

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

ANÁLISE DA PROCESSABILIDADE DE BLENDA PBT/ABS
COMPATIBILIZADAS *IN SITU* COM COPOLÍMEROS ACRÍLICOS

Rossana Cristina Rossoni Figueira

São Carlos
2007

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

**ANÁLISE DA PROCESSABILIDADE DE BLENDA PBT/ABS
COMPATIBILIZADAS *IN SITU* COM COPOLÍMEROS ACRÍLICOS**

Rossana Cristina Rossoni Figueira

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

Orientador: Prof. Dr. Elias Hage Jr.

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2007

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

F475ap

Figueira, Rossana Cristina Rossoni.

Análise da processabilidade de blendas PBT/ABS compatibilizadas in situ com copolímeros acrílicos / Rossana Cristina Rossoni Figueira. -- São Carlos : UFSCar, 2010. 181 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2007.

1. Blendas poliméricas. 2. PBT/ABS. 3. SAN. 4. Processabilidade. 5. PMMA. I. Título.

CDD: 620.192 (20^a)

DEDICATÓRIA

Ao meu esposo Cassio e a minha filha Sofia que são minha inspiração.

VITAE

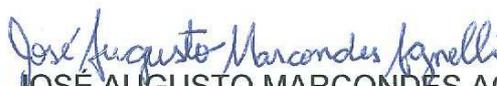
Mestre em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2003), Engenheira de Materiais pela Universidade Estadual de Ponta Grossa (1998).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
ROSSANA CRISTINA ROSSONI FIGUEIRA
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 14 DE DEZEMBRO DE 2007.

BANCA EXAMINADORA:



PROF. DR. ELIAS HAGE JÚNIOR
ORIENTADOR
UFSCar



PROF. DR. JOSÉ AUGUSTO MARCONDES AGNELLI
UFSCar



PROF. DR. LUIZ ANTONIO PESSAN
UFSCar



PROFA. DRA. MARIA ISABEL FELISBERTI
UNICAMP



PROF. DR. CARLOS ALBERTO FLÁVIO CORREA
USF

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Elias Hage Jr. pela orientação, oportunidade e apoio na realização do presente trabalho e, sobretudo pela confiança demonstrada.

Ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, representado por seus funcionários e professores, pela possibilidade de realização do mestrado e do doutorado.

Aos meus pais Ernesto e Tereza pela dedicação, amor e todo incentivo ao longo de minha vida. Aos meus irmãos Júnior, Marcelo e Samantha.

Ao meu esposo Cassio pelos melhores anos de minha vida.

Aos pais do Cassio, Vinícius e Vera, por me acolherem como filha.

Ao Professor e amigo Marcelo Chinelatto pelo incentivo em fazer mestrado e doutorado.

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais que fortalecem minha formação acadêmica.

À GE Plastics South America pela doação do ABS e PBT's.

À Resarbras pela doação do PMMA e MMA.

Ao colega Nelson Larocca pela valiosa ajuda com a microscopia eletrônica de transmissão, síntese do copolímero e discussão de resultados.

Aos técnicos de laboratório Sebastião, Carlinhos e Lourival pela colaboração na realização de ensaios e pela convivência.

Ao Mário pelas valiosas dicas na confecção do molde em espiral e ajuda no processamento por injeção.

Ao colega Carlos Razzino pela colaboração na confecção do molde em espiral e moagem dos PBT's.

Ao Luis Antonio Pinheiro e à Cybele Lotti pela convivência e treinamento do reômetro capilar e cone-placa.

Ao colega e aluno de iniciação científica Felipe G. Piassi pela valiosa ajuda na realização deste trabalho.

Ao técnico Paulo Lambertucci do Departamento de Química (UFSCar) pela colaboração na realização da análise elementar.

Aos amigos Fernanda e Arturo por compartilhar os momentos difíceis e também os felizes, pela convivência ao longo destes anos de pós-graduação e, sobretudo pela nossa amizade.

À Patrícia pela amizade, ajuda em muitos momentos e convivência diária.

Aos colegas: Michele, Feijão, Flávia, Fábio, Juliano, Marcelo, Carlos, Leonardo, Daiane, Daniele e Carolina pela convivência diária.

Às funcionárias da PROVAC por tornarem mais agradável nosso ambiente de trabalho e, em especial à Andréia pela amizade.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

RESUMO

Blendas poli(tereftalato de butileno)/acrilonitrila-butadieno-estireno (PBT/ABS) apresentam alta tenacidade à temperatura ambiente, baixa temperatura de transição frágil-dúctil e morfologia estável quando compatibilizadas. O comportamento no estado fundido de sistemas PBT/ABS compatibilizados *in situ* com o copolímero metacrilado de metila-metacrilato de glicidila-acrilato de etila (MGE) sofre forte influência dos tipos de ABS e PBT utilizados, bem como do grau de adesão interfacial gerado pelo compatibilizante. Neste trabalho, um ABS com elevado conteúdo de fase borrachosa foi diluído com copolímero SAN e PMMA. Estas blendas foram introduzidas no sistema PBT/ABS/MGE para estudo da sua processabilidade. A adição de ABS/SAN ou ABS/PMMA nas blendas PBT/ABS/MGE não apresentou acentuada diminuição do torque tanto nas blendas com proporção mássica de fase borrachosa igual a 12 % como naquelas com 16% em massa. Sob regime permanente de cisalhamento, as blendas PBT 315/ABS/MGE e PBT 325/ABS/MGE apresentam inversão da viscosidade em relação ao ABS puro. As propriedades mecânicas das blendas PBT/[(ABS/SAN ou PMMA)]/MGE mostraram que o módulo de Young e a tensão no escoamento são relativamente insensíveis à alteração da massa molar da matriz PBT numa dada composição. O tipo de matriz PBT utilizada influencia fortemente o comportamento sob impacto das blendas, alterando tanto os valores da temperatura de transição frágil-dúctil como a resistência ao impacto para uma dada temperatura. O PBT 315 e o ABS apresentaram praticamente o mesmo comprimento de fluxo. As composições em que se adicionou ABS/PMMA apresentaram uma tendência a maior comprimento de fluxo tanto nos sistemas com PBT 315 como naqueles com PBT 325. As blendas com PBT 195 apresentam maior habilidade em preencher o molde. Entretanto, estas blendas não resultaram em sistemas tenazes. A melhor correlação propriedades mecânicas/moldabilidade para blendas com PBT 315 e 325 foi para os sistemas onde adicionou-se ABS/SAN ou ABS/PMMA com 30 % em massa de fase borrachosa.

ANALYSIS OF FLOWABILITY PBT/ABS BLENDS COMPATIBILIZED *IN SITU* THROUGH OF ADDITION OF REACTIVE COPOLYMERS

ABSTRACT

Poly(butylene terephthalate)/acrylonitrile-butadiene-styrene (PBT/ABS) blends show high toughness at room temperature, low ductile-brittle transition temperature and stable morphology when compatibilized. The flowability of PBT/ABS blends compatibilized *in situ* with methyl methacrylate- glycidyl methacrylate-ethyl acrylate (MGE) copolymer changes drastically with the kinds of ABS, PBT used and with the level of interfacial adhesion. In this work, a high rubber content ABS was mixed with PMMA and SAN copolymer. These blends were introduced in PBT/ABS/MGE system to study the processability. The addition of ABS/SAN or ABS/PMMA in the PBT/ABS/MGE blends didn't show high decreased of the torque in the blends with rubber content of 12 and 16 wt%. PBT 315/ABS/MGE and PBT 325/ABS/MGE blends showed inversion of viscosity concerning pure ABS under permanent shear condition. The mechanical properties of PBT/(ABS/SAN or PMMA)/MGE showed that the Young modulus and yield stress are not affected by the change of PBT matrix molecular weight. The kind of PBT matrix used changes strongly the blends behavior under impact, altering the values of ductile-brittle transition temperature and impact resistance. PBT 315 and ABS showed almost the same flow length. The compositions with ABS/PMMA added showed a higher flow length tendency in PBT 315 and PBT 325 blends. Blends with PBT 195 showed better flowability. However, these blends didn't become tough systems. The better mechanical properties/moldability relationship to PBT 315 and PBT 325 blends was observed for ABS/SAN or ABS/PMMA added with a rubber content of 30 %wt.

PUBLICAÇÕES

FIGUEIRA, R.C.R.; PIASSI, F.G.; HAGE JR., E. Analysis of the mechanical behavior of ABS/SAN and ABS/PMMA blends. Polymer Processing Society – PPS-23, Salvador/BA, maio, 2007.

FIGUEIRA, R.C.R.; RAZZINO, C.A.; LAROCCA, N. M.; HAGE JR., E. PBT/ABS/MMA-GMA blends molding composition modifications. Polymer Processing Society – PPS-23, Salvador/BA, maio, 2007.

FIGUEIRA, R.C.R.; HAGE JR., E. Análise da viscosidade de diferentes composições de ABS sob regime permanente de cisalhamento. 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia/SP, novembro, 2005.

SUMÁRIO

	Pg.
BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xix
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVO E ESTRATÉGIA DE TRABALHO	7
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	9
3.1 Tenacificação	9
3.2 Reologia de blendas imiscíveis	15
3.3 Compatibilização reativa	24
3.4 Processabilidade e moldagem por injeção	28
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
4.1 Características do ABS sob diluição	33
4.2 Características de Sistemas ABS/PMMA	36
4.3 Blendas PBT/ABS	36
4.3.1 Compatibilização <i>in situ</i> de blendas PBT/ABS	38
5 EXPERIMENTAL	43
5.1 Materiais	43
5.1.1 ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno)	43
5.1.2 Resinas SAN e PMMA	44
5.1.3 PBT poli(tereftalato de butileno)	45
5.1.4 Compatibilizante	46
5.2 Metodologia	47
5.2.1 Síntese do compatibilizante	50
5.2.2 Moagem criogênica	50
5.2.3 Extrusão	51

5.2.4 Caracterização dos copolímeros SAN, do ABS e das blendas ABS/SAN e ABS/PMMA	54
5.2.4.1 Determinação da composição química do ABS e suas blendas por FT-IR	54
5.2.4.2 Determinação do teor de acrilonitrila do SAN pelo método de análise elementar CHNS-O	55
5.2.5 Moldagem por injeção	55
5.2.6 Caracterização Reológica	56
5.2.6.1 Reometria de torque	56
5.2.6.2 Reometria Capilar	57
5.2.7 Vazão Volumétrica do Fundido (MVR)	58
5.2.8 Propriedades Mecânicas	58
5.2.8.1 Resistência à tração	58
5.2.8.2 Resistência ao impacto Izod	58
5.2.9 Ensaio de moldabilidade	59
5.2.10 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	62
6 Resultados e Discussão	63
6.1 Caracterização da composição química dos materiais	63
6.2 Propriedades Reológicas	67
6.2.1 Reometria de torque das resinas puras, blendas ABS/(SAN ou PMMA) e blendas PBT/ABS compatibilizadas e não compatibilizadas	67
6.2.2 Reometria Capilar das resinas puras, dos sistemas ABS/SAN e ABS/PMMA diluídos e das blendas PBT/ABS compatibilizadas	91
6.3 Propriedades Mecânicas	106
6.3.1 Propriedades mecânicas sob tração para as resinas puras, para os sistemas ABS/SAN e ABS/PMMA diluídos e para as blendas PBT/ABS compatibilizadas	106
6.3.2 Resistência ao Impacto Izod com entalhe para as resinas puras, para os sistemas ABS/SAN e ABS/PMMA diluídos e para as blendas PBT/ABS compatibilizadas e sua correlação com a morfologia	125
6.4 Análise da processabilidade	148
6.4.1 Vazão volumétrica do fundido (MVR)	148

6.4.2 Moldabilidade	153
6.5 Correlação: composição - propriedades mecânicas – moldabilidade ..	160
7 CONCLUSÕES	167
8 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	169
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	171
APÊNDICE A	181

ÍNDICE DE TABELAS

	Pg.
Tabela 3.1	27
Tabela 5.1	44
Tabela 5.2	45
Tabela 5.3	45
Tabela 5.4	46
Tabela 5.5	46
Tabela 5.6	47
Tabela 5.7	47
Tabela 5.8	51
Tabela 5.9	52
Tabela 5.10	53
Tabela 5.11	53
Tabela 5.12	56
Tabela 5.13	60
Tabela 6.1	63
Tabela 6.2	65
Tabela 6.3	66
Tabela 6.4	67
Tabela 6.5	68

Tabela 6.6	Propriedades obtidas no reômetro de torque para o ABS e blendas ABS/SAN e ABS/PMMA após 10 minutos e 250 °C	71
Tabela 6.7	Torque e temperatura da massa fundida para PBT's puros	76
Tabela 6.8	Torque e temperatura da massa fundida para blendas PBT/ABS compatibilizadas e não compatibilizadas, respectivamente com composição 60/40 e 55/40/5	78
Tabela 6.9	Porcentagem de aumento no torque para blendas compatibilizadas com 5% em massa de MGE	79
Tabela 6.10	Torque e temperatura da massa fundida para blendas PBT/ (ABS/SAN 1 ou PMMA)/MGE	84
Tabela 6.11	Índice de potência para o ABS, SAN e PMMA obtido em altas taxas de cisalhamento	93
Tabela 6.12	Índice de potências para o ABS e as blendas ABS/SAN e ABS/PMMA a altas taxas de cisalhamento	95
Tabela 6.13	Índice de potências para o ABS e PBT's a altas taxas de cisalhamento	96
Tabela 6.14	Índice de potências para blendas PBT/(ABS/SAN 1 ou PMMA)/MGE a altas taxas de cisalhamento	105
Tabela 6.15	Propriedades mecânicas sob tração para o ABS, resinas SAN e PMMA	107
Tabela 6.16	Propriedades mecânicas sob tração para o ABS e as blendas ABS/SAN e ABS/PMMA	110
Tabela 6.17	Propriedades mecânicas sob tração para PBT's e blendas PBT/ABS/SAN 1 ou PMMA)/MGE	118
Tabela 6.18	Resistência ao impacto na temperatura ambiente	126
Tabela 6.19	Resistência ao impacto dos polímeros puros a temperatura ambiente	135
Tabela 6.20	Vazão volumétrica do fundido (MVR), com valores obtidos a 250 °C e carga de 21 kg	149
Tabela 6.21	Viscosidade obtida por reometria capilar para taxas de cisalhamento em torno de 100 s	150

Tabela 6.22	Relação comprimento de fluxo e resistência ao impacto	160
-------------	--	-----

ÍNDICE DE FIGURAS

		Pg.
Figura 1.1	Representação esquemática do sistema PBT/ABS compatibilizado <i>in situ</i> com MGE.....	3
Figura 3.1	Esquema mostrando estado de dispersão de partículas de borracha. (a) <i>pseudonetwork</i> ; (b) partículas bem dispersas e (c) aglomeradas. [6].....	10
Figura 3.2	Envelope de fratura (linha contínua) para PMMA sob tensão biaxial à temperatura ambiente mostrando quatro tipos de resposta a tensão aplicada: (a) <i>crazing</i> ; (b) <i>crazing</i> com <i>shear yielding</i> ; (c) <i>shear yielding</i> e (d) deformação elástica.(adaptado ref. 5)	14
Figura 3.3	Esquema mostrando a relação processamento-morfologia-propriedades para sistema polimérico tipo multifásico disperso. [adaptado ref. 28]	16
Figura 3.4	Esquema da deformação da gota: (a) sob fluxo cisalhante uniforme; (b) sob fluxo hiperbólico no plano. [Adaptado ref. 11]	19
Figura 3.5	Esquema mostrando o modo como a gota se deforma em diferentes campos de fluxo. [Adaptado ref. 11].....	20
Figura 3.6	Esquema mostrando prováveis formas de curvas viscosidade x composição para sistemas com duas fases. (a) Tipo I; (b) Tipo II; (c) Tipo III e (d) Tipo IV. [Adaptado ref. 11]	22
Figura 3.7	Comportamento da viscosidade observado em blendas poliméricas sob cisalhamento constante. [Adaptado ref. 11]	23
Figura 3.8	Localização de copolímeros em bloco e enxertado na interface entre as fases A e B de uma blenda. [Adaptado ref. 9]	26
Figura 3.9	Esquema mostrando o mecanismo pelo qual compatibilizantes interfaciais evitam o processo de	

	coalescência. Adaptado ref. [63]	26
Figura 3.10	Ciclo de injeção mostrando todas as etapas de moldagem (Adaptada ref. 25)	30
Figura 3.11	Orientação das partículas de borracha em moldagem por injeção. Direção de fluxo da esquerda para a direita. (Adaptada ref. 5)	31
Figura 3.12	Representação esquemática da deformação de partículas durante o fluxo por injeção. (Adaptada ref. 31)	32
Figura 4.1	Representação esquemática da estrutura molecular do copolímero MGE	38
Figura 4.2	Principais reações entre o grupo epoxídico do compatibilizante MGE com os grupos finais de cadeia do PBT [Adapatado ref. 24]	40
Figura 5.1	Fluxograma das etapas do trabalho	49
Figura 5.2	Representação esquemática do equipamento de extrusão.	51
Figura 5.3	Ilustração esquemática das roscas utilizadas na extrusão das blendas	52
Figura 5.4	Geometria dos rotores do reômetro de torque. (marca Haake, modelo Rheomix 600p)	57
Figura 5.5	Molde em espiral utilizado no ensaio de moldabilidade. Acima lado esquerdo com escala graduada, abaixo lado direito com pinos extratores	61
Figura 6.1	Temperatura da massa fundida e torque em função do tempo para as resinas puras. Curvas obtidas para temperatura da câmara a 250 °C e rotação de 60 rpm. Valores entre parênteses correspondem as temperaturas da massa fundida e aos torques após 10 minutos	69
Figura 6.2	Temperatura da massa fundida e torque em função do tempo para o ABS e blendas ABS/SAN, ABS/PMMA com 40% em massa de fase borrachosa. Curvas obtidas para temperatura da câmara a 250 °C e rotação de 60 rpm.	

	Valores entre parênteses correspondem as temperaturas da massa fundida e aos torques após 10 minutos	72
Figura 6.3	Temperatura da massa fundida e torque em função do tempo para o ABS e blendas ABS/SAN, ABS/PMMA com 30% em massa de fase borrachosa. Curvas obtidas para temperatura da câmara a 250 °C e rotação de 60 rpm. Valores entre parênteses correspondem as temperaturas da massa fundida e aos torques após 10 minutos	73
Figura 6.4	Torque em função da composição. (Valores de torque obtidos em 10 minutos)	75
Figura 6.5	Temperatura da massa fundida e torque em função do tempo para PBT puros. Curvas obtidas para temperatura da câmara a 250 °C e rotação de 60 rpm. Valores entre parênteses correspondem as temperaturas da massa fundida e aos torques após 10 minutos	77
Figura 6.6	Temperatura da massa fundida e torque em função do tempo para blendas PBT/ABS não compatibilizadas e compatibilizadas. Curvas obtidas para temperatura da câmara a 250 °C e rotação de 60 rpm	81
Figura 6.7	Temperatura da massa fundida e torque em função do tempo para PBT/ABS/MGE e PBT/[ABS/(SAN 1 ou PMMA)]/MGE. Blendas com 20 e 16 % em massa de fase borrachosa. Curvas obtidas para temperatura da câmara a 250 °C e rotação de 60 rpm	86
Figura 6.8	Temperatura da massa fundida e torque em função do tempo para PBT/ABS/MGE e PBT/[ABS/(SAN 1 ou PMMA)]/MGE. Blendas com 20 e 12 % em massa de fase borrachosa. Curvas obtidas para temperatura da câmara a 250 °C e rotação de 60 rpm	88
Figura 6.9	Torque versus composição. Proporção mássica das blendas 55/40/5. Obtidas a 250 °C, 60 rpm e tempo igual a 10 minutos	90

Figura 6.10	Viscosidade versus taxa de cisalhamento para ABS, SAN e PMMA. Curvas obtidas a 250 °C	92
Figura 6.11	Viscosidade versus taxa de cisalhamento para o ABS e suas blendas. Curvas obtidas a 250 °C	94
Figura 6.12	Viscosidade versus taxa de cisalhamento para o ABS e diferentes tipos de PBT. Curvas obtidas a 250 °C	96
Figura 6.13	Viscosidade versus taxa de cisalhamento para blendas PBT 315/[ABS/(SAN ou PMMA)]/MGE. Curvas obtidas a 250 °C	98
Figura 6.14	Viscosidade versus taxa de cisalhamento para blendas PBT 325/[ABS/(SAN ou PMMA)]/MGE. Curvas obtidas a 250 °C	100
Figura 6.15	Viscosidade versus taxa de cisalhamento para blendas PBT 195/[ABS/(SAN ou PMMA)]/MGE. Curvas obtidas a 250 °C	102
Figura 6.16	Viscosidade versus composição a altas taxas de cisalhamento (~ 10 000 s)	104
Figura 6.17	Curvas tensão versus deformação para o ABS, SAN e PMMA	106
Figura 6.18	Curvas tensão versus deformação do ABS e blendas ABS/SAN e ABS/PMMA. (a) blendas com 40 % em massa de fase borrachosa; (b) blendas com 30 % em massa de fase borrachosa	109
Figura 6.19	Módulo de Young em função do conteúdo de fase borrachosa para as resinas puras e suas blendas	111
Figura 6.20	Tensão no escoamento em função do conteúdo de fase borrachosa para as resinas puras e suas blendas. (*) Corresponde a tensão na ruptura	112
Figura 6.21	Tensão na ruptura em função do conteúdo de fase borrachosa para as resinas puras e suas blendas	113
Figura 6.22	Curvas tensão versus deformação para resinas PBT	114
Figura 6.23	Curvas tensão versus deformação. (a) blendas com PBT	

	315; (b) blendas com PBT 325 e (c) blendas com PBT 325	115
Figura 6.24	Módulo de Young versus composição. (a) blendas com PBT 315; (b) blendas com PBT 325 e (c) blendas com PBT 195	120
Figura 6.25	Tensão na ruptura versus composição. (a) blendas com PBT 315; (b) blendas com PBT 325 e (c) blendas com PBT 195	122
Figura 6.26	Tensão no escoamento versus composição. (a) blendas com PBT 315; (b) blendas com PBT 325 e (c) blendas com PBT 195	124
Figura 6.27	Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para o ABS puro extrudado a 220 °C e moldado por injeção a 250 °C. Amostras tingidas com OsO ₄	127
Figura 6.28	Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão mostrando o efeito da adição de SAN 1 ao ABS. Blenda ABS/SAN 1 40 extrudada a 220 °C e moldada por injeção a 250 °C. Amostras tingidas com OsO ₄	127
Figura 6.29	Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão mostrando o efeito da adição de SAN 2 ao ABS. Blenda ABS/SAN 2 40 extrudada a 220 °C e moldada por injeção a 250 °C. Amostras tingidas com OsO ₄	128
Figura 6.30	Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão mostrando o efeito da adição de SAN 3 ao ABS. Blenda ABS/SAN 3 40 extrudada a 220 °C e moldada por injeção a 250 °C. Amostras tingidas com OsO ₄	128
Figura 6.31	Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão mostrando o efeito da adição de SAN 4 ao ABS. Blenda ABS/SAN 4 40 extrudada a 220 °C e	

	moldada por injeção a 250 °C. Amostras tingidas com OsO ₄	129
Figura 6.32	Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão mostrando o efeito da adição de PMMA ao ABS. Blenda ABS/PMMA 40 extrudada a 220 °C e moldada por injeção a 250 °C. Amostras tingidas com OsO ₄	129
Figura 6.33	Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão mostrando o efeito da adição de SAN 1 ao ABS. Blenda ABS/SAN 1 30 extrudada a 220 °C e moldada por injeção a 250 °C. Amostras tingidas com OsO ₄	130
Figura 6.34	Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão mostrando o efeito da adição de SAN 2 ao ABS. Blenda ABS/SAN 2 30 extrudada a 220 °C e moldada por injeção a 250 °C. Amostras tingidas com OsO ₄	131
Figura 6.35	Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão mostrando o efeito da adição de SAN 3 ao ABS. Blenda ABS/SAN 3 30 extrudada a 220 °C e moldada por injeção a 250 °C. Amostras tingidas com OsO ₄	131
Figura 6.36	Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão mostrando o efeito da adição de SAN 4 ao ABS. Blenda ABS/SAN 4 30 extrudada a 220 °C e moldada por injeção a 250 °C. Amostras tingidas com OsO ₄	132
Figura 6.37	Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão mostrando o efeito da adição de PMMA ao ABS. Blenda ABS/PMMA 30 extrudada a 220 °C e moldada por injeção a 250 °C. Amostras tingidas com OsO ₄	132

Figura 6.38	Resistência ao impacto versus temperatura. (a) ABS e blendas com 40 % em massa de fase borrachosa; (b) ABS e blendas com 30 % em massa de fase borrachosa	134
Figura 6.39	Resistência ao impacto versus temperatura para os três tipos de PBT	136
Figura 6.40	Resistência ao impacto versus temperatura para as blendas PBT/ABS/MGE	137
Figura 6.41	Resistência ao impacto versus temperatura para composições com PBT 315	138
Figura 6.42	Resistência ao impacto versus temperatura para composições com PBT 325	138
Figura 6.43	Resistência ao impacto versus temperatura para composições com PBT 195	139
Figura 6.44	Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para blendas PBT/ABS/MGE (55/40/5) extrudadas a 225 °C e moldado por injeção a 250 °C. (a) PBT 315/ABS/MGE; (b) PBT 325/ABS/MGE e (c) PBT 195/ABS/MGE. Amostras tingidas com OsO ₄	141
Figura 6.45	Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para blendas PBT/ABS/MGE (55/40/5) extrudadas a 225 °C e moldado por injeção a 250 °C. (a) PBT 315/(ABS/ SAN 1 40)/MGE; (b) PBT 325/(ABS/SAN 1 40)/MGE e (c) PBT 195/(ABS/SAN 1 40)/MGE. Amostras tingidas com OsO ₄	142
Figura 6.46	Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para blendas PBT/ABS/MGE (55/40/5) extrudadas a 225 °C e moldado por injeção a 250 °C. (a) PBT 315/(ABS/ PMMA 40)/MGE; (b) PBT 325/(ABS/PMMA 40)/MGE e (c) PBT 195/(ABS/PMMA 40)/MGE. Amostras tingidas com OsO ₄	143
Figura 6.47	Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para blendas PBT/ABS/MGE (55/40/5)	

	extrudadas a 225 °C e moldado por injeção a 250 °C. (a) PBT 315/(ABS/ SAN 1 30)/MGE; (b) PBT 325/(ABS/SAN 1 30)/MGE e (c) PBT 195/(ABS/SAN 1 30)/MGE. Amostras tingidas com OsO ₄	144
Figura 6.48	Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para blendas PBT/ABS/MGE (55/40/5) extrudadas a 225 °C e moldado por injeção a 250 °C. (a) PBT 315/(ABS/ PMMA 30)/MGE; (b) PBT 325/(ABS/PMMA 30)/MGE e (c) PBT 195/(ABS/PMMA 30)/MGE. Amostras tingidas com OsO ₄	145
Figura 6.49	Resistência ao impacto a temperatura ambiente x composição. (a) blendas com PBT 315; (b) blendas com PBT 325 e (c) blendas com PBT 195	147
Figura 6.50	Vazão volumétrica do fundido versus composição. Valores obtidos a 250 °C e carga de 21 kg	152
Figura 6.51	Comprimento de fluxo para resinas PBT e ABS. Valores obtidos a 250 °C	153
Figura 6.52	Comprimento de fluxo para blendas com ABS não modificado com resinas SAN e PMMA	155
Figura 6.53	Comprimento de fluxo para o ABS, PBT 315 e suas blendas	156
Figura 6.54	Comprimento de fluxo para o ABS, PBT 325 e suas blendas	157
Figura 6.55	Comprimento de fluxo para o ABS, PBT 195 e suas blendas	158
Figura 6.56	Comprimento de fluxo x conteúdo de fase borrachosa. (a) blendas com PBT 315; (b) blendas com PBT 325 e (c) blendas com PBT 195	159
Figura 6.57	Relação moldabilidade versus resistência ao impacto Izod (23 °C) para o ABS e blendas com PBT 315	161
Figura 6.58	Relação moldabilidade versus resistência ao impacto Izod (23 °C) para o ABS e blendas com PBT 325	162

Figura 6.59	Relação moldabilidade versus módulo de Young para o PBT 315 e blendas com PBT 315	163
Figura 6.60	Relação moldabilidade versus módulo de Young para o PBT 325 e blendas com PBT 325	164
Figura 6.61	Relação moldabilidade versus tensão na ruptura para o PBT 315 e blendas com PBT 315	165
Figura 6.62	Relação moldabilidade versus tensão na ruptura para o PBT 315 e blendas com PBT 315	165

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento científico e tecnológico na área de blendas poliméricas vem mostrando, nas últimas cinco décadas, que novos materiais com melhores propriedades podem ser desenvolvidos através da estratégia de misturar e compatibilizar polímeros já conhecidos. Além disso, a tecnologia de blendas poliméricas muitas vezes consegue ser uma alternativa de desenvolvimento mais rápido, mais econômica e promissora do que a síntese de novos polímeros, principalmente para aplicações específicas [1].

O avanço de teorias derivadas do estudo da termodinâmica de misturas poliméricas foi o grande impulso verificado no campo do conhecimento de blendas poliméricas. Dentre eles, o modelo de interação binária, introduzido por Paul e Barlow em 1984, possibilitou a identificação de blendas miscíveis baseadas em copolímeros e a quantificação das energias de interação envolvidas [2, 3].

A miscibilidade nem sempre é o melhor estado de mistura para uma determinada aplicação. Sistemas multifásicos são encontrados na natureza desde o desenvolvimento da vida na terra. Neles, a presença de uma estrutura multifásica gera uma combinação única de propriedades. Sistemas poliméricos multifásicos apresentam uma ou mais regiões que diferem entre si por apresentarem propriedades distintas (pressão, temperatura, densidade e composição). *A priori* estes sistemas apresentam uma interface bem definida onde nenhuma molécula de uma fase se encontra intimamente misturada com a fase vizinha [4, 5].

Materiais poliméricos multifásicos são desenvolvidos com o objetivo de se obter uma combinação de propriedades que seja superior a dos componentes individuais. As propriedades de interesse podem ser: tenacidade, distorção térmica, processabilidade e rigidez, entre outras. Na prática, obtém-se um balanço de vantagens e desvantagens. Por exemplo, para melhorar a resistência ao impacto, polímeros que apresentam comportamento mecânico frágil podem se tornar dúcteis com a adição de uma fase borrachosa [6-10]. Entretanto, geralmente a simples mistura dos polímeros não gera propriedades satisfatórias. A causa primária de tal comportamento está na interação

desfavorável entre os segmentos dos polímeros, que é responsável em grande parte pela imiscibilidade e adesão interfacial fraca [5, 11].

Para que uma blenda torne-se um produto economicamente viável do ponto de vista tecnológico, ela necessita apresentar um conjunto de características que a coloque em vantagem com relação aos polímeros puros ou outras blendas. Dessa forma, não basta que a blenda apresente uma dada propriedade superior. O ideal é que o produto final apresente uma adequada relação entre: composição, processabilidade, morfologia e propriedades finais de interesse. O princípio da engenharia de materiais está na correlação destas quatro características.

A motivação do presente trabalho está focada na compreensão desta correlação – composição, processabilidade, morfologia e propriedades – para um sistema polimérico que nas últimas décadas recebeu considerável atenção acadêmica. Blendas de poli(tereftalato de butileno)/acrilonitrila-butadieno-estireno, PBT/ABS, apresentam alta tenacidade à temperatura ambiente, baixa temperatura de transição frágil-dúctil e morfologia instável quando não compatibilizadas [12].

A compatibilização desta blenda pode ser feita pela introdução de um copolímero reativo na interface entre a fase estireno-acrilonitrila, SAN, do ABS e a matriz de PBT, num processo que ocorre *in situ* durante a mistura do fundido. Copolímeros acrílicos reativos constituídos de metacrilato de metila (MMA), metacrilato de glicidila (GMA) e acrilato de etila (EA), MGE, são estrategicamente empregados no processo de compatibilização de blendas PBT/ABS [2, 13 - 15]. Dois fatores são relevantes para este sistema de compatibilização:

- o componente GMA do MGE deve reagir com grupos finais de cadeia do PBT, formando estruturas moleculares enxertadas do tipo PBT-g-MGE;

- os segmentos constituídos de MMA e EA, das moléculas do MGE devem ser miscíveis com a fase SAN, presente no ABS. Como resultado, observa-se uma modificação significativa na interface da blenda PBT/ABS, com o surgimento de moléculas do copolímero enxertado PBT-g-MGE, maior adesão interfacial e diminuição da tensão interfacial, que por sua vez resulta

numa morfologia mais estável [13, 14, 16]. A Figura 1.1 apresenta uma representação esquemática do sistema compatibilizado, onde observam-se partículas de polibutadieno com SAN enxertado e SAN livre, que são característicos do ABS. A interface PBT/SAN é compatibilizada com o copolímero MGE.

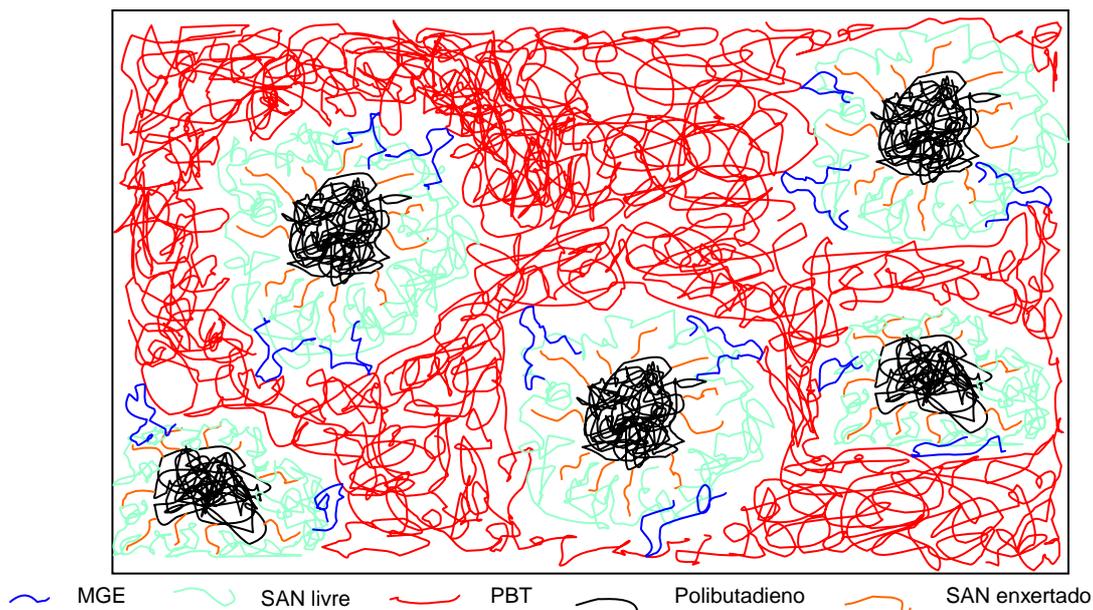


Figura 1.1 Representação esquemática do sistema PBT/ABS compatibilizado *in situ* com MGE.

O comportamento no estado fundido de sistemas PBT/ABS compatibilizados *in situ* com MGE sofre forte influência dos tipos de ABS e PBT utilizados neste sistema, bem como do grau de adesão interfacial gerado pelo compatibilizante. O comportamento desta blenda sob fluxo no estado fundido torna-se relevante para a escolha das melhores condições de processamento.

O processo de moldagem por injeção é um dos mais utilizados na indústria de termoplásticos devido aos curtos ciclos, precisão das peças moldadas bem como, a facilidade de projeto de peças com geometria complexa. Na moldagem por injeção, uma viscosidade adequada é necessária para otimização do processo, buscando uma menor energia de conformação e ciclo de injeção mais rápido. Se a viscosidade do fundido é muito elevada, como se observa no sistema PBT/ABS/MGE, a relação custo/benefício do

produto final fica prejudicada. Sendo a viscosidade um indicativo da resistência do material ao fluxo, altas pressões de injeção são requeridas quando o fundido é muito viscoso. Nas blendas PBT/ABS/MGE, as reações de compatibilização que ocorrem criam uma maior adesão entre a fase PBT e a fase SAN do ABS através do processo de enxertia. O tipo de matriz PBT e esta nova arquitetura molecular (PBT-g-MGE) gerada pela compatibilização, somadas a quantidade de fase borrachosa, que por sua vez é dependente do tipo de ABS utilizado, tendem a aumentar a viscosidade do fundido. Assim, a viabilidade de aplicação tecnológica da blenda PBT/ABS/MGE em processos de moldagem por injeção, só se faz possível tornando a viscosidade do fundido adequada.

Dois aspectos serão abordados no presente trabalho como alternativa para otimizar o sistema PBT/ABS/MGE visando sua utilização em processamento por injeção. O primeiro é a alteração da composição do ABS e o segundo é a mudança o tipo de matriz PBT. Usualmente, um *masterbatch* de ABS, com proporção mássica de polibutadieno em torno de 50%, é produzido por polimerização em emulsão ou em massa, e posteriormente um copolímero SAN puro é adicionado ao ABS via mistura mecânica para se obter um ABS com concentrações de polibutadieno, fase borrachosa, adequadas à sua aplicação. Este tipo de diluição da fase borrachosa do ABS proporciona uma redução significativa de viscosidade do ABS no estado fundido. Com a adição de SAN, a quantidade de SAN livre do ABS aumenta e, proporcionalmente, o conteúdo de fase borrachosa diminui resultando em uma menor viscosidade do fundido [17].

A adição do sistema diluído ABS/SAN em blendas com PBT compatibilizadas com o copolímero MGE, mostrou-se uma estratégia favorável à diminuição da viscosidade das mesmas. No entanto, a necessidade de se atingir uma relação ideal entre propriedades mecânicas e viscosidade ainda se faz necessária [18]. Outra alternativa para diminuir a viscosidade do ABS é a adição do homopolímero poli(metacrilato de metila), PMMA, o qual é miscível com a fase SAN livre do ABS. A miscibilidade do sistema PMMA/SAN é fortemente influenciada pela composição do SAN. A janela de miscibilidade

ocorre para uma faixa de composição de 9,5 a 33% de AN no SAN, sendo que o parâmetro de interação mais adequado fica na faixa de 13 a 15% de AN [19 - 21]. Mudanças na matriz PBT da blenda PBT/ABS compatibilizadas, através da utilização de *grades* com diferentes massas molares, também constituem uma alternativa para diminuir a viscosidade do fundido, no entanto, significativas alterações na morfologia e propriedades mecânicas da blenda são observadas [15].

2 OBJETIVO E ESTRATÉGIA DO TRABALHO

O objetivo do presente trabalho foi adequar o comportamento no estado fundido do sistema polimérico PBT/ABS compatibilizado com o copolímero acrílico reativo MGE através da avaliação da melhor correlação composição/processamento/propriedades/morfologia, procurando manter o melhor estado de tenacificação da blenda. Assim, o principal objetivo do trabalho foi melhorar a processabilidade da blenda PBT/ABS/MGE.

A estratégia do trabalho foi a seguinte:

- Variação da composição do ABS;
- Introdução de diferentes tipos de matriz PBT.

Para isso, as seguintes variáveis foram analisadas:

- influência da adição de diferentes tipos de SAN no ABS;
- influência da adição de PMMA no ABS;
- influência de diferentes tipos de PBT;

Assim, através da diluição de um ABS com elevado conteúdo de fase borrachosa, foram gerados novos sistemas formados por ABS/SAN e ABS/PMMA. Essas blends formaram sistemas mais complexos nos quais diferentes tipos de PBT e o compatibilizante MGE foram introduzidos, gerando blends PBT/[ABS/(SAN ou PMMA)]/MGE.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Tenacificação

Frequentemente a tenacidade é uma propriedade relevante e decisiva na escolha de um polímero que terá uma aplicação de engenharia. Usualmente as estratégias utilizadas no desenvolvimento de um polímero tenaz são:

- Síntese de novos polímeros baseada em novos monômeros;
- Copolimerização;
- Adição de plastificante;
- Tenacificação por incorporação de uma fase borrachosa ou ainda a combinação de alternativas.

Esta última estratégia começou a ser desenvolvida por Ostromislensky que patenteou o processo de polimerização em solução do poliestireno tenacificado – HIPS. Entretanto, a efetiva comercialização do HIPS ocorreu anos depois em 1952 quando a Dow Chemical otimizou e diminuiu custos de processo. O segundo polímero modificado com borracha foi o ABS e começou a ser comercializado em 1952. Inicialmente era obtido por mistura no estado fundido de SAN com NBR. O processo de polimerização por emulsão foi introduzido em 1956 e a polimerização por suspensão em massa em 1964. Ainda no final da década de 50 surgiu a blenda PVC/NBR, depois o PP tenacificado e já na década de 70 as resinas termofixas tenacificadas com borracha [22].

A ciência e a tecnologia envolvidas no processo de tenacificação de polímeros frágeis pela incorporação de uma fase borrachosa vem sendo desenvolvida nas últimas décadas. Tornando-se um campo fortemente consolidado científica e tecnologicamente. Nestes sistemas a miscibilidade é indesejável, pois os mecanismos que geram aumento da tenacidade no produto final são gerados pela presença da fase borrachosa sob a forma de partículas dispersas. No mínimo duas fases distintas são formadas: a fase matriz e a fase borrachosa que fica dispersa na primeira.

Segundo Liu et al. [23, 40], existem três estados de dispersão das partículas da fase borrachosa:

- **morfologia “*pseudonetwork*”**: é um nível intermediário de dispersão e apresenta uma altíssima eficiência na tenacificação (Figura 3.1 (a)).

- **morfologia de partículas bem dispersas**: onde o estado de distribuição das partículas é uniforme e apresenta alta eficiência na tenacificação (Figura 3.1 (b)).

- **morfologia de partículas aglomeradas**: que corresponde a uma dispersão pobre de partículas de borracha e apresenta baixa tenacidade (Figura 3.1 (c)).

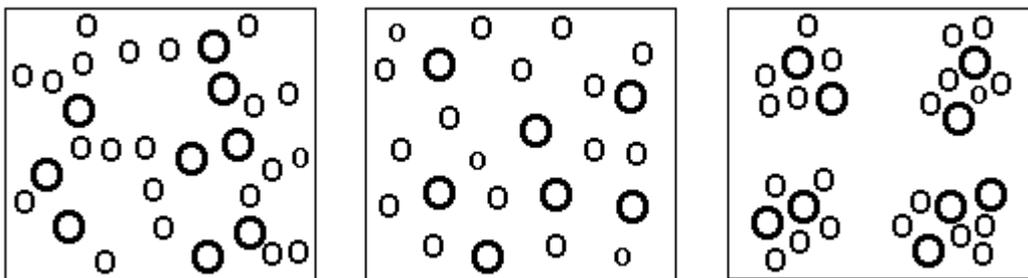


Figura 3.1 Esquema mostrando estado de dispersão de partículas de borracha.

(a) pseudonetwork; (b) partículas bem dispersas e (c) aglomeradas.

[23]

Em composições constantes o tamanho das partículas de borracha determina o espaçamento entre elas. Em geral, para um dado par polímero/borracha, há um tamanho ideal de domínios de borracha para promover tenacificação. Domínios grandes ou pequenos resultam em redução da tenacidade. Se o tamanho das partículas é reduzido, conseqüentemente a distância entre as partículas dispersas, ou seja, a distância interpartícula, é reduzida [24].

Wu [25] propôs um modelo em que se assume que a transição frágil-dúctil ocorre quando a distância entre duas partículas vizinhas atinge um valor crítico l_d , que é dado por (Equação 3.1):

$$d_c = I_d \left[\left(\frac{\pi}{6\phi_r} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \quad (3.1)$$

Onde:

(ϕ_r) = fração volumétrica de borracha

(d_c) = diâmetro crítico da partícula

Por sua vez (d_c) está relacionado com a área interfacial borracha-matriz por unidade de volume (A_c) através da Equação 3.2:

$$d_c = \frac{6\phi_r}{A_c} \quad (3.2)$$

A distância interpartícula (I_d) depende da temperatura, método de carregamento, tensão interna, etc., sendo relacionado com a conectividade da matriz ou com a sobreposição de campos de tensões.

O tamanho das partículas de borracha também é uma característica da morfologia que influencia fortemente o comportamento mecânico de polímeros modificados com borracha. Para cada tipo de material, um tamanho ótimo de partículas de borracha favorece a tenacificação. A resistência ao impacto cai drasticamente se o diâmetro médio das partículas é reduzido abaixo de um valor crítico. Por outro lado, se ocorre um aumento no tamanho das partículas acima daquele valor crítico uma sutil diminuição na resistência a fratura é observada. A avaliação da tenacidade não pode ser focada somente no tamanho das partículas de borracha, uma vez que a alteração deste parâmetro também altera a estrutura e a morfologia da blenda. Outros fatores que também afetam a tenacidade são: massa molar da matriz, grau de enxertia ou *graftização*, razão volumétrica de subinclusões nas partículas de borracha, tamanho das subinclusões, temperatura de transição vítrea da fase borrachosa e o grau de ligações cruzadas na borracha. Assim, na avaliação do efeito do

tamanho das partículas de borracha na tenacidade de um sistema deve-se assegurar que os outros fatores que influenciam são constantes [11].

Blendas poliméricas formadas por polímeros frágeis, e uma fase borrachosa, usualmente apresentam alta tenacidade devido ao desenvolvimento de mecanismos de deformação que são capazes de dissipar a energia deformacional através de um defeito ou trinca. Os principais mecanismos de tenacificação são: “*shear yielding*”, “*crazing*”, a interação destes mecanismos, absorção de energia pelas partículas de borracha e o desvio e multiplicação das trincas.

Shear yielding é a mudança irreversível da forma do material submetido à tensão. Pode ocorrer em pontos localizados - formando as chamadas bandas de cisalhamento - ou em toda região tensionada. Este mecanismo depende da temperatura, pressão, condições de aplicação da tensão e morfologia do polímero. Este mecanismo também tem a função de barrar o crescimento da trinca [5, 22, 24].

Crazing é caracterizado por uma expansão volumétrica irreversível e formação de fibrilas, difere da trinca por que esta se apresenta como uma separação total do material ao longo de uma superfície. As fibrilas são formadas de polímero altamente orientado com suas cadeias dispostas paralelamente ao eixo das fibrilas. Partículas de borracha dispersas em uma matriz vítrea podem tanto iniciar como controlar o crescimento de *crazes*. Sob tensão, *crazes* são iniciados em pontos de máxima deformação, geralmente próximo do equador das partículas de borracha (máxima concentração de tensão triaxial), e se propagam no sentido normal à tensão máxima aplicada, com a possibilidade de desvios ocorrerem devido a interações entre os campos de tensão das partículas de borracha. A principal diferença entre um polímero vítreo e o mesmo polímero modificado com uma fase borrachosa e ambos submetidos às mesmas condições de carregamento é que, o primeiro apresentará um pequeno número de *crazes* grandes e o segundo, apresentará um grande número de pequenos *crazes* característica que resulta numa maior absorção de energia na fratura [5, 11, 24].

Crazing e *shear yielding* podem ocorrer simultaneamente em muitos plásticos tenacificados. O mecanismo dominante é aquele pelo qual a matriz sem a presença da fase borrachosa fraturaria. Entretanto, não somente esta característica contribui para a tenacificação do sistema em questão, outras características citadas anteriormente também interferem: tamanho, dispersão e concentração das partículas de fase borrachosa, taxa e temperatura de teste. Geralmente, as condições de tensão requeridas para a ocorrência simultânea de *crazing* e *shear yielding* é um estado de tensão uniaxial.

A Figura 3.2 mostra o comportamento de fratura para o PMMA sob tensão biaxial. No primeiro quadrante, sob tensão biaxial, o polímero fratura por *crazing* previsto pelo critério de deformação crítica sob tensão. Nesta situação o comportamento é de fratura frágil e a tensões bem menores que aquelas observadas em fraturas por *shear yielding*. No terceiro quadrante, sob compressão biaxial, o polímero fratura por *shear yielding* de acordo com o critério de von Mises, neste estado não é possível a formação de *crazing*. No segundo e quarto quadrantes, ocorre a intersecção dos dois estados de tensão anteriores, é nestas condições que a formação de *crazing* e *shear yielding* ocorre simultaneamente [22, 24].

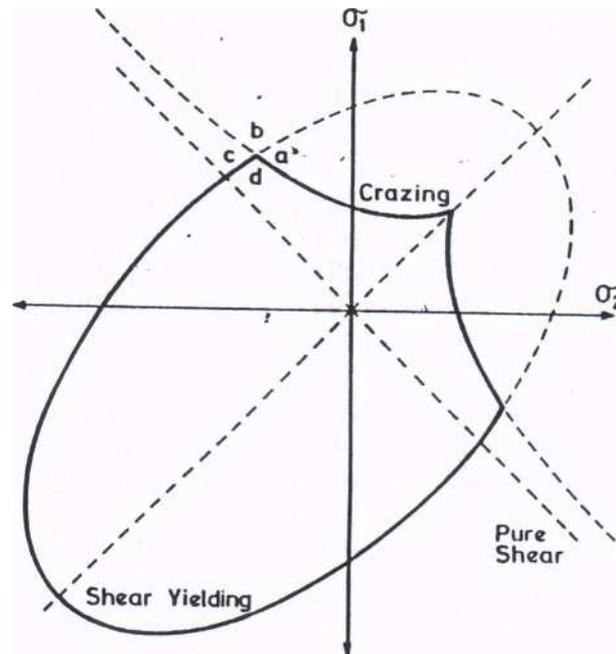


Figura 3.2 Envelope de fratura (linha contínua) para PMMA sob tensão biaxial à temperatura ambiente mostrando quatro tipos de resposta a tensão aplicada: (a) *crazing*; (b) *crazing* com *shear yielding*; (c) *shear yielding* e (d) *deformação elástica*. (adaptado ref. 22)

O mecanismo que influi de maneira minoritária na explicação da tenacificação de polímeros frágeis modificados pela presença de uma fase borrachosa foi proposto por Merz et al. [26] e constitui-se na idéia da absorção de energia pelas partículas de borracha. Sugeriram que as fibrilas do copolímero estireno-butadieno do HIPS alojavam-se ao longo da trinca de forma a não permitir que esta se tornasse catastrófica. A quantidade de energia absorvida no impacto foi atribuída à soma da energia para fraturar a matriz vítrea com o trabalho para quebrar as partículas de borracha.

Todavia, a principal desvantagem dessa teoria proposta é que elas consideram mais as partículas de borracha e não valorizam o papel da matriz na absorção de energia. Além disso, a energia total associada à deformação da fase borrachosa contribui em não mais que uma pequena fração da energia acrescentada durante o impacto.

3.2 Reologia de blendas imiscíveis

Blendas poliméricas no estado fundido podem ser consideradas como uma dispersão deformável, de partículas com comportamento semelhante a um líquido. O comportamento reológico sob fluxo é governado pelo estado de dispersão, pela interação partícula-partícula e pela forma e orientação da fase dispersa. O comportamento reológico de dispersões pode ser estudado de duas maneiras: em nível macrorreológico ou em nível microrreológico, aquele envolve medidas de propriedades reológicas (por exemplo, viscosidade e tensão normal), já este, concentra-se em detalhes do movimento das partículas individualmente. Teoricamente, propriedades macrorreológicas poderiam ser previstas através da observação do comportamento microrreológico. Morfologia, orientação e distribuição da fase dispersa são estabelecidas por processos que ocorrem em nível microrreológico e refletem as forças hidrodinâmicas que ocorrem no elemento de fluido [27].

O comportamento viscoelástico de polímeros acima da sua temperatura de transição vítrea exerce uma forte influência sobre a escolha das condições de processamento e a qualidade dos produtos nos processos envolvidos. Medidas da viscosidade sob cisalhamento e elongacional junto com dados sobre a elasticidade do fundido são informações básicas em qualquer análise de processo (injeção, extrusão, termoformagem, etc.). Entre as propriedades afetadas pelas condições de processamento estão a resistência ao impacto, a resistência à flexão e a estabilidade dimensional. Estas propriedades são fortemente influenciadas pela orientação molecular na matriz e pela deformação, coalescência, cominuição e migração das partículas de borracha em plásticos tenacificados. [22]

Dois tipos de fluxos em sistemas multifásicos podem ser identificados com relação ao grau de separação das fases. O fluxo multifásico **disperso**, no qual um ou mais componentes existem como uma fase dispersa em outro componente, que forma uma fase contínua. O componente da fase dispersa pode ser outro polímero, copolímero, fibra ou carga. O outro tipo de fluxo multifásico é o **estratificado**, no qual dois ou mais componentes formam fases

contínuas separadas uma da outra por ligações contínuas. É comum em co-extrusão de polímeros.

No processamento de polímeros observa-se fluxo multifásico disperso não somente em polímeros modificados com borracha ou blendas poliméricas, mas também em termoplásticos e termofixos reforçados, polímeros ou borrachas para produção de espumas. Num sistema polimérico tipo multifásico disperso, existem muitas variáveis inter-relacionadas umas com as outras, as quais afetam as propriedades físicas e mecânicas do produto final. A Figura 3.3 apresenta um esquema das variáveis e propriedades relacionadas.

O método de preparação controla a morfologia (estado de dispersão, tamanho das partículas, distribuição) da mistura, a qual por sua vez controla as propriedades reológicas da mistura. Por outro lado, as propriedades reológicas determinam a escolha das condições de processamento (Ex.: temperatura, tensão de cisalhamento), que por sua vez influenciará fortemente a morfologia bem como, as propriedades físicas/mecânicas do produto final acabado [28].

