

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

**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE  
PROCESSAMENTO NA MORFOLOGIA E NAS  
PROPRIEDADES DE BLENDS POLIMÉRICAS PBT/ABS  
MOLDADAS POR INJEÇÃO.**

Daniel Albuquerque Cardinali

São Carlos

2011



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

**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE  
PROCESSAMENTO NA MORFOLOGIA E NAS  
PROPRIEDADES DE BLENDS POLIMÉRICAS PBT/ABS  
MOLDADAS POR INJEÇÃO.**

Daniel Albuquerque Cardinali

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

Orientador: Prof. Dr. Elias Hage Júnior

Co-orientador: Dr. José Donato Ambrósio

Agência Financiadora: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São  
Paulo - FAPESP

São Carlos  
2011

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

C267ai

Cardinali, Daniel Albuquerque.

Análise da influência das condições de processamento na morfologia e nas propriedades de blendas poliméricas PBT/ABS moldadas por injeção / Daniel Albuquerque Cardinali. -- São Carlos : UFSCar, 2011.  
167 f.

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

1. Blendas poliméricas. 2. Moldagem por injeção de plástico. 3. Morfologia. 4. Temperatura de transição dúctil frágil. I. Título.

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



## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família,  
em especial aos meus avôs,  
avós e pais.

## VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2008).

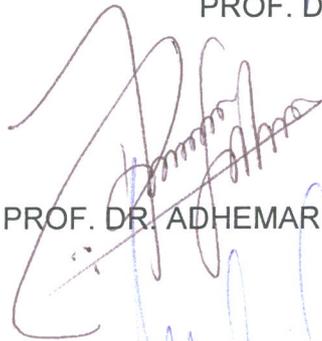


MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO  
DE DANIEL ALBUQUERQUE CARDINALI  
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 29 DE JUNHO DE 2011.

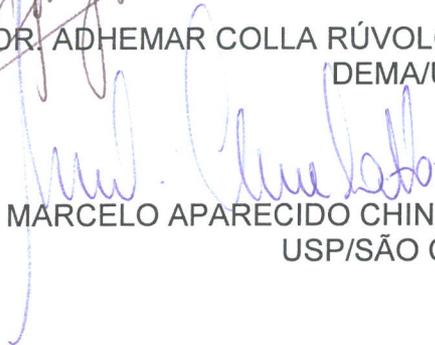
BANCA EXAMINADORA:



PROF. DR. ELIAS HAGE JÚNIOR  
ORIENTADOR  
DEMA/UFSCAR



PROF. DR. ADHEMAR COLLA RÚVOLO FILHO  
DEMA/UFSCAR



PROF. DR. MARCELO APARECIDO CHINELATTO  
USP/SÃO CARLOS



## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer a todos que de alguma forma me ajudaram na conclusão deste projeto de mestrado, principalmente familiares, amigo e colegas de trabalho.

Agradeço também ao meu co-orientador Dr. José Donato Ambrósio, ao Prof. Dr. Elias Hage Jr. pela orientação e à FAPESP pelo suporte financeiro.



## RESUMO

Foi realizado o estudo de correlação entre as condições de preparação e moldagem de blendas poliméricas constituídas de PBT e ABS, e a sua morfologia e suas propriedades. Para tal, blendas PBT/ABS foram preparadas em extrusora de rosca dupla, sem o uso de um agente compatibilizante e utilizando-se diferentes parâmetros de processo, visando a obtenção de blendas com morfologias distintas e, possivelmente, propriedades também distintas. As blendas obtidas por extrusão foram posteriormente submetidas ao processo de moldagem por injeção para avaliação da influência dos parâmetros deste processo sobre a morfologia, propriedades térmicas e propriedades mecânicas, especialmente resistência ao impacto, das blendas PBT/ABS. Os seguintes parâmetros do processo de moldagem por injeção e os seus efeitos nas propriedades citadas anteriormente foram estudados: velocidade de injeção, pressão de recalque, temperatura de injeção e temperatura do molde. Técnicas de DOE "*Design of Experiments*" foram utilizadas como ferramenta auxiliar para elaboração do planejamento experimental e também no tratamento estatístico dos resultados obtidos. As morfologias das misturas obtidas, após os processos de extrusão e injeção, foram analisadas através de microscopia eletrônica de transmissão, as propriedades mecânicas através de ensaios de resistência ao impacto e a degradação dos constituintes das blendas, por viscosimetria de soluções diluídas e espectroscopia no infravermelho, também foi avaliada. Os resultados mostram que grandes variações na resistência ao impacto podem ser obtidas apenas alterando-se os parâmetros da moldagem por injeção. A temperatura do molde e a velocidade de injeção influenciaram significativamente na resistência ao impacto e na temperatura de transição dúctil-frágil das amostras. As análises morfológicas e de degradação sugerem que o grau de dispersão das partículas de ABS na matriz de PBT é o principal responsável pela definição da resistência ao impacto das blendas.



## ABSTRACT

A study on the correlation of blend morphology, properties, the injection molding process and manufacturing methods of polymeric blends constituted of PBT and ABS was proposed. Thus, uncompatibilized PBT/ABS blends have been prepared in a twin-screw extruder using different parameters of process, in order to obtain blends presenting distinct properties and, if possible, distinct morphologies. The extruded blends have been eventually submitted to the injection molding process for the evaluation of the influence of the injection molding process parameters on the morphology, thermal properties and mechanical properties, especially impact strength, of PBT/ABS blends. The following parameters of the injection molding process and its influence on the properties mentioned above have been studied: injection temperature, mold temperature, holding pressure and injection speed. The “Design of Experiments” approach has been used to arrange the full set of experiments and also to statistically analyze the results. The morphology of the extruded and injection molded blends has been investigated by Transmission Electron Microscopy, the mechanical properties by Izod impact strength tests and the degradation of the blends constituents has also been evaluated. The results have indicated that major differences on the impact strength of the samples can be achieved by only varying the injection molding parameters. Furthermore, mold temperature and injection speed have significantly affected the impact strength and the ductile-brittle transition temperature of the injection molded samples. Morphological analyses and degradation studies have suggested that the dispersion degree of the ABS disperse phase particles within the PBT matrix plays an essential role in determining the impact strength of the blends.



## PUBLICAÇÕES

### CONGRESSOS INTERNACIONAIS

- CARDINALI, D.A.; PREZENSZKY, A.C; AMBRÓSIO, J.D.; HAGE E. Effect of injection molding on the impact strength of PBT/ABS blends. In: THE POLYMER PROCESSING SOCIETY 26<sup>TH</sup> ANNUAL MEETING, PPS 26, 2010, Banff, Canadá. **Proceedings of the Polymer Processing Society 26<sup>th</sup> Annual Meeting.**

- CARDINALI, D.A.; LAROCCA, N.; AMBRÓSIO, J.D.; HAGE E. A study on the injection molding process of PBT/ABS blends: the correlation among ductile-brittle transition temperature, morphology and degradation. In: 27<sup>TH</sup> WORLD CONGRESS OF THE POLYMER PROCESSING SOCIETY, PPS 27, 2011, Marrakech, Marrocos. **Proceedings of the Polymer Processing Society 27<sup>th</sup> Annual Meeting.**



## SUMÁRIO

<b>BANCA EXAMINADORA:</b> .....	i
<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	iii
<b>RESUMO</b> .....	v
<b>PUBLICAÇÕES</b> .....	ix
<b>SUMÁRIO</b> .....	xi
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	xv
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	xvii
<b>SÍMBOLOS E ABREVIACÕES</b> .....	xxi
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2 FUNDAMENTOS E REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	5
2.1 Fundamentos Teóricos .....	5
2.1.1 Poli(tereftalato de butileno) – PBT .....	5
2.1.2 Acrilonitrila-butadieno-estireno – ABS .....	5
2.1.3 Blendas Poliméricas .....	7
2.1.4 Tenacificação de polímeros .....	9
2.1.5 Considerações sobre blendas contendo polímeros semicristalinos .....	13
2.1.6 - Microrreologia de mistura e morfologia de blendas poliméricas .....	14
2.1.7 Extrusão por meio de dupla rosca .....	18
2.1.8 O processo de moldagem por injeção .....	21
2.2 Revisão Bibliográfica .....	25
2.2.1 Blendas PBT/ABS .....	25
2.2.2 Correlação entre as variáveis do processo e propriedades finais de blendas poliméricas .....	27
2.2.3 Análise da influência dos parâmetros do processo de moldagem por injeção em blendas .....	30
2.2.4 Degradação do PBT .....	30
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	33
3.1 Plano de trabalho .....	33
3.2 Materiais .....	34
3.3 Metodologia .....	35
3.3.1 Preparação das blendas via extrusão rosca dupla .....	35

3.3.2 Moldagem por injeção .....	39
3.3.2.1. Definição dos níveis das variáveis. ....	40
3.3.3 Caracterização .....	43
3.3.3.1 Reometria Capilar .....	43
3.3.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	44
3.3.3.3 Ensaio mecânico sob impacto .....	45
3.3.3.4 Degradação dos constituintes das blendas (PBT e ABS) .....	45
3.3.3.4.1 Metodologia para degradação do ABS.....	45
3.3.3.4.2 Metodologia para degradação do PBT.....	47
3.3.3.4.3 Realização das análises.....	48
3.3.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET .....	50
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>53</b>
4.1 Caracterização das blendas extrudadas .....	53
4.1.1 Reometria capilar das blendas PBT/ABS extrudadas. ....	53
4.1.3 Resistência ao Impacto das blendas extrudadas .....	57
4.1.4 Morfologia das blendas PBT/ABS extrudadas .....	59
4.2 Blendas PBT/ABS injetadas.....	62
4.2.1 Propriedades térmicas das blendas injetadas.....	63
4.2.2 Propriedades mecânicas das blendas injetadas. ....	66
4.3 Comparação entre as amostras extrudadas e moldadas por injeção. ....	67
4.4 Análise da influência do processo de moldagem por injeção nas blendas PBT/ABS.....	69
4.4.1 Análise da influência dos parâmetros de moldagem na blenda BD 04/120/ext. ....	70
4.4.1.1 Resistência ao impacto e temperatura de transição dúctil-frágil .....	72
4.4.2 Análise da influência dos parâmetros de moldagem na blenda BD 02/1240/ext. ....	77
4.4.2.1 Resistência ao impacto e temperatura de transição dúctil-frágil. ....	78
4.4.3 Cristalinidade analisada a partir de DSC.....	82
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>85</b>
<b>6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTURO .....</b>	<b>87</b>
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>89</b>

