morphology and mechanical properties of compatibilized and uncompatibilized poly(butylene terephthalate) by ABS materials”, **Polymer**, vol.38,no.13, p.3237-3250, 1997.
- 38)GALESKI, A., “*Strength and toughness of crystalline polymer systems*”, **Progress in Polymer Science**, vol.28, p.1643-1699, 2003.
- 39)PAUL, D.R e BUCKNALL,C. , “*Polymer blends : Performance*”, vol.2, John Wiley & Sons, 2000.

- 40)PROGELHOF,R.C. e THRONE,j.L., “Polymer Engineering Principles: Properties, processes, tests for design”, Hanser Publishers, New York, 1993.
- 41)SPERLING, L.H., “*Introduction to physical polymer science*”, 2ª edição, John Wiley&Sons, New York, 1992.
- 42)NIELSEN,L.E., “*Mechanical properties of polymers and composites*”, vol.2, Marcel Dekker, New York, 1974.
- 43)KANTZ,M.R., NEWMAN JR,H.D. e STIGALE,F.H., “*The skin-core morphology and structure-property relationship in injection-molded polypropylene*”, **Journal of Applied Polymer Science**, vol.16, p.1249-1260, 1972.
- 44)KALAY,G. e BEVIS,M., “Processing and physical property relationship in injection-molded isotactic polypropylene.I. Mechanical properties”, **Journal of Applied Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, vol.35, p.265-291, 1997.
- 45)KALAY,G. e BEVIS,M., “Processing and physical property relationship in injection-molded isotactic polypropylene.II. Morphology and crystallinity”, **Journal of Applied Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, vol.35, p.527-541, 1997.
- 46)RUDIN,I.I., “*Injection molding theory and practice*”, John Wiley&Sons, New York, 1972.
- 47)KARGER-KOCSIS,J. ,”*How does phase transformation toughening work in semicrystalline polymers*”, **Journal of Applied Polymer Science**, vol.36, no.2, p.203-210, 1996.
- 48)PHILLIPS,R., HERBERT,G. NEWS,J. e WOLKIWICZ,M., “*High modulus polypropylene: effect of polymer and processing variables on morphology and properties*”, **Polymer Engineering and Science**, vol.34, no.23, p.1731-1743, 1994.
- 49)PERKINS,W.G., “*Polymer toughness and impact resistance*”, **Polymer Engineering and Science**, vol.39, no.12, p.2445-2460, 1999.

- 50) BARTCZAK, A., ARGON, A.S., COHEN, R.E. e WEINBERG, M., "Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends. I: High-density polyethylene toughened with rubbers", **Polymer**, vol.40, p.2331-2346, 1999.
- 51) VAN DOMMELEN, J.A.W., BREKELMANS, W.A.M. e BAAIJENS, F.P.T., *Micromechanical modeling of particle-toughening of polymers by locally induced anisotropy*, **Mechanics of Materials**, vol.35, p.845-863, 2003.
- 52) BARROS NETO, B., SCARMINIO, I.S. e BRUNS, R.E., *Planejamento e otimização de experimentos*, 2ª edição, Unicamp, Campinas, 1995.
- 53) *Statistica – Manual do usuário, versão 4.3.*
- 54) COIT, D.W., JACKSON, B.T. e SMITH, A.E., "Static neural network models: considerations and case studies", **International Journal of Production Research**, vol.36, no.11, p.2953-2967, 1998.
- 55) BRAGA, A., DE CARVALHO, A. e LUDEMIR, T., *Redes neurais artificiais: teoria e aplicações*, Editora LTC, Rio de Janeiro, 2000.
- 56) HAYKIN, S., *Neural networks – a comprehensive foundation*, Prentice-Hall, New Jersey, 1994.
- 57) GARVEY, E.B., *On-line quality control of injection molding using neural networks*, Dissertação de mestrado submetida ao Departamento de Computação da Royal Melbourne Institute of Technology, Melbourne, Austrália, 1997.
- 58) SNNS – *Stuttgart Neural Network Simulator*, Manual do usuário, versão 4.2, Universidade de Tübingen, [www-ra.informatik.uni-tuebingen.de/SNNS](http://www-ra.informatik.uni-tuebingen.de/SNNS), Dinamarca
- 59) TWOMWY, J.M. e SMITH, A.E., *Validation and verification*, In: *Artificial Neural Networks for Civil Engineers: Fundamentals and applications*, ASCE Press, 1996.
- 60) SOUNDER, B. e WOLL, S., *Advanced methods for monitoring injection molding processes*, Conference Proceedings of the Annual Technical Conference (ANTEC), p.644-650, 1994.
- 61) ZHANG, G., PATUWO, B.E. e HU, M.Y., *Forecasting with artificial neural networks: the state of art*, **International Journal of Forecasting**, vol.14, p.35-62, 1998.

- 62)HELPS, C.R.G., BRENT STRONG, A., AL-ZUBI,R., KAWKS,V.D. e KOHKONEN,K.E., “*The use of artificial neural networks in the prediction machine operational settings for injection molded parts*”, **Journal of Injection Molding Technology**, vol.3, no.4, p.210-211, 1999.
- 63)LÓPEZ, L.C. e WILKES, G.L., “Crystallization kinetics of poly(p-phenylene sulfide): effect of molecular weight”, **Polymer**, vol.29, p.106-113, 1988.
- 64)JOG, J.P.e NADKARNI, V.M., “*Crystallization kinetics of polyphenylene sulfide*”, **Journal of Applied Polymer Science**, vol.30, p.997-1009, 1985.
- 65)CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY: [www.cpchem.com](http://www.cpchem.com), 2003.
- 66)KRATON POLYMERS, Folha de produto do SEBS G1652 disponível no site: [www.kraton.com](http://www.kraton.com)
- 67)BRETAS,R.E.S, COLIAS,D. e BAIRD, D.G.”Dynamical rheological properties of polyetherimide/polyetheretherketone/liquid crystalline polymer ternary blends”, **Polymer Engineering and Science**, vol.34, no.19, p.1492-1496, 1994.
- 68)Moldflow Plastics Insight User´s Guide, versão 4.1, 2003.
- 69)GABELLINI,G. e BRETAS.R.E.S., “*Poly(p-phenylene sulfide)/Liquid crystalline polymer blends.II. Crystallization Kinetics*”, **Journal of Applied Polymer Science**, vol.61, p.1803-1812, 1996.
- 70)GEDDE,U.W., “*Polymer physics*”, Chapman&Hall, London, UK, 1996.
- 71)Banco de dados do programa Moldflow Plastics Insight, versão 4.1.
- 72)HAY, J.N e LUCK, D.A., “*The conformation of crystalline poly(phenylene sulfide)*”, **Polymer**, vol.42, p.8297-8301, 2001.
- 73)XPENETER, <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/bca-spreadsheets>, 1999.
- 74)ALEXANDER,L.E., “X-ray diffraction methods in polymer science”, John Wiley & Sons, 1969.
- 75)ITO,E.N, PESSAN,L.A., COVAS,J.A. e HAGE JR., E., “Analysis of the morphological development of the PBT/ABS blends during the twin screw extrusion and injection molding processes”, **International Polymer Processing**, vol.XVIII, nº 4, p.376-381, 2003.

