

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

INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO E DA  
COMPOSIÇÃO NA MORFOLOGIA DE RESINAS ABS

Fernanda da Silva Porcel

São Carlos  
2004

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

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO E DA  
COMPOSIÇÃO NA MORFOLOGIA DE RESINAS ABS**

Fernanda da Silva Porcel

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

Orientador: Dr. Elias Hage Júnior

Co-orientador: Dr. Carlos Alberto Flávio Correa

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2004

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

P833ip

Porcel, Fernanda da Silva.

Influência dos parâmetros de processamento e da  
composição na morfologia de resinas ABS / Fernanda da  
Silva Porcel. -- São Carlos : UFSCar, 2004.

118 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São  
Carlos, 2004.

1. Polímeros. 2. Tenacificação. 3. ABS. 4. SAN. 4.  
Blendas poliméricas. 5. Morfologia de blendas I. Título.

CDD: 620.192(20<sup>a</sup>)

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho aos meus pais, Vanderlei e Sueli, por me apoiarem em tudo que faço.

## **VITAE DA CANDIDATA**

Engenheira de Materiais pela UFSCar (2002).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**FERNANDA DA SILVA PORCEL**

---

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 24 DE AGOSTO DE 2004.

BANCA EXAMINADORA:

---

Prof. Dr. Elias Hage Júnior  
Orientador  
PPG-CEM – UFSCar

---

Prof. Dr. Luiz Antônio Pessan  
DEMa – UFSCar

---

Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves  
IQ – UNICAMP

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, responsável por tudo que acontece em nossas vidas.

Aos Profs. Elias e Carlos Alberto pelo apoio, confiança e sugestões, mas principalmente pela amizade.

Ao Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan e à Profa. Dra. Rosário Bretas pelas sugestões durante a banca de qualificação.

Ao DEMa - UFSCar, pela infra-estrutura disponibilizada na realização deste trabalho.

À Bayer Polímeros S. A., à GE Polymers South America e Nitriflex S. A. pelo fornecimento dos materiais.

À Márcia e a Nitriflex pelo auxílio na caracterização dos ABS.

Ao PRONEX/CNPq/FINEP e a FAPESP pelo apoio financeiro; e ao CNPq pela bolsa concedida.

Aos alunos de iniciação científica Gustavo Lusa e Eduardo Pulquerio pelo auxílio no desenvolvimento do trabalho e pela amizade.

Marcelo Ueki, por todo o apoio durante o processamento dos polímeros e pela amizade.

Edson Ito, pela ajuda na fase de caracterização morfológica e pela amizade.

Aos técnicos Militão e Helena, pela ajuda com os microscópios e pela amizade; Mário, pelo auxílio com a extrusora e injetoras; e Lourival e Carlinhos, nas caracterizações químicas.

As amigas Malú e Cristina pelo apoio e amizade.

A todos os alunos do programa de pós-graduação que direta ou indiretamente auxiliaram neste projeto; aos amigos Daniela, Luís Pinheiro, Wagner, Lisiane e Carlos Razzino pela companhia de todos os dias.

## RESUMO

O trabalho desenvolvido versa sobre a influência de parâmetros de processamento e da composição na morfologia de terpolímeros acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS). As resinas de ABS escolhidas para este estudo são produtos comerciais e têm elevado teor de borracha, ou seja, acima de 40% em massa. O copolímero estireno-acrilonitrila (SAN) foi escolhido para diluir o teor de elastômero das resinas ABS, através de misturas por extrusão, prática utilizada também na indústria. Os ABS puros na forma de pó foram processados em três diferentes maneiras: compressão, extrusão e moldagem por injeção. Em cada processo foram variados parâmetros de processo, e suas influências na formação da morfologia foram estudadas através de microscopias eletrônicas de transmissão (MET) e de varredura (MEV). Blendas ABS/SAN contendo 2,5; 5; 10; 20; 30% e até 50% em massa de SAN foram alvo de estudos morfológicos. Além disso, os componentes poliméricos das blendas foram caracterizados química, reológica e termo-mecanicamente. As análises mostraram como as diferenças de grau de enxertia e de porcentagem de SAN livre nos ABS podem ser determinantes nas características reológicas destes materiais. A morfologia dos ABS puros apresentou aglomerados de partículas de borracha, grandes o suficiente para se tornarem a fase matriz do sistema contrapondo-se a morfologia típica dos sistemas obtidos por emulsão. As mudanças nos parâmetros de processamento alteraram a morfologia somente no que diz respeito ao tamanho e distribuição dos domínios da fase dispersa. A análise da morfologia em MEV de amostras injetadas mostrou que a aglomeração das partículas da fase elastomérica foi mais acentuada nas regiões próximas a parede do corpo de prova. A adição de até 30% em massa de SAN nos ABS foi insuficiente para promover a inversão de fases, onde a matriz do sistema passa a ser a fase rica em SAN. Este resultado leva a crer que o SAN adicionado foi imiscível com o SAN presente nos ABS.

## **INFLUENCE OF PROCESSING PARAMETERS AND COMPOSITION ON THE MORPHOLOGY OF ABS RESINS**

### **ABSTRACT**

The present work is about the influence of processing parameter and composition on the morphology of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) resins. The ABS grades chosen are commercial products with high rubber content, i. e., above 40 wt%. A styrene-acrylonitrile copolymer (SAN) was blended to ABS parental compositions by melt extrusion in order to dilute the overall rubber contents, practice also used at the industry. The pure ABS in powder were processed in three different ways: compression, extrusion and injection molding. In each process there were variation of molding condition, and its influence on morphology formation were studied by transmission (TEM) and scanning (SEM) electron microscopy. Blends of SAN content 2.5, 5, 10, 20, 30 and even 50 wt% of SAN had their morphologies investigated. Besides that, the polymeric components of the blends were chemically, rheologically and thermo-mechanically characterized. The analysis showed how the grafting grade and the amount of free SAN on ABS can be critical on the rheological characteristics of these materials. The pure ABS morphology showed agglomerated rubber particles, big enough to become the system matrix phase. Changes on the processing parameters alter the morphology only on the disperse phase domains size and distribution. The SEM morphology analysis of injection molded samples showed enhanced rubbery phase particles agglomeration at the border regions of the specimen. Adding up to 30 wt% of SAN in ABS wasn't enough to promote phase inversion, yielding a SAN rich phase as the system matrix. This result suggests that the added SAN wasn't miscible into the ABS free SAN.

## **PUBLICAÇÕES E APRESENTAÇÕES EM REUNIÕES CIENTÍFICAS**

### Congressos Internacionais:

PORCEL, F. S., CORREA. C. A., HAGE, E. Influence of the amount of copolymer SAN on the morphology of ABS-SAN blends. In: **PPS – 2004 Americas Regional Meeting**, 2004, Florianópolis (aceito para apresentação em 07-10 de novembro de 2004).

PORCEL, F. S., CORREA. C. A., HAGE, E. Morphologies observed for high rubber content ABS industrial grades. In: **PPS – 2004 Americas Regional Meeting**, 2004, Florianópolis (aceito para apresentação em 07-10 de novembro de 2004).

### Congressos Nacionais:

PORCEL, F. S., YAMAKAWA, R. S., MANTOVANI, G. L., CORREA. C. A., HAGE, E. Influência das condições de processamento sobre a microestrutura do terpolímero ABS. In: **7º Congresso Brasileiro de Polímeros**, 2003, Belo Horizonte.

PORCEL, F. S., YAMAKAWA, R. S., MANTOVANI, G. L., CORREA. C. A., HAGE, E. Influência das condições de processamento sobre a microestrutura do terpolímero ABS. In: **II Congresso de Pós-Graduação da UFSCar**, 2003, São Carlos.

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>III</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>V</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>VII</b>
<b>PUBLICAÇÕES E APRESENTAÇÕES EM REUNIÕES CIENTÍFICAS</b> .....	<b>IX</b>
<b>ÍNDICE DE ASSUNTOS</b> .....	<b>XI</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	<b>XIII</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>XV</b>
<b>ABREVIações E SÍMBOLOS</b> .....	<b>XXI</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	1
1.2 JUSTIFICATIVA .....	2
1.3 CONTRIBUIÇÕES.....	3
1.4 OBJETIVOS .....	3
<b>2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>5</b>
2.1 TERPOLÍMEROS COM ALTO TEOR DE BORRACHA .....	5
2.1.1 ABS .....	5
2.1.2 AES .....	10
2.2 BLENDA POLIMÉRICAS.....	12
2.3 FATORES QUE CONTROLAM A MORFOLOGIA DO ABS.....	17
2.3.1 <i>Na manufatura do ABS</i> .....	18
2.3.1.1 Distribuição do Tamanho de Partícula de Borracha [25] .....	18
2.3.1.2 Grau de Ligações Cruzadas do Látex [25] .....	19
2.3.1.3 Estrutura “Core-Shell” do Látex [25] .....	20
2.3.1.4 Aglomeração do látex .....	22
2.3.1.5 Razão estireno / acrilonitrila [25].....	22
2.3.2 <i>No processamento do ABS</i> .....	23
2.3.2.1 Microrreologia .....	24
2.3.2.2 ABS e suas blendas .....	30
<b>3 EXPERIMENTAL</b> .....	<b>33</b>
3.1 MATERIAIS .....	33
3.1.1 ABS H300L.....	33
3.1.2 ABS 870 .....	33
3.1.3 ABS Cicolac® 36360.....	34
3.1.4 SAN.....	34
3.2 METODOLOGIA .....	35
3.2.1 <i>Caracterização dos materiais utilizados</i> .....	35
3.2.1.1 Determinação da composição química .....	36
3.2.1.1.1 Extração de SAN livre de enxertia por dissolução seletiva. ....	36
3.2.1.1.2 Determinação do teor de butadieno em ABS pelo método de Wijs .....	36

3.2.1.1.3	Determinação do teor de acrilonitrila em ABS e em SAN pelo método de análise elementar CHNS-O .....	37
3.2.1.1.4	Determinação do índice, eficiência e a densidade de enxertos de SAN em ABS e da %Gel do PB pelo método de ultracentrifugação .....	37
3.2.1.1.5	Determinação da massa molar e sua distribuição utilizando Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC) .....	38
3.2.1.2	Caracterização reológica de mistura .....	39
3.2.1.2.1	Reometria de torque .....	39
3.2.2	<i>Processamento</i> .....	40
3.2.2.1	Moagem criogênica .....	40
3.2.2.2	Moldagem por compressão .....	40
3.2.2.3	Extrusão .....	40
3.2.2.4	Confecção de corpos de prova por injeção .....	42
3.2.3	<i>Caracterização termo-mecânica</i> .....	44
3.2.4	<i>Caracterização morfológica</i> .....	45
3.2.4.1	Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	46
3.2.4.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	47
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>51</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS .....	51
4.1.1	<i>Caracterização química</i> .....	51
4.1.2	<i>Caracterização reológica de mistura</i> .....	52
4.1.2.1	Reometria de Torque .....	52
4.1.3	<i>Caracterização termo-dinâmico-mecânica</i> .....	57
4.2	INFLUÊNCIA DO TIPO DE PROCESSAMENTO NA MORFOLOGIA DO ABS .....	61
4.2.1	<i>Moldagem por compressão dos ABS</i> .....	61
4.2.2	<i>Influência das condições de extrusão na morfologia do ABS</i> .....	63
4.2.3	<i>Influência das condições de injeção na morfologia do ABS</i> .....	66
4.2.3.1	Varição do perfil de temperatura para moldagem por injeção .....	66
4.2.3.2	Varição da velocidade de injeção .....	81
4.2.3.3	Varição da pressão de recalque .....	82
4.2.3.4	Varição da pressão no molde .....	83
4.3	INFLUÊNCIA DO TEOR DE SAN LIVRE DE ENXERTIA NA MORFOLOGIA DO ABS .....	86
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>93</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>95</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>97</b>
<b>APÊNDICE A</b>	.....	<b>103</b>
<b>APÊNDICE B</b>	.....	<b>105</b>
<b>APÊNDICE C</b>	.....	<b>107</b>
<b>APÊNDICE D</b>	.....	<b>111</b>
<b>APÊNDICE E</b>	.....	<b>117</b>

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 3.1 - Propriedades mecânicas do ABS H300L.....	33
Tabela 3.2 - Propriedades mecânicas do ABS 870.....	34
Tabela 3.3 - Condições de extrusão. ....	41
Tabela 3.4 – Parâmetros de injeção dos corpos de prova de tração e impacto. ....	43
Tabela 3.5 – Parâmetros de injeção das placas com o molde instrumentado. ....	44
Tabela 4.1 - Características químicas dos ABS utilizados. ....	51
Tabela 4.2 - Características dos SAN livre e do SAN Nitriflex®.....	51
Tabela 4.3 - Dados de reometria de torque dos ABS, SAN e suas blendas. ...	54
Tabela 4.4 - Temperaturas de transição vítrea (Tg) obtidas das curvas de Tan $\delta$ em DMTA.....	59
Tabela 4.5 – Relação entre a porcentagem em massa de SAN incorporada e a porcentagem total das fases, para cada ABS. ....	86
Tabela 4.6 - Relação entre a porcentagem em massa de SAN incorporada e a porcentagem total das fases, para cada ABS, no caso dos SAN serem imiscíveis. ....	91

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Micrografia de MET do ABS H300L, tingido com OsO <sub>4</sub> , obtida por Yamakawa a partir de corpo de prova injetado. As áreas claras representam a fase rica em SAN [02].	7
Figura 2.2 - Micrografias de MET dos ABS H300L (a) e 870 (b), tingidos com OsO <sub>4</sub> , obtidas por Mantovani a partir de corpos de prova injetados. As áreas claras representam a fase rica em SAN [03].	8
Figura 2.3 - Micrografias de MET do AES puro com aumentos diferentes (um menor (a) e um maior (b)), tingidos com OsO <sub>4</sub> , obtidas por Bassani. As áreas claras representam a fase rica em SAN [06].	11
Figura 2.4 - Micrografia de MET do AES, tingido com RuO <sub>4</sub> , obtida por Larocca a partir de corpo de prova injetado. As áreas escuras representam a fase rica em SAN [07].	12
Figura 2.5 – Diagrama de fases para misturas: UCST (a), LCST (b) e dependência da energia livre de mistura com a composição para temperaturas acima e abaixo do valor crítico (c).	14
Figura 2.6 – Comportamento de fases de blendas de um SAN contendo 19% em massa de AN com outro SAN de conteúdo variável de AN e como função da massa molar dos dois copolímeros. ○, misturas com uma fase; ●, misturas com duas fases [23].	17
Figura 2.7 – Esquema da microestrutura “core-shell” do ABS.	20
Figura 2.8 - Composição do copolímero com um função da razão de monômeros na alimentação para copolimerização aleatória (Curva I) e copolimerização alternada (Curva II), destacando a copolimerização azeotrópica [02].	23
Figura 2.9 - Esquema da deformação de gotas em cisalhamento uniforme (a) e em campos de fluxo hiperbólicos planos (b) [30].	25
Figura 2.10 - Fibrila sinusoidalmente perturbada com definições de $R_0$ , $\bar{R}$ , $A$ e $\Lambda$ , onde $\bar{R}$ é o raio médio da fibrila ( $= (R_0^2 - A^2/2)^{1/2}$ ), $R_0$ é o raio inicial, $A$ é a amplitude de distorção, $\Lambda$ é a distorção do comprimento de onda [30].	28
Figura 2.11 - Quebra não-uniforme.	29
Figura 3.1 – Fluxograma das atividades desenvolvidas.	35
Figura 3.2 – Ilustração representativa das zonas de aquecimento da extrusora.	41
Figura 3.3 – Ilustração esquemática da rosca utilizada na extrusão dos materiais.	42
Figura 3.4 – Corpos de prova injetados segundo a norma ASTM D-638M, tipo M-I para ensaios de tração (a), e segundo a norma ASTM D-256 para impacto Izod (b).	42
Figura 3.5 – Corpo de prova injetado em molde instrumentado com transdutores de pressão nos pontos 1, 2 e 3.	43
Figura 3.6 - Amostra com redução da área superficial na forma trapezoidal (“trimming”) [34].	46

Figura 3.7 - Varredura linear sobre uma superfície irregular; formação da imagem e relação de aumento [35].	48
Figura 4.1 – Gráfico torque x tempo para os três ABS e o SAN a 220oC e 100 rpm.	52
Figura 4.2 – Gráfico temperatura da massa x tempo para os três ABS e o SAN com temperatura nominal de 220oC e 100 RPM.	54
Figura 4.3 – Gráficos de torque e temperatura do fundido x % em massa de SAN incorporado para as blendas com os ABS (a) H300L, (b) 870 e (c) Cicolac®.	56
Figura 4.4 – Gráficos Log E' e Tan $\delta$ x temperatura para o ABS H300L (a), 870 (b) e Cicolac® (c).	58
Figura 4.5 – Análise termo-dinâmico-mecânica dos ABS mostrando a faixa de temperatura de ocorrência da Tg da fase borrachosa.	59
Figura 4.6 - Análise termo-dinâmico-mecânica dos ABS mostrando a faixa de temperatura de ocorrência da Tg da fase rica em SAN.	60
Figura 4.7 – Micrografias de MET do ABS H300L (a), do ABS 870 (b) e do ABS Cicolac® (c) processados por compressão e tingidos com OsO4. As áreas claras representam a fase rica em SAN.	62
Figura 4.8 - Micrografias de MET do ABS H300L (a), do ABS 870 (b) e do ABS Cicolac® (c) processados por extrusão nas condições E-1 e tingidos com OsO4. As áreas claras representam a fase rica em SAN.	64
Figura 4.9 - Micrografias de MET do ABS H300L (a), do ABS 870 (b) e do ABS Cicolac® (c) processados por extrusão nas condições E-2 e tingidos com OsO4. As áreas claras representam a fase rica em SAN.	65
Figura 4.10 - Micrografias de MET do ABS H300L processado por extrusão nas condições E-1 e injetado nas condições I-1 (a) e I-2 (b), tingido com OsO4. As áreas claras representam a fase rica em SAN.	67
Figura 4.11 - Micrografia de MET do ABS H300L processado por extrusão nas condições E-1 e injetado nas condições I-1, tingido com OsO4. As áreas claras representam a fase rica em SAN.	68
Figura 4.12 - Micrografias de MEV do ABS H300L processado por extrusão nas condições E-1 e injetado na condição I-1, atacado quimicamente com solução sulfocrômica. 20000x (a) e (b) e 5000x (c). A fase PB foi retirada no ataque químico.	69
Figura 4.13 - Micrografias de MEV do ABS H300L processado por extrusão nas condições E-1 e injetado na condição I-2, atacado quimicamente com solução sulfocrômica. 5000x (a) e 20000x (b). A fase PB foi retirada no ataque químico.	70
Figura 4.14 - Micrografias de MET do ABS 870 processado por extrusão nas condições E-1 e injetado nas condições I-1 (a) e I-2 (b), tingido com OsO4. As áreas claras representam a fase rica em SAN.	71
Figura 4.15 - Micrografias de MEV da região central do ABS 870 processado por extrusão nas condições E-1 e injetado na condição I-1, atacado quimicamente com solução sulfocrômica. 5000x (a) e 20000x (b). A fase PB foi retirada no ataque químico.	72

Figura 4.16 - Micrografias de MEV da região próxima a parede do ABS 870 processado por extrusão nas condições E-1 e injetado na condição I-1, atacado quimicamente com solução sulfocrômica. Aumento menor(a) e aumento maior (b). A fase PB foi retirada no ataque químico.....	73
Figura 4.17 - Micrografias de MEV da região central do ABS 870 processado por extrusão nas condições E-1 e injetado na condição I-2, atacado quimicamente com solução sulfocrômica. 5000x (a) e 20000x (b). A fase PB foi retirada no ataque químico. ....	74
Figura 4.18 - Micrografias de MEV da região próxima à parede do ABS 870 processado por extrusão nas condições E-1 e injetado na condição I-2, atacado quimicamente com solução sulfocrômica. Menor aumento (a) e maior aumento (b). A fase PB foi retirada no ataque químico.....	74
Figura 4.19 - Micrografias de MEV do ABS 870 processado por extrusão nas condições E-1 e injetado na condição I-2, atacado quimicamente com solução sulfocrômica. Regiões de destaque. A fase PB foi retirada no ataque químico. ....	75
Figura 4.20 - Micrografias de MEV do ABS 870 processado por extrusão nas condições E-1 e injetado na condição I-2, atacado quimicamente com solução sulfocrômica. Região de destaque 1 (a), região de destaque 2 (b) e região de destaque 3 (c). A fase PB foi retirada no ataque químico. ....	76
Figura 4.21 - Micrografias de MET do ABS Cicolac® processado por extrusão nas condições E-1 e injetado nas condições I-1 (a) e I-2 (b), tingido com OsO4. ....	77
Figura 4.22 - Micrografias de MEV de regiões centrais do ABS Cicolac® processado por extrusão nas condições E-1 e injetado na condição I-1, atacado quimicamente com solução sulfocrômica. Menor aumento (a) e maior aumento (b) e (c). A fase PB foi retirada no ataque químico. ....	78
Figura 4.23 - Micrografias de MEV de regiões próximas a parede do ABS Cicolac® processado por extrusão nas condições E-1 e injetado na condição I-1, atacado quimicamente com solução sulfocrômica. Menor aumento (a) e maior aumento (b). A fase PB foi retirada no ataque químico. ....	79
Figura 4.24 - Micrografias de MEV de regiões centrais do ABS Cicolac® processado por extrusão nas condições E-1 e injetado na condição I-2, atacado quimicamente com solução sulfocrômica. Menor aumento (a) e maior aumento (b) e (c). A fase PB foi retirada no ataque químico. ....	80
Figura 4.25 - Micrografias de MEV de regiões próximas a parede do ABS Cicolac® processado por extrusão nas condições E-1 e injetado na condição I-2, atacado quimicamente com solução sulfocrômica. Menor aumento (a) e maior aumento (b). A fase PB foi retirada no ataque químico. ....	81
Figura 4.26 - Micrografias de MET do ABS H300L processado por extrusão nas condições E-1 e injetado nas condições I-3 (a) e I-4 (b), tingido com OsO4. As áreas claras representam a fase rica em SAN. ....	82

Figura 4.27 - Micrografias de MET do ABS H300L processado por extrusão nas condições E-1 e injetado nas condições I-3 e de recalque A (a) e B (b), tingido com OsO <sub>4</sub> . As áreas claras representam a fase rica em SAN.....	83
Figura 4.28 – Gráficos de pressão x tempo medidos pelos transdutores de pressão do molde instrumentado nas condições de pressão de recalque A (a) e B (b).....	84
Figura 4.29 - Micrografias de MET do ABS H300L processado por extrusão nas condições E-1 e injetado nas condições I-3 e de recalque A, nos pontos P-1 (a), P-2 (b) e P-3 (c), tingido com OsO <sub>4</sub> . As áreas claras representam a fase rica em SAN. ....	84
Figura 4.30 - Micrografias de MET do ABS H300L processado por extrusão nas condições E-1 e injetado nas condições I-3 e de recalque B, nos pontos P-1 (a), P-2 (b) e P-3 (c), tingido com OsO <sub>4</sub> . As áreas claras representam a fase rica em SAN. ....	85
Figura 4.31 - Micrografias de MET das blendas ABS H300L/SAN processadas por extrusão nas condições E-1 e injetadas nas condições I-1, com 0% SAN (a), 2,5% SAN (b), 5% SAN (c), 10% SAN (d), 20% SAN (e) e 30% SAN (f), tingido com OsO <sub>4</sub> . As áreas claras representam a fase rica em SAN. ....	87
Figura 4.32 - Micrografias de MET das blendas ABS 870/SAN processadas por extrusão nas condições E-1 e injetadas nas condições I-1, com 0% SAN (a), 2,5% SAN (b), 5% SAN (c), 10% SAN (d), 20% SAN (e) e 30% SAN (f), tingido com OsO <sub>4</sub> . As áreas claras representam a fase rica em SAN. ....	88
Figura 4.33 - Micrografias de MET das blendas ABS Cicolac®/SAN processadas por extrusão nas condições E-1 e injetadas nas condições I-1, com 0% SAN (a), 2,5% SAN (b), 5% SAN (c), 10% SAN (d), 20% SAN (e) e 30% SAN (f), tingido com OsO <sub>4</sub> . As áreas claras representam a fase rica em SAN. ....	89
Figura 4.34 – Micrografia de MET da blenda ABS H300L/SAN com 50% SAN processada por extrusão nas condições E-1 e injetada nas condições I-1, tingida com OsO <sub>4</sub> . As áreas claras representam a fase rica em SAN. ....	90
Figura A.1 – Gráfico de viscosidade aparente x taxa de cisalhamento para o SAN Nitriflex.....	103
Figura B.1 – Gráficos Torque x % SAN para os três ABS após 10 min a 100min <sup>-1</sup> e 220oC, até 100% SAN (a) e até 30% SAN (b). ....	105
Figura C.1 - Micrografias de MET do ABS H300L processado por extrusão nas condições E-2 e injetado nas condições I-1 (a) e I-2 (b), tingido com OsO <sub>4</sub> . As áreas claras representam a fase rica em SAN.....	107
Figura C.2 - Micrografias de MET do ABS H300L processado por extrusão nas condições E-2 e injetado nas condições I-3 e de recalque A, nos pontos P-1 (a), P-2 (b) e P-3 (c); e de recalque B, nos pontos P-2 (d) e P-3 (e), tingido com OsO <sub>4</sub> . As áreas claras representam a fase rica em SAN. ....	108

- Figura C.3 - Micrografias de MET do ABS H300L processado por extrusão nas condições E-2 e injetado nas condições I-4 e de recalque A, nos pontos P-2 (a) e P-3 (b); e de recalque B, nos pontos P-2 (c) e P-3 (d), tingido com OsO<sub>4</sub>. As áreas claras representam a fase rica em SAN. .... 109
- Figura C.4 - Micrografias de MET do ABS 870 processado por extrusão nas condições E-2 e injetado nas condições I-1 (a) e I-2 (b), tingido com OsO<sub>4</sub>. As áreas claras representam a fase rica em SAN. .... 110
- Figura C.5 - Micrografias de MET do ABS Cicolac processado por extrusão nas condições E-2 e injetado nas condições I-1 (a) e I-2 (b), tingido com OsO<sub>4</sub>. As áreas claras representam a fase rica em SAN. .... 110
- Figura D.1 - Micrografias de MEV de amostras retiradas de cortes longitudinais ao fluxo do ABS H300L processado por extrusão nas condições E-1 e injetado na condição I-1, atacado quimicamente com solução sulfocrômica por 15s à 80oC. 1000x (a); 10000x (b), (c) e (d); e 20000x (e). A fase PB foi retirada no ataque químico..... 112
- Figura D.2 - Micrografias de MEV de amostras retiradas de cortes transversais ao fluxo do ABS H300L processado por extrusão nas condições E-1 e injetado na condição I-1, atacado quimicamente com solução sulfocrômica por 15s à 80oC. 1000x (a); 10000x (b) e (c); 20000x (d), (e), (f) e (g); e 5000x (h) e (i). A fase PB foi retirada no ataque químico. .... 114
- Figura D.3 - Micrografias de MEV de amostras retiradas de cortes longitudinais ao fluxo do ABS H300L processado por extrusão nas condições E-1 e injetado na condição I-1, atacado quimicamente com solução sulfocrômica por 30s à 80oC. 10000x (a) e (b); e 20000x (c) e (d). A fase PB foi retirada no ataque químico. .... 115
- Figura D.4 - Micrografias de MEV de amostras retiradas de cortes transversais ao fluxo do ABS H300L processado por extrusão nas condições E-1 e injetado na condição I-1, atacado quimicamente com solução sulfocrômica por 30s à 80oC. 3000x (a); 5000x (b); 10000x (c); e 20000x (d). A fase PB foi retirada no ataque químico..... 116
- Figura E.1 – Aparência dos corpos de prova injetados da blenda ABS H300L/ SAN Nitriflex com as diferentes quantidades de SAN incorporadas. .... 117
- Figura E.2 - Aparência dos corpos de prova injetados da blenda ABS 870/ SAN Nitriflex com as diferentes quantidades de SAN incorporadas. .... 118
- Figura E.3 - Aparência dos corpos de prova injetados da blenda ABS Cicolac®/ SAN Nitriflex com as diferentes quantidades de SAN incorporadas. .... 118

## LISTA DE ABREVIÇÕES E SÍMBOLOS

$\alpha$	Ângulo de orientação da gota
$A$	Amplitude da distorção
ABS	Terpolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno
AES	Terpolímero de acrilonitrila-EPDM-estireno
AN	Acrilonitrila
ASTM	American Society for Testing of Materials
$B$	Largura do esferóide
$B_{ij}$	Densidade de energia de interação entre i e j
$C$	Porcentagem de borracha
CHNS-O	Análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e estireno em oxigênio
$d$	Diâmetro da gota esférica
$D$	Deformabilidade da gota
DG	Densidade de enxertia
DMTA	Análise termo-dinâmico-mecânica
$E'$	Módulo dinâmico de estocagem ou armazenamento
$E''$	Módulo dinâmico de perda
$E^*$	Módulo de elasticidade
E-1 e E-2	Condições de extrusão
EG	Eficiência de enxertia
EPDM	Borracha de etileno-propileno-monômero dieno
$f_1$	Fração em mol do monômero 1 na alimentação
$\phi_i$	Fração volumétrica do componente i
$\phi'_k$	Concentração da unidade k em A
$\phi''_m$	Concentração da unidade m em B
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
$\eta_d$	Viscosidade da fase dispersa
$\eta_m$	Viscosidade da fase contínua
$\Delta G_m$	Variação da energia livre de mistura
GMA	Metacrilato de glicidila
$\Delta H_m$	Variação da entalpia de mistura
HIPS	Poliestireno de alto impacto
I-1, I-2, I-3 e I-4	Condições de injeção
IA	Acrílico imidizado
IG	Índice de enxertia
IPN	Reticulados poliméricos interpenetrantes
JSR	Japan Synthetic Rubber
$k_{11}$ e $k_{22}$	Constantes da taxa de propagação de homopolimerização
$k_{12}$ e $k_{21}$	Constantes da taxa de propagação de copolimerização
$k_B$	Constante de Boltzmann
$\lambda$	Razão de viscosidade

$L$	Comprimento do esferóide
$\Lambda$	Comprimento de onda de instabilidade senoidal
LDPE	Poliétileno de baixa densidade
LCST	Temperatura mínima crítica de solução
$m_1$	Fração em mol do monômero 1 no copolímero
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFA	Microscopia de força atômica
MMA	Metacrilato de metila
MMA-MA	Metacrilato de metila-co-anidrido maleico
$\bar{M}_n$	Massa molar numérica média
$\bar{M}_w$	Massa molar ponderal média
$N$	Normalidade do tiosulfato de sódio para a determinação do teor de butadieno
$\nu_{12}$	Tensão interfacial gota-matriz
OsO <sub>4</sub>	Tetróxido de ósmio
$p$	Massa da amostra para a determinação do teor de butadieno
P-1, P-2 e P-3	Pontos de medida de pressão
PA6	Poliamida 6
PB	Polibutadieno
PBT	Poli(tereftalado de butileno)
PC	Policarbonato
$PM$	Massa molar do monômero
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PS	Poliestireno
$q$	Taxa de crescimento de uma distorção sinusoidal
$\bar{R}$	Raio médio da fibrila
$R_0$	Raio inicial da fibrila
$r_1$ e $r_2$	Razões de taxa de propagação
RG	Razão de enxertia
RTPMMA	Poli(metacrilato de metila) tenacificado com borracha
RuO <sub>4</sub>	Tetróxido de rutênio
$\sigma$	Tensão de cisalhamento local
$\Delta S_m$	Varição da entropia de mistura
S	Estireno
SAN	Copolímero de estireno-acrilonitrila
SANMA	Terpolímero de estireno-acrilonitrila-anidrido maleico
SBR	Borracha de estireno-butadieno
SEC	Cromatografia de exclusão de tamanho
Tan $\delta$	Tangente de perda ou amortecimento
Tg	Temperatura de transição vítrea
TRC	Tubo de raios catódicos
UCST	Temperatura máxima crítica de solução
$V_A$	Volume de tiosulfato gasto na amostra
$V_B$	Volume de tiosulfato gasto no branco

$V_i$	Volume real do componente i
$\tilde{V}_i$	Volume molar do componente i
$\Omega(\Lambda, \lambda)$	Função tabelada do comprimento de onda de intensidade senoidal e da razão de viscosidade

## 1 Introdução

### 1.1 Considerações Gerais

Termoplásticos modificados com elastômeros, como uma classe de materiais, são provas de sucesso tecnológico por ter um desenvolvimento mais rápido e barato do que novos polímeros. Incorporar uma fase borrachosa dispersa pode aumentar significativamente a tenacidade ao impacto de polímeros frágeis (por exemplo, HIPS). Isso também é particularmente verdade para os terpolímeros de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) [01].

Os terpolímeros formados de monômeros do tipo acrilonitrila, butadieno e estireno são polímeros estirênicos vastamente empregados em várias aplicações, principalmente quando requisitos de tenacidade precisam ser atingidos. O ABS pode ser sintetizado através de polimerização em massa (contínua ou descontínua) ou de polimerização em emulsão, sendo que o segundo método é o mais utilizado industrialmente. A polimerização em emulsão possibilita um maior controle da estrutura e da morfologia do ABS. O tamanho de partícula de borracha, bem como sua distribuição, e o grau de enxertia são parâmetros definidos durante o processo de polimerização [01]. Em virtude do amplo espectro de aplicações desse terpolímero e de seus inúmeros usos, existem vários “grades” de ABS disponíveis no mercado onde diferenças na morfologia, no teor de borracha e nas características químicas dos constituintes são encontradas. Para prover essa variedade de tipos de ABS, as empresas costumam produzir um “masterbatch” de ABS com elevado teor de borracha e então diluir o seu teor de fase elastomérica através da mistura mecânica com copolímero de estireno e acrilonitrila (SAN) através de mistura mecânica. A otimização da tenacidade, da rigidez e do acabamento superficial do ABS consiste em um grande desafio tecnológico e é realizada através do controle adequado de sua morfologia e de sua composição [02].

Sabe-se que os parâmetros de processamento são responsáveis pela morfologia final de sistemas poliméricos multifásicos [01]. A determinação da influência dos parâmetros de processamento na morfologia do ABS pode ajudar na elucidação de várias questões tecnológicas e científicas relativas a

correlação de microestrutura e propriedades de produtos onde o ABS está presente. Sua morfologia é composta basicamente de partículas de polibutadieno dispersas em uma matriz rica em SAN. Uma interfase formada por moléculas de SAN enxertadas em polibutadieno também pode ser considerada uma fase intermediária.

A quantidade de SAN livre de enxertia ou de SAN incorporado também são parâmetros importantes na formação morfológica, pois podem ser determinantes do tamanho dos domínios da fase dispersa, da distância entre partículas, entre outros fatores, como mostrado por Yamakawa [02] em blendas ABS/SAN com mais de 40% em massa de SAN incorporado.

## **1.2 Justificativa**

Com base na revisão da bibliografia, que está apresentada no próximo capítulo, de estudos do ABS com alto teor de borracha, verificou-se que os estudos têm focado principalmente o seu uso como modificador de impacto através de blendas com termoplásticos mais rígidos. A morfologia do ABS puro foi alvo de estudos em dois trabalhos realizados por este grupo de pesquisas [02, 03]. Os ABS utilizados foram os ABS H300L e o ABS 870.

Esses trabalhos chegaram a conclusões distintas sobre a morfologia do ABS H300L. Em um dos trabalhos [03], a fase matriz apresentou-se constituída pela fase rica em SAN enquanto que no outro trabalho [02] apresentou-se constituída por aglomerados da fase borrachosa.

Buscando entender melhor as causas destas diferenças nas observações da morfologia, decidiu-se estudar a influência do tipo e dos parâmetros de processamento na morfologia dos ABS com alto teor de borracha. Para tanto, os ABS H300L, 870 e um terceiro ABS Cicolac foram escolhidos.

Além disso, um SAN foi utilizado na preparação de blendas com estes ABS buscando entender sua influência na morfologia apresentada.

### **1.3 Contribuições**

Com o estudo das influências de vários parâmetros na morfologia de ABS, espera-se contribuir para o melhor entendimento da formação desta morfologia, podendo elucidar as dúvidas deixadas pelos trabalhos anteriores. Além disso, espera-se também ajudar no entendimento dos fenômenos de compatibilização de blendas poliméricas onde o ABS está envolvido, já que muitas das técnicas se baseiam em teorias que tomam a matriz do ABS como sendo formada pela fase rica em SAN [03, 04, 34].

### **1.4 Objetivos**

Este trabalho tem como objetivo examinar como os diferentes tipos/"grades" de ABS, parâmetros de processamento e a quantidade de SAN incorporada influenciam na morfologia, e conseqüentemente nas propriedades, do ABS. Para tanto, três tipos diferentes de ABS com elevado teor de borracha, fabricados por diferentes indústrias e com características diferentes entre si, foram estudados através da diluição com SAN.

Em vista das justificativas apresentadas, o trabalho dá ênfase ao estudo do ABS H300L e, portanto, alguns ensaios foram realizados somente com este ABS ou com suas blendas com SAN.



## **2 Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica**

Com base nos objetivos traçados para o desenvolvimento do trabalho, tornou-se importante fazer uma revisão da literatura existente sobre terpolímeros com alto teor de borracha, com ênfase para o ABS. Informações sobre a morfologia destes materiais e sobre os fatores que a influenciam foram aproveitadas. Além disso, informações sobre blendas poliméricas e suas características de formação da morfologia também foram alvo de estudo nesta revisão.

### **2.1 Terpolímeros com alto teor de borracha**

Existem alguns estudos que foram desenvolvidos utilizando terpolímeros termoplásticos com elevado teor de borracha como agentes tenacificantes de plásticos frágeis. A maioria deles utiliza ABS [02-05] ou AES [06, 07] como modificador de impacto em blendas com outros polímeros mais frágeis.

#### **2.1.1 ABS**

O terpolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno, ABS, pertence à classe dos termoplásticos estirênicos tenacificados que possuem grande aplicação tecnológica. Muitas das características do ABS são definidas durante sua manufatura.

Sua morfologia é constituída geralmente por partículas de polibutadieno dispersas em uma matriz rica em SAN sendo que parte deste SAN pode estar enxertada na borracha. As partículas borrachosas podem ou não ter oclusões de SAN em seu interior, dependendo do modo de fabricação. A relação entre a quantidade de borracha e a de SAN, bem como outras características químicas (enxertia, teor de AN, entre outras), podem alterar esta morfologia.

O ABS pode ser fabricado através de polimerização em massa ou em emulsão. O processo mais utilizado é a polimerização em emulsão, pois, mesmo tendo um custo maior, proporciona um maior controle sobre o tamanho das partículas de borracha e da enxertia do polibutadieno com as moléculas de

SAN. Partículas ricas em polibutadieno com tamanho na escala sub-micron e com distribuição de tamanho de partículas uniforme caracterizam a reação em emulsão do ABS. A distribuição do tamanho de partícula é definida durante o estágio inicial de polimerização da borracha, a formação do látex.

A polimerização em emulsão do ABS consiste em dois estágios. No primeiro estágio o látex de borracha é preparado, com a polimerização do polibutadieno por emulsão. O segundo estágio consiste na formação do SAN livre e da enxertia onde os monômeros, estireno e acrilonitrila, são adicionados ao reator e polimerizados na presença do látex elastomérico.