<b>APÊNDICE A</b> – Curvas DSC das blendas PBT/ABS extrudadas.....	93
<b>APÊNDICE B</b> – Curvas de DSC das blendas PBT/ABS moldadas por injeção.....	97
<b>APÊNDICE C</b> – Morfologias obtidas por MET para as blendas PBT/ABS extrudadas e também moldadas por injeção .....	109
<b>APÊNDICE D</b> – Cálculos dos efeitos de cada parâmetro do processo de moldagem por injeção nas blendas PBT/ABS e análise estatística de sua significância.....	129
<b>APÊNDICE E</b> – Curvas de resistência ao impacto em função da temperatura para as blendas PBT/ABS moldadas por injeção.....	143
<b>APÊNDICE F</b> – Espectros na região do infravermelho para as blendas moldadas por injeção .....	153
<b>APÊNDICE G</b> – Cálculo da viscosidade inerente corrigida para as blendas PBT/ABS moldadas por injeção .....	165
<b>ANEXO A</b> – Calibração da função dispersão .....	167



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Comparação entre o desenvolvimento de blendas poliméricas e novos polímeros .....	9
Tabela 3.1 Condições de processo de cada uma das 05 blendas PBT/ABS obtidas através de extrusão dupla-rosca.....	37
Tabela 3.2 Elementos de mistura e condução presentes nos perfis de rosca apresentados.....	38
Tabela 3.3 Níveis definidos. ....	41
Tabela 3.4 Matriz de experimentos .....	42
Tabela 4.1 Índices de pseudoplasticidade (n) e consistências (m) a 240 °C e 250 °C, para as blendas extrudadas.....	54
Tabela 4.2: Resultados obtidos através de DSC para as blendas PBT/ABS extrudadas. T <sub>m</sub> 1 e T <sub>m</sub> 2 indicam os picos de fusão do primeiro e segundo aquecimento, ΔH <sub>m</sub> 1 e ΔH <sub>m</sub> 2 as entalpias de fusão do primeiro e segundo aquecimento, T <sub>c</sub> o pico de cristalização durante o resfriamento e ΔH <sub>c</sub> a entalpia de cristalização, também durante o resfriamento. ....	57
Tabela 4.3 Grau de dispersão observado na morfologia das blendas extrudadas.....	62
Tabela 4.4 Resultados das análises de DSC das blendas injetadas em (0 0 0), ou seja, T <sub>i</sub> = 245°C, T <sub>m</sub> = 60°C, P <sub>c</sub> = 450 bar e Q = 35 cm <sup>3</sup> /s.....	65
Tabela 4.5 Temperatura de transição dúctil-frágil das amostras injetadas.....	67
Tabela 4.6 Comparação entre as temperaturas de transição dúctil-frágil das amostras extrudadas e moldadas por injeção. ....	68
Tabela 4.7 Valores médios de pressão de comutação e das dimensões dos corpos de prova de impacto tipo IZOD verificados durante a moldagem por injeção das amostras da blenda BD 04/120/ext. ....	71
Tabela 4.8 Resistência ao impacto à temperatura ambiente e TTDF dos 11 experimentos provenientes da blenda BD 04/120/ext. ....	74
Tabela 4.9 Dispersão e degradação das amostras (experimentos) destacadas na figura 4.7 (blenda BD 04/120/ext).....	75

Tabela 4.10 Valores médios de pressão de comutação e das dimensões dos corpos de prova de impacto tipo IZOD verificados durante a moldagem por injeção das amostras da blenda BD 02/240/ext. ....	78
Tabela 4.11 Resistência ao impacto à temperatura ambiente e TTDF das 11 amostras provenientes da blenda BD 02/240/ext.....	80
Tabela 4.12 Dispersão e degradação das amostras (experimentos) destacadas na figura 4.9 (blenda BD 02/240/ext). ....	80
Tabela 4.13: Resultados das análises de DSC das amostras provenientes das blendas BD 02/240 e BD 04/120.....	83

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Representação da estrutura química do Poli(tereftalato de butileno).	5
Figura 2.2 Representação esquemática da morfologia do ABS e suas fases principais. Observam-se partículas da fase rica em poli(butadieno) de 0,1 a 1,0 $\mu\text{m}$ dispersas em uma matriz de SAN. A cor azul representa o poli(butadieno) e a cor cinza representa o SAN(fase contínua e inclusões nas partículas de poli(butadieno)).....	6
Figura 2.3 Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão mostrando as inclusões de SAN nas partículas de poli(butadieno), para resinas de ABS produzidas pelo processo de emulsão. ....	7
Figura 2.4 Mecanismo de três estágios de microfibrilamento múltiplo: (a) estágio 1: concentração de tensão e iniciação da formação de “ <i>crazes</i> ” nas partículas de borracha; (b) estágio 2: superposição de campos de tensão e formação de uma extensa banda de “ <i>crazes</i> ”; (c) estágio 3: crescimento de trinca sendo impedido pelas partículas de borracha. ....	11
Figura 2.5 Presença de cavitação nas partículas de borracha de ABS. Imagem obtida por MET. ....	12
Figura 2.6 Número de capilaridade crítico ( $Ca_{\text{crit}}$ ) versus razão de viscosidades ( $\eta_r$ ) em fluxos elongacional e cisalhante. ....	16
Figura 2.7: Desenho esquemático do processo de coalescência.....	17
Figura 2.8 Representação esquemática de morfologias encontradas em blendas poliméricas. (a) partículas/gotas de fase dispersa de tamanho inferior a 1 $\mu\text{m}$ em matriz polimérica. (b) morfologia tipo <i>salami</i> . (c) co-cocontínua.....	18
Figura 2.9 Elementos de condução e mistura de uma rosca dupla Werner Pfeleiderer .....	19
Figura 2.10 Influência das variáveis geométricas dos elementos de condução de uma extrusora rosca dupla co-rotacional e interpenetrante sobre as funções de mistura (distribuição), dispersão (cisalhamento) e condução .....	19
Figura 2.11 Influência da largura dos discos misturadores de uma extrusora rosca dupla co-rotacional e interpenetrante sobre as funções de mistura (distribuição), dispersão (cisalhamento) e condução .....	20

Figura 2.12 Influência da largura dos discos misturadores de uma extrusora rosca dupla co-rotacional e interpenetrante sobre as funções de mistura (distribuição), dispersão (cisalhamento) e condução .....	20
Figura 2.13 Etapas do ciclo de moldagem por injeção .....	22
Figura 2.14 Diagrama Pressão de injeção x Velocidade de injeção. ....	24
Figura 2.15 Esquema da estrutura “pele-núcleo” de uma blenda não compatibilizada. ....	25
Figura 3.1 Diagrama representando, de forma geral, os estágios envolvidos na etapa experimental do projeto.....	34
Figura 3.2 Dispositivos desenvolvidos para o processamento das blendas PBT/ABS e blendas obtidas na forma de fitas .....	36
Figura 3.3: Geometria da rosca 4KB45/5/42, com 4 blocos de discos misturadores tipo KB45/5/42 e 2 pré misturadores tipo KB45/5/42 posicionados no 4ºbarril.....	37
Figura 3.4: Geometria da rosca 4KB45/5/14 com 4 blocos de discos misturadores tipo KB45/5/14 e 2 pré misturadores tipo KB45/5/42 posicionados no 4ºbarril.....	38
Figura 3.5 Regiões do espectro do ABS utilizados no estudo de degradação referentes à a) grupo nitrila da fase acrilonitrila e ao b) insaturações da fase polibutadieno.....	47
Figura 4.1 Gráficos da viscosidade em função da taxa de cisalhamento obtidos para as blendas PBT/ABS extrudadas através de reometria capilar a (a) 240°C e (b) 250°C.....	54
Figura 4.2 Gráficos de fluxo de calor em função da temperatura da blenda BD 04/120/ext. ....	56
Figura 4.3 Gráfico apresentando a resistência ao impacto das blendas extrudadas em função da temperatura de ensaio (a) e tabela com os valores de temperatura de transição dúctil-frágil observados (b). ....	58
Figura 4.4 Morfologias das blendas extrudadas obtidas via MET. As imagens a, c, e, g, e i são apresentadas como observadas no equipamento. As imagens b, d, f, h e j foram binarizadas para o cálculo do grau de dispersão. ....	61
Figura 4.5 Curvas de DSC da blenda BD 04/120/inj a) pele b) núcleo. ....	64

Figura 4.6 Resistência ao impacto em função da temperatura das blendas injetadas. ....	66
Figura 4.7 Curvas de resistência ao impacto em função da temperatura para as amostras injetadas a partir da blenda BD 04/120/ext. ....	72
Figura 4.8 Imagens de MET das amostras (experimentos) destacadas em 4.7 (BD 04/120/ext). ....	76
Figura 4.9 Curvas de resistência ao impacto em função da temperatura para as amostras injetadas a partir da blenda BD 02/240/ext. ....	79
Figura 4.10 Imagens de MET das amostras (experimentos) destacadas em 4.9 (BD 02/240/ext). ....	81



## SÍMBOLOS E ABREVIações

$2^k$  – arranjo fatorial com k variáveis e dois níveis

$\Delta G_m$  – variação de energia livre de mistura

$\Delta H_c$  – entalpia de cristalização

$\Delta H_m$  – variação de entalpia de mistura

$\Delta H_{m1}$  – entalpia de fusão no primeiro aquecimento

$\Delta H_{m2}$  – entalpia de fusão no segundo aquecimento

$\Delta S_m$  – variação de entropia de mistura

$\Delta P$  – gradiente de pressão em seção transversal do tipo placas paralelas

$\Phi_i$  – fração volumétrica de um dos componentes de uma blenda polimérica

$\eta_{corr}$  – viscosidade corrigida

$\eta_d$  – viscosidade da fase dispersa

$\eta_m$  – viscosidade da matriz

$\eta_r$  – razão de viscosidades, ou seja, viscosidade da fase dispersa sobre viscosidade da matriz