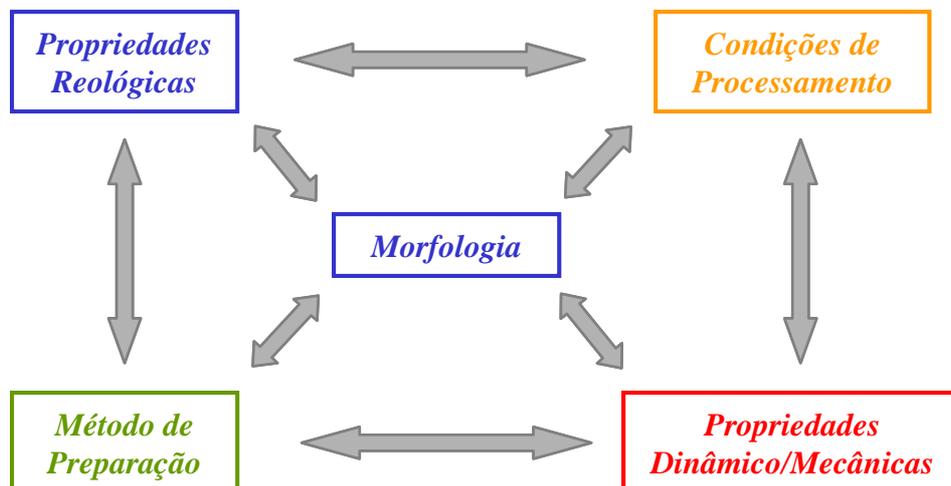


Figura 3.3 Esquema mostrando a relação processamento-morfologia-propriedades para sistema polimérico tipo multifásico disperso. [adaptado ref. 28]

A morfologia de blendas poliméricas onde um componente forma a fase dispersa e outro componente forma a fase contínua depende, entre outros parâmetros, da fração volumétrica de cada componente, da razão de viscosidade e da razão de elasticidade dos componentes individuais, bem como, da tensão interfacial entre os dois fluidos. Assim, dependendo da razão de composição, o fluido de menor viscosidade formará gotas e será disperso no fluido de maior viscosidade ou vice-versa. Na prática, gotas uniformes não são obtidas, o tamanho médio e sua distribuição de tamanho dependerão muito mais da história de mistura dos componentes, que por sua vez, depende do tempo de mistura, intensidade da mistura, tipo de equipamento usado entre outros.

Polímeros modificados com borracha agem como suspensões ou dispersões de esferas deformáveis em um líquido viscoelástico não-Newtoniano. Submetendo este sistema a cisalhamento, as partículas suspensas podem responder de diversas maneiras. A tensão gerada em torno do polímero fundido gera deformação e rotação nas partículas de borracha, quebra em partículas menores, coalescência das partículas ou migração das partículas para as regiões de maior taxa de cisalhamento [28].

Taylor [29] mostrou que sob fluxo cisalhante uniforme ou em sistemas Newtonianos sob fluxo cisalhante uniforme a gota deforma dentro de um esferóide e a forma da gota depende da razão de viscosidade da gota, da viscosidade média da suspensão (k) e da razão do produto da tensão de cisalhamento local e do raio da gota sob tensão interfacial (W_e). Quando o efeito da tensão interfacial domina o efeito viscoso ($k = 0$, $W_e \ll 1$), a deformação D e o ângulo de orientação α (Figura 3.4) da gota são dados pelas Equações 3.2 e 3.3.

$$D = W_e \left[\frac{(19k + 16)}{(16k + 16)} \right] \quad (3.2)$$

$$\alpha = \frac{1}{4} \pi \quad (3.3)$$

Onde:

$$k = \frac{\bar{\eta}_0}{\eta_0} \quad (3.4)$$

$$D = \frac{(L - B)}{(L + B)} \quad (3.5)$$

$$W_e = \frac{\eta_0 \dot{\gamma} a}{\sigma} \quad (3.6)$$

Assim, L e B são o comprimento e largura da gota deformada, respectivamente (Figura 3.4). k é a razão de viscosidades. σ é a tensão interfacial, a é o raio da gota e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento e W_e é o número de capilaridade. Quando o efeito da tensão interfacial é negligenciável comparado com o efeito viscoso ($W_e = 0$, $k \gg 1$), a análise de campo de Taylor é igual a:

$$D = \frac{5}{4}k \quad (3.7)$$

$$\alpha = \frac{1}{2}\pi \quad (3.8)$$

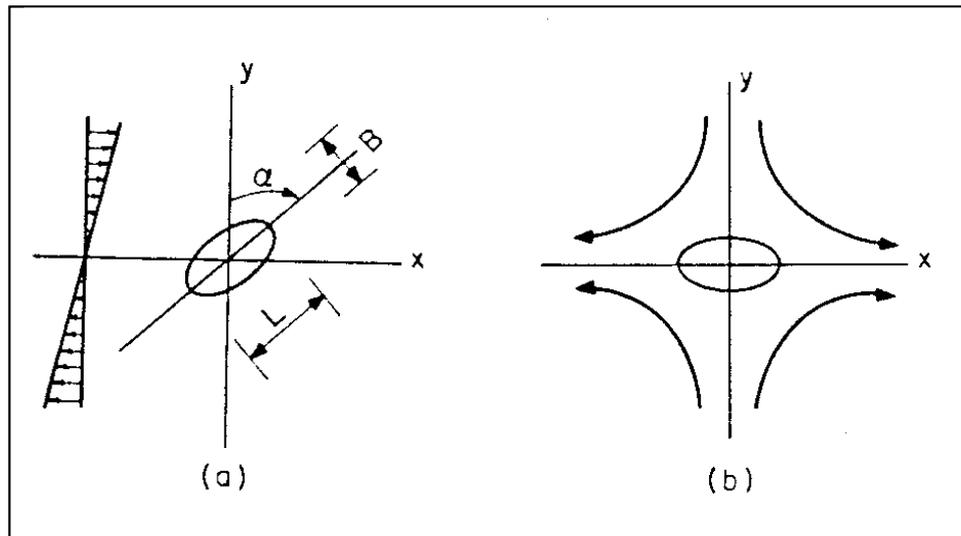


Figura 3.4 Esquema da deformação da gota: (a) sob fluxo cisalhante uniforme; (b) sob fluxo hiperbólico no plano. [Adaptado ref. 28]

Rumscheidt e Mason [30] observaram quatro tipos diferentes de deformações em fluxo cisalhante uniforme (*“uniform shear flow”*) e dois tipos de deformações em fluxo em plano hiperbólico, dependendo da razão de viscosidades e da tensão superficial (Figura 3.5). Observaram que para baixos valores de k o comportamento condiz com a teoria de Taylor (Equação (3.2)).

O comportamento das gotas em fluxo cisalhante não uniforme, por exemplo, em fluxo Poiseuille é diferente do que ocorre no fluxo cisalhante uniforme. No fluxo de Poiseuille o gradiente de velocidade varia com a distância radial, já no fluxo cisalhante uniforme ela é constante. Assim, para uma gota sob fluxo cisalhante não uniforme sua deformação depende da localização da mesma no plano de cisalhamento. No processamento de polímeros, o fluxo de Poiseuille (e fluxo extensional) é mais importante que o regime de fluxo cisalhante uniforme.

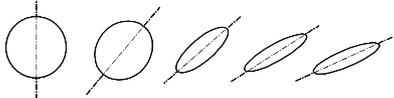
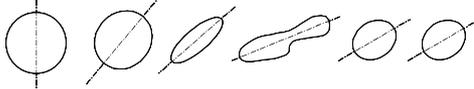
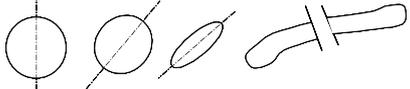
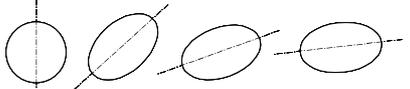
	Deformação	Razão de viscosidade e Tensão superficial
Fluxo Cisalhante Uniforme		$k < 0,14, \sigma < 10$
		$0,14 < k < 0,65, 10 < \sigma < 20$
		$0,7 < k < 2,2, \sigma < 20$
		$k > 3,8, \sigma > 4,0$
Fluxo Hiperbólico		$k < 0,2, \sigma < 38$
		$k > 6,0, \sigma > 4,8$

Figura 3.5 Esquema mostrando o modo como a gota se deforma em diferentes campos de fluxo. [Adaptado ref. 28]

De acordo com a definição de tensão interfacial dada pela Equação (3.6), o efeito de We sobre a forma da gota pode ser interpretado como um indicativo que a deformação da gota é aumentada quando ocorrer:

- aumento na viscosidade média (η_0);
- aumento na taxa de cisalhamento elongacional ($\dot{\gamma}_E$);
- aumento no raio (a) da gota;
- diminuição da tensão interfacial (σ).

As curvas de viscosidade *versus* composição, mais comuns encontradas em blendas poliméricas formadas por duas fases estão representadas na Figura 3.6. Podem ser classificadas como:

- Tipo I: a viscosidade diminui (ou aumenta) uniformemente a partir de uma dada composição.
- Tipo II: a viscosidade diminui (ou aumenta) exibindo uma forma de S.
- Tipo III: a curva apresenta um ponto de mínimo para uma dada composição.
- Tipo IV: a curva atinge um ponto de máximo para uma dada composição.

Todas estas curvas dependem da forma como a segunda fase está dispersa na matriz, a qual por sua vez depende da fração volumétrica de cada componente na blenda, da deformação e da história térmica das operações de mistura. A curva Tipo I ocorre quando as gotas têm pouca interação umas com as outras e a viscosidade da fase formada pelas gotas é muito maior que a viscosidade média da suspensão. Já a curva Tipo II ocorre quando há uma inversão de fases para uma dada composição da blenda e há pouca interação entre as gotas. No Tipo III as gotas atingem uma elongação suficiente para formar fibrilas alinhadas na direção do fluxo. A curva do Tipo IV ocorre quando há uma forte interação entre as gotas a baixas taxas de cisalhamento (ou baixas tensões de cisalhamento) ou então, quando a blenda apresenta uma morfologia co-contínua.

Outro comportamento da viscosidade de blendas sob cisalhamento constante é mostrado na Figura 3.7. O limite superior é dado pela Equação (3.8) e o limite inferior pela Equação (3.9).

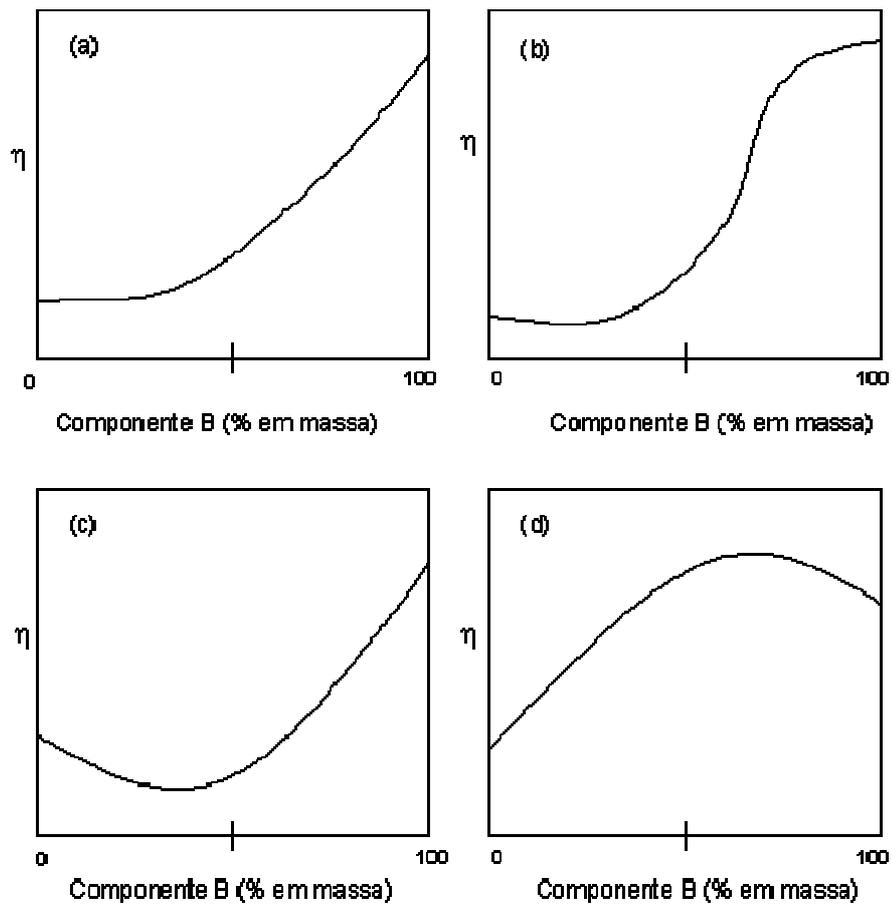


Figura 3.6 Esquema mostrando prováveis formas de curvas viscosidade x composição para sistemas com duas fases. (a) Tipo I; (b) Tipo II; (c) Tipo III e (d) Tipo IV. [Adaptado ref. 28]

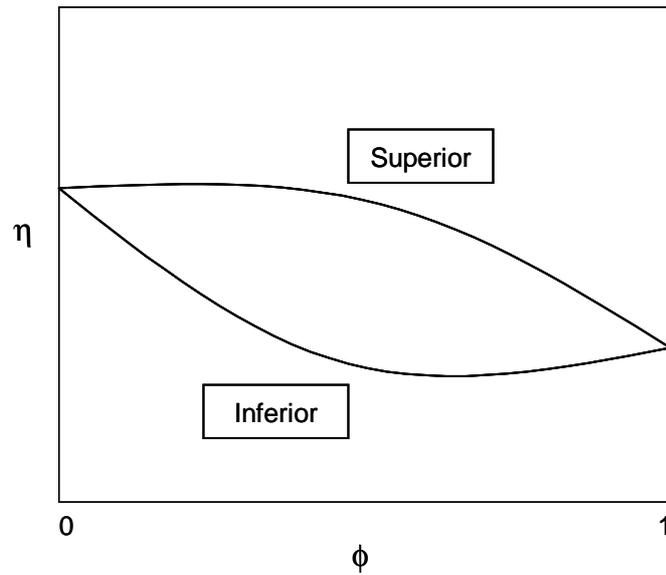


Figura 3.7 Comportamento da viscosidade observado em blends poliméricos sob cisalhamento constante. [Adaptado ref. 28]

$$\eta_{blenda} = \eta_2 + \frac{\phi_1}{\left[\left(\frac{1}{\eta_1 - \eta_2} \right) + \left(\frac{2\phi_2}{5\eta_2} \right) \right]} \quad (3.8)$$

$$\eta_{blenda} = \eta_1 + \frac{\phi_2}{\left[\left(\frac{1}{\eta_2 - \eta_1} \right) + \left(\frac{2\phi_1}{5\eta_1} \right) \right]} \quad (3.9)$$

Observa-se com frequência o fluxo elongacional em blends com uma fase borrachosa (Ex.: ABS, HIPS), onde não ocorre rotação das partículas, mas sim uma tendência ao estiramento durante o fluxo. Sob essas condições, não somente partículas altamente orientadas são formadas, mas também se observa uma grande orientação das moléculas da fase matriz nas regiões que circundam as partículas de borracha. Esta orientação, por sua vez, gera sistemas com grande anisotropia.

O nível de deformação depende da temperatura e da taxa de deformação. Em altas temperaturas, a deformação é maior devido ao maior relaxamento das cadeias poliméricas; a baixas temperaturas e altas taxas de

deformação este efeito é menor e o material se torna altamente anisotrópico [22]. Fluxos elongacionais permitem a deformação em uma faixa de razões de viscosidade muito mais ampla, podendo gerar uma morfologia fibrilar. Já sob condições de cisalhamento simples, razões de viscosidade entre 0,1 e 3,5 fornecem condições favoráveis para deformação e eventual quebra das partículas [31].

3.3 Compatibilização Reativa

Muitos sistemas poliméricos que formam blendas imiscíveis e incompatíveis apresentam propriedades mecânicas inferiores àquelas dos componentes isolados. Este comportamento está intimamente ligado ao fato de que as interações entre os segmentos moleculares dos componentes não são favoráveis, e é esta característica que faz com que as blendas sejam imiscíveis.

Uma interação fraca entre os polímeros, tem como principais conseqüências:

- Grande tensão interfacial no fundido, a qual dificulta a fina dispersão dos componentes durante a mistura. Além disso, rearranjos das fases podem ocorrer (coalescência) sob condições de baixa tensão ou quiescência.
- No estado sólido a fraca adesão interfacial cria regiões que são mais suscetíveis à fratura mecânica.

A compatibilização de sistemas que apresentam estas características é uma estratégia bastante usada. Geralmente, a adição de um copolímero enxertado ou em bloco atua como agente interfacial. Para uma efetiva compatibilização, a massa molar e a estrutura do copolímero em bloco precisam ser cuidadosamente otimizadas: copolímeros em bloco com baixa massa molar tendem a se difundir na interface rapidamente, mas não conferem estabilidade morfológica. Por outro lado, aqueles com alta massa molar

mostram-se ineficientes na maioria dos casos pela baixa difusão na interface e tem uma baixa concentração crítica de micelas [32-39].

A formação ou a adição de copolímeros na interface é responsável pela redução da tensão interfacial; estabilização estérica, a qual retarda a coalescência da fase dispersa e, aumento da resistência entre as fases no estado sólido. Assim, a compatibilização torna a morfologia mais estável e previsível, o que possibilita uma maior variação nas condições de processamento e fabricação que poderão ser usadas [39].

O copolímero em bloco ou enxertado poderá preferencialmente se localizar na interface, como mostra a Figura 3.8. Idealmente, os diferentes segmentos devem ser quimicamente idênticos àqueles nas respectivas fases ou então, um dos braços do bloco ou enxerto ser miscível com uma das fases.

O mecanismo de supressão de coalescência pela localização de moléculas de compatibilizante na interface entre duas fases poliméricas é mostrado esquematicamente na Figura 3.9. Quando duas partículas da fase dispersa, com superfícies saturadas pelas moléculas de compatibilizante, se aproximam, há compressão dos segmentos de cadeia do compatibilizante. Como estes segmentos estão confinados, a compressão gera uma repulsão elástica entre as partículas de tal modo que o contato entre estas é evitado, suprimindo, então, o processo de coalescência.

Já a adesão interfacial se dá devido a capacidade de cada segmento da cadeia do compatibilizante penetrar nas fases vizinhas, permitindo um maior entrelaçamento das cadeias poliméricas. O aumento da adesão interfacial reflete numa maior eficiência de transferência de tensões entre as fases durante testes mecânicos, gerando melhora nas propriedades mecânicas das blendas compatibilizadas.

No processamento por extrusão através de rosca dupla, o polímero passa por um processo de intensa mistura e cisalhamento onde a temperatura, tempo de residência e transporte do fundido podem ser controlados. A extrusora pode ser usada como um reator na modificação de polímeros e blendas através do processo de extrusão reativa. Neste processo seis

categorias possíveis de reações químicas podem ocorrer e são apresentadas na Tabela 3.1.

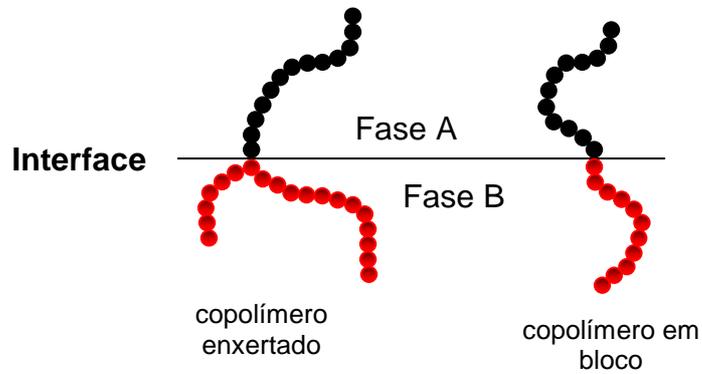


Figura 3.8 Localização de copolímeros em bloco e enxertado na interface entre as fases A e B de uma blenda. [Adaptado ref. 11]

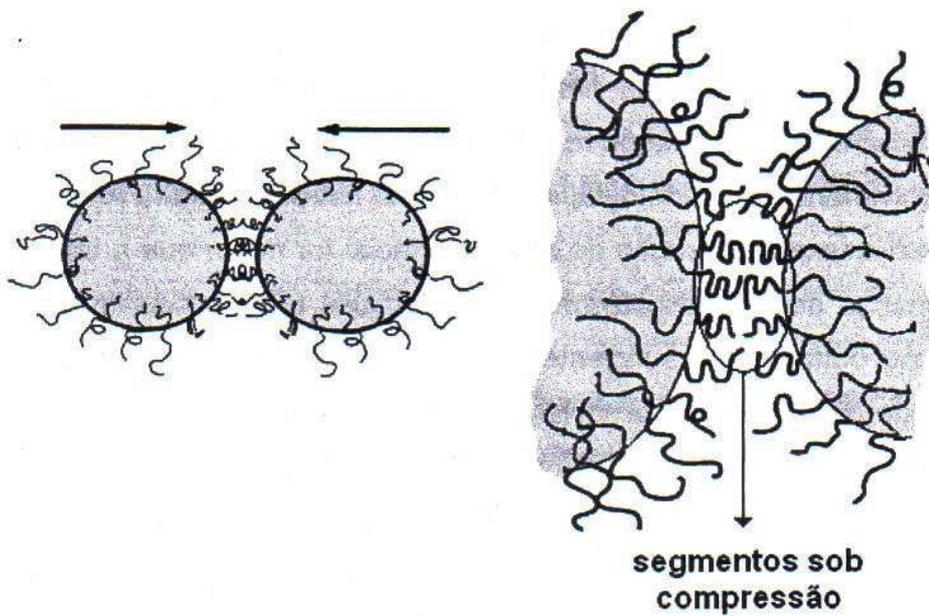


Figura 3.9 Esquema mostrando o mecanismo pelo qual compatibilizantes interfaciais evitam o processo de coalescência. Adaptado ref. [46].

Tabela 3.1 Reações químicas que podem ocorrer em processamento com extrusão reativa [41].

Reação Química	Características
Polimerização em massa	Preparação de polímeros de alto peso molecular a partir de monômeros ou pré-polímeros de baixo peso molecular, ou ainda, mistura de monômero(s) e pré-polímeros.
Reações de enxertia	Formação de polímeros enxertados ou copolímeros a partir de reações entre um polímero e um monômero.
Formação de copolímeros entre as cadeias	Reação de dois ou mais polímeros através da combinação de grupos funcionais reativos presentes nos polímeros formadores do sistema, para obtenção de copolímeros tipo aleatório, enxertado ou em bloco por meio de ligações iônicas ou covalentes.
Reações de ligação cruzada/acoplagem	Reações de homopolímeros com um agente de acoplagem com o objetivo de aumentar o peso molecular por crescimento da cadeia ou ramificação. Pode ser também uma reação de polímero com agente de condensação para a mesma finalidade anterior ou ainda, reação de polímero com agente de ligações cruzadas para aumentar a viscosidade.
Processos controlados de degradação e reticulação de polímeros	Produção de um produto com uma distribuição de massa molar controlada e maior concentração de sítios reativos para a enxertia.
Modificação de grupo funcional/funcionalização	Introdução de grupos funcionais na cadeia polimérica, através de grupos finais ou cadeias laterais, e ainda, modificação de grupos funcionais existentes.

3.4 Processabilidade e Moldagem por Injeção

Genericamente, “processabilidade” pode ser definida como a habilidade de processar e conformar um polímero uniformemente, de maneira previsível e econômica. Assim, para um dado polímero ser processável precisa ser termicamente estável na temperatura de processamento por um período de tempo que é um pequeno múltiplo do tempo de residência médio no equipamento a ser usado no processamento. Além disso, sua massa molar deve ser tal que ele flua com facilidade.

A incapacidade de um polímero ser processado por um dado método não depende tão somente da última etapa do processo. Todas as etapas do processo devem ser implementadas eficientemente. Se um polímero não é extrudável isso não depende somente de sua dificuldade em fluir facilmente através da matriz da extrusora, pode ser também que não seja capaz de apresentar bom desempenho nas outras etapas da extrusão: alimentação, fusão ou homogeneização.

Propriedades responsáveis pela perda de processabilidade podem estar relacionadas com densidade muito baixa, baixo coeficiente de fricção, baixa viscosidade, sensibilidade à degradação térmica e oxidativa [42].

Com a grande variedade de métodos de processamento existentes, há a possibilidade de um dado polímero ser processável por um método e não por outro. Sendo assim, a processabilidade deve estar relacionada com um método de conformação em particular. Neste caso, o termo geral “processabilidade” pode ser substituído por extrudabilidade quando o método usado é a extrusão; *spinnability*, ou seja, capacidade de formar fibras; moldabilidade quando se trata de moldagem por injeção.

A moldabilidade geralmente é testada de modo empírico. O polímero em questão é forçado sob condições padronizadas em um molde em espiral. O índice de moldabilidade é simplesmente o comprimento de fluxo, ou seja, o comprimento correspondente ao preenchimento do molde antes do congelamento sob condições padrão de preenchimento. A vantagem é que por ser um teste simples fornece com clareza a habilidade da resina em preencher o molde. A desvantagem é que a taxa de cisalhamento, a temperatura e a

pressão variam durante o teste de modo não controlado e o índice de moldabilidade resultante é uma função complexa das propriedades térmicas e reológicas do polímero [42, 43].

A moldagem por injeção é um processo intermitente que segue um ciclo conhecido como “ciclo de injeção”. O ciclo de injeção pode ser subdividido em dois ciclos interdependentes o ciclo da rosca recíproca e o do molde.

O **ciclo da rosca recíproca** se inicia com a alimentação do polímero através de um funil. A rosca carrega o polímero do funil para a parte frontal desta, girando e atuando como um parafuso sem fim. Enquanto a rosca gira, ela se locomove para trás, pois precisa criar espaço à sua frente para depositar o polímero que ela mesma homogeneizou e fundiu. Portanto, a rosca deposita uma quantidade de polímero pronto para ser injetado em sua parte dianteira. Essa massa fundida não entra no molde ainda, pois o bico de injeção está normalmente fechado por uma válvula durante esse tempo.

No momento da injeção do material dentro do molde a rosca atua como um pistão, empurrando a massa fundida para dentro do molde. Neste momento, através de um dispositivo adequado a válvula do bico de injeção se abre. Para que o polímero não volte para trás, pelos canais da própria rosca, uma outra válvula existente na ponta desta se fecha. Depois que o molde esta preenchido pelo polímero, a rosca continua a exercer pressão sobre o injetado por um determinado tempo que é chamado de empacotamento ou de pressurização e recalque. Terminado esse tempo, a rosca volta para a direção do funil, para iniciar a próxima dosagem (Figura 3.10).

O **ciclo do molde** inicia-se com ele fechado e vazio. O polímero entra no molde através de canais e o processo de resfriamento do fundido se inicia. Quando o polímero preenche completamente o molde uma pressão de recalque ou compensação é imposta. Quando esta pressão é retirada o molde permanece fechado para que o processo de resfriamento termine. Quando a peça atinge a temperatura desejada o molde se abre e a peça é ejetada. Após esta etapa o molde fecha novamente para se iniciar novamente o ciclo do molde (Figura 3.10) [42, 44 - 45].

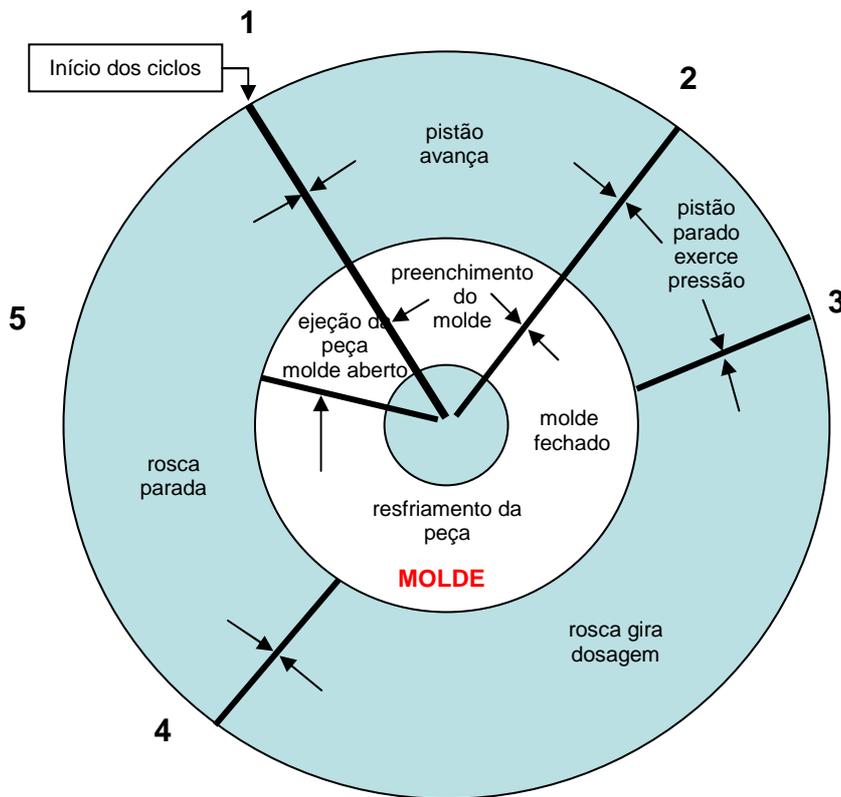


Figura 3.10 Ciclo de injeção mostrando todas as etapas de moldagem (Adaptada ref. 42)

A moldagem por injeção é sem dúvida uma das principais técnicas de processamento para os polímeros tenacificados com borracha. São observadas três regiões nestes sistemas injetados:

- **Região da superfície:** as partículas são alinhadas em direção ao fluxo. Quanto mais próximo da superfície da peça moldada mais elíptica é a forma das partículas e diminui com o distanciamento da superfície. (Figura 3.11 (a))
- **Região de cisalhamento:** as partículas são totalmente elípticas nesta região, mas o maior eixo está inclinado na direção do fluxo. (Figura 3.11(b))

- **Região central:** as partículas são aproximadamente esféricas, e há pouca evidência de orientação. (Figura 3.11 (c))

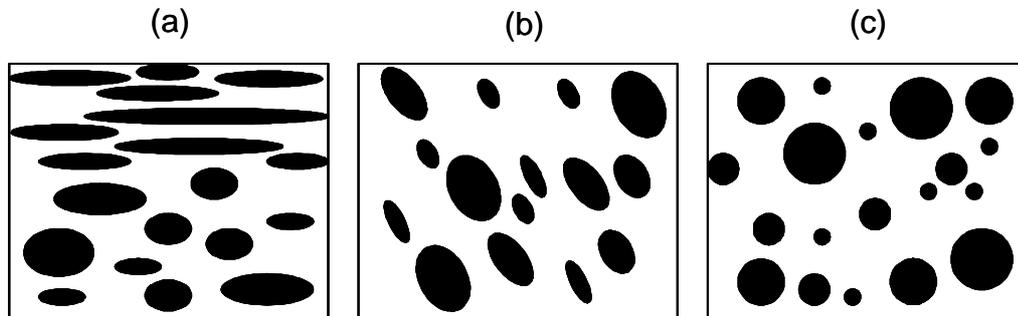


Figura 3.11 Orientação das partículas de borracha em moldagem por injeção. Direção de fluxo da esquerda para a direita. (Adaptada ref. 22)

A orientação se desenvolve em dois estágios. No primeiro o material na frente de fluxo está sujeito essencialmente à deformação extensional conforme avança para dentro do molde. Em contato com o molde frio, solidifica, diminuindo o canal de fluxo e a orientação. No segundo estágio, o material flui entre as paredes solidificadas. Um gradiente de temperatura se forma entre o centro do canal e a camada solidificada, então a equação de Poiseuille não é aplicável [22].

O desenvolvimento da orientação na frente de fluxo é ilustrado na Figura 3.12. Ocorre um efeito tipo fonte, *fountain effect*, no qual partículas do centro do canal desaceleram conforme se aproximam da interface (ar/fundido) na ponta da frente de fluxo. Ao se aproximar da frente de fluxo a fase dispersa é altamente orientada por forças elongacionais 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 posiciona-se logo abaixo da superfície. Nesta região as partículas são menos deformadas porque o fluxo elongacional é mais fraco. Durante o subsequente preenchimento do molde, a espessura da camada solidificada lentamente aumenta e perfil de velocidades através do canal conseqüentemente aumenta com o tempo [22, 46].

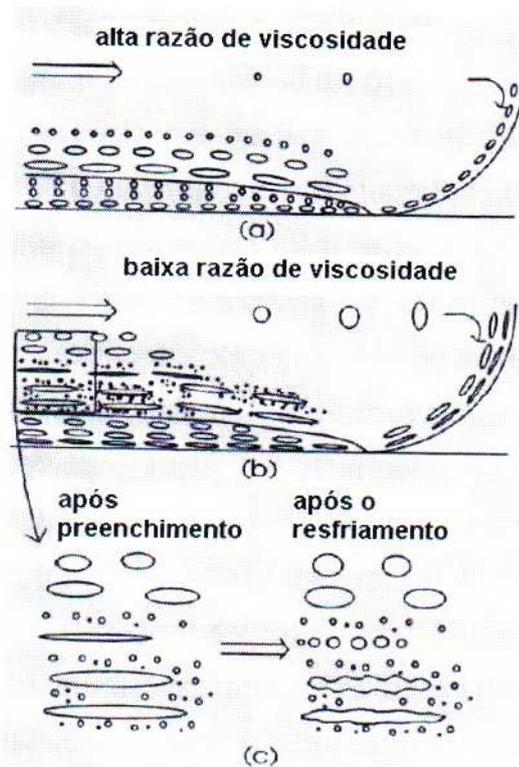


Figura 3.12 Representação esquemática da deformação de partículas durante o fluxo por injeção. (Adaptada ref. 46)

Son et al. [46] analisaram blendas com baixa razão de viscosidade e observaram uma camada de pele com partículas bastante alongadas, provavelmente devido a deformação induzida por cisalhamento, seguida de uma sub-pele, onde coexistiam partículas pequenas e grandes, morfologia esta que foi atribuída ao fluxo tipo fonte, *fountain flow*.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Características do ABS sob diluição

Giacconi *et al.* [47], estudaram o comportamento mecânico de diferentes tipos de ABS. Cinco ABS foram utilizados sendo dois obtidos por polimerização em emulsão e três por polimerização em massa. Os ABS obtidos em emulsão apresentam partículas menores com baixo conteúdo de sub-inclusões de SAN, enquanto os obtidos em massa mostram morfologia tipo 'salame', ou seja, com muitas sub-inclusões de SAN. Outra característica importante do ABS em emulsão utilizado é que apresenta alto conteúdo de PB (49 e 67,5%) e de fase insolúvel (90,2 e 87,2%), ou seja, uma grande quantidade de SAN enxertado nas moléculas de polibutadieno. Em oposição, o ABS em massa apresenta baixos conteúdos de borracha (aproximadamente 10% em massa) e de fase insolúvel (aproximadamente 20%). Todas as amostras de ABS obtidas em massa foram diluídas com SAN variando de 5 a 20% em peso de massa insolúvel. Da mesma forma, todas as amostras de ABS obtidas em emulsão foram diluídas com SAN variando de 5 a 20% em peso de borracha.

Os diferentes tipos de ABS em emulsão apresentaram maior tensão de escoamento e maior tenacidade à fratura que os tipos em massa, para uma mesma fração volumétrica da fase borrachosa. Isso indica que baixo conteúdo de sub-inclusões e menor tamanho de partículas confere melhor tenacidade ao ABS. Com a diluição dos diferentes tipos de ABS com SAN observou-se uma significativa diminuição da tenacidade à fratura para os ABS em emulsão já que a adição de SAN diminui o conteúdo de PB. Para os ABS obtidos em massa a diminuição do conteúdo de fase insolúvel gerou variação insignificante da tenacidade à fratura.

Castellani *et al.* [48], também utilizaram ABS obtidos por emulsão e em massa para analisar o seu comportamento dinâmico-mecânico. Ambos os tipos de ABS foram diluídos com SAN, sendo as curvas $\tan \delta$ versus temperatura plotadas numa faixa de temperatura em torno da temperatura de transição vítrea (T_g) da borracha. A posição do pico máximo de $\tan \delta$, representativo da T_g da borracha, não foi afetada pelo conteúdo de borracha para os ABS obtidos por polimerização em massa. Já para os ABS obtidos por emulsão há

uma considerável diminuição desta temperatura com a diminuição do conteúdo de borracha, sendo que para conteúdos de borracha muito baixos observaram-se dois picos. A explicação dos autores para isso foi que na faixa de temperatura em que o ensaio foi realizado a fase SAN encontra-se bem abaixo da sua T_g , ou seja, em estado congelado, e como a borracha tem um alto coeficiente de expansão térmica uma tensão é originada devido à contração diferencial entre as duas fases, dando origem ao pico duplo observado.

O ABS em massa não foi afetado pela tensão devido ao alto conteúdo de sub-inclusões de SAN, sendo que no ABS em emulsão ocorre o inverso. Estas diferenças são atribuídas à estrutura interna das partículas que afetam o campo de tensão elástica no material causando cavitação das partículas no ABS em emulsão.

Yamakawa et al. [49] estudaram um tipo de ABS com alto conteúdo de fase borrachosa. Diluições deste ABS foram preparadas através da adição de copolímero SAN. A morfologia do ABS apresentou partículas do copolímero SAN dispersas numa matriz formada pela borracha o que foi atribuído ao elevado grau de SAN enxertado no polibutadieno. A adição de SAN gerou a inversão de fases o que foi atribuído ao aumento da quantidade de SAN livre e proporcional diminuição do conteúdo de SAN enxertado, gerando a convencional morfologia de plástico tenacificado com borracha.

A adição de SAN também influenciou a propriedades de impacto do ABS. Foi observada uma tendência de aumento e depois diminuição da resistência ao impacto à temperatura ambiente com o aumento do conteúdo de SAN nas blendas. Este comportamento foi atribuído a mudança na morfologia. Acima de 70% em massa de SAN adicionado, o conteúdo de fase borrachosa diminui e o ABS sofre significativa perda na propriedade de impacto.

Aoki *et al.* [50, 51], observaram que as propriedades viscoelásticas do ABS são influenciadas pelo conteúdo de acrilonitrila no copolímero SAN enxertado e pelo tamanho das partículas de borracha. Quando a diferença no conteúdo de acrilonitrila entre o copolímero SAN enxertado e a matriz do ABS é pequena, o ABS apresenta partículas de borracha finamente dispersas, ou seja, não apresentaram regiões com aglomeração.

Aoki [52] estudou o comportamento viscoelástico de 4 tipos de ABS com baixo e altos graus de enxertia. Foi mostrado que as funções viscoelásticas (G' e G'') associadas com interações partícula-partícula dependem fortemente do grau de enxertia na região *long-time*. Com o aumento do grau de enxertia primeiro as funções viscoelásticas diminuem e então aumentam. O mínimo da função ocorre para um grau de enxertia em torno de 0,45.

Através de microscopia eletrônica de transmissão observou-se que as amostras que exibiram segundo platô ou campo de tensões formavam aglomerados ou uma estrutura *network* tridimensional de partículas de borracha.

Para baixos graus de enxertia as partículas não podem formar um colóide estável, porque as partículas não ficam completamente cobertas com cadeias enxertadas. Para altos graus de enxertia isso também não ocorre porque as cadeias matriz são expelidas das cadeias enxertadas. Somente um grau de enxertia intermediário forma colóide estável pelas forças repulsivas entre partículas vizinhas.

Kim and Shin [53] estudaram o efeito do grau de enxertia de SAN no ABS. A relação viscosidade complexa versus frequência do SAN mostrou-se típica de um termoplástico com estreita distribuição de peso molecular, ou seja, com platô Newtoniano extenso. Já o ABS apresentou comportamento típico de elastômero com variação linear. Nas blendas ABS/SAN o aumento da fase borrachosa gerou aumento da viscosidade mais acentuadamente a baixas frequências e menos a altas frequências. A pseudoplasticidade é aumentada com o aumento do conteúdo de borracha e o índice de lei das potências se torna menor que a unidade.

Porcel [54] utilizou dois perfis de temperatura na injeção de corpos de prova de ABS com alto teor de fase borrachosa. Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, MET, mostraram a dependência da morfologia com alterações nas condições de processamento, mostrando que o ABS apresenta morfologia instável. Temperaturas de injeção diferentes podem gerar ABS onde a fase matriz é composta por SAN ou o inverso, onde a fase matriz é o polibutadieno. Em misturas destes ABS com SAN observou que o

SAN adicionado em até 30% em massa não foi miscível com o SAN livre do ABS. Este fato foi atribuído a diferença química ou estrutural entre o SAN livre e o SAN incorporado o que poderia favorecer a dispersão do SAN incorporado em novas partículas formando assim uma outra fase.

4.2 Características de Sistemas ABS/PMMA

Kim et al. [55] prepararam blendas ABS/PMMA e obtiveram sistemas miscíveis e imiscíveis com relação a fase SAN presente no ABS e a fase PMMA. ABS contendo 24 e 27% em massa de AN (acrilonitrila) apresentaram miscibilidade, com 35% em massa de AN mostrou ser imiscível com PMMA. No sistema imiscível foi observado que a morfologia da fase SAN/PMMA varia com a composição. Para proporções mássicas 70/30 observou-se uma morfologia dispersa de SAN no PMMA e para composições 50/50 predominou a morfologia co-contínua. Este comportamento mostrou-se de acordo com o critério geral de inversão de fases onde o componente de menor viscosidade forma uma fase contínua na menor fração em massa.

Li et al. [56] estudaram blendas ABS/PMMA e ABS/SMA onde o SMA é estireno modificado com anidrido maleico. Observaram que adição de PMMA ao ABS aumenta sua resistência ao impacto até atingir valores superiores a do ABS puro. Já a adição de SMA diminui esta propriedade tendendo a formar blendas com comportamento tipicamente frágil. Tal comportamento foi atribuído a maior rigidez das cadeias de SMA em relação ao PMMA, bem como a miscibilidade do PMMA com a fase SAN do ABS. A compatibilidade entre PMMA e o ABS mostrou ser dependente tanto da composição como da viscosidade do PMMA. Variando o conteúdo de PMMA de 10 para 20% em massa, a morfologia da blenda passou de uma compatibilidade pobre para uma satisfatória.

4.3 Blendas PBT/ABS

Ferreira *et al.* [57] analisaram a influência de três tipos de ABS sobre o comportamento da blenda PBT/ABS onde a quantidade da fase borrachosa era de 21 e 29% em massa e a quantidade de SAN enxertado eram de 8, 67 e 72% em massa. A resistência ao impacto a temperatura ambiente apresentou-se praticamente a mesma que a do PBT puro para composições de 10 a 50% em massa de ABS. Nestas blendas houve tenacificação do PBT apenas quando a proporção de ABS era igual ou superior a 75% em massa, ou seja, para estas blendas seria preciso no mínimo 20% em massa de fase borrachosa para se obter uma blenda tenaz. As blendas com ABS de menor quantidade de SAN enxertado apresentaram os menores valores de resistência ao impacto, pois quando há maior grau de enxertia a adesão interfacial entre a fase SAN e a fase borrachosa do ABS é maior o que, por sua vez, gera maior absorção de energia durante o impacto. Foi confirmada a diminuição do módulo elástico com o aumento da fase borrachosa. Nas blendas com menor conteúdo de fase borrachosa e maior conteúdo de acrilonitrila o módulo foi maior, a acrilonitrila aumenta a rigidez da fase SAN.

Hage *et al.* [12], analisaram propriedades de impacto de blendas PBT/ABS não compatibilizadas. Foram utilizados três tipos de ABS polimerizados por emulsão com 38, 45 e 50% em peso de fase borrachosa. Variando o conteúdo de ABS na blenda observou-se melhoramento significativo da resistência ao impacto (Izod com entalhe) para blendas com 30% ou mais de ABS as quais falharam de maneira dúctil. O ABS com 38% de borracha apresentou os menores valores de resistência ao impacto em todas as composições analisadas. Por outro lado, o ABS com 50% de borracha não apresentou os maiores valores de resistência ao impacto, como esperado. A presença do ABS reduz o módulo e a tensão de escoamento do PBT. As blendas de ABS com 38% de borracha apresentaram altos valores de módulo e de tensão de escoamento, mas a elongação na ruptura foi menor. Observou-se que a temperatura de transição frágil-dúctil diminuiu para qualquer um dos ABS utilizados em relação ao PBT puro, quando a formulação foi fixada em 60% de PBT e 40% de ABS. O PBT puro é tenaz somente acima de sua T_g (aproximadamente 60°C) e a blenda PBT/ABS com 45% de borracha é tenaz a

-20°C. Quando a temperatura de extrusão da blenda com ABS (50% de borracha) foi reduzida, a temperatura de transição frágil-dúctil também diminuiu. Com uma temperatura de extrusão de 260°C, a transição ocorreu a aproximadamente 30°C; diminuindo a temperatura de extrusão para 220°C a transição caiu para 10°C.

4.3.1 Compatibilização *in situ* de blendas PBT/ABS

Na compatibilização de blendas PBT/ABS *in situ* o copolímero (metacrilato de metila - metacrilato de glicidila - acrilato de etila), referido como MGE, tem se mostrado eficiente. A utilização deste copolímero é fundamentada no fato que o mesmo é miscível com a fase SAN do ABS e reativo com grupos final de cadeia do PBT. Nesta estratégia de compatibilização, o copolímero é primeiramente sintetizado, via polimerização em massa. Na etapa seguinte, o PBT, o ABS e o copolímero são misturados em extrusora de rosca dupla. As reações de compatibilização ocorrem *in situ* [2, 13, 18]. A Figura 4.1 apresenta uma representação esquemática da estrutura molecular deste copolímero.

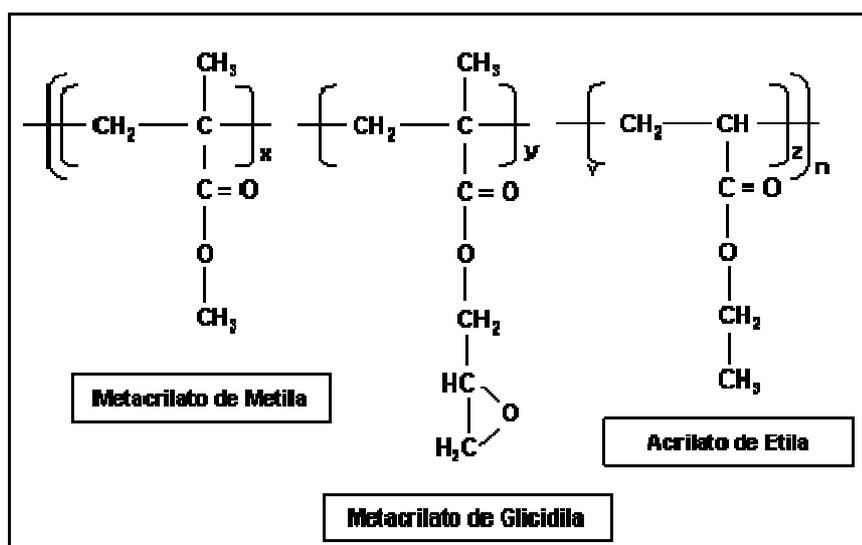


Figura 4.1 Representação esquemática da estrutura molecular do copolímero MGE.

Em sistemas PBT/ABS compatibilizados com MGE foram identificados três tipos principais de reações possíveis. Estas ocorrem entre os grupos epoxídicos do compatibilizante e os grupos funcionais hidroxila e carboxila, principais grupos finais de cadeia do PBT. As reações estão representadas na Figura 4.2. Hidroxilas e carboxilas podem agir como nucleófilos com epóxidos via substituição nucleofílica de segunda ordem. Existem duas substituições nucleofílicas que podem ocorrer; geralmente, os grupos hidroxílicos atacam o carbono mais substituído enquanto que os grupos carboxílicos atacam preferencialmente o carbono menos substituído. O ponto preferido de ataque depende principalmente se a reação é ácido ou base-catalisada. Além das reações de substituição, pode ocorrer entrecruzamento de cadeias, quando a abertura do anel epoxi gera grupos hidróxidos secundários que podem reagir com outros grupos epoxi resultando em entrecruzamento de cadeias. Moléculas de PBT também podem ser bifuncionais, duas carboxilas nos finais de cadeia, podendo resultar em reações de entrecruzamento quando reagem com anéis epoxi. E ainda, podem ocorrer reações de polimerização no compatibilizante, através da abertura do anel epoxi na presença de um iniciador. [13]

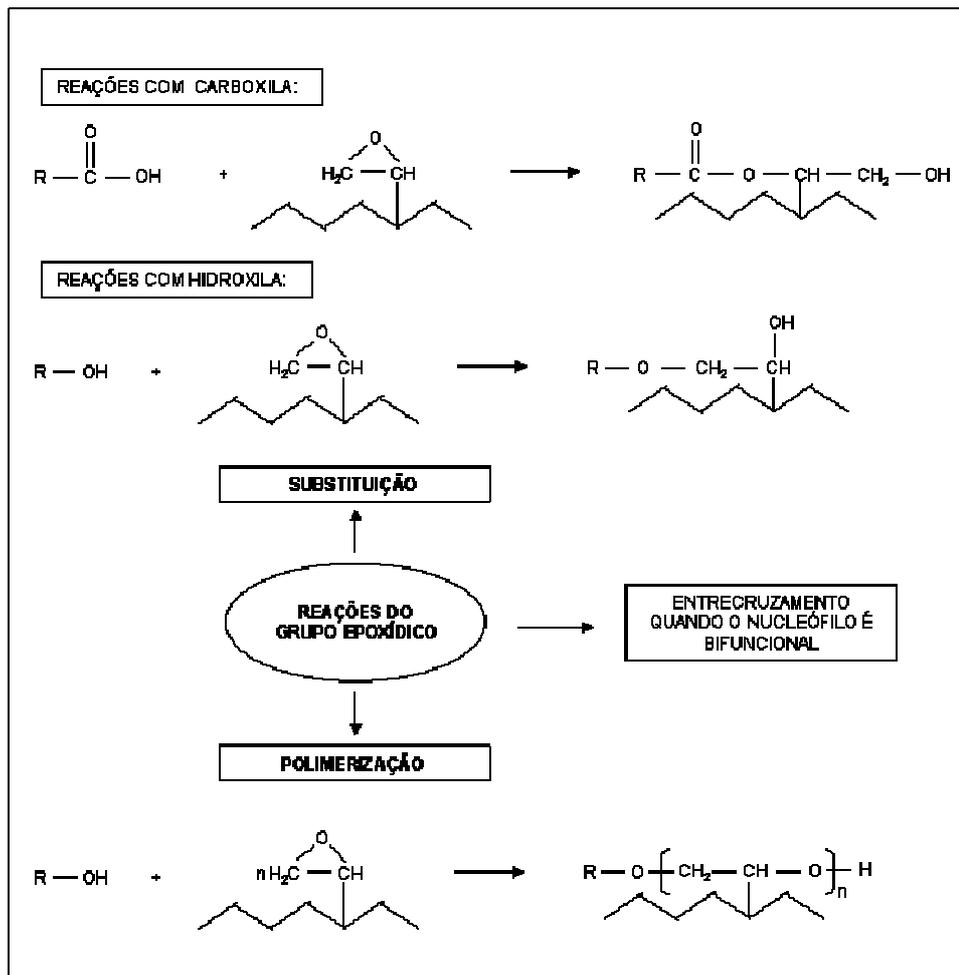


Figura 4.2 Principais reações entre o grupo epoxídico do compatibilizante MGE com os grupos finais de cadeia do PBT [Adaptado ref. 13].

Hale *et al.* [14], analisaram o efeito da adição de MGE em blendas PBT/ABS. Foram utilizados cinco tipos de ABS denominados de ABS-38, ABS-45 a, ABS-45b, ABS-45c e ABS-50, onde o número corresponde ao conteúdo da fase borrachosa. A resistência ao impacto das blendas compatibilizadas apresentou-se menor que a das blendas binárias à temperatura ambiente. Para estudar o efeito do conteúdo de borracha nas propriedades de impacto das blendas binárias e ternárias o ABS-45 foi diluído com SAN em extrusora de rosca simples a 220 °C e foi misturado com o PBT e o MGE em extrusora de rosca dupla. Observou-se que para um conteúdo de 36% de borracha no ABS ocorre um significativo aumento na resistência ao impacto Izod. Para um

conteúdo de 27% de borracha no ABS, a resistência ao impacto da blenda compatibilizada foi maior do que a da blenda binária.

Observou-se que em todas as amostras compatibilizadas a temperatura de transição frágil-dúctil diminuiu. Os ABS com alta viscosidade (ABS-45 b, ABS-45c e ABS-50) tiveram maior dificuldade em dispersar na matriz PBT durante a extrusão, por isso, apresentaram as mais altas temperaturas de transição frágil-dúctil.

Observaram que a dispersão de ABS na matriz em blendas com PBT binárias é relativamente pobre em relação às blendas compatibilizadas. Nos tipos de ABS em que se observaram pequenas partículas de borracha rodeando partículas maiores, a adição de MGE dispersou melhor estas partículas pequenas na matriz.