A literatura é uma fonte rica em informações sobre este polímero. No entanto, esta pesquisa abrangerá somente ABS com alto teor de borracha, ou seja, acima de 40% em massa de polibutadieno.

Kim e Shin [08] estudaram blendas de SAN com ABS. Um ABS fornecido pela Hyosung BASF foi escolhido para o estudo. Este ABS contém 66% em massa de borracha. No estudo, blendas contendo até 60% em massa de ABS foram preparadas e analisadas quanto a morfologia e as propriedades mecânicas e viscoelásticas. Nenhuma menção foi feita sobre a morfologia do ABS puro. A adição de ABS em SAN levou ao aumento na viscosidade e ao distanciamento entre as temperaturas de transição vítrea das fases da blenda. A transição frágil-dúctil ocorreu com 20% em massa de ABS.

Giacconi e colaboradores [05] estudaram o comportamento da tenacidade de diferentes tipos de resinas ABS. Para este estudo utilizaram cinco tipos de ABS diferentes, fornecidos pela EniChem: dois obtidos por polimerização em emulsão e três obtidos por polimerização em massa. Caracterizando os materiais, mostraram que os ABS obtidos por emulsão tinham alto teor de borracha (49,0 e 67,5% em massa de polibutadieno) e alto grau de enxertia. Esses ABS não foram caracterizados morfologicamente em seu estado puro. A caracterização morfológica dos materiais após testes de mecânica da fratura mostrou a cavitação das partículas de borracha, principalmente quando o ABS for obtido por polimerização em emulsão.

Yamakawa [02] estudou a tenacificação de ABS através de misturas com SAN. Na caracterização morfológica do ABS com elevado teor de

borracha encontrou a morfologia mostrada na Figura 2.1. A amostra foi tingida com tetróxido de ósmio ( $\text{OsO}_4$ ), para contrastar a fase elastomérica sob MET, assim, a fase escura representa a região borrachosa que constitui a fase matriz e as áreas claras a fase rica em SAN, que constitui a fase dispersa. Essa morfologia é atípica, pois se espera justamente o contrário para ABS comerciais: uma matriz formada pelo copolímero SAN com as partículas de borracha dispersas nesta matriz.

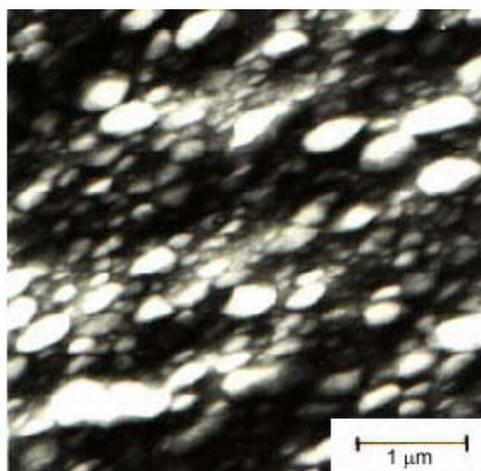


Figura 2.1 - Micrografia de MET do ABS H300L, tingido com  $\text{OsO}_4$ , obtida por Yamakawa a partir de corpo de prova injetado. As áreas claras representam a fase rica em SAN [02].

Araújo [04] também utilizou o mesmo ABS H300L em seu estudo de tenacificação da poliamida 6, PA 6, com ABS por meio da compatibilização “in situ” com copolímeros acrílicos reativos de metacrilato de metila-co-anidrido maleico (MMA-MA). Porém não realizou nenhuma caracterização morfológica do ABS puro. Na caracterização morfológica das blendas PA6/ABS, na composição 70/30% em massa, vê-se o ABS através de aglomerados de borracha. A fase SAN do ABS não pôde ser vista com clareza, em função do tingimento utilizado. O estudo revelou que a presença do compatibilizante reativo MMA-MA foi efetivo na melhoria das propriedades de tenacidade da blenda estudada pois dispersou e distribuiu os domínios de ABS na matriz PA6 de forma bem mais efetiva do que sem a compatibilização.

Mantovani [03] estudou a compatibilização por extrusão reativa de blendas poliméricas PBT/ABS e a estabilidade da morfologia de fases. Para

este estudo utilizou dois ABS com alto teor de borracha: ABS H300L, produzido pela Bayer Polímeros S. A. e ABS 870, produzido pela Nitriflex, ambos também utilizados nesse trabalho. Caracterizando a morfologia desses ABS encontrou as microestruturas mostradas na Figura 2.2. Tanto a morfologia do ABS H300L (Figura 2.2a) quanto a do ABS 870 (Figura 2.2b) apresentou-se com a fase rica em SAN (clara) como matriz e a borracha de polibutadieno (escura) como fase dispersa. Esta observação difere da anterior, feita por Yamakawa, que utilizou o mesmo ABS H300L sugerindo que as condições de processamento influenciam na formação da morfologia deste ABS em particular. Outra possibilidade de explicação para esta alteração de comportamento morfológico é a diferença entre os lotes de fabricação do ABS utilizados nos estudos.

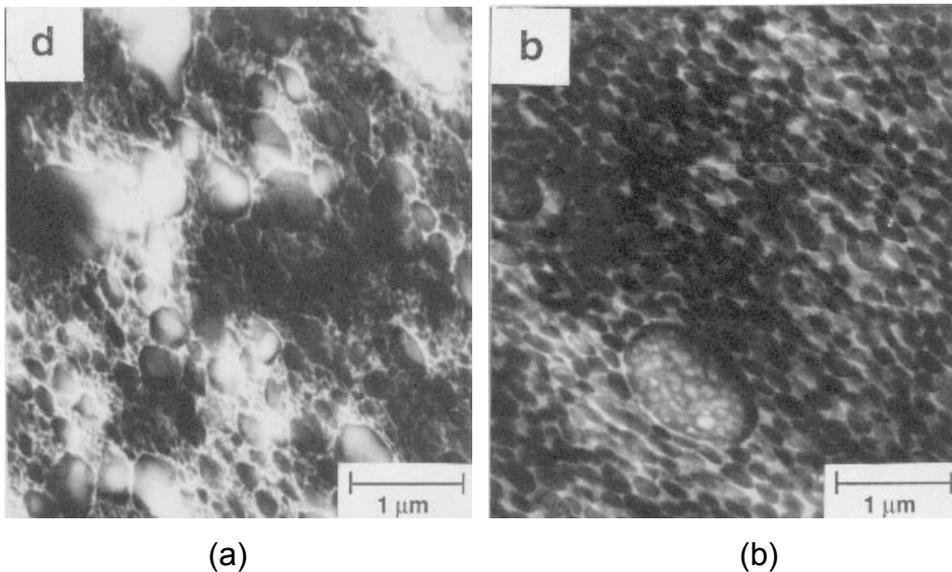


Figura 2.2 - Micrografias de MET dos ABS H300L (a) e 870 (b), tingidos com OsO<sub>4</sub>, obtidas por Mantovani a partir de corpos de prova injetados. As áreas claras representam a fase rica em SAN [03].

Triacca e colaboradores [09] utilizaram um ABS da Sumitomo Naugatuck no estudo da compatibilização reativa de blendas de PA 6 e ABS, esperando-se que as propriedades mecânicas fossem melhoradas. Esse ABS possui 50% em massa de borracha de polibutadieno e sua morfologia não foi apresentada ou descrita no trabalho. Observaram evidências de reação entre os copolímeros adicionados e o sistema através de mudanças no

comportamento reológico, morfológico e mecânico. Algumas blendas exibiram tenacidade acima do comum.

Majumdar e colaboradores [10, 11] também estudaram blendas PA6/ABS e para isso utilizaram o mesmo ABS utilizado na referência anterior [09]. Embora nenhuma descrição direta ou micrografia da morfologia do ABS tenha sido apresentada, o texto sugere que partículas de borracha estivessem dispersas em uma matriz de SAN [10]. Durante o desenvolvimento dos trabalhos observaram que as características da matriz PA6 influenciaram a blenda e que aumentando sua ductilidade inerente, aumentou a tenacidade final. Além disso, observou que quanto maior a dispersão dos domínios de ABS, menor a transição frágil-dúctil e maior o módulo sob tensão das blendas.

Hage e colaboradores [12], utilizaram o mesmo ABS da Sumitomo e um outro ABS da Cheil Industries, com 45% em massa de borracha, no estudo da modificação sob impacto de PBT por ABS. Nenhuma descrição ou micrografia das morfologias dos ABS puros foi apresentada. A quantidade de borracha do ABS mostrou influenciar a tenacidade da blenda, sendo que quanto maior a quantidade de borracha no ABS, menor a tenacidade da blenda.

Hale e colaboradores [13-17] realizaram um estudo detalhado sobre blendas PBT/ABS compatibilizadas, como uma continuação dos estudos de Hage [12]. Os ABS utilizados foram os mesmos de estudos anteriores [09-12], e outro com menor quantidade de borracha. A morfologia dos ABS puros não foi alvo de investigação. A presença de terpolímeros reativos resultou em uma melhor dispersão dos domínios de ABS, aumentando a tenacidade das blendas. A seqüência de mistura dos componentes também se mostrou um fator de influência na tenacidade nas blendas. Se o tipo de ABS for relevante para a melhoria das propriedades mecânicas das blendas, quanto maior o teor de borracha e menor a viscosidade intrínseca, maior a eficiência do ABS.

Kudva e colaboradores [18-20], estudaram as propriedades de blendas PA6/ABS compatibilizadas. Vários ABS com alto teor de borracha foram utilizados no estudo do efeito do tipo de ABS [19]: os mesmos três ABS da Cheil Industries, com 45% em massa de borracha e grau de enxertia e

distribuição de tamanho de partículas diferente, estudados anteriormente [12-17]; e outro ABS da Sumitomo, já estudado anteriormente [09, 10, 11, 12, 17]. O último foi diluído com SAN até que a quantidade de borracha fosse a mesma dos outros ABS utilizados, ou seja, até 45% em massa. Os ABS puros não foram caracterizados morfologicamente. Os ABS com distribuição monodispersa de partículas e com viscosidade menor foram mais efetivos na tenacificação da blenda. Uma quantidade ótima de compatibilizante para promover a tenacificação foi determinada. Em um estudo anterior [20], observando a compatibilização de blendas PA6/ABS usando copolímeros GMA/MMA, descreveram a morfologia do ABS da Sumitomo como sendo constituída de 50% de borracha na forma de partículas polidispersas com cerca de 0,2 $\mu$ m de diâmetro e uma matriz de SAN com 24% de AN. Essa descrição confirma as suposições feitas por Majumdar [10], onde assume-se que a borracha forma a fase dispersa.

Pressly e colaboradores [21] também utilizaram o ABS da Cheil Industries no estudo da dependência da temperatura no comportamento de fratura de blendas PA6/ABS e não acrescentaram nenhum conhecimento sobre sua morfologia. Parâmetros como a densidade de energia dissipativa e o fator  $K_{IC}$  foram influenciados pela temperatura de forma a decrescerem em valor, com o decréscimo da mesma; enquanto outros fatores tiveram valores invariantes com a temperatura.

### **2.1.2 AES**

O AES é um terpolímero de acrilonitrila-EPDM-estireno. Assemelha-se ao ABS tanto estruturalmente quanto em sua obtenção. O AES possui a borracha EPDM ao invés de polibutadieno e o SAN é também polimerizado através de emulsão na presença da borracha. Por este motivo, é relevante consultar trabalhos onde a morfologia de resinas AES com alto teor de borracha foi estudada.

Bassani [06] estudou a tenacificação da PA6 através da incorporação de AES e de compatibilizantes acrílicos reativos. O AES utilizado foi caracterizado e mostrava em sua composição 50% em massa de borracha

EPDM e outros 50% de copolímero SAN com 24% de AN. Sua morfologia apresentou-se como mostrado na Figura 2.3.

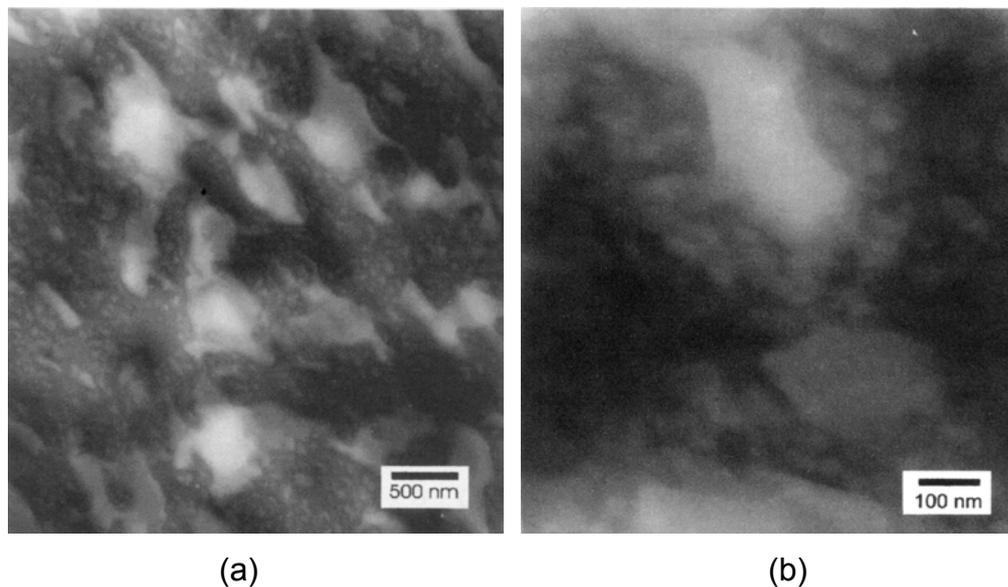


Figura 2.3 - Micrografias de MET do AES puro com aumentos diferentes (um menor (a) e um maior (b)), tingidos com  $\text{OsO}_4$ , obtidas por Bassani. As áreas claras representam a fase rica em SAN [06].

Observa-se que a morfologia parece co-contínua e que a fase borrachosa apresenta oclusões em seu interior.

Larocca [07] estudou a tenacificação do PBT através da incorporação de AES e de compatibilizantes reativos, e para tanto, utilizou o mesmo AES que Bassani [06]. Analisando a morfologia do terpolímero encontrou uma microestrutura conforme mostrada na Figura 2.4 observou-se fases co-contínuas e oclusões no interior da fase borrachosa, constituída por EPDM.

Embora a comparação seja mais difícil devido a diferença no tingimento químico, percebemos que a morfologia observada por Larocca é semelhante a observada por Bassani (Figura 2.3). O tingimento feito por Larocca com tetróxido de rutênio ( $\text{RuO}_4$ ) escureceu a fase rica em SAN, portanto a fase borrachosa aparece clara nas micrografias da Figura 2.4; o contrário ocorre quando se utiliza o tingimento com  $\text{OsO}_4$ , como no caso das micrografias apresentadas por Bassani (Figura 2.3).

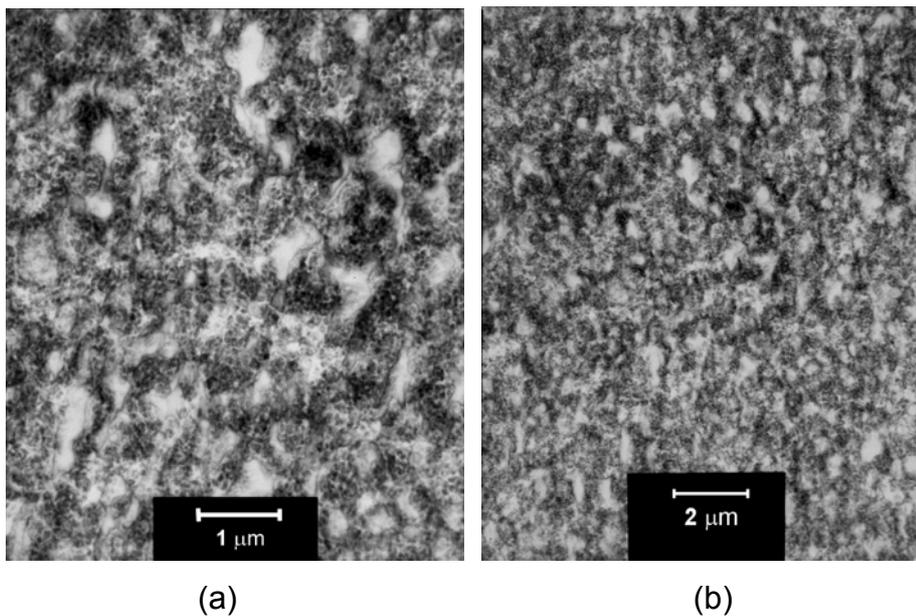


Figura 2.4 - Micrografia de MET do AES, tingido com  $\text{RuO}_4$ , obtida por Larocca a partir de corpo de prova injetado. As áreas escuras representam a fase rica em SAN [07].

## 2.2 Blendas Poliméricas

A produção comercial de termoplásticos teve início na década de 30. Nas décadas seguintes a evolução dos processos de polimerização e dos sistemas de catálise possibilitou o desenvolvimento de inúmeros polímeros novos. Durante esse período descobriu-se que também seria tecnologicamente e economicamente vantajoso o desenvolvimento de técnicas para modificar polímeros já existentes. Além do processo de copolimerização, utilizou-se também uma outra tecnologia de modificação muito importante, ou seja, a fabricação de blendas poliméricas [22].

Blendas poliméricas são materiais poliméricos originários da mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros, podendo ou não ter uma baixa ligação química entre eles [22]. Sob condições controladas esta mistura pode resultar em um produto altamente desejado a um baixo custo.

As blendas podem ser classificadas segundo os métodos de obtenção. Sendo assim existem três tipos de blendas: por solução, por reticulados poliméricos interpenetrantes (IPN) e por mistura mecânica [22]. As blendas por solução envolvem a utilização de um solvente comum a ambos os

polímeros ou a mistura homogênea das soluções de ambos os componentes, e são geralmente desenvolvidas em laboratório. Os IPN são obtidos por uma mistura polimérica onde os constituintes estão na forma de reticulados individuais que se interpenetram e formam reticulados, sem que haja reação química proposital entre eles. A mistura mecânica envolve aquecimento, que leva ao amolecimento ou fusão dos componentes, e alto cisalhamento, que é o principal responsável pela mistura em si.

Só a promoção da mistura entre os dois polímeros não garantem o sucesso de uma blenda polimérica. Em muitos casos as características de miscibilidade e compatibilidade precisam ser estudadas de forma crítica. Uma blenda é dita miscível quando os segmentos moleculares dos componentes poliméricos se misturam intimamente não havendo qualquer segregação entre as moléculas, ou seja, qualquer separação de fases [22]. A compatibilidade é mais relativa e abrangente, pois representa estados de mistura onde as propriedades finais da blenda estão ou não de acordo com os valores desejados. Sendo assim, uma blenda pode ser miscível e incompatível, bem como imiscível e, no entanto compatível.

O comportamento de equilíbrio de fases em misturas é governado pela energia livre de mistura

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2.1)$$

e pela maneira que esta quantia, consistindo das partes entálpica ( $\Delta H$ ) e entrópica ( $\Delta S$ ), é afetada pela composição e pela temperatura  $T$ . Para ocorrer miscibilidade,  $\Delta G_m$  deve ser negativa e satisfazer ainda a relação

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_1^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (2.2)$$

que assegura a estabilidade contra a segregação de fases ( $P$  = pressão). A fração volumétrica  $\phi$  do componente  $i$  é aplicada aqui, mas qualquer outra medida de concentração de mistura poderia ter sido usada. A Figura 2.5 mostra a dependência da energia livre de uma mistura com a composição em três temperaturas. Em  $T_1$ , ambas as condições acima são totalmente satisfeitas, e

misturas miscíveis, monofásicas ocorrem para todas as composições nesta temperatura.

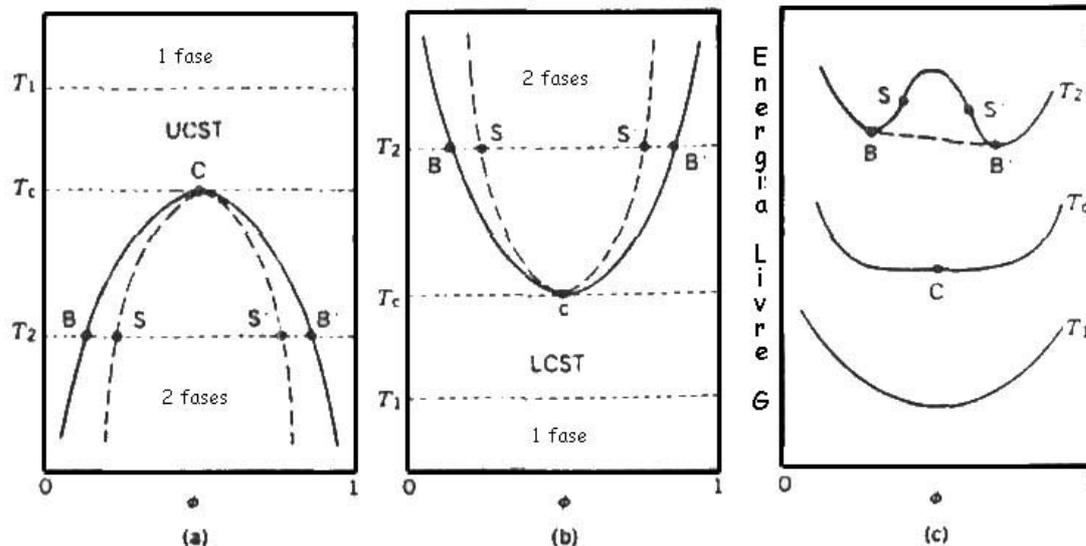


Figura 2.5 – Diagrama de fases para misturas: UCST (a), LCST (b) e dependência da energia livre de mistura com a composição para temperaturas acima e abaixo do valor crítico (c).

Em  $T_2$ , a Equação 2.2 não é satisfeita para todas as composições, e misturas entre os pontos  $B$  e  $B'$  separam em duas fases com estas composições já que tem-se como resultado a queda da energia livre total na linha tracejada, e é mais baixa que a da fase homogênea (linha sólida). A curva para uma temperatura intermediária  $T_c$  foi desenhada de maneira a satisfazer as condições de um ponto crítico  $C$ . Na Figura 2.5a,  $T_1 < T_2$ , e  $T_c$  é o ponto máximo crítico de solução (UCST), enquanto que na Figura 2.5b,  $T_2 > T_1$ , e  $T_c$  é uma temperatura mínima crítica de solução (LCST). Esses planos  $T-\phi$  definem o diagrama de fases líquido-líquido para uma mistura binária. Diagramas mais complexos, incluindo aqueles com ambas UCST e LCST, são possíveis. A área dividindo as regiões monofásica e bifásica, isto é, o intervalo de todos os pontos entre  $B$  e  $B'$ , chama-se curva binodal. Os pontos de inflexão  $S$  e  $S'$  na curva de energia livre para  $T_2$  definem a curva spinodal, mostrada como linhas tracejadas nos planos  $T-\phi$ . O ponto crítico onde as

curvas binodal e spinodal se tocam pode nem sempre estar no limite extremo do binodal. O binodal define o comportamento de equilíbrio de fases, enquanto o spinodal é significativo com respeito aos mecanismos e cinéticas de processos de separação de fases [23].

O comportamento de equilíbrio de fases para um determinado par polímero-polímero pode ser entendido com base em um simples modelo de interação binária, já que o calor de mistura, que é o fator predominante, é determinado pela combinação das interações entre unidades de cada um dos polímeros da mistura. Uma primeira previsão sobre o comportamento das fases em uma mistura de dois polímeros pode ser feita observando outras blendas ou com base em dados calorimétricos de análogos com baixa massa molar. Esse modelo considera cada polímero como sendo formado por unidades estruturais. A interação entre as unidades diferentes  $i$  e  $j$  na blenda ou no próprio polímero é caracterizada pelo produto de uma densidade de energia de interação  $B_{ij}$  e pela fração volumétrica (ou fração molar ou superficial) dessas unidades, sem levar em consideração que elas estejam covalentemente ligadas. Assim o calor de misturar de um volume  $V_A$  de um polímero A e um volume  $V_B$  de um polímero B é dado por

$$\Delta H_m = (V_A + V_B) \sum_{i>j}^{blenda} B_{ij} \phi_i \phi_j - V_A \sum_{k>l} B_{kl} \phi'_k \phi'_l - V_B \sum_{m>n} B_{mn} \phi''_m \phi''_n \quad (2.7)$$

onde cada somatório é de pares diferentes sem repetições;  $\phi_i$  dá a concentração de unidades  $i$  na blenda,  $\phi'_k$  a concentração de unidades  $k$  em A, e  $\phi''_m$  a concentração de unidades  $m$  em B [23].

Quando misturamos dois copolímeros, sendo que o copolímero A contém os monômeros 1 e 2 e o copolímero B contém os monômeros 3 e 4, podemos exprimir a Equação 2.7 como

$$B = B_{13} \phi'_1 \phi''_3 + B_{14} \phi'_1 \phi''_4 + B_{23} \phi'_2 \phi''_3 + B_{24} \phi'_2 \phi''_4 - B_{12} \phi'_1 \phi'_2 - B_{34} \phi''_3 \phi''_4 \quad (2.8)$$

Claramente, existe uma dupla oportunidade de miscibilidade gerada por repulsões intra-moleculares derivadas dos dois últimos termos mesmo quando todos os  $B_{ij}$  são positivos.

Quando a mistura envolve dois copolímeros constituídos dos mesmos monômeros, 1 e 2, mas diferindo em composição (por exemplo, mistura de um SAN com outro SAN com quantidade de AN diferente), podemos reduzir a Equação 2.8 para

$$B = B_{12}(\phi_2' - \phi_2'')^2 \quad (2.9)$$

Assumindo que as massas molares  $M$  dos dois copolímeros sejam as mesmas, e a equação 2.9 pode ser combinada com um valor crítico de  $B$ , isto é,  $B = 2\rho RT/M$ , para obter

$$B_{12}(\phi_2' - \phi_2'')^2 = \frac{2\rho RT}{M} \quad (2.10)$$

entre a diferença de composição crítica dividindo misturas miscíveis de imiscíveis. O termo endotérmico  $B_{12}$  é estimado dos parâmetros de solubilidade dos dois homopolímeros usando

$$B_{12} = (\phi_1 - \phi_2')^2 \quad (2.11)$$

As linhas desenhadas na Figura 2.6 foram computadas usando as equações 2.10 e 2.11, com parâmetros de solubilidade de  $38(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$  para o poliestireno (PS) e  $53,1(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$  para a poliácrlonitrila (PAN) [23].

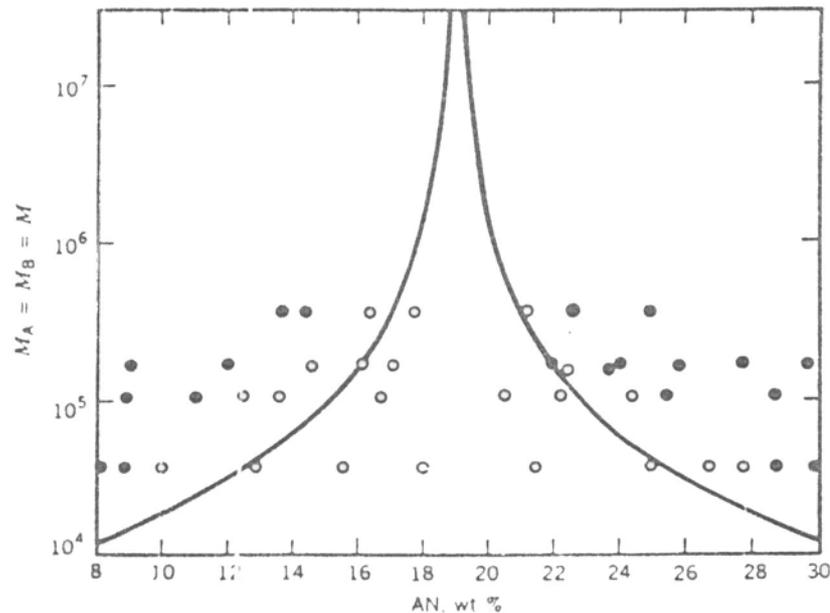


Figura 2.6 – Comportamento de fases de blends de um SAN contendo 19% em massa de AN com outro SAN de conteúdo variável de AN e como função da massa molar dos dois copolímeros. ○, misturas com uma fase; ●, misturas com duas fases [23].

Nas blends poliméricas constituídas de polímeros termodinamicamente imiscíveis, cada fase é separada da outra por uma região interfacial ou até mesmo por uma fase intermediária referida como interfase. Contudo, a baixa entropia envolvida no processo de mistura das longas cadeias poliméricas em escala macromolecular, geralmente proporciona a formação de uma blenda com alta energia interfacial e pobre adesão entre as fases [24]. Desta forma, faz-se necessário adicionar um terceiro componente que promova a compatibilidade da blenda original [04].

### 2.3 Fatores que Controlam a Morfologia do ABS

Existem muitos fatores que controlam a morfologia de resinas ABS. Muitas das características morfológicas são definidas durante a manufatura do ABS, outras durante o seu processamento.

### **2.3.1 Na manufatura do ABS**

A polimerização em emulsão oferece um espaço considerável para o controle da microestrutura e da morfologia do ABS. O tamanho de partícula da fase borrachosa e sua distribuição são determinados durante a preparação do látex de polibutadieno. O grau de enxertia e de ligações cruzadas da borracha, bem como a estrutura interna das partículas, são determinadas durante o estágio de enxertia, ou seja, a polimerização do SAN em presença da fase borrachosa [25].

Outros fatores complementares, como a aglomeração das partículas de borracha, são realizados em processos pós-polimerização.

#### **2.3.1.1 Distribuição do Tamanho de Partícula de Borracha [25]**

A distribuição do tamanho de partícula da fase borrachosa no ABS final é grandemente influenciada pelas condições de manufatura do látex. A subsequente reação de enxertia aumenta o tamanho de partícula por causa da formação de inclusões internas de moléculas de SAN, mas esse é um efeito menor. Tanto o tamanho de partícula quanto sua distribuição são essencialmente controlados pelo ajuste da concentração de agente emulsificante durante a polimerização do butadieno. Aumentando a quantidade deste componente, como por exemplo, o estearato de sódio, diminui-se o tamanho de partícula. Em geral existe uma distribuição de tamanho larga de partícula larga em um látex porque as partículas são formadas em tempos diferentes durante a reação. Essa faixa de tempos de formação de partículas é especialmente grande quando um excesso de surfactante é usado. Entretanto, controlando as condições de polimerização é possível se obter um conjunto de partículas monodispersas.

O primeiro estágio na manufatura de um látex monodisperso é a preparação do “látex de nucleação” com partículas muito pequenas. Monômero adicional, surfactante e iniciador são então adicionados, a concentração do surfactante deve ser mantida abaixo da concentração micelar crítica (CMC). Assim, a formação de novas partículas é impedida, fazendo com que a polimerização resulte simplesmente em um aumento no tamanho de partículas

já existentes. A adição de surfactante durante o segundo estágio da reação, para exceder o ponto em que se inicia a aglomeração e permita a formação de novas partículas, proporciona como resultado a geração de uma distribuição de tamanho de partículas bimodal.

Assim, ajustando a concentração de monômero e de surfactante, o fabricante pode variar o tamanho médio e a distribuição de tamanho de partícula dentro de uma ampla faixa de tamanhos. A principal restrição surge no limite superior de tamanho de partícula. Partículas com mais de cerca de 1  $\mu\text{m}$  de diâmetro tendem a coagular por causa das repulsões elétricas originárias da insuficiência de estabilização do sistema por parte do surfactante. Desta forma partículas com diâmetro acima do recomendado para a tenacificação podem ser geradas.

### **2.3.1.2 Grau de Ligações Cruzadas do Látex [25]**

Como o butadieno é um monômero tri-funcional, a polimerização até uma conversão de 70% ou mais produz uma borracha com ligações cruzadas. Entretanto, a reação não é muito controlada, e os fabricantes preferem adicionar cerca de 2% de um comonômero bifuncional (usualmente, divinil benzeno  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}:\text{CH}_2)_2$  ou etileno glicol dimetacrilato  $(\text{CH}_2:\text{CCH}_3\text{COO})_2\text{C}_2\text{H}_4$ ) para produzir, de forma controlada, ligações cruzadas. Ligações cruzadas em excesso e sem controle da borracha através das reações do dieno são prevenidas pela adição de um inibidor (hidroquinona) que extingue a polimerização após uma conversão de 70-95%, e removendo o monômero butadieno remanescente como vapor.

A extensão das ligações cruzadas nos domínio de polibutadieno usados para a manufatura de ABS varia consideravelmente. Em alguns processos, borracha sem ligações cruzadas são obtidas. O comonômero bifuncional é omitido da mistura, e a polimerização é interrompida antes que as ligações cruzadas comecem a se formar.

### 2.3.1.3 Estrutura “Core-Shell” do Látex [25]

No segundo estágio do processo de emulsão do ABS, os monômeros estireno e acrilonitrila são adicionados ao látex de polibutadieno, junto com mais água, surfactante, iniciadores, agentes de transferência de cadeia e outros componentes. Parte dos monômeros de estireno e acrilonitrila é absorvida pelas partículas de borracha, causando inchamento, e a restante forma gotas separadas de emulsão. Como no primeiro estágio do processo, a polimerização é iniciada na fase aquosa, seguindo a decomposição das moléculas do iniciador solúvel em água. O radical polimérico crescente ou forma o núcleo de uma partícula de SAN ou deposita-se na superfície da partícula de polibutadieno. No último caso, há uma forte possibilidade da enxertia ocorrer.

A reação de enxertia produz uma partícula de látex de ABS com uma morfologia do tipo “core-shell”. Um núcleo (“core”) de polibutadieno é envolvido por uma casca (“shell”) de SAN. Parte do copolímero SAN também está presente no núcleo de borracha na forma de oclusões. Uma representação esquemática desta estrutura pode ser observada na Figura 2.7.

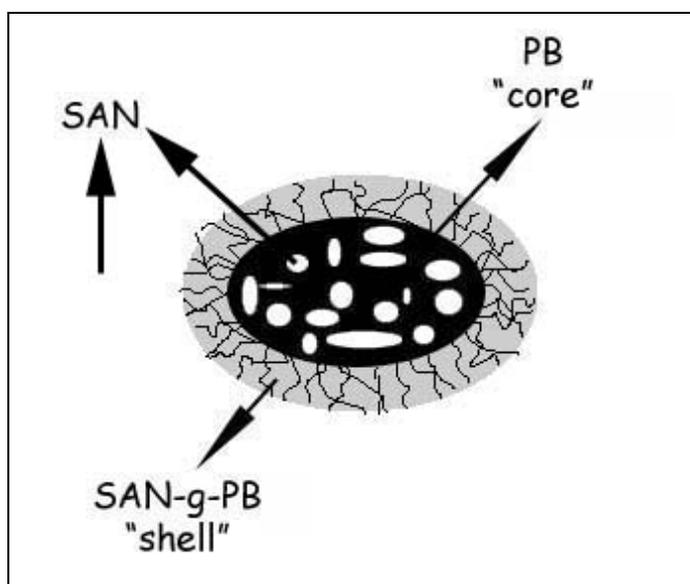


Figura 2.7 – Esquema da microestrutura “core-shell” do ABS.

Em baixas concentrações de surfactante, todo o copolímero SAN torna-se ocluído ou precipitado internamente na partícula de polibutadieno. Parte desse copolímero se transforma em oclusões nas partículas da fase

borrachosa, mas a maior parte deste deve ser encontrado na casca (“shell”) do látex. Quando a concentração de surfactante está acima do ponto em que se inicia a aglomeração das partículas de borracha, há competição por monômeros entre as partículas de borracha e a fase SAN pura em formação. Em muitos casos, a competição é insignificante, mas quando a razão monômero/borracha é baixa existe uma possibilidade das cascas de SAN em volta das partículas de borracha se esgotarem, deixando parte da superfície do polibutadieno sem enxertia.

A razão crítica monômero/borracha necessária para a formação de uma casca completa depende de dois fatores básicos. O primeiro já foi discutido, ou seja, a competição pelos monômeros para a formação da nova fase SAN, aumenta quando o ponto em que se inicia a aglomeração é excedido. O segundo é o tamanho da partícula de borracha, pois quando o tamanho de partícula diminui, a área superficial a ser coberta aumenta rapidamente.

Uma razão monômero/borracha baixa durante a reação de enxertia não significa necessariamente uma quantidade grande de borracha no ABS resultante. É comum preparar ABS na forma de “masterbatchs”, com grande quantidade de borracha, para subsequente diluição com copolímero SAN, resultando em composições com menores concentrações de fase borrachosa. Por isso o grau de enxertia, especialmente na superfície da partícula de borracha, pode ser variado independentemente do conteúdo de borracha no produto final. Alguns ABS comerciais parecem conter partículas bem pequenas de borracha que se agregaram, aparentemente como um resultado da formação incompleta da casca. Isto pode gerar diferenças de um ABS para outro em diversas propriedades (mecânicas, de aparência, entre outras).

Em um ABS produzido pelo processo típico de emulsão, as partículas de borracha provavelmente contêm aproximadamente 50% em volume de oclusões. E, ao contrário do ABS produzido pelo processo em massa, as oclusões no processo por emulsão são geralmente menores do que 100 nm de diâmetro e a concentração das partículas podem variar dentro de uma larga faixa.

#### 2.3.1.4 Aglomeração do látex

A aglomeração das partículas de borracha mencionadas acima é benéfica se as partículas são muito pequenas, já que elas seriam de outra forma ineficientes na tenacificação do polímero. No entanto, uma enxertia pobre causando aglomeração demasiada é indesejável. É preferível enxertar totalmente a borracha, estabelecendo uma boa adesão entre a borracha e a matriz, ao invés de produzir a aglomeração. O resultado é um polímero com a tenacidade de um material contendo partículas grandes, mas a transparência e o acabamento superficial de um material contendo partículas pequenas [25].

A aglomeração da borracha é possível pela adição de redes com grupos hidrofílicos adequados, ou por um decréscimo gradual do pH através de anidrido acético [26]. Algumas indústrias utilizam prensas e outros artifícios para aglomerar as partículas quando essas são menores que o tamanho mínimo para promover tenacificação.

#### 2.3.1.5 Razão estireno / acrilonitrila [25]

Uma característica que distingue a polimerização em emulsão de terpolímeros de outras técnicas é a facilidade com que as razões entre os comonômeros podem ser ajustadas durante a reação. Essa facilidade é especialmente útil na fabricação do ABS.