$\dot{\gamma}$  – taxa de cisalhamento atuando sobre o polímero

$\dot{\gamma}_w$  – taxa de cisalhamento na parede

$\tau_w$  – taxa de cisalhamento na parede do capilar

$\Gamma$  – tensão interfacial entre partícula da fase dispersa e matriz

ABS – acrilonitrila-butadieno-estireno

ABS-50 – acrilonitrila-butadieno-estireno contendo 50% de poli(butadieno)

ACN – acrilonitrila

ARA altura relativa à acrilonitrila

C – concentração da solução

Ca – número de capilaridade, definido por Taylor

$Ca_{crit}$  – número de capilaridade crítico

D – diâmetro de uma gota newtoniana ou de uma partícula da fase dispersa

DOE – planejamento de experimentos

DSC – calorimetria exploratória diferencial

EA – acrilato de etila

FTIR – espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

GMA – metacrilato de glicidila

HIPS – poliestireno de alto impacto

KB45/5/14 – bloco com 05 discos misturadores defasados angularmente de 45° entre si e comprimento total de 14mm

KB45/5/42 - bloco com 05 discos misturadores defasados angularmente de 45° entre si e comprimento total de 42mm

L – comprimento do capilar

L/D – razão entre o comprimento e o diâmetro de uma rosca de extrusão

m – consistência do material

n – índice de pseudoplasticidade

MET – microscopia eletrônica de transmissão

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

MMA – metacrilato de metila

Nylon 6 – poliamida 6

p – razão de viscosidades, ou seja, viscosidade da fase dispersa sobre viscosidade da matriz

PB – poli(butadieno)

PB-g-SAN – poli(butadieno) enxertado com o copolímero estireno-co-acrilonitrila

PBT – Poli(tereftalato de butileno)

PBT-g-MGE – Poli(tereftalato de butileno) enxertado com o terpolímero metacrilato de metila-co-metacrilato de glicidila-co-acrilato de etila

PET – poli(tereftalato de etileno)

$P_{inj}$  – pressão de injeção

PP – poli(propileno)

PPS – poli(sulfeto de p-fenileno)

PS – poli(estireno)

R – raio do capilar

SAN – copolímero estireno-co-acrilonitrila

SMA – copolímero estireno-co-anidrido maléico

t – tempo médio de passagem da solução

$t_0$  – tempo médio de passagem do solvente

T – temperatura

$T_c$  – temperatura de cristalização

$T_g$  – temperatura de transição vítrea

THF – tetrahidrofurano

$T_{inj}$  – temperatura de injeção

$T_m$  – temperatura de fusão cristalina

$T_{m1}$  – temperatura de fusão no primeiro aquecimento

$T_{m2}$  – temperatura de fusão no segundo aquecimento

$T_{molde}$  – temperatura do molde

TTDF – temperatura de transição dúctil-frágil

VI – viscosidade intrínseca

$V_{inj}$  – velocidade de injeção



## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de blendas poliméricas, nos últimos 40 anos, vem sendo amplamente utilizado como método economicamente viável para a criação de novos materiais poliméricos. A utilização de blendas de dois ou mais polímeros objetiva a obtenção de propriedades diferentes dos polímeros puros como, por exemplo, aumentar a tenacidade de um polímero com características essencialmente frágeis.

Após a mistura mecânica entre os polímeros no estado fundido, a blenda pode formar sistemas miscíveis ou imiscíveis. A imiscibilidade em blendas poliméricas é muito comum, devido à baixa variação de entropia molecular durante a mistura e pouca interação intermolecular entre os componentes das blendas poliméricas. Sendo assim, são necessários estudos para o desenvolvimento de blendas que apresentem partículas de fase dispersa com tamanho reduzido e baixa tensão superficial entre fase dispersa e fase contínua, gerando blendas compatíveis, ou seja, que exibam as propriedades desejadas.

Uma das motivações para a produção de blendas poliméricas imiscíveis é aumentar a resistência ao impacto de polímeros semicristalinos através da adição de uma borracha. Por tenacificação entende-se aumentar a capacidade de um plástico em absorver energia deformacional, quando solicitado mecanicamente, antes que ocorra a ruptura, ou seja, aumentar a tenacidade do material.

A incorporação de modificadores de impacto à matriz polimérica essencialmente frágil é uma das alternativas que efetivamente contribuem para o processo de tenacificação. Tais modificadores de impacto podem ser elastômeros ou plásticos já modificados com borracha, como o ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno). A morfologia da fase dispersa de blendas poliméricas imiscíveis é de grande importância para determinação de suas propriedades macroscópicas e o controle desta morfologia depende das condições de processo, como temperatura, campos de pressão e deformação.

Uma blenda que vem sendo objeto de diversos estudos [1-7] é a blenda PBT/ABS. O poli(tereftalato de butileno) - PBT é um termoplástico muito

importante em diversas aplicações devido à boas características de rigidez, dureza, resistência à abrasão e à solventes, e fácil processabilidade. Porém, apresenta baixa resistência ao impacto e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) acima da temperatura ambiente, tendo comportamento frágil em baixas temperaturas. Essas características podem ser melhoradas adicionando ao PBT algum tipo de modificador de impacto como, por exemplo, o ABS.

O ABS, terpolímero acrilonitrila-butadieno-estireno, tem sido usado como modificador de impacto em muitas blendas comerciais por ter grande versatilidade, já que a composição entre os três comonômeros pode ser modificada. Logo, o ABS é aplicado em muitos processos de tenacificação.

As blendas PBT/ABS foram estudadas por Hage e colaboradores [1] para verificar a influência do tipo de ABS e da composição da blenda na morfologia e na resistência ao impacto das blendas. Observou-se que para todos os tipos de ABS, houve melhoria da tenacificação a partir de 30% em peso de ABS.

Com o objetivo de melhorar a compatibilidade restrita dos polímeros PBT e ABS, Hale e colaboradores [2-4] sintetizaram um terpolímero constituído de metacrilato de metila (MMA), metacrilato de glicidila (GMA) e acrilato de etila (EA), obtendo o terpolímero conhecido como MGE. Foram observadas evidências de reações químicas entre os grupos funcionais presentes nas pontas de cadeia do PBT, ou seja, grupos hidroxílicos e carboxílicos, e os grupos funcionais epóxi presentes no GMA e conseqüentemente no terpolímero MGE, originando o copolímero enxertado PBT-g-MGE. Ito et al. [5] avaliou o desenvolvimento morfológico da blenda durante o processo de extrusão e observou que a morfologia é altamente instável durante a extrusão, sendo definida na matriz. Canto et al. [6] também evidenciou a importância da matriz no desenvolvimento da morfologia da blenda ao observar refinamento da morfologia após a passagem pela matriz, fato atribuído ao fluxo elongacional presente na matriz de extrusão. Além disso, a influência das condições de processamento nas características de blendas preparadas por extrusão em rosca dupla foi estudada por Ambrósio, J. D. [7].

Após o processo de extrusão em dupla rosca, método mais utilizado para a preparação das blendas, grande parte das blendas comercialmente disponíveis passam pelo processo de moldagem por injeção para a produção de peças em larga escala. Entretanto, a correlação entre as condições de preparação (via extrusão dupla-rosca) e moldagem por injeção de blendas poliméricas binárias constituídas de PBT e ABS e a sua morfologia e propriedades ainda não foi extensivamente estudada.

Finalmente, deve ser ressaltado que este projeto está vinculado à tese de doutorado de Ambrósio, J.D. [7], como uma continuidade. O referido trabalho de doutorado se concentrou na investigação de blendas binárias de PBT e ABS compatibilizadas com MGE. Entretanto, a literatura encontrada sobre a influência dos parâmetros da moldagem por injeção na morfologia e nas propriedades resultantes da blenda PBT/ABS ainda é incipiente.

Sendo assim, o foco deste trabalho de mestrado foi estudar a influência do processo de moldagem por injeção de blendas binárias PBT/ABS, procurando observar esta influência sobre sua morfologia e sobre suas propriedades sem a interferência do compatibilizante. O estudo da correlação entre as morfologias obtidas nos corpos de prova moldados por injeção e as propriedades mecânicas resultantes, com os perfis de rosca utilizados na preparação da blenda por extrusão, com as condições de processo utilizadas na etapa de mistura e com os parâmetros de processamento da moldagem por injeção foi o trabalho de pesquisa realizado.

A correlação é interpretada através das análises de degradação e da morfologia das blendas extrudadas e moldadas. Dessa forma, parâmetros de processo envolvidos na moldagem por injeção, como temperatura de injeção, pressão de recalque, velocidade de injeção e temperatura do molde são estudados utilizando-se ferramentas de planejamento experimental e os resultados são analisados através do tratamento estatístico dos dados.

O uso da blenda não compatibilizada é proposto para verificar de forma mais clara o efeito dos parâmetros de processo na morfologia das blendas.



## 2 FUNDAMENTOS E REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Fundamentos Teóricos

#### 2.1.1 Poli(tereftalato de butileno) – PBT

O PBT é um homopolímero cuja estrutura química está representada na Figura 2.1. Este polímero se tornou um importante termoplástico de engenharia por apresentar ótimas características de rigidez, dureza, resistência à solventes e à abrasão. No entanto, sua aplicação é limitada, pois apesar de apresentar boa resistência à iniciação de trincas, sua resistência à propagação das mesmas é baixa. Além disso, a temperatura de transição dúctil-frágil do PBT é em torno de 60°C, ou seja, acima da temperatura ambiente, outro fator limitante para seu uso. Ambas as limitações citadas podem ser atenuadas com a adição de partículas de borracha a este polímero.