- 76) TWOMMEY, J.M e SMITH, A.E., "*Bias and variance of validating methods for function approximation neural networks under conditions of sparse data*", **IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics: Part C**, vol.28, p.417-430, 1998.
- 77) ALLEN, N.S, EDGE, M. , WILKINSON, A. , LIAUW, C.M., MOURELATOU, D, BARRIO, J. e MARTINEZ-ZAPORTA, M.A., "*Degradation and Stabilisation of styrene-ethylene-butadiene-styrene (SEBS) block copolymer*", **Polymer Degradation and Stability**, 71, 113-122, 2001.
- 78) CIBA SPECIALITY CHEMICALS – folha de produto, <http://www.cibasc.com/hp2225.pdf>, 2003.
- 79) CIBA SPECIALITY CHEMICALS – folha de produto <http://www.cibasc.com/lrganox3025.pdf>, 2003.
- 80) KRISHNASWAMY, R., GEIBEL, J. e LEWIS, B.J. , "Influence of Semicrystalline Morphology on the Physical Aging Characteristics of Poly(phenylene sulfide)", **Macromolecules**, 36, 2907-2914, 2003.
- 81) CHENG, S.Z.D., WU, Z.Q. e WUNDERLICH, B., " Glass Transition and Melting Behavior of Poly(thio-1,4-phenylene)" , **Macromolecules**, 20, 2802-2810, 1982.
- 82) WEI, C-L, CHEN, M. e YU, F-E., "Temperature Modulated DSC and DSC Studies on the Origin of Double Melting Peaks in Poly(ether ether ketone)" , **Polymer**, 44, 6185-8193, 2003.
- 83) LEE, Y. e Porter, R.S. , " Double-Melting Behavior of Poly(ether ether ketone)" , **Macromolecules**, 20, 136-1341, 1987.
- 84) MURPHY, N.S., CORRELATE, S.T e MINOR, H. – Structure of the amorphous phase in crystalline polymers: poly(ethylene terephthalate), **Macromolecules**, 24 (1991), p.1185-1189.
- 85) LU, S.X., CEBE, P. e CAPEL, M. – "Effects of molecular weight on the structure of poly(phenylene sulfide) crystallized at low temperatures", **Macromolecules**, 30 (1997), p.6243-6250.
- 86) HISAMATSU, T., NAKANO, S., ADACHI, T., ISHIKAWA, M. e IWAKURA, K., "*The effect of compatibility on toughness of PPS/SEBS polymer alloy*", **Polymer**, 41, 4803-4809, 2000.

- 87) HONG, P-D, CHUANG, W-T, YEH, W-J e LIN, T-L., "Effect of rigid amorphous phase on glass transition behavior of poly(trimethylene terephthalate)", **Polymer**, 43, p.6879-6886. 2002.
- 88) FUJIYAMA, M e WAKINO, T., "*Structure of skin layer in injection molded polypropylene*", **Journal of Applied Polymer Science**, 35, p.29-49, 1988.



## APÉNDICE A

Tabela A. 1 - Quadro resumo dos efeitos estimados das variáveis de processamento no índice de cristalinidade da camada 1(C1) para o PPS.

	Efeito	Desvio-padrão Do efeito	t-student	Nível p	Coefficientes Modelo de regressão	Desvio-padrão do coeficiente
Média interações	-0,83	0,092	-8,95	0,0003	-0,83	0,092
T <sub>M</sub> (L)	0,092	0,050	1,83	0,13	0,046	0,025
T <sub>M</sub> (Q)	0,0590	0,076	0,78	0,47	0,029	0,038
T <sub>inj</sub> (L)	0,051	0,050	1,01	0,36	0,026	0,025
T <sub>inj</sub> (Q)	-0,025	0,076	-0,33	0,75	-0,012	0,038
Q(L)	-0,054	0,050	-1,08	0,33	-0,027	0,025
Q (Q)	-0,086	0,076	-1,13	0,3	-0,043	0,038
T <sub>M</sub> X T <sub>inj</sub>	0,050	0,066	0,77	0,48	0,025	0,033
T <sub>M</sub> X Q	-0,032	0,066	-0,48	0,65	-0,016	0,033

Tabela A. 2 - Quadro resumo dos efeitos estimados das variáveis de processamento no índice de cristalinidade da camada 2(C2) para o PPS.

	Efeito	Desvio-padrão Do efeito	t-student	Nível p	Coefficientes Modelo de regressão	Desvio-padrão do coeficiente
Média interações	-0,69	0,082	-8,46	0,0004	-0,69	0,082
T <sub>M</sub> (L)	0,34	0,045	7,72	0,00058	0,17	0,022
T <sub>M</sub> (Q)	0,060	0,067	0,90	0,41	0,030	0,033
T <sub>inj</sub> (L)	-0,12	0,045	-2,64	0,046	-0,059	0,022
T <sub>inj</sub> (Q)	-0,030	0,067	-0,45	0,67	-0,015	0,033
Q(L)	-0,040	0,045	-0,91	0,41	-0,020	0,022
Q (Q)	0,039	0,067	0,59	0,58	0,020	0,033
T <sub>M</sub> X T <sub>inj</sub>	-0,056	0,058	-0,96	0,38	-0,028	0,029
T <sub>M</sub> X Q	-0,023	0,058	-0,40	0,71	-0,012	0,0291

Tabela A. 3 - Quadro resumo dos efeitos estimados das variáveis de processamento no índice de cristalinidade da camada 3 (C3) para o PPS.

	Efeito	Desvio-padrão Do efeito	t-student	Nível p	Coefficientes Modelo de regressão	Desvio-padrão do coeficiente
Média interações	-0,51	0,42	-1,22	0,28	-0,51	0,42
T <sub>M</sub> (L)	0,46	0,23	2,01	0,10	0,23	0,11
T <sub>M</sub> (Q)	-0,14	0,34	-0,40	0,70	-0,069	0,17
T <sub>inj</sub> (L)	-0,724	0,23	-3,17	0,025	-0,36	0,11
T <sub>inj</sub> (Q)	0,31	0,34	0,92	0,40	0,16	0,17
Q(L)	-0,190	0,23	-0,83	0,44	-0,094	0,11
Q (Q)	0,063	0,34	0,18	0,86	0,032	0,17
T <sub>M</sub> X T <sub>inj</sub>	-0,390	0,30	-1,30	0,25	-0,19	0,15
T <sub>M</sub> X Q	-0,014	0,30	-0,047	0,96	-0,007	0,15

Tabela A. 4 - Quadro resumo dos efeitos estimados das variáveis de processamento no índice de cristalinidade da camada 456 (C456) para o PPS.

	Efeito	Desvio-padrão Do efeito	t-student	Nível p	Coefficientes Modelo de regressão	Desvio-padrão do coeficiente
Média interações	-0,70	0,13	-5,3	0,0032	-0,70	0,13
T <sub>M</sub> (L)	0,32	0,072	4,48	0,0066	0,16	0,036
T <sub>M</sub> (Q)	0,086	0,11	0,79	0,46	0,043	0,054
T <sub>inj</sub> (L)	-0,78	0,072	-10,78	0,00012	-0,39	0,036
T <sub>inj</sub> (Q)	0,50	0,11	4,58	0,0059	0,25	0,054
Q(L)	-0,0565	0,072	-0,77	0,48	-0,028	0,036
Q (Q)	-0,019	0,11	-0,17	0,87	-0,0094	0,054
T <sub>M</sub> X T <sub>inj</sub>	-0,28	0,094	-2,93	0,033	-0,14	0,047
T <sub>M</sub> X Q	-0,012	0,094	-0,13	0,90	-0,0064	0,047

Tabela A. 5 - Quadro resumo dos efeitos estimados das variáveis de processamento no índice de cristalinidade da camada 78 (C78) para o PPS.