Para garantir um controle apurado da razão estireno / acrilonitrila os fabricantes procuram utilizar a copolimerização azeotrópica para a síntese de SAN. A copolimerização azeotrópica [27] está fundamentada na cinética de polimerização, isto é, está relacionada com as constantes de taxa de propagação da reação de polimerização. Sendo  $k_{11}$  e  $k_{22}$  as constantes de taxa de propagação para homopolimerização de ambos monômeros separadamente, e  $k_{12}$  e  $k_{21}$  as constantes de taxa de propagação para copolimerização entre estes monômeros, pode-se obter a razão das constantes de taxa,  $r$ , onde:  $r_1 = k_{11}/k_{12}$  e  $r_2 = k_{22}/k_{21}$ , as quais são denominadas razões de reatividade. Quando  $r_1 \cong r_2 \cong 1$  o radical polimérico em crescimento,

praticamente, não apresenta preferência por qualquer um dos monômeros, portanto a posição dos comonômeros na cadeia é aleatória e a composição do copolímero é aproximadamente igual à composição da mistura de monômeros na alimentação como idealizado na Figura 2.8 (curva I), onde  $m_1$  é a fração em mol do monômero 1 no copolímero e  $f_1$  é a fração em mol do monômero 1 na alimentação do processo de polimerização. Quando  $0 < r_1$  e  $r_2 < 1$  observa-se uma tendência a formar um copolímero alternado e o gráfico da composição do copolímero (Figura 2.8, curva II) contém um ponto que intercepta a curva I. Neste ponto, denominado composição de copolimerização azeotrópica, o copolímero tem a mesma composição que a mistura de monômeros na alimentação, e um produto polimérico de composição constante é formado através da reação de copolimerização. Esta composição, no caso do SAN, é de 75% em massa de estireno ( $r = 0,40$ ) e 25% em massa de acrilonitrila ( $r = 0,04$ ). Para todas as outras composições deve-se manter um ajuste contínuo da razão de monômeros para uma composição constante do copolímero SAN.

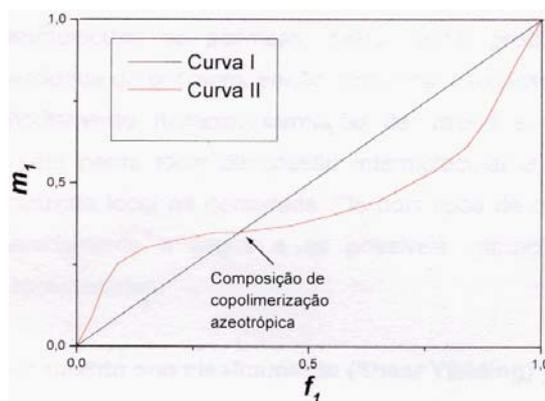


Figura 2.8 - Composição do copolímero com um função da razão de monômeros na alimentação para copolimerização aleatória (Curva I) e copolimerização alternada (Curva II), destacando a copolimerização azeotrópica [02].

### 2.3.2 No processamento do ABS

Quando uma mistura de dois polímeros imiscíveis (ou polímero e carga, ou polímero e agente de expansão) é processada, duas fases distintas

são resultantes. Sabe-se hoje em dia que o comportamento reológico de sistemas poliméricos multifásicos é influenciado por vários fatores tais como o tamanho de partícula da fase dispersa, a forma desta partícula, a porcentagem em volume e a deformabilidade relativa da fase dispersa, e o seu estado de dispersão. Além disso, condições de processamento diferentes (por exemplo, pressão e temperatura) podem levar a mudanças substanciais nas propriedades mecânicas e físicas dos produtos finais. Basicamente, o processamento de sistemas poliméricos multifásicos requer as seguintes considerações [01]:

- i. Controle das propriedades reológicas;
- ii. Um método de mistura eficiente;
- iii. Controle das propriedades mecânicas e físicas resultantes da mistura;
- iv. Controle da microestrutura no estado sólido.

### **2.3.2.1 Microrreologia**

A microrreologia é um ramo da reologia onde o seu objetivo principal é predizer as propriedades reológicas macroscópicas, tais como viscosidade e elasticidade, de um sistema disperso, dando uma descrição das mudanças que acontecem nos elementos de volume durante o fluxo. A microrreologia em sistemas heterogêneos permite correlacionar a deformação e o comportamento de fluxo do material com sua morfologia. Por sua vez, a morfologia em sistemas multifásicos é um fator crítico. O tamanho e a forma da fase dispersa são importantes fatores que determinam o comportamento mecânico de tais sistemas [28, 29].

O modelo mais coerente que fornece os princípios básicos para o estudo microrreológico de sistemas multifásicos é a emulsão. Existe uma similaridade entre o comportamento reológico de emulsões concentradas e sistemas poliméricos multifásicos [29].

Nestes sistemas, a morfologia pode consistir de uma fase discreta na formas de gotas deformáveis (“droplets”) ou corpos fibrilares (“threads”) dispersos numa fase contínua, denominada matriz. A definição sobre qual dos

componentes formará cada uma das fases depende de fatores como a fração volumétrica dos componentes, razão de viscosidade e razão de elasticidade, taxa de tensão de cisalhamento e também tensão interfacial entre os dois componentes.

Há inúmeros estudos sobre a formação da morfologia de sistemas imiscíveis no estado fundido, porém é de consenso que a morfologia seja controlada por uma hierarquia de influência de fatores: tensão interfacial > razão de viscosidade > taxa de cisalhamento. Estes fatores são a base para as teorias que descrevem a deformação, tamanho e dispersão da fase minoritária em sistemas multifásicos.

Um modelo base é que a fase minoritária se distribui em domínios que sofrem deformação e rompem quando sujeitos à tensão de cisalhamento ou elongacional, a qual é contrabalançada pela tensão interfacial [29].

Taylor citado por Utracki [30] estendeu o trabalho de Einstein sobre suspensões diluídas de esferas sólidas num líquido Newtoniano, para a dispersão de uma gota de líquido Newtoniano em outro líquido Newtoniano, sujeitos a campos deformacionais bem definidos. Taylor notou que à baixas taxas de deformação em ambos os campos de fluxo, o cisalhante uniforme e elongacional uniaxial, a esfera se deforma em um esferóide (Figura 2.9).

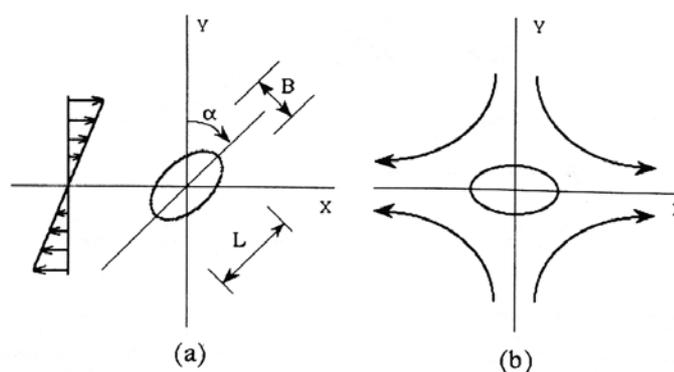


Figura 2.9 - Esquema da deformação de gotas em cisalhamento uniforme (a) e em campos de fluxo hiperbólicos planos (b) [30].

Taylor calculou os campos de velocidade e pressão dentro e fora da gota e sugeriu que a baixas tensões em fluxo cisalhante uniforme e estacionário o

grau de deformação pode ser expresso por meio de dois parâmetros adimensionais: o número capilar  $k$  (ou de Taylor):

$$k = \sigma.d/v_{12} \quad (2.1)$$

e a razão de viscosidades  $\lambda$ :

$$\lambda = \eta_d/\eta_m \quad (2.2)$$

onde  $\sigma (= \eta_m \dot{\gamma})$  é a tensão de cisalhamento local,  $\eta_d$  e  $\eta_m$  são a viscosidade da fase dispersa e da matriz, respectivamente,  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento,  $d$  é o diâmetro da gota e  $v_{12}$  é a tensão interfacial. A Equação 2.1 indica quanto maior a tensão interfacial relativa à viscosa, e quanto menor o diâmetro, menos a gota deformará. As observações experimentais estão de acordo com as predições teóricas de Taylor.

Subseqüentemente, vários pesquisadores [30] realizaram estudos teóricos e experimentais sobre a deformação e quebra de gotas. A maioria deles trabalhou com a deformação de gotas Newtonianas suspensas em outro fluido Newtoniano, sujeitas a fluxo cisalhante uniforme ou elongacional uniaxial. Os estudos confirmaram que a baixas deformações  $k$  é o parâmetro de controle.

Em um fluxo cisalhante simples, a geometria da gota esférica deformada pode ser expressa em termos da deformação cisalhante total  $\gamma$ , ou seja,  $\gamma = \dot{\gamma} t$ , como segue:

$$B/d = (1 + \gamma^2)^{-1/4} \quad (2.3)$$

$$L/d = (1 + \gamma^2)^{1/2} \quad (2.4)$$

onde  $B$  e  $L$  são a largura e o comprimento do esferóide definido na Figura 2.9.

Assim, a baixas tensões uma deformação subcrítica da gota resulta do balanceamento entre as tensões interfacial (que tentam manter a gota esférica) e as tensões viscosas (que tendem a alongar as gotas). Quando as tensões superficiais não podem mais balancear as forças viscosas, a deformação se torna instável e a gota quebrará. O parâmetro que descreve a condição crítica para a quebra é o número capilar crítico,  $k_{crit}$ . Quando  $k < k_{crit}$ ,

a gota deformada não quebrará. Taylor observou que para  $\lambda > \lambda_{crit} = 3,8$  o valor de  $k_{crit}$  é bem diferente sob cisalhamento simples do que sob cisalhamento elongacional. Em cisalhamento simples, gotas viscosas assumem formas levemente deformadas, que permanecem assim mesmo aumentando a taxa de cisalhamento, enquanto que em fluxos elongacionais ocorre a quebra mesmo a taxas de deformação pequenas.

A baixas taxas de cisalhamento, quando os efeitos da tensão interfacial dominam as forças viscosas (baixos valores de  $\lambda$ ), a deformabilidade  $D$  e o ângulo de orientação  $\alpha$  (Figura 2.9) da gota pode ser expresso como:

$$D = (L - B)/(L + B) = (k/2)[(19\lambda + 16)/(16\lambda + 16)] \text{ e } \alpha = \pi/4 \quad (2.5)$$

Sendo assim, para valores de  $\lambda$  variando de 0 a infinito, o valor que aparece entre chaves [ ] varia de 1,00 a 1,18, a deformabilidade da gota  $D$  é aproximadamente igual a  $k/2$ .

Por outro lado, quando a tensão interfacial é desprezivelmente pequena em comparação com a viscosidade (altos valores de  $\lambda$ ), as análises de Taylor levam a:

$$D = 5k/8; \text{ e } \alpha = \pi/2 \quad (2.6)$$

Taylor previu que a quebra de gotas ocorrerá quando  $D \geq D_{crit} = 0,5$ . Deve-se lembrar que a teoria de Taylor está limitada a dois casos onde o efeito da tensão interfacial domina em relação ao efeito viscoso, ou vice e versa. Cox citado por Utracki [30] estendeu a aplicabilidade da relação de Taylor para sistemas com quaisquer razões de viscosidade:

$$D = (k/2)[(19\lambda + 16)/(16\lambda + 16)] / [(19\lambda k/40)^2 + 1]^{1/2} \quad (2.7)$$

$$\alpha = \pi/4 + 0,5 \tan^{-1}(19\lambda k/20) \quad (2.8)$$

As Equações 2.5 a 2.8 são válidas somente para sistemas Newtonianos sob deformações pequenas, lineares. Estas relações levam a concluir que quanto maior as tensões interfaciais em relação as tensões viscosas (isto é, quanto menor  $k$ ), menos a gota deformará. As observações experimentais de Cox e mais tarde de Choi e Schowalter, citados por Utracki

[30], confirmam a teoria de Taylor de que ambos  $\lambda$  e  $k$  controlam a deformabilidade de gotas Newtonianas.

Existe outro mecanismo para a dispersão de um líquido em outro através da instabilidade capilar de colunas cilíndricas longas. O problema foi tratado teoricamente por Rayleigh e por Tomokita, citados por Utracki [30] (Figura 2.10).

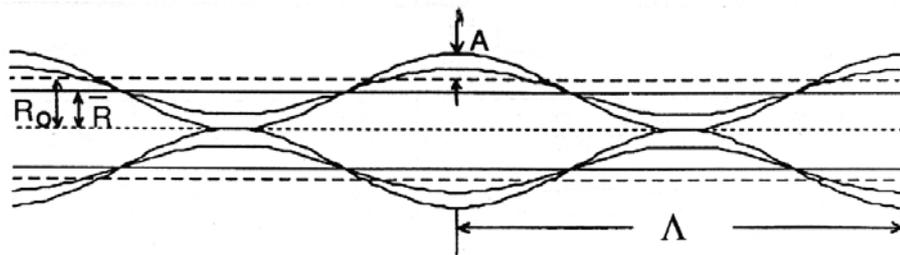


Figura 2.10 - Fibrila sinusoidalmente perturbada com definições de  $R_0$ ,  $\bar{R}$ ,  $A$  e  $\Lambda$ , onde  $\bar{R}$  é o raio médio da fibrila ( $= (R_0^2 - A^2/2)^{1/2}$ ),  $R_0$  é o raio inicial,  $A$  é a amplitude de distorção,  $\Lambda$  é a distorção  $\Lambda$  do comprimento de onda [30].

As análises desses autores foram estimuladas por observações de Taylor da formação estável de fibrilas durante o fluxo cisalhante de uma gota suspensa em outro líquido matriz, seguida de sua desintegração com o fim do fluxo. Tomokita mostrou que o grau de instabilidade pode ser descrito pelo parâmetro taxa de crescimento de uma distorção sinusoidal  $q$ :

$$q = v_{12} \Omega(\Lambda, \lambda) / 2\eta_m R_0 \quad (2.9)$$

onde  $\Lambda$  é o comprimento de onda da distorção,  $\Omega(\Lambda, \lambda)$  é uma função tabelada, e  $R_0$  é definido na Figura 2.10. A instabilidade hidrodinâmica é caracterizada por um máximo no comprimento de onda dominante  $\Lambda_m$  que leva a quebra da fibrila. A função  $\Omega(\Lambda_m, \lambda)$  depende fortemente da razão de viscosidade; para  $0,01 \leq \lambda \leq 10$ :

$$\Omega(\Lambda_m, \lambda) = \exp[b_0 + b_1 \log \lambda + b_2 (\log \lambda)^2 + b_3 (\log \lambda)^3 + b_4 (\log \lambda)^4] \quad (2.10)$$

onde  $b_0 = -2,588$ ,  $b_1 = -1,154$ ,  $b_2 = 0,03987$ ,  $b_3 = 0,0889$ , e  $b_4 = 0,01154$ . A amplitude da distorção  $A$  cresce exponencialmente com o tempo,  $t$ :

$$A = A_0 \exp(qt) \quad (2.11)$$

$$A_0 = (21k_B T) / (8\pi^{3/2} v_{12})^{1/2} \quad (2.12)$$

onde  $k_B$  é constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta. A quebra da fibrila ocorre quando  $A = R \cong 0,81R_0$ . O tempo necessário para alcançar esse estágio pode ser expresso como:

$$t_b = (1/q) \ln[(0,81R_0)/A_0] \quad (2.13)$$

ou na forma adimensional como:

$$t_b^* = t_b \dot{\gamma} / k = 2[\ln(0,81R_0/A_0)] / \Omega(\Lambda_m, \lambda) \quad (2.14)$$

Desta forma,  $t_b^*$  e  $k_{crit}$  são dois parâmetros importantes para descrever o processo de quebra;  $k > k_{crit}$  é o requisito para a quebra, mas para isso um tempo  $t \geq t_b$  deve ser aguardado.

A teoria de Tomokita prediz que a quebra a  $t = t_b$  é instantânea e uniforme e o diâmetro das gotas quebradas é  $4R_0$ . No entanto, Stone e colaboradores, citados por Utracki [30], demonstram que o processo é gradual e que leva uma distribuição de tamanhos de partículas (Figura 2.11).

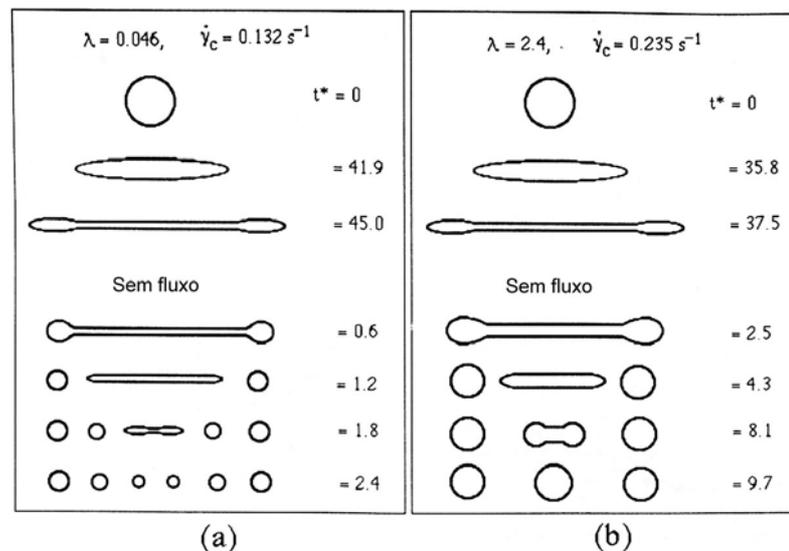


Figura 2.11 - Quebra não-uniforme.

Fica evidente que as informações teóricas sobre a microrreologia de sistemas líquido/líquido podem ser pouco úteis para prever o desenvolvimento da morfologia de blendas durante a mistura em extrusoras. Porém, os seguintes princípios gerais podem servir como base: gotas com  $\lambda \geq 3,8$  não podem ser dispersas sob fluxo cisalhante mas podem ser dispersas sob fluxo elongacional; quanto maior a tensão interfacial, menos a gota deformará;  $t_b$  e  $k_{crit}$  são dois parâmetros importantes para descrever o processo de quebra,  $k > k_{crit}$  é o principal requisito energético para a quebra de gotas mas o tempo necessário,  $t \geq t_b$ , deve ser esperado.

### 2.3.2.2 ABS e suas blendas

Alguns estudos empregando ABS, em sua forma original ou em blendas, observaram como condições de processamento podem alterar a morfologia do produto final.

Liang [31] estudou os efeitos das condições de extrusão no comportamento reológico de ABS. A influência da temperatura e da taxa de fluxo no comportamento reológico durante extrusão de ABS foi investigada e os resultados mostraram que esta influência é significativa, sendo atribuída a mudanças de morfologia da fase borrachosa, em uma larga faixa de taxas de cisalhamento.

Chang e colaboradores [32] estudaram o fenômeno de aglomeração das partículas de borracha em ABS, moldados em duas condições diferentes de injeção, e constataram que mudanças nos parâmetros de injeção levam a níveis diferentes de aglomeração das partículas, independentemente do nível e da massa molar do SAN enxertado. O uso de uma condição severa (temperatura de injeção de 270°C, tempo de injeção de 8s, e tempo somado de recalque e resfriamento de 90s) leva a uma aproximação do estado termodinâmico de equilíbrio movido pela incompatibilidade entre os componentes do sistema, e gera aglomeração das partículas de borracha. Já o uso de uma condição menos severa (temperatura de injeção de 230°C, tempo de injeção de 8s, e tempo somado de recalque e

resfriamento de 30s) faz com que as partículas de borracha não atinjam o equilíbrio termodinâmico.

Bernal e colaboradores [33], estudando as propriedades de resinas ABS comerciais, observaram a morfologia dessas resinas. Uma análise qualitativa e quantitativa foi realizada e, em todos os materiais, a fase dispersa consistia principalmente de pequenas partículas elastoméricas integrais e somente algumas partículas grandes com oclusões de SAN. As partículas se apresentaram aglomeradas de forma heterogênea, deixando grandes áreas de matriz sem qualquer partícula. As análises foram feitas a partir de corpos de prova moldados por compressão.

ABS é uma resina muito utilizada no desenvolvimento de blendas tenacificadas e não há muita informação morfológica e sobre a influência do processamento no desenvolvimento da morfologia destes materiais. Muitos utilizam o ABS em seu estado final, ou seja, diluído com SAN para teores de borracha entre 10 e 30% em massa; mas pouco se conhece sobre a obtenção destes ABS comerciais. A morfologia do ABS que sai dos reatores, a influência de quantidades pequenas de SAN, entre outras características foram pouco estudadas até o momento.



### 3 Experimental

#### 3.1 Materiais

Neste trabalho foram estudadas três diferentes resinas comerciais de ABS, denominados: H300L, 870 e Cyclocac<sup>®</sup>. Uma resina SAN, denominada SAN Nitriflex<sup>®</sup>, foi utilizada na preparação de blendas de diluição para cada um dos ABS.

Algumas características destes materiais podem ser vistas nos itens a seguir e outras ao longo dos resultados e discussões.

##### 3.1.1 ABS H300L

O ABS H300L foi fabricado e fornecido pela Bayer Polímeros S. A. na forma de pó. Este material foi sintetizado por polimerização em emulsão, com a tecnologia Borg-Warner [03], e possui a fase borrachosa enxertada em SAN. O ABS H300L contém aproximadamente 52% em massa de polibutadieno (PB), 12% em massa de acrilonitrila (AN), no SAN livre de enxerto, e 36% em massa de estireno (S), valores determinados neste trabalho. Algumas de suas características são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Propriedades mecânicas do ABS H300L.

Propriedade	Norma	Valor
Resistência ao Impacto Izod com entalhe a 23°C (J/m) <sup>a</sup>	ASTM D 256	406,0
Resistência à Tração na Ruptura (MPa) <sup>a</sup>	ASTM D 638	11,4
Módulo de Elasticidade (GPa) <sup>a</sup>	ASTM D 638	0,62
Massa Molar Média do SAN livre de enxertia (g/mol) <sup>b</sup>	-	$\bar{M}_n = 26.592$
		$\bar{M}_w = 70.963$

<sup>a</sup> Determinado por Yamakawa [02]

<sup>b</sup> Determinada por SEC

##### 3.1.2 ABS 870

O ABS 870 foi fabricado e fornecido pela Nitriflex S.A. na forma de pó. Este material também foi sintetizado por polimerização em emulsão, porém

com a tecnologia JSR (Japan Synthetic Rubber), com 3,5% em massa de emulsificante residual. Tem partículas pequenas de borracha, na faixa de 0,18 – 0,20  $\mu\text{m}$ , com a fase borrachosa enxertada em SAN. O ABS 870 contém aproximadamente 49% em massa de PB, 13% em massa de AN, no SAN livre de enxertia, e 38% de S. Algumas características estão apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Propriedades mecânicas do ABS 870

Propriedade	Norma	Valor
Resistência ao Impacto Izod com entalhe a 23°C (J/m) <sup>a</sup>	ASTM D 256	396,3
Resistência à Tração na Ruptura (MPa) <sup>a</sup>	ASTM D 638	15,4
Módulo de Elasticidade (GPa) <sup>a</sup>	ASTM D 638	1,0
Massa Molar Média do SAN livre (g/mol) <sup>b</sup>	-	$\bar{M}_n = 51,236$
		$\bar{M}_w = 141,864$

<sup>a</sup> Determinado por Araújo [04]

<sup>b</sup> Determinada por SEC

### 3.1.3 ABS Cycolac<sup>®</sup> 36360

O ABS Cycolac<sup>®</sup> 36360 foi fabricado e fornecido pela GE Plastics, na forma de pó. Também é um ABS que foi sintetizado por polimerização em emulsão e possui a fase borrachosa enxertada em SAN. O ABS Cycolac<sup>®</sup> contém aproximadamente 51% em massa de PB, 11% em massa de AN, no SAN livre de enxertia, e 38% de S; valores foram determinados por análise elementar.

### 3.1.4 SAN

O SAN utilizado foi fabricado pela Nitriflex S.A., e foi fornecido em grânulos. Sua composição química e estrutural foi determinada por análise elementar e cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) e os resultados encontram-se na Tabela 4.1. As características reológicas deste SAN foram determinadas por reometria de torque e capilar e os resultados foram analisados no item 4.1.2 desse trabalho.

### 3.2 Metodologia

A seguir será feita uma descrição dos equipamentos e técnicas utilizados durante o desenvolvimento desse trabalho.

As etapas desenvolvidas durante o estudo podem ser vistas no fluxograma da Figura 3.1.

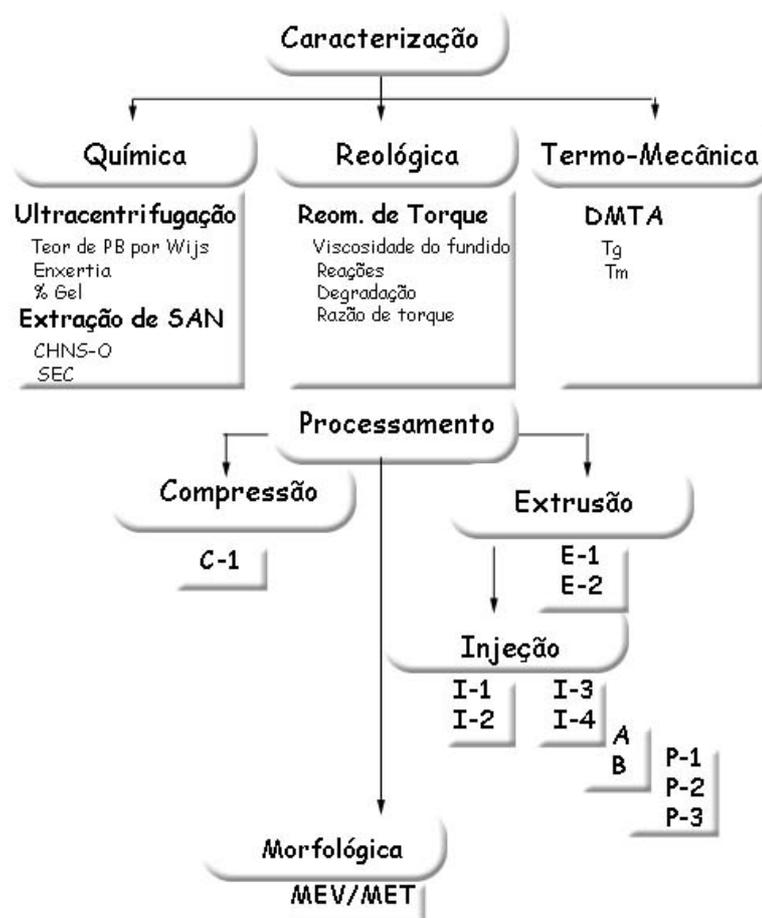


Figura 3.1 – Fluxograma das atividades desenvolvidas.

#### 3.2.1 Caracterização dos materiais utilizados

A caracterização dos diferentes tipos de ABS e do SAN utilizados no estudo foi de extrema importância, visto que a composição química e a massa molar, entre outras características, são determinantes na formação da morfologia analisada.

### 3.2.1.1 Determinação da composição química

A determinação quantitativa da composição química dos diferentes tipos de ABS foi realizada através de análise elementar CHNS-O e titulação. O teor de acrilonitrila foi determinado por análise elementar CHNS-O e o teor de butadieno por índice de iodo utilizando o método de Wijs. O teor de estireno foi determinado por diferença.

O SAN utilizado na confecção das blendas e os SAN extraídos dos ABS também foram caracterizados por análise elementar. A extração do SAN livre foi feita por dissolução seletiva.

#### 3.2.1.1.1 Extração de SAN livre de enxertia por dissolução seletiva.

Aproximadamente 15g de ABS em pó foi dissolvida em aproximadamente 300ml de metiletilcetona sob agitação por no mínimo 5 horas. Após deixar a mistura decantar por cerca de 11 horas, removeu-se a solução sobrenadante por aspiração com pipeta. A solução pipetada foi então precipitada em hexano (5:1) e o pó resultante foi separado por filtração. Este pó foi seco à temperatura ambiente por aproximadamente 6 horas e à 60°C por cerca de 16 horas em estufa de ar circulante.

#### 3.2.1.1.2 Determinação do teor de butadieno em ABS pelo método de Wijs

Neste método uma determinada quantidade de ABS é extraída em metanol, dissolvida em clorofórmio e reagida com a solução de Wijs (cloreto de iodo) por um tempo determinado. O excesso de iodo é titulado com solução padronizada de tiosulfato de sódio. Assim, calcula-se a porcentagem em massa de butadieno pela Equação 3.1.

$$\%PB = \frac{(V_B - V_A)N(0,2128)12,69}{p} \quad (3.1)$$

onde  $V_A$  e  $V_B$  são o volume de tiosulfato gasto na amostra e no branco (mL), respectivamente;  $N$  é a normalidade do tiosulfato de sódio; e  $p$  é a massa da amostra (g).

### 3.2.1.1.3 Determinação do teor de acrilonitrila em ABS e em 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-se a massa molar do nitrogênio e da acrilonitrila, pode-se obter um fator que corresponde à porcentagem molar que o nitrogênio ocupa na acrilonitrila.

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

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 3.2.

$$\% \text{ AN}_{\text{ABS}} = \frac{\% \text{ N} \times 100}{\% \text{ N}_{\text{AN}}} \quad (3.2)$$

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

### 3.2.1.1.4 Determinação do índice, eficiência e a densidade de enxertos de SAN em ABS e da %Gel do PB pelo método de ultracentrifugação

Durante a polimerização do ABS em emulsão, uma mistura dos monômeros de estireno e de acrilonitrila foi colocada em presença do látex coagulado na forma de partículas de polibutadieno, resultando em um copolímero de ABS constituído de: um copolímero enxertado de SAN, ligado quimicamente à cadeia de polibutadieno; e um copolímero estatístico SAN, convencionalmente chamado de copolímero linear ou SAN livre, não ligado quimicamente à cadeia de polibutadieno.

Assim, a quantidade dos enxertos das moléculas de SAN nas partículas de polibutadieno é um dos parâmetros importantes quando se estuda terpolímeros de ABS, pois está relacionado à estabilidade de tamanho e distribuição das partículas de borracha na matriz.

O método de ultracentrifugação baseia-se na dispersão do ABS em um solvente apropriado, no qual o copolímero linear seja completamente

solúvel, causando apenas um pequeno inchamento no polímero enxertado. O solvente escolhido deve solubilizar a fase plástica de SAN e ser um solvente ruim para a fase borrachosa. O copolímero enxertado forma um microgel que decanta rapidamente quando submetido à ultracentrifugação. Desta forma, pode-se calcular o **índice de enxertia (IG)**, que é a massa de SAN enxertado por 100g de polibutadieno; a **eficiência de enxertia (EG)**, que é a massa de SAN enxertado por 100g de monômero (SAN total); a **densidade de enxertia (DG)**, que é o número médio de enxertos por unidade monomérica de butadieno; e a distância entre dois enxertos, que é fornecida pelo inverso da densidade de enxertia. Ou seja:

$$IG = RG \times 100 \quad (3.3)$$

onde a **razão de enxertia (RG)** é dada por:

$$RG = \frac{\%Gel - C}{C} \quad (3.4)$$

onde  $C$  é a porcentagem de borracha (determinada por índice de iodo ou FTIR) e

$$\%Gel = \frac{B}{A} \times 100 \quad (3.5)$$

com  $A$  e  $B$  sendo a massa da amostra e a da parte insolúvel (resíduo no tubo de aço inoxidável), em g, respectivamente.

$$DG = \frac{RG \times PM}{\bar{M}_w} \quad (3.6)$$

onde  $PM$  é a massa molar do monômero usado na fase borrachosa (para o butadieno  $PM = 54$ ); e  $\bar{M}_w$  é a massa molar ponderal média do SAN, obtida por SEC.

Este ensaio foi realizado nos laboratórios da Nitriflex S.A.

### 3.2.1.1.5 Determinação da massa molar e sua distribuição utilizando Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC)

O copolímero SAN livre extraído dos diferentes tipos de ABS, bem como o SAN Nitriflex, foram analisados por SEC. O equipamento usado na realização das medidas utiliza um detector de índice de refração. As curvas

fornecidas pelo equipamento mostram a distribuição de massa molar e sua polidispersividade. Os valores retirados destas curvas podem ser vistos na Tabela 4.2.

### **3.2.1.2 Caracterização reológica de mistura**

As características reológicas de um polímero são responsáveis por seu comportamento de fluxo no estado fundido. As condições de processamento e mistura de polímeros e blendas são determinadas através destas características. A reometria de torque é uma medida relativa da viscosidade de polímeros e blendas durante seu fluxo promovido por rotores contra-rotacionais girando dentro de uma câmara fechada. A reometria capilar é uma medida direta da viscosidade de polímeros a altas taxas de cisalhamento sob fluxo num capilar.

#### **3.2.1.2.1 Reometria de torque**

A reometria de torque permite estimar a viscosidade de polímeros fundidos de forma indireta através do torque necessário para se manter uma velocidade constante dos rotores do reômetro, a uma dada temperatura. Polímeros puros e blendas podem ser avaliados por essa técnica, independente de sua viscosidade no fundido, característica que possibilita a análise de ABS com alto teor de borracha.

Além de uma estimativa de viscosidade a reometria de torque é também utilizada na determinação de tempos de reação em polimerização reativa, análise da degradação de polímeros e compostos, processamento de blendas e compostos em baixa escala, entre outros.

Neste trabalho utilizou-se um reômetro da marca HAAKE, modelo Rheomix da PolyLab Systems para obtenção dos dados analisados no item 4.1.2.1 desse trabalho. Os ensaios foram realizados à 220°C, com uma rotação dos rotores de 100min<sup>-1</sup>, durante 10min. Os materiais foram adicionados ao mesmo tempo na forma de pó, a câmara foi 70% preenchida. Foram avaliados os polímeros puros e as blendas ABS/SAN em várias composições.

### **3.2.2 Processamento**

Nesta etapa, realizou-se o processamento dos materiais e suas blendas, buscando obter corpos de prova para análises. O SAN que estava originalmente em grânulos foi transformado em pó através da moagem criogênica. Os pós dos ABS e do SAN foram misturados nas diferentes proporções (0, 2,5, 5, 10, 20, 30, 50 e 100% em massa de SAN) e obtidos na forma de grânulos através da extrusão. Corpos de prova foram moldados tanto por moldagem por compressão (nos casos dos ABS puros) como por moldagem por injeção.

#### **3.2.2.1 Moagem criogênica**

O SAN doado pela Nitriflex S.A. em grânulos teve que ser transformado em pó para que a mistura das blendas fosse efetiva. O material foi então submetido à moagem em um moinho criogênico da marca Mikro-Bantam, modelo CF Bantam da Hosokawa Micron, com auxílio de nitrogênio líquido.

#### **3.2.2.2 Moldagem por compressão**

Placas de 150x150x3mm foram moldadas por compressão com auxílio de um molde/gabarito metálico e uma prensa da marca Luxor, modelo LPB 35-15. Aproximadamente 80g de pó de cada ABS foram pesados e colocados no molde/gabarito e foram pré-aquecidos na prensa por cerca de 5 minutos a 220°C. Mantendo a temperatura, aplicou-se uma pressão de 100 ton por mais cerca de 5 minutos. O conjunto gabarito/material foi resfriado ao ar livre e então a placa foi desmoldada.

#### **3.2.2.3 Extrusão**

Os três tipos de ABS foram previamente secados em estufa a 60°C por 16 horas e por mais 8 horas a 70°C em estufa a vácuo. A extrusora utilizada é uma extrusora de dupla rosca de bancada, da B&P Process

Equipment and Systems, e foram utilizadas duas condições distintas de extrusão, como mostra a Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Condições de extrusão.

<b>Cond.</b>	<b>Temperatura (°C)</b>					<b>Rotação da rosca (rpm)</b>	<b>Vazão na alimentação (kg/h)</b>
	<b>1ª Zona</b>	<b>2ª Zona</b>	<b>3ª Zona</b>	<b>4ª Zona</b>	<b>5ª Zona</b>		
<b>E1</b>	180	200	200	210	220	130	2,5
<b>E2</b>	180	210	220	220	220		

Os perfis de temperatura foram escolhidos dentro da faixa recomendada pelos fabricantes para o ABS. As zonas de aquecimento estão localizadas ao longo do canhão onde se encontram as roscas, como mostra a Figura 3.2.

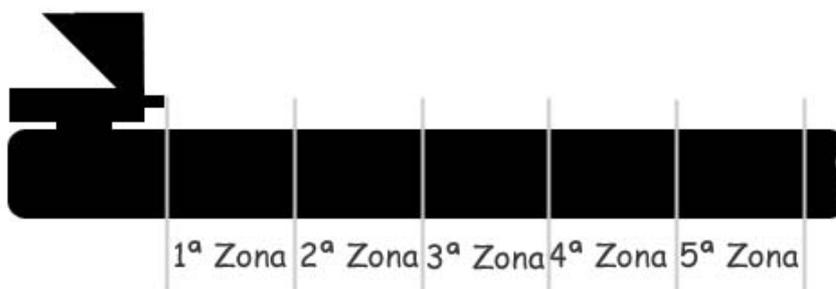


Figura 3.2 – Ilustração representativa das zonas de aquecimento da extrusora.

As blendas ABS/SAN também foram confeccionadas nesta extrusora. Os polímeros em pó foram pesados nas proporções pré-determinadas e misturados por tamboreamento. Essa mistura foi alimentada na extrusora e o “macarrão” picotado, obtendo-se assim as misturas em grânulos.

A rosca utilizada tem 19mm de diâmetro e L/D=25. O seu perfil foi mantido o mesmo em todas as extrusões. Uma figura esquemática deste perfil pode ser vista na Figura 3.3.

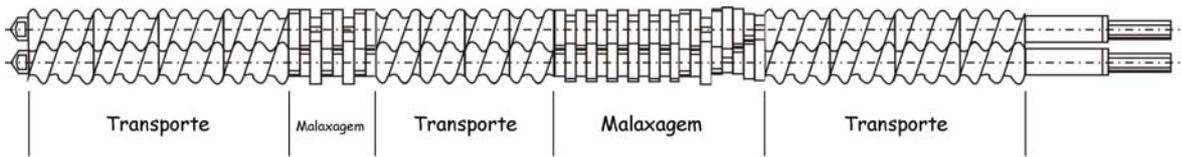


Figura 3.3 – Ilustração esquemática da rosca utilizada na extrusão dos materiais

Áreas de transporte e de cisalhamento compõem o perfil usado. Este perfil é considerado suficiente para misturar componentes diferentes, como na fabricação de blendas.

#### 3.2.2.4 Confeção de corpos de prova por injeção

Os corpos de prova para ensaios de caracterização dos diferentes tipos de ABS também foram confeccionados através da moldagem por injeção. Foram moldados corpos de prova nas seguintes dimensões: segundo a norma ASTM D-638M, tipo M-I para ensaios de tração (Figura 3.4a), utilizados na caracterização morfológica e segundo a norma ASTM D-256 para impacto Izod (Figura 3.4b), utilizados nos ensaios de DMTA.

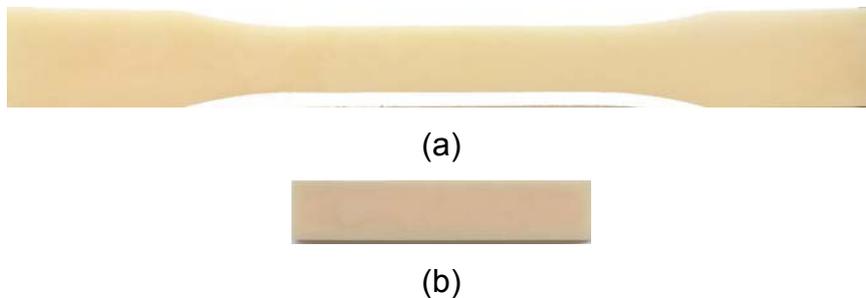


Figura 3.4 – Corpos de prova injetados segundo a norma ASTM D-638M, tipo M-I para ensaios de tração (a), e segundo a norma ASTM D-256 para impacto Izod (b).