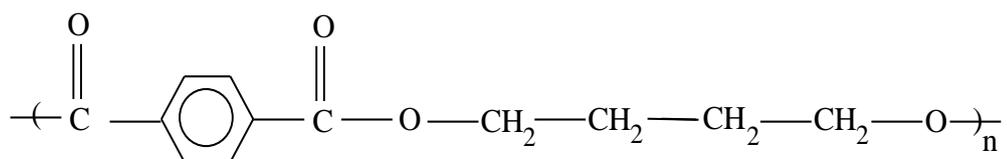


Figura 2.1 Representação da estrutura química do Poli(tereftalato de butileno).

#### 2.1.2 Acrilonitrila-butadieno-estireno – ABS

Os polímeros acrilonitrila-butadieno-estireno são uma importante classe de termoplásticos conhecidos como ABS. O ABS tem sido amplamente utilizado como modificador de impacto em polímeros de engenharia. Este material pode ser sintetizado por polimerização em massa, porém é geralmente produzido através da polimerização em emulsão. O processo de produção consiste na polimerização do estireno-co-acrilonitrila (SAN) na presença de um látex de poli(butadieno) (PB), originando o modificador de impacto ABS com altos teores de poli(butadieno), cerca de 50%. Neste processo ocorre também a formação de uma terceira fase PB-g-SAN, ou seja, moléculas de poli(butadieno) enxertadas com moléculas de SAN, que melhora a interação entre a matriz de SAN e as partículas de PB, localizando-se principalmente na interface entre estas duas fases. A morfologia resultante, mostrada nas figuras

2.2 e 2.3, é uma fase elastomérica dispersa em uma matriz de copolímero estireno e acrilonitrila (SAN), com inclusões de SAN dentro das partículas de poli(butadieno). Na polimerização por emulsão, o tamanho das partículas da fase dispersa é determinado pelas partículas de borracha inicialmente utilizadas, variando de 0,1–1,0  $\mu\text{m}$ .

Posteriormente, pode ser feita a mistura mecânica no estado fundido do ABS produzido por emulsão com o SAN, para obtenção da resina ABS [8]. O tamanho das partículas de borracha é decisivo na resistência ao impacto do ABS, visto que o mecanismo de deformação predominante neste material é o microfibrilamento sob tensão, no qual as microtrincas originam-se nas partículas de borracha, devido ao efeito concentrador de tensão, e terminam nas partículas de borracha adjacentes.

De forma geral, o ABS apresenta bom balanço de propriedades entre tenacidade e rigidez, aliado à facilidade de moldagem e bom acabamento superficial. A sua baixa viscosidade, quando comparada a outros modificadores de impacto elastoméricos, favorece sua dispersão em matrizes termoplásticas.

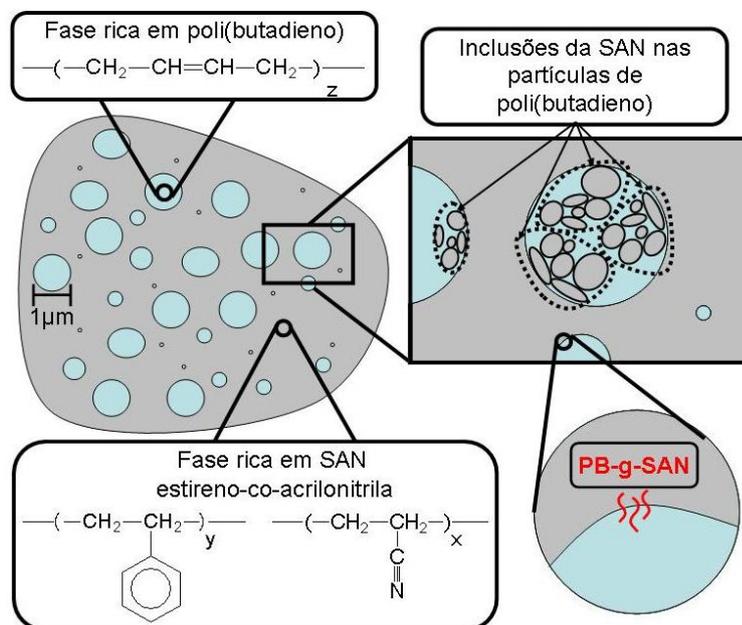


Figura 2.2 Representação esquemática da morfologia do ABS e suas fases principais. Observam-se partículas da fase rica em poli(butadieno) de 0,1 a 1,0  $\mu\text{m}$  dispersas em uma matriz de SAN. A cor azul representa o poli(butadieno) e a cor cinza representa o SAN(fase contínua e inclusões nas partículas de poli(butadieno)).

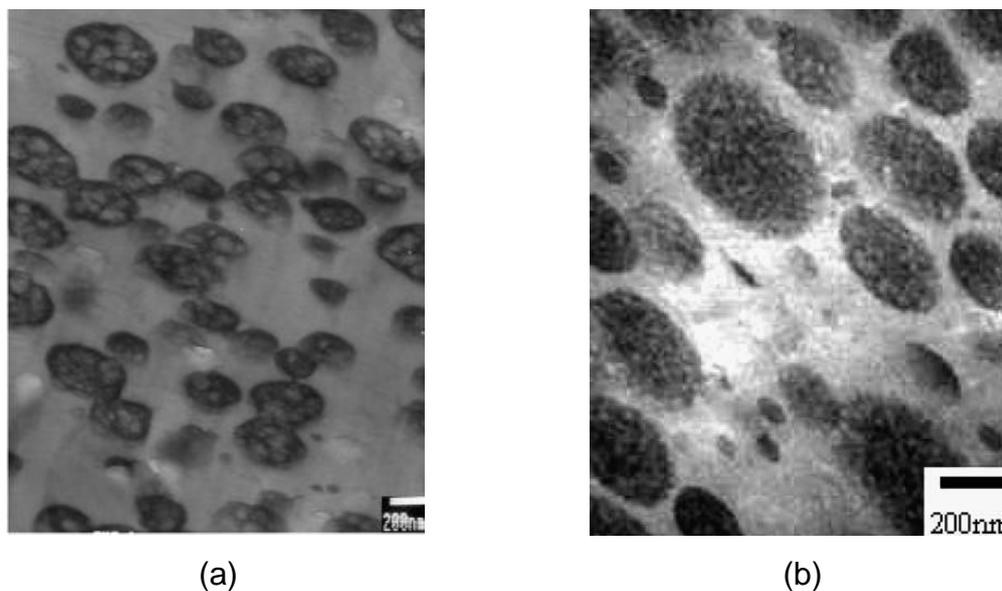


Figura 2.3 Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão mostrando as inclusões de SAN nas partículas de poli(butadieno), para resinas de ABS produzidas pelo processo de emulsão. (a) Referência [9] e (b) Referência [8].

### 2.1.3 Blendas Poliméricas

As blendas poliméricas são materiais originados pela mistura física de pelo menos dois polímeros ou copolímeros, sem que haja um elevado grau de reação química entre eles [10].

Nos últimos quarenta anos, estudos relacionados à tecnologia de blendas poliméricas tornaram-se uma das áreas de maior interesse de pesquisa e desenvolvimento em ciência de polímeros. O aumento crescente da utilização de materiais poliméricos em aplicações de engenharia requer o desenvolvimento constante de materiais que satisfaçam essas necessidades. Nesse contexto, as blendas apresentam-se como uma ferramenta importantíssima para a obtenção de novos sistemas poliméricos.

De forma geral, a utilização de blendas poliméricas como alternativa ao desenvolvimento de novas estruturas poliméricas, por exemplo, novos monômeros ou co-monômeros, deve-se a diversos fatores que serão discutidos a seguir. As despesas envolvidas na síntese de novos monômeros são geralmente elevadas se comparadas ao custo de desenvolvimento de blendas

poliméricas e, além disso, nem sempre é possível a obtenção de um monômero que dê origem a um material polimérico com as características desejadas. Por outro lado, a possibilidade de combinar dois polímeros já existentes e com propriedades conhecidas, em uma ampla gama de composições, oferece grande flexibilidade para atingir o perfil de propriedades desejado. Outro ponto importante a ser considerado é o tempo necessário para obtenção de um material que supra as necessidades do mercado, e aqui as blendas novamente se destacam [11]. A tabela 2.1 resume alguns aspectos importantes da utilização de blendas poliméricas em detrimento ao desenvolvimento de novas estruturas poliméricas.

As blendas podem ser classificadas como miscíveis, quando há homogeneidade em nível molecular, ou imiscíveis, quando há a separação de fases. A miscibilidade é definida pela termodinâmica da mistura e depende de vários fatores como quantidade dos componentes, afinidade química entre os componentes, temperatura da mistura e outros. Necessariamente, para que haja miscibilidade a energia livre de mistura ( $\Delta G_m$ )

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

deve ser negativa, sendo que  $\Delta H_m$  é a variação de entalpia de mistura, T é a temperatura e  $\Delta S_m$  é a variação de entropia de mistura. Porém, a condição acima não é suficiente, já que o critério para estabilidade de fases também deve ser obedecido, ou seja, para misturas binárias

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2} > 0 \quad (2.2)$$

onde  $\phi_i$  é a fração volumétrica de um dos componentes. Se a equação 2.2 resultar em valores negativos, mesmo para  $\Delta G_m < 0$ , pode haver separação de fases.

Tabela 2.1 Comparação entre o desenvolvimento de blendas poliméricas e novos polímeros [12]

Desenvolvimento de:	
Polímeros/Copolímeros	Blendas poliméricas
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Síntese de novos monômeros e catalisadores</li> <li>• Desenvolvimento de um novo método de polimerização</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Polímeros com propriedades conhecidas</li> <li>• Desenvolvimento de uma formulação</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Construção de novas plantas industriais</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Equipamento para mistura no estado fundido</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alto investimento</li> <li>• Longo tempo para atender às necessidades do mercado</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Baixo investimento</li> <li>• Curto tempo para atender às necessidades do mercado</li> </ul>

#### 2.1.4 Tenacificação de polímeros

O processo de tenacificação de materiais poliméricos tem sido comercialmente utilizado desde o final da década de 1940 e consiste, basicamente, na adição de pequenas quantidades de materiais poliméricos borrachosos a polímeros rígidos, visando aumentar a resistência à fratura dos últimos [13]. A tenacidade pode ser definida como a habilidade de resistir à fratura através da absorção de energia e é geralmente expressa como o trabalho realizado para criar uma determinada área de superfície de fratura [13]. Portanto, tenacificação consiste em aumentar a capacidade de um plástico absorver energia deformacional, quando solicitado mecanicamente, antes que ocorra a ruptura.