	Efeito	Desvio-padrão Do efeito	t-student	Nível p	Coefficientes Modelo de regressão	Desvio-padrão do coeficiente
Média interações	-0,75	0,13	-5,89	0,002	-0,75	0,13
T <sub>M</sub> (L)	0,26	0,07	3,79	0,013	0,13	0,035
T <sub>M</sub> (Q)	0,20	0,10	1,94	0,1	0,10	0,052
T <sub>inj</sub> (L)	-0,89	0,07	-12,83	0,00	-0,45	0,035
T <sub>inj</sub> (Q)	0,60	0,10	5,70	0,002	0,30	0,052
Q(L)	-0,057	0,070	-0,82	0,45	-0,029	0,035
Q (Q)	0,017	0,105	0,16	0,88	0,0088	0,052
T <sub>M</sub> X T <sub>inj</sub>	-0,20	0,091	-2,21	0,078	-0,10	0,046
T <sub>M</sub> X Q	-0,10	0,091	-1,15	0,30	-0,052	0,045

Tabela A. 6 – Quadro resumo dos efeitos estimados do índice de cristalinidade nas camadas C1 a C78 no módulo elástico para o PPS.

	Efeito	Desvio-padrão Do efeito	t-student	Nível p	Coefficientes Modelo de regressão	Desvio-padrão do coeficiente
Média interações	2,57	0,010	235,9	0,00	2,57	0,011
C1 (L)	-0,43	0,0086	-49,92	0,00	-0,21	0,0041
C1 (Q)	-0,47	0,011	-42,10	0,00	-0,23	0,0056
C2 (L)	0,31	0,016	19,79	0,00	0,15	0,0078
C2 (Q)	-0,83	0,022	-37,45	0,00	-0,41	0,011
C3 (L)	0,82	0,14	5,67	0,029	0,41	0,073
C3 (Q)	2,48	0,11	22,11	0,002	1,24	0,056
C456(L)	-7,30	0,39	-18,80	0,003	-3,65	0,19
C456(Q)	1,43	0,22	6,34	0,024	0,71	0,11
C78 (L)	6,36043	0,247858	25,6616	0,0015	3,18	0,12
C78 (Q)	-1,77906	0,076380	-23,2921	0,0018	-0,89	0,038
C3 x C456	-8,91683	0,290592	-30,6850	0,0011	-4,46	0,14
C3 x C78	7,77850	0,307307	25,3119	0,0016	3,89	0,15

Tabela A. 7 – Quadro resumo dos efeitos estimados do índice de cristalinidade nas camadas C1 a C78 no tensão no escoamento para o PPS.

	Efeito	Desvio-padrão Do efeito	t-student	Nível p	Coefficientes Modelo de regressão	Desvio-padrão do coeficiente
Média interações	61,98	2,78	22,25	0,002	61,98	2,78
C1 (L)	-7,02	2,20	-3,18	0,086	-3,51	1,10
C1 (Q)	-8,78	2,85	-3,08	0,091	-4,39	1,42
C2 (L)	8,68	3,98	2,18	0,160	4,34	1,99
C2 (Q)	-16,06	5,66	-2,83	0,10	-8,03	2,83
C3 (L)	49,52	37,23	1,33	0,31	24,76	18,62
C3 (Q)	66,33	28,74	2,31	0,15	33,16	14,37
C456(L)	-196,04	99,37	-1,97	0,19	-98,02	49,69
C456(Q)	-22,41	57,66	-0,389	0,73	-11,21	28,83
C78 (L)	144,70	63,45	2,28	0,15	72,35	31,73
C78 (Q)	-28,28	19,55	-1,44	0,28	-14,14	9,78
C3 x C456	-178,57	74,39	-2,40	0,14	-89,29	37,20
C3 x C78	186,86	78,67	2,38	0,14	93,43	39,34

Tabela A. 8 – Quadro resumo dos efeitos estimados do índice de cristalinidade nas camadas C1 a C78 no módulo de flexão (E') para o PPS.

	Efeito	Desvio-padrão Do efeito	t-student	Nível p	Coefficientes Modelo de regressão	Desvio-padrão do coeficiente
Média interações	1546,7	288,32	5,36	0,033	1546,67	288,32
C1 (L)	-640,2	228,15	-2,8	0,11	-320,10	114,08
C1 (Q)	-823,2	294,67	-2,79	0,1	-411,62	147,33
C2 (L)	711,1	411,86	1,73	0,22	355,57	205,93
C2 (Q)	-396,5	586,45	-0,68	0,57	-198,23	293,22
C3 (L)	5990,1	3854,25	1,55	0,26	2995,07	1927,13
C3 (Q)	6460,6	2974,88	2,17	0,16	3230,29	1487,44

C456(L)	-16048,6	10287,18	-1,56	0,260	-8024,30	5143,59
C456(Q)	-3469,3	5969,43	-0,58	0,61	-1734,64	2984,72
C78 (L)	9572,0	6568,80	1,46	0,28	4785,98	3284,40
C78 (Q)	-4254,3	2024,25	-2,10	0,17	-2127,13	1012,13
C3 x C456	-14478,0	7701,35	-1,88	0,20	-7238,98	3850,67
C3 x C78	16273,6	8144,32	1,99	0,17	8136,80	4072,16

Tabela A. 9 – Quadro resumo dos efeitos estimados do índice de cristalinidade nas camadas C1 a C78 na HDT para o PPS.

	Efeito	Desvio-padrão Do efeito	t-student	Nível p	Coeficientes Modelo de regressão	Desvio-padrão do coeficiente
Média interações	83,08	2,33	35,63	0,00	83,08	2,33
C1 (L)	-3,53	1,84	-1,91	0,19	-1,76	0,92
C1 (Q)	-1,97	2,38	-0,83	0,49	-0,99	1,19
C2 (L)	7,38	3,33	2,21	0,15	3,69	1,66
C2 (Q)	-3,04	4,74	-0,64	0,58	-1,52	2,37
C3 (L)	10,88	31,16	0,35	0,76	5,44	15,58
C3 (Q)	38,73	24,05	1,61	0,25	19,37	12,02
C456(L)	-58,50	83,18	-0,70	0,55	-29,25	41,59
C456(Q)	22,04	48,27	0,46	0,69	11,02	24,13
C78 (L)	46,92	53,12	0,88	0,47	23,46	26,56
C78 (Q)	-28,63	16,37	-1,75	0,22	-14,32	8,18
C3 x C456	-97,81	62,27	-1,57	0,26	-48,90	31,14
C3 x C78	74,97	65,856	1,138	0,37	37,49	32,93

Tabela A. 10- Quadro resumo dos efeitos estimados das variáveis de processamento no módulo elástico para o PPS.