As condições de injeção destes corpos de prova podem ser vistas na Tabela 3.4. A injetora utilizada é da marca Arburg, modelo All rounder 270V, 300-120.

Tabela 3.4 – Parâmetros de injeção dos corpos de prova de tração e impacto.

Cond.	Temperatura do barril (°C)					Temp. do molde (°C)	Pressão de injeção (bar) <sup>(a)</sup>	Dosegem (cm <sup>3</sup> )	Pressão de recalque (bar) <sup>(b)</sup>	Veloc. de injeção (cm <sup>3</sup> /s)
	Zonas									
	1 <sup>a</sup>	2 <sup>a</sup>	3 <sup>a</sup>	4 <sup>a</sup>	5 <sup>a</sup>					
I-1	210	220	230	240	240	50	2000	26,0	900	45
I-2	210	220	240	250	250					

<sup>(a)</sup>Valor nominal.

<sup>(b)</sup>Pressão mantida durante 15s.

Um molde instrumentado foi utilizado na confecção de placas. Este molde é equipado com transdutores de pressão e conectado a um computador para aquisição de dados. Essas placas foram utilizadas no estudo morfológico do ABS H300L onde a influência da pressão foi analisada. Uma placa injetada neste molde e os pontos de medida de pressão estão mostrados na Figura 3.5.

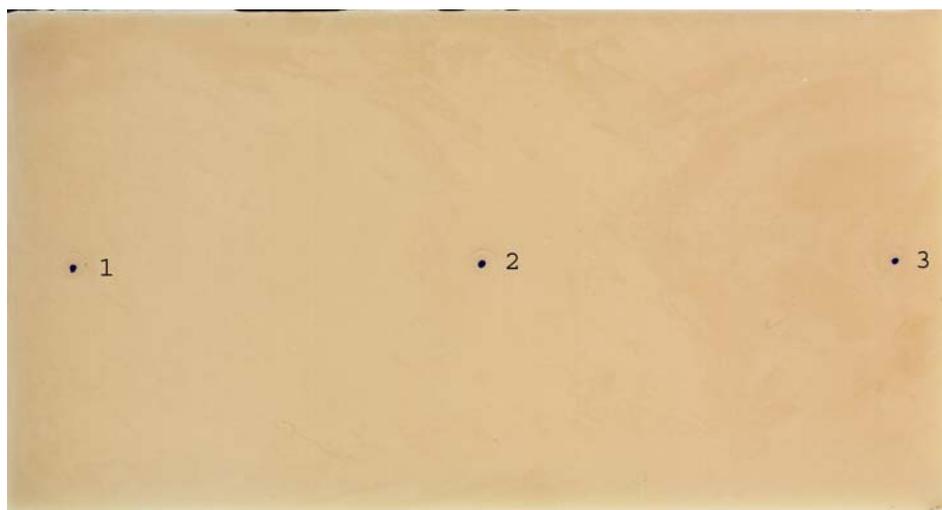


Figura 3.5 – Corpo de prova injetado em molde instrumentado com transdutores de pressão nos pontos 1, 2 e 3.

As características de injeção destas placas podem ser vistas na Tabela 3.5. A injetora utilizada é da marca Arburg, modelo All roudner 370V, 300-315.

Tabela 3.5 – Parâmetros de injeção das placas com o molde instrumentado.

Cond.	Temperatura do barril (°C)					Temp. do molde (°C)	Pressão de injeção (bar) <sup>(a)</sup>	Dosegem (cm <sup>3</sup> )	Veloc. de injeção (cm <sup>3</sup> /s)
	1 <sup>a</sup> Zona	2 <sup>a</sup> Zona	3 <sup>a</sup> Zona	4 <sup>a</sup> Zona	5 <sup>a</sup> Zona				
I-3	210	220	230	240	240	50	2000	64,0	40
I-4									15

<sup>(a)</sup>Valor nominal.

Além dos parâmetros descritos acima, a pressão de recalque foi variada na confecção destas placas. Na condição **A** a pressão de recalque foi de 500bar em 1s, e na condição **B** foi de 1500bar em 1s. Os perfis de pressão na cavidade para cada condição podem ser vistos nos gráficos da Figura 4.28 deste trabalho.

### 3.2.3 Caracterização termo-mecânica

Quando um material perfeitamente elástico é solicitado através da aplicação de uma tensão senoidal este responde imediatamente através de uma deformação também senoidal e em fase com a tensão. Todos os materiais poliméricos apresentam comportamento viscoelástico, isto é, apresentam simultaneamente em condições deformacionais componentes elásticas e viscosas. Portanto, quando se ensaia um polímero solicitado com uma tensão senoidal, a deformação resposta será também senoidal, porém atrasada com relação à solicitação. Este atraso é o resultado do tempo necessário para que ocorram rearranjos moleculares (acomodação molecular) associados ao fenômeno de relaxação da cadeia polimérica ou segmentos dela, ou ainda de grupos laterais ou parte deles. Assim, a deformação resposta apresentar-se-á fora de fase com relação à solicitação aplicada. Nestas condições, para facilidade de análise do comportamento é conveniente separar a resposta em uma componente completamente em fase, dita elástica, e uma componente completamente fora de fase, dita viscosa. Portanto, o módulo de elasticidade complexo do sistema  $E^*$  é a soma vetorial do módulo relativo à componente

elástica  $E'$ , conhecido por módulo de estocagem ou armazenamento, e o módulo relativo à componente viscosa  $E''$ , conhecido por módulo de perda.

A razão adimensional entre a energia por ciclo dissipada na forma de calor pela energia potencial máxima estocada por ciclo e, portanto totalmente recuperável é conhecida por amortecimento ou atrito interno. Este termo, também chamado de tangente de perda, segundo a definição acima pode também ser obtido através da relação entre os módulos de perda e estocagem, ou seja:

$$\text{Amortecimento} = \tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (3.8)$$

Utilizando-se estes conceitos, o equipamento aplica uma deformação senoidal, com frequência e amplitude constante, variando a temperatura do meio numa faixa determinada, a uma taxa constante de aquecimento, registrando a resposta do material a esta solicitação através de curvas de  $E'$ ,  $E''$  e  $\tan \delta$  em função da temperatura.

Neste trabalho, o tipo de solicitação utilizada foi flexão em três pontos, onde o corpo de prova, em forma de barra, é preso em suas extremidades a dispositivos fixos e um dispositivo móvel preso ao centro do corpo de prova movimenta-se de forma cíclica. Os ensaios foram realizados em um equipamento da Polymer Laboratories, com temperaturas variando de -100 a 150°C com uma taxa de aquecimento de 3°C/min e com frequência de 1 Hz. Foram feitas duplicatas para a comprovação da repetibilidade dos resultados. A análise dos resultados deste ensaio podem ser vistos no item 4.1.3 desse trabalho.

### **3.2.4 Caracterização morfológica**

Realizou-se um estudo morfológico dos ABS e de suas blendas com SAN, comparando os diversos tipos e condições de processamento. Para tanto, imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de varredura (MEV) foram feitas. O resultado desta análise pode ser visto nos itens 4.2, 4.2.2, 4.2.3 e 4.3 desse trabalho.

### 3.2.4.1 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) vem sendo usada extensivamente para elucidar os aspectos da microestrutura e interpretar as propriedades macroscópicas de polímeros. A microscopia é altamente eficiente nos estudos de sistemas poliméricos multifásicos, pois o contraste entre as fases pode ser alcançado por tingimento seletivo, e assim é possível proceder à análise quantitativa de tamanho médio de fase dispersa e sua distribuição, como também a fração volumétrica de fases [02].

A análise qualitativa também é de extrema importância, pois fatores como dispersão e distribuição da fase borrachosa na matriz, formato da fase borrachosa e fenômenos de coalescência ou quebra de partículas podem ser observados e estes podem influenciar as propriedades macroscópicas.

A etapa de preparação de amostra para MET é uma das mais importantes. Pode-se dividir esta etapa em três sub-etapas: "trimming" ou desbaste, que é a preparação da geometria adequada da amostra em forma de bloco (Figura 3.6); ultramicrotomia, que é a obtenção de filmes ultrafinos a partir do bloco; e o tingimento químico para obtenção de contraste entre as fases.



Figura 3.6 - Amostra com redução da área superficial na forma trapezoidal ("trimming") [34].

Foram avaliados corpos de prova de extrusão, injeção e compressão para efeito de comparação dos diferentes métodos de processamento, assim como dos diferentes tipos de ABS e condições de processamento. Corpos de prova de injeção das blendas ABS/SAN também

foram analisados por MET. O microscópio utilizado é da marca JEOL, modelo 100 CX.

As fatias ultrafinas manufaturadas com auxílio de um ultramicrotomo, marca RMC modelo MT-7000 equipado com uma câmara criogênica e uma faca de diamante marca Diatome CryoHisto 45°, foram obtidas com espessura nominal de 25nm, temperaturas nominais da amostra e da faca -100°C e -45°C, respectivamente. Os blocos desbastados foram submetidos a tingimento químico com uma solução de tetróxido de ósmio ( $\text{OsO}_4$ ) em concentração de 1%, durante 48h, antes de serem ultramicrotomados. O  $\text{OsO}_4$  reage com as insaturações da borracha presente no ABS e que se revela escura nas micrografias por espalhamento inelástico de elétrons na região devido ao aumento da densidade eletrônica. A fase rica em SAN permanece clara na micrografia por não ser alvo do  $\text{OsO}_4$ , permanecendo assim transparente ao feixe de elétrons.

As imagens foram obtidas em filmes fotográficos que foram revelados e escaneados para análise morfológica.

#### **3.2.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é geralmente utilizada em observações de amostras espessas, ou seja, basicamente não transparentes a elétrons. A razão principal de sua utilização está associada à alta resolução que pode ser atingida pelos microscópios, tipicamente da ordem de 3.0 nm, e a grande profundidade de foco, da ordem de 300 vezes melhor que a do microscópio ótico, resultando em imagens com aparência tridimensional [35].

A Figura 3.7 esquematiza uma varredura linear sobre uma superfície irregular, com as possíveis trajetórias dos elétrons utilizados para formar a imagem e a relação de aumento. Pode-se perceber que muitos elétrons não conseguirão atingir o detector e para formar a imagem a intensidade do feixe no tubo de raios catódicos (TRC) é modulada proporcionalmente à intensidade do sinal de elétrons. A imagem observada será, portanto, equivalente a posicionarmos nossos olhos na linha do detector,

com o feixe de elétrons iluminando a amostra. O aumento é simplesmente a relação entre o comprimento da linha de varredura sobre o TRC e o comprimento da linha de varredura sobre a amostra. Aumentos maiores são obtidos com a diminuição da área varrida sobre a superfície da amostra.

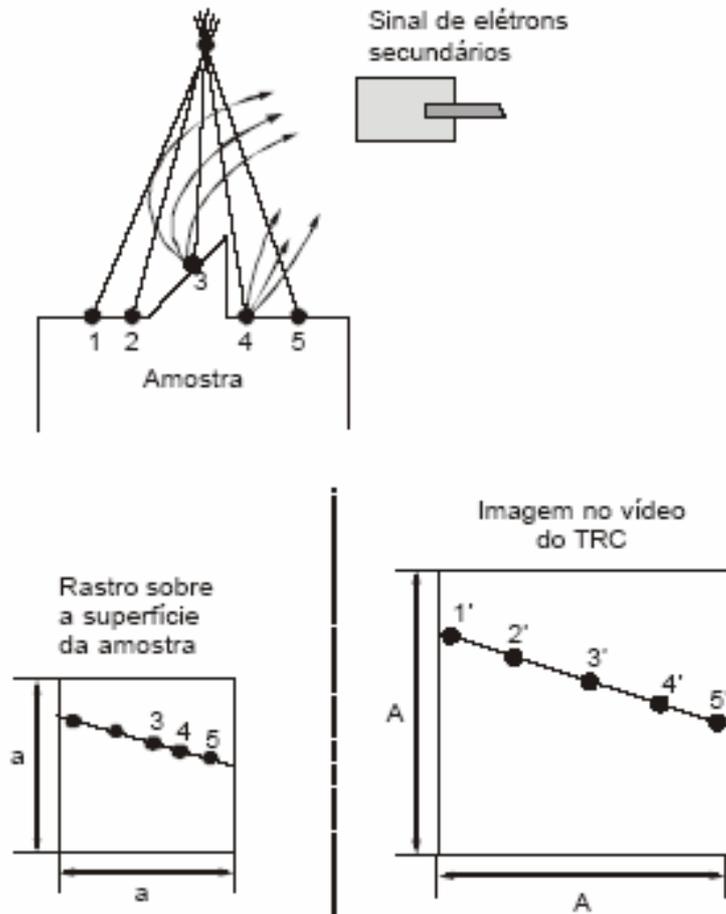


Figura 3.7 - Varredura linear sobre uma superfície irregular; formação da imagem e relação de aumento [35].

Neste trabalho, amostras retiradas do centro de corpos de prova injetados (tipo tração) foram cortadas em sentido transversal ao fluxo de injeção e tiveram suas faces microtomadas em temperatura ambiente em um micrótomo da marca Microm, modelo HM 360, para que a superfície a ser analisada fosse lisa. Essa superfície foi então atacada quimicamente com uma solução sulfocrômica durante 30s à 80°C (tempo e temperatura determinados através de testes experimentais - Apêndice D) e em seguida lavada com água destilada. Este ataque tem como objetivo retirar a fase de polibutadieno da

estrutura, deixando somente o SAN. Para aumentar a condutividade e evitar carregamento da superfície quando analisada, as amostras coladas em porta-amostras foram submetidas a um recobrimento condutivo com ouro. As imagens foram feitas a 20 kV de tensão e adquiridas de forma digital em um microscópio da marca Zeiss, modelo DMS 940A.

As condições de preparação das amostras foram escolhidas após um teste onde o tempo de ataque, bem como a direção de corte do corpo de prova, foram variados. As imagens obtidas neste teste podem ser vistas no Apêndice C.



## 4 Resultados e discussões

### 4.1 Caracterização dos materiais utilizados

Os diferentes tipos de ABS e o SAN foram caracterizados quanto sua composição química.

#### 4.1.1 Caracterização química

Os polímeros utilizados neste trabalho foram caracterizados segundo sua composição química e estrutural. Resultados desta caracterização podem ser vistos nas Tabela 4.1 e Tabela 4.2.

Tabela 4.1 - Características químicas dos ABS utilizados.

Polímero	Composição química (%)			Índice de enxertia – IG (% em massa)	Eficiência de enxertia – EG (% em massa)	Densidade de enxertia – DG	Gel (%)
	AN <sup>(a)</sup>	PB <sup>(b)</sup>	S <sup>(c)</sup>				
<b>ABS H300L</b>	11,7	52,5	35,8	68	75	$9,58 \times 10^{-3}$	88,1
<b>ABS 870</b>	13,0	49,2	37,8	53	52	$5,88 \times 10^{-4}$	75,4
<b>ABS Cycolac<sup>®</sup></b>	11,4	50,9	37,7	46	48	$9,29 \times 10^{-4}$	74,2

<sup>(a)</sup> Porcentagem de acrilonitrila (AN) obtida através de análise elementar CHNS-O.

<sup>(b)</sup> Porcentagem de polibutadieno (PB) obtida através de análise de índice de iodo.

<sup>(c)</sup> Porcentagem de estireno (S) obtida por diferença.

Tabela 4.2 - Características dos SAN livre e do SAN Nitriflex<sup>®</sup>.

Polímero	Composição química (%)		Massa molar (g/mol) <sup>(e)</sup>		Polidisper-sividade <sup>(e)</sup>
	AN <sup>(b)</sup>	S <sup>(c)</sup>	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	
<b>SAN livre H300L<sup>(a)</sup></b>	15,3	84,7	26.592	70.963	2,67
<b>SAN livre 870<sup>(a)</sup></b>	24,6	75,4	51.236	141.864	2,77
<b>SAN livre Cycolac<sup>®(a)</sup></b>	17,5	82,5	32.632	129.064	3,95
<b>SAN Nitriflex<sup>®</sup></b>	21,4	78,6	69.257	157.102	2,27

<sup>(a)</sup> Extraídos dos ABS por dissolução seletiva.

<sup>(b)</sup> Valores obtidos por análise elementar CHNS-O.

<sup>(c)</sup> Valores obtidos por diferença.

<sup>(e)</sup> Valores obtidos por SEC.

Os ensaios utilizados na determinação destas características estão melhor detalhados no item 3.2.1.1 desse trabalho.

#### 4.1.2 Caracterização reológica de mistura

A caracterização reológica dos materiais utilizados no estudo foi realizada por reometria de torque. As condições de ensaio estão mais detalhadas no item 3.2.1.2. O SAN Nitriflex foi também caracterizado por reometria capilar e os resultados podem ser observados no Apêndice A.

Através da reometria de torque podem-se determinar as condições de processamento, bem como a influência da temperatura e do cisalhamento na integridade estrutural dos polímeros, já que é uma medida relativa da viscosidade. Reações e interações entre componentes de blendas também são observadas por reometria.

##### 4.1.2.1 Reometria de Torque

Os resultados dos ensaios de reometria de torque dos três ABS e do SAN puros podem ser vistos nas Figura 4.1 e Figura 4.2, e na Tabela 4.3.

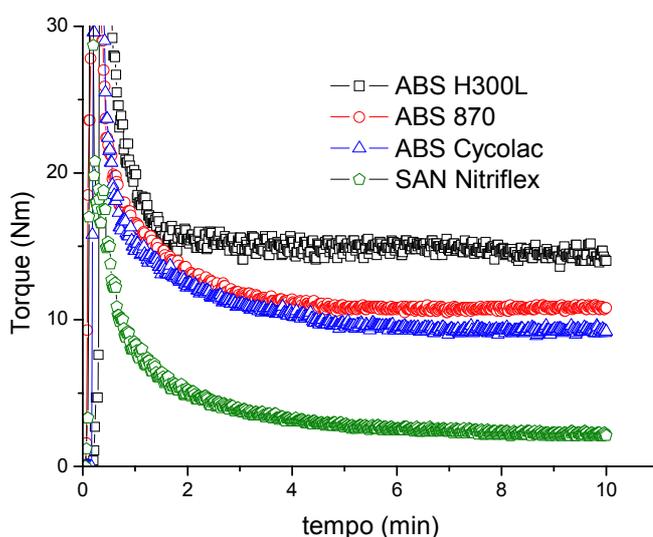


Figura 4.1 – Gráfico torque x tempo para os três ABS e o SAN a 220°C e 100 rpm.

Comparando o comportamento dos ABS e do SAN puros percebe-se que o ABS H300L tem valores de torque maiores que os outros dois ABS e que o torque do SAN é bem menor que o dos ABS, o que sugere que sua viscosidade seja menor. As diferenças químicas entre os ABS podem ser responsáveis pelos valores apresentados. Sabe-se que a quantidade de borracha, bem como ligações cruzadas e altos índices de enxertia têm grande influência nas propriedades viscoelásticas de polímeros [36]. O ABS H300L, além de ter mais borracha em sua composição (55% em massa), tem um índice de enxertia e % gel maior que os outros ABS utilizados (Tabela 4.1), justificando os altos valores de torque e conseqüentemente de viscosidade. A quantidade da fase borrachosa influencia os resultados aumentando o torque, já que as ligações cruzadas estão presentes nesta fase.

Os ABS 870 e Cicolac<sup>®</sup> têm valores de torque similares sendo que o ABS 870 apresenta valores ligeiramente maiores, resultado também correlacionado com a comparação dos índices de enxertia e da quantidade de borracha destes dois ABS (Tabela 4.1).

No tempo de ensaio, 10 min, não foi possível observar sinais de ocorrência de possíveis reações de degradação nos ABS e no SAN, o que seria evidenciado por um aumento ou diminuição significativa de torque. No entanto, o ABS H300L apresentou um ganho de temperatura bem maior que os outros dois ABS, como vemos na Figura 4.2. Esse aumento exagerado na temperatura do fundido pode então ser uma evidência de que reações poderiam estar ocorrendo durante o tempo de mistura ou de que a diferença na quantidade de ligações cruzadas seja a grande responsável pelo aquecimento viscoso, e como este é o ABS com maior % gel, deve apresentar maior temperatura do fundido em função do calor viscoso proveniente do cisalhamento durante a mistura. Yamakawa [02] observou evidências de reações através da elevação do torque para este mesmo ABS e atribuiu à formação de ligações cruzadas na borracha.

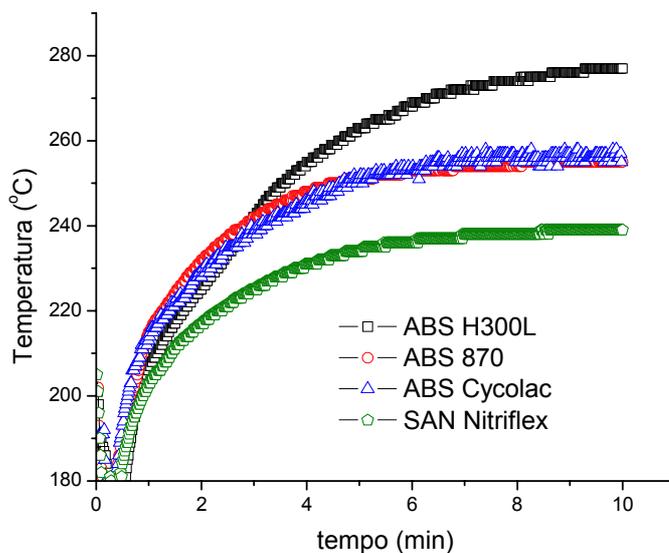


Figura 4.2 – Gráfico temperatura da massa x tempo para os três ABS e o SAN com temperatura nominal de 220°C e 100 RPM.

Na Tabela 4.3 estão os resultados numéricos da reometria de torque. Os valores mostrados na Tabela 4.3 também foram apresentados na forma de gráficos que podem ser vistos na Figura B.1 do Apêndice B.

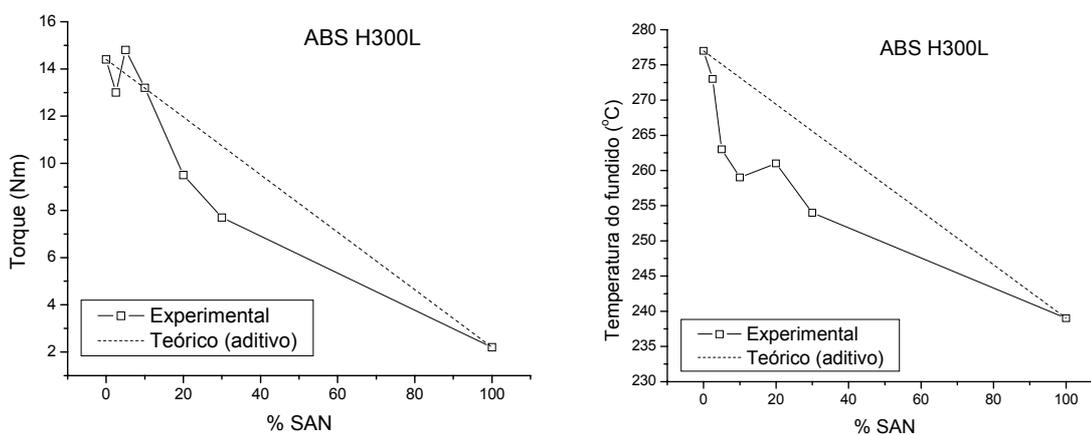
Tabela 4.3 - Dados de reometria de torque dos ABS, SAN e suas blendas.

% SAN	Torque (Nm) <sup>(a)</sup>			Razão de torque ABS/SAN		
	H300L	870	Cycolac <sup>®</sup>	H300L	870	Cycolac <sup>®</sup>
<b>0</b>	14,4 ± 0,4	10,8 ± 0,1	9,3 ± 0,1	6,5	4,9	4,2
<b>2,5</b>	13,0 ± 0,3	8,7 ± 0,2	9,2 ± 0,2	5,9	4,0	4,2
<b>5</b>	14,8 ± 0,2	10,0 ± 0,1	11,1 ± 0,1	6,7	4,5	5,0
<b>10</b>	13,2 ± 0,1	7,8 ± 0,2	10,9 ± 0,2	6,0	3,5	5,0
<b>20</b>	9,5 ± 0,2	8,4 ± 0,1	9,4 ± 0,2	4,3	3,8	4,3
<b>30</b>	7,7 ± 0,2	7,5 ± 0,1	8,7 ± 0,2	3,5	3,5	4,0
<b>100</b>	2,2 ± 0,1	2,2 ± 0,1	2,2 ± 0,1	1,0	1,0	1,0

<sup>(a)</sup> Valores calculados após 10 min a 220°C e 100 RPM.

Observa-se pelos valores que o torque a pequenas porcentagens de SAN não apresenta uma tendência definida e, em alguns casos apresenta valores até maiores que o ABS puro, fato mais evidente no caso das blendas com o ABS Cicolac<sup>®</sup>. Estes resultados podem estar caracterizando interações entre os componentes, aumentando a viscosidade; ou simplesmente estar relacionada à queda da temperatura do fundido.

Buscando entender melhor a natureza das interações ocorridas durante a mistura das blendas, construíram-se os gráficos mostrados na Figura 4.3. Considerando que o torque em função da composição das blendas fosse, teoricamente, uma propriedade aditiva se não houvesse nenhum tipo de interação entre os componentes; pode-se dizer que há interações positivas ou negativas, dependendo do desvio dos pontos experimentais com relação a esta linha. Isto seria verdade se o torque fosse uma propriedade independente da temperatura. Este fator poderia ser eliminado se a compensação do torque pela temperatura, como feito por Kim e colaborador [37], fosse realizada, porém, isto seria possível somente se outras características reológicas dos ABS fossem conhecidas, caso o ensaio de reometria capilar pudesse ser realizado. Os gráficos da variação da temperatura do fundido com a composição das blendas também estão mostrados na Figura 4.3 para os três ABS e pode-se observar que esta também foge da linearidade esperada na aditividade.



(a)

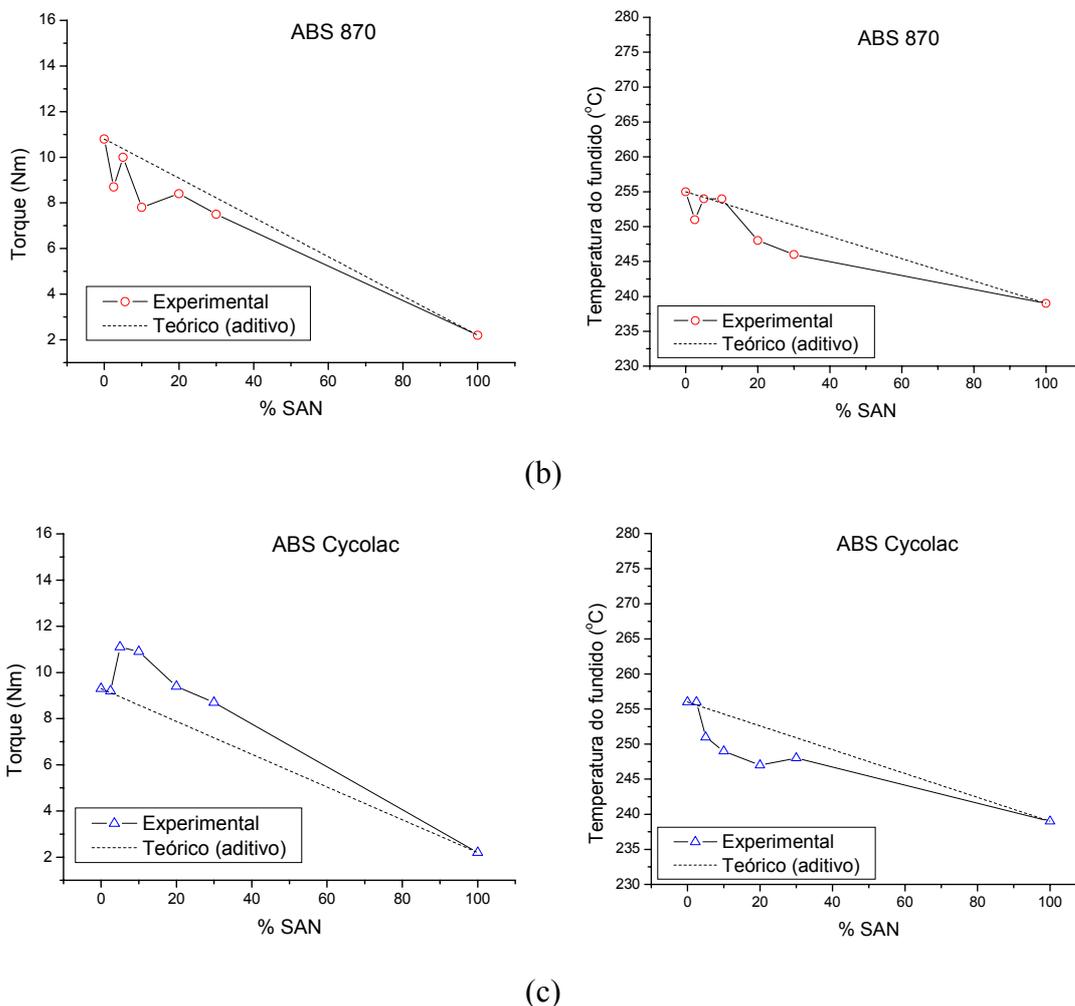


Figura 4.3 – Gráficos de torque e temperatura do fundido x % em massa de SAN incorporado para as blendas com os ABS (a) H300L, (b) 870 e (c) Cicolac<sup>®</sup>.

Em função disso, tentou-se estabelecer uma relação entre a variação do torque da linearidade, levando-se em conta as variações de temperatura. Quando ocorre uma diminuição na temperatura do fundido, espera-se que os valores de torque subam. Isto é o que ocorre nas blendas ABS Cicolac<sup>®</sup>/SAN (Figura 4.3c) que, mesmo apresentando valores de torque e temperatura do fundido com desvios em relação ao comportamento aditivo, apresentam estes valores contrários entre si, ou seja, quanto menor a temperatura, maior o valor de torque. Já nas blendas com os demais ABS este comportamento não ocorre sempre (Figura 4.3a e Figura 4.3b).

Observando criticamente ponto a ponto os gráficos da Figura 4.3a, comprovamos a complexidade das interações que estão ocorrendo. Com 2,5% em massa de SAN incorporado no ABS H300L há uma queda do valor médio do torque mesmo com uma queda na temperatura do fundido abaixo dos valores esperados pela aditividade; o que ocorre novamente com 10 e 30% em massa de SAN incorporado. Este tipo de interação não é aditivo, sugerindo que o SAN incorporado não é miscível com o SAN livre do ABS em questão. As blendas com 5 e 20% em massa de SAN, mesmo sofrendo variações conforme o esperado, têm valores de torque abaixo da linha aditiva confirmando a tendência negativa.

Fazendo-se as mesmas observações para as blendas com ABS 870 também se nota que as composições com 2,5 e 30% em massa de SAN são incompatíveis. As demais composições sofrem variações conforme o esperado, porém com valores abaixo da linha aditiva. Comportamento similar ao das blendas feitas com o ABS H300L, e assim, sugerindo que os SAN são imiscíveis.

As respostas negativas podem indicar que o SAN incorporado, por não interagir com o ABS, esteja agindo como um plastificante e assim agindo na diminuição dos valores de torque mesmo quando a temperatura do fundido também cai.

#### **4.1.3 Caracterização termo-dinâmico-mecânica**

O ABS é um polímero bifásico ou trifásico (considerando a interface enxertada) e cada fase apresenta sua temperatura de transição ( $T_g$ ) bem definida e distinta. Essas temperaturas foram determinadas no ensaio de DMTA e os resultados podem ser vistos nas Figura 4.4, Figura 4.5 e Figura 4.6.

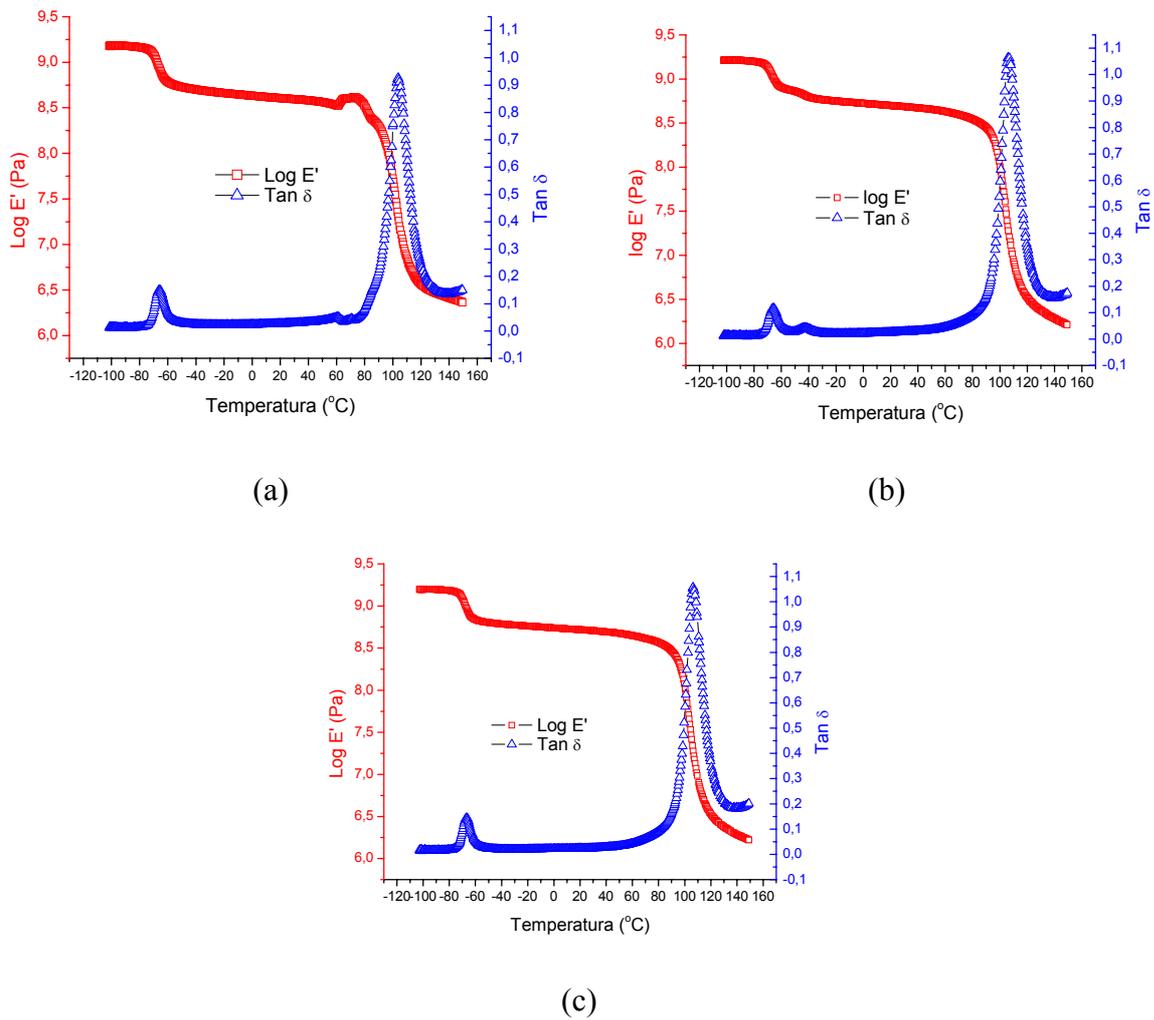


Figura 4.4 – Gráficos Log E' e Tan  $\delta$  x temperatura para o ABS H300L (a), 870 (b) e Cyclocac<sup>®</sup> (c).

Os ABS possuem duas temperaturas de transição vítrea distintas, uma para a fase borrachosa e outra para a fase rica em SAN. As temperaturas de transição vítrea para cada fase, em cada um dos ABS estão listadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) obtidas das curvas de  $\text{Tan } \delta$  em DMTA.

Polímero	$T_g$ da fase rica em PB ( $^{\circ}\text{C}$ ) <sup>(a)</sup>	$T_g$ da fase rica em SAN ( $^{\circ}\text{C}$ ) <sup>(a)</sup>
ABS H300L	-66	104
ABS 870	-66	106
ABS Cicolac <sup>®</sup>	-67	106

<sup>(a)</sup> Temperaturas referentes ao pico de  $\text{Tan } \delta$ .

Observando os picos da curva  $\text{Tan } \delta$  x temperatura dos três ABS em detalhes, as diferenças entre eles ficam mais evidentes. A Figura 4.5 mostra os picos referentes as  $T_g$  da fase borrachosa. Segundo Keskkula e Paul [38], a  $T_g$  da parte elastomérica de ABS obtidos por emulsão com enxertia está entre  $-85$  e  $-60^{\circ}\text{C}$ , dependendo de sua composição.

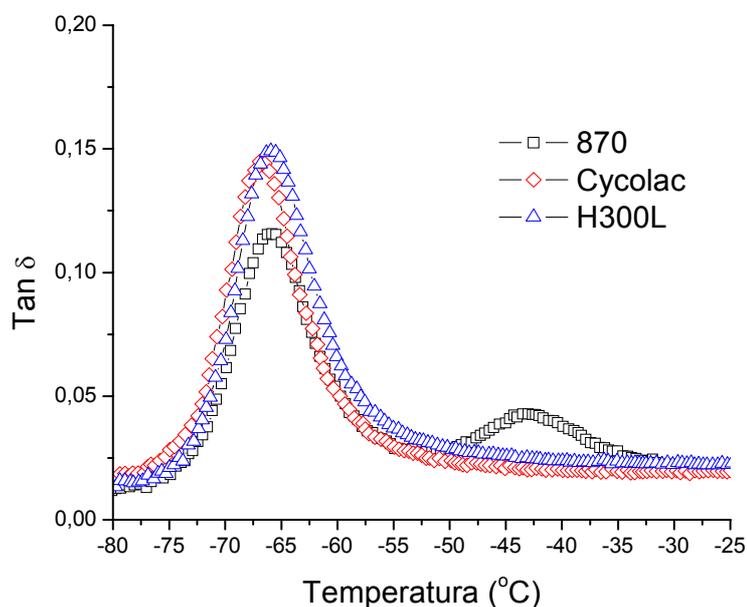


Figura 4.5 – Análise termo-dinâmico-mecânica dos ABS mostrando a faixa de temperatura de ocorrência da  $T_g$  da fase borrachosa.

A  $T_g$  da fase borrachosa está em torno de  $-66^{\circ}\text{C}$  para os ABS H300L e 870, e um pouco deslocada para o ABS Cicolac<sup>®</sup>, em torno de  $-67^{\circ}\text{C}$ . O deslocamento da  $T_g$  para temperaturas menores já foi observado em outros

estudos [02, 03, 39], onde o ABS é diluído com SAN, e é proporcional a quantidade de SAN livre. Quanto maior a quantidade de SAN livre, menor o valor de Tg. Como a diferença entre as Tg é de apenas 1°C, não é possível concluir se este fenômeno está acontecendo aqui.

Além disso, o ABS 870 apresenta um segundo pico de menor intensidade em torno de -43°C. Segundo Mantovani [03], esta transição do ABS 870 estaria relacionada a presença de partículas maiores que 0,5µm. Ainda segundo Mantovani, essas partículas seriam adicionadas após a polimerização, e provavelmente seriam de estireno-butadieno (SBR), que possuem uma Tg em torno de -50°C. Esta conclusão está relacionada com a tecnologia empregada pela Nitriflex na obtenção do ABS 870.