Materiais que possuem baixa tenacidade são considerados frágeis e não suportam deformações plásticas, apresentando fratura frágil sob baixos níveis de deformação. O processo de fratura frágil é totalmente descontrolado, ou seja, é catastrófico e uma vez iniciado não é possível saber quando o material entrará em processo de ruptura. Este tipo de fenômeno é indesejável para aplicações estruturais. Por outro lado, materiais que possuem elevada

tenacidade (dúcteis ou tenazes) são capazes de sofrer grandes deformações permanentes, apresentando falha por fratura dúctil.

Um dos principais efeitos colaterais decorrentes da incorporação de fases elastoméricas é a inevitável queda do módulo de elasticidade, ou seja, da rigidez em relação ao polímero original, já que as borrachas apresentam baixo módulo de elasticidade [10].

A deformação plástica em polímeros ocorre por meio de alguns mecanismos de deformação, como o microfibrilamento sob tensão (“*multiple crazing ou crazing*”) e o escoamento por bandas de cisalhamento (“*shear yielding*”). Estes são os principais responsáveis pela absorção de energia deformacional, aspecto fundamental do processo de tenacificação, conforme discutido anteriormente. Sendo assim, para compreender o processo de tenacificação torna-se pertinente conhecer estes mecanismos de deformação e seu modo de atuação.

Na maioria dos casos, os dois mecanismos citados acima ocorrem simultaneamente, mesmo que o polímero deforme-se preferencialmente por um ou pelo outro mecanismo. A função da fase dispersa é a de disparar esses mecanismos de deformação, possibilitando que a matriz se deforme aumentando a energia necessária para a fratura. É importante salientar que a fase responsável por absorver energia por meio da deformação é a matriz e que se a matriz, quando solicitada, isoladamente não é capaz de apresentar estes mecanismos, a introdução de uma fase borrachosa será pouco ou nada efetiva no aumento da tenacidade.

Desta forma pode-se dizer que a absorção de energia ocorre quase que inteiramente na matriz e que a função da fase dispersa é de promover e controlar a deformação da matriz, através da criação de um grande número de concentradores de tensão, onde a deformação pode ser iniciada [14].

O “*crazing*” é o mecanismo de tenacificação predominante no poliestireno de alto impacto (HIPS) e também é importante no ABS, ou seja, em termoplásticos que apresentam matriz **frágil**. As primeiras evidências de “*crazing*” foram observadas no HIPS com o auxílio de microscópio ótico e

posteriormente diversos estudos utilizando a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) confirmaram a ocorrência deste fenômeno.

Este mecanismo de deformação caracteriza-se pela formação de microvazios na matriz polimérica, que crescem perpendicularmente à sollicitação mecânica e que são ligados por microfibrilas, ou seja, cadeias poliméricas altamente orientadas que impedem, até determinado ponto, a coalescência dos microvazios. Estes podem evoluir originando microtrincas (“*crazes*”) e posteriormente uma trinca que se propagará perpendicularmente à direção de aplicação da tensão. As partículas da fase dispersa atuariam inicialmente como sítios efetivos para a formação dos microvazios, ou seja, a aplicação de tensão causaria a cavitação das maiores partículas de borracha originando núcleos para o crescimento dos “*crazes*”. Posteriormente, as partículas da fase dispersa se alongariam paralelamente ao crescimento dos “*crazes*” e finalmente aliviariam a tensão das microfibrilas da matriz. A figura 2.4 ilustra este mecanismo.

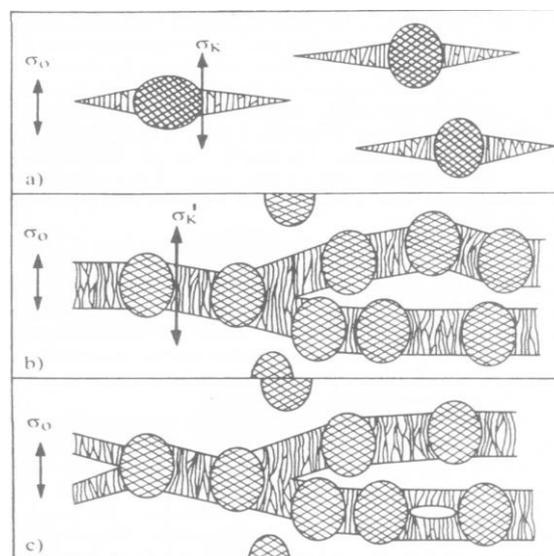


Figura 2.4 Mecanismo de três estágios de microfibrilamento múltiplo: (a) estágio 1: concentração de tensão e iniciação da formação de “*crazes*” nas partículas de borracha; (b) estágio 2: superposição de campos de tensão e formação de uma extensa banda de “*crazes*”; (c) estágio 3: crescimento de trinca sendo impedido pelas partículas de borracha. Retirada de [10].

O escoamento por bandas de cisalhamento é verificado na maioria dos materiais dúcteis e em grande parte dos termoplásticos semicristalinos, como o PBT. Átomos ou segmentos de cadeia deslizam uns em relação aos outros em resposta a tensões de cisalhamento. Como resultado, há alteração local de formato, porém não se verifica alteração dimensional em decorrência deste mecanismo, diferentemente do mecanismo de “*crazing*”, no qual ocorre a formação de microvazios.

Níveis mais altos de tenacificação são atingidos quando o mecanismo de absorção de energia ou mecanismo de deformação predominante é o de escoamento por bandas de cisalhamento.

A formação de vazios dentro das partículas da fase dispersa é um fenômeno conhecido como cavitação da partícula de borracha e é uma das mais importantes respostas apresentadas por plásticos tenacificados à aplicação de tensões. A formação e expansão dos vazios são acompanhadas de formação de uma nova superfície, alongamento das camadas adjacentes de borracha e relaxação de tensões na matriz [15]. A figura 2.5 ilustra esse fenômeno. Reconhecidamente, a otimização do processo de tenacificação é dependente da capacidade das partículas de borracha tornarem-se mais ou menos rígidas com a deformação e o processo de cavitação satisfaz essas duas possibilidades, permitindo que a matriz se deforme pelos mecanismos de deformação já discutidos.

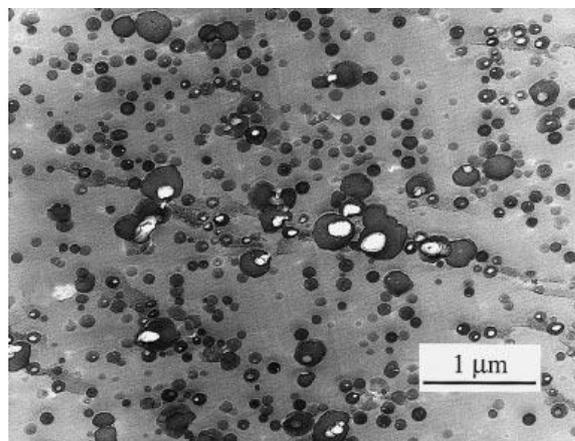


Figura 2.5 Presença de cavitação nas partículas de borracha de ABS. Imagem obtida por MET e extraída da referência [16].

O bom conhecimento dos mecanismos de deformação é um ponto chave para entender as relações entre estrutura e propriedades mecânicas de plásticos tenacificados. Diversas características estruturais da matriz e da fase dispersa são importantes. Com relação à matriz pode-se citar a massa molecular e a cristalinidade e com relação à fase dispersa devem ser considerados o tamanho das partículas da fase dispersa e a distância entre partículas, entre outras. Logo, a morfologia de blendas poliméricas é um tópico essencial tratando-se de tenacificação.

O modo através do qual as propriedades mecânicas de plásticos tenacificados são medidas também é importante. Ou seja, as condições de teste podem influenciar no comportamento de fratura das blendas. Duas das propriedades mais investigadas são a resistência ao impacto e a temperatura de transição dúctil-frágil (TTDF). A resistência ao impacto representa a energia necessária para fraturar o corpo de prova, estando ele entalhado ou não e é utilizada para determinação da temperatura de transição dúctil-frágil, ou temperatura a partir da qual o material, inicialmente dúctil, passa a exibir comportamento frágil. Em homopolímeros a TTDF é próxima de  $T_g$ . Através de ensaios sucessivos de resistência ao impacto em diferentes temperaturas é possível observar a que temperatura ocorre uma drástica queda na absorção de energia, determinando-se a TTDF. Os ensaios de resistência ao impacto mais comuns são o Izod, o Charpy e o de queda de dardo.

#### 2.1.5 Considerações sobre blendas contendo polímeros semicristalinos

A cristalinidade final da blenda e a cinética de cristalização são extremamente influenciadas pelo estado de mistura das fases (miscível ou imiscível). Quando há separação de fases espera-se que esse efeito não seja tão significativo, a não ser que a fase dispersa aja como nucleante ou altere o processo de nucleação de heterogêneo para homogêneo. Neste último caso a cinética de cristalização é mais lenta e a cristalinidade é menor [17]. Em blendas miscíveis, a taxa de cristalização será aumentada ou diminuída dependendo da  $T_g$  da fase adicionada. Se esta for menor que a  $T_g$  do polímero a taxa de cristalização será maior e vice versa.

A deformação e o escoamento de polímeros semicristalinos são acompanhados de severo rearranjo da morfologia da fase cristalina. As lamelas presentes nos esferulitos são destruídas, dando lugar a uma estrutura de cristalitos fibrilares [18].