Hale *et al.* [15], analisaram os efeitos do peso molecular do PBT em blendas PBT/ABS. Para tanto empregaram três tipos de PBT com diferentes viscosidades. Dois sistemas simplificados de PBT/SAN foram formulados; um empregando 80% de PBT e 20% de SAN e o outro 80% de PBT, 15% de SAN e 5% de MGE. Observaram que com o aumento da viscosidade da matriz houve aumento na resistência ao impacto Izod (com entalhe) e diminuição da temperatura de transição frágil-dúctil, sendo que a queda desta transição foi mais acentuada nas blendas compatibilizadas que nas binárias. No entanto, para PBT com alta viscosidade a blenda ternária apresentou menor resistência ao impacto que a binária. Isso foi atribuído à formação de ligações cruzadas de grupos epoxi do terpolímero MGE catalisadas por ácidos residuais (resíduos de emulsificante) geralmente presentes no ABS obtido por polimerização em emulsão. Para melhorar a resistência ao impacto do protocolo de mistura dos polímeros foi alterado, extrudando o PBT e o MGE primeiro e depois adicionando o ABS numa segunda extrusão. Desta maneira, observou-se aumento na resistência ao impacto para os PBT com baixa, média e alta viscosidade. A presença de MGE diminuiu o tamanho de partícula abaixo do observado para a blenda binária. Além disso, o tamanho médio das partículas nos domínios de SAN nas blendas compatibilizadas foi menor que o das blendas binárias quando a viscosidade do PBT aumentou. Isso é explicado

pela possibilidade do PBT ter dois grupos carboxílicos na cadeia que podem reagir com grupos epoxi do MGE, originando ligações cruzadas que atuam como agentes de ancoragem limitando o grau de dispersão do SAN.

Mantovani *et al.* [2], estudaram o comportamento mecânico de blendas PBT/ABS compatibilizadas e não compatibilizadas. Foi utilizado um ABS com 50% de PB e a porcentagem deste foi variada nas blendas. Observou-se que com o aumento da porcentagem de ABS na blenda o módulo diminuiu tanto para as blendas binárias como para as compatibilizadas, o que era esperado devido ao aumento do teor de polibutadieno. O módulo das blendas compatibilizadas apresentou-se maior que o das blendas binárias, evidenciando um comportamento mais rígido da blenda com a adição do compatibilizante. No estudo da morfologia dessas blendas constatou que a morfologia da blenda binária continha aglomerados de borracha e que com a adição de MGE ocorreu dispersão das partículas de borracha de forma homogênea. Este estado de dispersão influenciou diretamente a temperatura de transição frágil-dúctil que na blenda binária foi de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ e na blenda ternária $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Concluiu-se que a diminuição desta transição com a adição de compatibilizante deveu-se à melhora na dispersão de energia mecânica de impacto no sistema como um todo.

Rossoni [18] utilizou dois tipos de ABS com elevado teor de fase borrachosa em misturas com o copolímero SAN. Estas composições foram adicionadas em blendas com PBT compatibilizadas com o copolímero MGE. Foi observado nas curvas de resistência ao impacto *versus* temperatura, obtidas com corpos de prova entalhados, alta tenacidade para as composições que utilizaram ABS com 30 e 40% de fase borrachosa, ou seja, as composições com 10 e 20% de fase borrachosa que foram adicionadas ao PBT na proporção de 55/50/5 não foram tenacificadas. A adição de SAN aumentou a temperatura de transição frágil-dúctil das blendas que passou de -20°C , nas composições que utilizaram ABS com 40% de fase borrachosa para 30°C , nas composições com 30% de fase borrachosa.

5 EXPERIMENTAL

5.1 Materiais

O presente trabalho utilizou as seguintes resinas: ABS, copolímero SAN, PMMA e PBT. O compatibilizante foi sintetizado em nossos laboratórios utilizando os monômeros de metacrilato de metila (MMA), metacrilato de glicidila (GMA) e acrilato de etila (EA). As principais propriedades e os fornecedores destes materiais serão descritos a seguir.

5.1.1 ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno)

O ABS utilizado neste trabalho é designado comercialmente por Cycolac 36360. É uma resina ABS do tipo *masterbatch* produzido pela GE Plastics South America, atualmente SABIC, com elevado teor de fase borrachosa. Sua composição e propriedades estão apresentadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 Propriedades do ABS Cyclac 36360.

Composição Química (% em massa)	
acrilonitrila ^(a)	12,1 ± 0,22
butadieno ^(a)	49,3 ± 0,75
estireno ^(a)	38,6 ± 0,56
SAN livre de enxertia ^(b)	AN - 17,5
	ST - 82,5
Propriedades Mecânicas	
Resistência ao impacto Izod - 23 °C - ASTM D 256 - (J/m)	337 ± 6,8
Temperatura de transição frágil-dútil - ASTM D 256 - (°C)	-85
Módulo de Young - ASTM D 638 - (GPa)	0,75 ± 0,02
Tensão de tração no escoamento - ASTM D 638 - (MPa)	14,9 ± 0,31
Tensão de tração na ruptura - ASTM D 638 - (MPa)	13,8 ± 0,58
Deformação na ruptura - ASTM D 638 - (%)	63,6 ± 14,49
Outras Propriedades	
Índice de enxertia (% em massa) ^(c)	46
Eficiência de enxertia (% em massa) ^(c)	48
Densidade de enxertia ^(c)	9,29 x 10 ⁻⁴
Gel (%) ^(c)	74,2
Massa molar SAN livre (g/mol) ^(d)	$\bar{M}_n = 32\ 632$
	$\bar{M}_w = 129\ 064$

(a) Valores determinados por FT-IR

(b) Valores obtidos por análise elementar CHNS-O [54]

(c) Determinado pelo método de ultracentrifugação [54]

(d) Valores determinados por SEC [54]

5.1.2 Resinas SAN e PMMA

Neste trabalho foram utilizados quatro *grades* diferentes de copolímero estireno-acrilonitrila (SAN) e um *grade* de poli(metacrilato de metila) (PMMA). A Tabela 5.2 apresenta os nomes comerciais, fornecedores e a designação adotada no trabalho para estas resinas.

As resinas foram selecionadas levando em consideração suas massas molares e, no caso dos copolímeros SAN, também a proporção mássica de acrilonitrila. A composição, massa molar e propriedades constam na Tabela 5.3.

Tabela 5.2 Resinas SAN e PMMA.

Fornecedor	Grade	Designação no trabalho
Dow Chemical	Tyrl 125	SAN 1
Dow Chemical	Tyrl 790	SAN 2
Basf Plastics	Luran 358	SAN 3
Basf Plastics	Luran 378	SAN 4
Resarbras	Acrigel DH AF	PMMA

Tabela 5.3 Propriedades das resinas SAN e PMMA.

Propriedades Mecânicas	SAN 1	SAN 2	SAN 3	SAN 4	PMMA	
Módulo de Young ASTM D 638 (GPa)	3,6 ± 0,40	3,4 ± 0,36	3,4 ± 0,21	3,5 ± 0,28	2,8 ± 0,16	
Tensão de tração na ruptura ASTM D 638 (MPa)	55,6 ± 7,15	73,5 ± 2,09	70,5 ± 0,48	78,1 ± 1,75	57,9 ± 1,57	
Deformação na ruptura ASTM D 638 (%)	1,9 ± 0,42	2,9 ± 0,14	2,9 ± 0,09	3,3 ± 0,21	4,2 ± 1,05	
Outras Propriedades						
Massa molar (g/mol) ^(a)	\bar{M}_n	61 625	80 267	78 719	100 493	60 836
	\bar{M}_w	105 296	137 964	155 213	190 964	95 096
Polidispersividade ^(b)	1,7	1,71	1,97	1,9	1,56	

^(a) Valores obtidos por GPC.

5.1.3 PBT poli(tereftalato de butileno)

A massa molar média também foi o critério de seleção dos diferentes *grades* de PBT. Foram utilizados três *grades* comerciais de PBT fornecidos e produzidos pela GE Plastics South America, e designados comercialmente por:

- (i) Valox 315;
- (ii) Valox 325;
- (iii) Valox 195.

A Tabela 5.4 mostra as diferenças na massa molar destes PBT's e outras propriedades relevantes para este trabalho.

Tabela 5.4 Propriedades dos PBT's.

Propriedades Mecânicas	315	325	195
Resistência ao impacto Izod com entalhe 23 °C - ASTM D 256 - (J/m)	52,2 ± 5,0	40,0 ± 3,3	28,9 ± 4,7
Temperatura de transição frágil-dúctil ASTM D 256 - (°C)	~ 70	nd	nd
Módulo de Young ASTM D 638 - (GPa)	2,37 ± 0,35	2,48 ± 0,11	2,52 ± 0,13
Tensão de tração na ruptura ASTM D 638 - (MPa)	nd	nd	22,70 ± 14,13
Deformação na ruptura ASTM D 638 - (%)	nd	nd	51,55 ± 40,19
Outras Propriedades			
Massa molar \bar{M}_n (g/mol) ^(a)	41 666	33 553	21 314
Índice de fluidez - 250 °C - 2,16 kg - (g/10min)	12,2	22,0	nd

(a) Valores obtidos por viscosimetria de solução diluída [58].

nd = não determinado

5.1.4 Compatibilizante

O copolímero metacrilato de metila-metacrilato de glicidila-acrilato de etila - MGE foi sintetizado em nossos laboratórios seguindo o procedimento descrito a seguir. As principais propriedades e os fornecedores destes monômeros constam nas Tabelas 5.5 a 5.7.

Tabela 5.5 Propriedades do monômero metacrilato de metila.

Propriedades do monômero	MMA Fornecedor: Resarbras
Pureza (%)	99,9
Densidade (20/4 °C) (g/cm ³)	0,944
Ponto de ebulição (°C)	100
Massa molar (g/mol)	100,1

Tabela 5.6 Propriedades do monômero metacrilato de glicidila.

<i>Propriedades do monômero</i>	GMA Fornecedor: Merck
Pureza (%)	96
Densidade (20 °C) (g/cm ³)	1,042
Ponto de ebulição (°C)	189
Massa molar (g/mol)	142,2

Tabela 5.7 Propriedades do monômero acrilato de etila.

<i>Propriedades do monômero</i>	EA Fornecedor: Merck
Pureza (%)	99
Densidade (20/4 °C) (g/cm ³)	0,924
Ponto de ebulição (°C)	100
Massa molar (g/mol)	100,1

Na síntese do compatibilizante foi usado como iniciador da reação de polimerização o azobisisobutironitrila (AIBN) – 2,2'-azobis (isobutironitrila) – o qual foi fornecido pela Bayer.

5.2 Metodologia

O fluxograma da Figura 5.1 apresenta a metodologia utilizada na realização do trabalho. Inicialmente foi feita a seleção das resinas com base em levantamento junto aos fabricantes.

O trabalho foi dividido em duas fases: 1) caracterização dos sistemas ABS/SAN e ABS/PMMA com o objetivo de selecionar algumas composições que seriam posteriormente adicionadas nas blendas com PBT; 2) caracterização dos sistemas PBT/[ABS/(SAN ou PMMA)]/MGE.

Primeira fase:

As composições de ABS/SAN e ABS/PMMA foram definidas, as resinas foram moídas criogenicamente e secas, e as blendas extrudadas.

Os copolímeros SAN puros e as blendas ABS/SAN e ABS/PMMA foram caracterizados quanto à sua composição química por FT-IR e análise elementar. Os grânulos extrudados e as resinas puras foram caracterizados por reometria de torque e reometria capilar.

Esses sistemas foram injetados e caracterizados mecanicamente através de ensaios de tração e impacto. A morfologia foi observada por microscopia eletrônica de transmissão com amostras retiradas dos corpos de prova injetados para ensaio de tração.

Após análise dos resultados, alguns sistemas foram selecionados para serem adicionados ao PBT.

Segunda fase:

Nessa etapa as blendas ABS/SAN e ABS/PMMA foram moídas criogenicamente e secas. A síntese do compatibilizante (MGE) foi realizada por polimerização em massa. Composições PBT/[(ABS/SAN ou PMMA)]/MGE com proporção mássica 55/40/5 foram extrudadas. Os grânulos das blendas extrudadas foram caracterizados por reometria de torque e reometria capilar. A vazão volumétrica do fundido foi medida. Utilizando um molde em espiral, foi realizado o ensaio de moldabilidade. As blendas foram injetadas para realização de ensaio de tração e impacto. A morfologia foi observada por microscopia eletrônica de transmissão com amostras retiradas dos corpos de prova injetados para ensaio de tração.

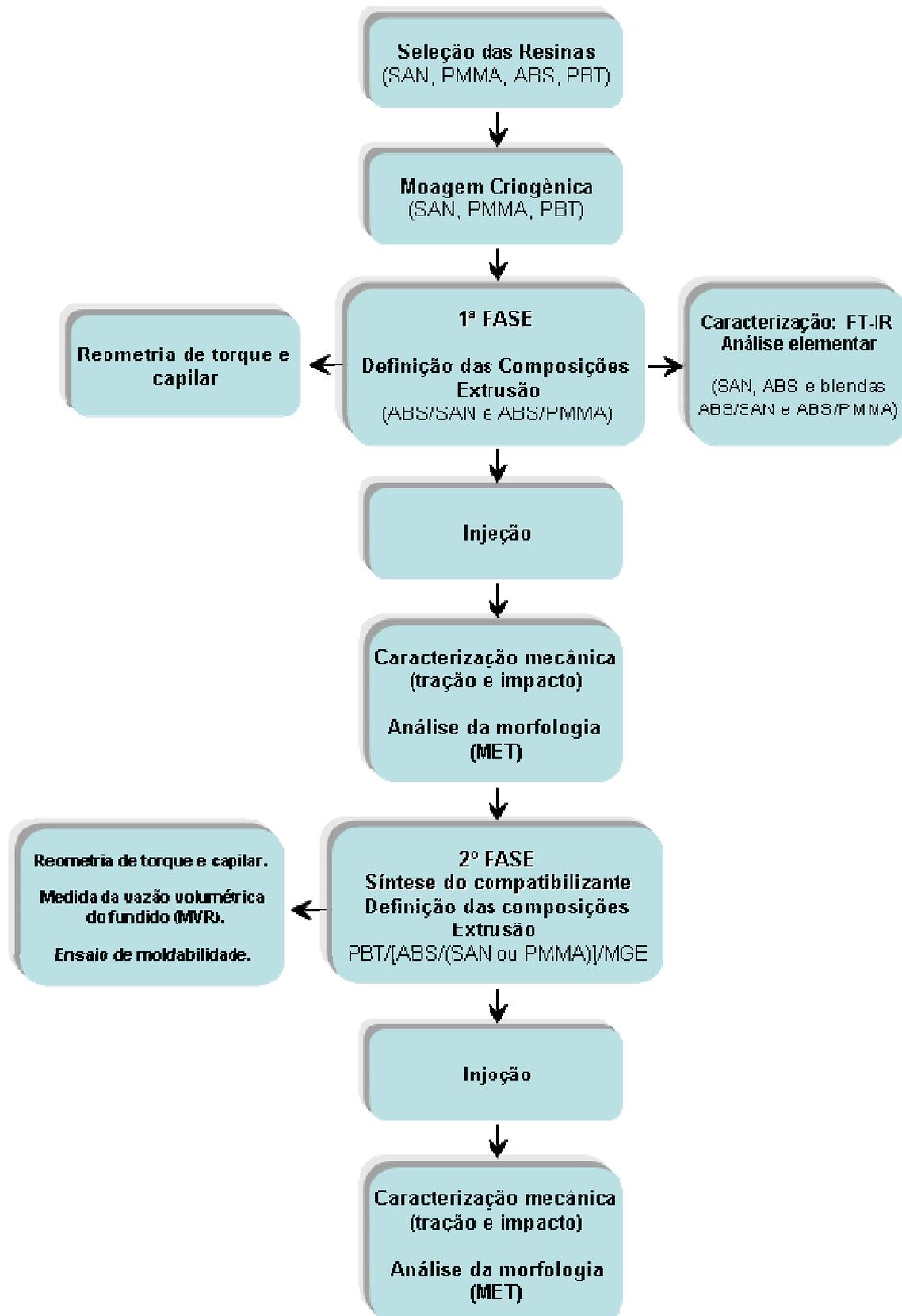


Figura 5.1 Fluxograma das etapas do trabalho.

5.2.1 Síntese do compatibilizante

Duas etapas preliminares foram realizadas antes da síntese propriamente dita: a destilação do monômero metacrilato de metila (MMA) e a purificação do iniciador.

Para a purificação do monômero de MMA, foi feita destilação sob vácuo à temperatura de 35 °C. Os outros monômeros utilizados, metacrilato de glicidila (GMA) e acrilato de etila (EA), ambos fornecidos pela Merck-Schuchardt, apresentam grau de pureza maior que 96% e 99%, respectivamente. Dessa forma, não foram destilados.

O procedimento para a purificação do iniciador (2,2'-azobis(isobutironitrila) – AIBN) será descrito a seguir: preparou-se uma solução com 20 g de AIBN em pó e 1 L de etanol absoluto. Esta solução foi colocada sob agitação à temperatura ambiente por aproximadamente 1 hora. A solução foi então filtrada e o AIBN recristalizado por meio de imersão da solução filtrada em banho de gelo. Duas fases se formaram, sendo uma de cristais de AIBN e outra rica em etanol. Para separá-las utilizou-se filtragem a vácuo.

O copolímero MGE foi então sintetizado via polimerização em massa com a seguinte proporção mássica: 88% de MMA, 10% de GMA e 2% de EA. Foi utilizado 3,5 % em massa de AIBN, em banho de imersão a $60 \pm 0,5$ °C por uma hora. Após a síntese, o compatibilizante foi moído em moinho criogênico e posteriormente seco em estufa a vácuo por uma semana a 60 °C para eliminação de monômeros residuais.

5.2.2 Moagem criogênica

Para aumentar a área superficial de contato das partículas, melhorar a eficiência de mistura dos polímeros nas blendas e se obter uma adequada vazão de alimentação no processamento por extrusão, as resinas foram moídas criogenicamente (PBT, PMMA e SAN). Para tal foi utilizado moinho criogênico fabricado por Mikro-Bantam, modelo CF Bantam da Hosokawa Mícron.

5.2.3 Extrusão

As blendas ABS/SAN e ABS/PMMA foram preparadas através de mistura mecânica em extrusora de rosca dupla de bancada modelo MP 19TC-25:1 marca B&P Process Equipment and Systems. A representação esquemática da extrusora pode ser vista na Figura 5.2. Os parâmetros de extrusão utilizados estão apresentados no perfil nº 1 na Tabela 5.8.

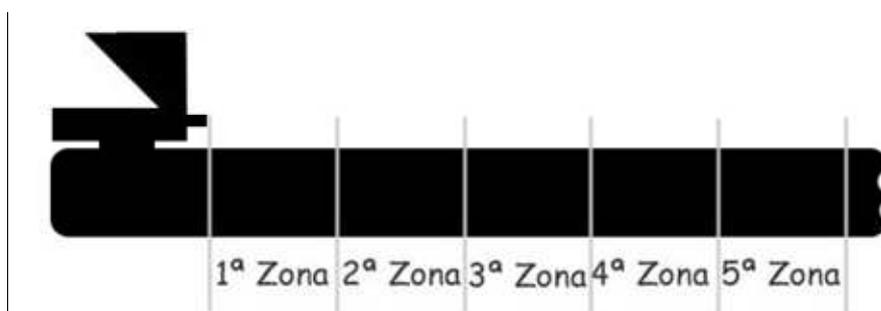


Figura 5.2 Representação esquemática do equipamento de extrusão.

A rosca utilizada tem 19 mm de diâmetro e $L/D=25$. O perfil foi mantido constante nas extrusões de todas as blendas. A Figura 5.3 representa esquematicamente o perfil de rosca utilizado.

As blendas ABS/SAN e ABS/PMMA foram preparadas de modo a se obter um conteúdo de fase borrachosa igual a 30 e 40% em massa.

A Tabela 5.9 mostra as proporções mássicas obtidas e a designação adotada no trabalho.

Tabela 5.8 Parâmetro de extrusão nº 1, empregado nas blendas ABS/SAN e ABS/PMMA.

Perfil de temperaturas (°C)					Rotação da rosca (rpm)	Vazão de Alimentação (kg/h)
1ª Zona	2ª Zona	3ª Zona	4ª Zona	5ª Zona		
180	200	200	200	220	170	1,6

Tabela 5.9 Composições ABS/SAN e ABS/PMMA extrudadas.

Blendas	Percentagem mássica (%)	Conteúdo de PB (% em massa)	Designação no trabalho
ABS/SAN 1	80,8/19,2	40	ABS/SAN 1 40
ABS/SAN 2			ABS/SAN 2 40
ABS/SAN 3			ABS/SAN 3 40
ABS/SAN 4			ABS/SAN 4 40
ABS/PMMA			ABS/PMMA 40
ABS/SAN 1	60,6/39,4	30	ABS/SAN 1 30
ABS/SAN 2			ABS/SAN 2 30
ABS/SAN 3			ABS/SAN 3 30
ABS/SAN 4			ABS/SAN 4 30
ABS/PMMA			ABS/PMMA 30

Já as blendas PBT/[ABS(SAN ou PMMA)]/MGE foram extrudadas com o perfil nº 2, que é apresentado na Tabela 5.10. Foram preparadas blendas PBT/[ABS(SAN ou PMMA)]/MGE com proporção mássica igual a 55/40/5. A influência do tipo de PBT no comportamento do fundido e nas propriedades mecânicas foi avaliada. A Tabela 5.11 apresenta as composições e a designação adotada no trabalho.

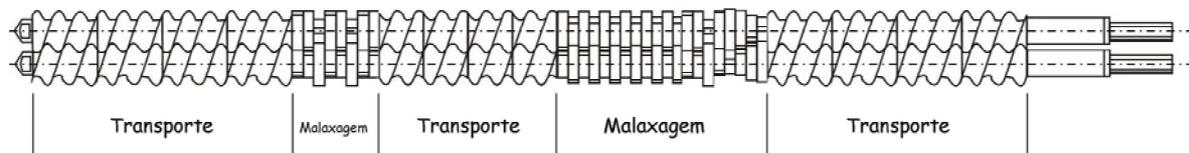


Figura 5.3 Ilustração esquemática das roscas utilizadas na extrusão das blendas.

Tabela 5.10 Parâmetro de extrusão nº 2 empregado nas blendas PBT/[ABS(SAN ou PMMA)]/MGE.

Perfil de temperaturas (°C)					Rotação da rosca (rpm)	Vazão de Alimentação (kg/h)
1ª Zona	2ª Zona	3ª Zona	4ª Zona	5ª Zona		
200	220	220	220	225	170	1,5

Tabela 5.11 Composições PBT/[ABS/(SAN ou PMMA)]/MGE

PBT/ABS/MGE (55/40/5)	Conteúdo de PB (% em massa)
315/ABS/MGE	20
315/(ABS/SAN 1 40)/MGE	16
315/(ABS/SAN 1 30)/MGE	12
315/(ABS/PMMA 40)/MGE	16
315/(ABS/PMMA 30)/MGE	12
<hr/>	
325/ABS/MGE	20
325/(ABS/SAN 1 40)/MGE	16
325/(ABS/SAN 1 30)/MGE	12
325/(ABS/PMMA 40)/MGE	16
325/(ABS/PMMA 30)/MGE	12
<hr/>	
195/ABS/MGE	20
195/(ABS/SAN 1 40)/MGE	16
195/(ABS/SAN 1 30)/MGE	12
195/(ABS/PMMA 40)/MGE	16
195/(ABS/PMMA 30)/MGE	12

5.2.4 Caracterização dos copolímeros SAN, do ABS e das blendas ABS/SAN e ABS/PMMA

5.2.4.1 Determinação da composição química do ABS e suas blendas por FT-IR

A composição química das blendas ABS/SAN e ABS/PMMA foi determinada por análise do espectro de infravermelho com o objetivo de quantificar o conteúdo de estireno, acrilonitrila e butadieno. As blendas foram diluídas com clorofórmio e os filmes confeccionados sobre uma placa de vidro. O cálculo das concentrações utilizou a Equação 5.1, seguindo a metodologia desenvolvida por Mantovani [2] que utilizou como base cinco tipos de ABS com diferentes concentrações de butadieno, acrilonitrila e estireno. As composições dos ABS foram determinadas por dois métodos: Wijs e análise elementar CHNS-O. Os valores das absorvidades relativas usados foram: $K_1 = 0,7602$, $K_2 = 0,7968$ e $K_3 = 1,6453$.

Foram utilizadas as absorbâncias das bandas em 2238 cm^{-1} (acrilonitrila), 1495 cm^{-1} (estireno) e 967 cm^{-1} (butadieno).

$$C_i (\%) = \frac{(A_i / K_i)}{\left[\frac{A_1}{K_1} + \frac{A_2}{K_2} + \frac{A_3}{K_3} \right]} \times 100 \quad (5.1)$$

Onde:

C_i = concentração da estrutura a ser determinada;

A_i = absorbância relativa à estrutura a ser determinada;

K_i = absorvidade relativa à estrutura a ser determinada;

A_1 = absorbância relativa à banda em 2238 cm^{-1} ;

A_2 = absorbância relativa à banda em 1495 cm^{-1} ;

A_3 = absorbância relativa à banda em 967 cm^{-1} ;

K_1 = absorvidade relativa à acrilonitrila;

K_2 = absorvidade relativa ao estireno;

K_3 = absorvidade relativa ao butadieno.

Para as blendas ABS/PMMA os resultados obtidos para concentração de acrilonitrila, butadieno e estireno foram multiplicados por 0,808 e 0,606 para considerar a presença do PMMA.

5.2.4.2 Determinação do teor de acrilonitrila do SAN pelo método de análise elementar CHNS-O

Neste método, o equipamento de análise elementar CHNS-O detecta a concentração de átomos de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre de amostras em pó. Através dos resultados, relaciona-se o teor de nitrogênio ao teor de acrilonitrila na amostra. Sabendo a massa molar do nitrogênio e da acrilonitrila, pode-se obter um fator que corresponde à porcentagem molar que o nitrogênio ocupa na acrilonitrila.

$$\begin{array}{l} \text{N} \text{ ----- } \text{C}_3\text{H}_3\text{N} \\ 14 \text{ g/mol} \text{ ----- } 53 \text{ g/mol} \\ \% \text{ N}_{\text{AN}} \text{ ----- } 100\% \\ \rightarrow \% \text{ N}_{\text{AN}} = 26,42\% \end{array}$$

onde $\% \text{ N}_{\text{AN}}$ é a porcentagem de nitrogênio na acrilonitrila. Sendo assim, pode-se calcular o teor de acrilonitrila na amostra através da Equação 5.2.

$$\% \text{ AN}_{\text{ABS}} = \frac{\% \text{ N} \times 100}{\% \text{ N}_{\text{AN}}} \quad (5.2)$$

onde $\% \text{ N}$ é o valor fornecido pela análise elementar.

5.2.5 Moldagem por injeção

As composições de ABS/SAN e ABS/PMMA foram injetadas em equipamento da marca Arburg, modelo 270 V, com os parâmetros de processo que constam na Tabela 5.12. As dimensões dos corpos de prova seguiram as que constam na norma ASTM D-256 e ASTM D-638.

Tabela 5.12 Parâmetros do processo de injeção das blendas ABS/SAN e ABS/PMMA.

Perfil de temperaturas (°C)					Temperatura do molde (°C)	Tempo de resfriamento (s)
1ª Zona	2ª Zona	3ª Zona	4ª Zona	5ª Zona		
230	240	240	240	250	50	25

As composições de PBT/[ABS/(SAN ou PMMA)]/MGE foram injetadas com o mesmo perfil de temperaturas da Tabela 5.12.

5.2.6 Caracterização Reológica

5.2.6.1 Reometria de torque

A viscosidade de polímeros fundidos pode ser estimada de forma indireta através da reometria de torque. Isto é possível aferindo-se o torque necessário para se manter uma velocidade constante dos rotores do reômetro.

As blendas ABS/SAN e ABS/PMMA foram previamente secas em estufa de ar circulante por 16 horas a 60°C e por mais 8 horas em estufa a vácuo a uma temperatura de 70 °C. Posteriormente, foram submetidas a ensaio de reometria de torque em reômetro Haake Rheocord 300p, câmara Rheomix 600p com volume da câmara de 69,4 cm³. Os ensaios foram realizados em um tempo de 10 minutos, a 250 °C, 60 rpm e com 70% do volume da câmara preenchido.

Os grânulos obtidos por extrusão das blendas PBT/[ABS (SAN ou PMMA)]/MGE também foram analisados por reometria de torque. As composições foram secas em estufa a vácuo por 24 horas a 80 °C. O torque e a temperatura da massa fundida foram medidos nas mesmas condições das blendas com ABS.

As taxas de cisalhamento foram calculadas através das Equações 5.3, que utilizam os parâmetros dos rotores que constam na Figura 5.4. As suas dimensões utilizadas foram as seguintes: $R_1 = 18,20\text{mm}$, $R_2 = 11,00\text{mm}$, $y_1 = 1,45\text{mm}$ e $y_2 = 8,65\text{mm}$.

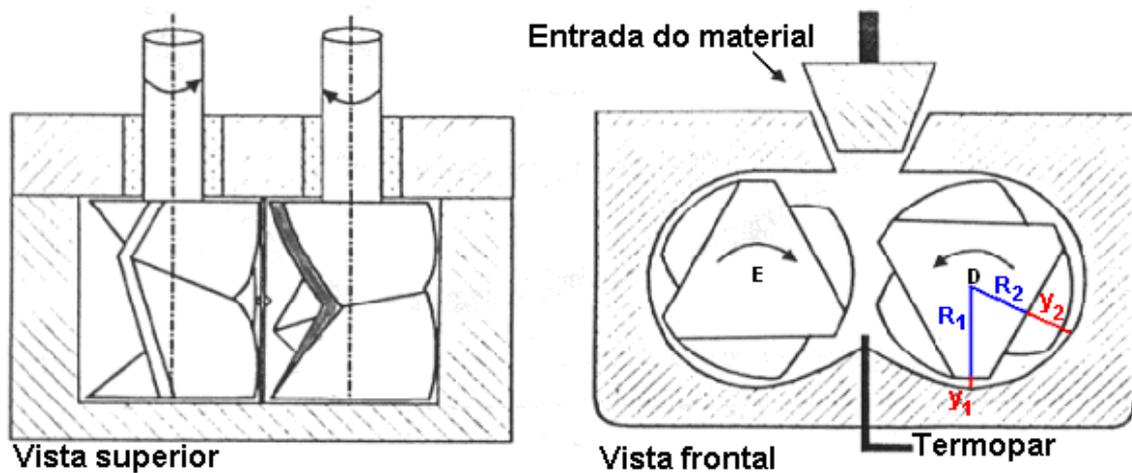


Figura 5.4 Geometria dos rotores do reômetro de torque. (marca Haake, modelo Rheomix 600p).

$$\dot{\gamma}_i = \frac{2 \cdot \pi \cdot R_i \cdot n}{y_i} \quad (5.3)$$

Onde R_i é o raio dos rotores (sendo que eles possuem raio variável conforme mostrado na Figura 5.4), n é a rotação do rotor (em rps) e y_i é o espaço variável entre o rotor e a parede interna da câmara (também mostrado na Figura 5.4). A velocidade do rotor da direita n_D obedece a relação da Equação 5.4, onde n_E é a velocidade do rotor da esquerda (em rps).

$$n_D = \frac{2}{3} \cdot n_E \quad (5.4)$$

5.2.6.2 Reometria Capilar

A medida da viscosidade das composições a médias e altas taxas de cisalhamento foi realizada em reômetro capilar Instron, modelo 4467. A temperatura utilizada foi de 250 °C para todas as blendas e composições. A matriz capilar utilizada tem as seguintes dimensões: 0,76 mm de diâmetro e

26,16 mm de comprimento, $L/D = 34,33$. Foram utilizadas as correções de Rabinowitch para todas as amostras. A correção de Bagley foi aplicada para as amostras de PBT 195, SAN 1 e PMMA.

5.2.7 Vazão Volumétrica do Fundido (MVR)

Para análise da vazão volumétrica do fundido foi utilizado equipamento Göttfert. Com temperatura igual a 250 °C com uma carga de 21 kg.

As blendas ABS/SAN e ABS/PMMA não foram ensaiadas devido a impossibilidade de fluxo do fundido sob carga de 21 kg. Já as blendas PBT/(ABS/SAN ou PMMA)/MGE foram previamente secas em estufa a vácuo por 24 horas a 80 °C. Aproximadamente 5 gramas de cada amostra foram pesadas para a realização do ensaio. O tempo de homogeneização dos grânulos foi de 5 minutos.

5.2.8 Propriedades Mecânicas

5.2.8.1 Resistência à tração

O ensaio de tração foi realizado em equipamento marca Instron, modelo 5569, seguindo a Norma ASTM D-638 [59], em corpos de prova com formato de “gravata”, com velocidade da travessa de 5,0 mm/min. Foi usado um extensômetro com um “gap” de 25 mm para o cálculo do módulo elástico, o qual foi removido durante os testes após deformação de 1%.

Os polímeros puros e as blendas foram analisados sob as mesmas condições.

5.2.8.2 Resistência ao impacto Izod

O ensaio de resistência ao impacto Izod com entalhe foi realizado segundo a norma ASTM D-256 [60] em equipamento marca CEAST, modelo RESIL 25. Os corpos de prova foram entalhados em entalhador marca CEAST, com velocidade mínima de entalhe. Posteriormente, foram acondicionados em

atmosfera a 25 °C com 65% de umidade relativa, por 48 horas antes da realização dos ensaios.

Uma série de no mínimo cinco corpos de prova por formulação foi ensaiada para cada temperatura. Nas temperaturas abaixo da temperatura ambiente os corpos de prova foram resfriados com nitrogênio líquido e mantidos naquela temperatura por 1 hora e meia. As temperaturas escolhidas para realização dos ensaios foram de – 80 a 80 °C.

5.2.9 Ensaio de moldabilidade

A realização do ensaio de moldabilidade objetivou observar a habilidade da blenda em preencher o molde.

O ensaio realizado utilizou um molde em forma de espiral em disco graduado em milímetros, onde a geometria em espiral visa aplicar ao fundido um longo percurso de fluxo. Foi obtido o índice de moldabilidade que é igual ao comprimento do fluxo; ou seja, o comprimento do molde preenchido antes de congelar sob condições padronizadas.

A Figura 5.5 apresenta o molde utilizado para este ensaio. As condições de ensaio, bem como as especificações do molde, constam na Tabela 5.13. O perfil de injeção utilizado foi o mesmo aplicado na injeção das composições para realização do ensaio de tração e impacto (Tabela 5.12).

A propriedade física mais importante que contribui para o comprimento do fluxo é a viscosidade a altas taxas de cisalhamento. O ensaio objetivou verificar a melhor relação composição/moldabilidade. [43]

Tabela 5.13 Especificações do molde e condições do ensaio.

<i>Volume total da cavidade do molde</i>	19 cm ³
<i>Diâmetro do canal</i>	0,45 cm
<i>Comprimento total</i>	63 cm
<i>Pressão de injeção</i>	900 bar
<i>Pressão de recalque</i>	zero
<i>Dosagem</i>	12 cm ³ /s

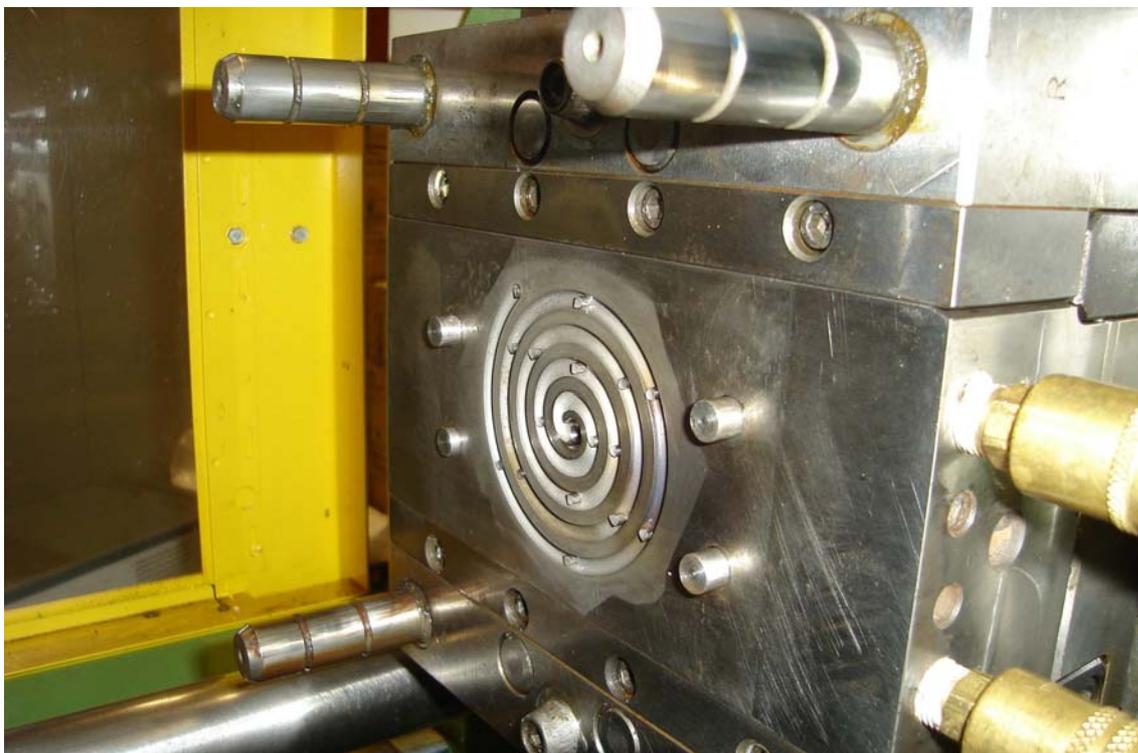
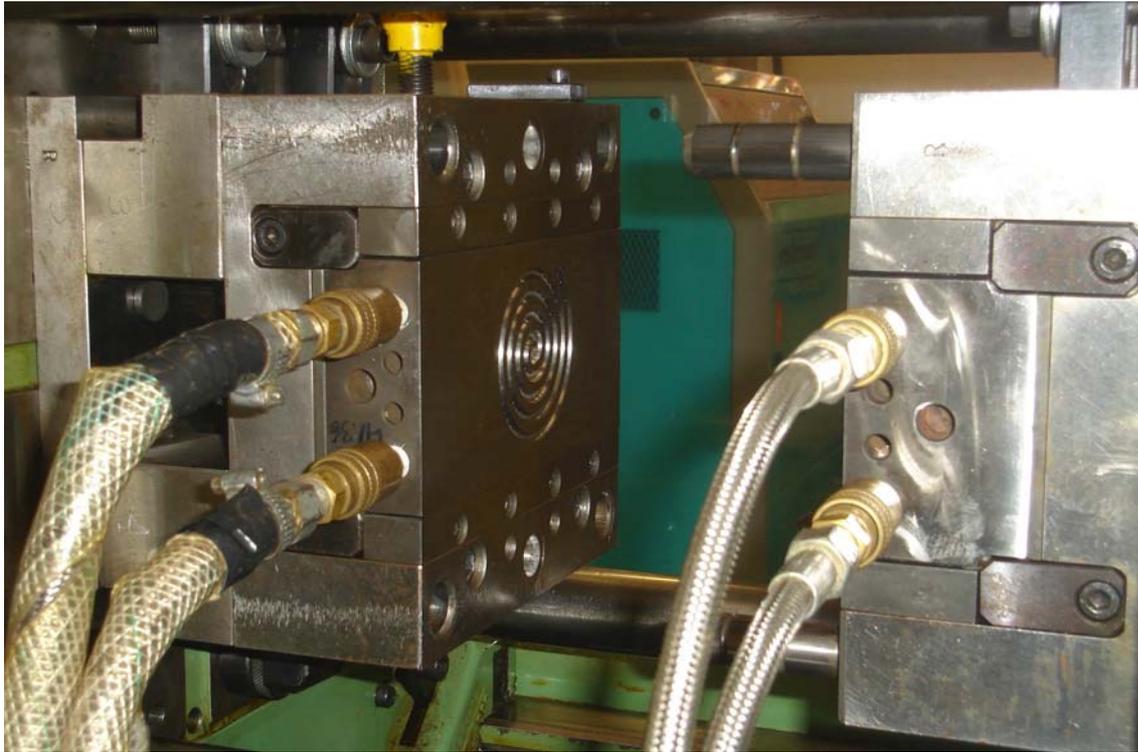


Figura 5.5 Molde em espiral utilizado no ensaio de moldabilidade. Acima lado esquerdo com escala graduada, abaixo lado direito com pinos extratores.

5.2.10 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As amostras das blendas analisadas por MET foram retiradas de corpos de prova injetados. A área observada das amostras foi localizada no meio da espessura do corpo de prova e no meio de seu comprimento, na direção perpendicular ao fluxo de injeção.

As amostras foram fatiadas em espessura de aproximadamente 70 nm em ultramicrótomo LEICA na temperatura de -50°C , utilizando-se faca de diamante DIATOME. Os cortes das amostras permaneceram em flutuação em solução de DMSO/água (70/30 % volume) e posteriormente foram coletadas em *grades* de cobre de mesh 400.

Após a secagem, estas amostras foram tingidas com vapor de solução de OsO_4 por 24 horas. Este reagente ataca seletivamente as ligações insaturadas do polibutadieno do ABS, de modo que a fase escura observada nas micrografias pode ser atribuída a esta fase borrachosa.

Após este tingimento, as amostras foram observadas em microscópio eletrônico de transmissão PHILIPS modelo CM120 a uma voltagem de aceleração de 120 KV.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização da composição química dos materiais

As resinas SAN, ABS e as blendas ABS/SAN foram caracterizadas quimicamente para determinação da composição. Para as resinas SAN, utilizou-se a técnica de análise elementar CHNS-O, a qual objetivou estimar a proporção mássica de estireno e acrilonitrila. A Tabela 6.1 apresenta os resultados obtidos para os quatro *grades* de SAN utilizados no trabalho. Os resultados mostram que o conteúdo de acrilonitrila, AN, destas resinas comerciais varia de 22,4 a 30,9 %. Assim, SAN 3 apresenta uma menor concentração de AN, já o SAN 1 e o SAN 4 têm concentrações semelhantes e mais elevadas. O SAN 2 é o *grade* com um conteúdo de AN intermediário.

A presença da acrilonitrila no copolímero é responsável pelo aumento na resistência química, distorção ao calor e propriedades mecânicas. A viscosidade do fundido e a dureza aumentam com o aumento do conteúdo de acrilonitrila. A resistência sob flexão e sob impacto sem entalhe diminuem substancialmente para conteúdos de acrilonitrila muito elevados (78% em massa) o que é atribuído a formação de uma estrutura de poliacrilonitrila. [61,62]

Tabela 6.1 Caracterização da composição química das resinas SAN.

Tipos de SAN	SAN 1	SAN 2	SAN 3	SAN 4
MEROS	Composição Química (% em massa)			
acrilonitrila ^(a)	29,5	28,7	22,4	30,9
estireno	70,5	71,3	77,6	69,1

^(a) Resultados obtidos por análise elementar CHNS-O.

O ABS, as blendas ABS/SAN e as blendas ABS/PMMA foram analisadas por infravermelho (FT-IR). Tal técnica foi utilizada com o objetivo de verificar a composição química do ABS puro e de suas diluições com SAN ou PMMA. Para isto foram calculadas as concentrações de estireno, butadieno e acrilonitrila (Equação 5.1).

As blendas ABS/SAN e ABS/PMMA foram preparadas com o objetivo de serem adicionadas em sistemas com PBT, formando blendas PBT/(ABS/ SAN ou PMMA)/MGE. Na tentativa de alcançar uma relação adequada composição/propriedades mecânicas/viscosidade nestes sistemas com PBT, as blendas ABS/SAN e ABS/PMMA foram preparadas de modo a se obter concentrações nominais com 30 e 40 % em massa de fase borrachosa, ou seja, adicionando-se 19,2 e 39,4 % de copolímero SAN ou PMMA. Desta maneira, as blendas PBT/[(ABS/SAN ou PMMA)]/MGE preparadas com proporção mássica igual a 55/40/5, apresentariam conteúdo de fase borrachosa igual a 12 e 16 % em massa de polibutadieno, respectivamente.

Esta proporção mássica foi utilizada com base nos resultados obtidos por Rossoni [18], onde um ABS com alto teor de fase borrachosa foi diluído com SAN e, posteriormente adicionado em blendas com PBT compatibilizadas com MGE. Sistemas ABS/SAN com mais de 40 % em massa de SAN adicionado não geraram blendas tenazes a temperatura ambiente ou então, a tenacidade foi alcançada somente a temperaturas acima da Tg do PBT. Tal comportamento foi atribuído a baixa proporção mássica de fase borrachosa final das blendas, menor que 11%. Já sistemas PBT/(ABS/SAN)/MGE com concentração acima de 11% em massa de fase borrachosa apresentaram-se tenazes ou supertenazes.

A Tabela 6.2 apresenta a composição química do ABS puro e das blendas ABS/SAN e ABS/PMMA. Nota-se que as blendas apresentaram conteúdo de fase borrachosa muito próximos do esperado.

Tabela 6.2 Composição química ABS, ABS/SAN e ABS/PMMA.

Blendas	SAN ou PMMA adicionado (% em massa)	Composição química (% em massa)		
		<i>NA</i>	<i>ST</i>	<i>BT</i>
ABS	0,0	12,1 ± 0,22	38,6 ± 0,56	49,3 ± 0,75
ABS/SAN 1 40	19,2	16,6 ± 0,04	45,1 ± 0,04	38,4 ± 0,09
ABS/SAN 2 40		16,4 ± 0,05	44,1 ± 0,06	39,5 ± 0,07
ABS/SAN 3 40		14,8 ± 0,08	46,3 ± 0,08	38,9 ± 0,09
ABS/SAN 4 40		17,9 ± 1,16	45,6 ± 0,65	36,6 ± 1,82
ABS/PMMA 40		8,2 ± 0,00	30,9 ± 0,28	41,7 ± 0,28
ABS/SAN 1 30	39,4	20,4 ± 0,63	50,2 ± 0,26	29,4 ± 0,37
ABS/SAN 2 30		18,9 ± 0,50	52,4 ± 0,23	28,7 ± 0,40
ABS/SAN 3 30		16,9 ± 0,20	55,4 ± 0,10	27,8 ± 0,09
ABS/SAN 4 30		20,0 ± 0,04	50,4 ± 0,04	29,6 ± 0,00
ABS/PMMA 30		5,3 ± 0,00	26,2 ± 0,11	29,1 ± 0,11

OBS.: AN = acrilonitrila; ST = estireno; BT = butadieno ou fase borrachosa

A designação adotada no trabalho considerou somente a proporção mássica de fase borrachosa. Assim, por exemplo, a blenda ABS/SAN 1 30 apresenta uma concentração nominal igual a 30 % em massa de fase borrachosa para a diluição do ABS com o SAN tipo 1 (Tabela 6.2).

A adição de SAN ao ABS proporciona aumento na quantidade de SAN livre nas blendas, ou seja, aumenta a fase SAN formada por moléculas que não estão quimicamente ligadas ou enxertadas ao polibutadieno.

Blendas entre polímeros enxertados e polímeros livres de enxertia nem sempre são miscíveis [53]. Além disso, copolímeros SAN são geralmente imiscíveis entre si quando o teor de acrilonitrila difere em mais de 5 % em massa [6]. Portanto, comparando os resultados da Tabela 6.1 com o conteúdo de acrilonitrila presente no SAN livre do ABS puro (Tabela 5.1) somente as blendas ABS/SAN onde foi adicionado SAN 3, teriam a formação de uma única fase SAN livre. As blendas onde se adicionou SAN 1, SAN 2 e SAN 4 formariam um ABS com duas fases SAN livre (Tabela 6.3).

Tabela 6.3 Diferença de conteúdo de acrilonitrila para blendas ABS/SAN

Blendas	$\Delta AN = AN_{SAN \text{ adicionado}} - AN_{SAN \text{ livre (ABS)}}$ (% em massa)
ABS/SAN 1	12,0
ABS/SAN 2	11,2
ABS/SAN 3	4,9
ABS/SAN 4	13,4

Sabe-se que a janela de miscibilidade correspondente a mistura SAN/PMMA está entre 9,5 a 33% de acrilonitrila para o SAN [41-43]. O SAN livre presente no ABS apresenta um teor de acrilonitrila de 17,5% (Tabela 5.1). Portanto, pode-se assumir que as moléculas de PMMA adicionado mecanicamente são miscíveis com a fase SAN livre do ABS puro.

A quantidade de SAN enxertado, ou seja, aquele ligado quimicamente às moléculas de polibutadieno, diminui proporcionalmente à incorporação de SAN e PMMA ao ABS, como observado na Tabela 6.4. O copolímero SAN enxertado pode se localizar dentro das partículas de borracha, sob a forma de oclusões, ou preferencialmente, na interface partícula de polibutadieno/matriz SAN. Caracterizando desta forma uma estrutura tipo *core-shell*.

Tabela 6.4 Composição do ABS e das blendas ABS/SAN e ABS/PMMA considerando as fases SAN livre e enxertada.

<i>Composições</i>	Resina (SAN ou PMMA) livre (% em massa)			SAN enxertado (% em massa) (*)	Polibutadieno (% em massa)
	SAN livre do ABS puro	SAN adicionado	PMMA adicionado		
ABS	26,4	0	0	24,3	49,3
ABS/SAN 1 40	21,3	19,2	0	19,6	39,8
ABS/SAN 2 40					
ABS/SAN 3 40					
ABS/SAN 4 40					
ABS/PMMA 40	21,3	0	19,2	19,6	39,8
ABS/SAN 1 30	16,0	39,4	0	14,7	29,9
ABS/SAN 2 30					
ABS/SAN 3 30					
ABS/SAN 4 30					
ABS/PMMA 30	16,0	0	39,4	14,7	29,9

(*) calculado com base na Eficiência de enxertia.

6.2 Propriedades Reológicas

6.2.1 Reometria de torque das resinas puras, blendas ABS/(SAN ou PMMA) e blendas PBT/ABS compatibilizadas e não compatibilizadas.

As resinas puras (ABS, SAN 1,2,3,4 e PMMA) foram caracterizadas através de reometria de torque. A Tabela 6.5 apresenta os resultados obtidos após 10 minutos de ensaio. Observa-se que o ABS apresenta torque igual a 9,5 N.m, já nas demais resinas o valor do torque não ultrapassa 1,8 N.m. A temperatura de estabilização do ABS ocorre a 276,7 °C, já para as resinas SAN e PMMA esta temperatura encontra-se em torno de 260 - 264,5 °C. A variação de temperatura entre a massa fundida e a câmara para o ABS é a mais alta totalizando 26,7 °C, para as demais resinas é inferior a 14,5 °C, demonstrando

que o ABS apresenta maior aquecimento viscoso que as demais resinas. O torque e o aquecimento viscoso estão relacionados com a resistência que o polímero apresenta à rotação dos rotores, a qual indiretamente está relacionada à viscosidade do material. Assim, o ABS tende a apresentar um torque e temperatura da massa fundida superiores aos das resinas SAN e PMMA. Este comportamento está relacionado com a natureza borrachosa do ABS, a qual é representada pela fase polibutadieno. Dois fatores contribuem substancialmente para o maior aquecimento viscoso apresentado pelo ABS: o primeiro é a presença das partículas formadas por polibutadieno, que devido ao alto emaranhamento proporcionam maior viscosidade ao ABS; o segundo, a elevada eficiência de enxertia que é igual a 48%, ou seja, aproximadamente metade das moléculas de SAN está quimicamente ligada à fase borrachosa, esta configuração pode estar contribuindo para o aumento da viscosidade da resina uma vez que tende a dificultar o movimento relativo das cadeias durante o cisalhamento sofrido dentro da câmara. Por outro lado, as resinas SAN e PMMA não apresentam estas características intrínsecas que refletem em temperatura e torque bem distintos daqueles do ABS.

Tabela 6.5 Propriedades obtidas no reômetro de torque para resinas puras após 10 minutos e 250 °C.

Resinas Puras	Torque (N.m)	Temperatura da massa fundida(°C)	Δ T (°C)	Razão de Torque
ABS	9,5	276,7	26,7	..
SAN 1	0,5	260,9	10,9	19,0
SAN 2	1,1	263,7	13,7	8,6
SAN 3	1,1	264,3	14,3	8,6
SAN 4	1,8	264,5	14,5	5,3
PMMA	1,4	264,5	14,5	6,8

(*) $\Delta T = T_{(massa\ fundida)} - T_{(câmara)}$

Na Figura 6.1 (a e b), pode-se observar o comportamento da temperatura e do torque, respectivamente, em função do tempo decorrido no ensaio.