Em termos de intensidade do pico de Tan  $\delta$ , observamos que a do ABS 870 é a menor. Sabe-se que a intensidade do pico de Tan  $\delta$  está relacionada com a quantidade da fase. Dos três ABS em estudo o ABS 870 é o que apresenta menor quantidade de polibutadieno, cerca de 49% em massa contra 52,5 e 51% em massa para os ABS H300L e Cicolac<sup>®</sup>, respectivamente (Tabela 4.1).

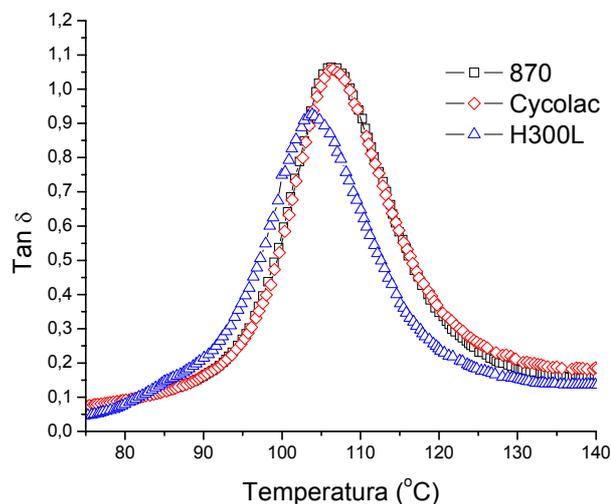


Figura 4.6 - Análise termo-dinâmico-mecânica dos ABS mostrando a faixa de temperatura de ocorrência da Tg da fase rica em SAN.

A Tg da fase rica em SAN ficou em torno de 106°C para os ABS 870 e Cicolac<sup>®</sup> e ligeiramente deslocada para temperaturas inferiores para o

ABS H300L, ou seja, em torno de 104°C. Este desvio pode estar relacionado com a massa molar do SAN livre. Sabe-se que quanto menor a massa molar, menor a Tg [40]. O valor de  $\bar{M}_w$  para o ABS H300L é 70.963 g/mol, enquanto que para os ABS 870 e Cicolac<sup>®</sup> são 141.864 e 129.064 g/mol, respectivamente. Portanto, esperava-se um valor de Tg menor para o ABS H300L. Além disso, uma elevada eficiência de enxertia reduz a Tg, pois reduz a quantidade de SAN livre. Yamakawa [02] diluiu o ABS H300L com SAN e observou a queda do valor de Tg com o aumento da quantidade de SAN incorporado. O ABS H300L possui a maior eficiência de enxertia dentre os três ABS estudados, 75% em massa.

Novamente, a intensidade do pico de Tan  $\delta$  está relacionada a quantidade da fase presente na composição do polímero. Neste caso o pico de menor intensidade é o do ABS H300L com 47,5% em massa de SAN, contra 49 e 51% em massa para os ABS 870 e Cicolac<sup>®</sup>, respectivamente.

## **4.2 Influência do tipo de processamento na morfologia do ABS**

Como já descrito na metodologia, as três resinas ABS foram processadas por compressão, extrusão e injeção. Além disso, buscou-se observar as influências dos diferentes parâmetros responsáveis pela mudança de morfologia em cada tipo de processamento. Temperatura, pressão, entre outros fatores de fluxo são exemplos destes parâmetros. As amostras processadas de cada ABS foram analisadas através de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e varredura (MEV).

### **4.2.1 Moldagem por compressão dos ABS**

Buscando encontrar a morfologia dos ABS em seu estado original, decidiu-se processar o pó por compressão. Neste tipo de processamento Não há fluxo do material em seu estado fundido evitando os fatores de fluxo que são responsáveis por cisalhar, e que, conseqüentemente, pode alterar a microestrutura do moldado. Temperatura e pressão foram empregadas no processo somente para fusão e preenchimento do molde/gabarito utilizado. Os

ABS com alto teor de borracha são muito viscosos no estado fundido e, portanto, não fluem com facilidade sem a aplicação de forças significativas.

A morfologia observada dos corpos de prova de compressão está representada na Figura 4.7.

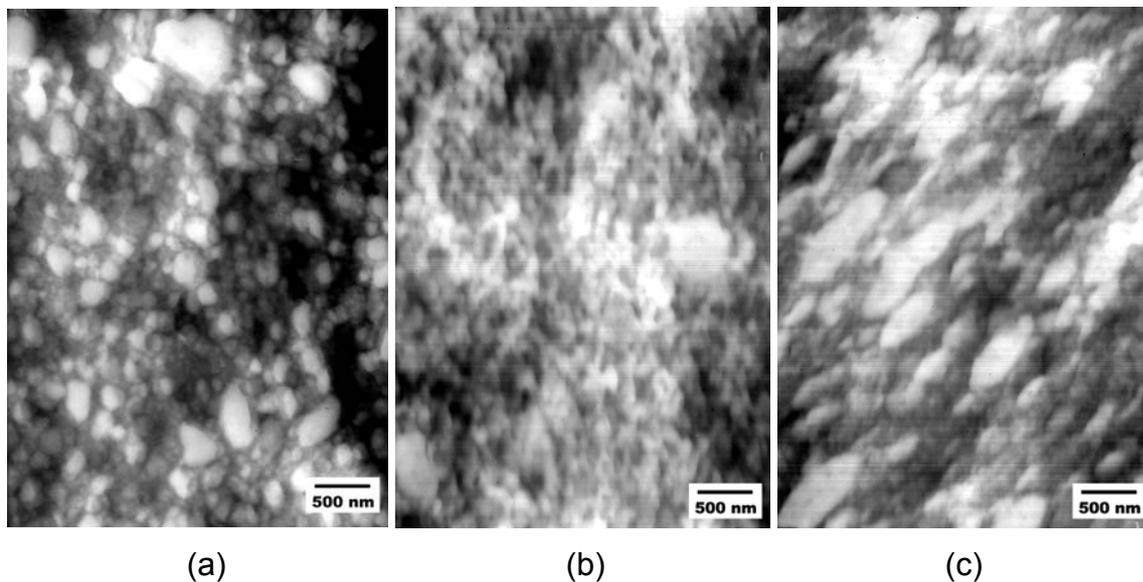


Figura 4.7 – Micrografias de MET do ABS H300L (a), do ABS 870 (b) e do ABS Cyclocac<sup>®</sup> (c) processados por compressão e tingidos com OsO<sub>4</sub>. As áreas claras representam a fase rica em SAN.

Observa-se nos três casos uma morfologia onde a borracha de polibutadieno encontra-se aglomerada, ou seja, as partículas formam domínios. Nos casos dos ABS H300L e Cyclocac<sup>®</sup> (Figura 4.7a e Figura 4.7c, respectivamente), pode-se dizer que a borracha aglomerada aparece constituindo a fase matriz do sistema, e que partículas de SAN estão distribuídas nesta matriz. No caso do ABS 870 (Figura 4.7b) a morfologia não fica bem definida, parecendo que as fases se apresentam co-continuamente organizadas.

A microestrutura do ABS H300L aparenta ter a borracha organizada em aglomerados maiores que nos outros dois ABS. Neste caso, as partículas de SAN são bem definidas e observa-se que a distribuição de tamanhos é larga. Já o ABS 870 aparenta ter um comportamento inverso onde pequenas partículas de SAN estão mais bem dispersas na matriz borrachosa e em alguns locais observa-se uma quase inversão das fases, com a fase rica em SAN

passando a ser a matriz do sistema. Um comportamento intermediário pôde ser observado no ABS Cicolac<sup>®</sup> onde a fase SAN se apresenta dispersa, porém as partículas não são tão bem determinadas como no ABS H300L. O formato das partículas de SAN neste ABS sugere que o coalescimento de partículas esteja ocorrendo, indicando que a morfologia está em transformação.

Aoki [36], em seu estudo sobre as propriedades viscoelásticas dinâmicas de ABS no estado fundido constatou que ABS com alto grau de enxertia, i. e. próximos de 68% em massa, têm tendência a aglomeração das partículas de borracha. Ele atribuiu este fato ao estiramento máximo das cadeias enxertadas, que estariam expelindo as moléculas de SAN livre da interface SAN-PB, levando a separação de fases. Seria como um impedimento estérico na interface. Sendo assim, o SAN livre não seria miscível com o SAN enxertado em PB e esta fase se segregaria em domínios dentro da microestrutura, ou seja, em partículas dispersas.

A morfologia apresentada na Figura 4.7 indica que a matriz é essencialmente composta pela fase borrachosa. Este fato já havia sido observado por Yamakawa [02] para o ABS H300L injetado e assemelha-se a morfologia encontrada no AES, para teores de borracha equivalentes, também injetado [06, 07] (vide páginas 11 e 12). Por outro lado, o estudo morfológico dos ABS H300L e 870 realizado por Mantovani [03] contradiz estes resultados e mostra evidências da fase rica em SAN como matriz. A morfologia mostrada por Mantovani [03] também foi retirada de amostras injetadas e assemelha-se a observada em ABS comerciais com porcentagens de borracha menores que 50% em massa. Bernal e colaboradores [33] comprovaram este tipo de morfologia para diversos ABS comerciais processados por compressão, mostrando claramente a borracha dispersa em matriz rica em SAN. Assim, além da quantidade de borracha e suas características de enxertia, o tipo de processamento pode estar influenciando na morfologia.

#### **4.2.2 Influência das condições de extrusão na morfologia do ABS**

A extrusão é uma etapa necessária para produzir corpos de prova injetados, já que os ABS foram fornecidos na forma de pó. Todos os ABS foram

extrudados em dois perfis de temperatura diferentes. Maiores informações sobre as condições de extrusão estão apresentadas no item 3.2.2.2. Neste tipo de processamento o polímero fundido flui com auxílio de roscas promovendo cisalhamento. Desta forma, esperam-se mudanças na morfologia, com relação às encontradas após a compressão.

O primeiro perfil de temperatura, denominado E-1, tem a seguinte configuração de temperatura: 200/210/220/220/220°C. Os três tipos de ABS foram processados nesta condição e apresentaram suas morfologias como ilustra a Figura 4.8. As micrografias foram obtidas de amostras em grânulo.

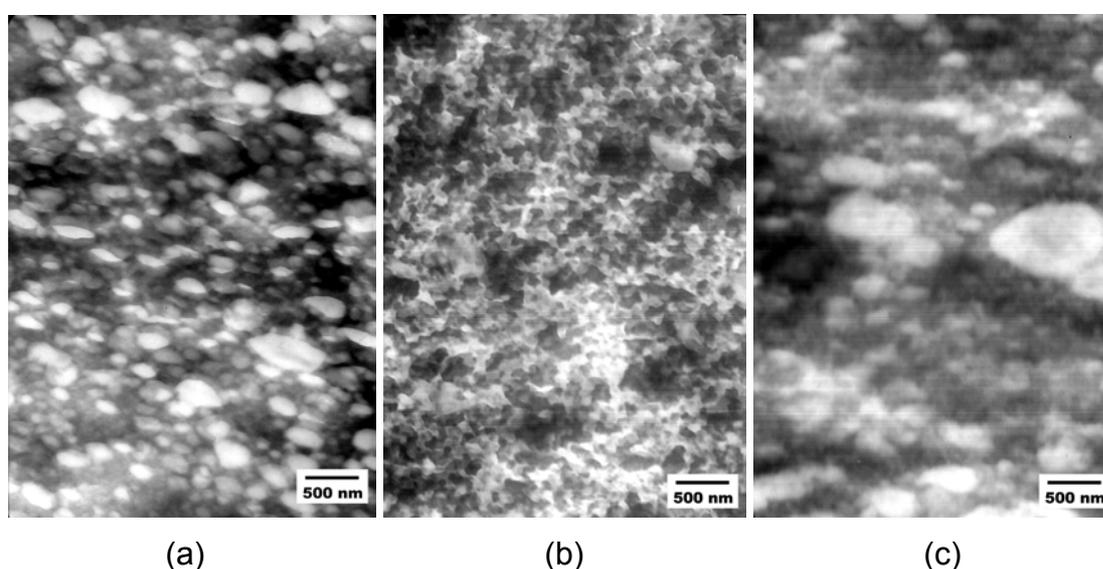


Figura 4.8 - Micrografias de MET do ABS H300L (a), do ABS 870 (b) e do ABS Cicolac<sup>®</sup> (c) processados por extrusão nas condições E-1 e tingidos com OsO<sub>4</sub>. As áreas claras representam a fase rica em SAN.

Pelas micrografias pôde-se constatar que a morfologia permaneceu semelhante às obtidas por compressão, ou seja, nenhuma inversão de fases foi observada. A dispersão das partículas de SAN se manteve quase inalterada no caso do ABS H300L (Figura 4.8a). As partículas de SAN ficaram maiores no ABS Cicolac<sup>®</sup> (Figura 4.8c), o que pode ser o resultante da coalescência promovida pelo aumento do cisalhamento. No caso do ABS 870 (Figura 4.8b) os efeitos do cisalhamento provocado pelas roscas foram ainda mais efetivos na dispersão dos aglomerados de borracha e a morfologia apresenta-se quase invertida, ou seja, com a matriz formada pelo copolímero SAN.

Micrografias das amostras obtidas do processamento com o segundo perfil de temperatura, denominado E-2, estão apresentadas na Figura 4.9. Este perfil tem temperaturas ligeiramente mais baixas que as do perfil E-1, 180/200/200/210/220°C. As alterações no perfil de temperatura são limitadas pelo máximo torque da extrusora e pela própria processabilidade das resinas com alto teor de borracha.

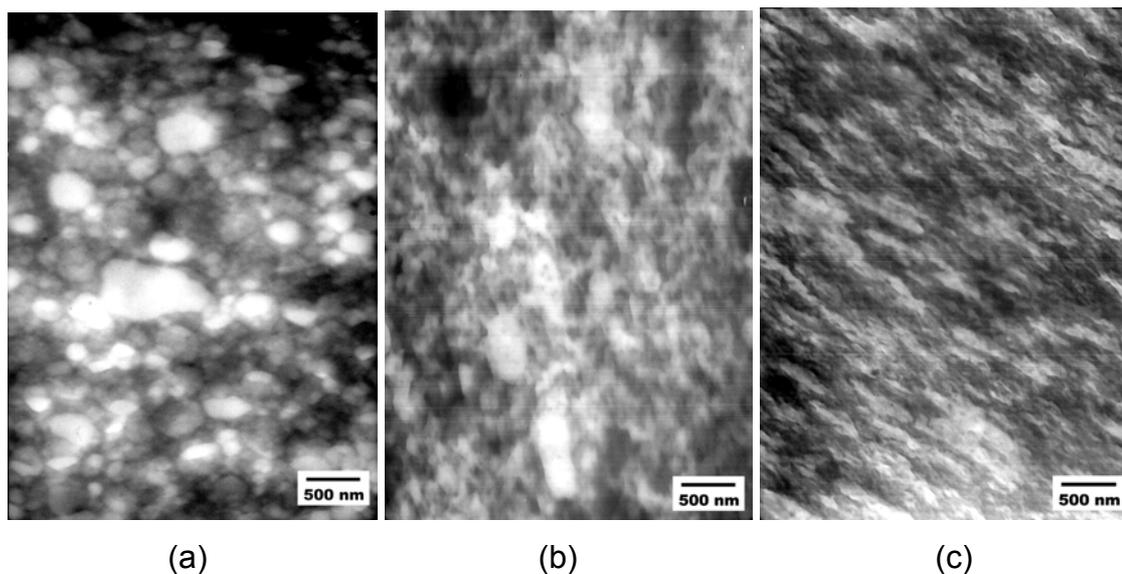


Figura 4.9 - Micrografias de MET do ABS H300L (a), do ABS 870 (b) e do ABS Cicolac<sup>®</sup> (c) processados por extrusão nas condições E-2 e tingidos com OsO<sub>4</sub>. As áreas claras representam a fase rica em SAN.

Mesmo mantendo os outros parâmetros de extrusão inalterados, observam-se mudanças entre as micrografias da Figura 4.8 e as apresentadas na Figura 4.9, sugerindo que mesmo pequenas mudanças de temperatura podem ser responsáveis pela alteração na morfologia de polímeros extrudados.

As partículas de SAN na amostra de ABS H300L (Figura 4.9a) ficaram maiores e mais aglomeradas, levando a crer que a mudança na viscosidade proporcionada pela diminuição da temperatura tenha promovido coalescência. O inverso acabou ocorrendo com o ABS Cicolac<sup>®</sup> (Figura 4.9c), onde observamos partículas de SAN menores. Além disso, estas partículas estão alongadas sugerindo que quebras estariam ocorrendo. No caso do ABS 870 (Figura 4.9b), observou-se coalescência da fase rica em SAN formando partículas e aglomeração da fase borrachosa.

A diferença de comportamento dos ABS estudados, principalmente do ABS Cicolac<sup>®</sup>, mostra como é delicada a formação da morfologia por extrusão. Talvez a diferença na razão de viscosidade das fases, ou até a proporção de SAN livre, presentes tenha sido determinante na formação das morfologias observadas.

#### **4.2.3 Influência das condições de injeção na morfologia do ABS**

Corpos de prova moldados por injeção a partir dos grânulos obtidos na extrusão foram uma das fontes de estudos morfológicos. As diferentes condições de injeção estão mais bem detalhadas no item 3.2.2.4 deste trabalho. As amostras foram retiradas da área central dos corpos de prova de tração e dos pontos de pressão, no caso das placas. A seqüência de preparação destas amostras pode ser vista no item 3.2.4.

Com este estudo espera-se compreender melhor a influência dos diferentes parâmetros de injeção, tais como: perfil de temperatura, velocidade de fluxo, e das pressões de recalque e injeção, na morfologia final dos ABS. Para diminuir a quantidade de variáveis, a história de processamento foi mantida a mesma para todo o estudo, ou seja, apenas amostras extrudadas nas condições E-1 foram analisadas na etapa de injeção. Amostras extrudadas nas condições E-2 e posteriormente injetadas nas diferentes condições têm suas morfologias apresentadas no Apêndice C.

##### **4.2.3.1 Variação do perfil de temperatura para moldagem por injeção**

Dois perfis de temperaturas diferentes foram utilizados. O primeiro, denominado I-1, tem o seguinte perfil de temperaturas 210/220/230/240/240°C; que são ligeiramente menores que as do segundo perfil, denominado I-2, com temperaturas 210/220/240/250/250°C. Outras informações mais detalhadas sobre as duas condições de injeção podem ser vistas no item 3.2.2.4 deste trabalho. Um estudo comparativo entre os perfis foi feito para cada ABS. As morfologias resultantes de corpos de prova de tração em cada condição de injeção estão mostradas nas Figura 4.10, Figura 4.14 e Figura 4.21, para os ABS H300L, 870 e Cicolac<sup>®</sup>, respectivamente.

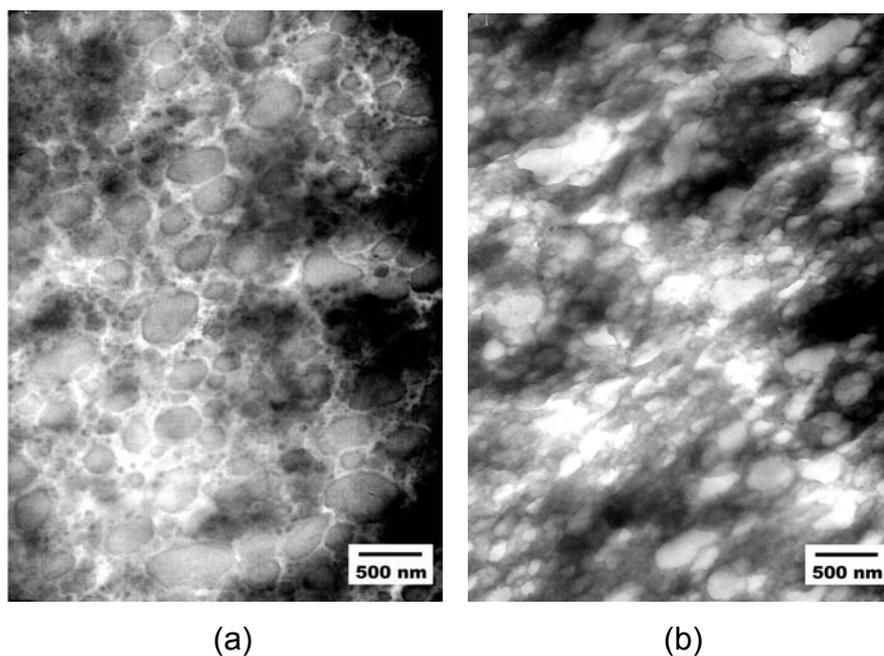


Figura 4.10 - Micrografias de MET do ABS H300L processado por extrusão nas condições E-1 e injetado nas condições I-1 (a) e I-2 (b), tingido com  $\text{OsO}_4$ . As áreas claras representam a fase rica em SAN.

Um resultado interessante foi observado na análise do ABS H300L. Houve a inversão das fases na condição I-1, como visto na Figura 4.10a, onde a matriz passa a ser a fase rica em SAN e partículas de borracha estão dispersas nesta matriz. Este fato não foi observado nas condições I-2 (Figura 4.10b) evidenciando a instabilidade da morfologia. O resultado comprova a dependência da morfologia com alterações nas condições de processamento, neste caso a temperatura. Um segundo corpo de prova injetado na condição I-1 foi analisado por MET e o resultado está apresentado na Figura 4.11.

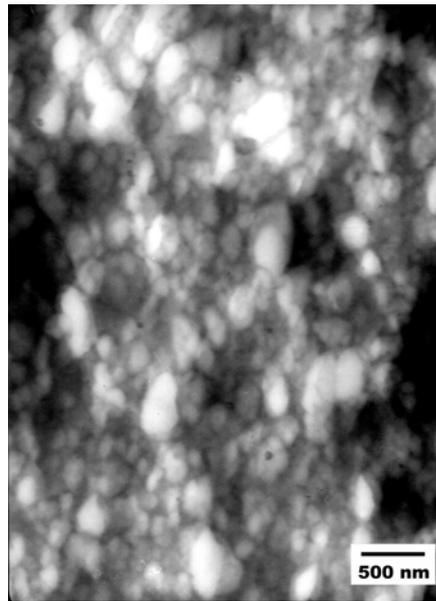


Figura 4.11 - Micrografia de MET do ABS H300L processado por extrusão nas condições E-1 e injetado nas condições I-1, tingido com  $\text{OsO}_4$ . As áreas claras representam a fase rica em SAN.

Inesperadamente a morfologia observada não confirmou a análise anterior e manteve a matriz borrachosa. Isso levou à hipótese de que a morfologia estaria variando na espessura do corpo de prova injetado, embora as duas amostras tenham sido retiradas da parte central da peça. Sabe-se que a morfologia pode variar ao longo da espessura de peças injetadas [41]. Como as amostras preparadas para MET são retiradas de uma área relativamente pequena (aproximadamente  $1\text{mm}^2$ , sendo que a secção transversal da peça tem  $3900\text{mm}^2$ ), os resultados poderiam estar sendo mascarados.

Para que esta dúvida fosse sanada, amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Com esta técnica de microscopia as amostras podem ser da secção transversal inteira e regiões desde a parede até o centro da peça injetada podem ser analisadas. Tal análise resultou nas micrografias apresentadas nas Figura 4.12 e Figura 4.13.

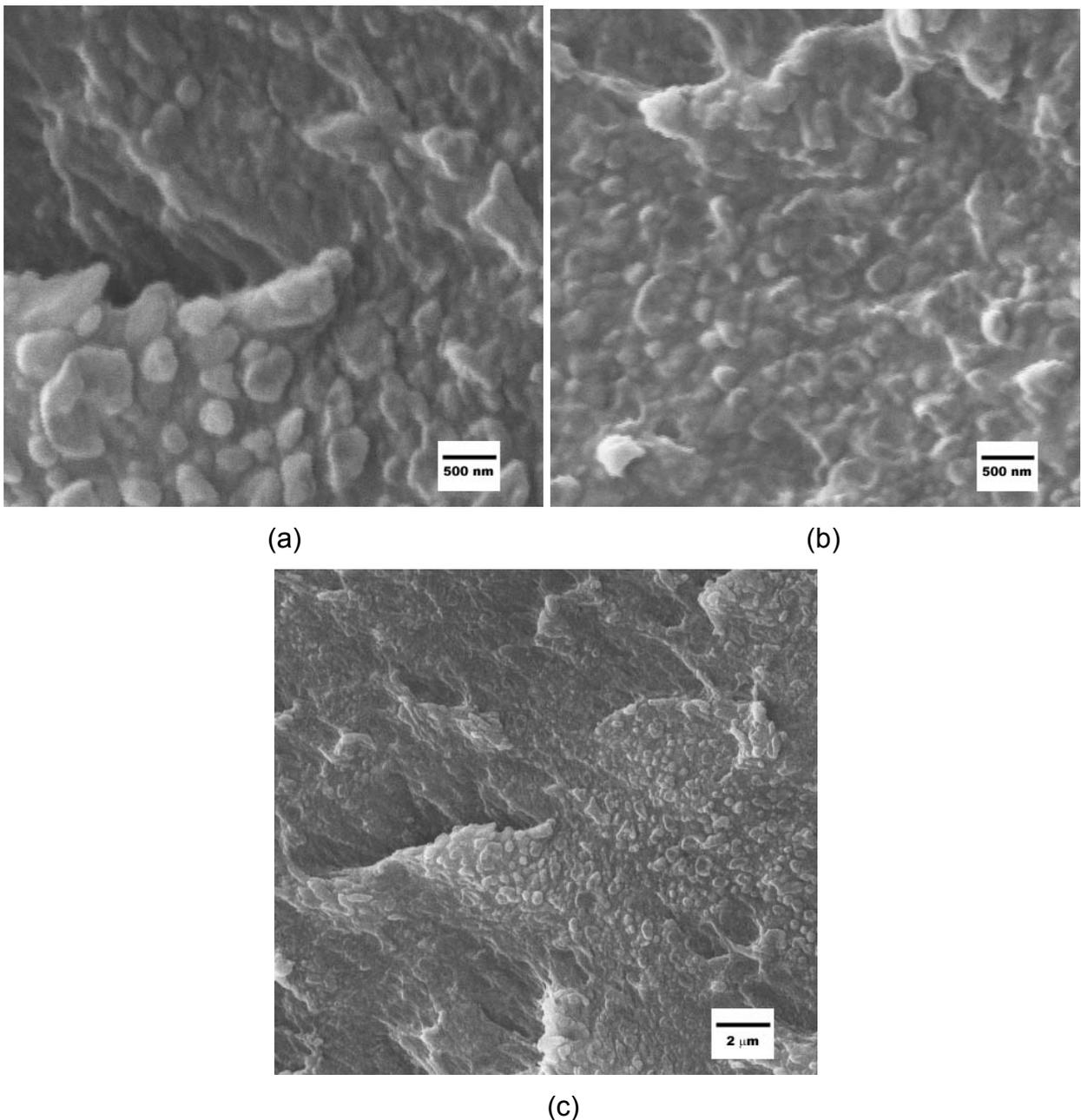


Figura 4.12 - Micrografias de MEV do ABS H300L processado por extrusão nas condições E-1 e injetado na condição I-1, atacado quimicamente com solução sulfocrômica. 20000x (a) e (b) e 5000x (c). A fase PB foi retirada no ataque químico.

Como se observa, a fase rica em borracha retirada com o ataque químico revelou partículas da fase rica em SAN (detalhes sobre o ataque químico podem ser vistos no item 3.2.4.2). Essas partículas têm formas e tamanhos diferentes (variando entre 200 e 500nm, aproximadamente) e as

maiores apresentam depressões, antes preenchidas por polibutadieno. As micrografias da Figura 4.12 são representativas das diferentes regiões da espessura do corpo de prova e confirmam a morfologia apresentada na Figura 4.11 como sendo a mais comum. A mudança no perfil de temperatura então não seria o responsável por esta variação na morfologia.

Micrografias de MEV também foram feitas para o segundo perfil de temperatura e podem ser vistas na Figura 4.13.

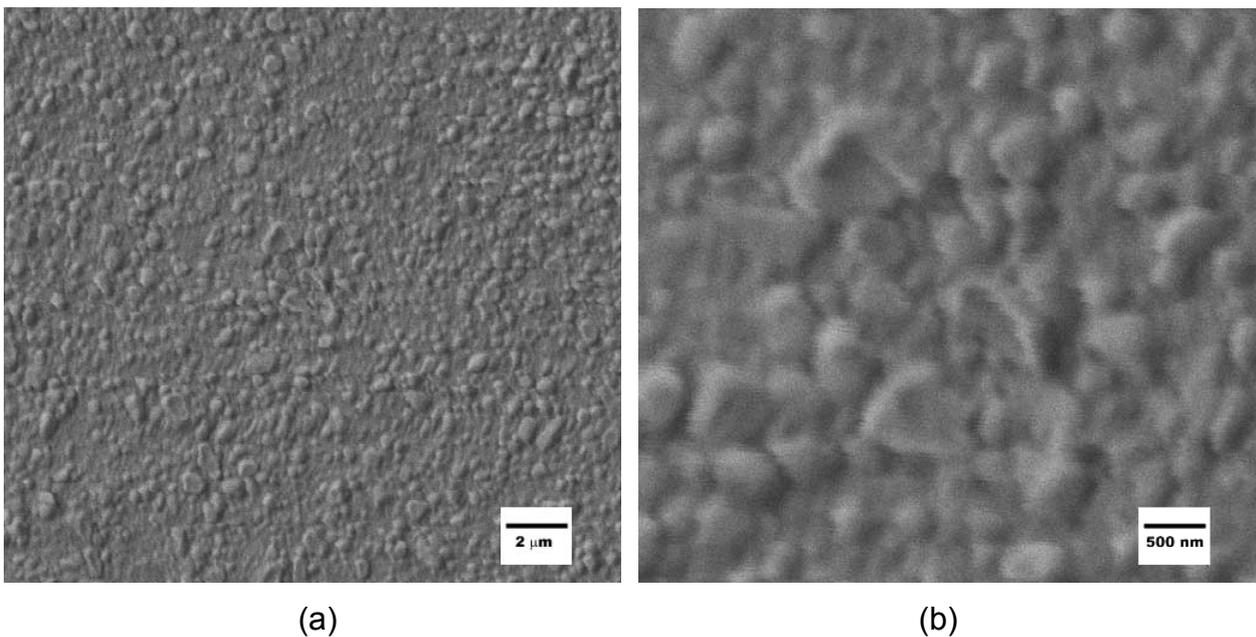


Figura 4.13 - Micrografias de MEV do ABS H300L processado por extrusão nas condições E-1 e injetado na condição I-2, atacado quimicamente com solução sulfocrômica. 5000x (a) e 20000x (b). A fase PB foi retirada no ataque químico.

A dispersão do SAN fica ainda mais evidente após a análise destas micrografias que são representativas das diversas regiões na espessura da peça.

Análises análogas foram feitas para os outros dois tipos de ABS. Em nenhum dos casos pôde-se observar a inversão das fases como ocorrido no ABS H300L (Figura 4.10a).

A Figura 4.14 mostra que não houve diferenças notáveis na morfologia do ABS 870 injetado nas condições I-1 e I-2. Além disso, a estrutura assemelha-se a encontrada no corpo de prova extrudado (Figura 4.8b),

sugerindo que as condições de injeção não estariam sendo suficientemente severas para modificar a morfologia do material.

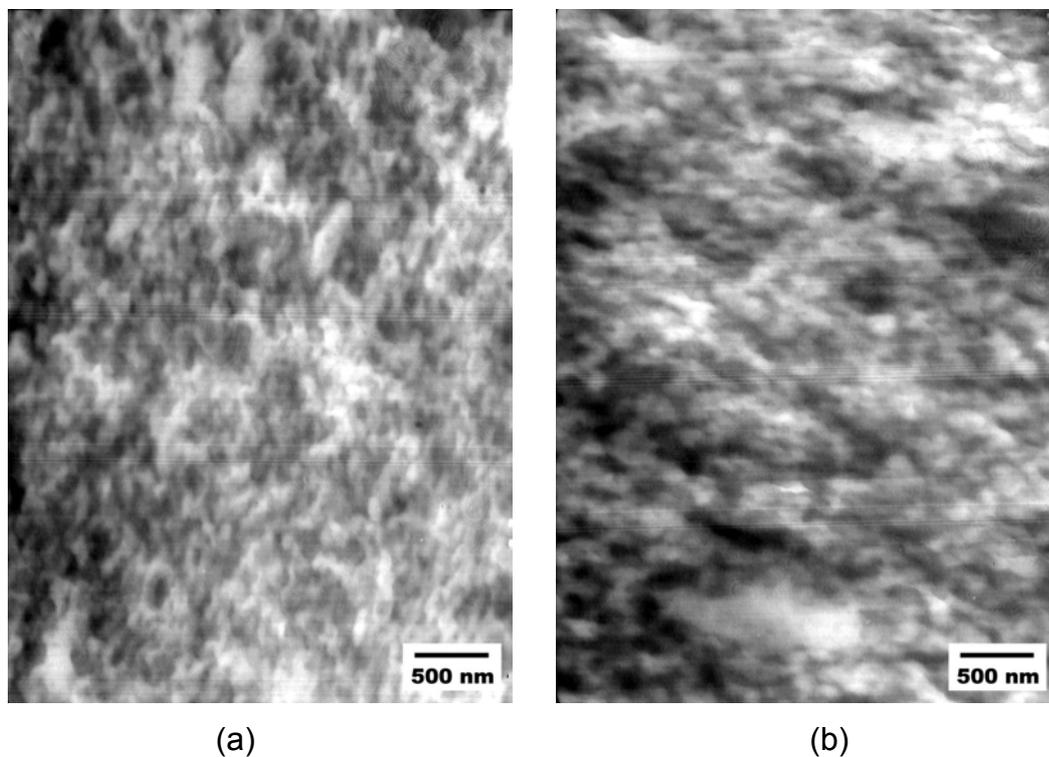


Figura 4.14 - Micrografias de MET do ABS 870 processado por extrusão nas condições E-1 e injetado nas condições I-1 (a) e I-2 (b), tingido com  $\text{OsO}_4$ . As áreas claras representam a fase rica em SAN.

Como no caso do ABS H300L, amostras do ABS 870 também foram analisadas por MEV. O resultado dessa análise pode ser visto nas Figura 4.15 e Figura 4.16.

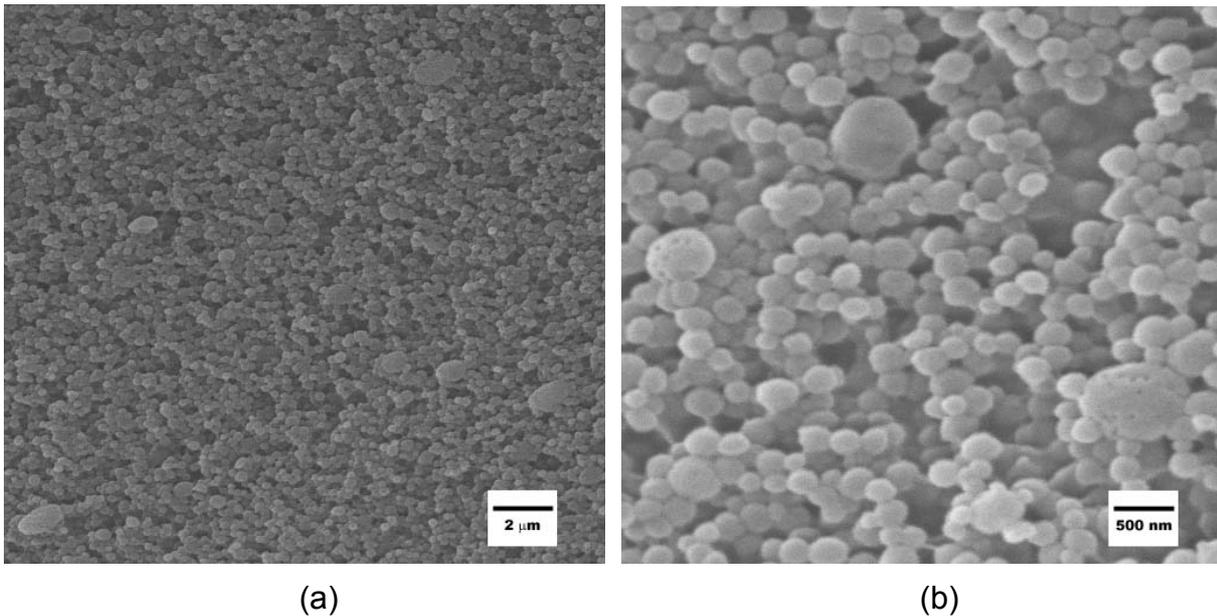


Figura 4.15 - Micrografias de MEV da região central do ABS 870 processado por extrusão nas condições E-1 e injetado na condição I-1, atacado quimicamente com solução sulfocrômica. 5000x (a) e 20000x (b). A fase PB foi retirada no ataque químico.

Nas regiões mais centrais da espessura da peça (Figura 4.15) a morfologia destacou as partículas de SAN dispersas, que podem ser vistas nitidamente pois o polibutadieno foi retirado no ataque químico. Desta forma, ficou evidente que a continuidade da fase rica em SAN vista por MET (Figura 4.14) é na verdade um aglomerado de partículas, que podem ou não estar ligadas entre si, formando uma fase contínua. Este tipo de estrutura da borracha é conhecida na literatura [37].

Observamos ainda partículas maiores com pequenas depressões sugerindo coalescência da fase rica em SAN dispersando pequenas partículas de borracha de polibutadieno. Porém, como o ABS 870 foi o único que apresentou este tipo de morfologia e segundo as conclusões tomadas da análise térmica via DMTA, estas partículas podem ser formadas de borracha SBR dispersa em SAN.

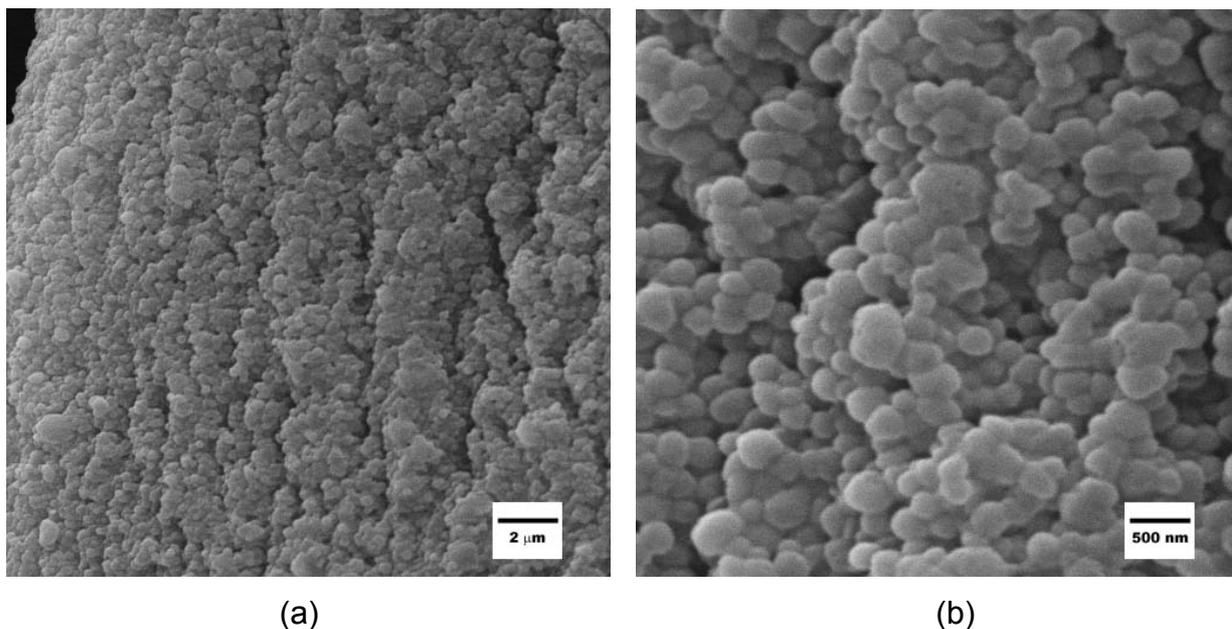


Figura 4.16 - Micrografias de MEV da região próxima a parede do ABS 870 processado por extrusão nas condições E-1 e injetado na condição I-1, atacado quimicamente com solução sulfocrômica. Aumento menor(a) e aumento maior (b). A fase PB foi retirada no ataque químico.