A maioria dos polímeros semicristalinos não sofre fratura em ensaios de impacto Izod não entalhados, porém uma vez entalhados a resistência ao impacto é baixa e a temperatura de transição dúctil-frágil é geralmente acima da temperatura ambiente. A introdução de partículas de borracha pode abaixar a TTDF para temperaturas sub ambiente.

#### 2.1.6 - Microrreologia de mistura e morfologia de blendas poliméricas

A grande maioria das blendas poliméricas com potencial de utilização é imiscível e suas propriedades mecânicas podem ser otimizadas controlando-se a morfologia da blenda. Sendo assim, o processo de obtenção de blendas através de mistura no estado fundido (extrusão dupla rosca, por exemplo) é decisivo no desempenho do material e é importante entender como as condições de processo irão influenciar no desenvolvimento da morfologia [19].

Basicamente, a preparação de uma blenda utilizando-se uma extrusora dupla rosca consiste em dispersar mecanicamente uma fase na outra. O tamanho e o formato das partículas da fase dispersa dependem de diversos parâmetros de processo, como composição da blenda, comportamento reológico e propriedades da interface [19]. A maioria das blendas imiscíveis apresenta partículas grosseiras da fase dispersa e interfaces bem definidas, como resultado da alta tensão interfacial entre os componentes da blenda, que leva a uma pobre adesão interfacial. De modo geral, partículas de fase dispersa inferiores a 1 $\mu$ m e boa adesão interfacial (que pode ser alcançado através de métodos de compatibilização) são desejadas.

O comportamento reológico, ou de deformação sob fluxo, de blendas é conseqüência de sua morfologia e a **microrreologia** de mistura busca prever as propriedades reológicas macroscópicas de um sistema disperso, através da descrição detalhada das mudanças que ocorrem durante o fluxo [20].

A morfologia final da blenda é função do equilíbrio de dois processos conhecidos como deformação/quebra (“*drop break up*”) e coalescência (“*coalescence*”) das partículas da fase dispersa. Em concentrações suficientemente baixas de fase dispersa somente a quebra das partículas ou gotas deveria ocorrer e existiria um tamanho crítico a partir do qual a gota se romperia.

Através do balanço entre as forças de cisalhamento e interfaciais atuando em uma única gota Newtoniana dispersa na matriz, Taylor estimou o tamanho da gota introduzindo os termos razão de viscosidades ( $p=\eta_r$ ), definida como a razão entre viscosidade da fase dispersa ( $\eta_d$ ) e viscosidade da matriz ( $\eta_m$ ), e número de capilaridade ( $Ca$ ), conforme indicado abaixo:

$$p = \frac{\eta_{dispersa}}{\eta_{matriz}} \quad \text{e} \quad Ca = \frac{\dot{\gamma} \eta_m D}{2\Gamma} \quad (2.3)$$

onde  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento,  $D$  é o diâmetro da gota e  $\Gamma$  é a tensão interfacial.

Se  $Ca$  é pequeno as forças interfaciais são dominantes e a gota se estabiliza. Após um valor crítico ( $Ca_{crit}$ ) a gota torna-se instável e se rompe [21]. Sendo assim, para um fluxo puramente cisalhante, Taylor definiu ainda o tamanho máximo de uma gota para que esta se mantenha estável, obtendo a seguinte equação, válida somente para baixas deformações em fluidos Newtonianos:

$$D = \frac{4\Gamma(\eta_r + 1)}{\dot{\gamma} \eta_m \left( \frac{19}{4} \eta_r + 4 \right)} \quad (2.4)$$

Observando as equações acima (2.3 e 2.4) fica evidente a importância da razão de viscosidades e da viscosidade da matriz para a obtenção de uma blenda com boa dispersão das partículas elastoméricas. De modo geral, razões

de viscosidades próximas de 1 e matrizes que apresentem baixa viscosidade favorecem uma boa dispersão.

Para fluxo elongacional, resultados teóricos e experimentais indicam que o número de capilaridade crítico ( $Ca_{crit}$ ) é menor do que para fluxo puramente cisalhante. Como o fluxo observado no processamento de blendas é tanto elongacional como cisalhante, o  $Ca_{crit}$  em fluxo cisalhante (para fluidos Newtonianos) pode ser utilizado como limite superior para o tamanho de gota sem que ocorra a quebra [19].

A figura 2.6 ilustra o comentado acima e pode-se observar que, em fluxo elongacional, a quebra da gota é possível para todas as razões de viscosidade. Por outro lado, em fluxo cisalhante a quebra não ocorre se  $\eta_r$  é maior que 4.

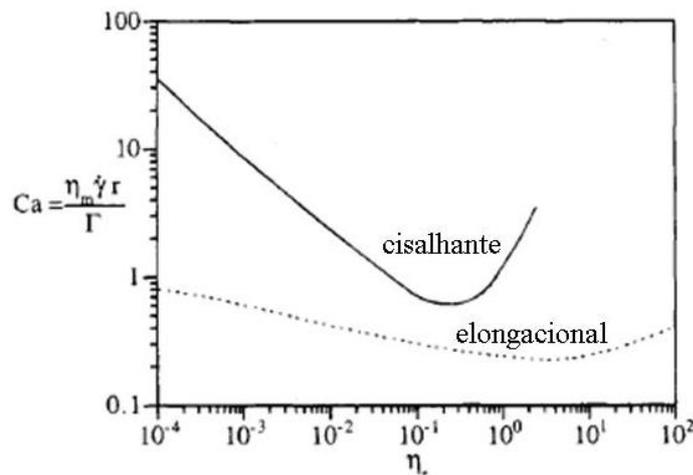


Figura 2.6 Número de capilaridade crítico ( $Ca_{crit}$ ) versus razão de viscosidades ( $\eta_r$ ) em fluxos elongacional e cisalhante. Retirada da referência [19].

A coalescência é o processo a partir do qual duas ou mais partículas colidem e unem-se fisicamente em uma só partícula. Logo, o controle da coalescência é crítico para o preparo de blendas com morfologias específicas [22].

A figura 2.7 ilustra o processo de coalescência. Pode-se observar que quando uma partícula A move-se em direção a uma partícula bem maior E diversas situações podem ocorrer. As partículas podem coalescer (B), a partícula A pode não interagir com E (C) e as partículas podem se deformar ao se aproximarem umas das outras (D).

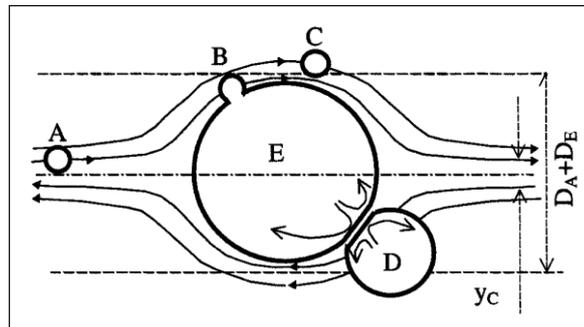


Figura 2.7: Desenho esquemático do processo de coalescência. Retirado da referência [22].

A coalescência induzida por fluxo é muito comum em blendas poliméricas e foi observado que, tanto em líquidos Newtonianos como em blendas, a coalescência diminui com o aumento da viscosidade da matriz e com o aumento do tamanho da partícula [19].

Algumas morfologias típicas de blendas poliméricas são apresentadas na figura 2.8. Destaque para 8b, que indica a morfologia tipo *salami*, observada no poliestireno de alto impacto (HIPS), ou seja, matriz de poliestireno e a fase dispersa (polibutadieno) contendo inclusões de poliestireno.

O método industrial mais utilizado para a produção de blendas poliméricas é a extrusão em extrusora dupla-rosca. Como a morfologia das blendas é extremamente influenciada pelos parâmetros de processo e história térmica [23], os processos de extrusão e injeção serão brevemente discutidos a seguir.

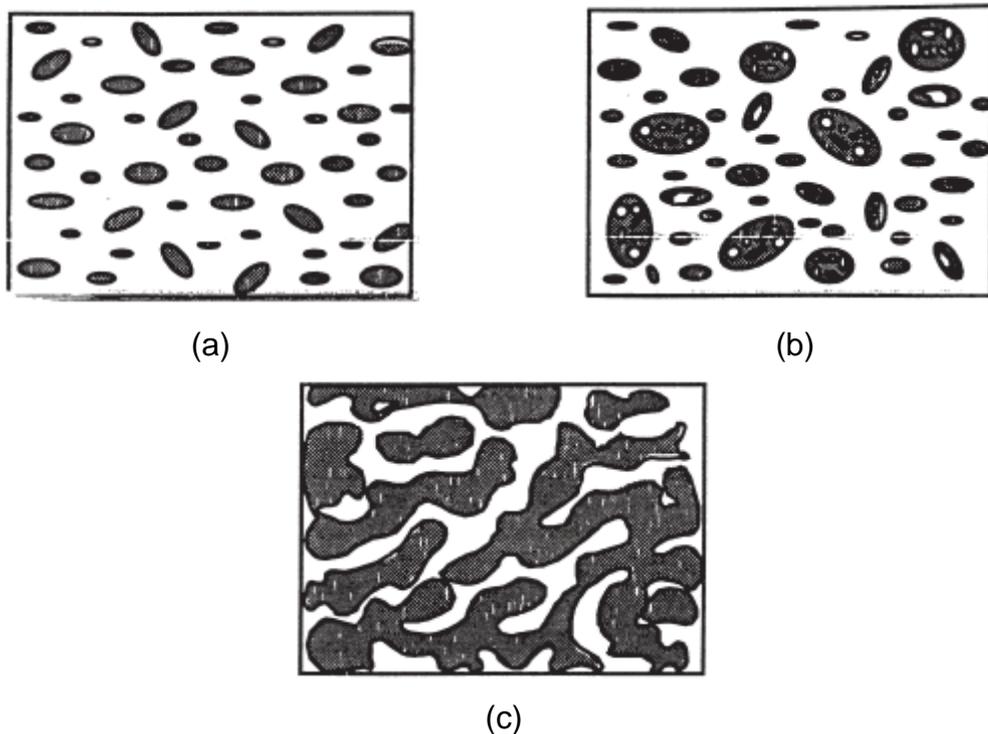


Figura 2.8 Representação esquemática de morfologias encontradas em blendas poliméricas. (a) partículas/gotas de fase dispersa de tamanho inferior a  $1\mu\text{m}$  em matriz polimérica. (b) morfologia tipo *salami*. (c) co-cocontínua. Retirada da referência [24].