	Efeito	Desvio-padrão Do efeito	t-student	Nível p	Coefficientes Modelo de regressão	Desvio-padrão do coeficiente
Média interações	2,75	0,13	20,5	0,00	2,75	0,13
T <sub>M</sub> (L)	0,051	0,073	0,70565	0,51	0,051	0,073
T <sub>M</sub> (Q)	-0,055	0,11	-0,50	0,64	-0,055	0,11
T <sub>inj</sub> (L)	-0,17	0,073	-2,35	0,066	-0,17	0,073
T <sub>inj</sub> (Q)	0,12	0,11	1,081	0,33	0,12	0,11
Q(L)	-0,0361	0,0731	-0,50	0,64	-0,036	0,073
Q (Q)	0,057	0,11	0,52	0,63	0,057	0,11
T <sub>M</sub> X T <sub>inj</sub>	0,0211	0,0951	0,221	0,831	0,0211	0,095
T <sub>M</sub> X Q	-0,0611	0,0951	-0,641	0,55	-0,061	0,095
T <sub>inj</sub> x Q	0,0042	0,095	0,044	0,96	0,0021	0,047

Tabela A. 11- Quadro resumo dos efeitos estimados das variáveis de processamento na tensão de escoamento para o PPS.

	Efeito	Desvio-padrão Do efeito	t-student	Nível p	Coefficientes Modelo de regressão	Desvio-padrão do coeficiente
Média interações	64,07	2,24	28,60	0,00	64,07	2,24
T <sub>M</sub> (L)	3,40	1,21	2,79	0,038	1,70	0,61
T <sub>M</sub> (Q)	-0,43	1,83	-0,23	0,82	-0,21	0,91
T <sub>inj</sub> (L)	-3,40	1,21	-2,79	0,038	-1,70	0,61
T <sub>inj</sub> (Q)	3,44	1,83	1,87	0,11	1,71	0,91
Q(L)	-0,57	1,21	-0,46	0,66	-0,28	0,60
Q (Q)	1,09	1,83	0,59	0,57	0,54	0,91
T <sub>M</sub> X T <sub>inj</sub>	-0,42	1,59	-0,26	0,80	-0,20	0,79
T <sub>M</sub> X Q	-0,48	1,59	-0,30	0,77	-0,24	0,79
T <sub>inj</sub> x Q	-0,34	1,59	-0,21	0,83	-0,17	0,79

Tabela A. 12- Quadro resumo dos efeitos estimados das variáveis de processamento no módulo de flexão ( $E'$ ) para o PPS.

	Efeito	Desvio-padrão Do efeito	t-student	Nível p	Coefficientes Modelo de regressão	Desvio-padrão do coeficiente
Média interações	1341,33	148,28	9,046	0,000	1341,33	148,27
$T_M$ (L)	129,51	80,72	1,604	0,17	64,75	40,35
$T_M$ (Q)	130,17	121,25	1,073	0,33	65,08	60,62
$T_{inj}$ (L)	53,61	80,71	0,66	0,53	26,80	40,35
$T_{inj}$ (Q)	210,42	121,24	1,73	0,14	105,21	60,62
Q(L)	-57,95	80,71	-0,71	0,50	-28,97	40,35
Q (Q)	75,01	121,24	0,61	0,56	37,50	60,62
$T_M \times T_{inj}$	-31,50	105,46	-0,29	0,77	-15,75	52,73
$T_M \times Q$	110,50	105,46	1,04	0,34	55,25	52,73
$T_{inj} \times Q$	-113,50	105,46	-1,07	0,33	-56,75	52,73

Tabela A. 13- Quadro resumo dos efeitos estimados das variáveis de processamento na HDT para o PPS.

	Efeito	Desvio-padrão Do efeito	t-student	Nível p	Coefficientes Modelo de regressão	Desvio-padrão do coeficiente
Média interações	82,73	0,77	107,35	0,00	82,73	0,77
$T_M$ (L)	1,29	0,42	3,09	0,027	0,64	0,20
$T_M$ (Q)	1,46	0,63	2,33	0,067	0,73	0,31
$T_{inj}$ (L)	-1,22	0,42	-2,91	0,033	-0,61	0,20
$T_{inj}$ (Q)	2,48	0,63	3,94	0,010	1,24	0,31
Q(L)	-0,61	0,42	-1,46	0,20	-0,30	0,20
Q (Q)	1,93	0,63	3,06	0,027	0,96	0,31
$T_M \times T_{inj}$	0,10	0,54	0,18	0,86	0,051	0,27
$T_M \times Q$	-0,052	0,54	-0,095	0,92	-0,026	0,27
$T_{inj} \times Q$	0,052	0,54	0,095	0,92	0,026	0,27

## APÉNDICE B

Tabela B. 1- Quadro resumo dos efeitos estimados das variáveis de processamento no valor da função dispersão FD1 (PPS/SEBS).

	Efeito	Desvio-padrão Do efeito	t-student	Nível p	Coefficientes Modelo de regressão	Desvio-padrão do coeficiente
Média interações	0,157	0,065	2,41	0,061	0,157	0,065
T <sub>M</sub> (L)	-0,011	0,036	-0,31	0,77	-0,005	0,018
T <sub>M</sub> (Q)	0,019	0,053	0,36	0,73	0,010	0,027
Q(L)	-0,036	0,036	-1,02	0,35	-0,018	0,018
Q (Q)	-0,027	0,053	-0,51	0,63	-0,014	0,027
P <sub>h</sub> (L)	-0,023	0,036	-0,64	0,55	-0,011	0,018
P <sub>h</sub> (Q)	-0,046	0,053	-0,86	0,43	-0,023	0,027
T <sub>M</sub> X Q	-0,067	0,046	-1,45	0,20	-0,034	0,023
T <sub>M</sub> X P <sub>h</sub>	-0,093	0,046	-2,01	0,10	-0,047	0,023
Q x P <sub>h</sub>	0,080	0,046	1,72	0,14	0,040	0,023

Tabela B. 2- Quadro resumo dos efeitos estimados das variáveis de processamento no valor da função dispersão FD2 (PPS/SEBS).

	Efeito	Desvio-padrão Do efeito	t-student	Nível p	Coefficientes Modelo de regressão	Desvio-padrão do coeficiente
Média interações	0,07	0,06	1,1	0,32	0,07	0,06
T <sub>M</sub> (L)	0,00	0,03	0,1	0,89	0,00	0,02
T <sub>M</sub> (Q)	-0,03	0,05	-0,6	0,58	-0,01	0,03
Q(L)	-0,07	0,03	-2,0	0,10	-0,03	0,02
Q (Q)	0,04	0,05	0,8	0,47	0,02	0,03
P <sub>h</sub> (L)	-0,00	0,03	-0,1	0,91	-0,00	0,02
P <sub>h</sub> (Q)	-0,01	0,05	-0,3	0,79	-0,01	0,03
T <sub>M</sub> X Q	0,01	0,04	0,3	0,81	0,01	0,02
T <sub>M</sub> X P <sub>h</sub>	0,01	0,04	0,2	0,85	0,00	0,02
Q x P <sub>h</sub>	-0,01	0,04	-0,3	0,75	-0,01	0,02

Tabela B. 3- Quadro resumo dos efeitos estimados das variáveis de processamento no valor da função dispersão FD3(PPS/SEBS).