Esta morfologia foi também encontrada nas regiões próximas à parede da peça (Figura 4.16). São aglomerados de partículas da fase SAN com destaque para algumas com tamanhos maiores e com depressões em seu interior. Aparentemente, as partículas de SAN estão mais aglomeradas nas regiões próximas à parede do corpo de prova. O alto cisalhamento pode ser o responsável por este fato.

Alterando o perfil de temperatura para I-2, a morfologia encontrada está representada nas Figura 4.17, Figura 4.18, Figura 4.19 e Figura 4.20.

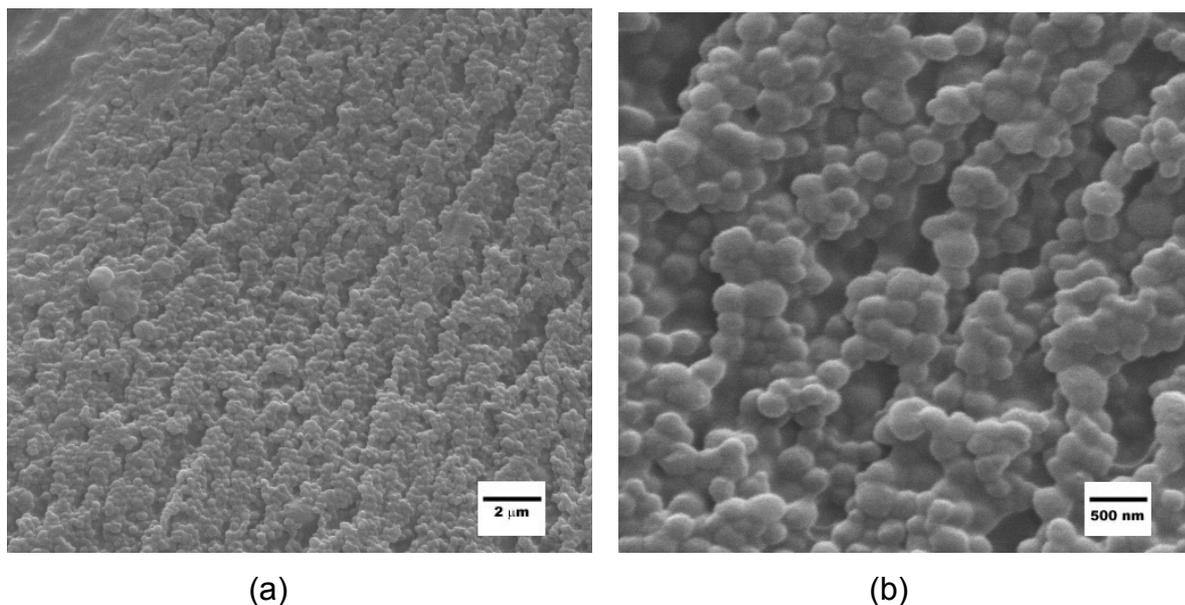


Figura 4.17 - Micrografias de MEV da região central do ABS 870 processado por extrusão nas condições E-1 e injetado na condição I-2, atacado quimicamente com solução sulfocrômica. 5000x (a) e 20000x (b). A fase PB foi retirada no ataque químico.

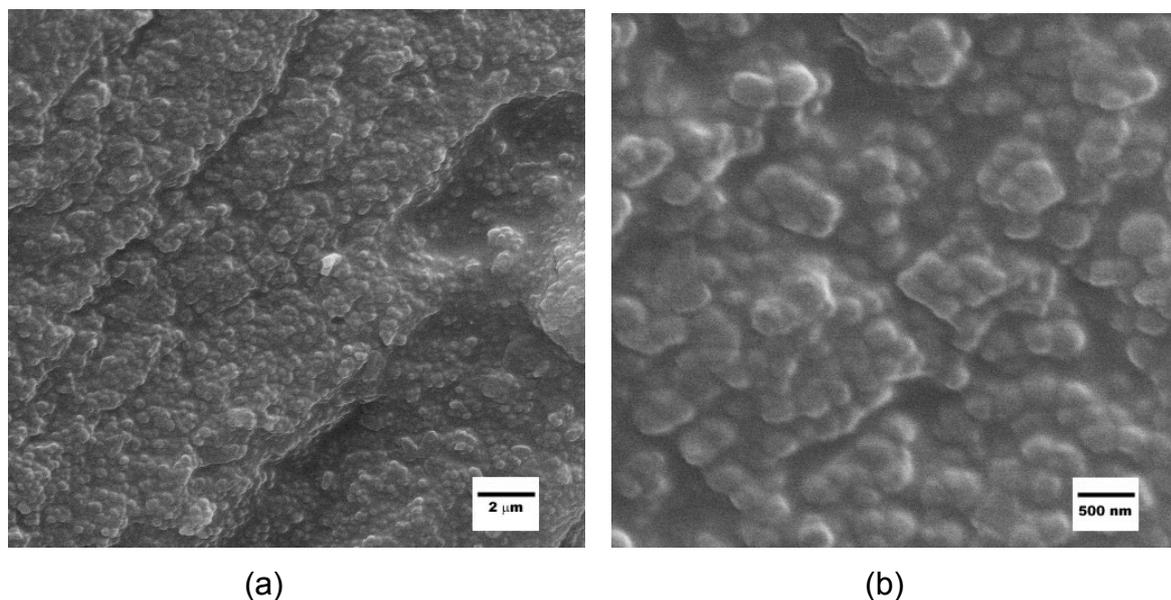


Figura 4.18 - Micrografias de MEV da região próxima à parede do ABS 870 processado por extrusão nas condições E-1 e injetado na condição I-2, atacado quimicamente com solução sulfocrômica. Menor aumento (a) e maior aumento (b). A fase PB foi retirada no ataque químico.

Tanto em regiões próximas a parede da peça (Figura 4.18) como em regiões centrais (Figura 4.17), a morfologia permaneceu inalterada. A

ocorrência de partículas maiores, com oclusões de borracha, também foram observadas neste perfil de temperatura.

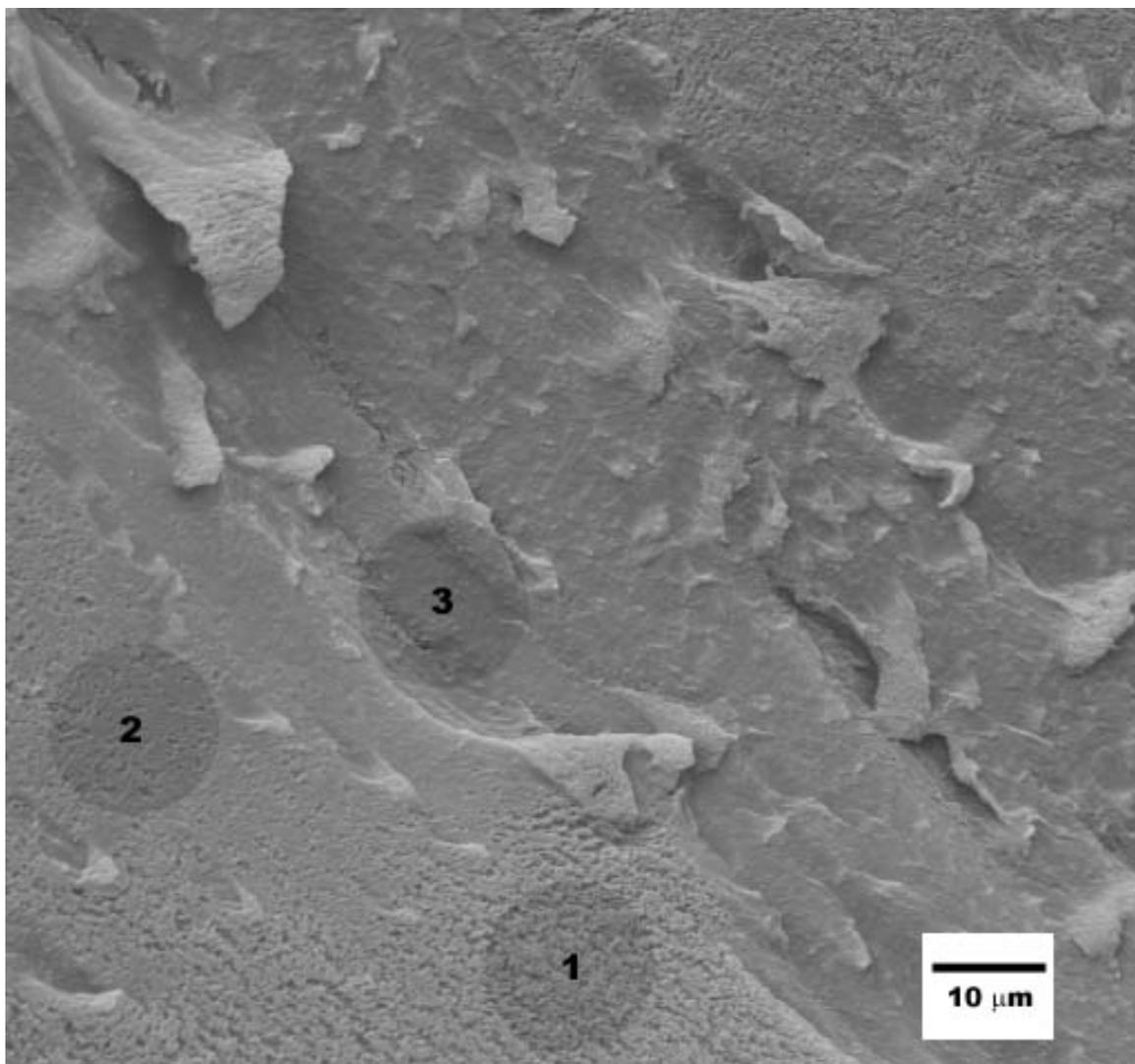


Figura 4.19 - Micrografias de MEV do ABS 870 processado por extrusão nas condições E-1 e injetado na condição I-2, atacado quimicamente com solução sulfocrômica. Regiões de destaque. A fase PB foi retirada no ataque químico.

No entanto, diferentes regiões com morfologias aparentemente distintas puderam ser identificadas durante a análise. Estas regiões estão mostradas na Figura 4.19. A região 1, mais porosa após o ataque químico, pode ser vista em detalhes na Figura 4.20a. A região 2, com porosidade média após o ataque químico, é vista em detalhes na Figura 4.20b. A região 3, aparentemente sem poros, está apresentada na Figura 4.20c.

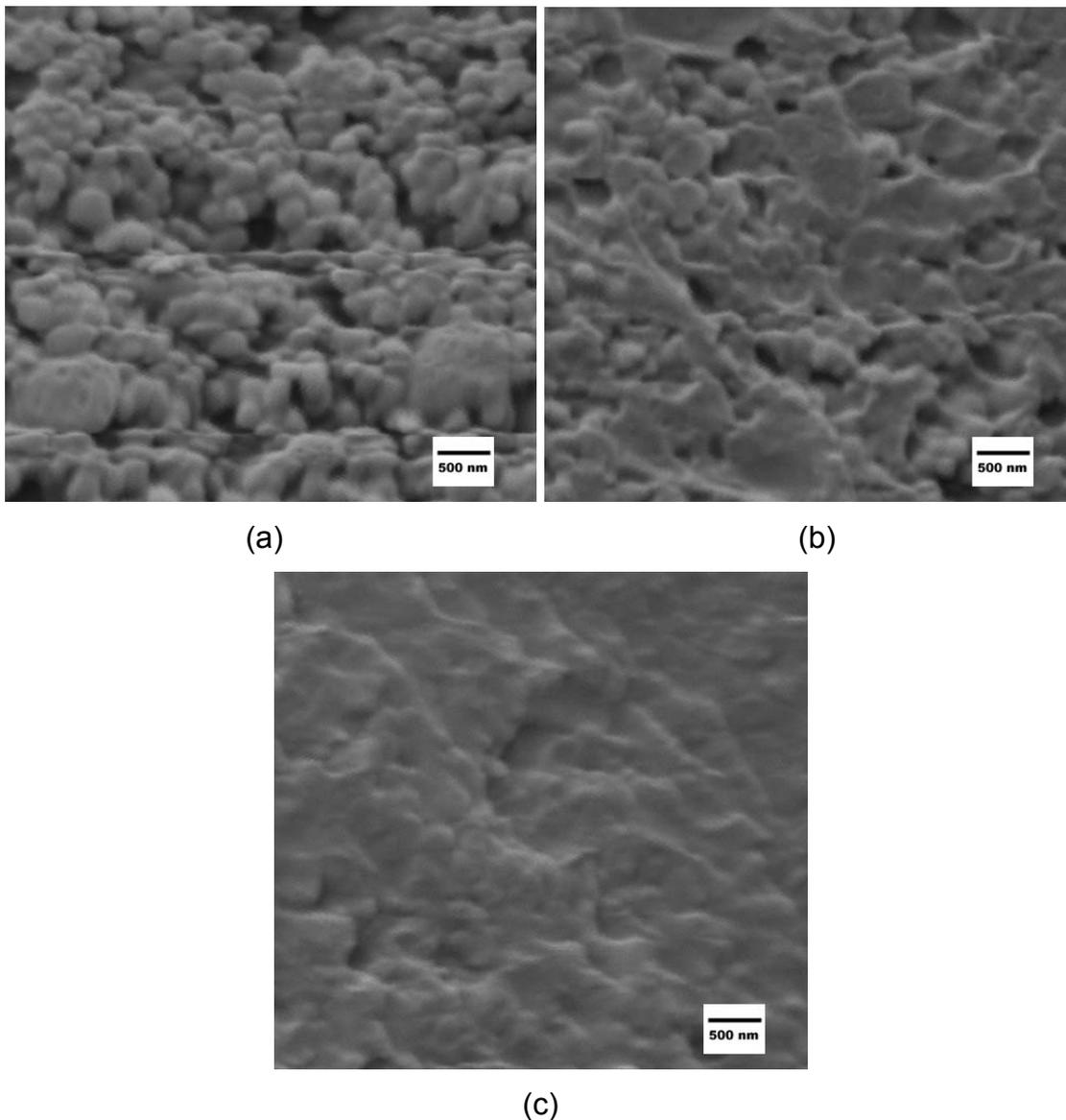


Figura 4.20 - Micrografias de MEV do ABS 870 processado por extrusão nas condições E-1 e injetado na condição I-2, atacado quimicamente com solução sulfocrômica. Região de destaque 1 (a), região de destaque 2 (b) e região de destaque 3 (c). A fase PB foi retirada no ataque químico.

Acredita-se que estas diferenças estão relacionadas à eficiência do ataque químico e não a uma mudança na morfologia do material. Regiões mais altas sofreram um ataque mais severo do que regiões mais baixas. Mesmo assim, partículas de SAN, não tão definidas, ainda podem ser observadas na região 3 confirmando esta teoria. Imagens feitas para testar o tempo de ataque químico, que podem ser vistas no Anexo A, são mais uma evidência desta teoria.

Na Figura 4.21 está retratada a morfologia do terceiro ABS nas condições de injeção I-1 e I-2.

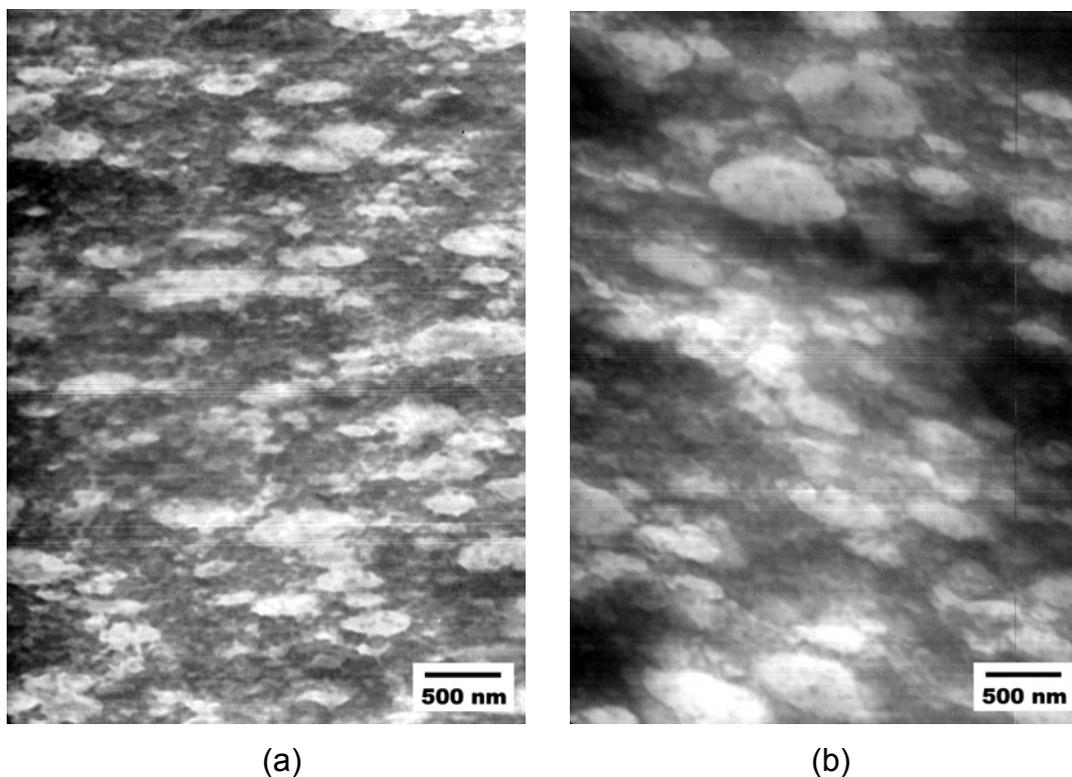


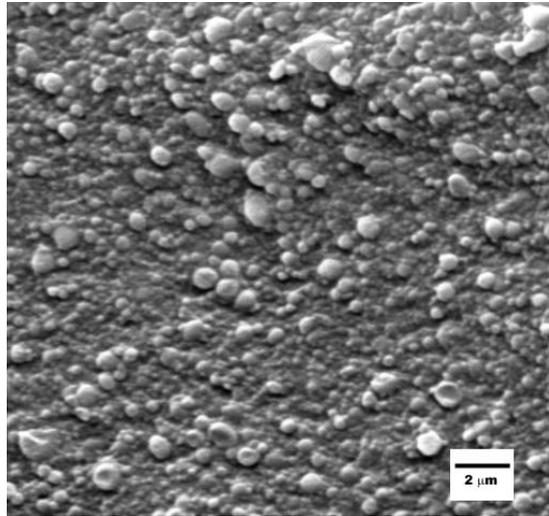
Figura 4.21 - Micrografias de MET do ABS Cicolac<sup>®</sup> processado por extrusão nas condições E-1 e injetado nas condições I-1 (a) e I-2 (b), tingido com OsO<sub>4</sub>.

Em ambos os casos observam-se a dispersão da fase rica em SAN na matriz borrachosa. Existe uma tendência à ocorrência de partículas maiores na condição I-2, com temperaturas maiores, sugerindo coalescência.

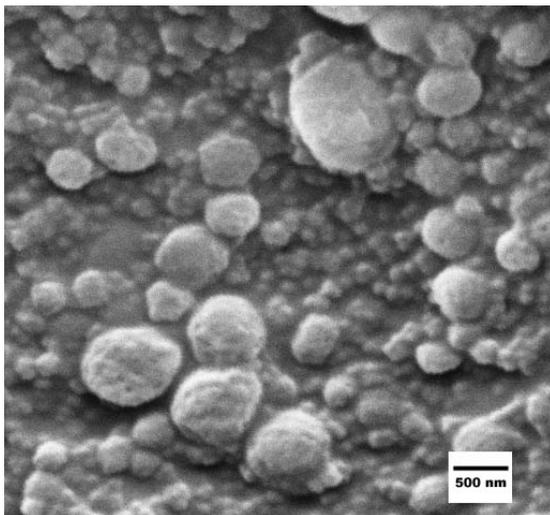
Esta morfologia foi também observada por MEV. As Figura 4.22 e Figura 4.23 apresentam o resultado desta análise para o perfil de temperatura I-1. Tanto a parte mais central da peça (Figura 4.22) quanto a parte mais próxima da parede (Figura 4.23) confirmaram a morfologia analisada por MET. As partículas de SAN podem ser bem identificadas na estrutura e têm uma distribuição de tamanhos larga, com partículas bem pequenas e outras maiores.

Com aumentos maiores (Figura 4.22b e Figura 4.22c) é possível observar as irregularidades em forma de depressões na superfície das partículas maiores de SAN, como ocorrido no ABS 870 (Figura 4.15b e Figura

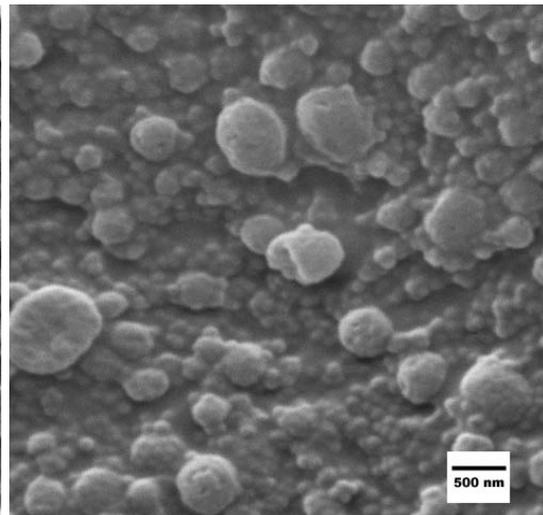
4.16b). Essas depressões são atribuídas a oclusões de polibutadieno na fase rica em SAN que teriam sido retiradas pelo ataque químico.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.22 - Micrografias de MEV de regiões centrais do ABS Cicolac<sup>®</sup> processado por extrusão nas condições E-1 e injetado na condição I-1, atacado quimicamente com solução sulfocrômica. Menor aumento (a) e maior aumento (b) e (c). A fase PB foi retirada no ataque químico.

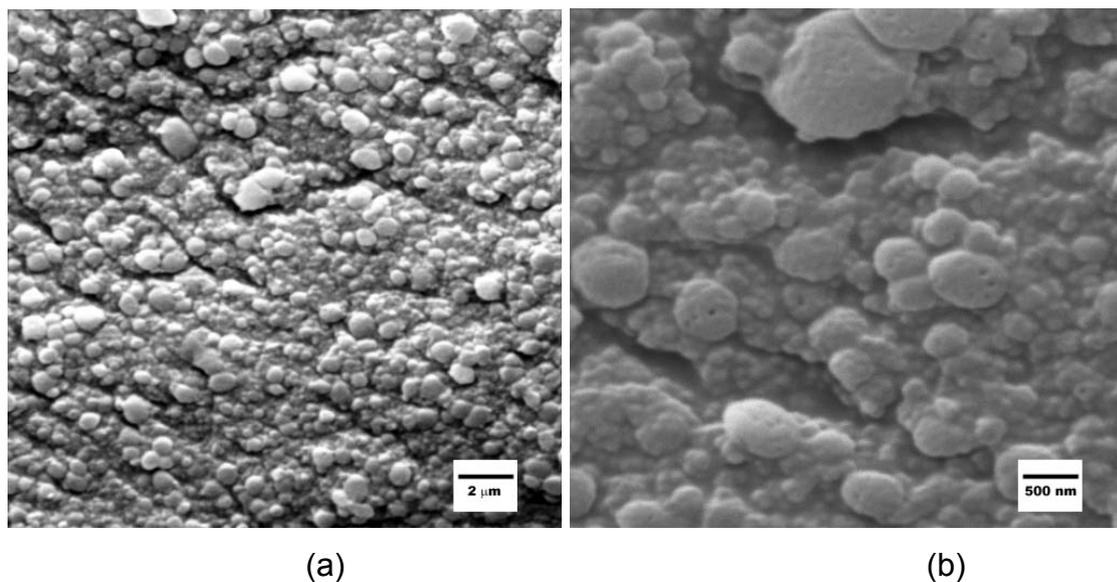
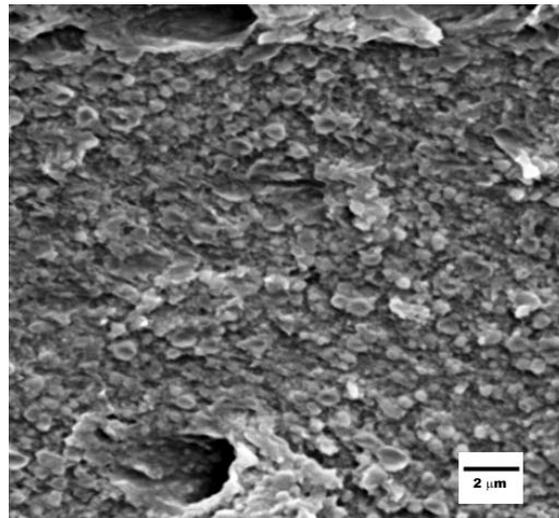


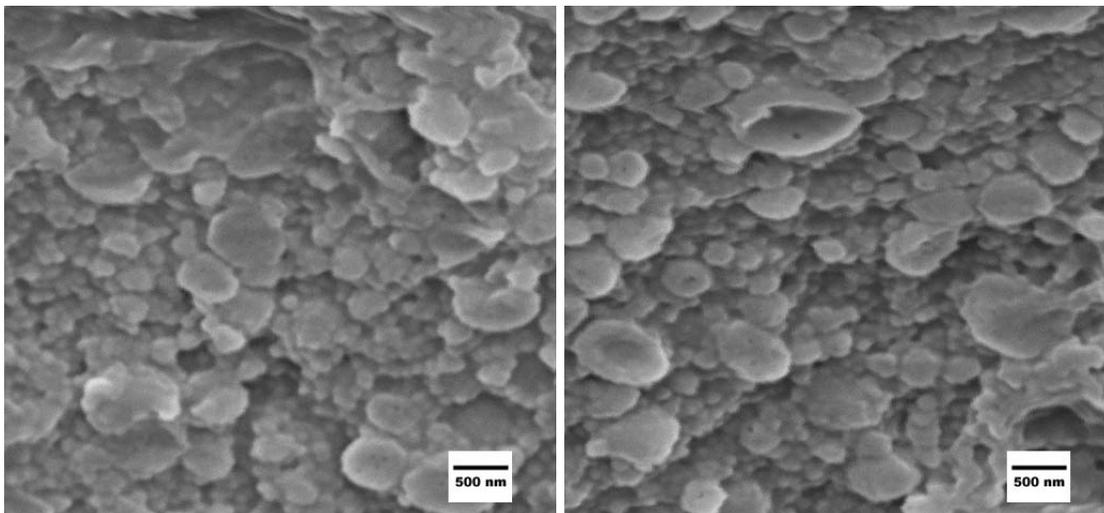
Figura 4.23 - Micrografias de MEV de regiões próximas a parede do ABS Cicolac<sup>®</sup> processado por extrusão nas condições E-1 e injetado na condição I-1, atacado quimicamente com solução sulfocrômica. Menor aumento (a) e maior aumento (b). A fase PB foi retirada no ataque químico.

Em regiões próximas à parede da peça injetada a morfologia permaneceu similar. A ocorrência de partículas maiores de SAN com oclusões de polibutadieno também puderam ser observadas nestas regiões.

Nas condições I-2 de injeção, como mostram as Figura 4.24 e Figura 4.25, a morfologia manteve as principais características porém algumas regiões podem ser classificadas como co-contínuas. É como se além das partículas, placas de SAN estivessem presentes. Isto pode ser observado na Figura 4.24, que mostra micrografias da região central da peça injetada.



(a)



(b)

(c)

Figura 4.24 - Micrografias de MEV de regiões centrais do ABS Cicolac<sup>®</sup> processado por extrusão nas condições E-1 e injetado na condição I-2, atacado quimicamente com solução sulfocrômica. Menor aumento (a) e maior aumento (b) e (c). A fase PB foi retirada no ataque químico.

Em regiões mais próximas da parede da peça, este fenômeno também pôde ser observado (Figura 4.25), porém com menor intensidade.

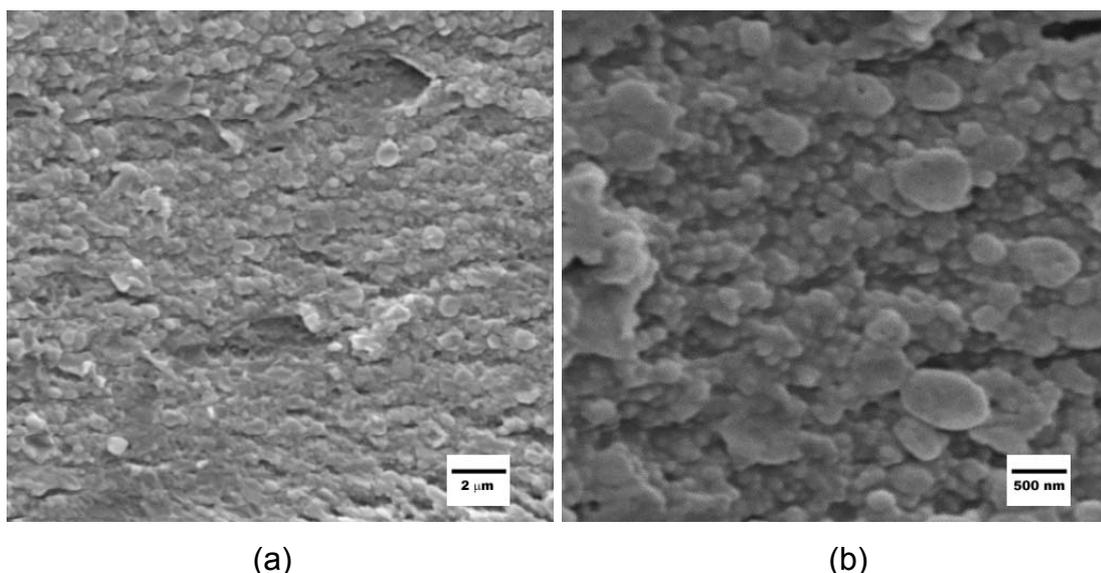


Figura 4.25 - Micrografias de MEV de regiões próximas a parede do ABS Cicolac<sup>®</sup> processado por extrusão nas condições E-1 e injetado na condição I-2, atacado quimicamente com solução sulfocrômica. Menor aumento (a) e maior aumento (b). A fase PB foi retirada no ataque químico.

As crateras referentes às oclusões de polibutadieno nas partículas maiores de SAN também estão presentes nesta condição de injeção.

#### 4.2.3.2 Variação da velocidade de injeção

Observando os resultados da variação do perfil de temperatura na morfologia dos ABS, constatou-se a necessidade de novos testes. A velocidade de injeção é a velocidade com que o polímero fundido preenche a cavidade do molde. Variando este parâmetro conseguem-se cisalhamentos diferentes. Quanto maior a velocidade de fluxo, maior o cisalhamento sofrido pelo material ao entrar na cavidade do molde.

Este estudo foi restringido ao ABS H300L em função de ter sido o único a apresentar inversão de fases no estudo anterior. Para um maior controle, escolheu-se uma nova cavidade que pudesse fornecer mais dados (Figura 3.5). A variação na vazão foi de 40,0 cm<sup>3</sup>/s na primeira condição de injeção, denominada I-3, a 15,0 cm<sup>3</sup>/s na segunda, denominada I-4. O estudo morfológico das placas injetadas foi realizado por MET de uma amostra

retirada do centro da placa, e as micrografias podem ser observadas na Figura 4.26.

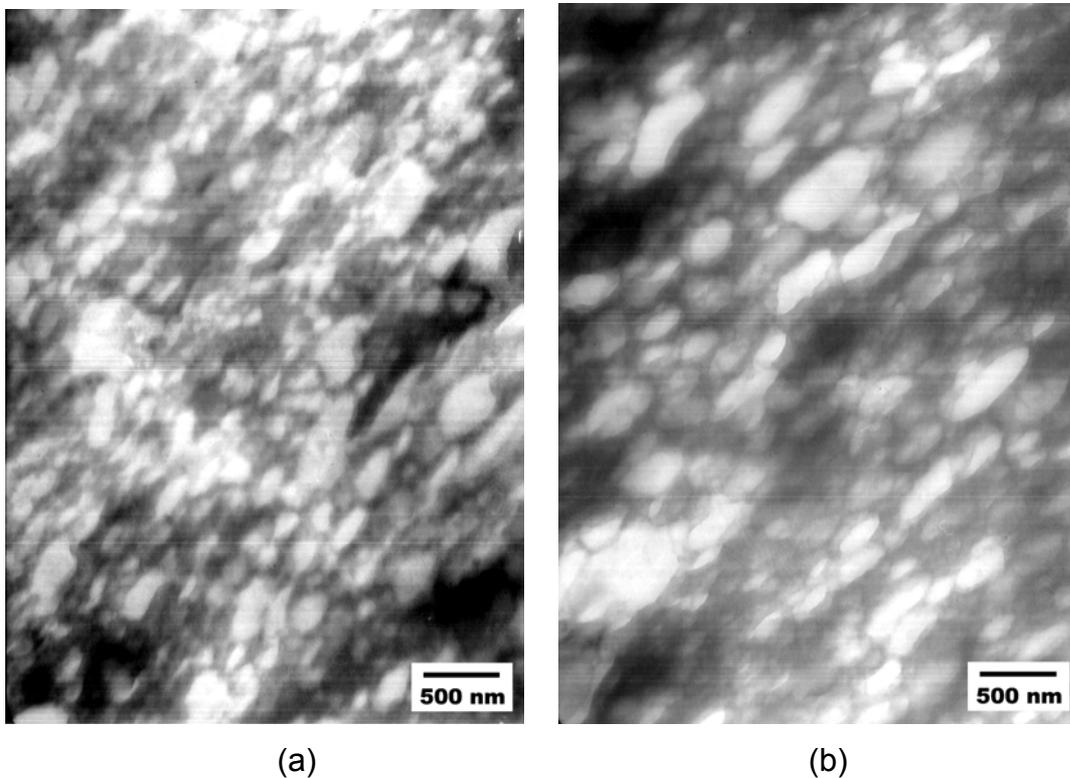


Figura 4.26 - Micrografias de MET do ABS H300L processado por extrusão nas condições E-1 e injetado nas condições I-3 (a) e I-4 (b), tingido com OsO<sub>4</sub>. As áreas claras representam a fase rica em SAN.

Injetando com uma velocidade maior (Figura 4.26a) observa-se que o cisalhamento é mais eficiente na quebra das partículas de SAN, produzindo uma microestrutura mais refinada que a observada em velocidades menores (Figura 4.26b), como esperado.

#### 4.2.3.3 Variação da pressão de recalque

A pressão de recalque é aquela aplicada no final do ciclo de injeção de uma peça. Ela é responsável pela compactação do material na cavidade durante o tempo de resfriamento da mesma, evitando defeitos como rechupes.

Neste caso, a pressão de recalque foi variada de 500bar/1s, condição denominada A, a 1500bar/1s, condição denominada B. Para efeito do estudo morfológico as amostras foram retiradas do centro da placa injetada.

Essas amostras foram analisadas por MET e o resultado pode ser visto na Figura 4.27.

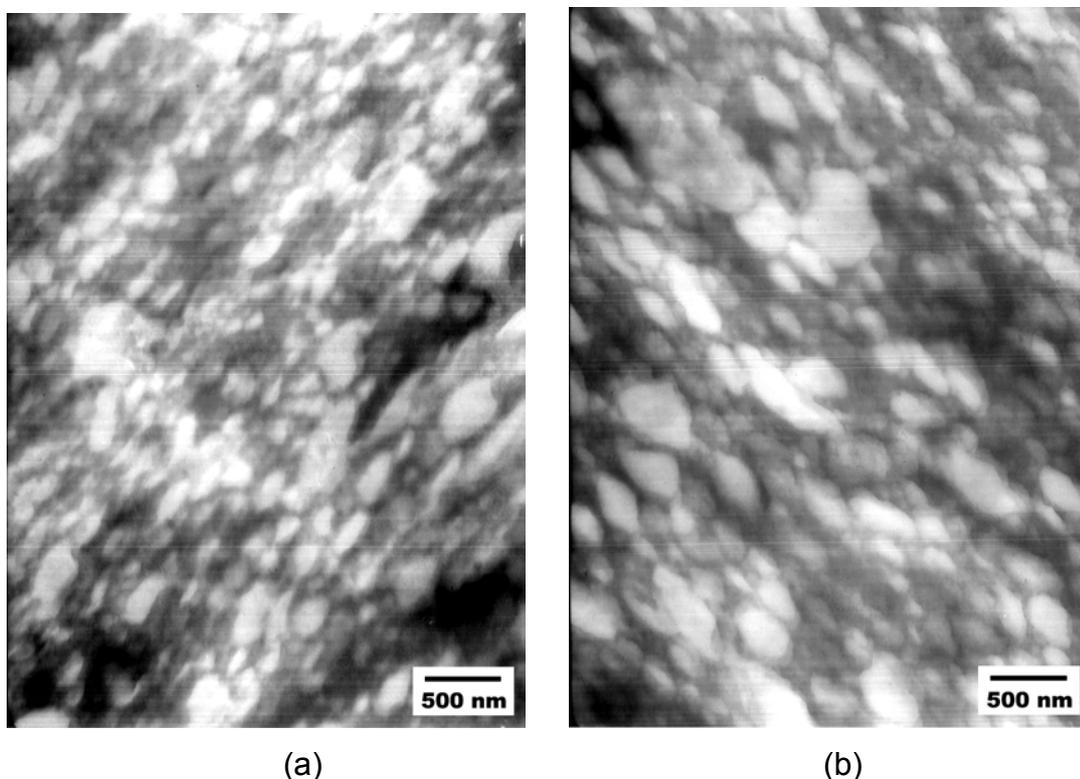


Figura 4.27 - Micrografias de MET do ABS H300L processado por extrusão nas condições E-1 e injetado nas condições I-3 e de recalque A (a) e B (b), tingido com  $\text{OsO}_4$ . As áreas claras representam a fase rica em SAN.

Aparentemente, aumentar a pressão de recalque resultou na coalescência de algumas partículas de SAN. Acredita-se que a pressão seja um dos fatores promovendo coalescência.