### 2.1.7 Extrusão por meio de dupla rosca [25]

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

As extrusoras de rosca dupla podem ser classificadas como co-rotacional ou contra-rotacional e podem ainda ser modulares, ou seja, possuir diferentes módulos que constituem a rosca. Com a união da Werner e da Pfeleiderer na Alemanha, houve o desenvolvimento de novas roscas interpenetrantes e auto-limpantes. A primeira extrusora de rosca dupla interpenetrante foi desenvolvida na década de 1940 por Erdmerger e desenvolvida e comercializada por Werner & Pfeleiderer na década de 1950.

Estas roscas são modulares e apresentam diferentes módulos de transporte e mistura. Enquanto os blocos de condução controlam o campo de pressão, os discos misturadores promovem a fusão e a mistura polimérica. A figura 2.9 apresenta os dois tipos de módulos.



Figura 2.9 Elementos de condução e mistura de uma rosca dupla Werner Pfeleiderer

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

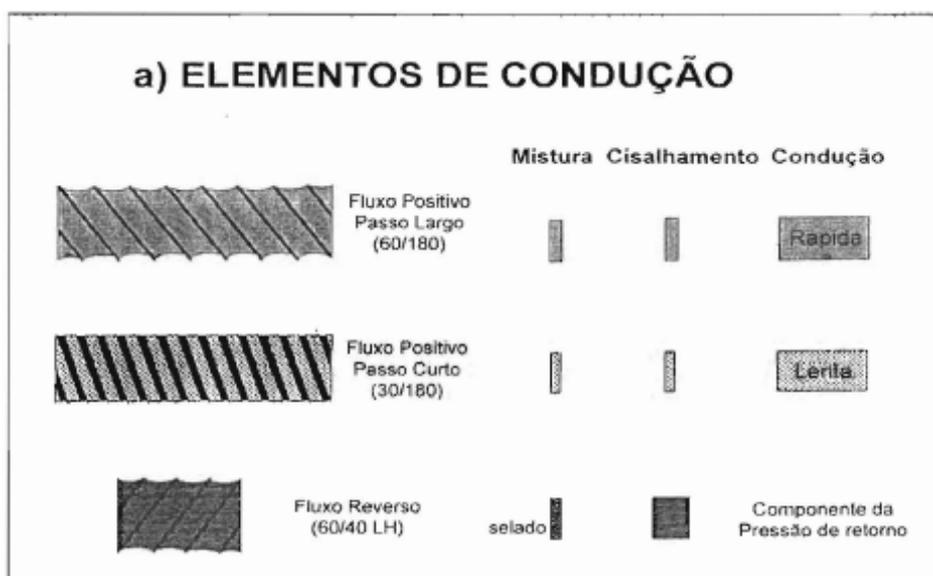


Figura 2.10 Influência das variáveis geométricas dos elementos de condução de uma extrusora rosca dupla co-rotacional e interpenetrante sobre as funções de mistura (distribuição), dispersão (cisalhamento) e condução [25]



Figura 2.11 Influência da largura dos discos misturadores de uma extrusora rosca dupla co-rotacional e interpenetrante sobre as funções de mistura (distribuição), dispersão (cisalhamento) e condução [25].



Figura 2.12 Influência da largura dos discos misturadores de uma extrusora rosca dupla co-rotacional e interpenetrante sobre as funções de mistura (distribuição), dispersão (cisalhamento) e condução [25].

Além das variáveis de processo (taxa de alimentação, rotação da rosca, posição ou local de alimentação dos polímeros) e da geometria da rosca, o tipo de matriz utilizado também influencia no desenvolvimento da morfologia da

blenda. A região de entrada da matriz apresenta fluxo elongacional significativo que leva a modificações na morfologia da fase dispersa, podendo inclusive alterar totalmente o formato e o tamanho da fase dispersa.

#### 2.1.8 O processo de moldagem por injeção

A primeira patente de uma injetora foi registrada em 1872 pelos irmãos Hyatt. Com o aumento da indústria de plásticos e a conseqüente necessidade de acelerar a produção, o processo de moldagem por injeção tornou-se um dos mais importantes processos de transformação de polímeros, em grande parte por ser um método econômico para a produção em massa de peças plásticas. Basicamente, o material (geralmente na forma de grânulos ou pó) é plastificado na unidade de injeção e injetado para dentro de um molde sobre altas pressões (50 a 150 MPa).

A sequência de ilustrações abaixo (de A a E) apresenta os estágios do ciclo do processo de moldagem por injeção de uma injetora com rosca recíproca, ou seja, que atua como um pistão durante a injeção do material no molde e como uma rosca para plastificar e homogeneizar o material antes da injeção.

Em A o material é injetado no molde. Em B a rosca começa a girar e a retornar para a sua posição inicial, determinada pela quantidade de material necessária para a próxima injeção, ou dosagem. Enquanto isso o material presente no molde já está em resfriamento. Em C a unidade injetora afasta-se do molde. Em D o molde se abre e em E a peça acabada é ejetada do molde através de ação de pinos extratores. O ciclo de moldagem por injeção reinicia-se com a unidade de injeção avançando em direção ao molde e com a rosca novamente injetando material para dentro deste, conforme mostrado em A.

Fisicamente, o processo de moldagem por injeção pode ser dividido em três etapas: *plastificação*, *preenchimento* e *empacotamento/resfriamento*. O fluxo de material polimérico é determinado pelas condições de processamento durante a etapa de *plastificação*. As propriedades reológicas do material e parâmetros como temperatura do barril, contrapressão e velocidade da rosca são importantes para que se obtenha um material fundido homogêneo.

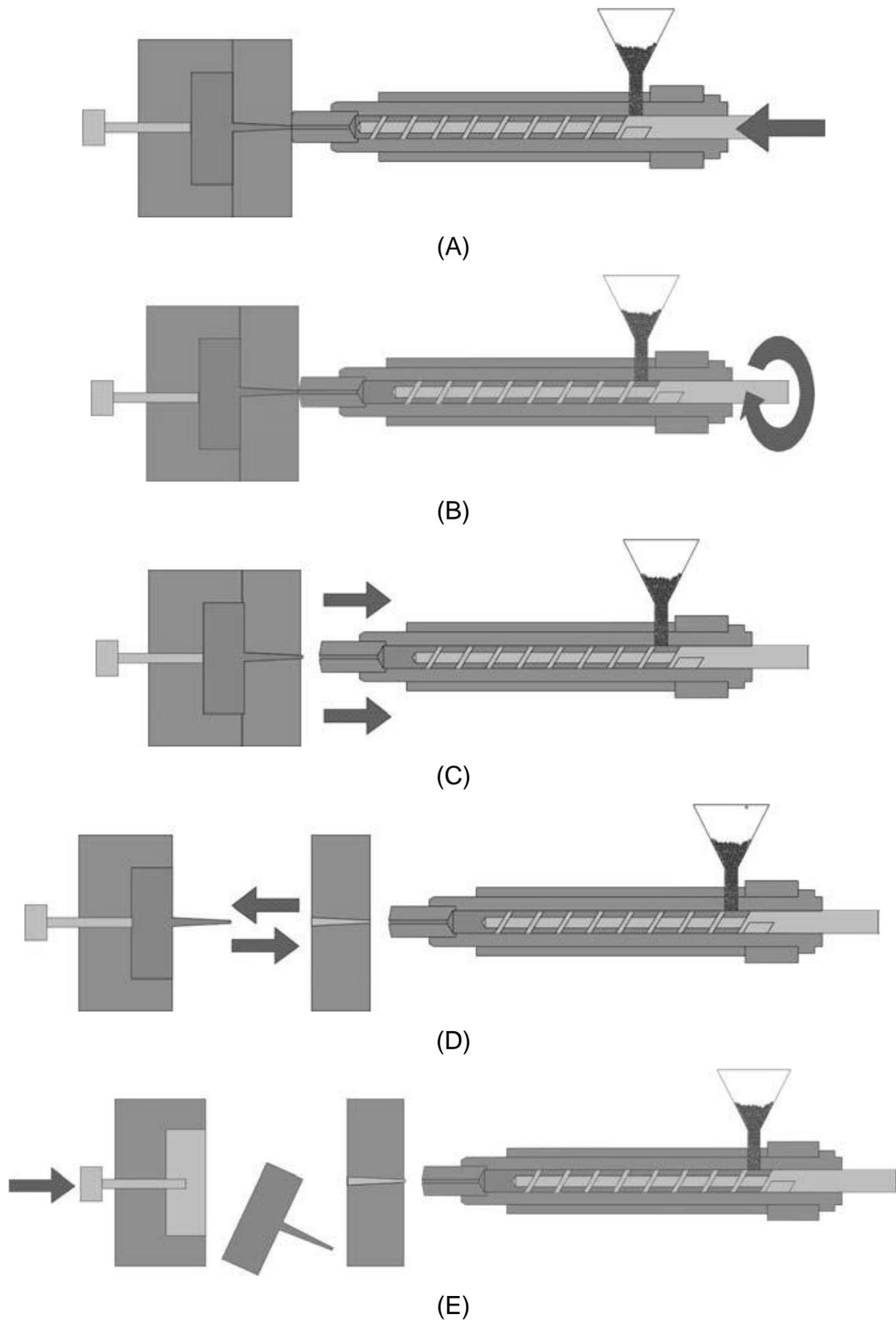


Figura 2.13 Etapas do ciclo de moldagem por injeção [26].