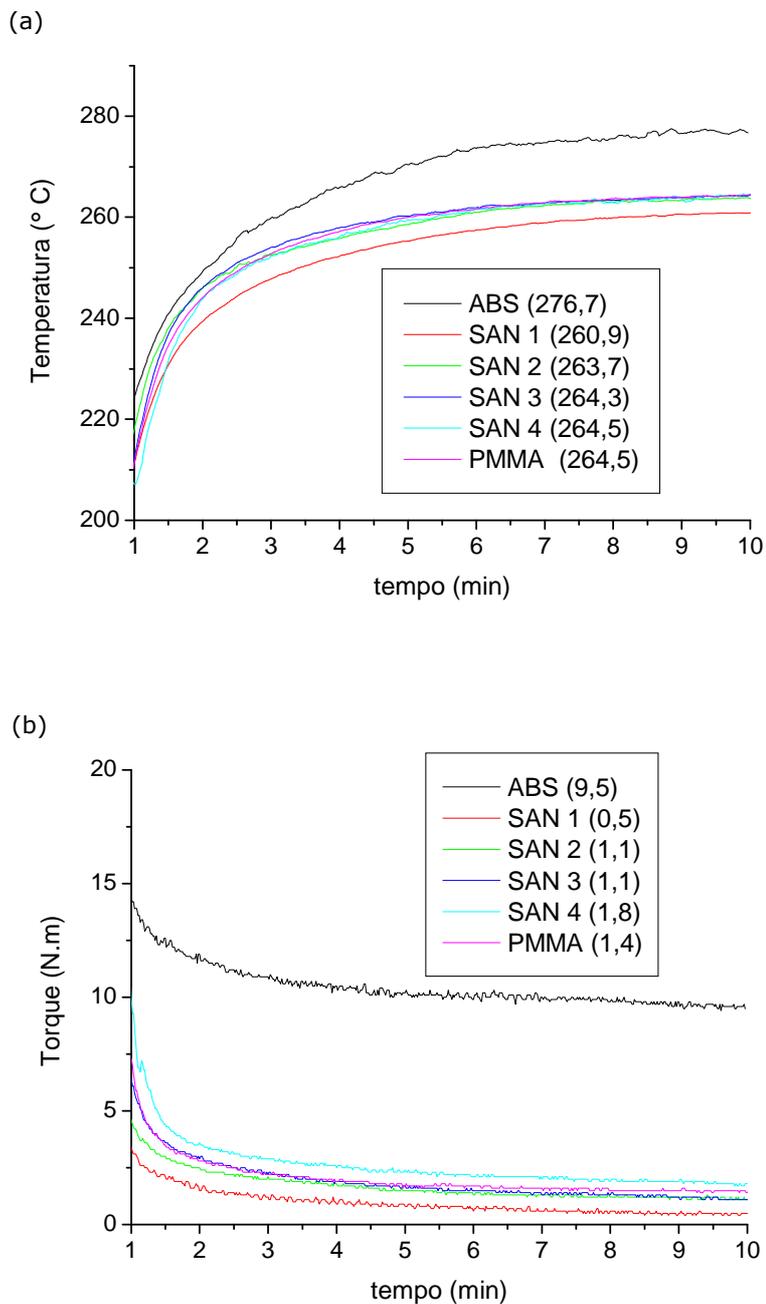


Figura 6.1 Temperatura da massa fundida e torque em função do tempo para as resinas puras. Curvas obtidas para temperatura da câmara a 250 °C e rotação de 60 rpm. Valores entre parênteses correspondem as temperaturas da massa fundida e aos torques após 10 minutos.

Na Figura 6.1 (a) nota-se que até aproximadamente 8 minutos de ensaio a temperatura das massas fundidas de todas as resinas aumenta e conseqüentemente o torque diminui (Figura 6.1 (b)). Neste intervalo de tempo a diminuição do torque não necessariamente deve ser relacionada com uma possível degradação térmica das resinas, uma vez que o torque é função da temperatura e esta ainda não estabilizou. Para os dois últimos minutos de ensaio o torque tende a ficar estável e a temperatura também.

Comparando-se os resultados de torque x tempo, observa-se que o torque em 10 minutos diminui na seguinte ordem SAN 4 > SAN 2 e 3 > SAN 1.

Esta comparação é coerente com os valores de massa molar das respectivas amostras apresentadas na Tabela 5.3, onde SAN 4 e SAN 1 possuem os valores superiores e inferiores de massa molar. Sabe-se que a viscosidade de polímeros fundidos aumenta exponencialmente com o aumento de sua massa molar e provoca um conseqüente aumento de torque [63].

As resinas (SAN e PMMA) foram adicionadas ao ABS por mistura mecânica via extrusão utilizando o perfil de temperaturas que consta na Tabela 5.8. Estas blendas foram então submetidas a reometria de torque por 10 minutos, utilizando uma rotação de 60 rpm e temperatura da câmara igual a 250 °C.

Na Tabela 6.6 são apresentados os valores de torque após 10 minutos de ensaio. A adição de SAN 1 contribui fortemente para diminuição do torque da blenda ABS/SAN 1 em relação ao ABS puro e demais sistemas. Fixando-se o conteúdo de fase borrachosa, nota-se que o torque é substancialmente influenciado pela adição de SAN 1 prevalecendo sobre a concentração de fase borrachosa. As demais resinas adicionadas diminuem o torque, mas o valor do mesmo não é influenciado pelo tipo de resina.

As blendas ABS/SAN e ABS/PMMA apresentam menor aquecimento viscoso que o ABS puro. O qual é função do conteúdo de fase borrachosa que diminuiu, mas também do tipo de SAN adicionado. As blendas com SAN 1 apresentaram os menores valores de ΔT , indicando que este tipo de SAN é mais eficiente no papel de diminuir a viscosidade da blenda. Esta característica pode ser atribuída a sua baixa massa molar.

Tabela 6.6 Propriedades obtidas no reômetro de torque para o ABS e blendas ABS/SAN e ABS/PMMA após 10 minutos e 250 °C.

Blendas	Torque (N.m)	Temperatura da massa fundida(°C)	Δ T (°C) (*)
ABS	9,5	276,7	26,7
ABS/SAN 1 40	4,9	263,4	13,4
ABS/SAN 2 40	7,2	271,3	21,3
ABS/SAN 3 40	7,4	273,5	23,5
ABS/SAN 4 40	7,3	274,4	24,4
ABS/PMMA 40	7,2	273,6	23,6
ABS/SAN 1 30	3,2	263,8	13,8
ABS/SAN 2 30	5,0	269,6	19,6
ABS/SAN 3 30	5,2	268,7	18,7
ABS/SAN 4 30	5,2	267,9	17,9
ABS/PMMA 30	4,7	268,6	18,6

(*) $\Delta T = T_{(massa\ fundida)} - T_{(câmara)}$

Na Figura 6.2 (a e b) estão apresentadas as curvas temperatura e torque *versus* tempo, para o ABS e as blendas com 40 % em massa de fase borrachosa. A blenda ABS/SAN 1 40 apresenta o menor torque para todo o tempo de ensaio, já nas demais o torque é maior e sem uma diferença relevante entre elas. Esta tendência de comportamento também é observada para as resinas (SAN e PMMA) apresentadas na Figura 6.1. A blenda ABS/SAN 1 40 apresenta os menores valores de torque como a resina pura SAN 1.

Na Figura 6.3 (a e b) apresenta a mesma relação para as blendas com 30% em massa de fase borrachosa. Nota-se que a temperatura de estabilização das curvas diminuiu (~265 °C), evidenciando que o conteúdo de fase borrachosa, bem como, a relação SAN livre/SAN enxertado, têm relação direta com o aquecimento viscoso. Na Figura 6.3 (b), observa-se a mesma tendência do torque que as blendas da Figura 6.2 (b). A adição de SAN diminui o torque mais significativamente na blenda onde foi adicionado SAN 1.

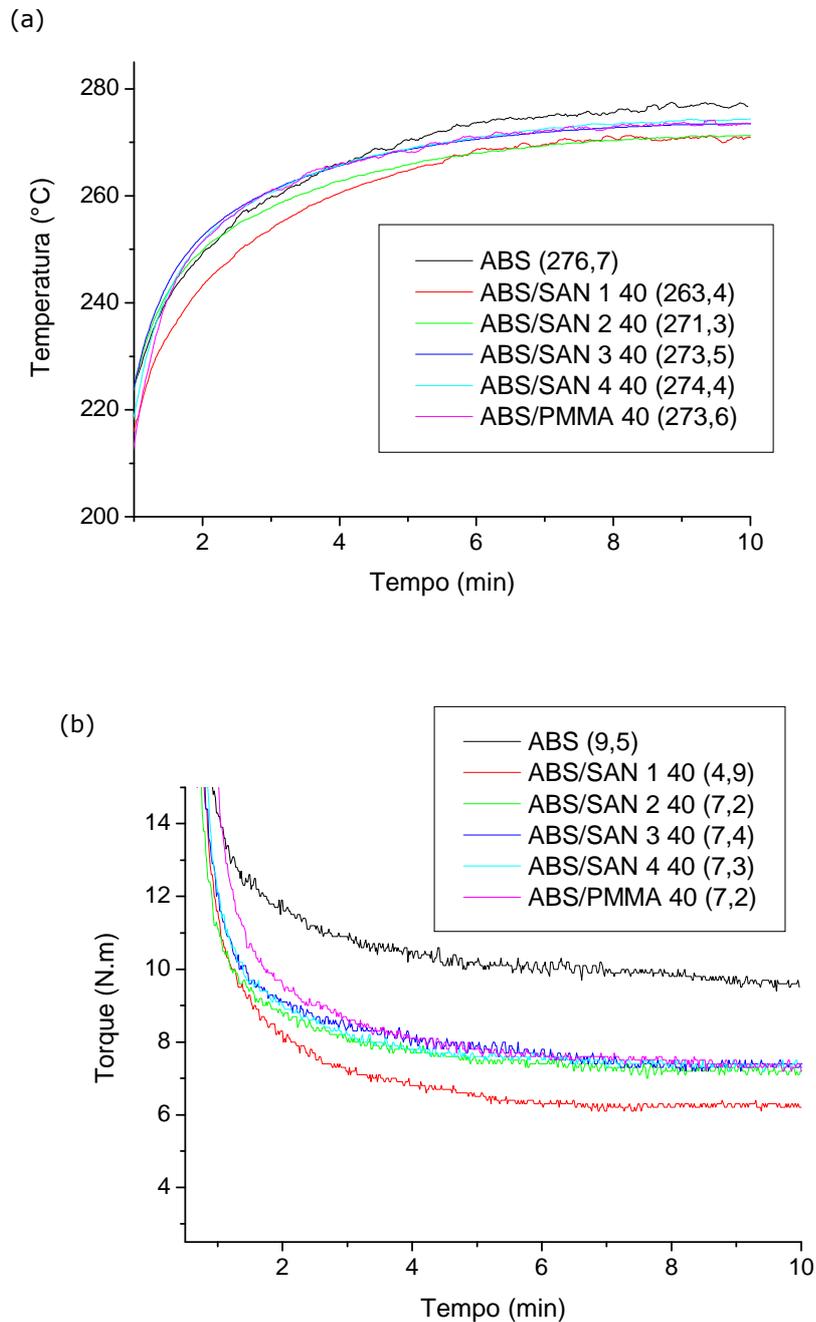


Figura 6.2 Temperatura da massa fundida e torque em função do tempo para o ABS e blendas ABS/SAN, ABS/PMMA com 40% em massa de fase borrachosa. Curvas obtidas para temperatura da câmara a 250 °C e rotação de 60 rpm. Valores entre parênteses correspondem as temperaturas da massa fundida e aos torques após 10 minutos.

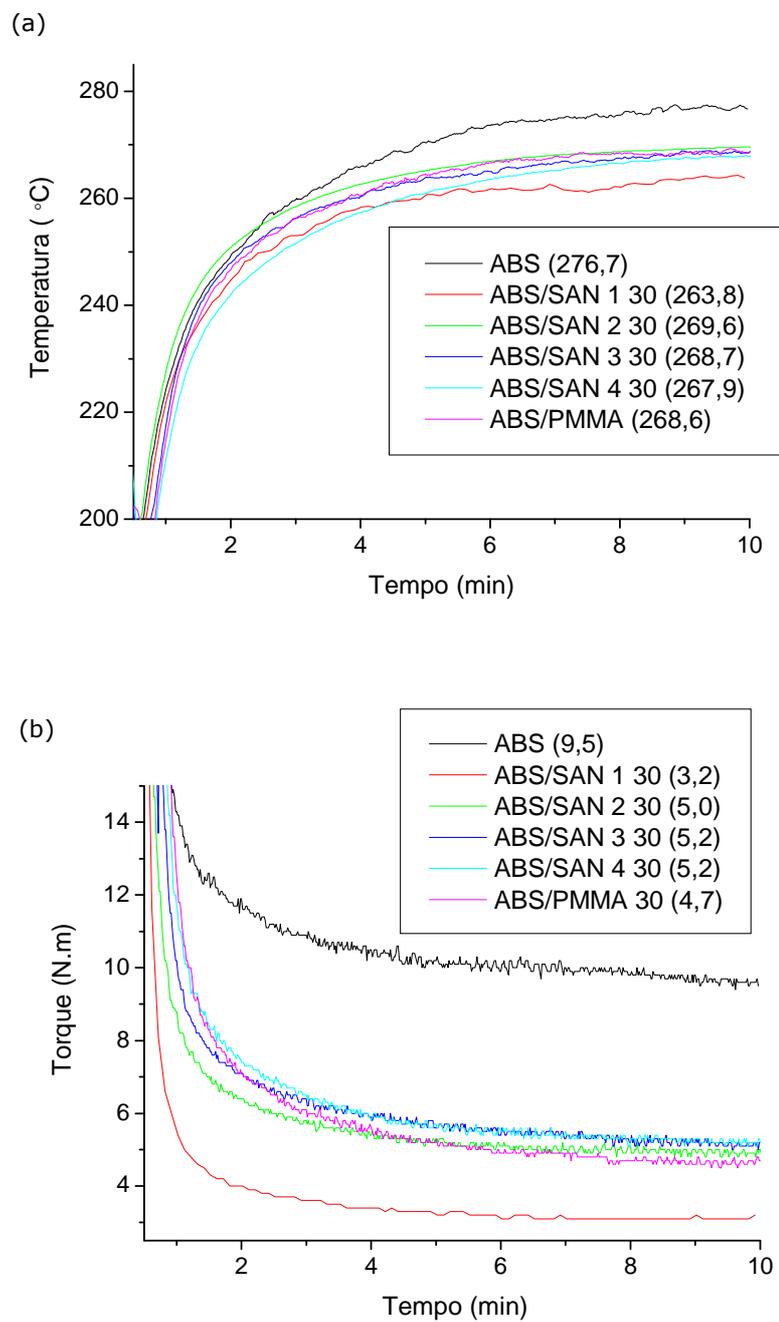


Figura 6.3 Temperatura da massa fundida e torque em função do tempo para o ABS e blendas ABS/SAN, ABS/PMMA com 30% em massa de fase borrachosa. Curvas obtidas para temperatura da câmara a 250 °C e rotação de 60 rpm. Valores entre parênteses correspondem as temperaturas da massa fundida e aos torques após 10 minutos.

O SAN 1 apresenta a menor massa molar dentre os tipos de SAN utilizados. Seu conteúdo de acrilonitrila (assim como o do SAN 2 e 4) é tal que fica fora da janela de miscibilidade, ou seja, existiriam duas fases SAN livre. A razão para que o torque seja bem inferior ao torque das demais composições seria que a fase SAN 1 formada, estaria atuando como um agente lubrificante, facilitando o fluxo do fundido. Sabe-se que em sistemas poliméricos imiscíveis onde a razão de viscosidade é muito baixa, ou seja, onde a viscosidade da fase matriz é muito maior que a viscosidade da fase dispersa, o componente com menor viscosidade atua como lubrificante e tende a segregar em regiões onde sofre altas taxas de cisalhamento no equipamento de mistura. [64]. As blendas com PMMA e SAN 3, que teoricamente são miscíveis com a fase SAN livre do ABS, não apresentam uma fase a mais. Assim, mesmo o PMMA tendo uma massa molar próxima do SAN 1 não teria a habilidade de atuar como lubrificante porque termodinamicamente suas moléculas tendem a se misturar com as moléculas de SAN livre do ABS, não existindo assim uma interface PMMA/SAN livre do ABS. Nas demais blendas formadas por SAN 2 e 4, que também não seriam miscíveis, a massa molar da fase formada por estes não teria a habilidade de lubrificar o sistema por ser elevada.

A Figura 6.4 apresenta a relação entre torque obtido após 10 minutos e composição para as resinas puras e os sistemas diluídos com SAN e PMMA. Os resultados apresentam uma relação bem definida, ou seja, aumentando a concentração de fase borrachosa o torque tende a aumentar. Para cada tipo de resina adicionada (SAN ou PMMA), esta relação pode ser ajustada num polinômio de segunda ordem com coeficientes de correlação (R^2) próximos de 1.

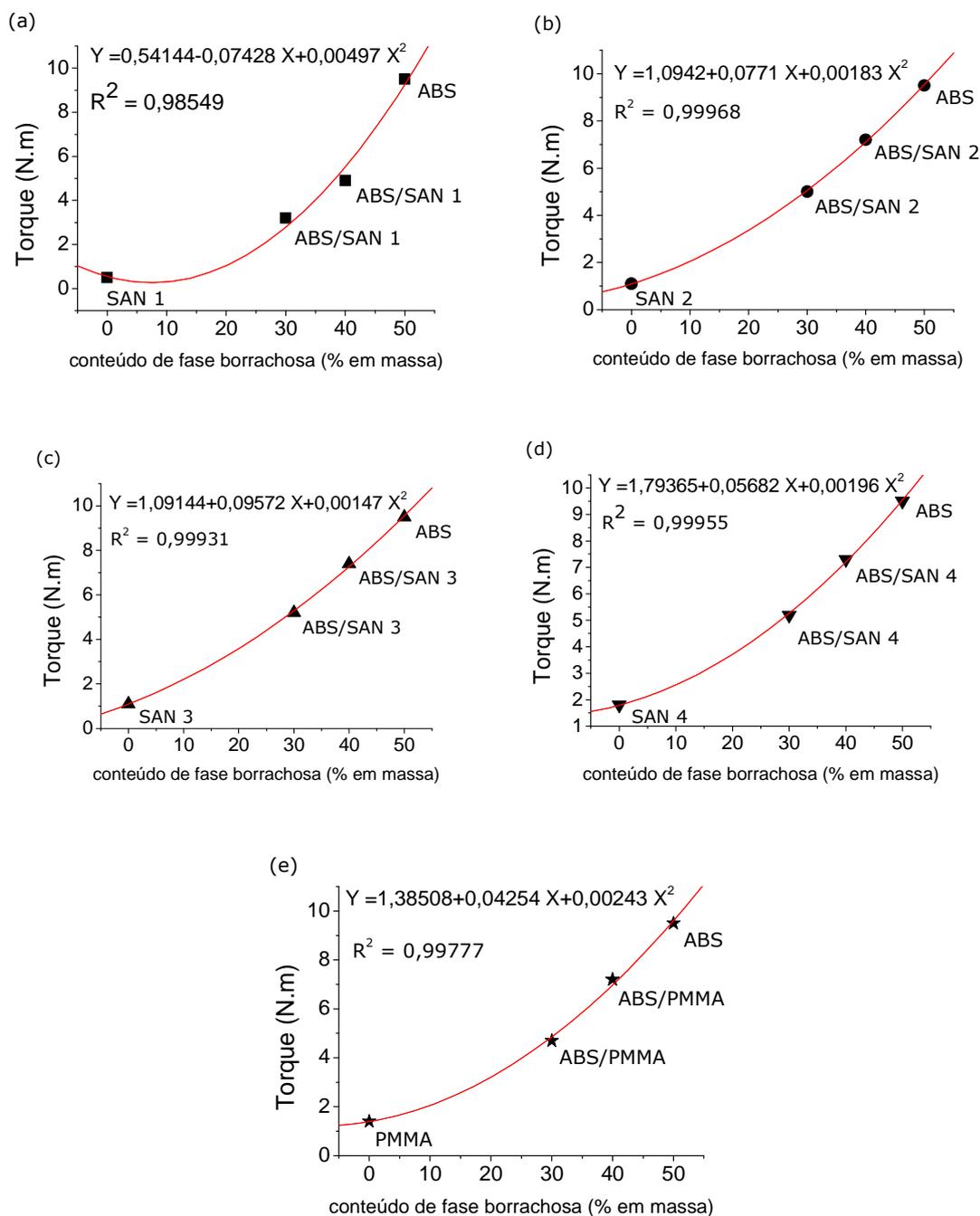


Figura 6.4 Torque em função da composição. (Valores de torque obtidos em 10 minutos)

Com o objetivo de se avaliar a relação torque x tempo para as blendas PBT/ABS/MGE, as composições ABS/SAN 1 e ABS/PMMA com 30 e 40% de fase borrachosa foram adicionadas ao PBT. Estes sistemas foram escolhidos com base nos resultados apresentados anteriormente. A blenda ABS/SAN 1

apresentou os menores valores de torque tanto com 40 como com 30% em massa de fase borrachosa. Sendo o objetivo do trabalho, obter composições PBT/ABS/MGE como menor viscosidade, o sistema ABS/SAN 1 mostrou-se mais adequado. A blenda ABS/PMMA apresentou curvas de torque muito próximas as das demais blendas com SAN 2, 3 e 4. Assim, este sistema foi escolhido devido a sua miscibilidade com o SAN livre do ABS. Assim, as blendas com PBT teriam um sistema ABS/SAN 1 de baixa viscosidade adicionado e um sistema ABS/PMMA miscível adicionado.

A Tabela 6.7 apresenta os valores de torque para 10 minutos de ensaio. O torque e a temperatura da massa fundida demonstram serem função da massa molar do PBT, pois diminuem com a diminuição da mesma. (Tabela 5.4).

Tabela 6.7 Torque e temperatura da massa fundida para PBT's puros.

Polímeros	Torque (N.m)	Temperatura (°C)
PBT 315	3,8	266,5
PBT 325	1,7	265,2
PBT 195	0,1	262,4

A Figura 6.5 (a e b) apresenta o comportamento da temperatura e do torque em função do tempo para os três *grades* de PBT usados no trabalho. Como se observa, ao longo de todo tempo de ensaio a temperatura e o torque são substancialmente influenciados pelo tipo de PBT. A temperatura estabiliza a partir de 8 minutos e torque também tende a se manter constante. No intervalo de tempo de 2 a 8 minutos a temperatura da massa fundida aumenta e o torque diminui, logo, nesta região não se pode afirmar que as resinas estão sofrendo degradação térmica.

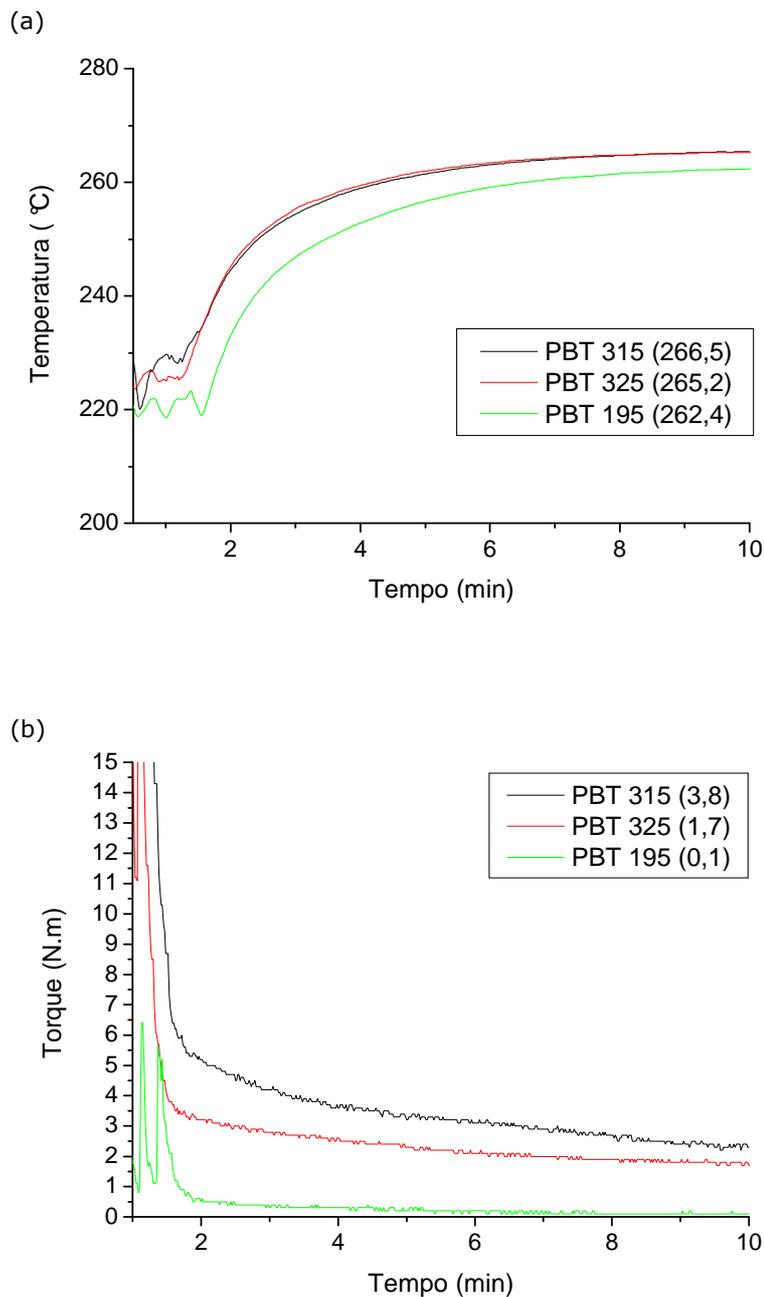


Figura 6.5 Temperatura da massa fundida e torque em função do tempo para PBT puros. Curvas obtidas para temperatura da câmara a 250 °C e rotação de 60 rpm. Valores entre parênteses correspondem as temperaturas da massa fundida e aos torques após 10 minutos.

Composições PBT/ABS compatibilizadas e não compatibilizadas foram extrudadas. O objetivo foi avaliar o torque e a temperatura da massa fundida

com e sem a presença das reações químicas que ocorrem entre os grupos carboxílicos e hidroxílicos final de cadeia do PBT e o grupo epoxi do MGE. A Tabela 6.8

Tabela 6.8 Torque e temperatura da massa fundida para blendas PBT/ABS compatibilizadas e não compatibilizadas, respectivamente com composição 60/40 e 55/40/5.

BLENDAS	Torque (N.m)	Temperatura (°C)	Torque (N.m)	Temperatura (°C)
	10 minutos		20 minutos	
PBT 315/ABS	4,1	268,3	2,8	266,5
PBT 315/ABS/MGE	6,8	271,9	4,8	268,8
PBT 325/ABS	2,3	266,0	1,1	264,8
PBT 325/ABS/MGE	6,0	272,1	3,5	267,0
PBT 195/ABS	1,4	262,3	1,1	263,3
PBT 195/ABS/MGE	2,5	264,3	2,1	265,0

apresenta os valores de torque e temperatura da massa fundida para 10 e 20 minutos de mistura. A adição de 5% de compatibilizante aumenta o torque e a temperatura da massa fundida independentemente do tipo de matriz PBT que compõe a blenda. A Tabela 6.9 apresenta a porcentagem de aumento no torque para 10 e 20 minutos de mistura. A adição do compatibilizante aumenta o torque e, conseqüentemente a viscosidade da blenda em mais de 65 % para a blenda com PBT 315. O tipo de PBT influencia substancialmente este aumento no torque, pois o PBT 325 apresenta aumento em torno de 160 % para 10 minutos. Pode-se concluir que a tendência em gerar um maior grau de reações químicas entre o PBT e o MGE ocorre na seguinte ordem: PBT 325> PBT195> PBT 315.

Tabela 6.9 Porcentagem de aumento no torque para blendas compatibilizadas com 5% em massa de MGE.

Blendas	Aumento no Torque (%) (*)	
	10 minutos	20 minutos
PBT 315/ABS/MGE	65,8	71,4
PBT 325/ABS/MGE	160,9	218,9
PBT 195/ABS/MGE	78,6	90,91

$$(*) \text{ (Torque}_{\text{(blenda compatibilizada)}} \times 100 / \text{Torque}_{\text{(blenda não compatibilizada)}}) - 100$$

Hale et. al. [13] propuseram que ocorrem três tipos principais de reações químicas entre os grupos epoxídicos do compatibilizante e os grupos funcionais hidroxila e carboxila, principais grupos finais de cadeia do PBT (Figura 4.2). A saber: reações de substituição, que são benéficas para a compatibilização, pois promovem uma maior interação na interface (matriz PBT/fase SAN do ABS); entrecruzamento, onde a abertura do anel epóxi gera grupos hidróxidos secundários que podem reagir com outros grupos epoxi resultando em entrecruzamento de cadeias; e, reações de polimerização no compatibilizante, através da abertura do anel epóxi na presença de um iniciador [77].

Ito et al. [65] obtiveram por titulometria a concentração de grupos carboxílicos para três tipos de PBT, a saber: PBT 315 = 55 $\mu\text{eq} / \text{g}$, PBT 325 e PBT 195 = 29 $\mu\text{eq} / \text{g}$. Uma maior concentração de grupos carboxílicos final de cadeia é encontrada no PBT 315, logo, blendas PBT/ABS/MGE com este tipo de PBT teriam uma maior possibilidade de reações químicas formando PBT-g-MGE. Assim, a tendência é que a porcentagem de aumento no torque nestas blendas em relação aos sistemas sem compatibilizante fosse maior. No entanto, não foi isso que se observou. Poliésteres comerciais, como o PET e o PBT, contém resíduos de catalisadores oriundos do processo de polimerização que podem alterar a reatividade destes polímeros. Estes catalisadores são geralmente resíduos de antimônio, titânio, germânio, gálio, manganês, zinco, cobalto e compostos fosforosos. Stewart et al. [66] estudaram o efeito dos

catalisadores presentes em poliésteres sob as reações entre poliésteres e grupos funcionais epóxi de polímeros. A cinética de reação dos poliésteres com copolímeros formados por metacrilado de glicidila é fortemente influenciada pela natureza dos catalisadores usados para preparar os poliésteres. Dentre os vários tipos de catalisadores estudados o antimônio demonstrou ser mais eficiente na catalisação das reações.

As blendas formadas por PBT 325 e PBT 195 podem apresentar uma maior interação com o compatibilizante devido a presença destes resíduos de catalisadores empregados na polimerização. Assim, uma hipótese seria que a presença dos catalisadores estaria sendo mais efetiva no aumento da porcentagem de torque do que a concentração de grupos carboxílicos final de cadeia.

O tempo de mistura também influencia a porcentagem de aumento de torque, o que estaria evidenciando uma contínua reatividade dentro da câmara. Se as reações químicas entre os grupos finais de cadeia dos três tipos de PBT utilizados neste trabalho cessassem em algum momento no intervalo de tempo adotado neste ensaio (20 minutos), a porcentagem de aumento do torque seria constante. Entretanto, deve-se levar em consideração também a degradação dos sistemas. Se os sistemas sem compatibilizante tenderem a degradar mais que os com compatibilizante, poderia se constatar também aquele aumento na porcentagem verificado na Tabela 6.9. Assim, duas hipóteses podem ser sugeridas as blendas PBT/ABS compatibilizadas *in situ* com o copolímero MGE, via mistura mecânica por extrusão, primeira: estas blendas continuariam a reagir se submetidas novamente a aquecimento e cisalhamento; segunda: a degradação das blendas PBT/ABS não compatibilizadas seria maior do que as compatibilizadas.

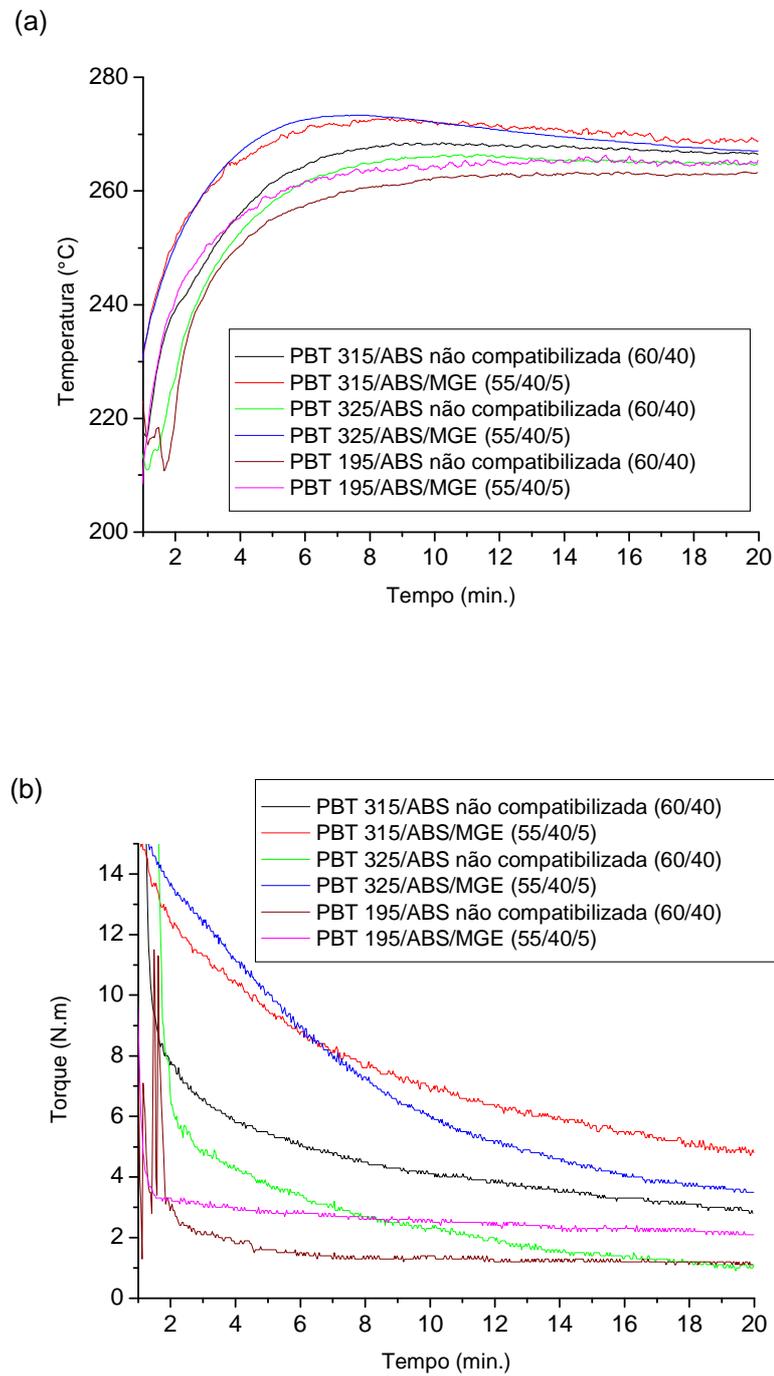


Figura 6.6 Temperatura da massa fundida e torque em função do tempo para blendas PBT/ABS não compatibilizadas e compatibilizadas. Curvas obtidas para temperatura da câmara a 250 °C e rotação de 60 rpm.

A Figura 6.6 (a e b) apresenta as curvas completas de temperatura e torque versus tempo para as blendas compatibilizadas e as não

compatibilizadas. A adição de 5% em massa de MGE gera aumento na temperatura da massa fundida e no torque como mencionado anteriormente. Durante os primeiros 5 minutos de mistura, a temperatura aumenta drasticamente, em especial para as blendas com PBT 315 e 325. Na Figura 6.6 (a) observa-se que a temperatura das blendas estabiliza depois de aproximadamente 14 minutos de mistura. Entretanto, o torque das blendas PBT 315/ABS e PBT 325/ABS compatibilizadas e não compatibilizadas continua a diminuir com o tempo e não estabiliza mesmo com mais de 15 minutos de ensaio (Figura 6.6(a e b)). Pode-se concluir que após a estabilização da temperatura as blendas apresentam degradação. Resíduos ácidos de surfactante provenientes da polimerização do ABS interagem com as moléculas de PBT. Mantovani [2] estudou a interação destes resíduos ácidos com o PBT através de reometria de torque e observou uma drástica e abrupta redução do torque com o aumento na concentração de ácido. Analisando o torque de blendas PBT/ABS/MGE utilizando ABS com 3,6 e 0,9 % de resíduos ácidos e um ABS sem a presença destes, observou que com a ausência dos resíduos ácidos há um aumento acentuado do torque. O torque também mostrou ser função do conteúdo de resíduo ácido, sendo menor na blenda com 3,6%. Estes resultados evidenciaram que a presença de resíduos ácidos também degrada o compatibilizante.

Além da degradação proveniente da ação dos resíduos ácidos do ABS obtido por polimerização em emulsão, a degradação térmica da matriz PBT também pode estar acontecendo. No PBT, as reações de degradação térmica levam a formação de uma série de oligômeros cíclicos, que são produtos de reações de troca intramolecular [67].

Na Figura 6.6 observa-se ainda uma inversão no valor do torque para as blendas compatibilizadas com PBT 315 e 325, a qual ocorre com aproximadamente sete minutos de ensaio. Apesar da blenda PBT 315/ABS/MGE apresentar uma fase matriz com maior massa molar, o torque desta blenda é menor que aquele observado para a composição PBT 325/ABS/MGE, para tempos inferiores a 7 minutos. Este comportamento poderia estar relacionado a uma maior reatividade do PBT 325 com o MGE.

Sun et al. [68] estudaram PBT/ABS e PBT/ABS-g-GMA o torque apresentou-se maior nas blendas compatibilizadas e, com o aumento da concentração de GMA o torque também aumentou, evidenciando a presença de reações químicas entre o PBT e o GMA. Um aumento na temperatura das blendas compatibilizadas também foi observado e atribuído ao calor exotérmico das reações *in situ*. Observaram que a diferença entre a temperatura do ensaio e a temperatura da massa fundida estabilizava em torno de 20-30 °C a mais que a temperatura da câmara do ensaio. Comportamento semelhante foi encontrado no presente trabalho, pois a temperatura da massa fundida apresentou-se entre 15 e 22 °C mais alta que a da câmara.

A fase matriz das blendas é formada por diferentes *grades* de PBT, e o comportamento do fundido sofre grande influência destas sobre o valor absoluto do torque. A presença de uma fase matriz com baixa massa molar diminui drasticamente o torque da blenda, como se observa para o sistema PBT 195/ABS compatibilizado e não compatibilizado. Estas composições apresentam torque estável em praticamente todo tempo decorrido no ensaio, sem indicação de degradação térmica, a qual estaria relacionada ao menor aquecimento viscoso da blenda que atingiu valores em torno de 260 °C. (Figura 6.6 (a e b)).

O torque e a temperatura da massa fundida para as blendas com adição de ABS modificado com SAN 1 ou PMMA podem ser observados na Tabela 6.10. Para as blendas com PBT 315 a adição de ABS modificado com SAN 1 ou PMMA praticamente não altera o torque, tanto para 10 como para 20 minutos de mistura. Já nas blendas com PBT 325 a adição do ABS modificado com PMMA gera blendas com torque maior que aquelas onde se adicionou ABS/SAN 1. A miscibilidade do PMMA com a fase SAN livre do ABS pode estar favorecendo uma maior reatividade do grupo epóxi do compatibilizante com os grupos finais de cadeia do PBT, uma vez que o MGE é miscível com o SAN.

As blendas com PBT 195 apresentam os menores valores de torque, os quais estão relacionados com a menor massa molar da matriz.

Tabela 6.10 Torque e temperatura da massa fundida para blendas PBT/ (ABS/SAN 1 ou PMMA)/MGE.

BLENDAS	Torque (N.m)	Temperatura (°C)	Torque (N.m)	Temperatura (°C)
	10 minutos		20 minutos	
PBT 315/ABS/MGE	6,8	271,9	4,8	268,8
PBT 315/(ABS/SAN 1 40)/MGE	6,6	273,5	4,4	269,5
PBT 315/(ABS/PMMA 40)/MGE	6,6	272,0	4,5	269,1
PBT 315/(ABS/SAN 1 30)/MGE	5,9	271,7	4,0	268,3
PBT 315/(ABS/PMMA 30)/MGE	5,9	271,9	3,6	268,7
PBT 325/ABS/MGE	6,0	272,1	3,5	267,0
PBT 325/(ABS/SAN 1 40)/MGE	5,7	272,3	3,4	267,2
PBT 325/(ABS/PMMA 40)/MGE	6,5	264,4	4,0	266,6
PBT 325/(ABS/SAN 1 30)/MGE	4,5	268,5	2,7	266,7
PBT 325/(ABS/PMMA 30)/MGE	5,9	270,8	3,5	266,8
PBT 195/ABS/MGE	2,5	264,3	2,1	265,0
PBT 195/(ABS/SAN 1 40)/MGE	2,1	264,5	1,7	264,7
PBT 195/(ABS/PMMA 40)/MGE	1,9	263,9	1,4	264,7
PBT 195/(ABS/SAN 1 30)/MGE	1,7	263,8	1,7	263,8
PBT 195/(ABS/PMMA 30)/MGE	1,4	263,9	1,2	263,8

A Figura 6.7 apresenta as curvas de temperatura e torque versus tempo para as composições com 20 e 16 % em massa de fase borrachosa, ou seja, aquelas onde foi adicionado ABS puro, ABS/SAN 1 40 ou ABS/PMMA 40. Na Figura 6.7 (a), a diminuição observada no torque das blendas com a adição do ABS modificado com SAN ou PMMA é irrelevante. A adição de SAN ou PMMA não altera significativamente o torque das blendas com PBT 315 compatibilizadas.

Na Figura 6.7 (b) a adição de ABS modificado com SAN 1 ou PMMA novamente, não alterou significativamente o torque das blendas com PBT 325 compatibilizadas.

Na Figura 6.7 (c) a estabilização da temperatura ocorre em torno de 265 °C. As curvas das blendas com ABS modificado apresentam um torque menor que o das blendas com ABS, mas como nos outros sistemas houve diminuição irrelevante. Pode-se concluir que a adição dos sistemas ABS/SAN 1 40 ou ABS/PMMA 40 não diminui significativamente o torque e, conseqüentemente, a

viscosidade da blenda para um dado tipo de PBT. Vale ressaltar que este comportamento ocorre para uma condição que envolve taxas de cisalhamento não constantes, a constar: taxas de cisalhamento máximas no rotor esquerdo igual a $78,9 \text{ s}^{-1}$ e no rotor direito igual a $52,6 \text{ s}^{-1}$, enquanto as taxas de cisalhamento mínimas são $8,0 \text{ s}^{-1}$ e $5,3 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Estes valores foram calculados a partir da equação 5.3.

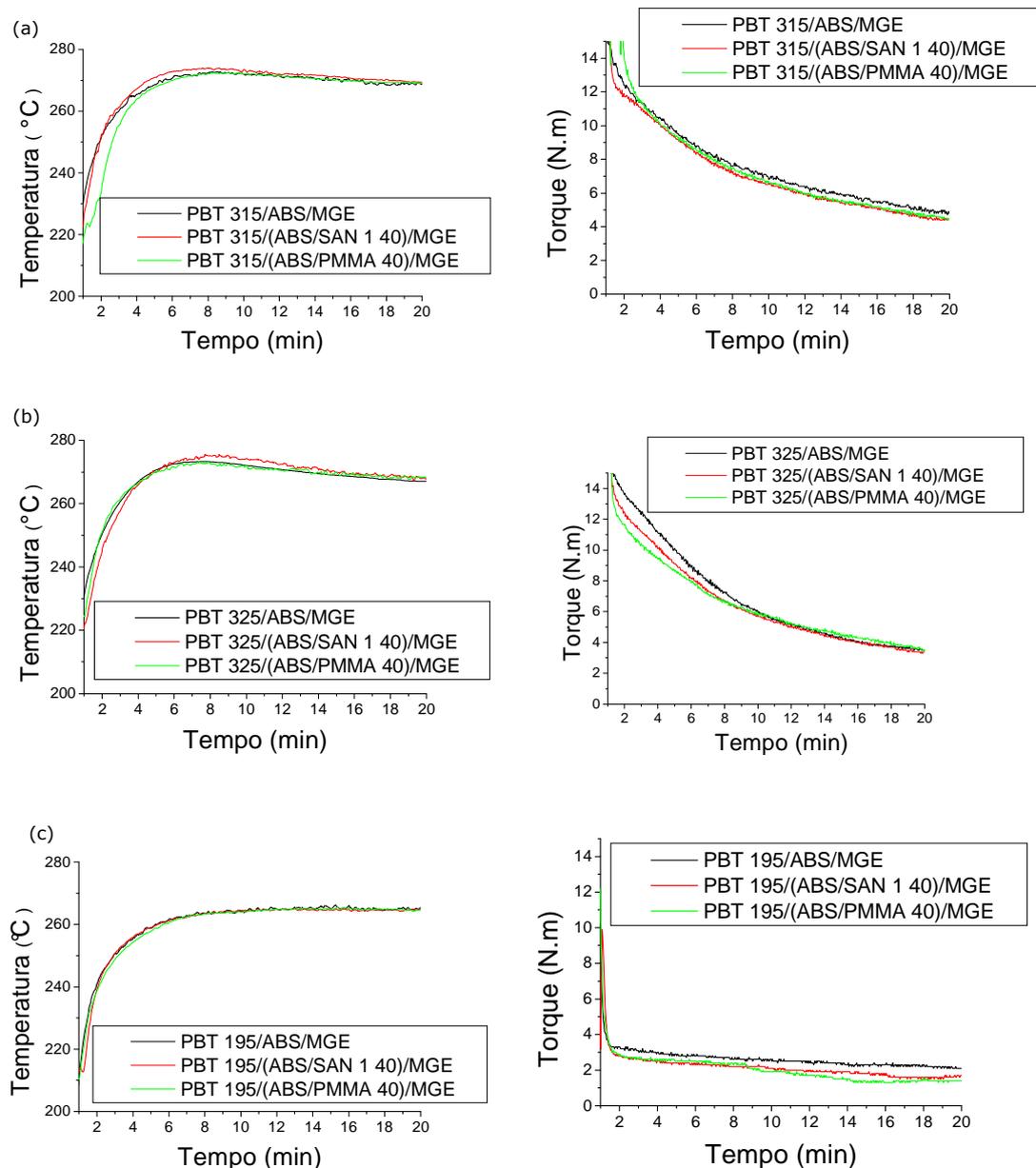


Figura 6.7 Temperatura da massa fundida e torque em função do tempo para PBT/ABS/MGE e PBT/[ABS/(SAN 1 ou PMMA)]/MGE. Blendas com 20 e 16 % em massa de fase borrachosa. Curvas obtidas para temperatura da câmara a 250 °C e rotação de 60 rpm.

A Figura 6.8 apresenta as curvas para as blendas com 30% em massa de fase borrachosa. A temperatura da massa fundida é praticamente a mesma observada para os sistemas da Figura 6.7. Nestas blendas, a diminuição do conteúdo de fase borrachosa de 20 % nas blendas com ABS para 12 % nas

blendas com ABS modificado com SAN ou PMMA, gerou uma redução mais significativa no torque em 10 minutos, para todas as composições. A composição PBT 325/(ABS/PMMA 30)/MGE apresentou comportamento distinto, não apresentou diminuição no torque, sendo que a partir de 10 minutos a curva se sobrepõe a da composição com ABS não modificado.

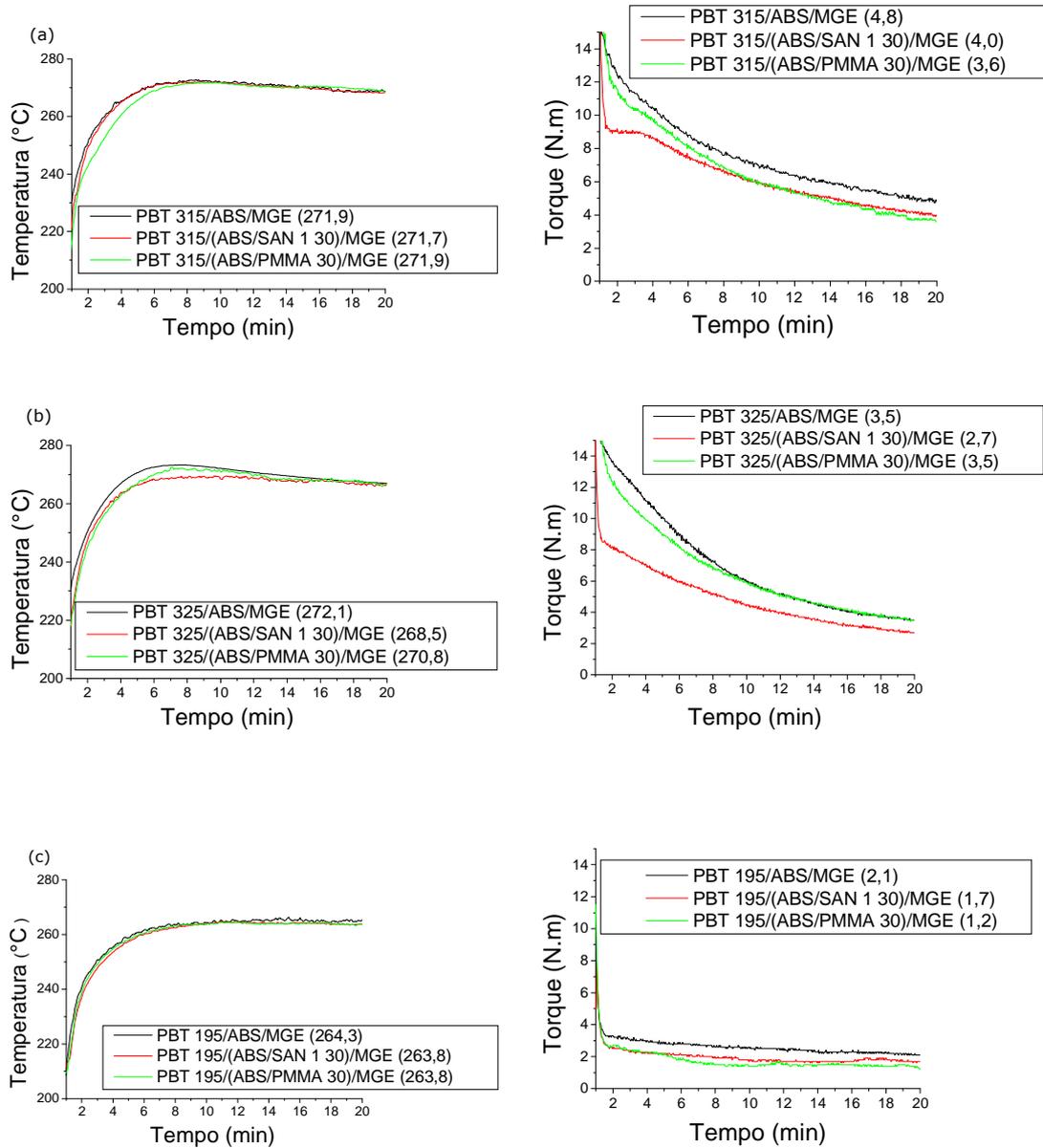


Figura 6.8 Temperatura da massa fundida e torque em função do tempo para PBT/ABS/MGE e PBT/[ABS/(SAN 1 ou PMMA)]/MGE. Blendas com 20 e 12 % em massa de fase borrachosa. Curvas obtidas para temperatura da câmara a 250 °C e rotação de 60 rpm.

O comportamento do torque em função do conteúdo de fase borrachosa para um tempo de ensaio igual a 10 minutos pode ser observado na Figura 6.9. Observa-se que o aumento no conteúdo de fase borrachosa praticamente não altera o valor do torque, ou seja, a adição dos sistemas (ABS/SAN 1 ou ABS/PMMA) não diminui significativamente a resistência do fundido e, por conseqüência, a viscosidade da blenda. Este comportamento evidencia que a viscosidade dos sistemas PBT/ABS/MGE é mais influenciada pela reatividade do compatibilizante com a matriz do que pelo conteúdo de fase borrachosa presente na blenda. Analogamente, sistemas constituídos somente por ABS/SAN ou PMMA são substancialmente influenciados pelo conteúdo de fase borrachosa, uma vez que não existe a competição entre conteúdo de fase borrachosa em função das reações de químicas. (Figura 6.4 (a,b,c,d,e))

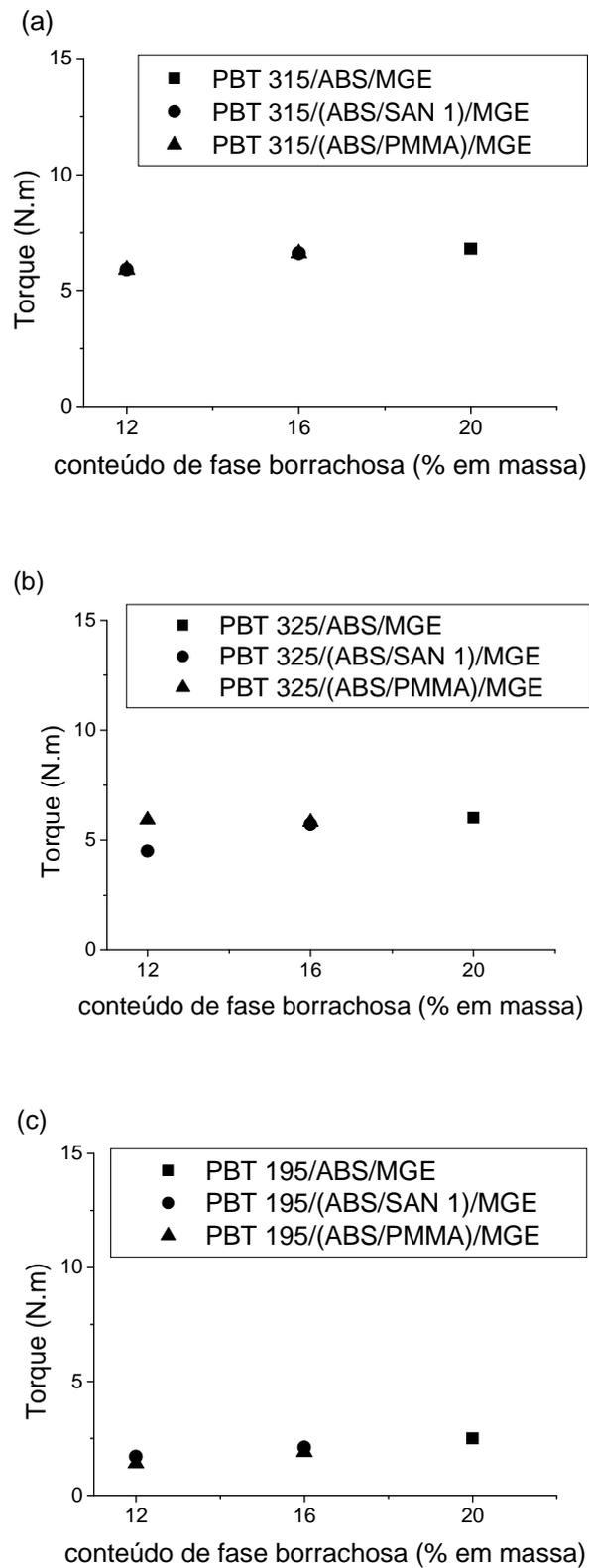


Figura 6.9 Torque versus composição. Proporção mássica das blendas 55/40/5. Obtidas a 250 °C, 60 rpm e tempo igual a 10 minutos.