#### 4.2.3.4 Variação da pressão no molde

Com o auxílio de transdutores de pressão instalados no molde, foi possível fazer uma avaliação comparativa da pressão de injeção em três pontos diferentes, denominadas P-1, P-2 e P-3. Essas pressões foram registradas com auxílio de um software em função do tempo de injeção. Gráficos representativos deste estudo podem ser vistos na Figura 4.28.

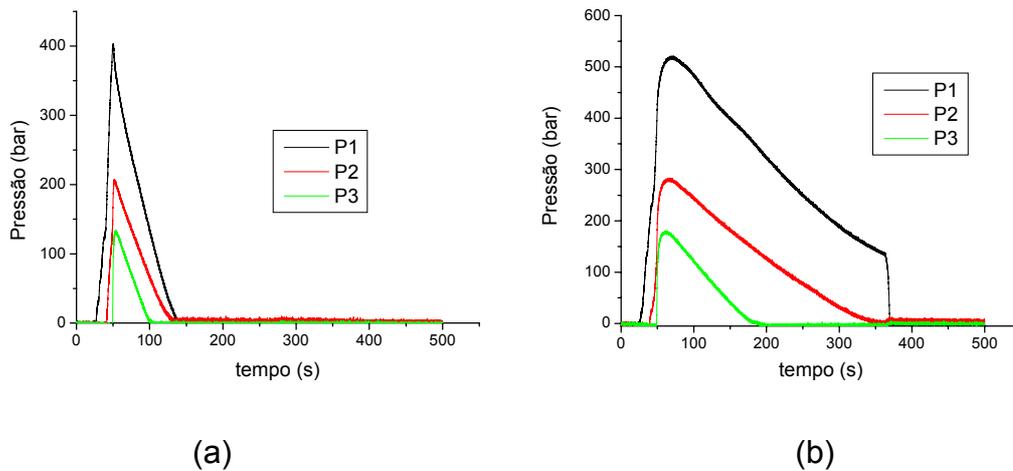


Figura 4.28 – Gráficos de pressão x tempo medidos pelos transdutores de pressão do molde instrumentado nas condições de pressão de recalque A (a) e B (b).

Amostras retiradas de cada um dos pontos de pressão tiveram suas morfologias analisadas por MET e o resultado pode ser visto na Figura 4.29.

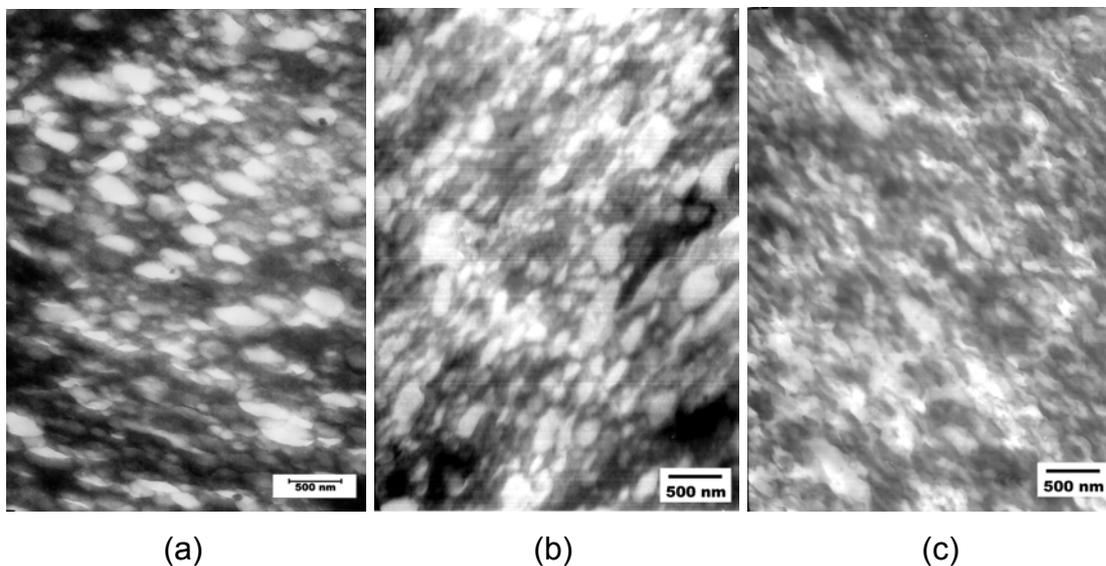


Figura 4.29 - Micrografias de MET do ABS H300L processado por extrusão nas condições E-1 e injetado nas condições I-3 e de recalque A, nos pontos P-1 (a), P-2 (b) e P-3 (c), tingido com  $\text{OsO}_4$ . As áreas claras representam a fase rica em SAN.

Tendo como referência o gráfico pressão x tempo (Figura 4.28a) sabe-se que  $P-1 > P-2 > P-3$ . Neste caso espera-se que a morfologia no ponto

P-1 seja a que apresente maiores partículas de SAN e menor dispersão dessas partículas, em relação a P-2 e P-3. Isso se confirma observando a diferença entre as micrografias da Figura 4.29. No ponto P-3 a morfologia apresenta-se mais refinada (Figura 4.29c), com partículas menores e melhor distribuídas.

Aumentando a pressão de recalque, condição B, as morfologias nos pontos de medida de pressão apresentaram-se como na Figura 4.30.

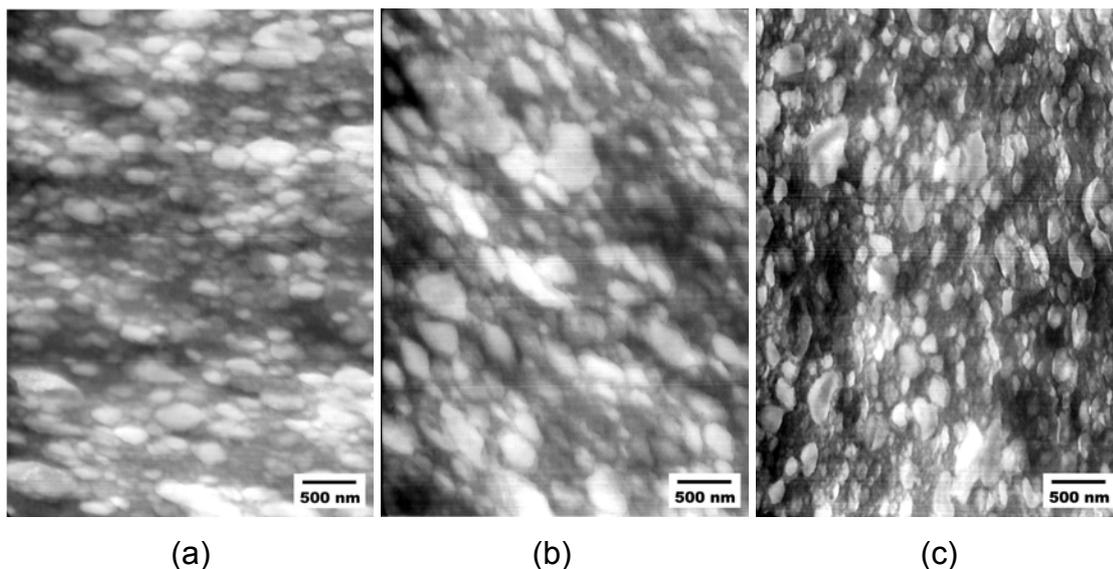


Figura 4.30 - Micrografias de MET do ABS H300L processado por extrusão nas condições E-1 e injetado nas condições I-3 e de recalque B, nos pontos P-1 (a), P-2 (b) e P-3 (c), tingido com  $\text{OsO}_4$ . As áreas claras representam a fase rica em SAN.

Em função da alta viscosidade do material, a pressão de recalque foi mais efetiva na entrada do molde (Figura 4.28a), ou seja, na região de P-1. Sendo assim, o material extra injetado para manter a pressão de recalque ficou preso à regiões próximas ao ponto P-1 e a morfologia neste ponto foi influenciada por este fato. Como vemos pelas micrografias, a morfologia no ponto P-1 (Figura 4.30a) assemelha-se mais a morfologia do ponto P-3 (Figura 4.30c), onde a pressão é menor. Esta semelhança pode estar ligada a maior quantidade de material no ponto P-1 resultando em uma mistura mais eficiente com a entrada do material neste ponto, evitando a coalescência como observado no caso anterior.

### 4.3 Influência do teor de SAN livre de enxertia na morfologia do ABS

Foram preparadas blendas dos três ABS diferentes com uma resina SAN. As Figura 4.31, Figura 4.32 e Figura 4.33 mostram as morfologias destas blendas com 0; 2,5; 5; 10; 20 e 30% em massa de SAN incorporado, após injeção. A Tabela 4.5 mostra o que representa cada porcentagem em massa de SAN em termos de diluição.

Tabela 4.5 – Relação entre a porcentagem em massa de SAN incorporada e a porcentagem total das fases, para cada ABS.

% SAN incorporado	ABS								
	H300L			870			Cyclac <sup>®</sup>		
	% SAN		% PB	% SAN		% PB	% SAN		% PB
	enxert. <sup>(1)</sup>	livre <sup>(2)</sup>		enxert. <sup>(1)</sup>	livre <sup>(2)</sup>		enxert. <sup>(1)</sup>	livre <sup>(2)</sup>	
<b>0</b>	35,6	11,9	52,5	26,4	24,4	49,2	23,6	25,5	50,9
<b>2,5</b>	34,7	14,1	51,2	25,7	26,3	48,0	23,0	27,4	49,6
<b>5,0</b>	33,8	16,3	49,9	25,1	28,2	46,7	22,4	29,3	48,3
<b>10,0</b>	32,0	20,7	47,3	23,8	31,9	44,3	21,2	33,0	45,8
<b>20,0</b>	28,5	29,5	42,0	21,1	39,5	39,4	18,9	40,4	40,7
<b>30,0</b>	24,9	38,4	36,7	18,5	47,1	34,4	16,5	47,9	35,6
<b>50,0</b>	17,8	55,9	26,3	-	-	-	-	-	-

<sup>(1)</sup> Valores calculados com base na EG de cada ABS

<sup>(2)</sup> Valores calculados por exclusão

Os valores mostrados na tabela acima só são verdadeiros se o SAN incorporado for miscível com o SAN livre do ABS, senão, o SAN incorporado formaria mais uma fase dentro da microestrutura do ABS. Este fato só será confirmado através da comparação entre os SAN e pela observação da morfologia das blendas.

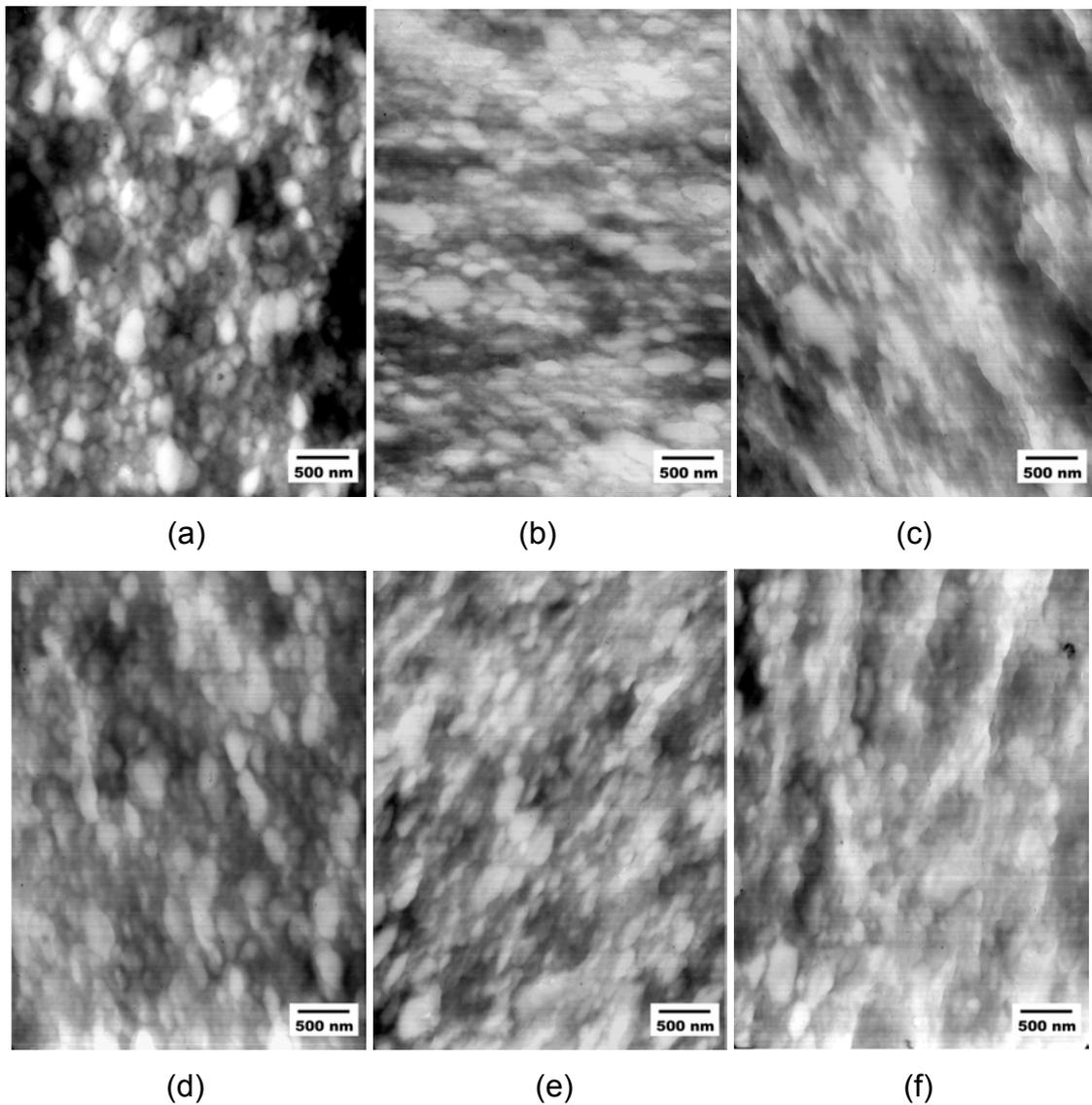


Figura 4.31 - Micrografias de MET das blendas ABS H300L/SAN processadas por extrusão nas condições E-1 e injetadas nas condições I-1, com 0% SAN (a), 2,5% SAN (b), 5% SAN (c), 10% SAN (d), 20% SAN (e) e 30% SAN (f), tingido com  $\text{OsO}_4$ . As áreas claras representam a fase rica em SAN.

O teor de SAN livre de enxertia é o responsável pela fase SAN com maior mobilidade. Aumentando este teor espera-se a inversão das fases obtendo uma morfologia semelhante à dos ABS comerciais, onde a fase rica em SAN é a fase matriz e as partículas de borracha formam a fase dispersa [02].

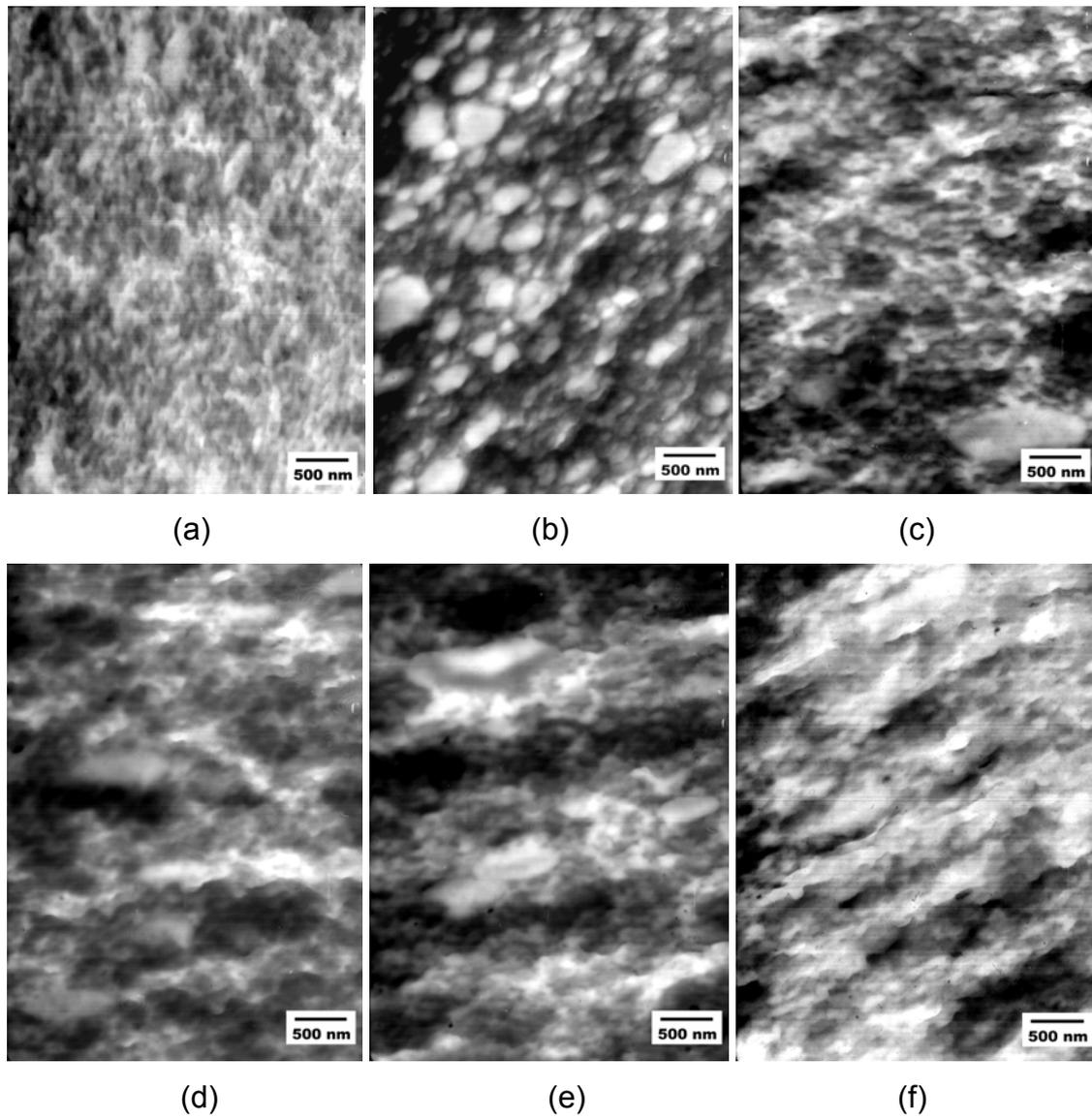


Figura 4.32 - Micrografias de MET das blendas ABS 870/SAN processadas por extrusão nas condições E-1 e injetadas nas condições I-1, com 0% SAN (a), 2,5% SAN (b), 5% SAN (c), 10% SAN (d), 20% SAN (e) e 30% SAN (f), tingido com  $\text{OsO}_4$ . As áreas claras representam a fase rica em SAN.

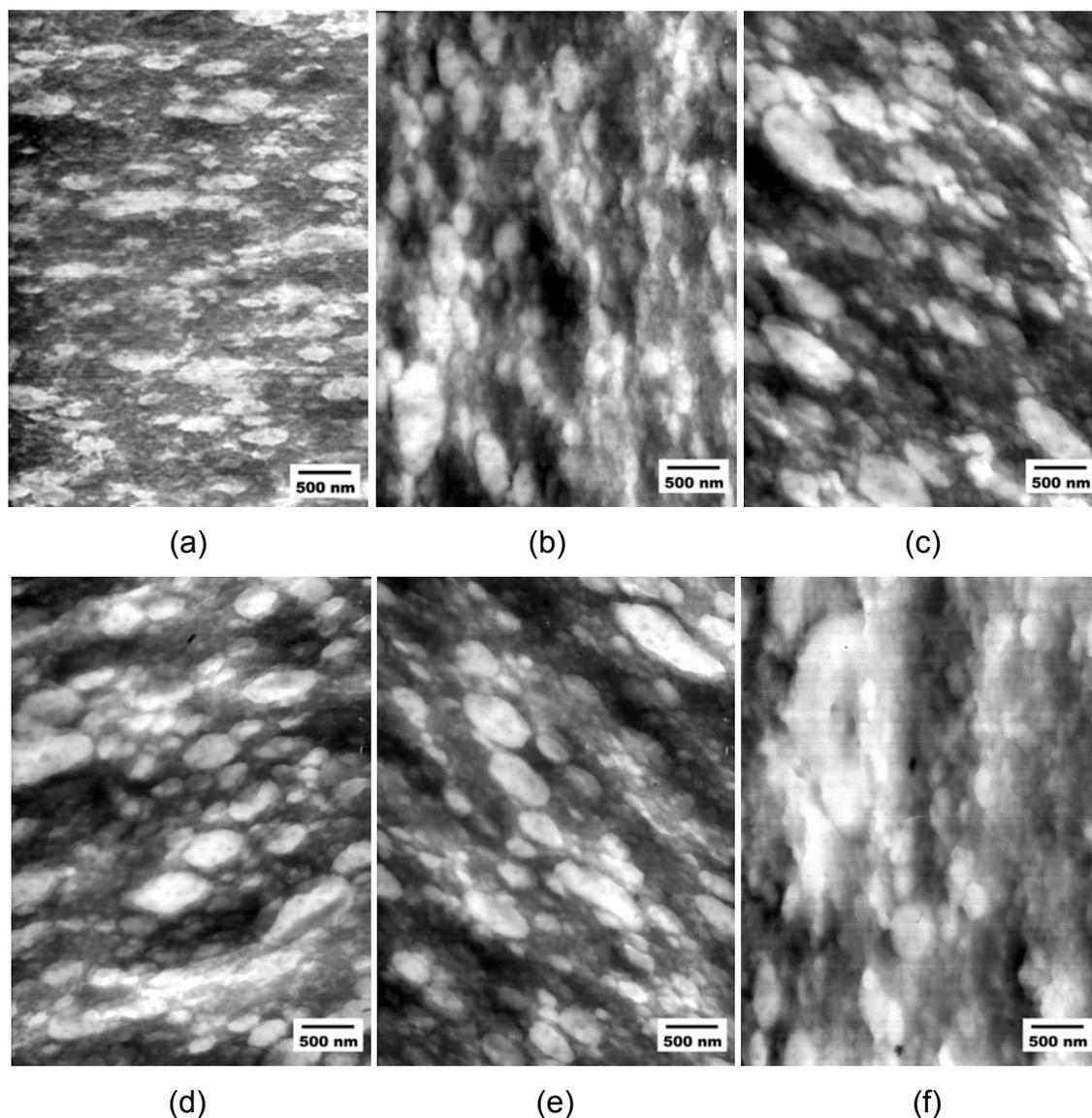


Figura 4.33 - Micrografias de MET das blendas ABS Cycloac<sup>®</sup>/SAN processadas por extrusão nas condições E-1 e injetadas nas condições I-1, com 0% SAN (a), 2,5% SAN (b), 5% SAN (c), 10% SAN (d), 20% SAN (e) e 30% SAN (f), tingido com OsO<sub>4</sub>. As áreas claras representam a fase rica em SAN.

Para os três casos não foi possível observar a inversão de fases. Acredita-se que a porcentagem de SAN incorporado não tenha sido suficiente para saturar a fase borrachosa que ainda tem capacidade para dispersar partículas de SAN. Sabe-se que com 40% em massa de SAN (com propriedades reológicas semelhantes ao utilizado neste estudo) no ABS H300L a fase matriz é a fase rica em SAN [02]. Para efeito de comparação, preparou-

se uma blenda deste ABS com o SAN Nitriflex<sup>®</sup> na composição 50/50 em massa. Esta composição foi também extrudada e injetada, e corpos de prova de tração foram utilizados na determinação da morfologia que se apresentou como na Figura 4.34.

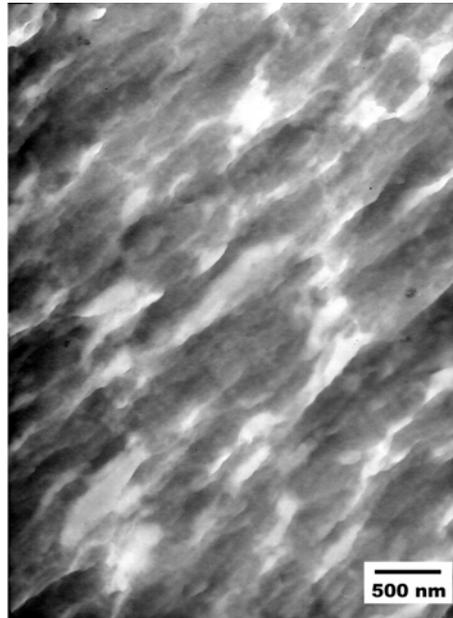


Figura 4.34 – Micrografia de MET da blenda ABS H300L/SAN com 50% SAN processada por extrusão nas condições E-1 e injetada nas condições I-1, tingida com OsO<sub>4</sub>. As áreas claras representam a fase rica em SAN.

Embora a fase borrachosa ainda domine a área da figura, por ter uma densidade inferior a da fase SAN, percebe-se em alguns locais, aglomerados de borracha circundados por SAN (fase clara). A observação fica prejudicada pelo alto grau de orientação da estrutura, ficando difícil afirmar qual é a fase matriz do sistema.

Outra hipótese é a diferença entre o SAN livre de enxertia já existente nos ABS e o SAN incorporado mecanicamente. Esta diferença química ou estrutural entre os SAN pode levar a imiscibilidade entre eles o que favorece a dispersão do SAN incorporado em novas partículas. Gennes e Eastmond, citados por Kim e colaborador [08] constataram que blendas entre polímeros enxertados e polímeros livres de enxertia não são sempre miscíveis. Molan e Schmitt e colaboradores, citados por Kudva e colaboradores [18], sugerem que SAN com massas molares típicas a produtos comerciais são

geralmente imiscíveis entre si se o teor de AN diferir em mais de 5% em massa. Isso é particularmente verdade no caso do SAN livre do ABS H300L que possui 15,3% em massa de AN enquanto o SAN Nitriflex<sup>®</sup> incorporado possui 21,4% em massa (Tabela 4.1), uma diferença de aproximadamente 6% em massa.

Caso esta imiscibilidade esteja ocorrendo, a composição de fases nas blendas seria como na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Relação entre a porcentagem em massa de SAN incorporada e a porcentagem total das fases, para cada ABS, no caso dos SAN serem imiscíveis.

% SAN Incor- porada	ABS											
	H300L				870				Cycolac <sup>®</sup>			
	% SAN			%	% SAN			%	% SAN			%
	enx. <sup>(1)</sup>	livre <sup>(2)</sup>	incorp.	PB	enx. <sup>(1)</sup>	livre <sup>(2)</sup>	incorp.	PB	enx. <sup>(1)</sup>	livre <sup>(2)</sup>	incorp.	PB
0	35,6	11,9	0	52,5	26,4	24,4	0	49,2	23,6	25,5	0	50,9
2,5	34,7	11,6	2,5	51,2	25,7	23,8	2,5	48,0	23,0	24,9	2,5	49,6
5,0	33,8	11,3	5,0	49,9	25,1	23,2	5,0	46,7	22,4	24,3	5,0	48,3
10,0	32,0	10,7	10,0	47,3	23,8	21,9	10,0	44,3	21,2	23,0	10,0	45,8
20,0	28,5	9,5	20,0	42,0	21,1	19,5	20,0	39,4	18,9	20,4	20,0	40,7
30,0	24,9	8,4	30,0	36,7	18,5	17,1	30,0	34,4	16,5	17,9	30,0	35,6
50,0	17,8	5,9	50,0	26,3	-			-	-			-

<sup>(1)</sup> Valores calculados com base na EG de cada ABS

<sup>(2)</sup> Valores calculados por exclusão

Fazendo então um paralelo com os resultados observados por Yamakawa [02], não surpreende o fato da morfologia não ter invertido até 30% em massa de SAN incorporado. A porcentagem real de SAN livre formando uma única fase é 30% enquanto que a porcentagem de SAN livre total para a inversão de fase está próxima de 52% em massa; sendo que pode ser ainda menor (50% em massa, considerando que a morfologia da Figura 4.34 está invertida).

Com base nessas observações, pode-se dizer que em nenhum dos casos estudados o SAN incorporado foi miscível com o SAN livre. Houve então a formação de novas partículas de SAN livre na microestrutura.

Ainda pela observação das Figura 4.31, Figura **4.32**, Figura **4.33** e Figura **4.34**, pode-se dizer que existe uma tendência a orientação da microestrutura com a adição de copolímero SAN. Quanto maior a quantidade de SAN incorporado, maior a orientação observada.

## 5 Conclusões

Novos conhecimentos sobre ABS com alto teor de borracha foram adquiridos com este trabalho.

A caracterização morfológica dos três ABS estudados mostrou-se complexa. A fase rica em polibutadieno, na forma de aglomerados, parece constituir a matriz do sistema. Observou-se uma dependência da morfologia dos ABS com o tipo e os parâmetros de processamento, embora nenhuma tendência clara tenha sido estabelecida. Observou-se ainda, que a morfologia dos ABS estudados é heterogênea ao longo da espessura de corpos de prova injetados, fato evidenciado nas micrografias de MEV. Essa heterogeneidade foi mais evidente no ABS H300L que apresentou até inversão de fases em uma das amostras estudadas.

A adição de SAN aos ABS, em até 30% em massa, não levou a inversão completa de fases. Quanto maior a quantidade de SAN incorporada, maior a orientação da microestrutura da blenda. A observação da inversão de fases com a adição de 50% em massa de SAN no ABS H300L ficou prejudicada pela alta orientação da estrutura.

A inversão de fases decorrente da adição de SAN é dependente da miscibilidade deste com o SAN já presente no ABS.



## **6 Sugestões para Trabalhos Futuros**

Estudar a morfologia do ABS e de suas blendas com SAN utilizando uma técnica de microscopia que elimine ataques químicos, descartando erros inerentes ao tingimento, como MFA e MET com auxílio de filtros.

Utilizar extrusora de mono e dupla rosca e observar as variações de morfologia nos ABS puros e em blendas ABS/SAN. Variar a configuração de rosca aumentando e/ou diminuindo o cisalhamento e o tempo de residência.

Avaliar o desenvolvimento da morfologia ao longo da extrusão, coletando amostras de diferentes pontos da injetora.

Investigar a influência de aditivos na morfologia pós-processamento. Utilizar SAN retirados diretamente do reator, ou seja, sem aditivos de processamento e anti-degradação, na confecção das blendas ABS/SAN.

Utilizar diferentes SAN, com diferentes quantidades de AN, na confecção de blendas ABS/SAN e avaliar sua influência na morfologia. Fazer um mapa de miscibilidade entre estes SAN e os SAN livre retirados dos ABS.

Caracterizar mecanicamente os ABS puros e suas blendas com até 30% em massa de SAN. Determinar a transição frágil-dúctil dos ABS.



## 7 Referências Bibliográficas

- 01 HAN, C. D. **Multiphase Flow in Polymer Processing**. New York: Academic Press, 1981.
- 02 YAMAKAWA, R. S. **Estudos de tenacificação de terpolímeros ABS através de misturas com copolímeros SAN**. São Carlos, 2000. 155p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos.
- 03 MANTOVANI, G. L. **Compatibilização por extrusão reativa de blendas poliméricas PBT/ABS e estudo da estabilidade da morfologia de fases**. São Carlos, 2002. 243p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos.
- 04 ARAÚJO, E. M. **Tenacificação da poliamida 6 com ABS por meio da técnica de compatibilização in situ com o uso de copolímeros acrílicos reativos**. São Carlos, 2001. 207p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos.
- 05 GIACONI, G. F.; CASTELLANI, L.; MAESTRINI, C.; RICCÒ, T. Development of toughness in ABS resins. **Polymer**, v.39, n.25, p.6315-6324, 1998.
- 06 BASSANI, A. **Tenacificação da poliamida-6 com AES e compatibilizantes acrílicos reativos**. São Carlos, 2003. 193p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos.

- 07 LAROCCA, N. M. **Tenacificação do poli(terftalato de butileno) (PBT) através da incorporação de acrilonitrila-EPDM-estireno (AES) e de compatibilizantes reativos.** São Carlos, 2004. 204p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos.
- 08 KIM, B. K., SHIN, G. S. Melt blends of SAN with SAN-graft-polybutadiene (PB). **Journal of Applied Polymer Science**, v.48, n.6, p.945-951, 1993.
- 09 TRIACCA, V. J., ZIAEE, S., BARLOW, J. W., KESKKULA, H., PAUL, D. R. Reactive compatibilization of blends of nylon 6 and ABS materials. **Polymer**, v.32, n.8, p.1401-1413, 1991.
- 10 MAJUNDAR, B.; KESKKULA, H., PAUL, D. R. Deformation mechanisms in nylon 6 / ABS blends. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v.32, n.12, p.2127-2133, 1994.
- 11 MAJUMDAR, B., KESKKULA, H., PAUL, D. R. Effect of the nature of the polyamide on the properties and morphology of compatibilized nylon / acrylonitrile-butadiene-styrene blends. **Polymer**, v.35, n.25, p. 5468-5477, 1994.
- 12 HAGE JR., E., HALE, W., KESKKULA, H., PAUL, D. R. Impact modification of poly(butylenes 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, n.2, p.365-377, 1999.

- 14 HALE, W., KESKKULA, H., PAUL, D. R. Fracture behavior of PBT-ABS blends compatibilized by methyl methacrylate – glycidyl methacrylate – ethyl acrylate terpolymers. **Polymer**, v.40, n.12, p.3353-3365, 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, n.13, p.3621-3629, 1999.
- 16 HALE, W., KESKKULA, H., PAUL, D. R. Effect of crosslinking reactions and order of mixing on properties of compatibilized PBT/ABS blends. **Polymer**, v.40, n.13, p.3665-3676, 1999.
- 17 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, n.15, p.4237-4250, 1999.
- 18 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, n.1, p.239-258, 2000.
- 19 KUDVA, R. A.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Properties of compatibilized nylon 6/ABS blends. Part I. Effect of ABS type. **Polymer**, v.41, n.1, p.225-237, 2000.
- 20 KUDVA, R. A., KESKKULA, H., PAUL, D. R. Compatibilization of nylon 6 / ABS blends using glycidyl methacrylate methyl methacrylate copolymers. **Polymer**, v.39, n.12, p.2447-2460, 1998.
- 21 PRESSLY, T. G., KESKKULA, H., PAUL, D. R. Temperature dependence of the fracture behavior of nylon 6 / ABS blends. **Polymer**, v.42, n.7, p.3043-3055, 2001.

- 22 HAGE JR., E.; PESSAN, L. A. **Aperfeiçoamento em Tecnologia de Plásticos. Módulo 7: Blendas Poliméricas.** São Carlos, 2001. 142p. Apostila. Universidade Federal de São Carlos.
- 23 PAUL, D. R., BARLOW, J. W., KESKKULA, H. Polymer blends. In: **Encyclopedia of polymer science and engineering**, New York: John Wiley & Sons, v.12, 2<sup>a</sup> ed., p. 435, 1988.
- 24 LEE, Y.; CHAR, K. Enhancement of interfacial adhesion between amorphous polyamide and polystyrene by in-situ copolymer formation at the interface. **Macromolecules**, v. 27, n. 9, p. 2603-2606, 1994.
- 25 BUCKNALL, C. B. **Toughened Plastics.** London: Applied Science Publ., 1977.
- 26 ECHTE, A. Rubber-toughened styrene polymers: a review. In: **Rubber-toughened Plastics - Advanced Chemistry Series 222.** Ed C. K. Riew, Washington: American Chemical Society, 1989.
- 27 LENZ, R. W. **Organic Chemistry of Synthetic High Polymers.** New York: Interscience Publishers, 1967.
- 28 PAUL, D. R.; NEWMAN, S. **Polymer Blends.** New York: Academic Press, v.1 e 2, 1978.
- 29 UTRACKI, L. A. **Polymer Alloys and Blends.** Munich: Hanser Publishers, 1990.

- 30 UTRACKI, L. A.; SHI, Z. H. Development of Polymer Blend Morphology during Compounding in a Twin-Screw Extruder. Part I: Droplet Dispersion and Coalescence – A Review. **Polymer Engineering and Science**, v.32, n.24, p.1824-1833, 1992.
- 31 LIANG, J. Z. Effects of extrusion conditions on rheological behavior of acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer melt. **Journal of Applied Polymer Science**, v.85, n.3, p.606-611, 2002.
- 32 CHANG, M. C. O.; NEMETH, R. L. Rubber particle agglomeration phenomena in acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) polymers. I. Structure-property relationships study on rubber particle agglomeration and model surface appearance. **Journal of Applied Polymer Science**, v.61, n.6, p.1003-1010, 1996.
- 33 BERNAL, C. R.; FRONTINI, P. M.; SFORZA, M.; BIBBÓ, M. A. Microstructure, deformation, and fracture behavior of commercial ABS resins. **Journal of Applied Polymer Science**, v.58, n.1, p.1-10, 1995.
- 34 ITO, E. N. **Análise do desenvolvimento morfológico da blenda polimérica PBT/ABS durante as etapas de mistura por extrusão e moldagem por injeção**. São Carlos, 2003. 156p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos.
- 35 JORGE JR., A. M.; BOTTA FO, W. J. **Microscopia Eletrônica de Varredura e sua Utilização na Resolução de Problemas Industriais**. São Carlos, 2003. 138p. Apostila. Universidade Federal de São Carlos.

- 36 AOKI, J. Dynamic viscoelastic properties of ABS polymers in the molten state. 5. Effect of grafting degree. **Macromolecules**, v.20, n.9, p.2208-2213, 1987.
- 37 KIM, J. K., LEE, H. The effect of PS-GMA as an *in situ* compatibilizer on the morphology and rheological properties of the immiscible PBT/PS blend, **Polymer**, v.37, n.2, p.305-311, 1996.
- 38 KESKKULA, H., PAUL, D. R. Toughening agents for engineering polymers. In: **Rubber Toughened Engineering Plastics**, London: Chapman & Hall, 1994.
- 39 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.
- 40 CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2002.
- 41 TADMOR, Z., GOGOS, C. **Principles of Polymer Processing**. Canada: John Wiley & Sons, 1979.

## Apêndice A

### Reometria Capilar

A análise de reometria capilar foi realizada somente para o SAN Nitriflex. Os ABS, por conterem alto teor de borracha, são muito viscosos em seu estado fundido não sendo possível o uso desta técnica na determinação de suas características reológicas.

O reômetro utilizado é da marca Instron, modelo 4467. O ensaio foi realizado a 240°C.