	Efeito	Desvio-padrão Do efeito	t-student	Nível p	Coefficientes Modelo de regressão	Desvio-padrão do coeficiente
Média interações	0,103	0,025	4,04	0,010	0,103	0,025
T <sub>M</sub> (L)	0,031	0,014	2,25	0,075	0,016	0,007
T <sub>M</sub> (Q)	-0,004	0,021	-0,20	0,849	-0,002	0,010
Q(L)	0,063	0,014	4,55	0,006	0,032	0,007
Q (Q)	0,001	0,021	0,05	0,963	0,001	0,010
P <sub>h</sub> (L)	0,045	0,014	3,25	0,023	0,023	0,007
P <sub>h</sub> (Q)	-0,026	0,021	-1,26	0,264	-0,013	0,010
T <sub>M</sub> X Q	0,007	0,018	0,40	0,708	0,004	0,009
T <sub>M</sub> X P <sub>h</sub>	-0,018	0,018	-0,98	0,372	-0,009	0,009
Q x P <sub>h</sub>	0,088	0,018	4,87	0,005	0,044	0,009

Tabela B. 4- Quadro resumo dos efeitos estimados das variáveis de processamento no valor da função dispersão FD4(PPS/SEBS).

	Efeito	Desvio-padrão Do efeito	t-student	Nível p	Coefficientes Modelo de regressão	Desvio-padrão do coeficiente
Média interações	0,157	0,077	2,05	0,096	0,157	0,077
T <sub>M</sub> (L)	-0,005	0,042	-0,12	0,910	-0,002	0,021
T <sub>M</sub> (Q)	0,019	0,063	0,30	0,776	0,009	0,031
Q(L)	0,143	0,042	3,43	0,019	0,072	0,021
Q (Q)	0,013	0,063	0,20	0,846	0,006	0,031
P <sub>h</sub> (L)	0,024	0,042	0,57	0,596	0,012	0,021
P <sub>h</sub> (Q)	0,002	0,063	0,03	0,979	0,001	0,031
T <sub>M</sub> X Q	-0,016	0,055	-0,29	0,787	-0,008	0,027
T <sub>M</sub> X P <sub>h</sub>	-0,061	0,055	-1,13	0,311	-0,031	0,027
Q x P <sub>h</sub>	-0,028	0,055	-0,51	0,635	-0,014	0,027

Tabela B. 5- Quadro resumo dos efeitos estimados das variáveis de processamento no valor da função dispersão FD5(PPS/SEBS).

	Efeito	Desvio-padrão Do efeito	t-student	Nível p	Coefficientes Modelo de regressão	Desvio-padrão do coeficiente
Média interações	0,178	0,060	2,95	0,032	0,178	0,060
T <sub>M</sub> (L)	-0,052	0,033	-1,60	0,171	-0,026	0,016
T <sub>M</sub> (Q)	-0,046	0,049	-0,93	0,397	-0,023	0,025
Q(L)	0,103	0,033	3,15	0,025	0,052	0,016
Q (Q)	0,008	0,049	0,16	0,881	0,004	0,025
P <sub>h</sub> (L)	0,004	0,033	0,13	0,898	0,002	0,016
P <sub>h</sub> (Q)	-0,040	0,049	-0,81	0,457	-0,020	0,025
T <sub>M</sub> X Q	0,001	0,043	0,01	0,990	0,000	0,021
T <sub>M</sub> X P <sub>h</sub>	0,014	0,043	0,33	0,756	0,007	0,021
Q x P <sub>h</sub>	-0,028	0,043	-0,64	0,548	-0,014	0,021

Tabela B. 6- Quadro resumo dos efeitos estimados das variáveis de processamento no valor da função dispersão FD6(PPS/SEBS).

	Efeito	Desvio-padrão Do efeito	t-student	Nível p	Coefficientes Modelo de regressão	Desvio-padrão do coeficiente
Média interações	0,135	0,031	4,31	0,008	0,135	0,031
T <sub>M</sub> (L)	-0,021	0,017	-1,24	0,270	-0,011	0,009
T <sub>M</sub> (Q)	-0,044	0,026	-1,73	0,144	-0,022	0,013
Q(L)	0,074	0,017	4,33	0,007	0,037	0,009
Q (Q)	0,013	0,026	0,51	0,629	0,007	0,013
P <sub>h</sub> (L)	0,023	0,017	1,37	0,230	0,012	0,009
P <sub>h</sub> (Q)	-0,049	0,026	-1,90	0,115	-0,024	0,013
T <sub>M</sub> X Q	-0,008	0,022	-0,35	0,739	-0,004	0,011
T <sub>M</sub> X P <sub>h</sub>	-0,017	0,022	-0,75	0,485	-0,008	0,011
Q x P <sub>h</sub>	0,025	0,022	1,11	0,317	0,012	0,011

Tabela B. 7- Quadro resumo dos efeitos estimados das variáveis de processamento no valor da função dispersão FD7(PPS/SEBS).

	Efeito	Desvio-padrão Do efeito	t-student	Nível p	Coefficientes Modelo de regressão	Desvio-padrão do coeficiente
Média interações	0,169	0,033	5,18	0,004	0,169	0,033
T <sub>M</sub> (L)	-0,014	0,018	-0,76	0,479	-0,007	0,009
T <sub>M</sub> (Q)	-0,089	0,027	-3,35	0,020	-0,045	0,013
Q(L)	0,041	0,018	2,31	0,069	0,021	0,009
Q (Q)	-0,017	0,027	-0,65	0,547	-0,009	0,013
P <sub>h</sub> (L)	0,013	0,018	0,76	0,482	0,007	0,009
P <sub>h</sub> (Q)	-0,063	0,027	-2,35	0,065	-0,031	0,013
T <sub>M</sub> X Q	-0,005	0,023	-0,20	0,853	-0,002	0,012
T <sub>M</sub> X P <sub>h</sub>	0,003	0,023	0,11	0,914	0,001	0,012
Q x P <sub>h</sub>	0,033	0,023	1,44	0,210	0,017	0,012

Tabela B. 8- Quadro resumo dos efeitos estimados das variáveis de processamento no valor da função dispersão FD8(PPS/SEBS).

	Efeito	Desvio-padrão Do efeito	t-student	Nível p	Coefficientes Modelo de regressão	Desvio-padrão do coeficiente
Média interações	0,119	0,038	3,15	0,025	0,119	0,038
T <sub>M</sub> (L)	-0,043	0,021	-2,10	0,090	-0,022	0,010
T <sub>M</sub> (Q)	-0,057	0,031	-1,84	0,126	-0,028	0,015
Q(L)	0,056	0,021	2,74	0,041	0,028	0,010
Q (Q)	0,049	0,031	1,58	0,174	0,024	0,015
P <sub>h</sub> (L)	0,011	0,021	0,53	0,617	0,005	0,010
P <sub>h</sub> (Q)	-0,052	0,031	-1,70	0,150	-0,026	0,015
T <sub>M</sub> X Q	-0,040	0,027	-1,51	0,193	-0,020	0,013
T <sub>M</sub> X P <sub>h</sub>	-0,021	0,027	-0,79	0,463	-0,011	0,013
Q x P <sub>h</sub>	0,034	0,027	1,27	0,260	0,017	0,013

Tabela B. 9- Quadro resumo dos efeitos estimados das variáveis de processamento no módulo elástico da blenda PPS/SEBS.