6.2.2 Reometria Capilar das resinas puras, dos sistemas ABS/SAN e ABS/PMMA diluídos e das blendas PBT/ABS compatibilizadas

A importância de se analisar o comportamento dos polímeros a altas taxas de cisalhamento, está na relação indireta que se pode estabelecer com as condições de processamento por injeção. Na reometria capilar as resinas experimentam elevadas taxas de cisalhamento, que também ocorrem no processamento por injeção.

A viscosidade das resinas SAN, PMMA e ABS foi medida para médias e altas taxas de cisalhamento, conforme apresentado na Figura 6.10. Para as menores taxas de cisalhamento, o PMMA e SAN 1 apresentam os menores valores de viscosidade. Já o SAN 2, SAN 3 e SAN 4 apresentam uma nítida sobreposição das curvas, ou seja, a viscosidade destas resinas é praticamente igual, com diferenças irrelevantes. Pode-se dizer que para taxas de cisalhamento mais baixas a massa molar das resinas adicionadas influencia diretamente a viscosidade das blendas. Entre as resinas SAN, o SAN 1 apresenta a menor massa molar e como consequência disto menor viscosidade.

Com o aumento da taxa de cisalhamento nota-se que a viscosidade das resinas tende a convergir para um ponto comum, ou seja, a altas taxas de cisalhamento não há mais influência da massa molar sobre o comportamento das mesmas. A influência da massa molar ocorre com maior intensidade a taxas menores. Esta característica torna-se importante no processo de moldagem por injeção, por analogia, pode-se dizer que as resinas SAN e PMMA teriam o mesmo comportamento quando submetidas a este tipo de processamento.

O ABS apresenta maiores valores de viscosidade em relação as resinas SAN e PMMA, o que já era esperado, visto que a viscosidade do ABS é fortemente influenciada pela sua composição. Os altos valores de viscosidade devem-se a presença da fase borrachosa e do SAN enxertado.

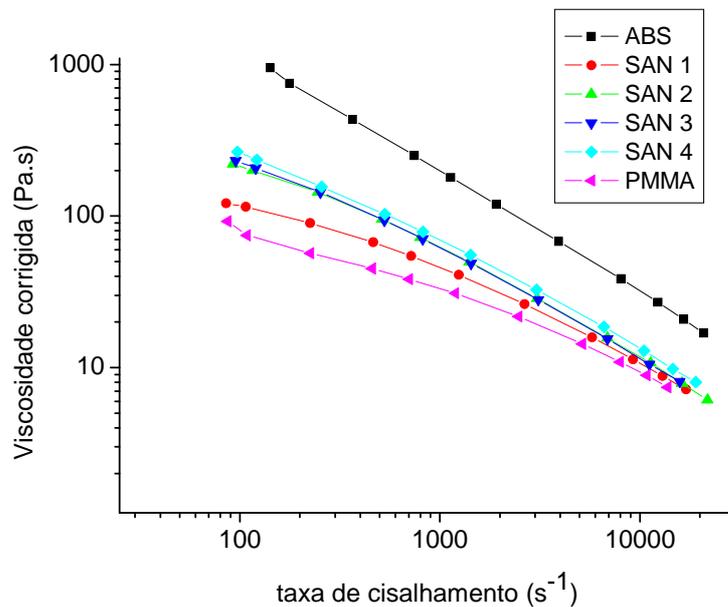


Figura 6.10 Viscosidade versus taxa de cisalhamento para ABS, SAN e PMMA. Curvas obtidas a 250 °C.

A Tabela 6.11 apresenta os valores dos índices de potência para o ABS e as resinas SAN e PMMA a altas taxas de cisalhamento. O valor de n é uma medida da pseudoplasticidade do polímero e, quanto menor o valor de n , maior a pseudoplasticidade do polímero. Moléculas grandes e flexíveis, como as moléculas poliméricas, devido ao elevado grau de emaranhamento produzem vários pontos de contato entre seus segmentos ao longo de seu comprimento. Estes pontos de contato atuam de forma a evitar o livre movimento destas moléculas e/ou de seus segmentos, de forma que confere ao sistema uma viscosidade maior em taxas de deformação baixas. Na medida em que o cisalhamento imposto é capaz de iniciar a eliminação destes pontos de contato, alinhando as moléculas na direção do cisalhamento, a viscosidade aparente do sistema é gradualmente diminuída, este comportamento caracteriza a pseudoplasticidade observada nos polímeros [69, 76]. O ABS apresenta o menor valor de n , logo é o mais pseudoplástico. Esta característica deve-se a arquitetura molecular tipo *core-shell* discutida anteriormente.

Tabela 6.11 Índice de potência para o ABS, SAN e PMMA obtido em altas taxas de cisalhamento.

Resina	n	Taxa de cisalhamento (s⁻¹)
ABS	0,19	12 308
SAN 1	0,28	12 999
SAN 2	0,21	11 328
SAN 3	0,22	11 182
SAN 4	0,24	10 512
PMMA	0,40	10 837

O comportamento das blendas ABS/SAN e ABS/PMMA, bem como do ABS, pode ser observado na Figura 6.11. Nota-se que a adição de SAN ou PMMA ao ABS produz sistemas com menor viscosidade. Esta diminuição é mais acentuada para as blendas com concentração de fase borrachosa igual a 30 % em massa Figura 6.11 (b). Para uma mesma concentração de fase borrachosa, o tipo de resina (SAN ou PMMA) adicionada faz com que as curvas praticamente sobreponham. Assim, há tendência de os sistemas não serem fortemente influenciados pelo tipo de resina adicionada ao ABS. Pode-se concluir que o comportamento de fluxo das blendas ABS/SAN ou ABS/PMMA a médias e altas taxas de cisalhamento é influenciado principalmente pelo conteúdo de fase borrachosa e não pelo tipo de resina usada na diluição do ABS.

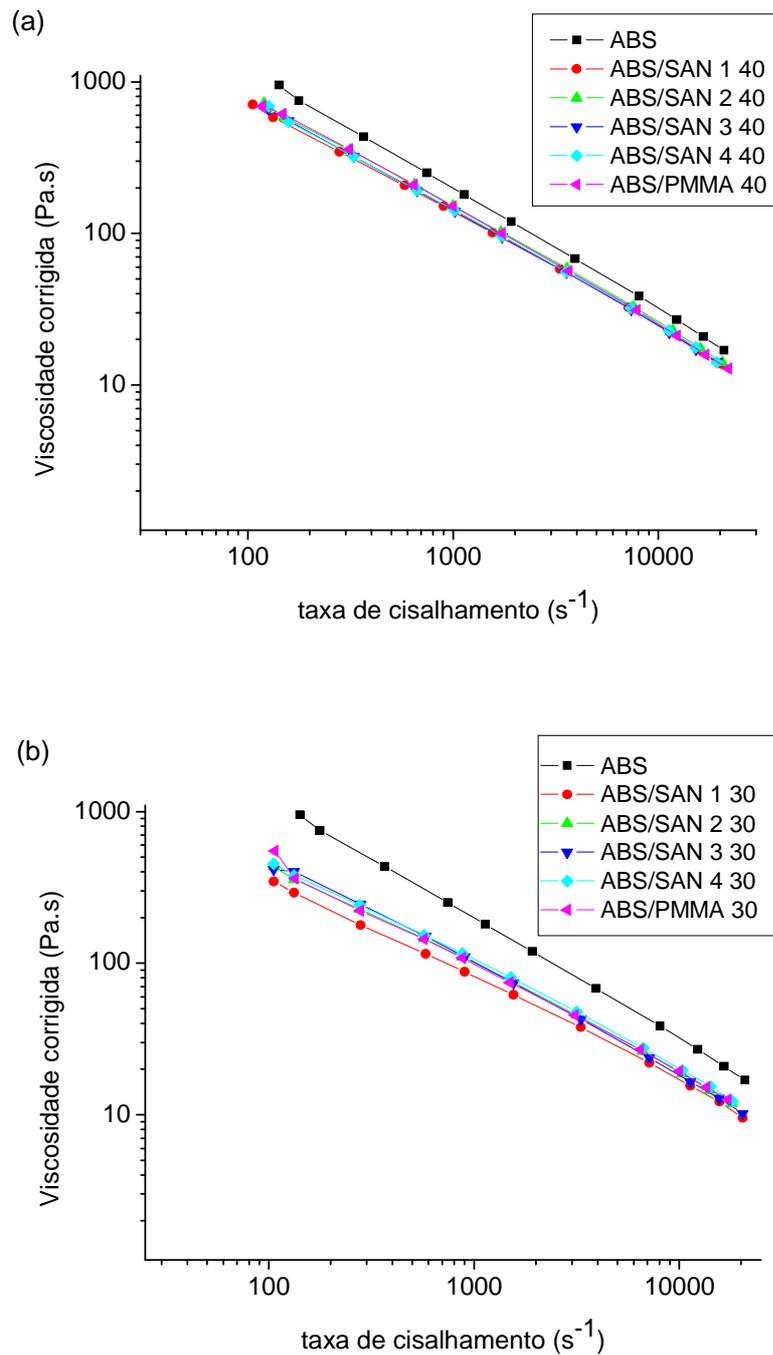


Figura 6.11 Viscosidade versus taxa de cisalhamento para o ABS e suas blendas. Curvas obtidas a 250 °C.

A Tabela 6.12 apresenta os valores dos índices de potência para o ABS e as blendas ABS/SAN e ABS/PMMA a altas taxas de cisalhamento. A adição de SAN ou PMMA não altera significativamente o índice de potências das

blendas em relação ao ABS puro. Porém observa-se uma leve tendência a um aumento nestes valores, mostrando uma diminuição na pseudoplasticidade das misturas.

Tabela 6.12 Índice de potências para o ABS e as blendas ABS/SAN e ABS/PMMA a altas taxas de cisalhamento.

Blendas	N	Taxa de cisalhamento (s⁻¹)
ABS	0,19	12 308
ABS/SAN 1 40	0,22	11 336
ABS/SAN 2 40	0,20	11 761
ABS/SAN 3 40	0,22	11 314
ABS/SAN 4 40	0,22	11 273
ABS/PMMA 40	0,18	12 361
ABS/SAN 1 30	0,22	11 336
ABS/SAN 2 30	0,25	10 343
ABS/SAN 3 30	0,22	11 314
ABS/SAN 4 30	0,23	10 400
ABS/PMMA 30	0,27	10 001

A Figura 6.12 apresenta a relação viscosidade versus taxa de cisalhamento para o ABS e os três tipos de PBT usados neste trabalho. A pseudoplasticidade é marcada pelo aumento da taxa de cisalhamento e conseqüente diminuição da viscosidade dos polímeros. Observa-se grande diferença na viscosidade entre os PBT's, a qual se deve a principal diferença intrínseca entre os mesmos, ou seja, a massa molar. Assim, ao longo de todo o intervalo de taxas de cisalhamento utilizado o PBT 195 apresenta os menores valores de viscosidade. Nota-se, entretanto, que em taxas mais baixas o ABS apresenta uma elevada viscosidade do fundido em relação aos PBT's, mas com o aumento da taxa de cisalhamento esta diferença diminui. Para altas taxas de cisalhamento, observa-se a tendência do PBT 315 apresentar a mesma viscosidade do ABS. Esta característica torna-se importante no

processo de moldagem por injeção, onde o ABS e o PBT 315 apresentariam comportamento similar.

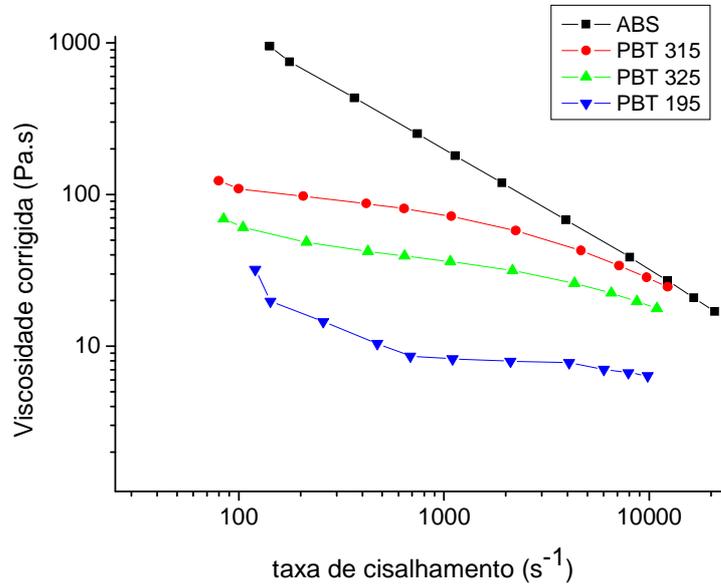


Figura 6.12 Viscosidade versus taxa de cisalhamento para o ABS e diferentes tipos de PBT. Curvas obtidas a 250 °C.

A Tabela 6.13 apresenta os valores dos índices de potência para o ABS e os três tipos de PBT a altas taxas de cisalhamento. O índice de potências é influenciado pelo tipo de resina. O ABS é o mais pseudoplástico. Entre os PBT's o índice de potências aumenta com a diminuição da massa molar das resinas.

Tabela 6.13 Índice de potências para o ABS e PBT's a altas taxas de cisalhamento.

Resina	n	Taxa de cisalhamento (s ⁻¹)
ABS	0,19	12 308
PBT 315	0,51	12 350
PBT 325	0,71	10 921
PBT 195	1,00	9 830

A Figura 6.13 (a) apresenta o comportamento da viscosidade do ABS em relação as blendas com PBT 315. Para taxas de cisalhamento em torno de 200 s^{-1} , as blendas apresentam viscosidade menor que a do ABS. Já para taxas de cisalhamento acima de 2000 s^{-1} a blenda PBT315/ABS/MGE apresenta viscosidade maior que o ABS e as demais blendas. Quando a taxa de cisalhamento é de 10000 s^{-1} , pode-se constatar que a viscosidade do PBT 315, do ABS e das blendas onde se adicionou ABS modificado com SAN1 ou PMMA, é praticamente a mesma. Vale lembrar que as blendas com ABS modificado têm um conteúdo de fase borrachosa igual a 16 % em massa, já o ABS apresenta um conteúdo de fase borrachosa igual a 50 % em massa. Logo, pode-se concluir que a fração volumétrica de borracha não é o único fator que contribui para o aumento da viscosidade do fundido.

Na Figura 6.13 (b), as blendas apresentam 12 % em massa de fase borrachosa o mesmo comportamento descrito anteriormente para a Figura 6.13 (a) é observado. Entretanto, as blendas apresentam praticamente a mesma viscosidade do ABS e, observa-se uma sobreposição com relação ao PBT 315.

A adição do sistema (ABS/SAN 1 ou ABS/PMMA) com 30 ou 40% de fase borrachosa ao PBT 315, gera sistemas que possuem valores de viscosidade muito próximos a viscosidade do PBT 315 puro - para elevadas taxas de cisalhamento em torno de 10000 s^{-1} . Este comportamento é importante no caso do processamento por moldagem por injeção onde o fundido também é submetido a elevadas taxas de cisalhamento.

Ainda na Figura 6.13 (a e b), nota-se que a adição de SAN 1 ou PMMA ao ABS, e por sua vez, a adição deste sistema ao PBT 315, resulta em blendas com curvas que se sobrepõe, ou seja, têm a mesma viscosidade para aquele intervalo de taxa de cisalhamento.

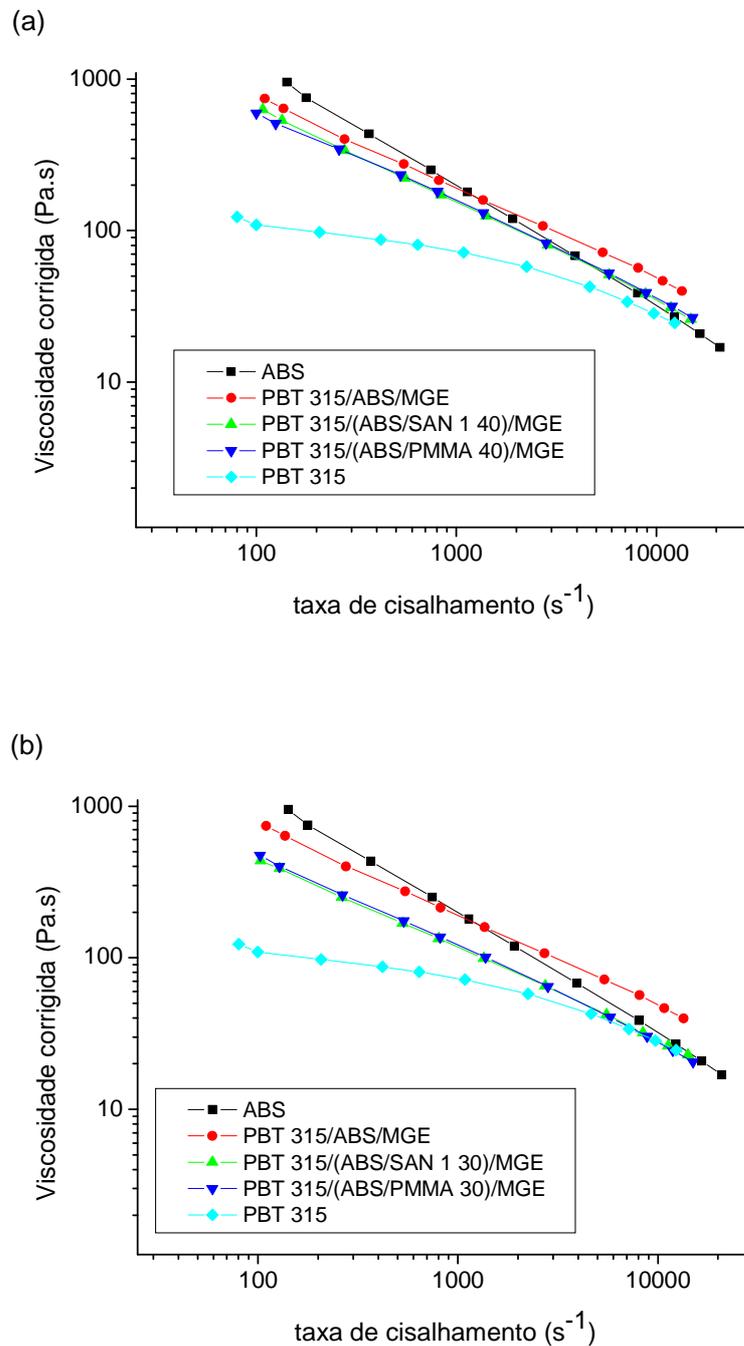


Figura 6.13 Viscosidade versus taxa de cisalhamento para blendas PBT 315/[ABS/(SAN ou PMMA)]/MGE. Curvas obtidas a 250 °C.

Na Figura 6.14 (a), são apresentadas as curvas viscosidade versus taxa de cisalhamento para as blendas com PBT 325 e 20% de fase borrachosa. A blenda PBT 325/ABS/MGE apresentou maior viscosidade que o ABS, a

elevadas taxas de cisalhamento. Assim como o sistema PBT 315/ABS/MGE, analisado anteriormente. Entretanto, o sistema PBT 325/ABS/MGE apresenta maior viscosidade a taxas ainda menores, em torno de 400 s^{-1} . O comportamento de blendas PBT/ABS compatibilizadas e não compatibilizadas com o copolímero MGE foi analisado por reometria de torque e discutido anteriormente. Foram encontradas evidências de que reações químicas entre o compatibilizante e os grupos finais de cadeia dos PBT continuam acontecendo se a blenda depois de extrudada é novamente submetida a aumento de temperatura e cisalhamento. No reômetro capilar, os mesmo grânulos extrudados foram novamente aquecidos a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ e submetidos a médias e altas taxas de cisalhamento. Assim, hipoteticamente a altas taxas de cisalhamento também estariam ocorrendo as reações de compatibilização que aumentariam a viscosidade das blendas PBT 315/ABS/MGE (acima de 1000 s^{-1}) e PBT 325/ABS/MGE (acima de 400 s^{-1}).

Para taxas de cisalhamento entre 100 e 1000 s^{-1} a viscosidade seria mais substancialmente influenciada pelo conteúdo de fase borrachosa. Neste intervalo de taxas a viscosidade diminui com a diminuição do conteúdo de fase borrachosa sendo a viscosidade do ABS > PBT 315 /ABS/MGE > PBT 315 /(ABS/SAN1 ou PMMA)/MGE > PBT 315. Acima de 1000 s^{-1} além do conteúdo de fase borrachosa, as ligações químicas geradas pela presença do compatibilizante também tornariam a viscosidade das blendas maior ou igual a do ABS. Blendas compatibilizadas têm sua viscosidade aumentada devido ao aumento da adesão interfacial entre a fase contínua e a fase dispersa [70, 71].

Na Figura 6.14 (a), nota-se que a presença do SAN 1 no ABS torna a viscosidade da blenda PBT 325/(ABS/SAN 1 40)/MGE maior que a viscosidade da blenda PBT 325/(ABS/PMMA 40)/MGE. A miscibilidade do PMMA com o SAN do ABS pode estar favorecendo este comportamento. Se o SAN 1 não é miscível com o SAN do ABS, duas fases SAN existem. A presença destas partículas de SAN 1 poderiam estar contribuindo para o aumento da viscosidade, pois este sistema teria uma fase a mais atuando como partícula.

Para as composições com 12 % em massa de fase borrachosa, ou seja, aquela onde está presente o ABS modificado com 30% de fase borrachosa, a

viscosidade tende a um mesmo valor a altas taxas de cisalhamento (Figura 6.14 (b)).

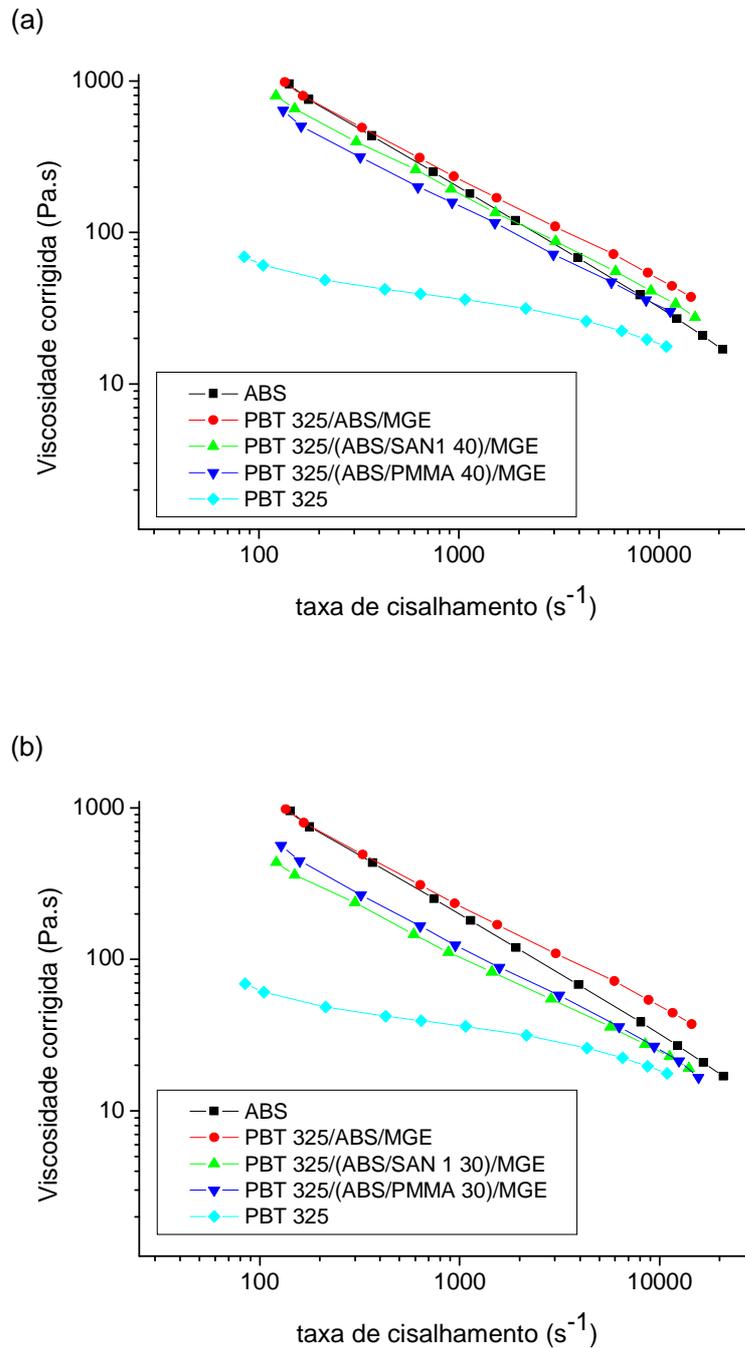


Figura 6.14 Viscosidade versus taxa de cisalhamento para blendas PBT 325/[ABS/(SAN ou PMMA)]/MGE. Curvas obtidas a 250 °C.

A viscosidade das blendas PBT 195/[(ABS/SAN ou PMMA)]/MGE apresenta-se de forma bastante distinta daquelas com PBT 315 e 325 (Figura 6.15). Nestes sistemas a viscosidade da matriz formada por PBT 195 é muito baixa, fator que contribui fortemente para a diminuição da viscosidade das blendas para todo o intervalo de taxas de cisalhamento utilizado. Na Figura 6.15 (a e b), nota-se que o tipo ABS modificado não influencia o comportamento do sistema, uma vez que as curvas praticamente se sobrepõem. Já as blendas com menor conteúdo de fase borrachosa apresentam uma menor viscosidade.

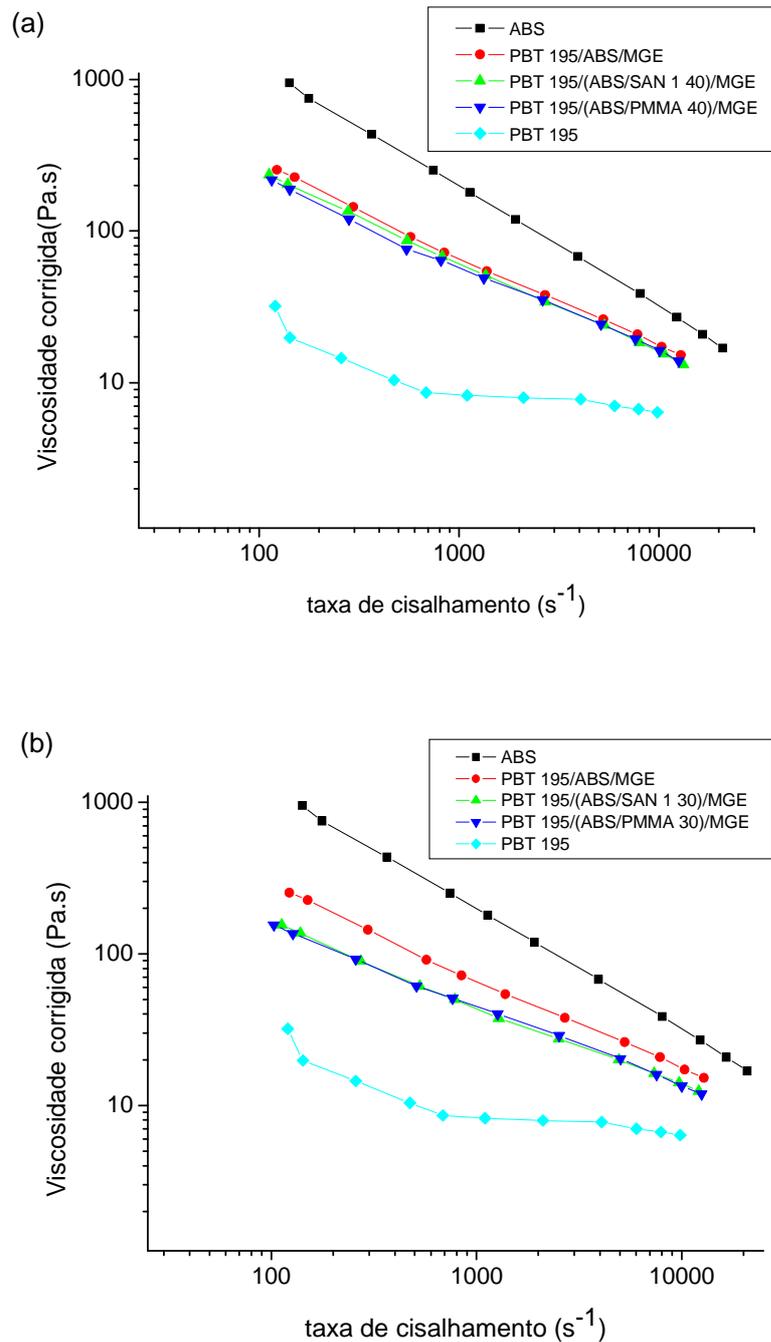


Figura 6.15 Viscosidade versus taxa de cisalhamento para blendas PBT 195/[ABS/(SAN ou PMMA)]/MGE. Curvas obtidas a 250 °C.

O comportamento das blendas, do ABS e dos PBT's puros a altas taxas de cisalhamento pode ser comparado na Figura 6.16. O aumento no conteúdo de fase borrachosa aumenta a viscosidade das blendas para os três tipos de

PBT utilizados. Sob altas taxas de cisalhamento, a viscosidade do ABS e do PBT 315 são muito próximas, apesar das diferenças intrínsecas de ambos polímeros, conforme observado na Figura 6.16 (a).

Como discutido anteriormente, as blendas PBT 315/ABS/MGE e PBT 325/ABS/MGE apresentam viscosidade muito superior a dos polímeros puros.

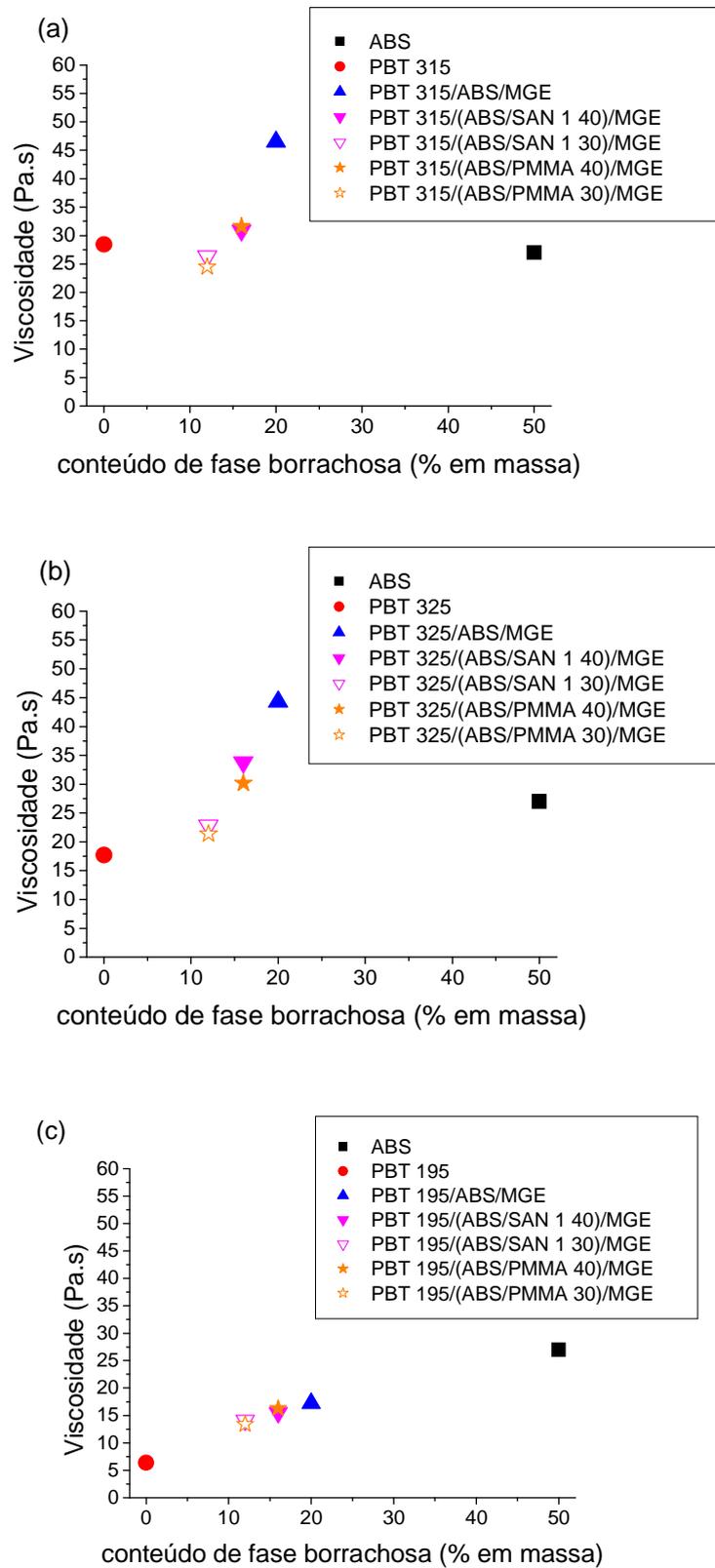


Figura 6.16 Viscosidade versus composição a altas taxas de cisalhamento ($\sim 10\,000\text{ s}^{-1}$). Dados obtidos a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A Tabela 6.14 apresenta os valores dos índices de potência para o ABS e as blendas PBT/(ABS/SAN 1 ou PMMA)/MGE a altas taxas de cisalhamento. Para um dado tipo de matriz PBT, observa-se que o índice de potências praticamente não se altera, ou seja, a adição de ABS modificado com SAN 1 ou PMMA não influencia fortemente a pseudoplasticidade da blenda.

Tabela 6.14 Índice de potências para blendas PBT/(ABS/SAN 1 ou PMMA)/MGE a altas taxas de cisalhamento.

Blendas	n	Taxa de cisalhamento (s⁻¹)
PBT 315/ABS/MGE	0,41	10 773
PBT 315 /(ABS/SAN 1 40) MGE	0,34	11 835
PBT 315 /(ABS/PMMA 40) MGE	0,33	12 012
PBT 315 /(ABS/SAN1 30) MGE	0,37	11 276
PBT 315 /(ABS/PMMA 30) MGE	0,33	11 881
PBT 325/ABS/MGE	0,35	11 649
PBT 325 /(ABS/SAN 1 40) MGE	0,32	12 155
PBT 325 /(ABS/PMMA 40) MGE	0,36	11 406
PBT 325 /(ABS/SAN1 30) MGE	0,37	11 251
PBT 325 /(ABS/PMMA 30) MGE	0,30	12 518
PBT 195/ABS/MGE	0,46	12 868
PBT 195 /(ABS/SAN 1 40) MGE	0,42	13 283
PBT 195 /(ABS/PMMA 40) MGE	0,48	12 578
PBT 195 /(ABS/SAN1 30) MGE	0,53	12 090
PBT 195 /(ABS/PMMA 30) MGE	0,49	12 512

6.3 Propriedades Mecânicas

6.3.1 Propriedades mecânicas sob tração para as resinas puras, para os sistemas ABS/SAN e ABS/PMMA diluídos e para as blendas PBT/ABS compatibilizadas

As curvas tensão versus deformação obtidas através dos ensaios sob tração para o ABS e para as resinas SAN e PMMA são apresentadas na Figura 6.17. As curvas mostram o comportamento frágil dos SAN's e do PMMA que fraturam a altas tensões e sob baixa deformação de ruptura. O ABS, por sua vez, apresenta elevada deformação na ruptura e escoamento sob baixas tensões.

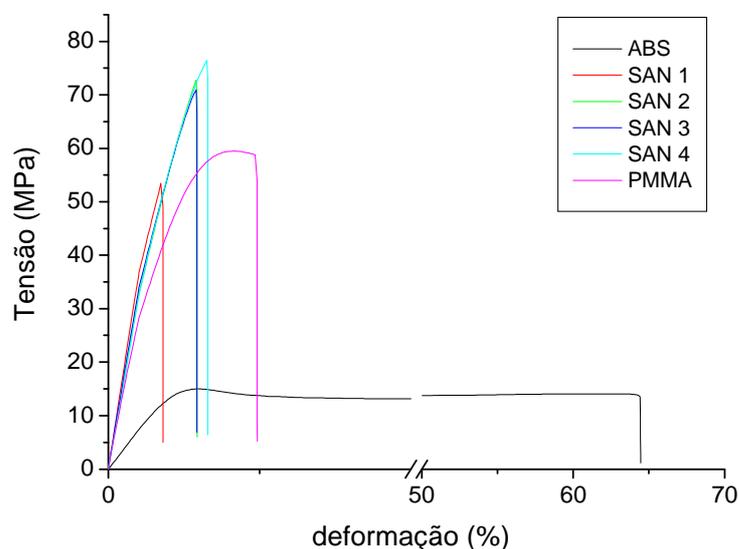


Figura 6.17 Curvas tensão versus deformação para o ABS, SAN e PMMA.

As resinas SAN, PMMA e o ABS têm suas principais propriedades mecânicas sob tração apresentadas na Tabela 6.15. O módulo é a propriedade mecânica mais importante sob baixas deformações. Representa a resistência que o material oferece à deformação mecânica no limite infinitesimal de pequenas deformações. Dependendo do tipo de solicitação mecânica podemos obter um dado tipo de módulo. O módulo de Young é obtido quando o corpo de prova é solicitado uniaxialmente tracionado. [5, 72]

As resinas SAN e PMMA apresentam comportamento mecânico de polímero frágil, visto que têm alto módulo elástico e baixa deformação na

ruptura. O copolímero SAN é um polímero amorfo formado por meros de estireno e acrilonitrila [14]. Tal característica química torna-se relevante quando o SAN é submetido à sollicitação mecânica, pois as cadeias são ancoradas pelos grupos laterais benzênicos o que dificulta o movimento relativo entre elas. Se as cadeias não têm habilidade para fluírem, não ocorre deformação significativa e o polímero fratura de maneira frágil. O PMMA é um homopolímero formado por meros originados da polimerização de metacrilato de metila. Esta característica química confere ao PMMA menores valores de tensão sob tração, no escoamento e módulo de Young, em relação ao SAN.

O ABS puro apresenta comportamento dúctil e baixa rigidez, como pode ser constatado pelo seu baixo módulo elástico e alta deformação na ruptura. A presença da fase borrachosa confere ao ABS estas propriedades.

Tabela 6.15 Propriedades mecânicas sob tração para o ABS, resinas SAN e PMMA.

ABS e Resinas SAN e PMMA	Módulo Young (GPa)	Tensão na Ruptura (MPa)	Deformação no Escoamento (%)	Deformação na Ruptura (%)	Tensão no Escoamento (MPa)
ABS	0,7 ± 0,03	13,8 ± 0,6	2,9 ± 0,1	63,6 ± 14,5	14,9 ± 0,3
SAN 1	3,6 ± 0,4	55,6 ± 7,1	-	1,9 ± 0,4	-
SAN 2	3,4 ± 0,4	73,5 ± 2,1	-	2,9 ± 0,1	-
SAN 3	3,4 ± 0,2	70,5 ± 0,5	-	2,9 ± 0,1	-
SAN 4	3,5 ± 0,3	78,1 ± 1,7	-	3,3 ± 0,2	-
PMMA	2,8 ± 0,2	57,9 ± 1,6	-	4,2 ± 1,0	-

As curvas tensão versus deformação obtidas para o ABS as blendas ABS/SAN e ABS/PMMA são apresentadas na Figura 6.18. Para as blendas onde adicionou-se 19,2 % de SAN ou PMMA foram obtidas composições com 40 % em massa de fase borrachosa (Figura 6.18(a)). Observa-se que a propriedade mais afetada pela adição de um determinado tipo de SAN ou PMMA é a deformação na ruptura. A adição de SAN 4, 2 e PMMA aumentaram a deformação na ruptura em relação ao ABS puro. A tensão no escoamento aumentou para todas as blendas ABS/SAN ou ABS/PMMA em relação ao ABS puro. A Figura 6.18 (b) apresenta as composições onde adicionou-se 39,4 %

em massa de SAN ou PMMA, obtendo-se 30% em massa de fase borrachosa. Nelas a tensão na ruptura também é a propriedade que sofre maior influência do tipo de SAN ou PMMA. Entretanto, todas as composições apresentam diminuição na deformação na ruptura em relação ao ABS puro.

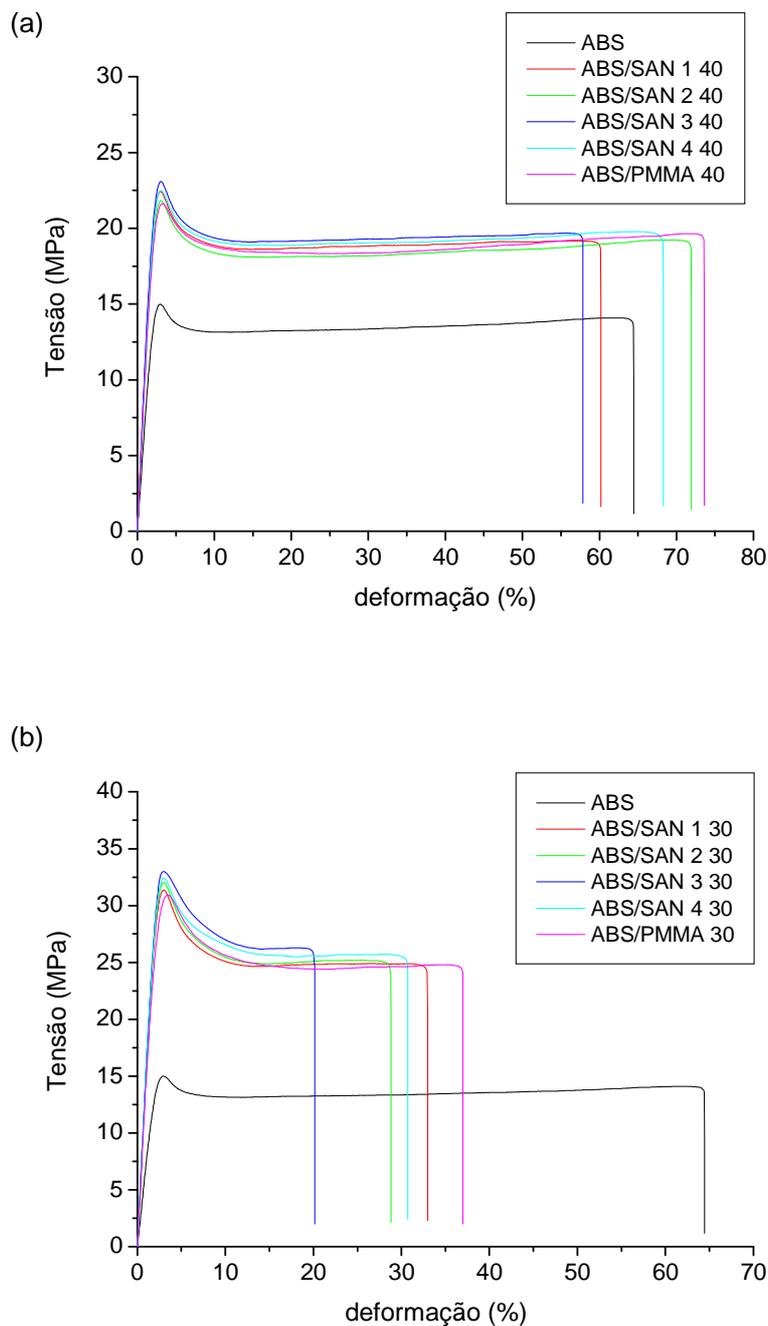


Figura 6.18 Curvas tensão versus deformação do ABS e blendas ABS/SAN e ABS/PMMA. (a) blendas com 40 % em massa de fase borrachosa; (b) blendas com 30 % em massa de fase borrachosa.

A Tabela 6.16 apresenta as propriedades sob tração das blendas ABS/SAN e ABS/PMMA. Com relação ao ABS, a adição de SAN ou PMMA

gera aumento no módulo de Young que é atribuído à diminuição do conteúdo de fase borrachosa.

As blendas com 40 % em massa de fase borrachosa apresentam menor módulo de Young e maior deformação na ruptura que as blendas com 30 % em massa de fase borrachosa. Tal comportamento evidencia o papel determinante do conteúdo de fase borrachosa no comportamento mecânico do ABS. Kim e Shin [53] utilizaram sistemas SAN-g-PB e observaram uma diminuição quase linear do módulo de Young com o aumento do conteúdo de polibutadieno. Uma das funções da fase borrachosa é criar concentração de tensões, forçando do material a escoar a tensões mais baixas.

As Figura 6.19 e 6.20 apresentam o comportamento quase linear destes sistemas. Esta característica pode estar relacionada com a boa dispersão dos componentes das blendas obtida pela mistura mecânica por extrusão do ABS com as resinas SAN e PMMA.

Tabela 6.16 Propriedades mecânicas sob tração para o ABS e as blendas ABS/SAN e ABS/PMMA.

BLENDAS	Módulo de Young (GPa)	Tensão na Ruptura (MPa)	Tensão no Escoamento (MPa)	Deformação no Escoamento (%)	Deformação na Ruptura (%)
ABS	0,72 ± 0,03	13,8 ± 0,6	14,9 ± 0,3	3,0 ± 0,03	63,6 ± 14,5
ABS/SAN 1 40	1,07 ± 0,03	19,0 ± 0,3	22,3 ± 0,2	3,0 ± 0,03	56,9 ± 10,6
ABS/SAN 2 40	1,06 ± 0,04	19,0 ± 0,4	21,7 ± 0,5	3,0 ± 0,04	70,8 ± 6,6
ABS/SAN 3 40	1,09 ± 0,02	19,9 ± 0,3	23,1 ± 0,2	3,1 ± 0,02	59,8 ± 15,7
ABS/SAN 4 40	1,08 ± 0,03	19,4 ± 0,5	22,2 ± 0,3	3,0 ± 0,03	64,5 ± 10,6
ABS/PMMA 40	1,03 ± 0,01	19,4 ± 0,6	22,0 ± 0,4	3,3 ± 0,01	67,6 ± 11,1
ABS/SAN 1 30	1,5 ± 0,03	24,7 ± 0,2	31,1 ± 0,3	3,0 ± 0,05	32,6 ± 11,7
ABS/SAN 2 30	1,6 ± 0,01	25,1 ± 0,2	32,1 ± 0,1	3,0 ± 0,03	28,6 ± 9,8
ABS/SAN 3 30	1,6 ± 0,02	26,3 ± 0,3	33,3 ± 0,2	3,0 ± 0,03	19,3 ± 3,0
ABS/SAN 4 30	1,6 ± 0,02	25,7 ± 0,2	32,5 ± 0,1	3,0 ± 0,03	33,0 ± 13,1
ABS/PMMA 30	1,5 ± 0,02	24,8 ± 0,3	31,3 ± 0,3	3,5 ± 0,02	35,0 ± 7,2

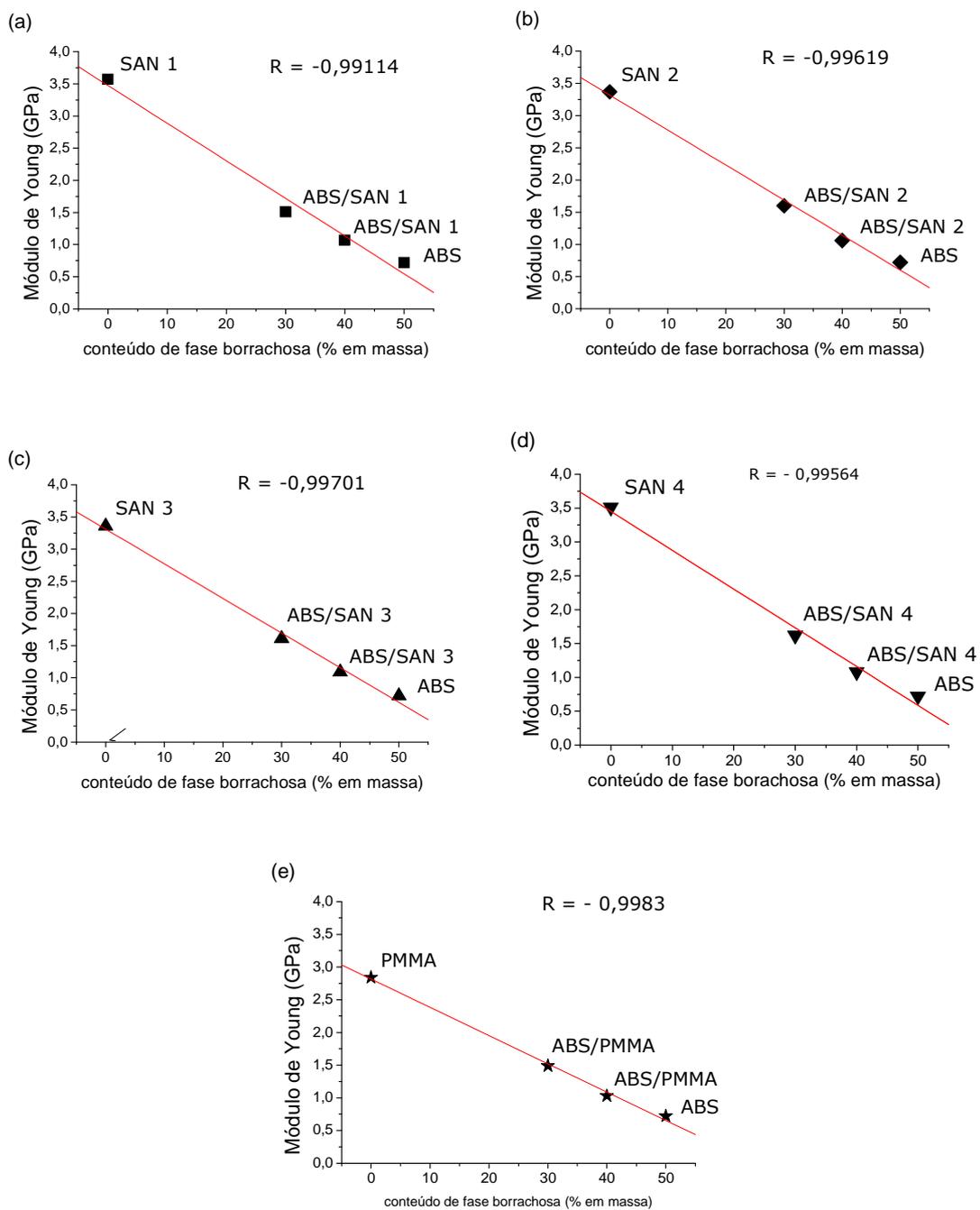


Figura 6.19 Módulo de Young em função do conteúdo de fase borrachosa para as resinas puras e suas blendas.

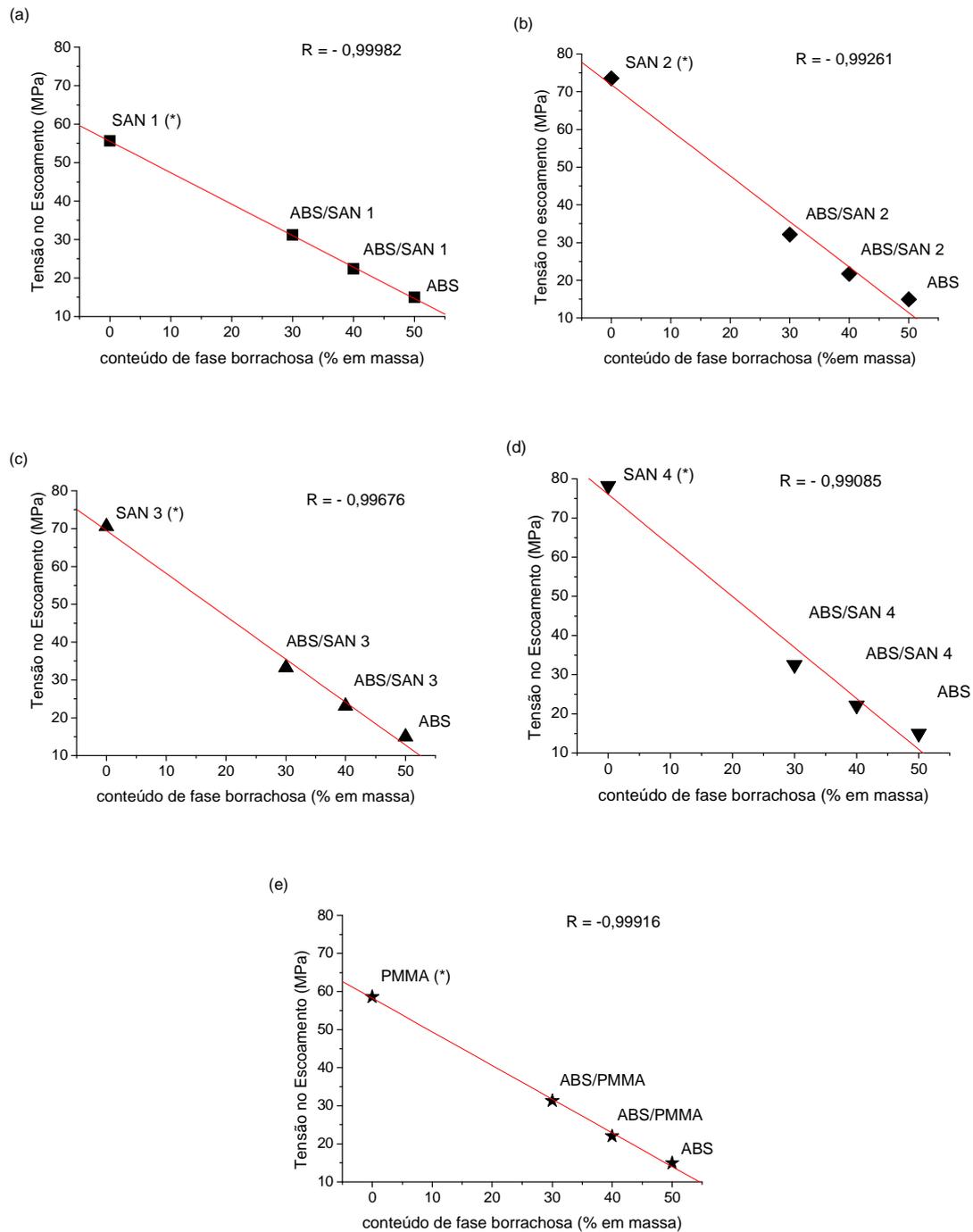


Figura 6.20 Tensão no escoamento em função do conteúdo de fase borrachosa para as resinas puras e suas blendas. (*) Corresponde a tensão na ruptura.