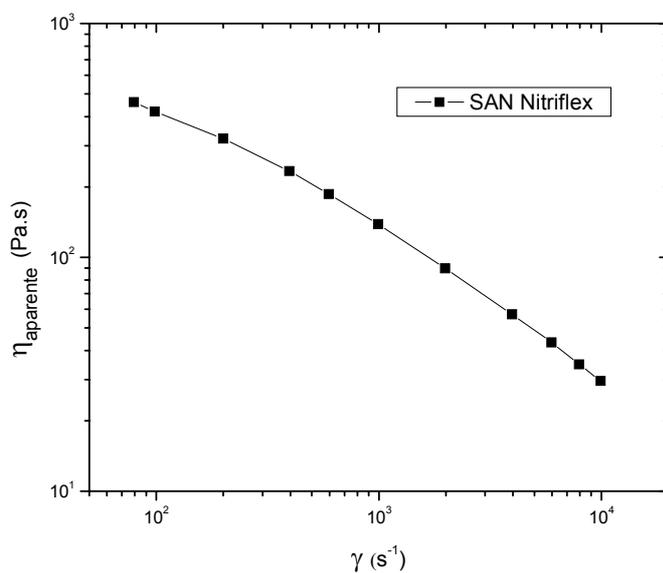
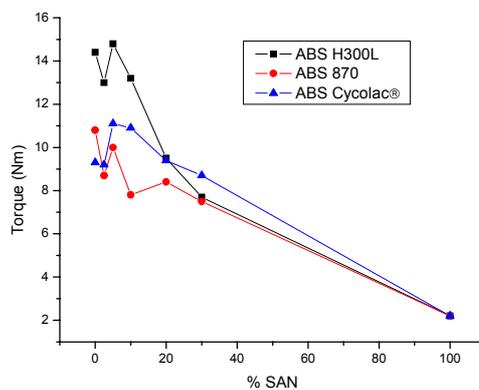


Figura A.1 – Gráfico de viscosidade aparente x taxa de cisalhamento para o SAN Nitriflex.

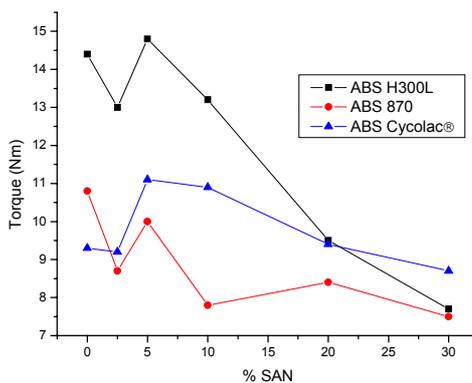


## Apêndice B

Os dados da Tabela 4.3 de reometria de torque podem também ser visualizados através dos gráficos mostrados na Figura B.1.



(a)



(b)

Figura B.1 – Gráficos Torque x % SAN para os três ABS após 10 min a  $100\text{min}^{-1}$  e  $220^{\circ}\text{C}$ , até 100% SAN (a) e até 30% SAN (b).



### Apêndice C

#### Influência da história de processamento.

As micrografias apresentadas durante o estudo da influência dos parâmetros de injeção na morfologia dos ABS são referentes a amostras que foram extrudadas nas condições E-1. Porém, micrografias das amostras injetadas dos grânulos obtidos nas condições E-2 de extrusão.

As Figura C.1, Figura C.2 e Figura C.3 mostram micrografias do ABS H300L nas diferentes condições de injeção.

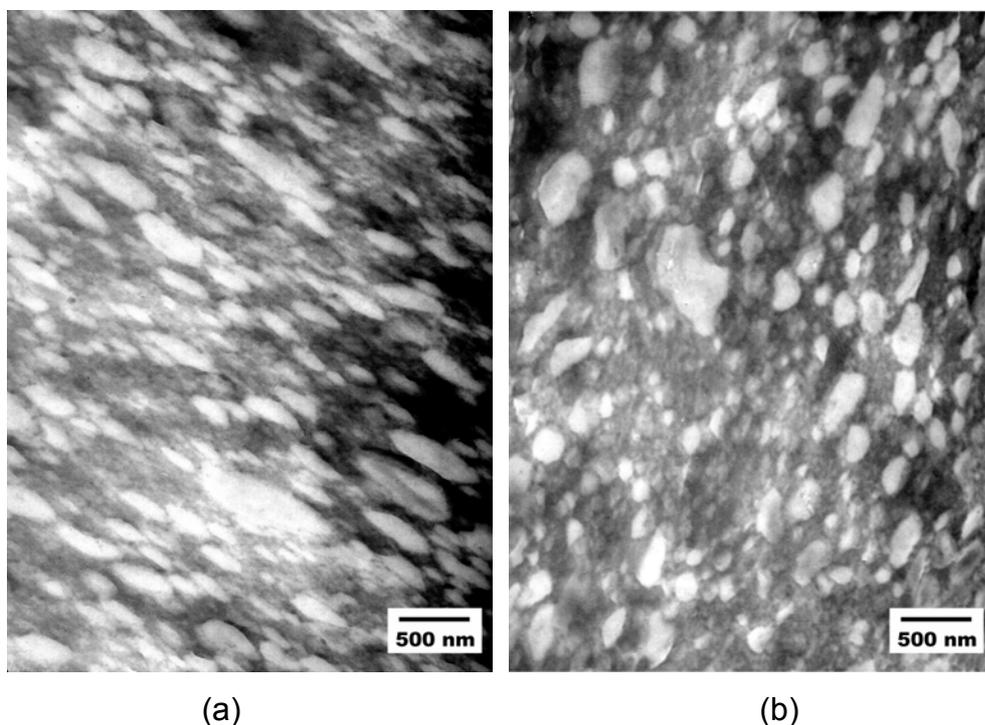


Figura C.1 - Micrografias de MET do ABS H300L processado por extrusão nas condições E-2 e injetado nas condições I-1 (a) e I-2 (b), tingido com OsO<sub>4</sub>. As áreas claras representam a fase rica em SAN.

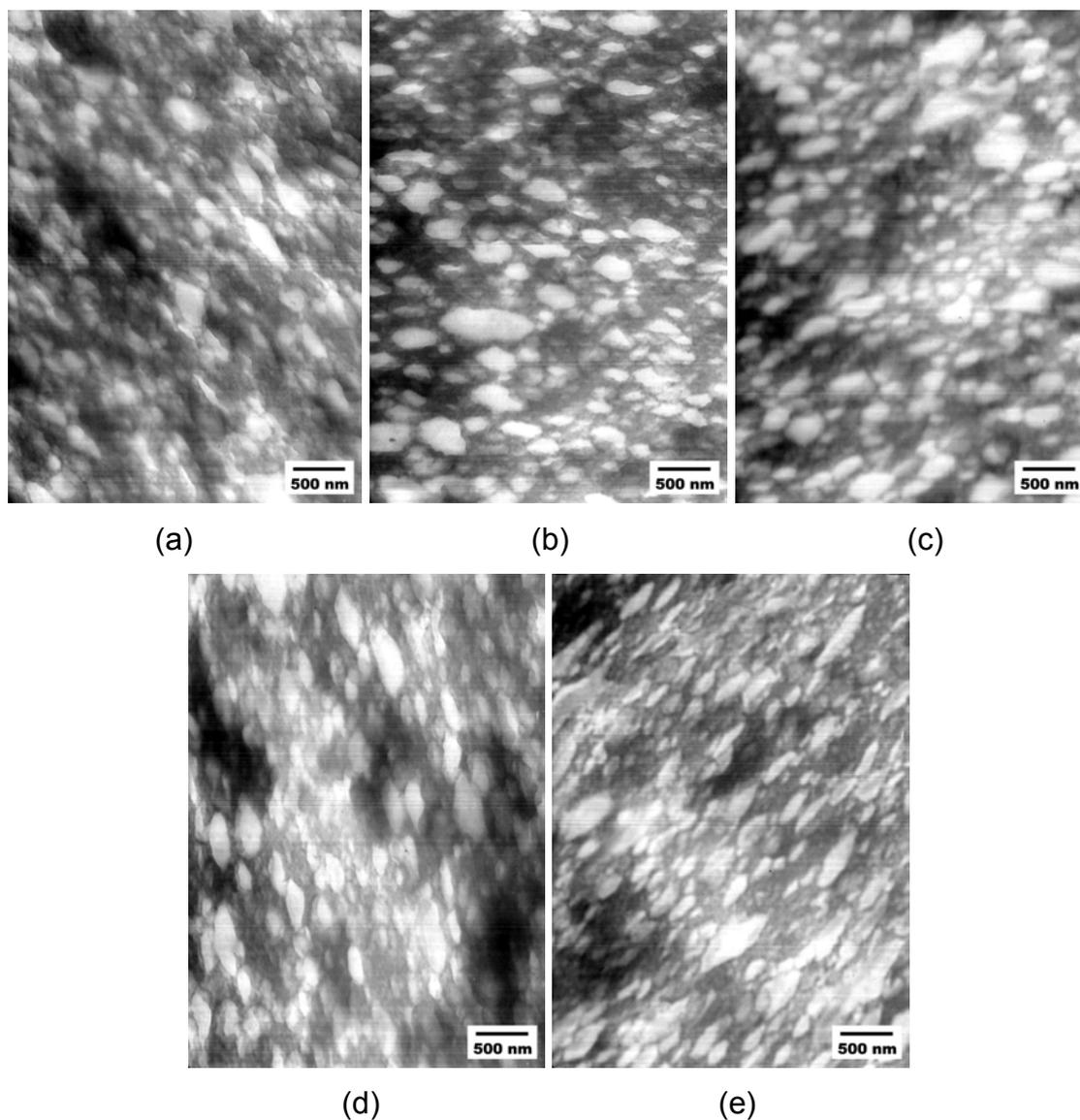


Figura C.2 - Micrografias de MET do ABS H300L processado por extrusão nas condições E-2 e injetado nas condições I-3 e de recalque A, nos pontos P-1 (a), P-2 (b) e P-3 (c); e de recalque B, nos pontos P-2 (d) e P-3 (e), tingido com  $\text{OsO}_4$ . As áreas claras representam a fase rica em SAN.

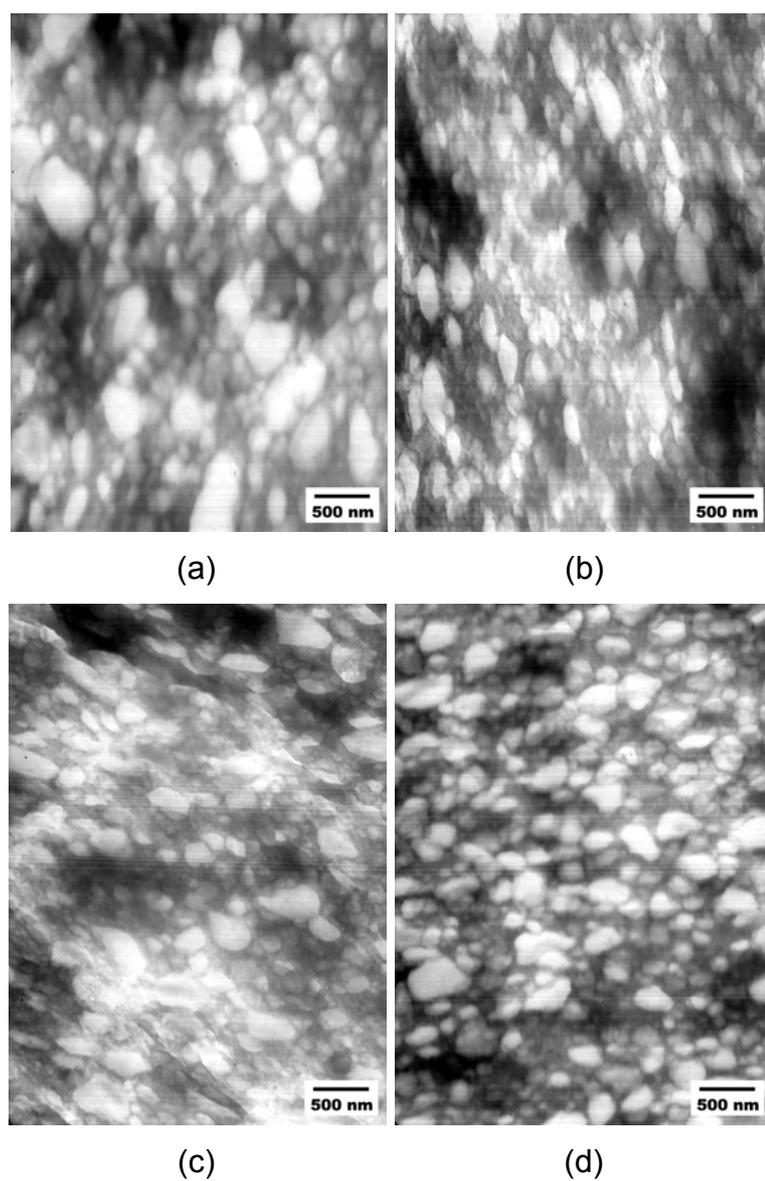


Figura C.3 - Micrografias de MET do ABS H300L processado por extrusão nas condições E-2 e injetado nas condições I-4 e de recalque A, nos pontos P-2 (a) e P-3 (b); e de recalque B, nos pontos P-2 (c) e P-3 (d), tingido com  $\text{OsO}_4$ . As áreas claras representam a fase rica em SAN.

A Figura C.4 mostra micrografias do ABS 870 nas diferentes condições de injeção.

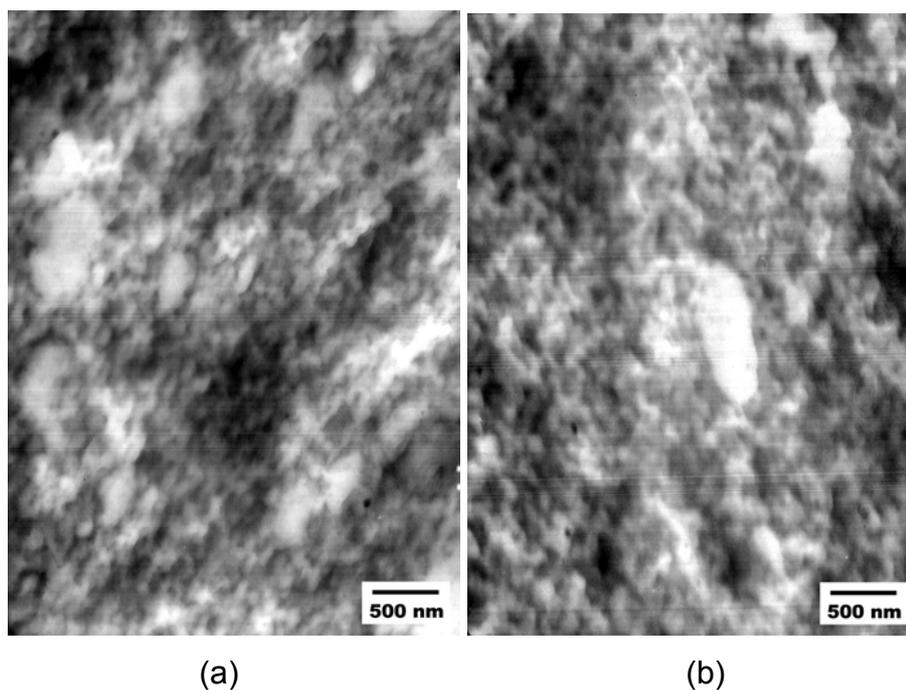


Figura C.4 - Micrografias de MET do ABS 870 processado por extrusão nas condições E-2 e injetado nas condições I-1 (a) e I-2 (b), tingido com  $\text{OsO}_4$ . As áreas claras representam a fase rica em SAN.

A Figura C.5 mostra micrografias do ABS Cicolac<sup>®</sup> nas diferentes condições de injeção.

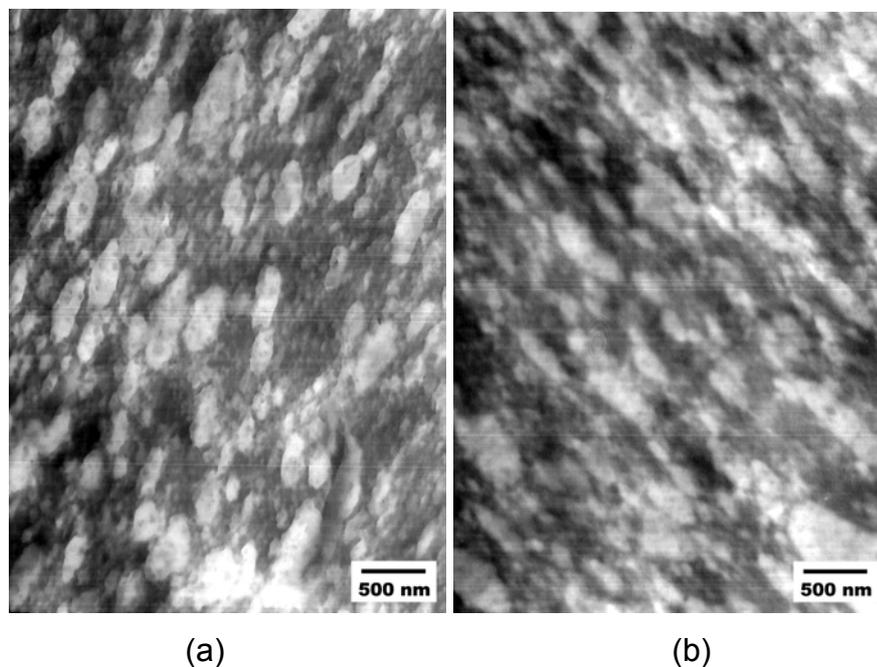


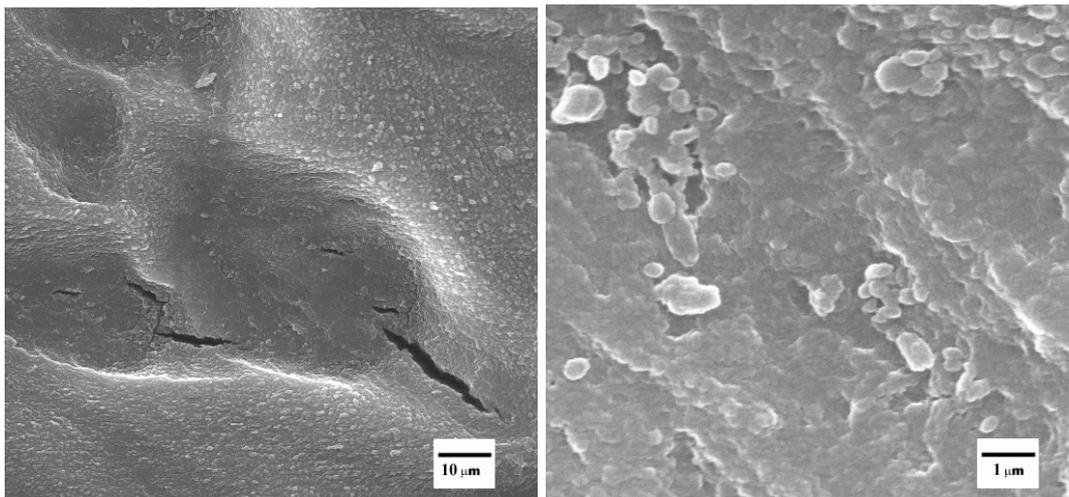
Figura C.5 - Micrografias de MET do ABS Cicolac processado por extrusão nas condições E-2 e injetado nas condições I-1 (a) e I-2 (b), tingido com  $\text{OsO}_4$ . As áreas claras representam a fase rica em SAN.

## Apêndice D

### Testes de tempo de ataque e do tipo de corte

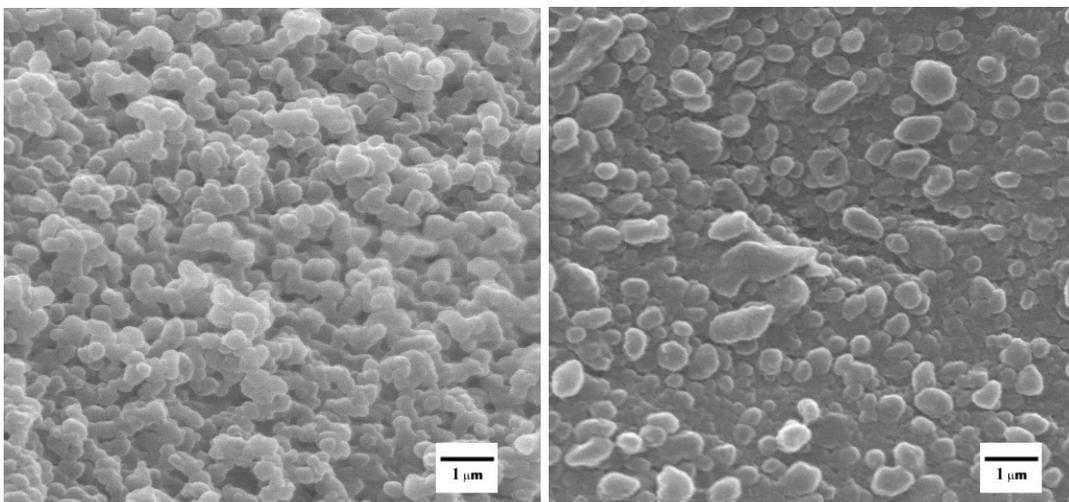
Teste do tempo de ataque químico com solução sulfocrômica para observação das amostras com MEV. Este teste foi feito para amostras de ABS H300L injetadas.

a) 15s de ataque à 80°C, secção longitudinal ao fluxo de injeção.



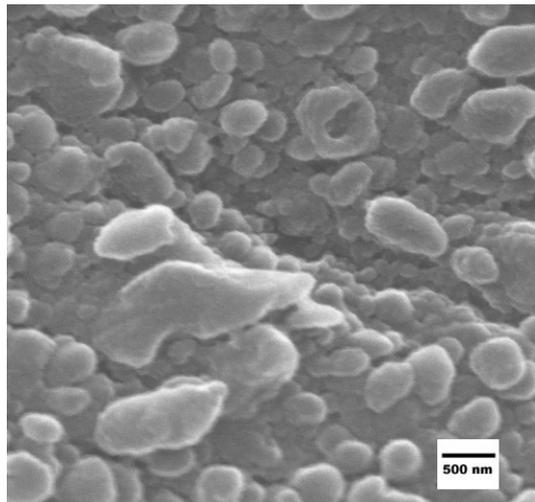
(a)

(b)



(c)

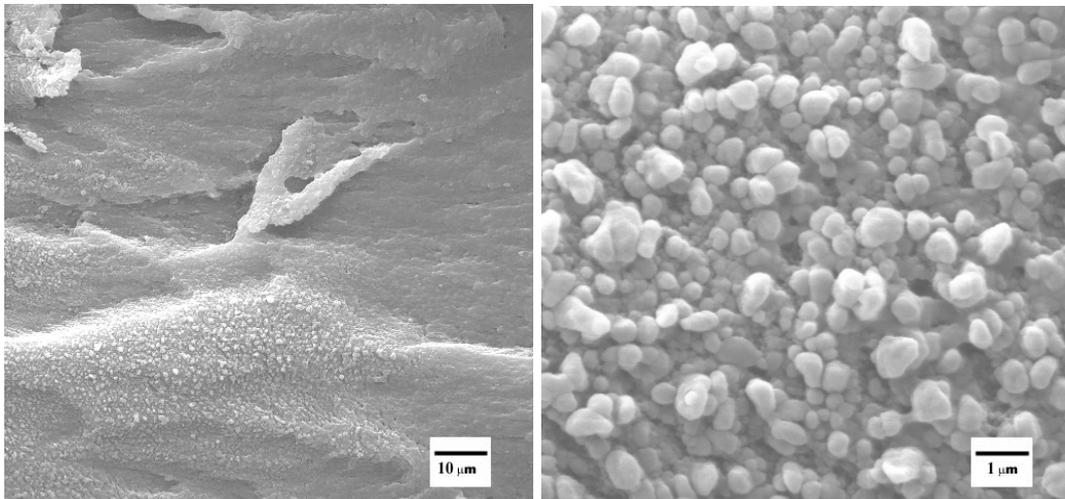
(d)



(e)

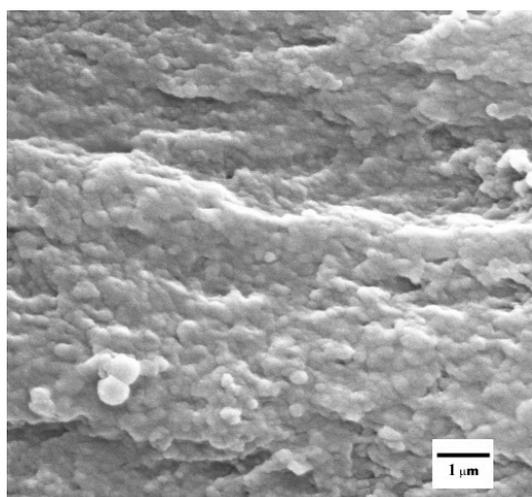
Figura D.1 - Micrografias de MEV de amostras retiradas de cortes longitudinais ao fluxo do ABS H300L processado por extrusão nas condições E-1 e injetado na condição I-1, atacado quimicamente com solução sulfocrômica por 15s à 80°C. 1000x (a); 10000x (b), (c) e (d); e 20000x (e). A fase PB foi retirada no ataque químico.

b) 15s de ataque à 80°C, secção transversal ao fluxo de injeção.

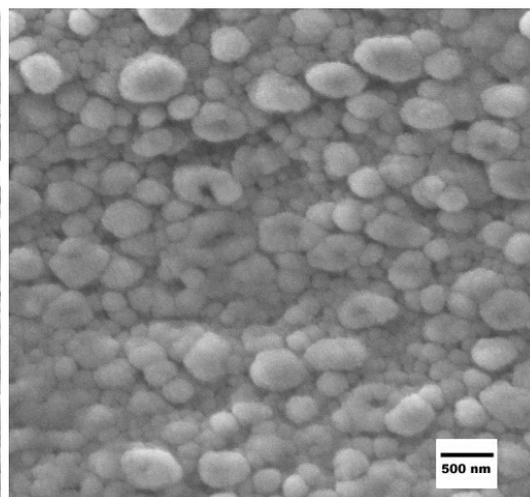


(a)

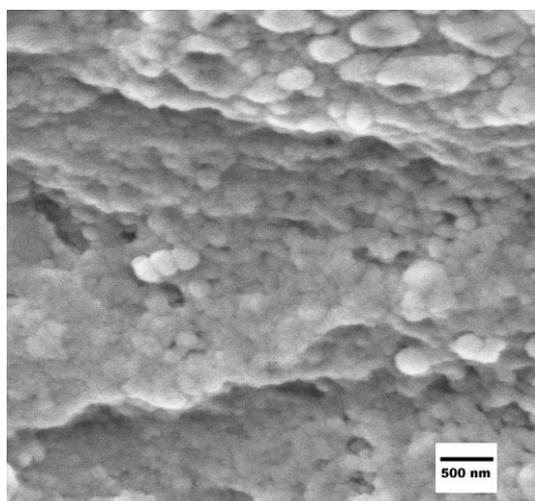
(b)



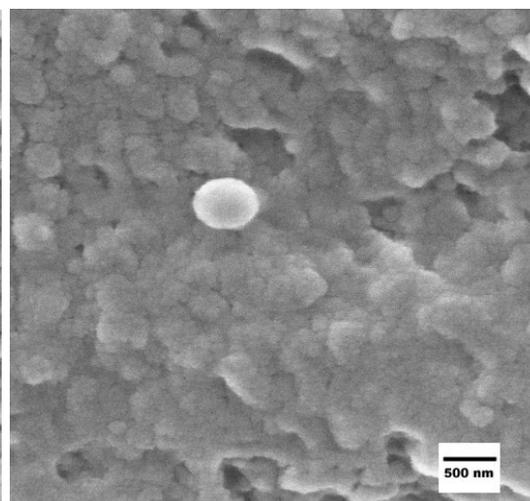
(c)



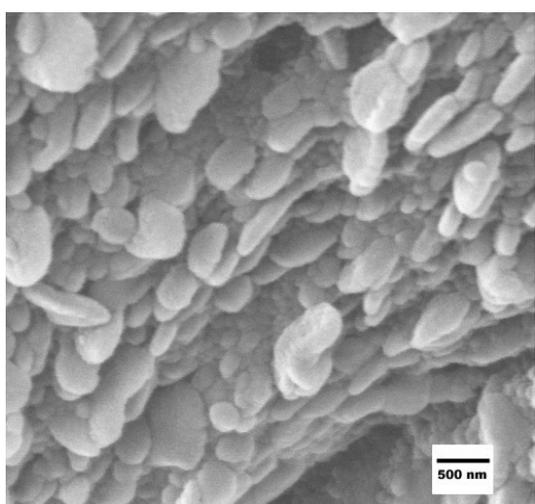
(d)



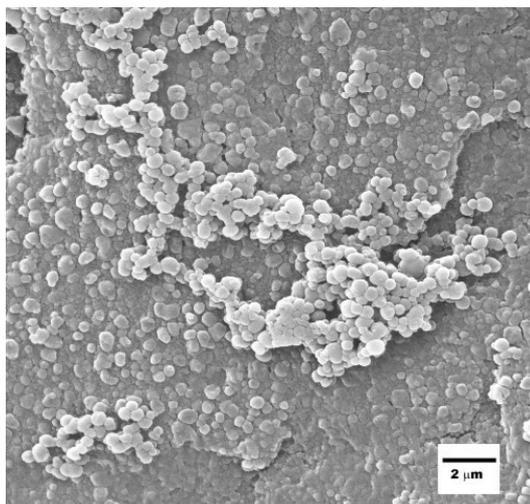
(e)



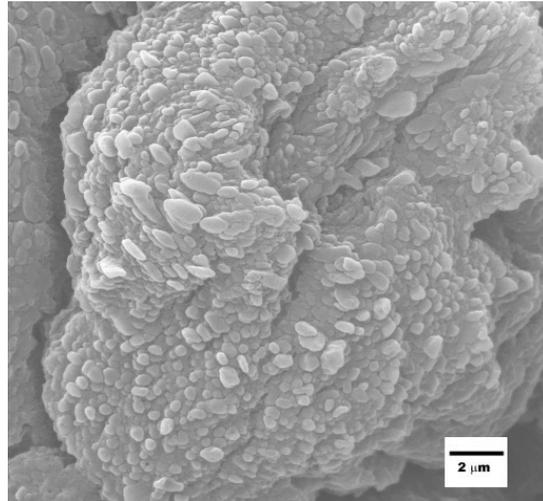
(f)



(g)



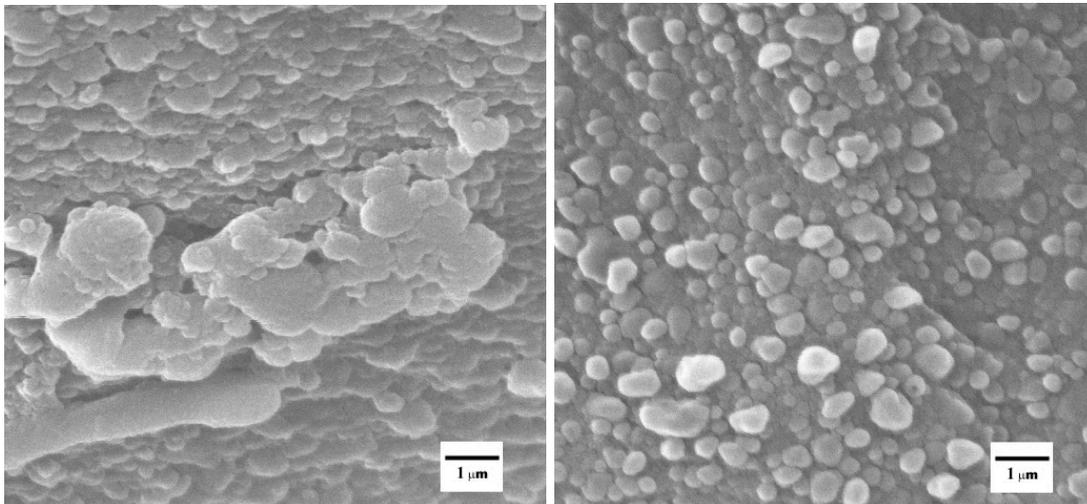
(h)



(i)

Figura D.2 - Micrografias de MEV de amostras retiradas de cortes transversais ao fluxo do ABS H300L processado por extrusão nas condições E-1 e injetado na condição I-1, atacado quimicamente com solução sulfocrômica por 15s à 80°C. 1000x (a); 10000x (b) e (c); 20000x (d), (e), (f) e (g); e 5000x (h) e (i). A fase PB foi retirada no ataque químico.

c) 30s de ataque à 80°C, secção longitudinal ao fluxo de injeção.



(a)

(b)

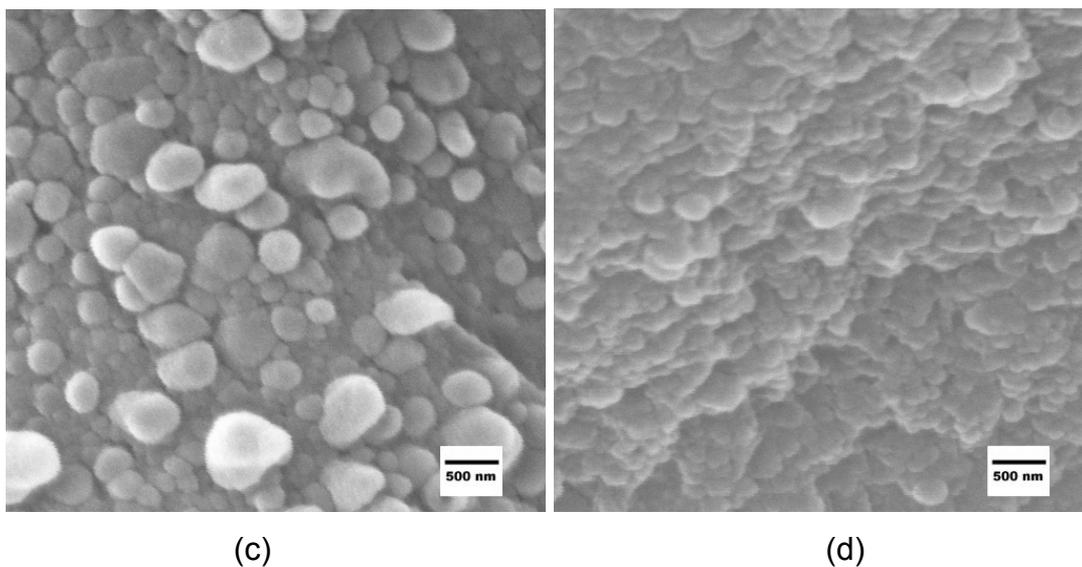
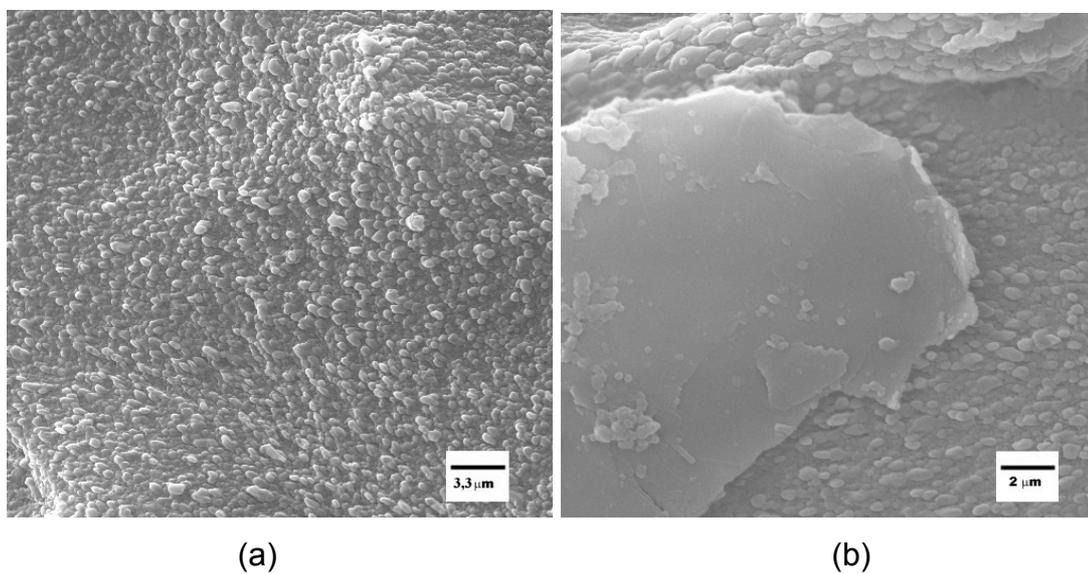


Figura D.3 - Micrografias de MEV de amostras retiradas de cortes longitudinais ao fluxo do ABS H300L processado por extrusão nas condições E-1 e injetado na condição I-1, atacado quimicamente com solução sulfocrômica por 30s à 80°C. 10000x (a) e (b); e 20000x (c) e (d). A fase PB foi retirada no ataque químico.

d) 30s de ataque à 80°C, secção longitudinal ao fluxo de injeção.



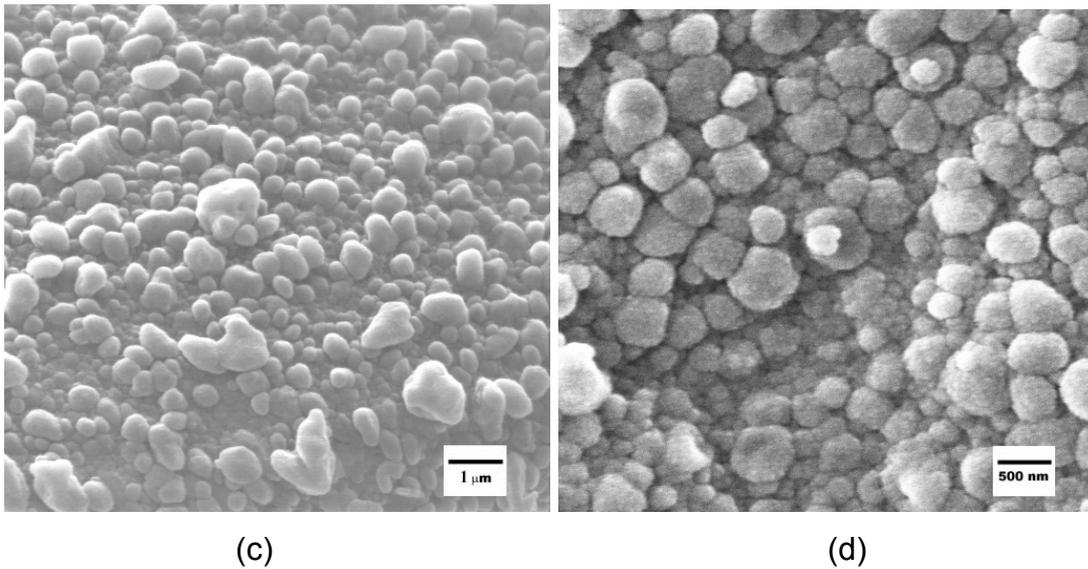


Figura D.4 - Micrografias de MEV de amostras retiradas de cortes transversais ao fluxo do ABS H300L processado por extrusão nas condições E-1 e injetado na condição I-1, atacado quimicamente com solução sulfocrômica por 30s à 80°C. 3000x (a); 5000x (b); 10000x (c); e 20000x (d). A fase PB foi retirada no ataque químico.

## Apêndice E

### Aparência dos corpos de prova das blendas ABS/SAN

Corpos de prova injetados das blendas ABS/SAN, para cada ABS, apresentaram-se como nas Figura E.1, Figura E.2 e Figura E.3.



Figura E.1 – Aparência dos corpos de prova injetados da blenda ABS H300L/SAN Nitriflex com as diferentes quantidades de SAN incorporadas.



Figura E.2 - Aparência dos corpos de prova injetados da blenda ABS 870/ SAN Nitriflex com as diferentes quantidades de SAN incorporadas.



Figura E.3 - Aparência dos corpos de prova injetados da blenda ABS Cicolac<sup>®</sup>/ SAN Nitriflex com as diferentes quantidades de SAN incorporadas.