	Efeito	Desvio-padrão Do efeito	t-student	Nível p	Coefficientes Modelo de regressão	Desvio-padrão do coeficiente
Média interações	2112	77,47	27,26	0,000	2112	77,47
T <sub>M</sub> (L)	108	42,17	2,56	0,051	54	21,09
T <sub>M</sub> (Q)	-44	63,34	-0,69	0,519	-22	31,67
Q(L)	52	42,17	1,23	0,272	26	21,09
Q (Q)	-33	63,34	-0,52	0,628	-16	31,67
P <sub>h</sub> (L)	1	42,17	0,01	0,990	0	21,09
P <sub>h</sub> (Q)	3	63,34	0,05	0,963	2	31,67
T <sub>M</sub> X Q	67	55,10	1,21	0,281	33	27,55
T <sub>M</sub> X P <sub>h</sub>	2	55,10	0,05	0,966	1	27,55
Q x P <sub>h</sub>	82	55,10	1,49	0,197	41	27,55

Tabela B. 10- Quadro resumo dos efeitos estimados das variáveis de processamento na tensão de escoamento da blenda PPS/SEBS.

	Efeito	Desvio-padrão Do efeito	t-student	Nível p	Coefficientes Modelo de regressão	Desvio-padrão do coeficiente
Média interações	42,88	0,434	98,87	0,000	42,88	0,434
T <sub>M</sub> (L)	2,50	0,236	10,58	0,000	1,25	0,118
T <sub>M</sub> (Q)	0,01	0,355	0,01	0,989	0,00	0,177
Q(L)	-1,06	0,236	-4,49	0,006	-0,53	0,118
Q (Q)	0,70	0,355	1,98	0,105	0,35	0,177
P <sub>h</sub> (L)	0,29	0,236	1,22	0,276	0,14	0,118
P <sub>h</sub> (Q)	0,28	0,355	0,79	0,464	0,14	0,177
T <sub>M</sub> X Q	-0,09	0,308	-0,28	0,794	-0,04	0,154
T <sub>M</sub> X P <sub>h</sub>	0,25	0,308	0,83	0,446	0,13	0,154
Q x P <sub>h</sub>	0,03	0,308	0,10	0,926	0,02	0,154

Tabela B. 11- Quadro resumo dos efeitos estimados das variáveis de processamento na tensão na ruptura da blenda PPS/SEBS.

	Efeito	Desvio-padrão Do efeito	t-student	Nível p	Coefficientes Modelo de regressão	Desvio-padrão do coeficiente
Média interações	39,69	0,809	49,04	0,000	39,69	0,809
T <sub>M</sub> (L)	3,52	0,441	8,00	0,000	1,76	0,220
T <sub>M</sub> (Q)	-0,51	0,662	-0,77	0,478	-0,25	0,331
Q(L)	-1,00	0,441	-2,28	0,072	-0,50	0,220
Q (Q)	-0,09	0,662	-0,14	0,893	-0,05	0,331
P <sub>h</sub> (L)	-0,81	0,441	-1,83	0,126	-0,40	0,220
P <sub>h</sub> (Q)	-0,00	0,662	-0,00	0,998	-0,00	0,331
T <sub>M</sub> X Q	0,25	0,576	0,43	0,682	0,13	0,288
T <sub>M</sub> X P <sub>h</sub>	0,84	0,576	1,46	0,204	0,42	0,288
Q x P <sub>h</sub>	-0,54	0,576	-0,93	0,395	-0,27	0,288

Tabela B. 12- Quadro resumo dos efeitos estimados das variáveis de processamento na deformação no escoamento da blenda PPS/SEBS.

	Efeito	Desvio-padrão Do efeito	t-student	Nível p	Coefficientes Modelo de regressão	Desvio-padrão do coeficiente
Média interações	3,917	0,124	31,71	0,000	3,917	0,124
T <sub>M</sub> (L)	-0,054	0,067	-0,80	0,461	-0,027	0,034
T <sub>M</sub> (Q)	0,046	0,101	0,45	0,668	0,023	0,051
Q(L)	-0,159	0,067	-2,36	0,065	-0,079	0,034
Q (Q)	-0,071	0,101	-0,70	0,515	-0,035	0,051
P <sub>h</sub> (L)	-0,020	0,067	-0,30	0,773	-0,010	0,034
P <sub>h</sub> (Q)	-0,025	0,101	-0,25	0,816	-0,012	0,051
T <sub>M</sub> X Q	-0,017	0,088	-0,20	0,850	-0,009	0,044
T <sub>M</sub> X P <sub>h</sub>	0,008	0,088	0,09	0,935	0,004	0,044
Q x P <sub>h</sub>	0,002	0,088	0,03	0,978	0,001	0,044

Tabela B. 13- Quadro resumo dos efeitos estimados das variáveis de processamento na deformação na ruptura da blenda PPS/SEBS.

	Efeito	Desvio-padrão Do efeito	t-student	Nível p	Coefficientes Modelo de regressão	Desvio-padrão do coeficiente
Média interações	7,19	1,106	6,50	0,001	7,19	1,106
T <sub>M</sub> (L)	-0,96	0,602	-1,60	0,170	-0,48	0,301
T <sub>M</sub> (Q)	0,36	0,904	0,40	0,704	0,18	0,452
Q(L)	-2,18	0,602	-3,62	0,015	-1,09	0,301
Q (Q)	1,66	0,904	1,84	0,125	0,83	0,452
P <sub>h</sub> (L)	0,32	0,602	0,52	0,623	0,16	0,301
P <sub>h</sub> (Q)	-0,32	0,904	-0,35	0,742	-0,16	0,452
T <sub>M</sub> X Q	-0,44	0,787	-0,56	0,598	-0,22	0,393
T <sub>M</sub> X P <sub>h</sub>	-0,31	0,787	-0,39	0,712	-0,15	0,393
Q x P <sub>h</sub>	0,27	0,787	0,35	0,743	0,14	0,393

Tabela B. 14- Quadro resumo dos efeitos estimados das variáveis de processamento na tenacidade da blenda PPS/SEBS.

	Efeito	Desvio-padrão Do efeito	t-student	Nível p	Coefficientes Modelo de regressão	Desvio-padrão do coeficiente
Média interações	267,78	45,224	5,921	0,0020	267,78	45,224
T <sub>M</sub> (L)	-28,04	24,618	-1,139	0,3063	-14,02	12,309
T <sub>M</sub> (Q)	11,81	36,979	0,319	0,7624	5,90	18,490
Q(L)	-94,99	24,618	-3,858	0,0119	-47,49	12,309
Q (Q)	72,27	36,979	1,954	0,1081	36,13	18,490
P <sub>h</sub> (L)	11,18	24,618	0,454	0,6687	5,59	12,309
P <sub>h</sub> (Q)	-9,05	36,979	-0,245	0,8164	-4,53	18,490
T <sub>M</sub> X Q	-26,00	32,166	-0,808	0,4556	-13,00	16,083
T <sub>M</sub> X P <sub>h</sub>	-11,00	32,166	-0,342	0,7463	-5,50	16,083
Q x P <sub>h</sub>	7,00	32,166	0,218	0,8363	3,50	16,083

Tabela B. 15- Quadro resumo dos efeitos estimados das variáveis de processamento na resistência ao impacto da blenda PPS/SEBS.