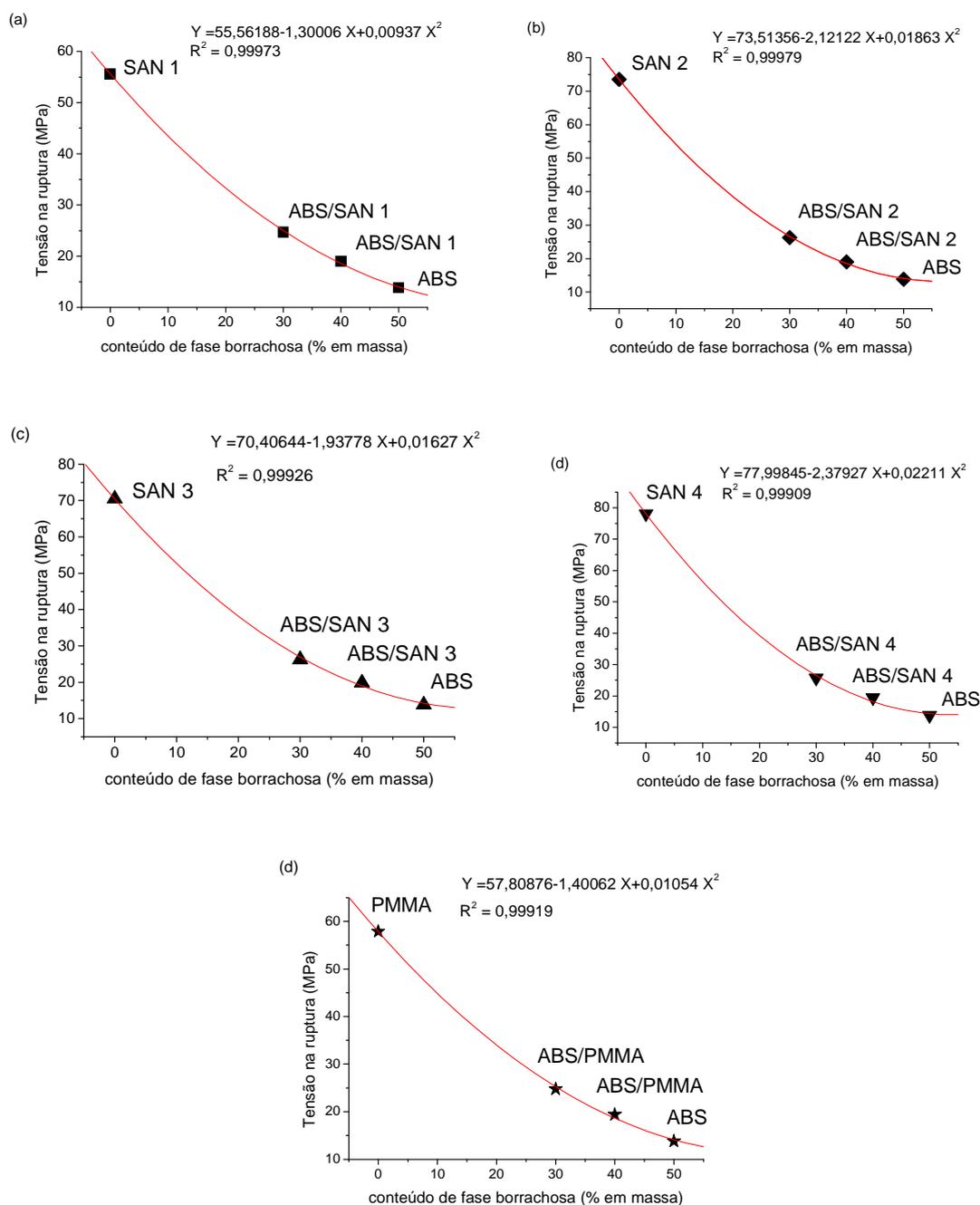


Figura 6.21 Tensão na ruptura em função do conteúdo de fase borrachosa para as resinas puras e suas blendas.

As curvas tensão versus deformação dos três tipos de PBT são apresentadas na Figura 6.22 e as curvas relativas as blendas PBT/(ABS/SAN ou PMMA)/MGE na Figura 6.23.

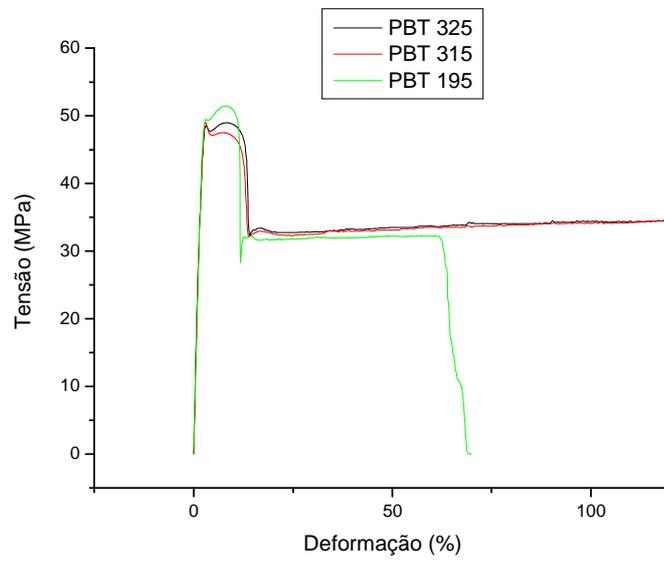


Figura 6.22 Curvas tensão versus deformação para resinas PBT.

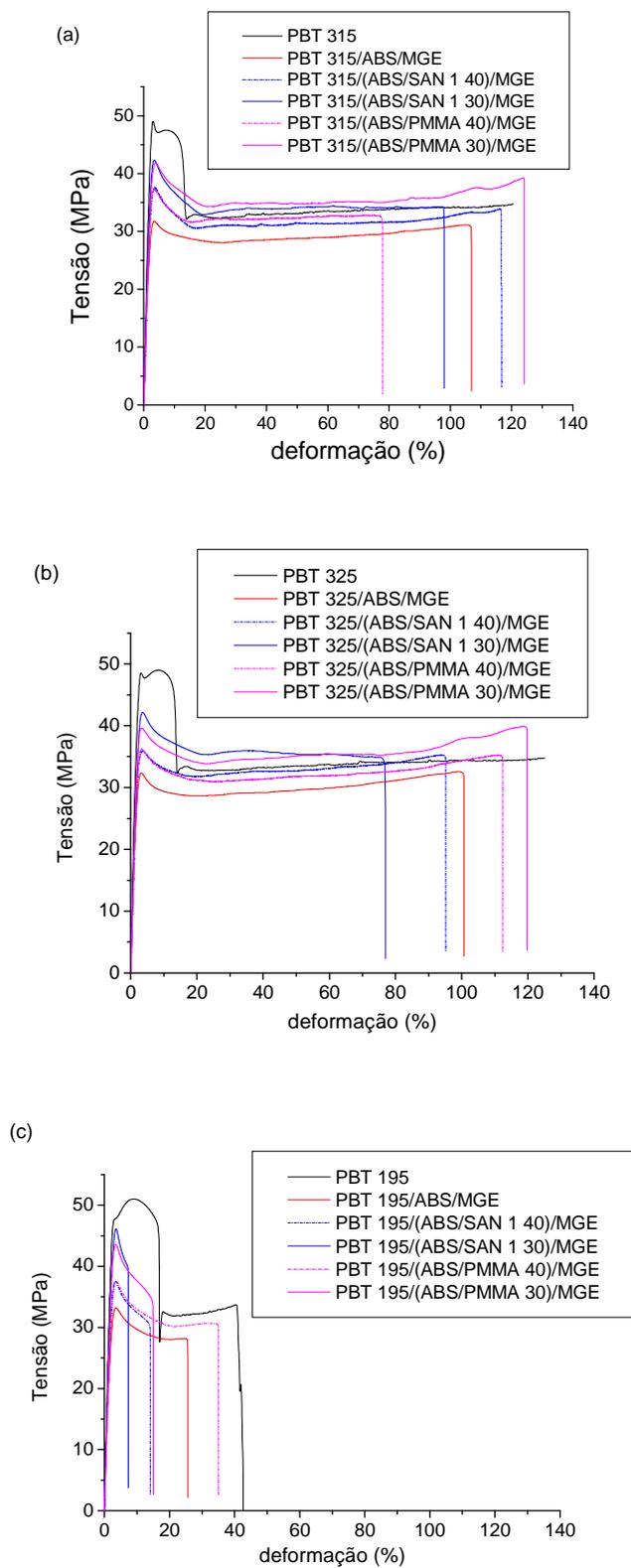


Figura 6.23 Curvas tensão versus deformação. (a) blendas com PBT 315; (b) blendas com PBT 325 e (c) blendas com PBT 325.

As propriedades mecânicas sob tração dos três tipos de PBT's utilizados podem ser comparadas na Tabela 6.17. Nota-se que os PBT's 315 e 325 apresentam comportamento mecânico semelhante, não apresentaram fratura, comportamento este pertinente a poliésteres termoplásticos como o PBT e o PET que apresentam altos valores de estiramento sob tensão (característica das fibras) [73]. Além disso, observa-se que o módulo elástico e a tensão no escoamento têm valores muito próximos. Já o PBT 195, é menos dúctil que os demais, pois apresentou deformação na ruptura em torno de 55%. Um alto desvio padrão nesta propriedade também pode ser observado, indicando um comportamento bastante flutuante. O comportamento mecânico apresentado pelo PBT 195 pode ser atribuído a sua menor massa molar (Tabela 5.4) que o tornaria menos apto a grandes deformações uma vez que cadeias mais curtas tendem a alongar e fluir antes que cadeias mais longas. Isto ocorre porque as cadeias longas geram mais pontos de ancoragem devido ao seu maior emaranhamento.

A tensão no escoamento e o módulo de Young para os três tipos de PBT mostram-se muito próximos (Tabela 6.17). Estas propriedades aparentam não serem afetadas pelas diferentes massas molares dos PBT's, o módulo de Young é obtido a baixas deformações as quais ainda pertencem ao regime elástico, ou seja, a tensão aplicada ainda não é suficiente para deformar o material permanentemente. Então tanto no PBT que possui cadeias menores como nos outros, o estado de emaranhado é grande (e as tensões são baixas) o que não influencia no módulo elástico.

A influência do tipo matriz no comportamento das blendas mostra que nenhuma propriedade é tão afetada quanto a deformação na ruptura, em especial para as blendas com PBT 195. A deformação está relacionada com a habilidade da matriz em fluir. Logo, as blendas com PBT 315 e 325 que possuem uma maior massa molar apresentam uma maior deformação na ruptura. Outra característica relevante e que também está relacionada com menor massa molar do PBT 195 é a sua viscosidade. As blendas com PBT 195 tendem a apresentar uma dispersão da fase borrachosa menos eficiente que as outras blendas. No momento da mistura mecânica via extrusão, as cadeias

do PBT 195 cisalham menos o ABS o que pode levar a uma menor dispersão da fase borrachosa [15, 74]. Entretanto, somente uma análise da morfologia poderia confirmar esta afirmação.

As blendas com PBT 315 e 325 apresentaram o melhor balanço de propriedades visto que possuem alta deformação e demais propriedades com valores muito próximos. Hale et al. [15] estudaram o efeito da massa molar do PBT nas propriedades mecânicas de blendas PBT/ABS/MGE, variando o teor de ABS. Observaram que o módulo elástico e a tensão no escoamento são relativamente insensíveis à alteração da massa molar da matriz PBT numa dada composição. Os resultados encontrados nesse trabalho corroboram com os autores supra citados (Tabela 6.17).

Com relação ao ABS (Tabela 6.16) as blendas apresentam aumento em todas as propriedades mecânicas sob tração, exceto a deformação na ruptura das blendas com PBT195 que apresentam valores menores que a do ABS.

Tabela 6.17 Propriedades mecânicas sob tração para PBT's e blendas PBT/ABS/SAN 1 ou PMMA)/MGE.

PBT e BLENDA	Módulo de Young (GPa)	Tensão na Ruptura (MPa)	Tensão no Escoamento (MPa)	Deformação no Escoamento (%)	Deformação na Ruptura (%)
PBT 315	2,37 ± 0,35	*	49,62 ± 1,61	2,7 ± 0,77	**
PBT 315/ABS/MGE	1,71 ± 0,18	31,18 ± 1,42	32,19 ± 0,53	3,31 ± 0,22	106,88 ± 29,82
PBT 315/(ABS/SAN 1 40)/MGE	1,88 ± 0,10	34,20 ± 2,64	37,55 ± 0,68	3,53 ± 0,11	97,83 ± 47,96
PBT 315/(ABS/SAN 1 30)/MGE	2,20 ± 0,13	35,60 ± 2,92	41,21 ± 0,91	3,43 ± 0,15	95,05 ± 39,48
PBT 315/(ABS/ PMMA 40)/MGE	1,79 ± 0,05	33,93 ± 1,78	38,03 ± 0,46	3,43 ± 0,05	82,52 ± 33,42
PBT 315/(ABS/PMMA 30)/MGE	1,96 ± 0,05	36,81 ± 2,87	40,13 ± 1,35	3,63 ± 0,18	93,20 ± 43,86
PBT 325	2,48 ± 0,11	*	50,90 ± 1,64	5,8 ± 3,04	**
PBT 325/ABS/MGE	1,76 ± 0,10	32,08 ± 1,70	32,86 ± 0,58	78,20 ± 46,42	92,25 ± 22,67
PBT 325/(ABS/SAN 1 40)/MGE	1,99 ± 0,10	35,21 ± 0,66	35,71 ± 0,51	3,63 ± 0,12	94,38 ± 5,24
PBT 325/(ABS/SAN 1 30)/MGE	2,33 ± 0,20	35,39 ± 1,83	42,08 ± 0,48	3,49 ± 0,10	73,85 ± 30,92
PBT 325/(ABS/ PMMA 40)/MGE	1,75 ± 0,07	35,17 ± 1,46	36,13 ± 0,47	3,34 ± 0,07	108,45 ± 12,59
PBT 325/(ABS/ PMMA 30)/MGE	2,00 ± 0,01	40,05 ± 0,34	40,73 ± 0,56	3,36 ± 0,04	118,30 ± 2,15
PBT 195	2,52 ± 0,13	22,70 ± 14,13	51,89 ± 0,98	8,47 ± 0,35	51,55 ± 40,19
PBT 195/ABS/MGE	1,72 ± 0,05	28,02 ± 0,55	34,03 ± 0,57	3,53 ± 0,07	25,42 ± 4,02
PBT 195/(ABS/SAN 1 40)/MGE	1,96 ± 0,05	30,96 ± 0,64	38,23 ± 0,43	3,46 ± 0,08	14,46 ± 3,24
PBT 195/(ABS/SAN 1 30)/MGE	2,21 ± 0,10	40,17 ± 2,15	45,16 ± 0,88	3,50 ± 0,08	6,77 ± 1,87
PBT 195/(ABS/PMMA 40)/MGE	1,84 ± 0,15	30,99 ± 0,50	38,42 ± 0,74	3,71 ± 0,10	33,55 ± 8,53
PBT 195/(ABS/PMMA 30)/MGE	2,01 ± 0,06	35,32 ± 1,63	43,59 ± 0,29	3,46 ± 0,06	14,03 ± 3,45

(*) não medido

(**) maior do que 100%

A variação das propriedades mecânicas sob tração em função do conteúdo de fase borrachosa presente nas blendas é apresentada nas Figuras 6.24, 6.25 e 6.26. Como esperado, a diminuição do conteúdo de fase borrachosa aumenta o módulo de Young para todas as composições (Figura 6.23). A presença do PMMA gera um aumento no valor absoluto do módulo inferior ao aumento encontrado naquelas blendas com adição de SAN 1, não dependendo do tipo de matriz PBT.

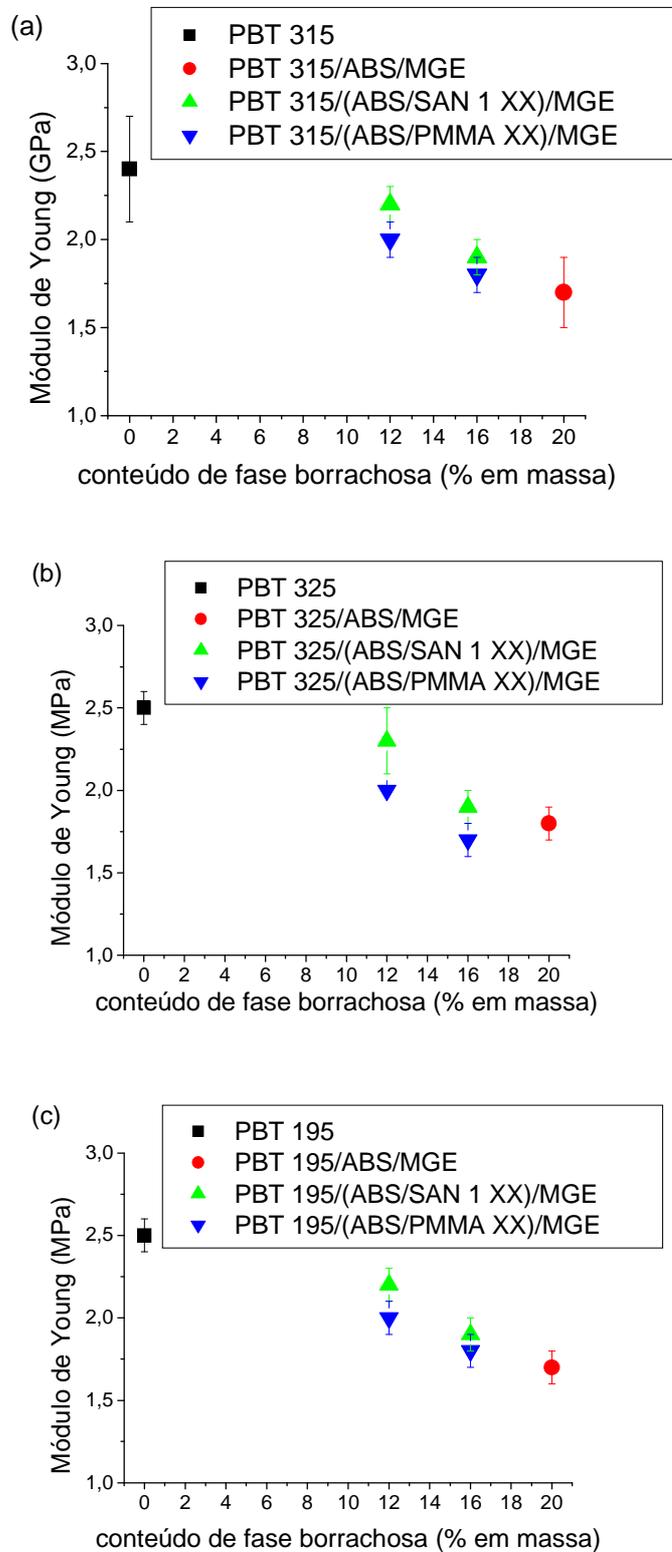


Figura 6.24 Módulo de Young versus composição. (a) blendas com PBT 315; (b) blendas com PBT 325 e (c) blendas com PBT 195.

Na Figura 6.25, observa-se que a tensão na ruptura tende a aumentar com a diminuição do conteúdo de fase borrachosa. Para as composições com 12 % em massa de fase borrachosa a adição de SAN 1 ou PMMA não altera significativamente o valor desta propriedade. Para as blendas com PBT 195, ocorre a tendência da tensão na ruptura ser superior a do PBT puro.

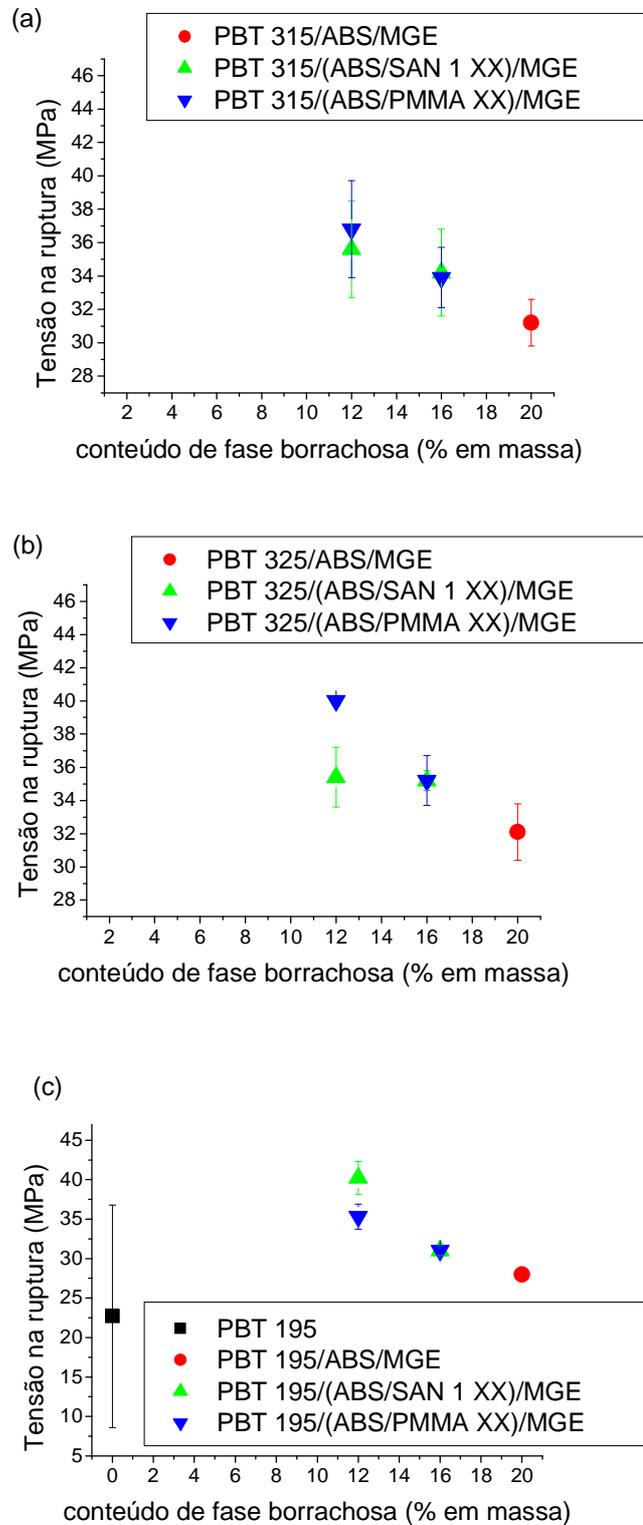


Figura 6.25 Tensão na ruptura versus composição. (a) blendas com PBT 315; (b) blendas com PBT 325 e (c) blendas com PBT 195.

A tensão no escoamento também tende a aumentar com a diminuição do conteúdo de fase borrachosa (Figura 6.26). Para as composições com 12 ou 16 % em massa de fase borrachosa a adição de SAN 1 ou PMMA não altera significativamente o valor desta propriedade, uma vez que os valores praticamente se sobrepõem. Para uma dada composição, o tipo de PBT utilizado não influencia no valor da tensão no escoamento. Este comportamento que pode ser atribuído ao fato que esta propriedade é obtida a baixas deformações e, sob estas condições, a matriz encontra-se num estado de grande emaranhamento.

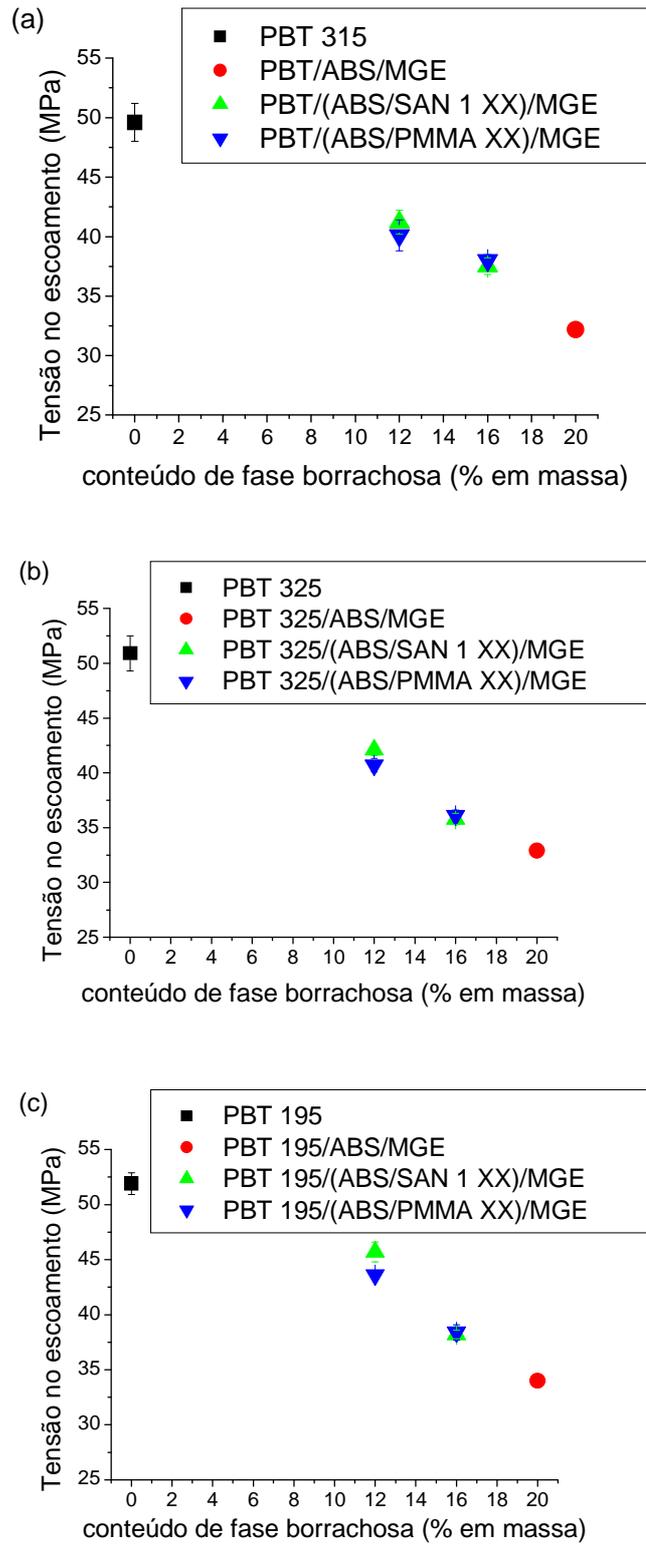


Figura 6.26 Tensão no escoamento versus composição. (a) blendas com PBT 315; (b) blendas com PBT 325 e (c) blendas com PBT 195.

6.3.2 Resistência ao Impacto Izod com entalhe para as resinas puras, para os sistemas ABS/SAN e ABS/PMMA diluídos e para as blendas PBT/ABS compatibilizadas e sua correlação com a morfologia

A diminuição do conteúdo de fase borrachosa e sua influência sob a resistência ao impacto à temperatura ambiente são apresentadas na Tabela 6.18.

Os resultados obtidos mostram que a adição das resinas (SAN e PMMA) ao ABS aumenta ainda mais a sua resistência ao impacto. Isto evidencia que a presença das partículas de borracha não é a única responsável pelo aumento da resistência ao impacto. Tal comportamento pode ser atribuído a forma como estas partículas estão dispersas nas blendas. A incorporação mecânica das resinas SAN e PMMA pode ter melhorado a morfologia da blenda, otimizando os mecanismos de absorção de energia da matriz. Não somente a concentração, mas também a forma e a distribuição da fase borrachosa são importantes para gerar concentração de tensões e catalisar os mecanismos responsáveis pela alta absorção de energia antes da fratura (*crazes*, *shear yielding* e cavitação das partículas de borracha). Yamakawa et al. [49] utilizou ABS com alto teor de fase borrachosa e preparou diluições deste ABS com copolímero SAN através de mistura mecânica via extrusão, obteve o mesmo comportamento a temperatura ambiente que o presente trabalho.

Tabela 6.18 Resistência ao impacto na temperatura ambiente.

ABS e Blendas	Resistência ao Impacto IZOD - temperatura ambiente(23°C) (J/m)
ABS	337,0 ± 6,8
ABS/SAN 1 40	384,6 ± 9,9
ABS/SAN 2 40	394,8 ± 13,2
ABS/SAN 3 40	383,6 ± 9,0
ABS/SAN 4 40	394,6 ± 8,0
ABS/PMMA 40	332,4 ± 8,1
ABS/SAN 1 30	381,4 ± 11,0
ABS/SAN 2 30	386,7 ± 17,0
ABS/SAN 3 30	347,1 ± 10,6
ABS/SAN 4 30	402,6 ± 12,8
ABS/PMMA 30	253,1 ± 18,6

A microscopia eletrônica de transmissão das blendas ABS/SAN (1,2,3,4) e ABS/PMMA com 40% de fase borrachosa pode ser observada nas Figuras 6.27 a 6.32. O ABS puro apresenta um elevado conteúdo de fase borrachosa (partículas escuras), a regiões formadas por SAN ou SAN/PMMA (parte clara) localizam-se ao redor das partículas. Nota-se também que este tipo de ABS apresenta uma distribuição de tamanho de partículas que compreende partículas grandes e partículas com tamanho bem inferior. Apesar da grande concentração de fase elastomérica o ABS apresenta uma fase elastomérica dispersa numa matriz rica em SAN. Com a adição de SAN ou PMMA nota-se um aumento da fase clara formada por SAN livre do ABS puro e o SAN ou PMMA adicionados, como esperado (Figuras 6.28 a 6.32). A adição de SAN ou PMMA aumenta a dispersão das partículas de fase borrachosa, e esta maior dispersão pode ser a responsável pelo aumento na resistência ao impacto a temperatura ambiente nas blendas com ABS diluído (Tabela 6.18).

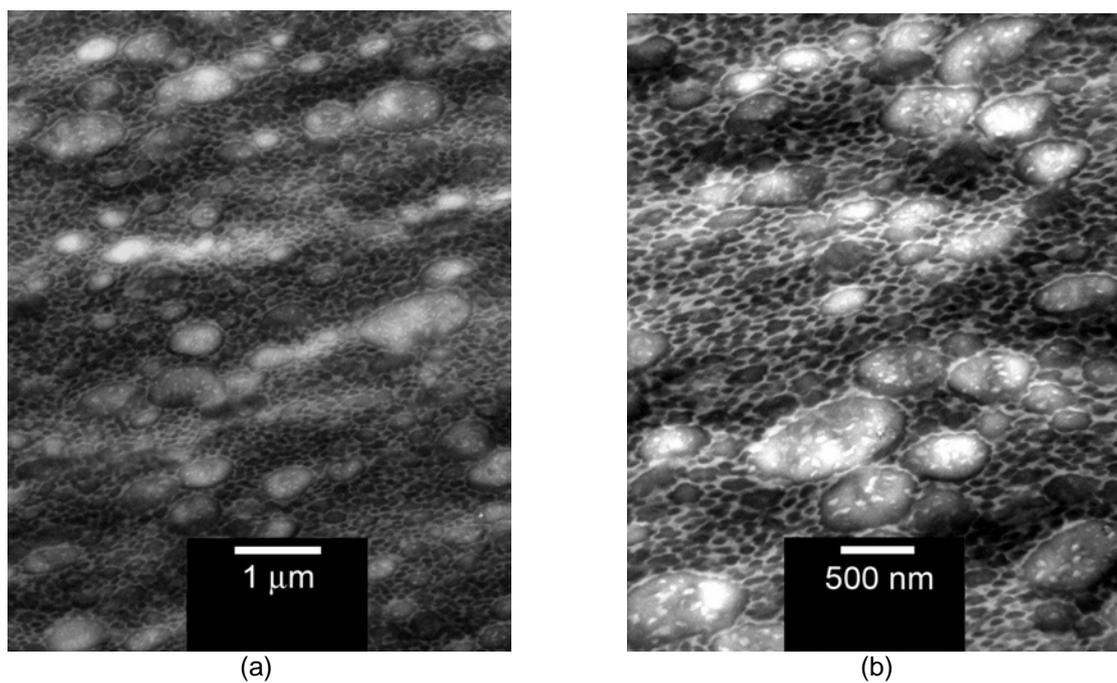


Figura 6.27 Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para o ABS puro extrudado a 220 °C e moldado por injeção a 250 °C. Amostras tingidas com OsO₄.

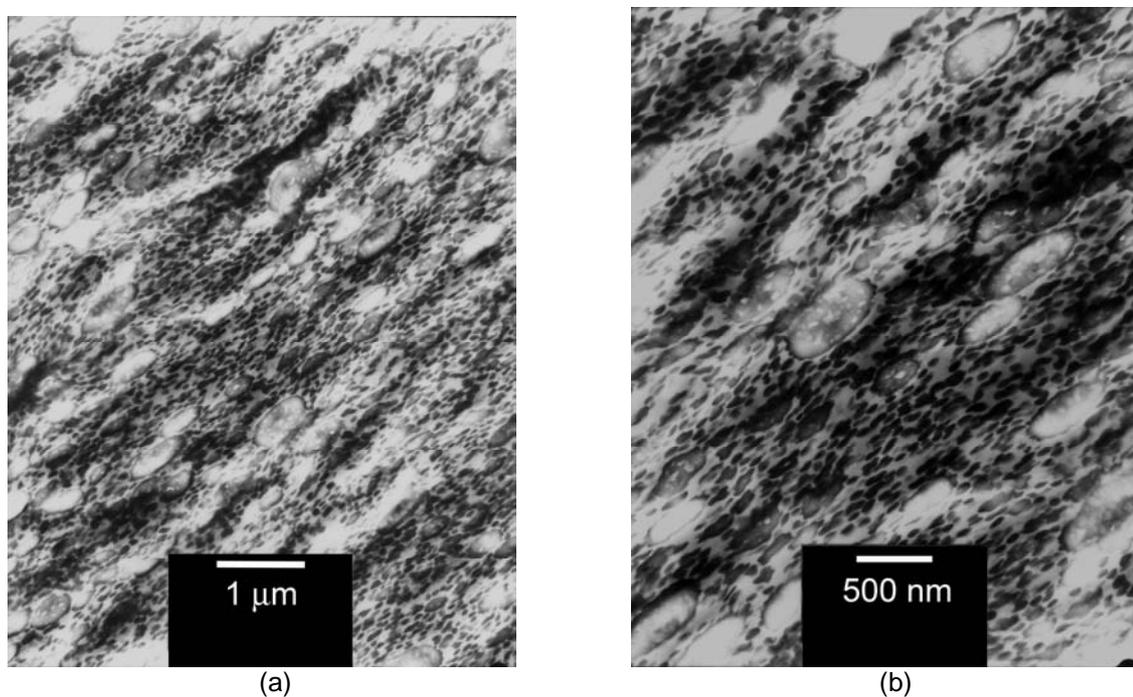


Figura 6.28 Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão mostrando o efeito da adição de SAN 1 ao ABS. Blenda ABS/SAN 1 40 extrudada a 220 °C e moldada por injeção a 250 °C. Amostras tingidas com OsO₄.

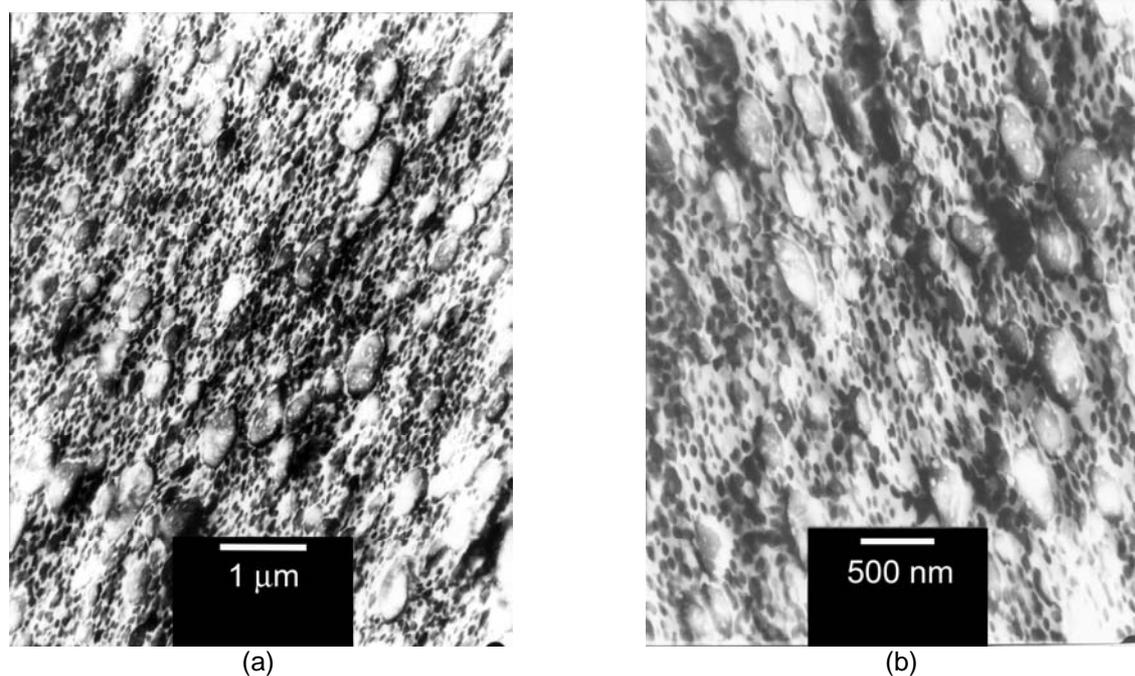


Figura 6.29 Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão mostrando o efeito da adição de SAN 2 ao ABS. Blenda ABS/SAN 2 40 extrudada a 220 °C e moldada por injeção a 250 °C. Amostras tingidas com OsO₄.

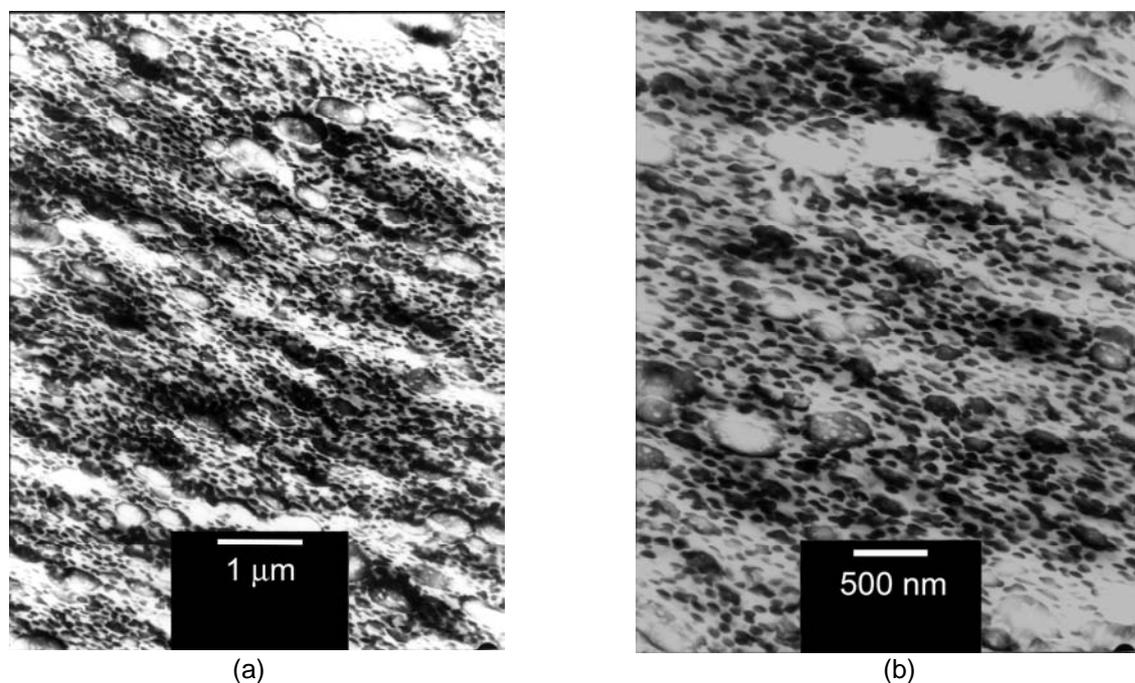


Figura 6.30 Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão mostrando o efeito da adição de SAN 3 ao ABS. Blenda ABS/SAN 3 40 extrudada a 220 °C e moldada por injeção a 250 °C. Amostras tingidas com OsO₄.

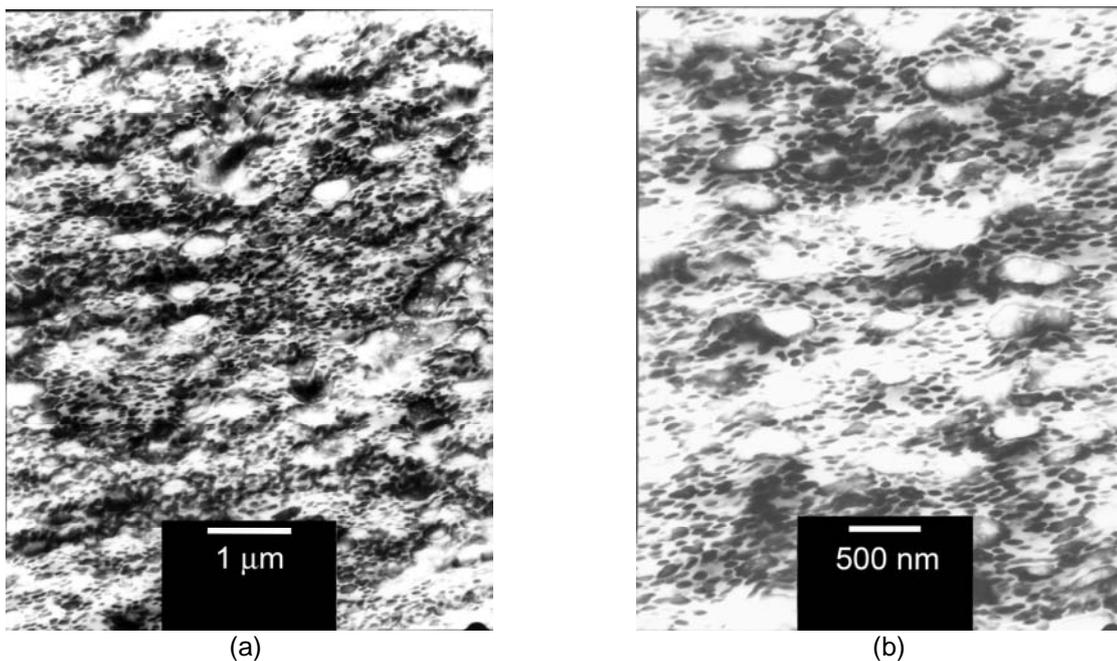


Figura 6.31 Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão mostrando o efeito da adição de SAN 4 ao ABS. Blenda ABS/SAN 4 40 extrudada a 220 °C e moldada por injeção a 250 °C. Amostras tingidas com OsO₄.

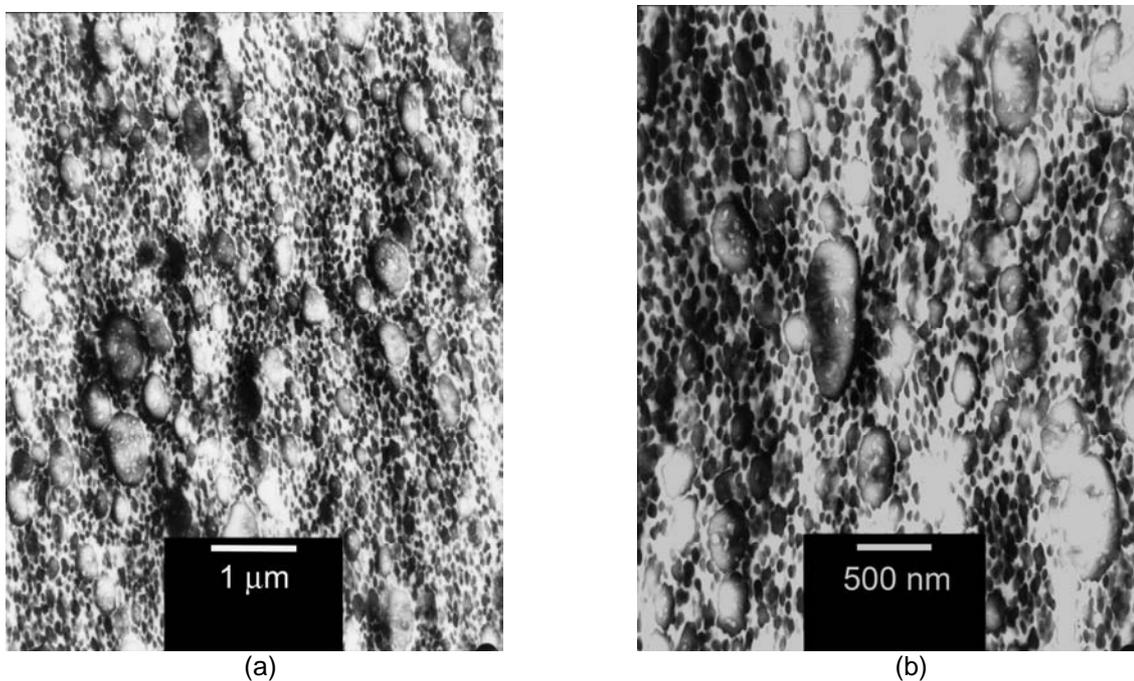


Figura 6.32 Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão mostrando o efeito da adição de PMMA ao ABS. Blenda ABS/PMMA 40 extrudada a 220 °C e moldada por injeção a 250 °C. Amostras tingidas com OsO₄.

A morfologia das blendas ABS/SAN ou PMMA com 30% de fase borrachosa pode ser observada nas Figuras 6.33 a 6.37. A adição de PMMA diminui as regiões onde se observam partículas pequenas mais aglomeradas. Esta característica da morfologia da blenda ABS/PMMA 30 pode estar relacionada a miscibilidade SAN livre/PMMA. No Apêndice A, corpos de prova utilizados no ensaio de tração mostram que as blendas ABS/SAN são opacas enquanto as blendas ABS/PMMA tendem a ser mais transparentes, em especial a composição ABS/PMMA 30. Esta tendência pode ser atribuída a melhor dispersão da fase borrachosa nos sistema onde tem-se uma matriz SAN/PMMA. Entretanto, a transparência em blendas MABS (metil metacrilato-acrilonitrila-butadieno-estireno) foi atribuída a combinação dos índices de refração da matriz e da fase borrachosa dispersa [22].

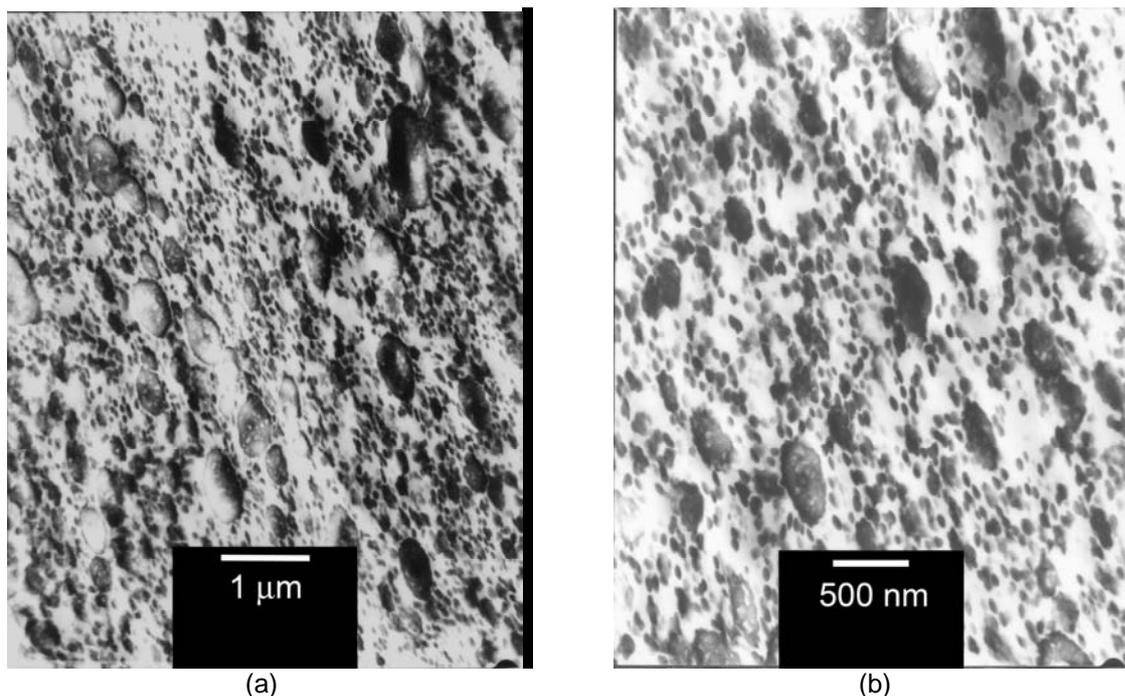


Figura 6.33 Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão mostrando o efeito da adição de SAN 1 ao ABS. Blenda ABS/SAN 1 30 extrudada a 220 °C e moldada por injeção a 250 °C. Amostras tingidas com OsO₄.

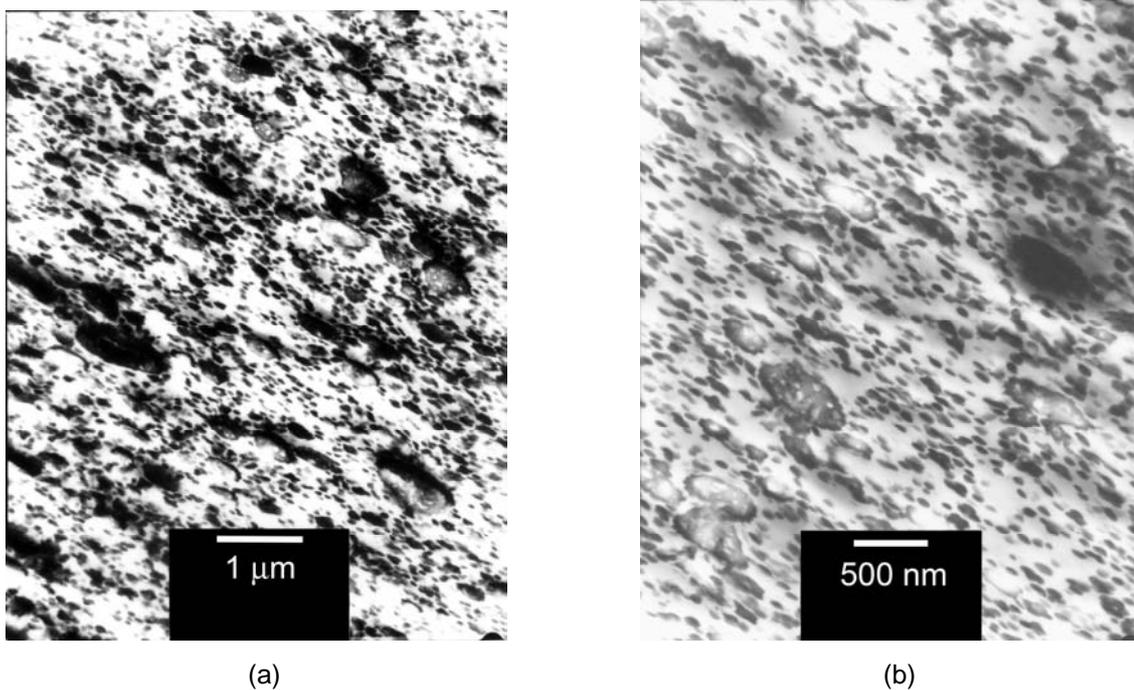


Figura 6.34 Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão mostrando o efeito da adição de SAN 2 ao ABS. Blenda ABS/SAN 2 30 extrudada a 220 °C e moldada por injeção a 250 °C. Amostras tingidas com OsO₄.