	Efeito	Desvio-padrão Do efeito	t-student	Nível p	Coefficientes Modelo de regressão	Desvio-padrão do coeficiente
Média interações	90,56	3,8524	23,508	0,0000	90,562	3,8524
T <sub>M</sub> (L)	-16,72	2,0971	-7,975	0,0005	-8,362	1,0486
T <sub>M</sub> (Q)	-0,01	3,1501	-0,003	0,9980	-0,004	1,5750
Q(L)	-1,44	2,0971	-0,686	0,5230	-0,720	1,0486
Q (Q)	-4,68	3,1501	-1,485	0,1976	-2,339	1,5750
P <sub>h</sub> (L)	2,83	2,0971	1,348	0,2354	1,414	1,0486
P <sub>h</sub> (Q)	-0,41	3,1501	-0,131	0,9011	-0,206	1,5750
T <sub>M</sub> X Q	2,06	2,7400	0,753	0,4855	1,031	1,3700
T <sub>M</sub> X P <sub>h</sub>	-0,02	2,7400	-0,008	0,9938	-0,011	1,3700
Q x P <sub>h</sub>	-0,65	2,7400	-0,238	0,8212	-0,326	1,3700

Tabela B. 16- Quadro resumo dos efeitos estimados das variáveis de processamento no módulo de flexão (E') da blenda PPS/SEBS.

	Efeito	Desvio-padrão Do efeito	t-student	Nível p	Coefficientes Modelo de regressão	Desvio-padrão do coeficiente
Média interações	397,81	19,345	20,564	0,0000	397,81	19,345
T <sub>M</sub> (L)	-6,99	10,531	-0,664	0,5362	-3,49	5,265
T <sub>M</sub> (Q)	-49,10	15,818	-3,104	0,0267	-24,55	7,909
Q(L)	27,20	10,531	2,583	0,0493	13,60	5,265
Q (Q)	-21,52	15,818	-1,361	0,2317	-10,76	7,909
P <sub>h</sub> (L)	28,64	10,531	2,719	0,0418	14,32	5,265
P <sub>h</sub> (Q)	-25,77	15,818	-1,629	0,1643	-12,88	7,909
T <sub>M</sub> X Q	-22,25	13,759	-1,617	0,1668	-11,13	6,880
T <sub>M</sub> X P <sub>h</sub>	-9,25	13,759	-0,672	0,5312	-4,63	6,880
Q x P <sub>h</sub>	-12,75	13,759	-0,927	0,3966	-6,38	6,880

Tabela B. 17- Quadro resumo dos efeitos estimados das variáveis de processamento na HDT da blenda PPS/SEBS.

	Efeito	Desvio-padrão Do efeito	t-student	Nível p	Coefficientes Modelo de regressão	Desvio-padrão do coeficiente
Média interações	89,28	0,690	129,3	0,000	89,28	0,690
T <sub>M</sub> (L)	1,23	0,376	3,3	0,022	0,62	0,188
T <sub>M</sub> (Q)	-0,16	0,564	-0,3	0,793	-0,08	0,282
Q(L)	0,24	0,376	0,6	0,549	0,12	0,188
Q (Q)	0,67	0,564	1,2	0,288	0,34	0,282
P <sub>h</sub> (L)	0,81	0,376	2,2	0,084	0,40	0,188
P <sub>h</sub> (Q)	-0,16	0,564	-0,3	0,793	-0,08	0,282
T <sub>M</sub> X Q	0,30	0,491	0,6	0,571	0,15	0,245
T <sub>M</sub> X P <sub>h</sub>	-0,50	0,491	-1,0	0,353	-0,25	0,245
Q x P <sub>h</sub>	-0,10	0,491	-0,2	0,850	-0,05	0,245

Tabela B. 18- Quadro resumo dos efeitos estimados das variáveis: média da função dispersão, média do tamanho médio e média da razão de aspecto no módulo elástico da blenda PPS/SEBS.

	Efeito	Desvio-padrão Do efeito	t-student	Nível p	Coefficientes Modelo de regressão	Desvio-padrão do coeficiente
Média interações	2114	51	41,57	0,000	2114	51
MFD(L)	-443	277	-1,60	0,171	-221	139
MFD (Q)	-822	339	-2,42	0,060	-411	170
MRA(L)	446	470	0,95	0,386	223	235
MRA (Q)	-823	1288	-0,64	0,551	-412	644
MT (L)	-659	515	-1,28	0,257	-329	257
MT (Q)	-2136	1172	-1,82	0,128	-1068	586
MFD X MRA	1514	596	2,54	0,052	757	298
MFD X MT	-2499	893	-2,80	0,038	-1250	447
MRA x MT	2648	2478	1,07	0,334	1324	1239

Tabela B. 19- Quadro resumo dos efeitos estimados das variáveis: média da função dispersão, média do tamanho médio e média da razão de aspecto na tensão de escoamento da blenda PPS/SEBS.

	Efeito	Desvio-padrão Do efeito	t-student	Nível p	Coefficientes Modelo de regressão	Desvio-padrão do coeficiente
Média interações	43,50	0,636	68,373	0,0000	43,50	0,636
MFD(L)	-7,09	3,471	-2,043	0,0965	-3,55	1,736
MFD (Q)	-8,29	4,247	-1,952	0,1084	-4,14	2,123
MRA(L)	3,01	5,876	0,512	0,6305	1,50	2,938
MRA (Q)	2,98	16,114	0,185	0,8607	1,49	8,057
MT (L)	-7,60	6,441	-1,180	0,2909	-3,80	3,221
MT (Q)	-20,60	14,659	-1,405	0,2190	-10,30	7,329
MFD X MRA	23,56	7,460	3,158	0,0252	11,78	3,730
MFD X MT	-33,74	11,178	-3,018	0,0295	-16,87	5,589
MRA x MT	11,39	31,007	0,367	0,7285	5,69	15,504

Tabela B. 20- Quadro resumo dos efeitos estimados das variáveis: média da função dispersão, média do tamanho médio e média da razão de aspecto na tensão na ruptura da blenda PPS/SEBS.

	Efeito	Desvio-padrão Do efeito	t-student	Nível p	Coefficientes Modelo de regressão	Desvio-padrão do coeficiente
Média interações	38,9	0,67	58,09	0,000	38,9	0,67
MFD(L)	-12,4	3,65	-3,38	0,020	-6,2	1,83
MFD (Q)	-15,7	4,47	-3,51	0,017	-7,8	2,23
MRA(L)	5,5	6,18	0,89	0,414	2,8	3,09
MRA (Q)	15,2	16,95	0,90	0,410	7,6	8,47
MT (L)	-12,6	6,78	-1,85	0,123	-6,3	3,39
MT (Q)	-17,2	15,42	-1,12	0,315	-8,6	7,71
MFD X MRA	41,2	7,85	5,25	0,003	20,6	3,92
MFD X MT	-55,7	11,76	-4,74	0,005	-27,9	5,88
MRA x MT	-4,1	32,62	-0,13	0,904	-2,1	16,31

Tabela B. 21- Quadro resumo dos efeitos estimados das variáveis: média da função dispersão, média do tamanho médio e média da razão de aspecto na deformação no escoamento da blenda PPS/SEBS.