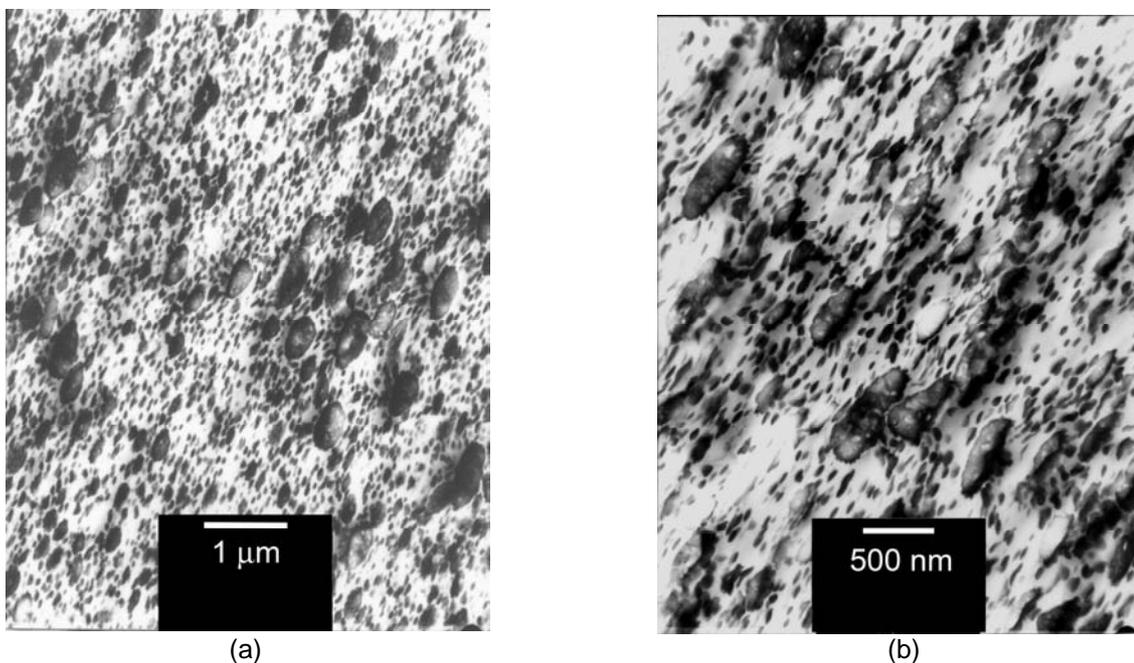


Figura 6.35 Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão mostrando o efeito da adição de SAN 3 ao ABS. Blenda ABS/SAN 3 30 extrudada a 220 °C e moldada por injeção a 250 °C. Amostras tingidas com OsO₄.

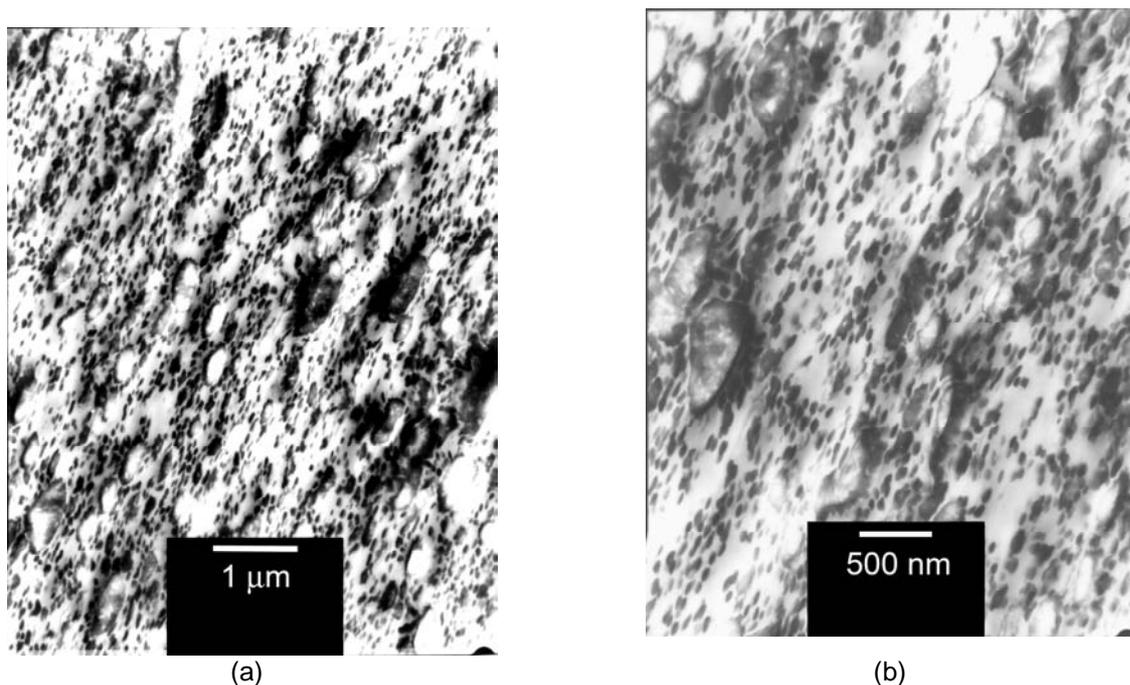


Figura 6.36 Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão mostrando o efeito da adição de SAN 4 ao ABS. Blenda ABS/SAN 4 30 extrudada a 220 °C e moldada por injeção a 250 °C. Amostras tingidas com OsO_4 .

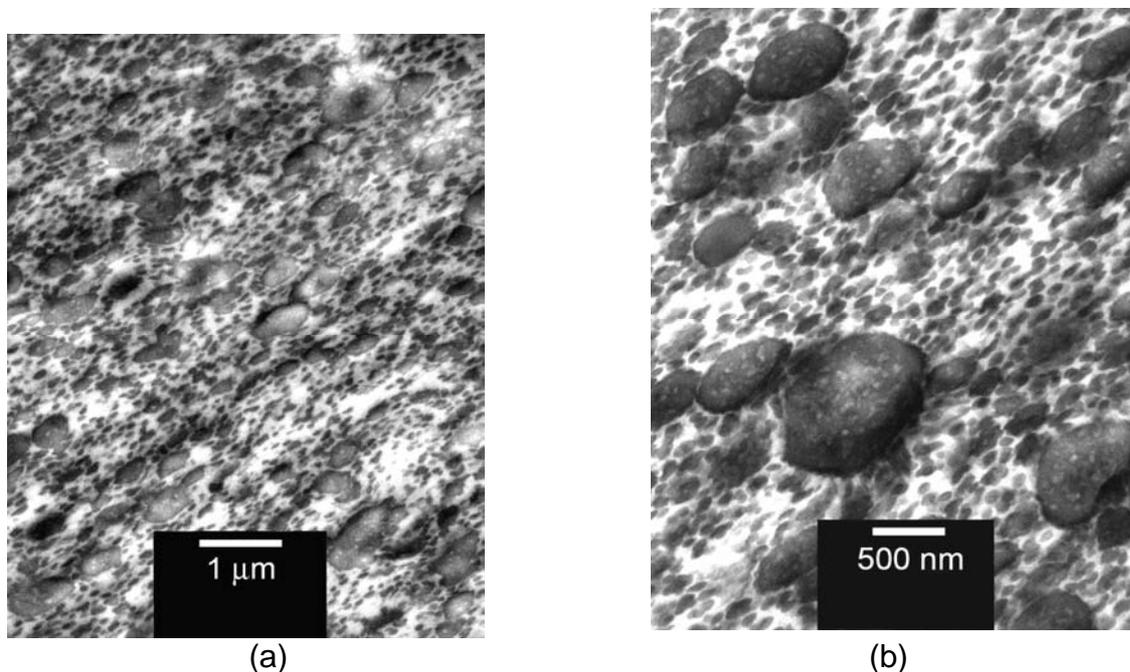


Figura 6.37 Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão mostrando o efeito da adição de PMMA ao ABS. Blenda ABS/PMMA 30 extrudada a 220 °C e moldada por injeção a 250 °C. Amostras tingidas com OsO_4 .

Na Figura 6.38 (a), com a diminuição da temperatura até aproximadamente $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, um platô é formado, independente da composição ou do tipo de resina adicionada (SAN ou PMMA). Para temperaturas inferiores a $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ a resistência ao impacto diminui de maneira abrupta, caracterizando uma região de transição. Nesta região altos valores de resistência ao impacto caem para valores mais baixos, valores estes que não chegam a ser de polímeros frágeis, pois se localizam em torno de 100 J/m para a maioria das composições. Para o ABS a transição frágil-dúctil ocorre em torno de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Na Figura 6.38 (b) a transição frágil-dúctil ocorre em torno de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. A diminuição no conteúdo de fase borrachosa tende a aumentar a temperatura onde ocorre a transição de altos para baixos valores de resistência ao impacto.

A adição de PMMA ou SAN ao ABS gera sistemas com alta resistência ao impacto, mesmo para as composições com menor conteúdo de fase borrachosa. As blendas onde adicionou-se PMMA apresentam menores valores de resistência ao impacto em comparação com aquelas onde adicionou-se SAN. Kim et al. [75] avaliaram a resistência ao impacto de blendas SAN/PMMA com 30 % de conteúdo de fase borrachosa. Observou que blendas com 20% de AN apresentavam valores máximos de resistência ao impacto, em torno de 250 J/m . Já as blendas com conteúdo de AN fora da janela de miscibilidade da blenda SAN/PMMA apresentaram valores de resistência ao impacto inferiores a 150 J/m . Tal estudo aponta para a importante contribuição da miscibilidade nas propriedades mecânicas. Assim, nos valores obtidos por este trabalho, há a evidência de que o PMMA adicionado ao ABS forma uma fase miscível SAN livre/PMMA, uma vez que o conteúdo de AN está dentro do limite de miscibilidade e os valores de resistência ao impacto a temperatura ambiente foram superiores a 200 J/m .

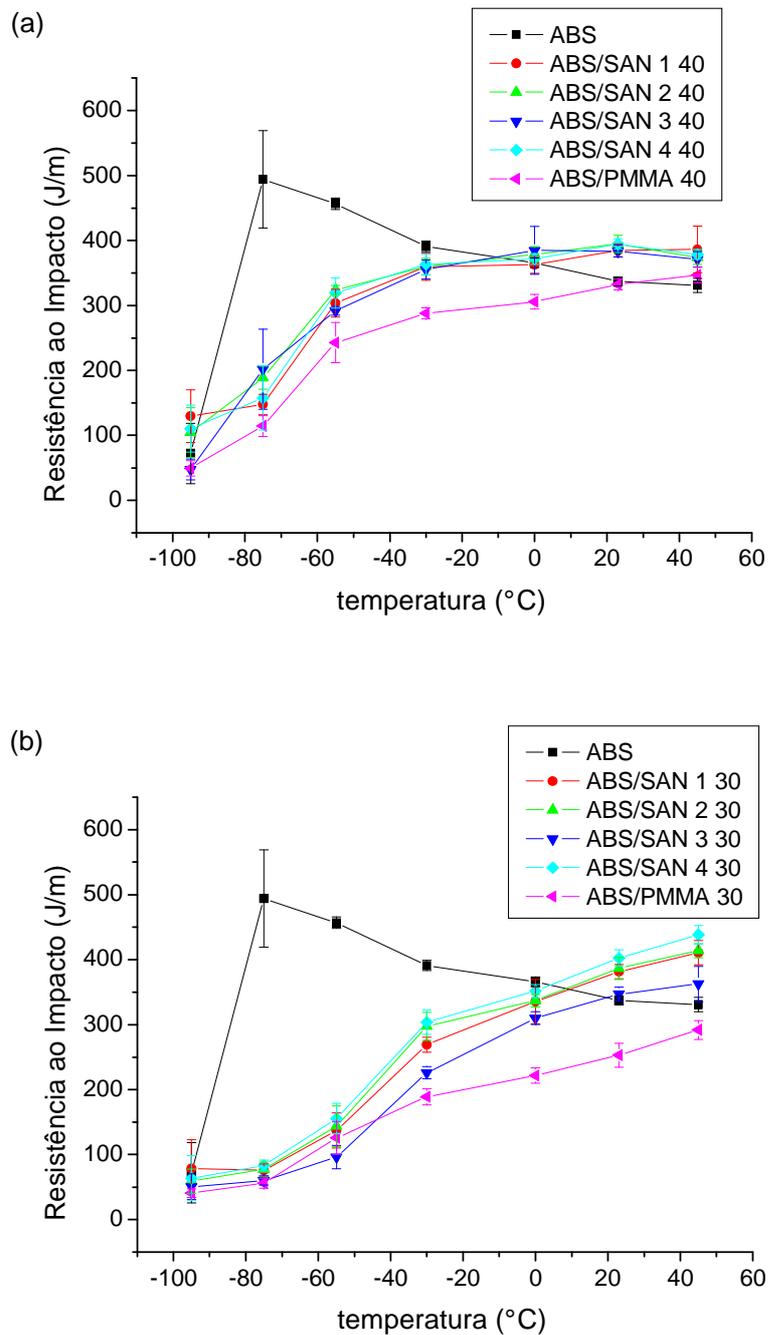


Figura 6.38 Resistência ao impacto versus temperatura. (a) ABS e blendas com 40 % em massa de fase borrachosa; (b) ABS e blendas com 30 % em massa de fase borrachosa.

O PBT é um poliéster que quando submetido a ensaio de resistência ao impacto apresenta alta resistência à iniciação da trinca (propriedade

encontrada em corpos de prova sem entalhe), mas baixa resistência à propagação da mesma (propriedade observada em corpos de prova entalhados). Assim, quando submetido a ensaio de resistência ao impacto sem entalhe apresenta comportamento dúctil, mas é frágil quando utilizado corpo de prova entalhado. Um corpo de prova entalhado tem um ponto de concentração de tensões, análogo a uma peça com um defeito interno ou com um *design* que apresente geometrias que geram pontos de tensão. Por isso, muitas vezes o PBT não é utilizado na fabricação de determinadas peças. A Tabela 6.19 comprova o comportamento frágil do PBT quando submetido a ensaio de resistência ao impacto Izod com entalhe. Estes três tipos de PBT apresentaram valores distintos, o que pode ser atribuído a sua natureza molecular. Em ordem decrescente de massa molar tem-se: PBT 315 > PBT 325 > PBT 195, tem-se a mesma ordem em relação à resistência ao impacto mostrando a influência da massa molar no comportamento sob impacto. Desta maneira, quanto maior a massa molar maior a resistência ao impacto.

Tabela 6.19 Resistência ao impacto com entalhe dos polímeros puros a temperatura ambiente.

Polímeros puros	Resistência ao impacto - temperatura ambiente (J/m)
ABS	337,0 ± 6,8
PBT 315	52,1 ± 5,0
PBT 325	40,0 ± 3,3
PBT 195	28,9 ± 4,7

A Figura 6.39 apresenta as curvas de resistência ao impacto x temperatura para os três tipos de PBT utilizados neste trabalho. Com o aumento da temperatura apenas o PBT 315 apresenta aumento na resistência ao impacto, chegando a elevada tenacidade a temperaturas acima de 60°C. Já o PBT 325 e o PBT 195 não apresentam valores elevados de resistência ao impacto mesmo a 80 °C.

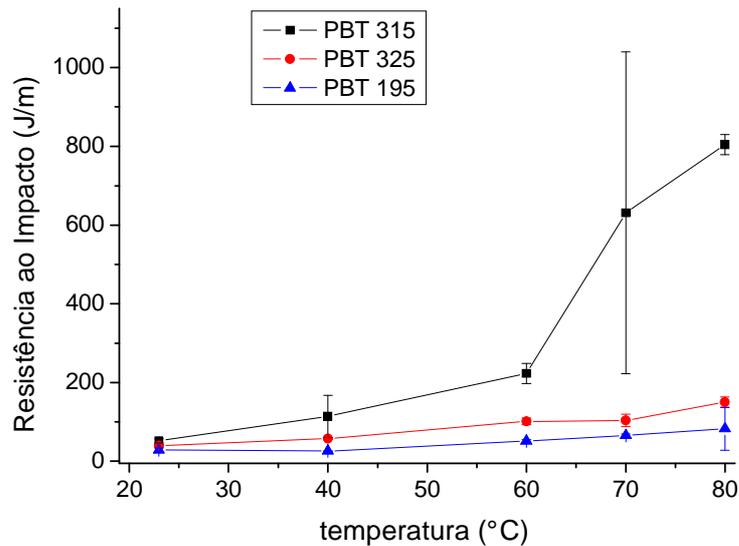


Figura 6.39 Resistência ao impacto versus temperatura para os três tipos de PBT.

A Figura 6.40 apresenta as curvas para aquelas composições onde o ABS utilizado não foi diluído com as resinas SAN e PMMA. Nelas, o teor de fase borrachosa é de 20% em massa. A blenda com PBT 195 apresenta temperatura de transição frágil-dúctil em torno de 40 °C, ou seja, para temperaturas inferiores a temperatura ambiente este sistema apresenta comportamento frágil. A obtenção de sistemas tenazes a temperatura ambiente e sub-ambiente através da incorporação de ABS ao PBT, não ocorre no caso em que a matriz é formada pelo PBT 195. Já as blends formadas pelos outros dois tipos de PBT (315 e 325), apresentaram elevada tenacidade numa ampla faixa de temperatura (-40°C a 40°C). Estes sistemas apresentam temperatura de transição frágil-dúctil em torno de -50 °C. Este comportamento para sistemas PBT/ABS/MGE já foi reportado por outros autores. [15]

O tipo de matriz PBT utilizada influencia fortemente o comportamento sob impacto das blends, alterando tanto os valores da temperatura de transição frágil-dúctil como os valores absolutos da resistência ao impacto para uma dada temperatura.

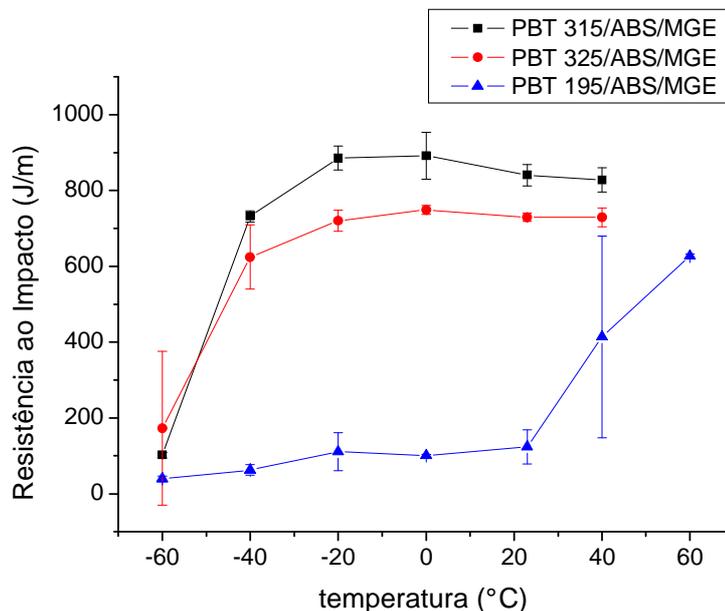


Figura 6.40 Resistência ao impacto versus temperatura para as blendas PBT/ABS/MGE.

Figuras 6.41 e 6.42 mostram que a adição de ABS modificado com as resinas SAN e PMMA aumenta a temperatura de transição frágil-dúctil das blendas. Nestes sistemas, altos valores de resistência ao impacto são obtidos a partir de -20°C , nas blendas com onde adicionou-se ABS/(SAN 1 ou PMMA 40); já as blendas onde adicionou-se ABS/(SAN 1 ou PMMA 30), são tenazes a temperaturas superiores a temperatura ambiente.

Para composições com o mesmo conteúdo de fase borrachosa, como por exemplo, as blendas PBT 315/(ABS/SAN 1 ou PMMA 40)/MGE, a adição do sistema ABS/PMMA apresenta valores de resistência ao impacto superiores aos valores encontrados quando adicionou-se ABS/SAN 1. Este comportamento é observado tanto para as blendas com PBT 315 como as com PBT 325 (Figura 6.41 e 6.42).

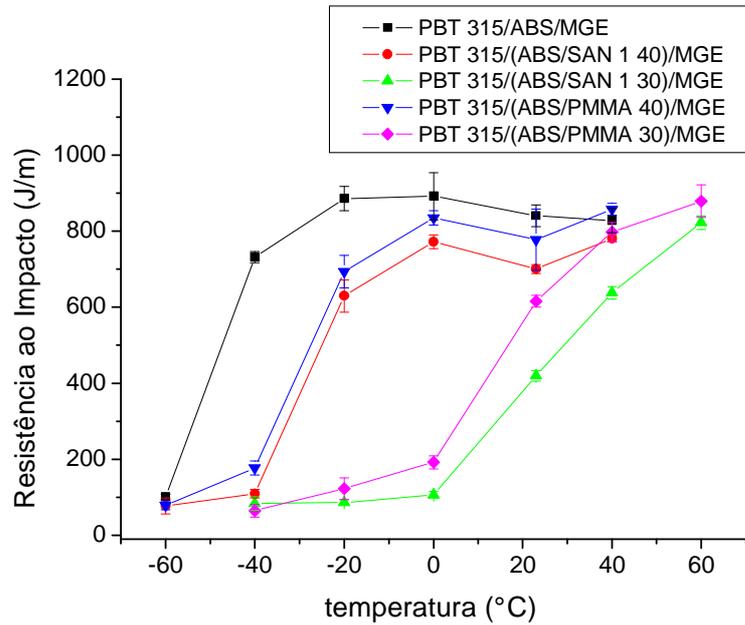


Figura 6.41 Resistência ao impacto versus temperatura para composições com PBT 315.

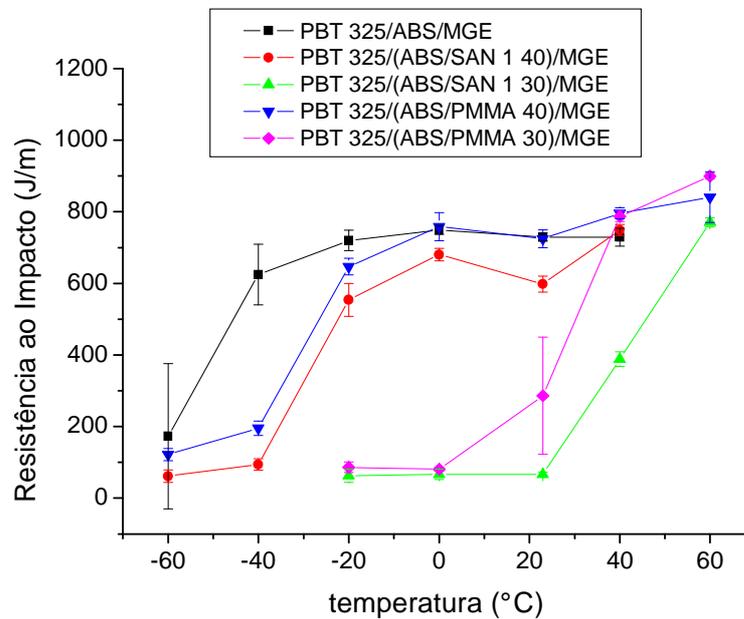


Figura 6.42 Resistência ao impacto versus temperatura para composições com PBT 325.

As blendas com PBT 195, onde adicionou-se ABS modificado com resinas SAN e PMMA, não tenacificaram (Figura 6.43). Nestes sistemas, dois fatores podem ter ocasionado a baixa resistência ao impacto: pobre dispersão das partículas da fase borrachosa e a baixa massa molar da fase matriz. A baixa dispersão ocorre porque o PBT 195 tem uma viscosidade muito baixa e o ABS uma alta viscosidade. Durante o processo de mistura via extrusão, a baixa razão de viscosidade faz com que a fase ABS não seja dispersa eficientemente na matriz, resultando em pobres propriedades mecânicas. Outro fator importante é a característica da matriz, por ter baixa massa molar absorve pouca energia quando submetida a impacto.

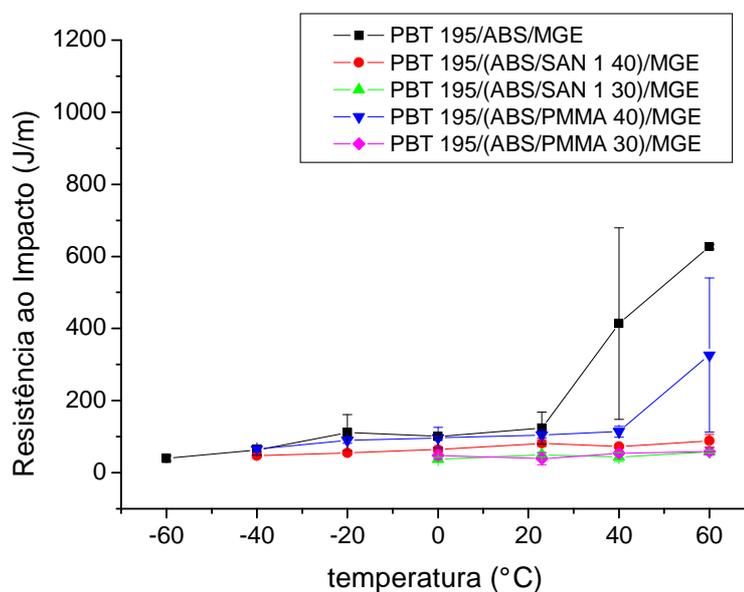


Figura 6.43 Resistência ao impacto versus temperatura para composições com PBT 195.

A Figura 6.44 apresenta a morfologia das blendas PBT/ABS/MGE. Nota-se que o tipo de matriz polimérica influencia acentuadamente na dispersão da fase borrachosa. As blendas onde a matriz é formada por PBT 195 apresentam partículas muito aglomeradas. Já nas blendas com matriz PBT 315 e 325 a morfologia apresenta partículas dispersas. A alta resistência ao impacto das blendas PBT 315 ou 325/ABS/MGE pode ser atribuída a melhor dispersão das partículas de borracha (Figura 6.40).

As blendas das Figuras 6.45 e 6.46 apresentam conteúdo de fase borrachosa igual a 16 % em massa. A adição de SAN 1 ou PMMA ao ABS, não altera significativamente dispersão das partículas de fase borrachosa destas blendas. Os melhores valores de resistência ao impacto observados nos sistemas com PMMA podem estar relacionados a miscibilidade PMMA/SAN livre do ABS.

Nas Figuras 6.45 e 6.47 a diminuição do conteúdo de fase borrachosa diminui a dispersão das partículas de fase borrachosa. A Figura 6.47 (b) apresenta regiões onde observam-se mais partículas pequenas aglomeradas que na Figura 6.45(b).

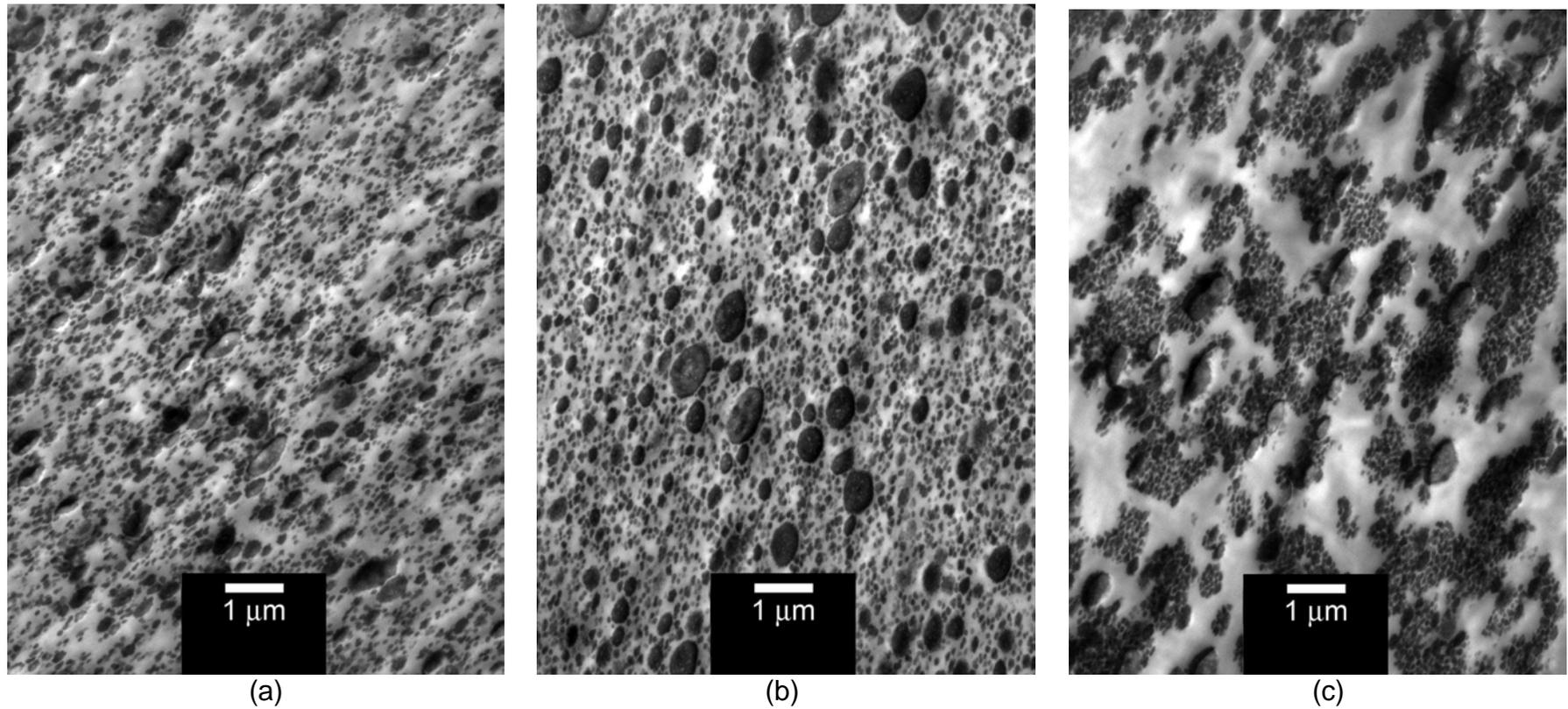


Figura 6.44 Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para blendas PBT/ABS/MGE (55/40/5) extrudadas a 225 °C e moldado por injeção a 250 °C. (a) PBT 315/ABS/MGE; (b) PBT 325/ABS/MGE e (c) PBT 195/ABS/MGE. Amostras tingidas com OsO₄.

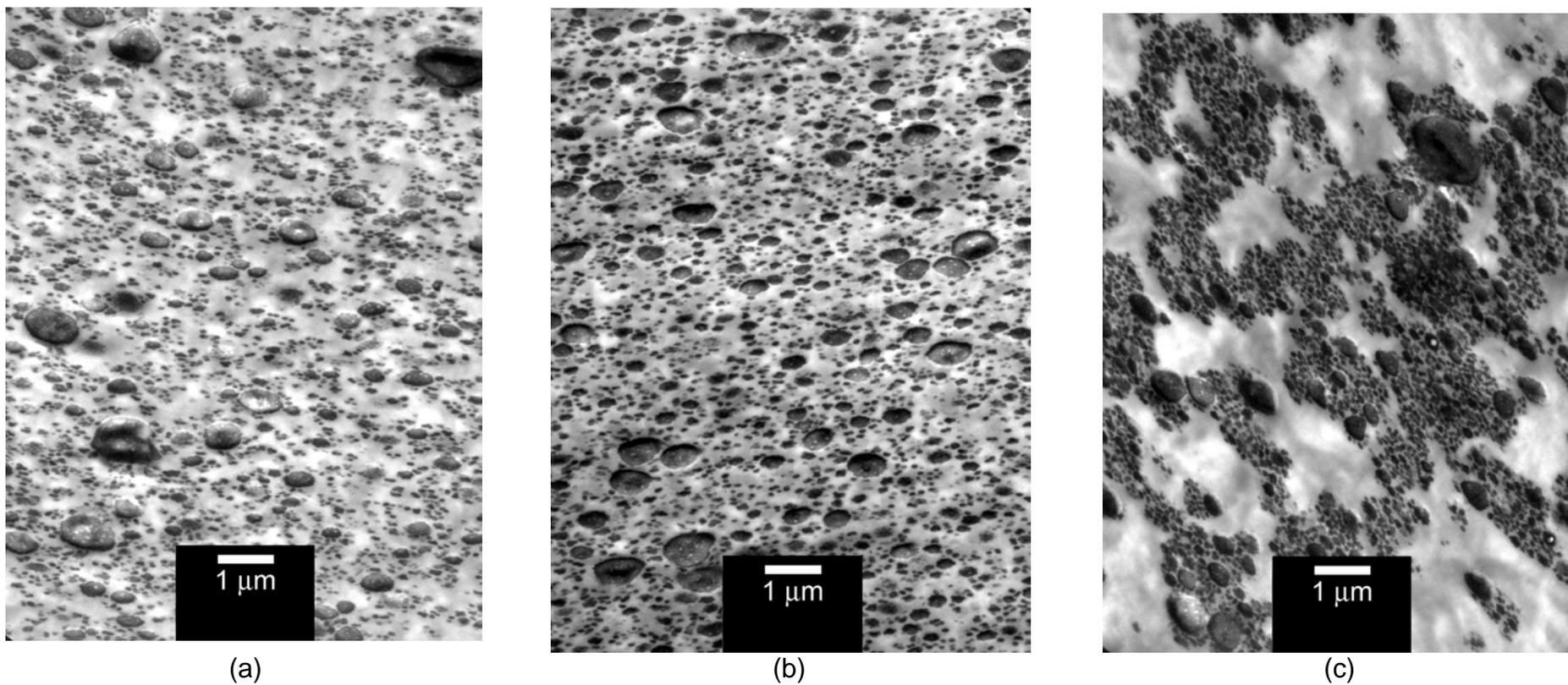


Figura 6.45 Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para blendas PBT/ABS/MGE (55/40/5) extrudadas a 225 °C e moldado por injeção a 250 °C. (a) PBT 315/(ABS/ SAN 1 40)/MGE; (b) PBT 325/(ABS/SAN 1 40)/MGE e (c) PBT 195/(ABS/SAN 1 40)/MGE. Amostras tingidas com OsO₄.

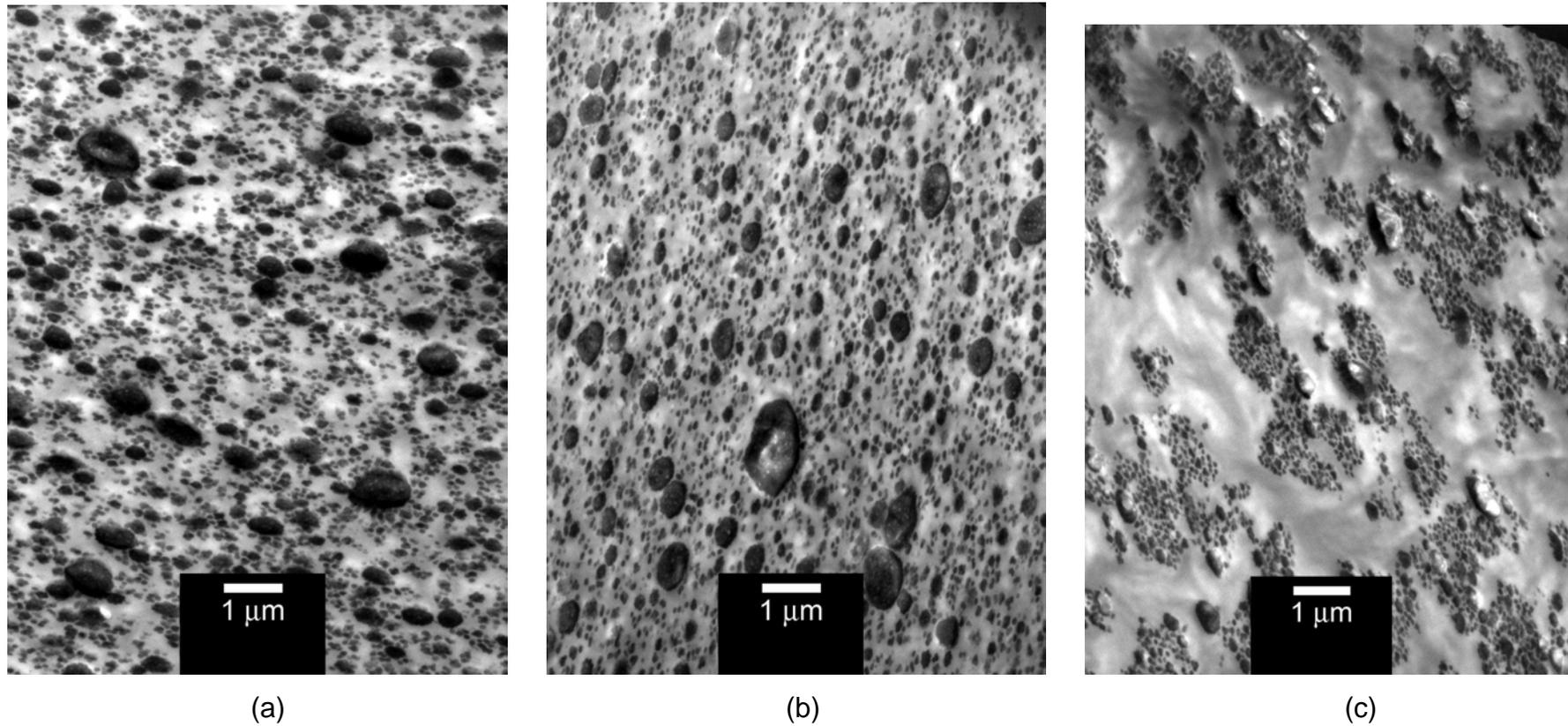


Figura 6.46 Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para blendas PBT/ABS/MGE (55/40/5) extrudadas a 225 °C e moldado por injeção a 250 °C. (a) PBT 315/(ABS/ PMMA 40)/MGE; (b) PBT 325/(ABS/PMMA 40)/MGE e (c) PBT 195/(ABS/PMMA 40)/MGE. Amostras tingidas com OsO₄.

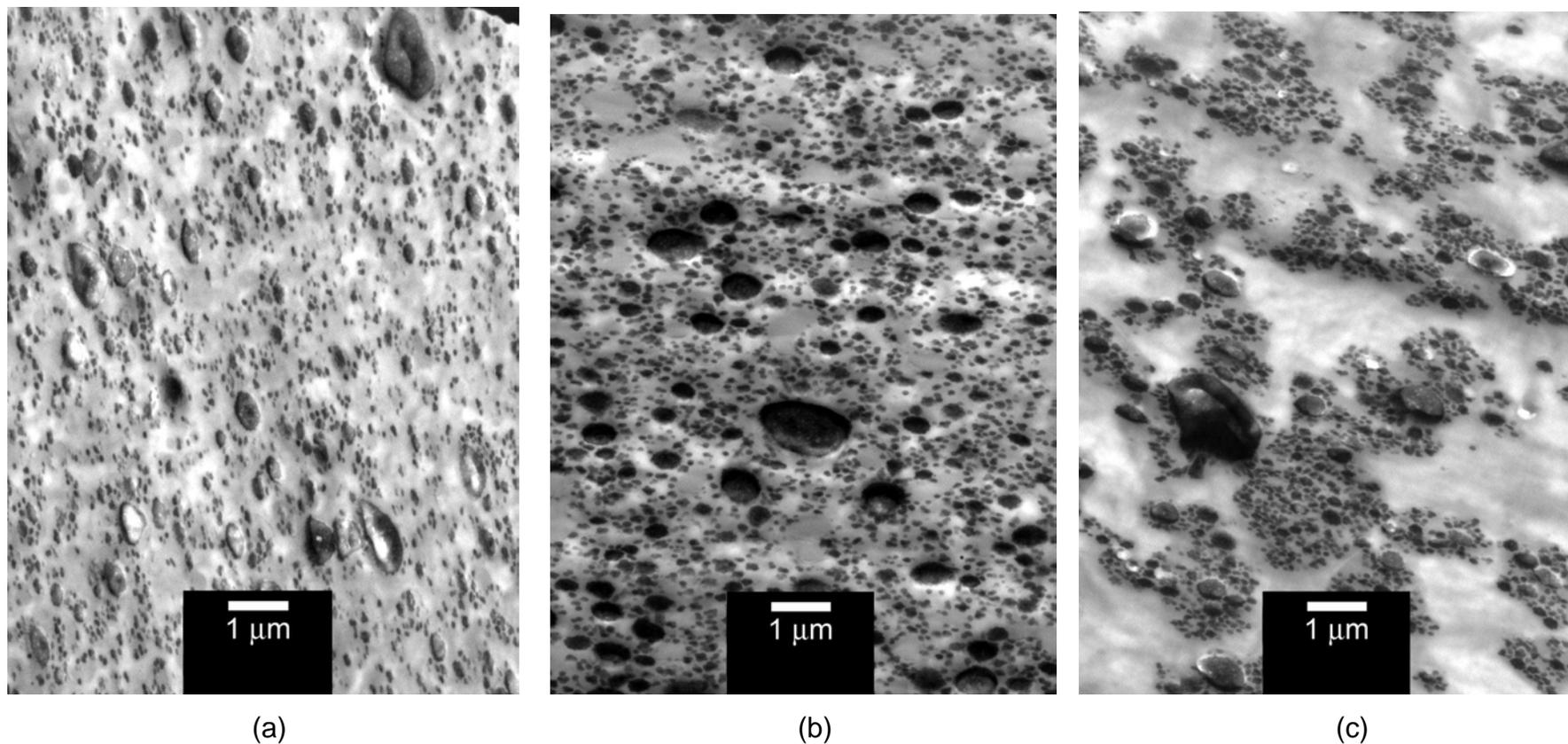


Figura 6.47 Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para blendas PBT/ABS/MGE (55/40/5) extrudadas a 225 °C e moldado por injeção a 250 °C. (a) PBT 315/(ABS/ SAN 1 30)/MGE; (b) PBT 325/(ABS/SAN 1 30)/MGE e (c) PBT 195/(ABS/SAN 1 30)/MGE. Amostras tingidas com OsO₄.

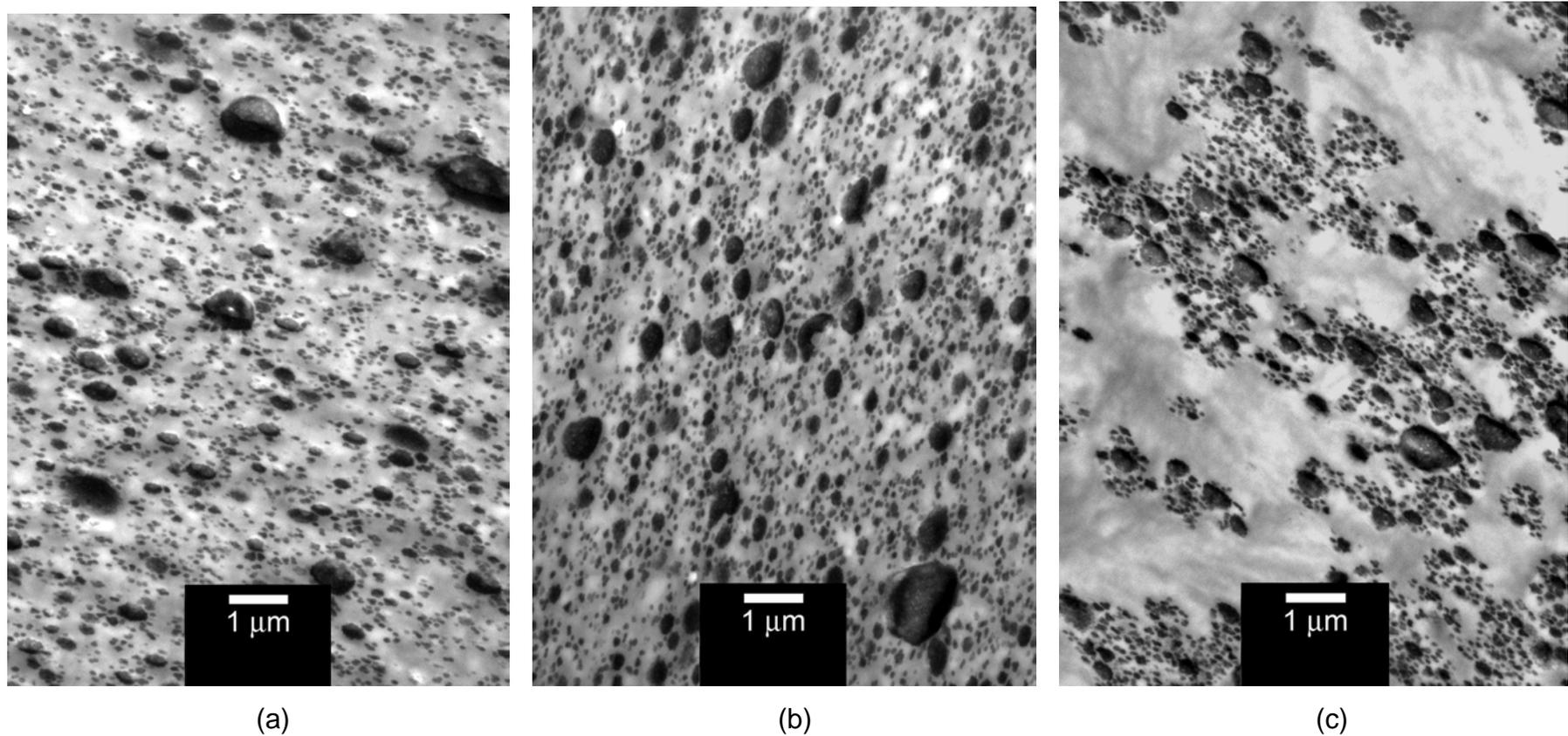


Figura 6.48 Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para blends PBT/ABS/MGE (55/40/5) extrudadas a 225 °C e moldado por injeção a 250 °C. (a) PBT 315/(ABS/ PMMA 30)/MGE; (b) PBT 325/(ABS/PMMA 30)/MGE e (c) PBT 195/(ABS/PMMA 30)/MGE. Amostras tingidas com OsO₄.

A adição das blendas ABS/SAN 1 ou PMMA ao PBT, originou sistemas PBT/ABS/MGE com 12 e 16 % de conteúdo de fase borrachosa. O comportamento da resistência ao impacto a temperatura ambiente em função do aumento do conteúdo de fase borrachosa pode ser observado na Figura 6.49 (a, b e c). O aumento do conteúdo de fase borrachosa aumenta a resistência ao impacto para todas as composições. Entretanto, blendas com altos valores tenacidade são obtidas somente nas blendas onde a matriz é formada por PBT 315 ou 325. Assim, há evidencia de que a tenacificação é obtida pela comunhão de fatores tais como: composição, conteúdo de fase borrachosa, presença de compatibilizante e morfologia. Nas blendas com PBT 195, mesmo a presença de um conteúdo de fase borrachosa favorável, as blendas apresentam comportamento frágil. Pode-se concluir que o fator determinante neste resultado seria em uma morfologia inadequada. A qual por sua vez foi gerada pela baixa capacidade da matriz PBT dispersar a fase ABS.

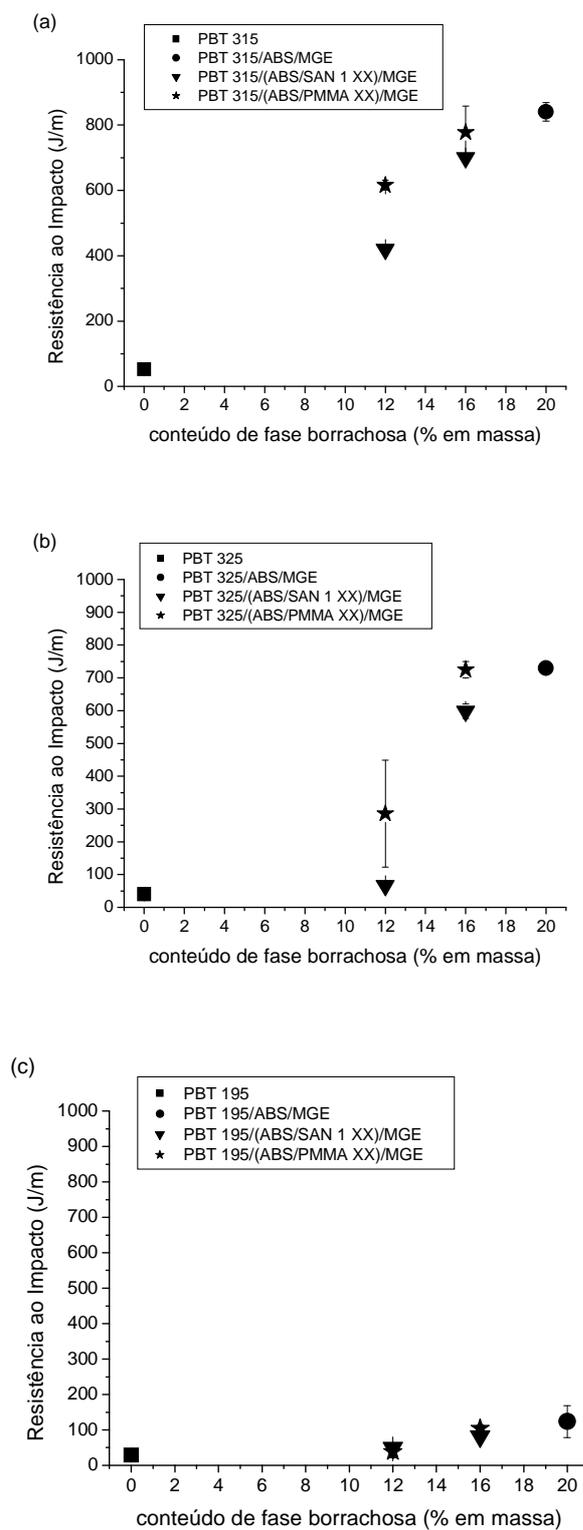


Figura 6.49 Resistência ao impacto a temperatura ambiente x composição. (a) blendas com PBT 315; (b) blendas com PBT 325 e (c) blendas com PBT 195.

6.4 Análise da processabilidade

6.4.1 Vazão volumétrica do fundido (MVR)

Tecnologicamente a vazão volumétrica do fundido é medida com o objetivo de avaliar indiretamente a habilidade de fluxo do polímero sob carga constante. Altos valores de vazão volumétrica do fundido indicam que para uma dada carga a resina apresenta pouca resistência ao fluxo e indiretamente, indica que sua viscosidade é baixa.

As blendas PBT/ABS/MGE e PBT/(ABS/SAN 1 ou PMMA)/MGE apresentaram valores de MVR dependentes do tipo de PBT, do conteúdo de fase borrachosa e do tipo de resina adicionada ao ABS (Tabela 6.20). As blendas com PBT 325 apresentam os menores valores de MVR, sob as mesmas condições o volume de material que flui é menor. As blendas com PBT 315 têm valores intermediários apesar da matriz PBT apresenta maior massa molar. Assim, os resultados apontam para um maior grau de reações entre o PBT 325 e o compatibilizante MGE, comportamento também observado na reometria de torque. Se o PBT 325 apresenta maior adesão entre a fase SAN ou SAN/PMMA do ABS, isto pode estar relacionado a um maior número de reações entre o grupo epóxi do compatibilizante (GMA) e os grupos finais de cadeia do PBT 325. Por sua vez, o maior número de reações estaria relacionado com os resíduos de catalisadores utilizados na síntese do PBT 325, ou seja, reações de compatibilização ocorreriam em maior número quando a matriz é formada por PBT 325.

A Tabela 6.21 apresenta os valores de viscosidade obtidos por reometria capilar para taxas de cisalhamento em torno de 100 s^{-1} . Nas medidas de vazão volumétrica do fundido as taxas são inferiores a 100 s^{-1} , mas a comparação dos resultados mostra-se coerente, uma vez que quanto maior o valor da vazão volumétrica do fundido, menor deve ser a viscosidade do polímero. A viscosidade aumenta na seguinte ordem: PBT 315/ABS/MGE > PBT 315/(ABS/SAN 1 40)/MGE > PBT 315/(ABS/PMMA 40)/MGE > PBT 315/(ABS/PMMA 30)/MGE > PBT 315/(ABS/SAN 1 30)/MGE > PBT 315. Esta tendência se mantém para os valores de MVR, considerando que apresentam uma relação inversa: PBT 315 > PBT 315/(ABS/SAN 1 30)/MGE > PBT

315/(ABS/PMMA 30)/MGE > PBT 315/(ABS/PMMA 40)/MGE > PBT 315/(ABS/SAN 1 40)/MGE = PBT 315/ABS/MGE (Tabela 6.20).

Tabela 6.20 Vazão volumétrica do fundido (MVR), com valores obtidos a 250 °C e carga de 21 kg.