	Efeito	Desvio-padrão Do efeito	t-student	Nível p	Coefficientes Modelo de regressão	Desvio-padrão do coeficiente
Média interações	3,9	0,05	76,5	0,00	3,9	0,05
MFD(L)	0,1	0,28	0,2	0,84	0,0	0,14
MFD (Q)	0,2	0,34	0,7	0,51	0,1	0,17
MRA(L)	-1,1	0,47	-2,3	0,07	-0,5	0,23
MRA (Q)	2,7	1,28	2,1	0,09	1,3	0,64
MT (L)	0,9	0,51	1,7	0,15	0,4	0,26
MT (Q)	3,6	1,17	3,1	0,03	1,8	0,58
MFD X MRA	-1,7	0,59	-2,8	0,04	-0,8	0,30
MFD X MT	2,1	0,89	2,3	0,07	1,0	0,44
MRA x MT	-6,3	2,47	-2,6	0,05	-3,2	1,23

Tabela B. 22- Quadro resumo dos efeitos estimados das variáveis: média da função dispersão, média do tamanho médio e média da razão de aspecto na deformação na ruptura da blenda PPS/SEBS.

	Efeito	Desvio-padrão Do efeito	t-student	Nível p	Coefficientes Modelo de regressão	Desvio-padrão do coeficiente
Média interações	8,3	1,42	5,82	0,002	8,28	1,42
MFD(L)	1,0	7,77	0,13	0,901	0,51	3,88
MFD (Q)	4,5	9,50	0,47	0,656	2,25	4,75
MRA(L)	-1,1	13,14	-0,08	0,936	-0,56	6,57
MRA (Q)	-6,0	36,05	-0,17	0,874	-3,02	18,02
MT (L)	1,6	14,41	0,11	0,915	0,81	7,20
MT (Q)	4,0	32,79	0,12	0,908	2,00	16,40
MFD X MRA	-17,4	16,69	-1,04	0,346	-8,68	8,34
MFD X MT	20,6	25,00	0,82	0,448	10,28	12,50
MRA x MT	1,7	69,36	0,02	0,982	0,83	34,68

Tabela B. 23- Quadro resumo dos efeitos estimados das variáveis: média da função dispersão, média do tamanho médio e média da razão de aspecto na tenacidade da blenda PPS/SEBS.

	Efeito	Desvio-padrão Do efeito	t-student	Nível p	Coefficientes Modelo de regressão	Desvio-padrão do coeficiente
Média interações	312,5	61,0	5,1219	0,0037	312,5	61,0
MFD(L)	0,7	332,8	0,0021	0,9984	0,3	166,4
MFD (Q)	157,0	407,2	0,3857	0,7156	78,5	203,6
MRA(L)	-21,3	563,4	-0,0377	0,9714	-10,6	281,7
MRA (Q)	-278,9	1545,1	-0,1805	0,8638	-139,5	772,6
MT (L)	19,4	617,6	0,0315	0,9761	9,7	308,8
MT (Q)	6,5	1405,6	0,0046	0,9965	3,2	702,8
MFD X MRA	-573,9	715,3	-0,8023	0,4588	-287,0	357,7
MFD X MT	655,0	1071,8	0,6112	0,5678	327,5	535,9
MRA x MT	232,5	2973,1	0,0782	0,9407	116,2	1486,6

Tabela B. 24- Quadro resumo dos efeitos estimados das variáveis: média da função dispersão, média do tamanho médio e média da razão de aspecto na resistência ao impacto da blenda PPS/SEBS.

	Efeito	Desvio-padrão Do efeito	t-student	Nível p	Coefficientes Modelo de regressão	Desvio-padrão do coeficiente
Média interações	89,9	3,94	22,826	0,0000	89,91	3,939
MFD(L)	24,3	21,49	1,130	0,3099	12,14	10,744
MFD (Q)	49,0	26,29	1,862	0,1216	24,48	13,145
MRA(L)	-3,5	36,37	-0,096	0,9271	-1,75	18,187
MRA (Q)	-94,6	99,75	-0,948	0,3864	-47,31	49,876
MT (L)	22,0	39,87	0,553	0,6042	11,02	19,936
MT (Q)	111,6	90,74	1,229	0,2736	55,78	45,371
MFD X MRA	-183,3	46,18	-3,970	0,0106	-91,67	23,090
MFD X MT	253,6	69,20	3,666	0,0145	126,82	34,598
MRA x MT	15,5	191,94	0,081	0,9387	7,76	95,972

Tabela B. 25- Quadro resumo dos efeitos estimados das variáveis: média da função dispersão, média do tamanho médio e média da razão de aspecto no módulo de flexão (E') da blenda PPS/SEBS.

	Efeito	Desvio- padrão Do efeito	t- studen t	Nível p	Coefficientes Modelo de regressão	Desvio- padrão do coeficiente
Média interações	3,73E+08	14871389	25,1	0,00	373301183	14871389
MFD(L)	2,42E+06	81134178	0,0	0,98	1211537	40567089
MFD (Q)	-3,72E+07	99263147	-0,4	0,72	-18619928	49631573
MRA(L)	1,75E+08	137334952	1,3	0,26	87657077	68667476
MRA (Q)	-5,85E+08	376636144	-1,6	0,18	-292546999	188318072
MT (L)	-2,00E+08	150546690	-1,3	0,24	-100098964	75273345
MT (Q)	-4,44E+08	342619555	-1,3	0,25	-221997499	171309778
MFD X MRA	1,29E+08	174364624	0,7	0,49	64513036	87182312
MFD X MT	-5,43E+07	261261168	-0,2	0,84	-27167725	130630584
MRA x MT	1,09E+09	724728677	1,5	0,19	544045537	362364338

Tabela B. 26- Quadro resumo dos efeitos estimados das variáveis: média da função dispersão, média do tamanho médio e média da razão de aspecto na HDT da blenda PPS/SEBS.

	Efeito	Desvio- padrão Do efeito	t-student	Nível p	Coefficientes Modelo de regressão	Desvio- padrão do coeficiente
Média interações	90,14	0,424	212,82	0,0000	90,14	0,424
MFD(L)	-2,35	2,311	-1,02	0,3550	-1,18	1,155
MFD (Q)	-6,09	2,827	-2,15	0,0839	-3,04	1,414
MRA(L)	3,71	3,912	0,95	0,3866	1,85	1,956
MRA (Q)	-0,99	10,727	-0,09	0,9301	-0,49	5,364
MT (L)	-6,26	4,288	-1,46	0,2044	-3,13	2,144
MT (Q)	-12,47	9,759	-1,28	0,2574	-6,23	4,879
MFD X MRA	14,43	4,966	2,91	0,0335	7,22	2,483
MFD X MT	-20,09	7,441	-2,70	0,0428	-10,04	3,721
MRA x MT	9,01	20,642	0,44	0,6808	4,50	10,321