BLENDAS	MVR (cm ³ /10 min)
PBT 315/ABS/MGE	14,9 ± 0,9
PBT 315/(ABS/SAN 1 40)/MGE	14,7 ± 0,9
PBT 315/(ABS/SAN 1 30)/MGE	37,6 ± 1,9
PBT 315/(ABS/PMMA 40)/MGE	21,4 ± 0,9
PBT 315/(ABS/PMMA 30)/MGE	30,0 ± 0,9
PBT 315	182,0 ± 1,4
PBT 325/ABS/MGE	5,6 ± 1,7
PBT 325/(ABS/SAN 1 40)/MGE	3,1 ± 0,6
PBT 325/(ABS/SAN 1 30)/MGE	40,5 ± 2,0
PBT 325/(ABS/PMMA 40)/MGE	7,2 ± 2,3
PBT 325/(ABS/PMMA 30)/MGE	13,4 ± 1,0
PBT 325	257,9 ± 1,2
PBT 195/ABS/MGE	179,9 ± 3,7
PBT 195/(ABS/SAN 1 40)/MGE	192,7 ± 1,2
PBT 195/(ABS/SAN 1 30)/MGE	312,8 ± 1,3
PBT 195/(ABS/PMMA 40)/MGE	193,0 ± 4,8
PBT 195/(ABS/PMMA 30)/MGE	305,7 ± 1,3
PBT 195	*

(*) Não foi possível fazer a medida

Tabela 6.21 Viscosidade obtida por reometria capilar para taxas de cisalhamento em torno de 100 s^{-1}

Blenda	Viscosidade (Pa.s)	Taxa de cisalhamento (s)
PBT 315	122	80,1
PBT 315/ABS/MGE	740	110
PBT 315/(ABS/SAN 1 40)/MGE	629	108
PBT 315/(ABS/PMMA 40)/MGE	595	100
PBT 315/(ABS/SAN 1 30)/MGE	437	103
PBT 315/(ABS/PMMA 30)/MGE	474	103
PBT325	69	85
PBT 325/ABS/MGE	977	135
PBT 325/(ABS/SAN 1 40)/MGE	796	122
PBT 325/(ABS/PMMA 40)/MGE	639	132
PBT 325/(ABS/SAN 1 30)/MGE	436	121
PBT 325/(ABS/PMMA 30)/MGE	562	128
PBT 195	32	120
PBT 195/ABS/MGE	253	123
PBT 195/(ABS/SAN 1 40)/MGE	235	112
PBT 195/(ABS/PMMA 40)/MGE	217	116
PBT 195/(ABS/SAN 1 30)/MGE	155	113
PBT 195/(ABS/PMMA 30)/MGE	155	103

O aumento do conteúdo de fase borrachosa diminui o MVR para todas as composições, como esperado. Entretanto, não se observa uma tendência a linearidade nos sistemas onde o ABS adicionado foi modificado do SAN 1. O aumento do conteúdo de fase borrachosa diminui substancialmente o MVR nestas composições, independentemente do tipo de PBT que forma a fase matriz das blendas (Figura 6.50 (a, b e c)). Este comportamento não proporcional pode estar relacionado a presença de uma fase SAN 1 adicional no ABS modificado. Já as blendas onde foi adicionado ABS modificado com PMMA, a diminuição do MVR foi quase linear com o aumento do conteúdo de fase borrachosa. Tal comportamento indica um melhor estado de mistura dos

componentes da blenda, que por sua vez estaria relacionado a miscibilidade existente entre o SAN livre e o PMMA do ABS modificado (Figura 6.50 (a e b)).

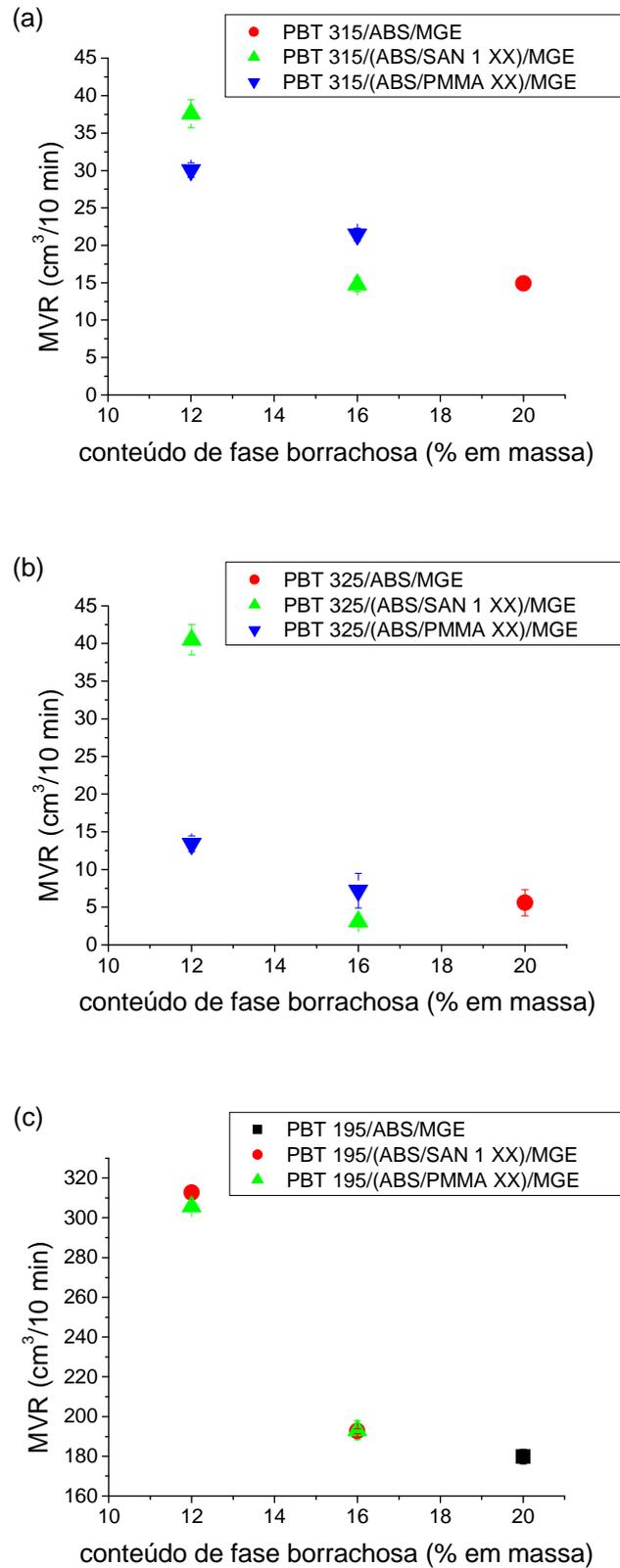


Figura 6.50 Vazão volumétrica do fundido versus composição. Valores obtidos a 250 °C e carga de 21 kg.

6.4.2 Moldabilidade

A habilidade das resinas PBT e do ABS em preencher um molde foi avaliada através do ensaio de moldabilidade. O ABS apresenta o menor valor de comprimento de fluxo nas condições de moldagem utilizadas, o que pode ser atribuído a sua arquitetura molecular tipo *core-shell* (Figura 6.51). Entretanto, nota-se que o PBT 315 apresenta um comprimento de fluxo muito próximo do valor obtido para o ABS. O PBT como homopolímero apresenta uma configuração livre de enxertia ou presença de uma fase borrachosa como o ABS. No entanto, o PBT é um polímero semi-cristalino e o ABS amorfo quando solidificados. Quando o polímero é injetado, a temperatura do molde, ou seja, 50 °C, é muito inferior a da massa fundida, em torno de 260 °C devido ao aquecimento viscoso. O PBT em contato com a parede mais fria do molde cristaliza, a camada congelada dificulta o preenchimento do molde, e conseqüentemente, diminui a moldabilidade da resina. Analogamente aos resultados obtidos em reometria capilar, a viscosidade do PBT 315 e a do ABS têm praticamente o mesmo valor a altas taxas de cisalhamento. (Figura 6.12) A proximidade no valor das viscosidades justifica o comprimento de fluxo das resinas ser praticamente o mesmo.

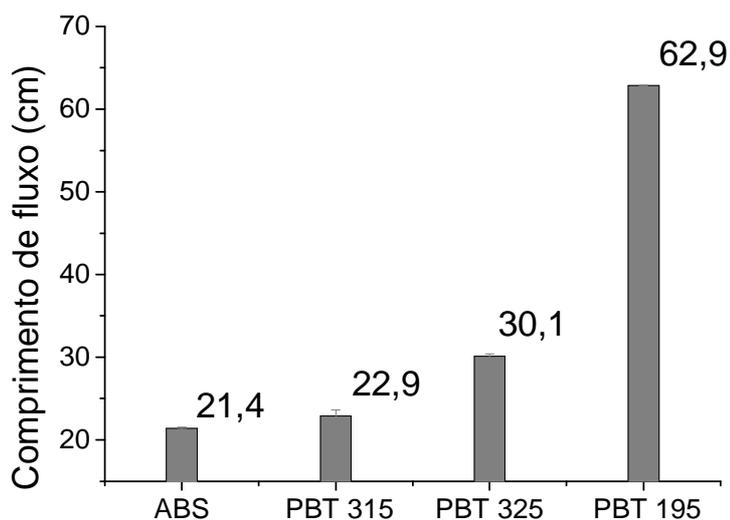


Figura 6.51 Comprimento de fluxo para resinas PBT e ABS. Valores obtidos a 250 °C.

Na Figura 6.51, observa-se também a relação existente entre comprimento de fluxo e massa molar. Com a diminuição da massa molar, a moldabilidade do PBT aumenta como se observa para o PBT 325 e 195. Tendo o comprimento de fluxo relação direta com a viscosidade da resina, os resultados corroboram com os valores de viscosidade a altas taxas de cisalhamento (Figura 6.12).

A preparação de blendas PBT/ABS/MGE por mistura mecânica gera sistemas com alta viscosidade. A Figura 6.52 mostra que mesmo apresentando menor conteúdo de fase borrachosa, as blendas PBT 315/ABS/MGE e PBT 325/ABS/MGE têm um menor comprimento de fluxo que o ABS. Este comportamento pode estar relacionado a limitação de fluxo imposta pelas reações entre o grupo epóxi do compatibilizante e os grupos finais de cadeia do PBT. Novamente, observando as curvas de viscosidade versus taxa de cisalhamento no regime permanente a altas taxas (Figuras 6.13 e 6.14), a viscosidade das blendas é maior que a viscosidade do ABS puro. Assim, se o ABS apresenta menor viscosidade, logo, apresentaria maior preenchimento do molde e maior comprimento de fluxo.

Para a blenda com PBT 195 tal comportamento não ocorre, porque esta apresenta uma viscosidade inferior a do ABS (Figura 6.15), indicando que a matriz também influencia substancialmente o comportamento de fluxo.

Analisando o comportamento da blenda PBT 325/ABS/MGE e da blenda PBT 315/ABS/MGE, nota-se a mesma habilidade em preencher o molde, apesar da massa molar do PBT 325 ser menor. Como discutido anteriormente, este comportamento pode ser uma evidência de um maior grau de ligações químicas entre o PBT 325 e o GMA do compatibilizante.

Comparando os valores de comprimento de fluxo dos PBT's puros e das blendas, tem-se uma substancial diminuição da habilidade em preencher o molde. A blenda PBT 315/ABS/MGE apresenta uma diminuição no comprimento de fluxo em relação ao PBT 315 que é 34,5% menor. Esta diminuição é de 52,2 % na blenda PBT 325/ABS/MGE e de 37,4% na blenda PBT 195/ABS/MGE.

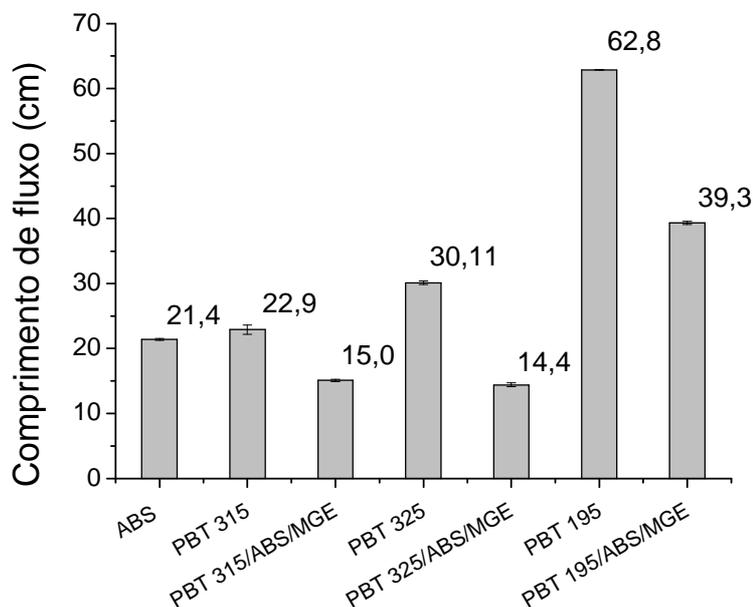


Figura 6.52 Comprimento de fluxo para blendas com ABS não modificado com resinas SAN e PMMA.

A Figura 6.53 apresenta o comprimento de fluxo para as blendas com PBT 315. A adição de ABS modificado com as resinas SAN e PMMA aumenta o comprimento de fluxo, em especial para as blendas onde está presente o sistema ABS/SAN 1 ou PMMA 30. Nota-se também que as blendas com ABS/PMMA 30 ou 40 tendem a ter um maior comprimento de fluxo que as blendas com ABS/SAN 1 30 ou 40. O fluxo do fundido dentro do molde pode estar sendo facilitado pela miscibilidade do sistema. As blendas têm o comprimento de fluxo tendendo ao valor da resina PBT 315 e do ABS puros.

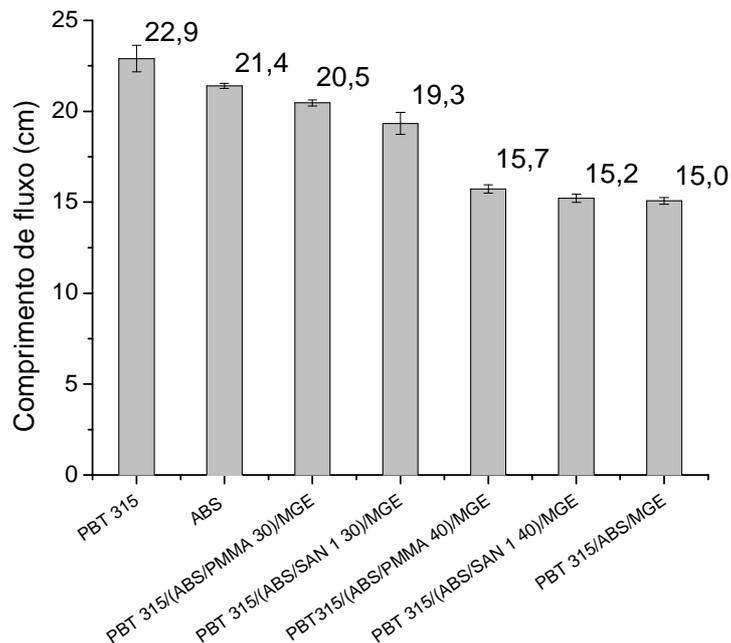


Figura 6.53 Comprimento de fluxo para o ABS, PBT 315 e suas blendas.

Para as blendas com PBT 325, observa-se aumento do comprimento de fluxo com a adição de ABS modificado com resinas SAN e PMMA (Figura 6.54). Entretanto, a blenda PBT 325/(ABS/SAN 1 40)/MGE apresenta um comprimento de fluxo menor que o sistema correspondente PBT 325/ABS/MGE. Também nas blendas com PBT 325, as composições formadas por ABS/PMMA 30 ou 40 tendem a apresentar maior preenchimento do canal. Nestas blendas, o comprimento de fluxo da blenda PBT 325/(ABS/PMMA 30)/MGE apresenta praticamente o mesmo comportamento que o ABS. Assim, este sistema apresenta melhor fluxo do fundido e boa resistência ao impacto a temperatura ambiente. (Figuras 6.53 e 6.30)

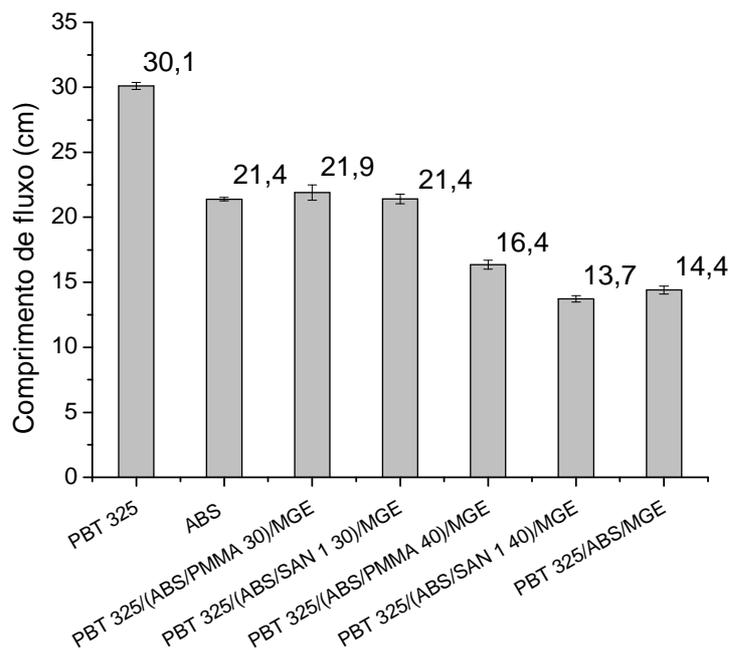


Figura 6.54 Comprimento de fluxo para o ABS, PBT 325 e suas blendas.

Na Figura 6.55 verifica-se que o comprimento de fluxo das blendas com PBT 195, em todas as composições, é maior que a do ABS. Estas blendas apresentam alto preenchimento do canal devido a característica intrínseca da matriz PBT 195 discutida anteriormente.

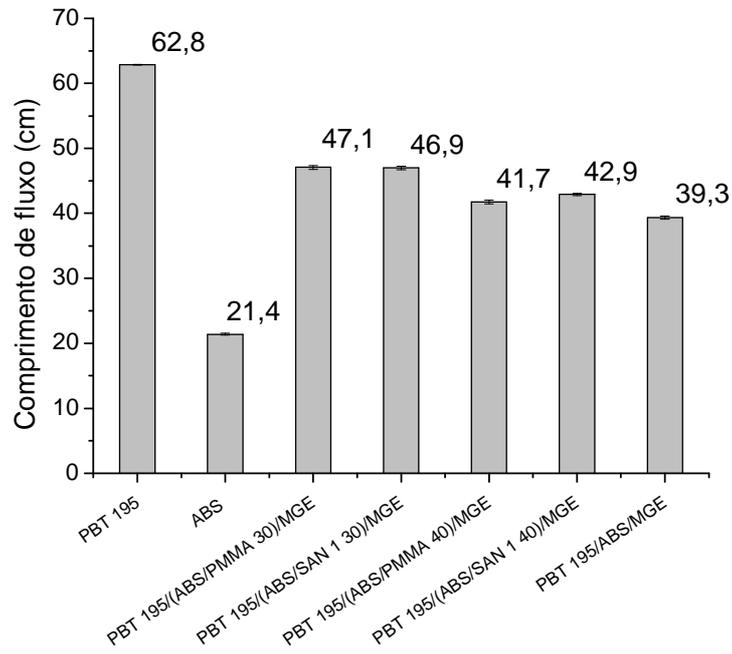


Figura 6.55 Comprimento de fluxo para o ABS, PBT 195 e suas blendas.

A relação entre comprimento de fluxo e conteúdo de fase borrachosa consta na Figura 6.56. Com o aumento do conteúdo de fase borrachosa observa-se diminuição na habilidade em preencher o molde, como esperado, uma vez que a viscosidade da blenda aumenta com a adição de fase borrachosa (Figura 6.56 (c)). Entretanto, fica evidenciado a importância das reações entre o compatibilizante e a matriz PBT, pois para as blendas com PBT 315 e 325 (Figura 6.56 (a e b)) o comprimento de fluxo é igual ou menor que do ABS.

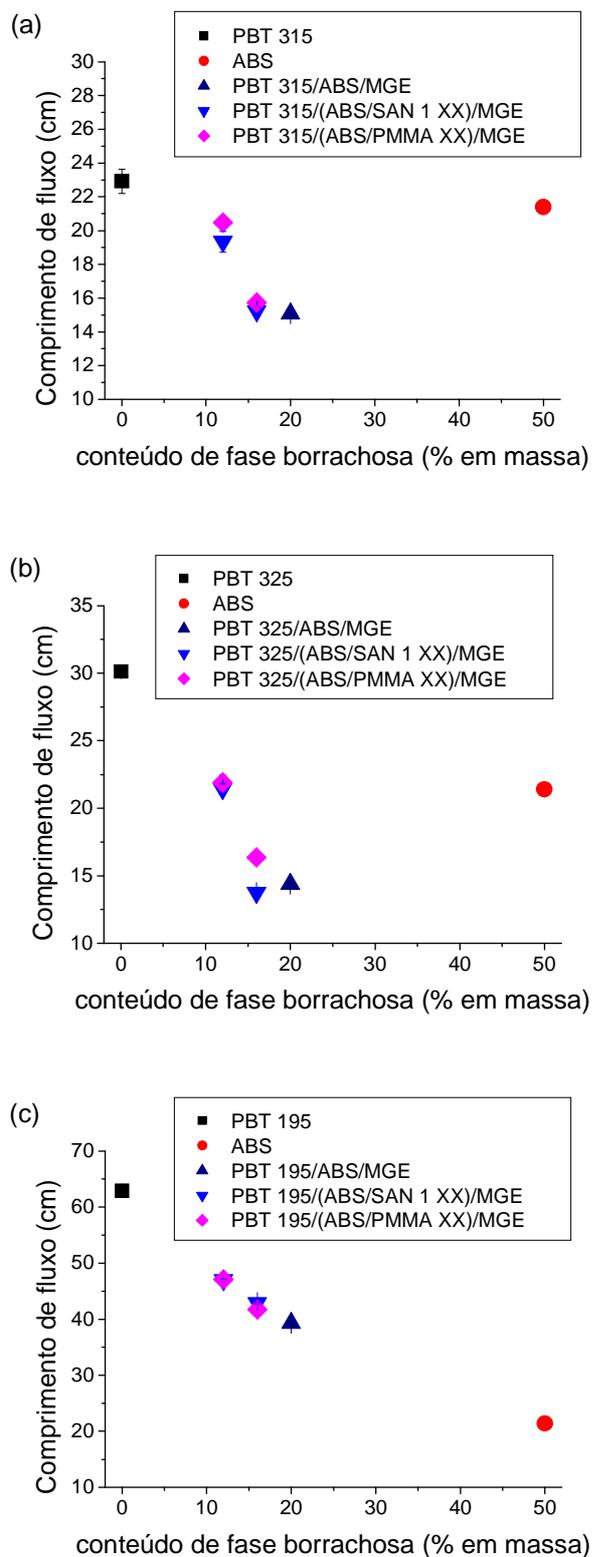


Figura 6.56 Comprimento de fluxo x conteúdo de fase borrachosa. (a) blendas com PBT 315; (b) blendas com PBT 325 e (c) blendas com PBT 195.

6.5 Correlação: composição - propriedades mecânicas - moldabilidade

Na tenacificação de polímeros frágeis através da incorporação de uma fase borrachosa, o principal critério de seleção é a resistência ao impacto. Neste tópico serão relacionados os resultados obtidos no ensaio de resistência ao impacto Izod a temperatura ambiente com os resultados obtidos no ensaio de moldabilidade. O módulo de Young e a tensão na ruptura obtidos por ensaio de tração também são avaliados em relação a moldabilidade.

A Tabela 6.22 apresenta os valores de resistência ao impacto Izod com entalhe em relação ao comprimento de fluxo. As blendas com PBT 195 apresentam maior habilidade em preencher o molde, no entanto, apresentam os menores valores de resistência ao impacto, estas blendas não resultaram em sistemas tenazes.

Tabela 6.22 Relação comprimento de fluxo e resistência ao impacto.

<i>Blendas</i>	<i>Resistência ao impacto - 23 °C (J/m)</i>	<i>Comprimento de fluxo (cm)</i>
ABS	337,0	21,4
PBT 315	52,1	22,9
PBT 315/ABS/MGE	840,5	15,1
PBT 315/(ABS/SAN 1 40)/MGE	700,4	15,2
PBT 315/(ABS/PMMA 40)/MGE	777,6	15,7
PBT 315/(ABS/SAN 1 30)/MGE	419,4	19,3
PBT 315/(ABS/PMMA 30)/MGE	616,0	20,5
PBT 325	40,0	30,1
PBT 325/ABS/MGE	729,3	14,4
PBT 325/(ABS/SAN 1 40)/MGE	598,2	13,7
PBT 325/(ABS/PMMA 40)/MGE	724,9	16,4
PBT 325/(ABS/SAN 1 30)/MGE	66,1	21,4
PBT 325/(ABS/PMMA 30)/MGE	285,9	21,9
PBT 195	28,9	62,8
PBT 195/ABS/MGE	123,6	39,4
PBT 195/(ABS/SAN 1 40)/MGE	81,3	42,9
PBT 195/(ABS/PMMA 40)/MGE	104,7	41,8
PBT 195/(ABS/SAN 1 30)/MGE	49,3	47,0
PBT 195/(ABS/PMMA 30)/MGE	38,7	47,1

A Figura 6.57 apresenta a relação resistência ao impacto/moldabilidade para as blendas com PBT 315. A melhor relação é aquela onde a blenda é tenaz e a moldabilidade alta. A melhor relação é encontrada nas composições PBT 315/(ABS/SAN 1 ou PMMA 30)/MGE.

Nas blendas com PBT 325, encontra-se a melhor relação para as composições PBT 325/(ABS/PMMA 30 e 40)/MGE (Figura 6.58). Em ambos os casos, sistemas com ABS/PMMA 30 apresentaram elevados valores de resistência ao impacto e comprimento de fluxo. Tal comportamento pode estar relacionado à miscibilidade da fase PMMA com a fase SAN livre do ABS.

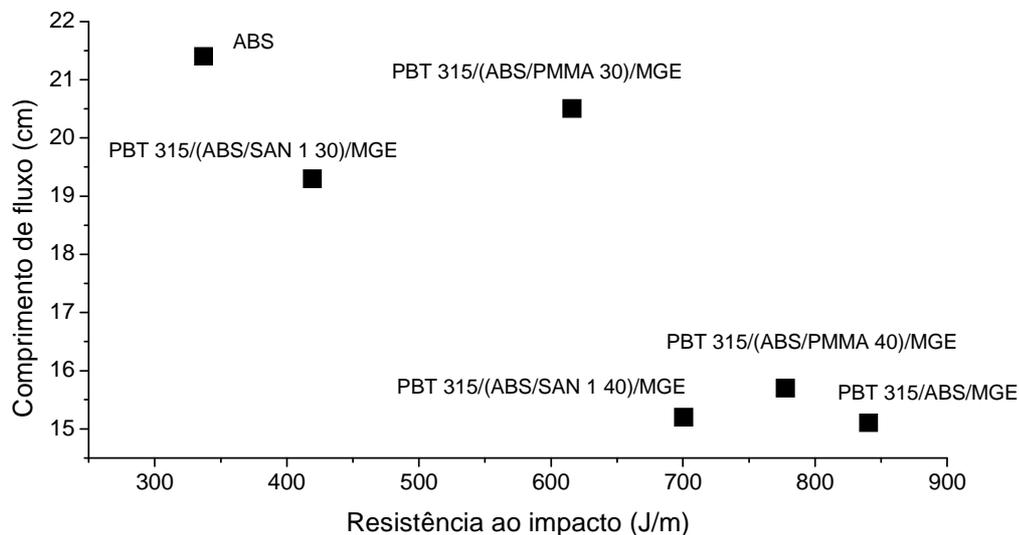


Figura 6.57 Relação moldabilidade versus resistência ao impacto Izod (23 °C) para o ABS e blendas com PBT 315.

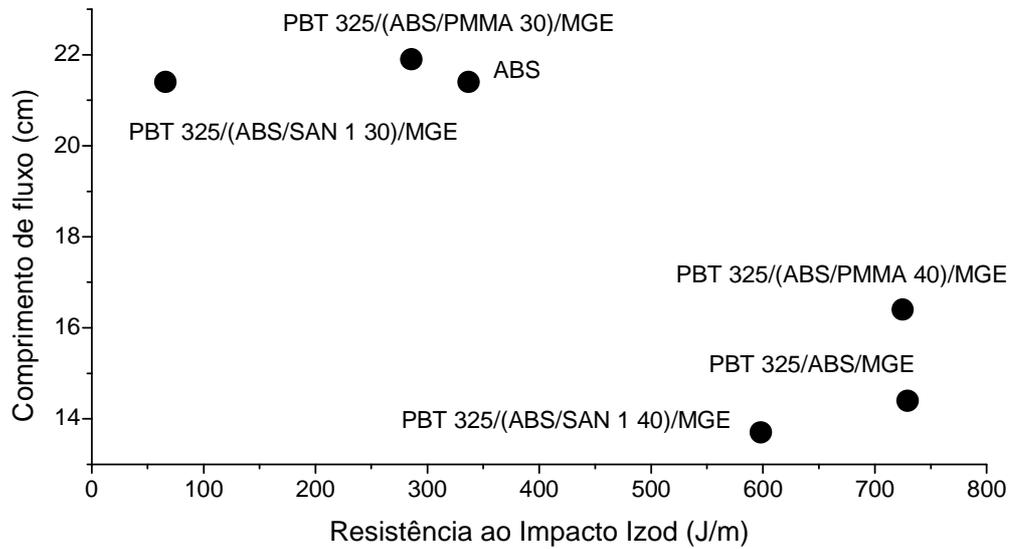


Figura 6.58 Relação moldabilidade versus resistência ao impacto Izod (23 °C) para o ABS e blendas com PBT 325.

As Figuras 6.59 e 6.60 apresentam a relação comprimento de fluxo x módulo de Young. Como na relação resistência ao impacto/comprimento de fluxo para as blendas com PBT 315, a melhor relação na Figura 6.57 também se repete para as blendas PBT 315/(ABS/SAN 1 ou PMMA 30)/MGE.

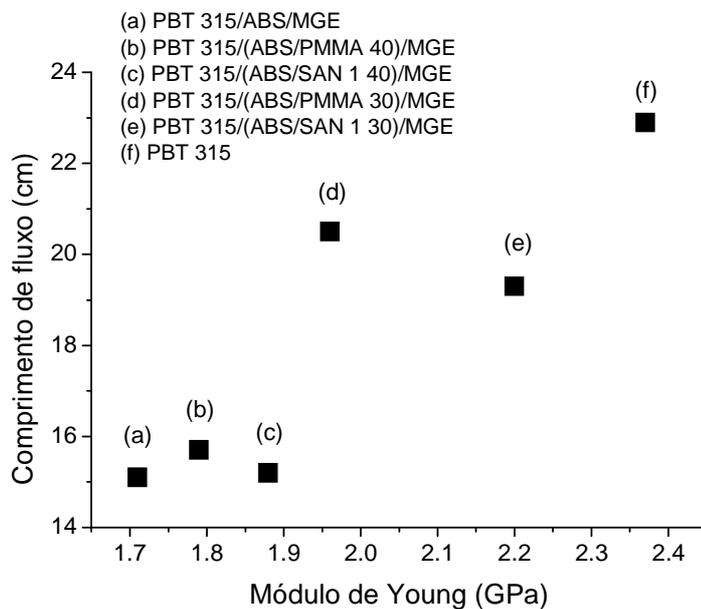


Figura 6.59 Relação moldabilidade versus módulo de Young para o PBT 315 e blendas com PBT 315.

Para as blendas com PBT 325 encontra-se os maiores valores de módulo e comprimento de fluxo para as blendas PBT 325/(ABS/PMMA 30)/MGE e PBT 325/(ABS/SAN 1 30)/MGE.

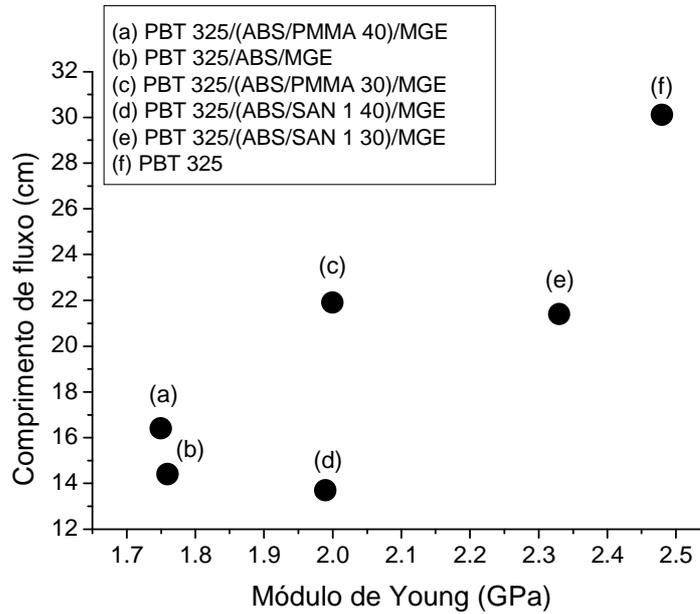


Figura 6.60 Relação moldabilidade versus módulo de Young para o PBT 325 e blendas com PBT 325.

As Figuras 6.61 e 6.62 apresentam a relação comprimento de fluxo x tensão na ruptura. Tanto para os sistemas com PBT 315 como para os com PBT 325 as composições que apresentam os maiores valores tensão na ruptura e comprimento de fluxo são aqueles onde foi adicionado ABS/SAN 1 30 ou ABS/PMMA 30.

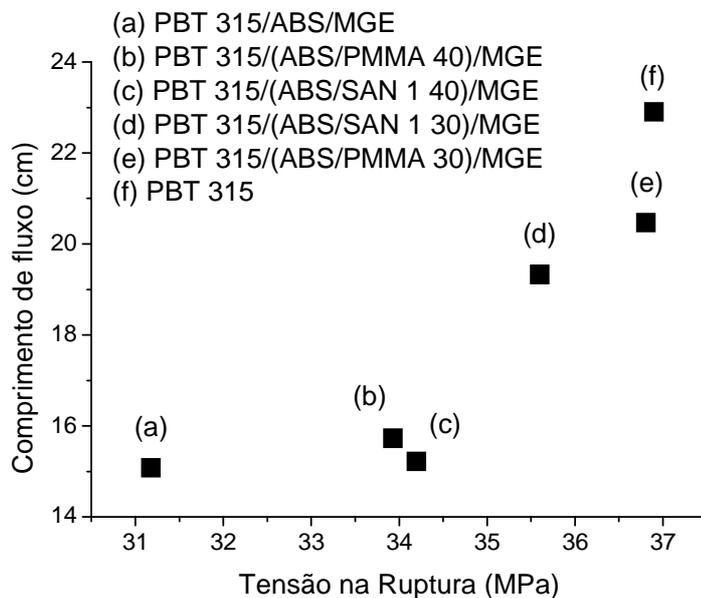


Figura 6.61 Relação moldabilidade versus tensão na ruptura para o PBT 315 e blendas com PBT 315.

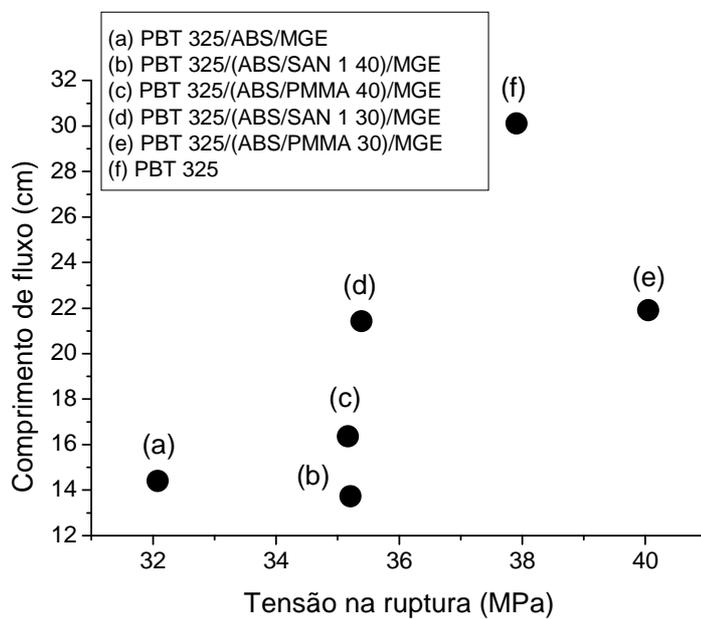


Figura 6.62 Relação moldabilidade versus tensão na ruptura para o PBT 315 e blendas com PBT 315.

7 CONCLUSÕES

Para composições com o mesmo conteúdo de fase borrachosa, como por exemplo, as blendas PBT 315/(ABS/SAN 1 ou PMMA 40)/MGE, a adição do sistema ABS/PMMA apresentou valores de resistência ao impacto superiores aos valores encontrados quando adicionou-se ABS/SAN 1. Este comportamento é observado tanto para as blendas com PBT 315 como para aquelas com PBT 325. A análise da morfologia destas blendas não apresenta acentuada alteração na dispersão ou tamanho da fase borrachosa. Logo, tal comportamento pode estar relacionado a miscibilidade PMMA/SAN livre.

O PBT 315 é um homopolímero que apresenta uma configuração livre de enxertia ou presença de uma fase borrachosa como o ABS, no entanto, o comprimento de fluxo de ambos é praticamente o mesmo.

As composições onde adicionou-se ABS/PMMA 30 ou 40 apresentaram uma tendência a maior comprimento de fluxo tanto nos sistemas com PBT 315 como naqueles com PBT 325.

As blendas com PBT 195 apresentam maior habilidade em preencher o molde, no entanto, apresentam os menores valores de resistência ao impacto, estas blendas não resultaram em sistemas tenazes.

A melhor correlação propriedades mecânicas/moldabilidade foi encontrada para os sistemas: PBT 315/(ABS/SAN 1 ou PMMA 30)/MGE e PBT 325/(ABS/SAN 1 ou PMMA 30)/MGE

A melhor relação resistência ao impacto/moldabilidade para blendas com PBT 325 foi encontrada para as composições PBT 325/(ABS/PMMA 30)/MGE e PBT 325/(ABS/PMMA 40)/MGE.

8 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Caracterizar o PBT 325, 195 e 315 quanto a quantidade de resíduos de catalisadores provenientes da sua polimerização. Avaliar se a presença destes resíduos pode dar origem a reações de polimerização ou transesterificação após a síntese dos polímeros, em condições de processamento como extrusão e moldagem por injeção.
- Estudar a interação entre os resíduos de catalisadores da polimerização dos PBT's nas reações de compatibilização das blendas PBT/ABS.
- Estudar o reprocessamento das blendas PBT/ABS/MGE para avaliar a continuidade das reações de compatibilização após a primeira extrusão reativa.
- Estudar a diluição de diferentes *grades* de ABS com diferentes *grades* de PMMA para avaliar os efeitos das condições de processamento na morfologia e transparência das blendas.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Paul, D.R.; Barlow, J.W. and Keskkula, H., **“Polymer Blends”**, ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING, V. 12, 2ª Ed., New York, John Wiley & Sons, Inc., 1988.

[2] MANTOVANI, G.L. **Compatibilização por extrusão reativa de blendas poliméricas PBT/ABS e estudo da estabilidade da morfologia de fases.** Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.

[3] PAUL, D.R.; BARLOW, J.W. **A binary interaction model for miscibility of copolymers in blends.** Polymer, v. 25, p. 487-494, 1984.

[4] FOX, D.W.; ALLEN, R.B. **Compability em Encyclopedia of Polymer Science and Engineering.** John Wiley & Sons, 2ª Ed., New York, v. 3, p. 758-775, 1985.

[5] ARENDS, C.B. **Polymer Toughening.** Marcel Dekker, INC., New York, p. 61-62, 1996.

[6] KUDVA, R.A.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. **Properties of compatibilized nylon 6/ABS blends. Part II. Effects of compatibilizer type and processing history.** Polymer, v. 41, p. 239-258, 2000.

[7] VAN DER WAL, A.; GAYMANS, R.J. **Polypropilene-rubber blends: 3. The effect of the test speed on the fracture behaviour.** Polymer, v. 40, p. 6045-6055, 1999.

[8] LIU, X.; BOLDIZAR, A.; RIGDAHL, M.; BERTILSSON, H. **Mechanical properties and fracture behavior of blends of acrylonitrile-butadiene-**

styrene copolymer and crystalline engineering plastics. Journal of Applied Polymer Science, v. 86, p. 2435-2448, 2002.

[9] SÁNCHEZ-SOLÍS, A.; CALDERAS, F.; MANERO, O. **Influence of maleic anhydride grafting on the rheological properties of polyethylene terephthalate-styrene butadiene blends.** Polymer, v. 42, p. 7335-7342, 2001.

[10] VU-KHANH, T.; YU, Z. **Mechanisms of brittle-ductile transition in toughened thermoplastics.** Theoretical and Applied Fracture Mechanics, v. 26, p. 177-183, 1997.

[11] Paul, D.R.; Newman, S. **Polymer Blends.** Academic Press, London, v. 2, 1978.

[12] HAGE, E.; HALE, W.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. **Impact modification of poly(butylene terephthalate) by ABS materials.** Polymer, v. 38, n. 13, p. 3237-3250, 1997.

[13] HALE, W.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. **Compatibilization of PBT/ABS blends by methyl methacrylate-glycidyl methacrylate-ethyl acrylate terpolymers.** Polymer, v. 40, p. 365-377, 1999.

[14] HALE, W.R.; PESSAN, L.A.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. **Effect of compatibilization and ABS type on properties of PBT/ABS blends.** Polymer, v.40, p. 4237-4250, 1999.

[15] HALE, W.; LEE, J.H.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. **Effect of PBT melt viscosity on the morphology and mechanical properties of compatibilized and uncompatibilized blends with ABS.** Polymer, v.40, p. 3621-3629, 1999.

[16] ITO, E.N.; PESSAN, L.A.; COVAS, J.A.; HAGE JR, E. **Analysis of the morphological development of PBT/ABS blends during the twin screw extrusion and injection molding processes.** International Polymer Processing XVIII, v. 4, p. 376-381, 2003.

[17] YAMAKAWA, R.S. **Estudos de tenacificação de terpolímeros ABS através de misturas com copolímeros SAN.** São Carlos, 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos.

[18] ROSSONI, R.C. **Modificações de blendas PBT/ABS através da sua diluição com o copolímero SAN.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.

[19] CHO, K.; KRESSLER, J.; INOUE, T. **Adhesion and welding in the systems SAN/PMMA.** Polymer, v. 35 (6), p. 1332-1335, 1994.

[20] GAN, P.P.; PAUL, D.R.; PADWA, A.R. **Phase behavior of blends of homopolymers with α -methylstyrene/ acrylonitrile copolymers.** Polymer, v. 35 (7), p. 1487-1502, 1994.

[21] FOWLER, M.E.; BARLOW, J.W.; PAUL, D.R. **Kinetics of adhesion development at PMMA-SAN interfaces.** Polymer, v. 28, 12, p. 2145-2150, 1987.

[22] BUCKNALL, C.B. **Toughened Plastics.** Applied Science Publishers Ltd, 1ª Ed., London, 1977.

[23] LIU, Z.H.; ZHANG, X.D.; ZHU, X.G.; QI, Z.N.; WANG, F.S.; LI, R.K.Y.; CHOY, C.L. **Effect of morphology on the brittle ductile transition of polymer blends: 6. Influence of rubber particle spatial distribution on the**

toughening and stiffening efficiency of poly(vinyl chloride)/nitrile rubber blends. Polymer, v. 39, n. 21, p. 5047-5052, 1998.

[24] WALKER, I.; COLLYER, A.A. **Rubber Toughened Engineering Plastics.** Chapman & Hall, 5^a Ed., London, p. 29 – 47, 1994.

[25] WU, S. **Phase Structure and adhesion in polymer blends: A criterion for rubber toughening.** Polymer, v. 26, p. 1855-1863, 1985.

[26] MERZ, E.H.; CLAVER, G.C.; BAER, M. **Studies on heterogeneous polymeric systems.** Journal of Polymer Science, v. 22, 101, p. 325-341, 1956.

[27] PAUL, D.R.; NEWMAN, S. **Polymer Blends.** Academic Press, INC., Orlando, vol. 1, p. 296, 1978.

[28] HAN, C. D. **Multiphase Flow in Polymer Processing.** Academic Press, New York, 1981.

[29] TAYLOR, G.I. **Proc. R. Soc.** A 146, p. 501, 1934. Em: HAN, C. D. **Multiphase Flow in Polymer Processing.** Academic Press, New York, 1981.

[30] RUMSCHEIDT, F.D.; MASON, S.G. Journal Colloid Science. v. 16, p. 238, 1961. Em: HAN, C.D. **Multiphase Flow in Polymer Processing.** Academic Press, New York, 1981.

[31] OSSWALD, T.A.; MENGES, G. **Materials Science of Polymers for Engineers.** Hanser Publishers, 1995.

[32] SUN, Y.J.; HU, G.H.; LAMBLA, M.; KOTLAR, H.K. **In situ compatibilization of polypropylene and poly(butylene terephthalate) polymer blends by one-step reactive extrusion.** Polymer, v. 37, p. 4119-4127, 1996.

[33] HIETAOJA, P.; HEINO, M.; VAINIO, T.; SEPPÄLÄ, J. **Compatibilization of PP/PBT and PP/PA6 blends with a new oxazoline-functionalized polypropylene.** Polymer Bulletin, v. 37, p. 353-359, 1996.

[34] VAINIO, T.; HU, G.H., LAMBLA, M.; SEPPÄLÄ, V. **Functionalized polypropylene prepared by melt free radical grafting of low volatile oxazoline and its potential in compatibilization of PP/PBT blends.** Journal of Applied Polymer Science, v. 61, p. 843-852, 1996.

[35] TSAI, C.H.; CHANG, F.C. **Polymer blends of PBT and PP compatibilized by ethylene-co-glycidyl methacrylate copolymers.** Journal of Applied Polymer Science , v. 61, p. 321-332, 1996.

[36] LEE, P.C.; PARK, O.O. **Preparation of poly(butylene terephthalate)/oxaline containing polystyrene graft copolymer through melt-blending and their application as a compatibilizer in polycarbonate/polystyrene blend.** Polymer, v. 42, p. 6661-6668, 2001.

[37] KIM, S.J.; SHIN, B.S.; HONG, J.L.; CHO, W.J.; HÁ, C.S. **Reactive compatibilization of the PBT/EVA blend by maleic anhydride.** Polymer, v. 42, p. 4073-4080, 2001.

[38] SU, W.Y. MIN, K, QUIRK, R.P. **In situ copolymerization and compatibilization of polyester and polystyrene blends. II. Thermally and chemically induced reaction and mechanical properties.** Polymer, v. 42, p. 5121-5134.

[39] PAUL, D.R.; BUCKNALL, C.B. **Polymer Blends: Formulation.** John Wiley & Sons, New York, v. 1, 2000.

[40] LYU, Z.H.; ZHANG, X.D.; ZHU, X.G.; QI, Z.N.; WANG, E.S. **Effect of morphology on the brittle ductile transition of polymer blends: 1. A new equation for correlating morphological parameters.** Polymer, v. 38, 21, p.5267-5273, 1997.

[41] XANTHOS, M; DAGLI, S.S. **Reactive extrusion: principles and practice.** Oxford Univ. Press, New York, 1992.

[42] TADMOR, Z.; GOGOS, C.G. **Principles of polymer processing.** John Wiley & Sons. 1979.

[43] Dealy, J.M.; Wissbrun, K.F. **Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing – Theory and Applications.** Chapman & Hall, London, 1995.

[44] MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos: rosca única, extrusão & matrizes, injeção & moldes.** Artliber Editora, ABPol, 2005.

[45] Middleman, S. **Fundamentals of Polymer Processing.** Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1977.

[46] SON, Y.; AHN, K.N.; CHAR, K. **Morphology of injection molded modified polyphenylene oxide/polyamide-6 blends.** Polymer Engineering and Science, v. 40, 6, p. 1376-1384, 2000.

[47] GIACONI, G.F., CASTELLANI, L., MAESTRINI, C., RICCÒ, T. **Development of toughness in ABS resins.** Polymer, v. 39, n. 25, p. 6315-6324, 1998.

[48] CASTELLANI, L., FRASSINE, R., PAVAN, A., RINK, M. **Rate and temperature dependence of fracture toughness in ABS resins in relation to dispersed-phase structure.** Polymer, v. 37, n. 8, p. 1329-1338, 1996.

[49] YAMAKAWA, R.S.; Correa, C.A.; Hage Jr, E. **Influence of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) morphology and poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN) content on fracture behavior of ABS/SAN blends.** Journal of Applied Polymer Science, v. 92, p. 2606-2611, 2004.

[50] AOKI, Y., NAKAYAMA, K. POLYMER JOURNAL, v. 14, p. 951, 1982. Em: AOKI, Y. **Dynamic Viscoelastic Properties of ABS Polymers in the Molten State.** 5. Effect of Grafting Degree. Macromolecules, v. 20, p. 2208 – 2213, 1987.

[51] AOKI, Y. Non-Newt. Fluid Mech. v. 2, p. 91, 1986. Em: AOKI, Y. **Dynamic Viscoelastic Properties of ABS Polymers in the Molten State.** 5. Effect of Grafting Degree. Macromolecules, v. 20, p. 2208 – 2213, 1987.

[52] AOKI, Y. **Dynamic Viscoelastic Properties of ABS Polymers in the Molten State.** 5. Effect of Grafting Degree. Macromolecules, v. 20, p. 2208 – 2213, 1987.

[53] KIM, B.K.; SHIN, G.S. **Melt blends of SAN with SAN-graft-polybutadiene (PB).** Journal of Applied Polymer Science, v. 48, p. 945-951, 1993.

[54] PORCEL, F. S. **Influência dos parâmetros de processamento e de composição na morfologia de resinas ABS.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

[55] KIM, Y.J.; SHIN, G.S.; LEE, I.Y.; KIM, B.K. **Miscible and immiscible blends of ABS with PMMA. I. Morphology and rheology.** Journal of Applied Polymer Science, v. 47, p. 295-304, 1993.

[56] LI, Q.; TIAN, M.; KIM, D.; ZHANG, L.; JIN, R. **Compatibility and thermal properties of poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) copolymer blends with poly(methyl methacrylate) and poly(styrene-co-acrylonitrile).** Journal of Applied Polymer Science, v. 85, p. 2652-2660, 2002.

[57] FERREIRA, L.A.S.; PESSAN, L.A.; HAGE, E. **Comportamento mecânico e termo-mecânico de blendas poliméricas constituídas de polibutileno tereftalato (PBT) e copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS).** Anais do 3º Congresso Brasileiro de Polímeros, Rio de Janeiro, v. 1, p. 392, 1995.

[58] ITO, E.N.; UEKI, M.M.; BRETAS, R.E.S.; HAGE, E. **Determination of interfacial tension in PBT/SAN from the retraction of ellipsoidal drops (11).** Akron, 2004.

[59] ASTM D 638-96 **Tensile properties of plastics.** American society for testing and materials, 1996.

[60] ASTM D 656-93a **Determining the pendulum impact resistance of notched specimens of plastics.** American society for testing and materials, 1993.

[61] MEISTER, B.J.; MALANGA, M.T. IN: **Encyclopedia of polymer science and engineering – Styrene polymers.** New York, Wiley, v. 16 , p. 38-62, 1988.

[62] PENG, F.M. IN: **Encyclopedia of polymer science and engineering – Acrylonitrile polymers.** New York, Wiley, V. 1, p. 426-470, 1988.

[63] LENK, R. S. **Polymer Rheology**. Applied Science Publishers, London, 1978.

[64] BURCH, H.E.; SCOTT, C.E. **Effect of addition protocol on mixing in miscible and immiscible polymer blends**. Polymer Engineering and Science, v. 42, 13, p. 1197-1206, 2002.

[65] ITO, E.N.; LAROCCA, N.M; HAGE JR., E. Artigo em conclusão.

[66] STEWART, M.E.; GEORGE, S.E.; MILLER, R.L. **Effect of catalyst on the reactive processing of polyesters with epoxy-functional polymers**. Polymer Engineering and Science, v. 33, 11, p. 675-685, 1993.

[67] HUBBARD, P.A.; BRITAIN, W.J.; MATTICE, W.L.; BRUNELLE, D.J. **Ring-size distribution in the depolymerization of poly(butylene terephthalate)**. Macromolecules, v. 31, p. 1518-1522, 1998.

[68] SUN, S.L.; XU, X.Y.; YANG, H.D.; ZHANG, H.X. **Toughening of poly(butylene terephthalate) with epoxy-functionalized acrylonitrile-butadiene-styrene**. Polymer, v. 46, p. 7632-7643, 2005.

[69] Navarro, R.F. **Fundamentos de reologia de polímeros**. Educus, Editora da Universidade de Caxias do Sul, 1997.

[70] LAROCCA, N.M.; HAGE JR, E.; PESSAN, L.A. **Effect of reactive compatibilization on the properties of poly(butylene terephthalate)/acrylonitrile-ethylene-propylene-diene-styrene blends**. Journal of polymer science: Part B: Polymer Physics, v. 43, p. 1244-1259, 2005.

[71] ZHAO, R.; MACOSKO, C.W. **Slip at polymer-polymer interfaces: rheological measurements on coextruded multilayers**. Journal of Rheology, v. 46, p. 145-167, 2002.

[72] CANEVAROLO JR., S.V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros.** Ed. Artliber, ABPol, 2004.

[73] SOUSA, J. A. **Termoplásticos de engenharia.** UFSCar/Dema. Instituto latino-americano de tecnologia, IBM Brasil.

[74] SCOTT, C.E.; BURCH, H.E. **Effect of viscosity ratio on structure evolution in miscible polymer blends.** Polymer, v. 42, p. 7313-7325, 2001.

[75] KIM, H.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. **The role of inherent ductility in rubber toughening of brittle polymers.** Polymer, v. 32, 13, p. 2372-2376, 1991.

[76] BRETAS, R.E.S.; D'AVILA, M.A. **Reologia de Polímeros Fundidos.** Editora da UFSCar, FAPESP, São Carlos, 2000.

[77] CANTO, L.B.; MANTOVANI, G.L.; COVAS, J.A.; HAGE JR, E.; PESSAN, L.A. **Phase morphology development during processing of compatibilized and uncompatibilized PBT/ABS blends.** Journal of Applied Polymer Science, v. 105, p. 102-110, 2007.

APÊNDICE A

Aparência dos corpos de prova das blendas ABS/SAN, ABS/PMMA e resinas puras, injetados para ensaio de tração.