A etapa de *preenchimento* consiste na injeção de uma quantidade, previamente definida, de material fundido no molde. Esta etapa é decisiva nas propriedades da peça e influencia de forma significativa na morfologia do moldado. A velocidade e a pressão de injeção são de extrema importância. O objetivo da etapa de *empacotamento* é adicionar mais material ao interior da cavidade do molde para compensar o encolhimento volumétrico ocasionado pelo resfriamento do material polimérico. Caso contrário o moldado sofreria encolhimento e empenamento devido ao resfriamento não uniforme. A pressão de empacotamento ou recalque, tempo de empacotamento e temperatura do molde são importantes. É importante ressaltar novamente que enquanto ocorre o *resfriamento* de uma peça a *plastificação* da próxima dose já começou [26].

Para se fabricar uma peça injetada, deve-se ter em mente que as propriedades desta serão sempre função dos parâmetros de processamento, incluindo o tipo de material. As propriedades do produto final serão alteradas devido à interferência dos seguintes parâmetros de injeção: contrapressão, dosagem, temperatura e homogeneidade do fundido, velocidade de injeção, pressão de injeção, pressão e tempo de recalque (empacotamento) e temperatura do molde [27].

A seguir, algumas variáveis importantes do processo de moldagem por injeção são discutidas [27].

- *Temperatura do molde*: temperaturas de molde mais elevadas permitem que a velocidade de injeção seja diminuída sem que o polímero se torne muito frio, o que o faria perder sua capacidade de escoar. No caso de polímeros semi-cristalinos a temperatura do molde é importantíssima para controle da cinética de cristalização. O encolhimento do moldado diminui quando são utilizadas altas temperaturas do molde.
- *Temperatura do fundido*: aumentando-se a temperatura do fundido observa-se uma redução na pressão de injeção necessária para injetar a massa fundida. Além disso, um pequeno aumento na temperatura do fundido faz com que a viscosidade caia bastante e a transmissão da pressão ao longo dos canais do molde aumente sensivelmente, permitindo melhor empacotamento da massa na cavidade e reduzindo o

rechupe. Por outro lado, temperaturas muito elevadas aumentam o encolhimento ou contração do polímero. Deve-se considerar que a uma determinada temperatura ocorre a interrupção da transmissão de pressão, pois a temperatura de não-fluxo é atingida e também que a massa ao entrar mais quente encontra-se mais expandida. Ao utilizar temperaturas elevadas é importante atentar para sinais de degradação da massa polimérica.

- *Velocidade de injeção*: adotando-se velocidades de injeção muito altas, ocorrem taxas de cisalhamento também muito altas, necessitando de altas pressões de injeção para preencher o molde. Abaixando-se muito a velocidade de injeção, a taxa de cisalhamento é muito menor, porém, a temperatura do fundido diminui muito, necessitando também de altas pressões de injeção, resultando no formato em “U” de curvas “*Pressão de injeção x Velocidade de injeção*”, como mostrado na figura 2.14.

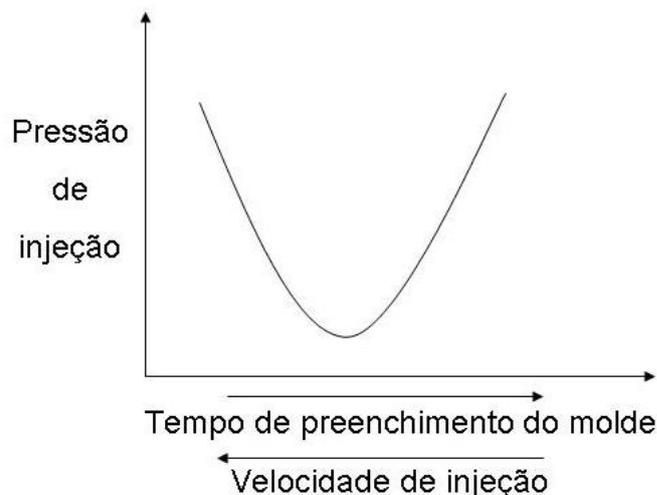


Figura 2.14 Diagrama Pressão de injeção x Velocidade de injeção. Retirada de [27].

- *Tempo e pressão de recalque*: durante a aplicação da pressão de recalque, pode ou não ser enviada mais massa para dentro do molde. Se essa pressão for muito alta, mais massa entra forçadamente, gerando maior peso na peça final. O tempo em que se aplica a pressão

de recalque só tem efeito enquanto há fluxo e, portanto, possibilidade do envio de massa.

Peças moldadas por injeção apresentam estrutura conhecida como “pele-núcleo” “skin-core”, ou seja, durante a moldagem o polímero em contato com as paredes do molde resfria-se rapidamente formando a camada congelada onde o cisalhamento será máximo. Abaixo desta camada ou no núcleo as cadeias poliméricas se orientam na direção de fluxo. No caso de blendas poliméricas observa-se que as partículas da fase dispersa podem apresentar-se alongadas no sentido do fluxo. A figura 2.15 ilustra esse fato para blendas não compatibilizadas.

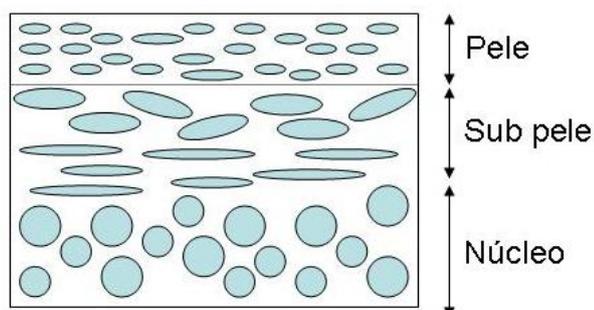


Figura 2.15 Esquema da estrutura “pele-núcleo” de uma blenda não compatibilizada. Adaptada de [21].

## 2.2 Revisão Bibliográfica

### 2.2.1 Blendas PBT/ABS

Por apresentar ótimas características de rigidez, dureza, resistência à solventes e à abrasão, isolamento elétrico e pequeno ciclo de injeção, o PBT tornou-se um importante termoplástico de engenharia com várias aplicações tecnológicas. Este polímero apresenta boa resistência à iniciação de trincas, porém uma baixa resistência à propagação das mesmas.

Com o intuito de promover um aumento na resistência à propagação de trincas e conseqüente tenacificação do PBT, foram desenvolvidas blendas deste polímero com o ABS.

Foi estudada por Hage, E. et al. [1], a influência do tipo de ABS, da composição da blenda e das condições de processamento sobre a morfologia e

a resistência ao impacto. Neste estudo foram utilizados dois tipos de PBT com diferentes pesos moleculares e três tipos de ABS, com 38%, 45% e 50% de borracha. Foi observado que o tipo de PBT pouco influenciou nos resultados, porém o tipo de ABS e a temperatura de extrusão e de moldagem são determinantes nas propriedades das blendas. Além disso, os três tipos de ABS promoveram aumento na resistência ao impacto com entalhe quando acima de 30% em massa na blenda, porém cada tipo de ABS influenciou com intensidade diferente a tenacificação. O aumento na resistência ao impacto pôde ser observado até temperaturas de  $-30^{\circ}$  C. As condições de extrusão e moldagem foram extremamente determinantes nas propriedades finais. Com um aumento na temperatura, ocorre um aumento na relação entre as viscosidades do PBT e do ABS tornando grosseira a fase dispersa de ABS na matriz de PBT, levando a uma baixa melhoria na resistência ao impacto. Quando moldada em altas temperaturas, ocorreu diminuição na resistência ao impacto e aumento na temperatura de transição frágil-dúctil. As perdas nas propriedades são mais evidentes quando a razão entre as viscosidades do PBT e do ABS é maior, como é o caso do ABS-50. Neste caso, um aumento na temperatura leva a uma pobre dispersão do ABS e conseqüentemente diminuição da resistência ao impacto e aumento na temperatura frágil-dúctil. Os outros dois tipos de ABS proporcionaram ótima tenacificação do PBT com excelentes propriedades mesmo sem a utilização de compatibilizantes.

Em outros trabalhos Hale, W. et al. [2], Hale, W., Keskkula, H. e Paul, D. R. [3], Hale, W., Keskkula, H. e Paul, D. R. [4] e Sun, S. L. et al. [28] foi estudado o efeito de compatibilizantes nas blendas PBT/ABS. Os compatibilizantes utilizados, proporcionaram uma melhor interação entre matriz e fase dispersa, melhorando as propriedades da blenda. Há também trabalhos mais recentes que se concentram, novamente, no efeito do compatibilizante nas propriedades de blendas constituídas de PBT e ABS [29] e na influência do procedimento de mistura nas propriedades mecânicas e morfologia de blendas PBT/ABS compatibilizadas com estireno-anidrido maléico [30]. O efeito dos compatibilizantes não será analisado neste projeto.

A cristalização de blendas PBT/ ABS foi estudada por Hage, E. et al. [31]. Para avaliar a influência da adição do ABS no comportamento de fusão e cristalização do PBT, três tipos de ABS, apresentando diferentes composição química, foram utilizados e diversas blendas, contendo diferentes proporções de PBT e ABS, foram preparadas. Foi demonstrado, através da análise da temperatura de fusão e da entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) das blendas, que a presença do ABS não afetou a fusão dos domínios cristalinos do PBT, ou seja, tanto os valores de  $T_m$  quanto de  $\Delta H_m$  variaram pouco entre as blendas. Por outro lado, a cristalização do PBT foi significativamente influenciada, já que houve diminuição notável na entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ). A taxa de nucleação dos esferulitos diminuiu devido à presença do ABS, enquanto que a taxa de crescimento dos mesmos aumentou drasticamente. Os autores atribuíram a mudança observada no comportamento de nucleação à barreiras de difusão, devido ao aumento da viscosidade no estado fundido. O aumento na taxa de crescimento dos esferulitos foi atribuído principalmente à direções preferenciais para o crescimento das lamelas.

As propriedades mecânicas e o comportamento de fratura destas blendas também já foram objeto de estudo [32,33]. A resistência ao impacto de blendas PBT/ABS compatibilizadas com o terpolímero MGE foi avaliada, por Hale e colaboradores, através de ensaios de impacto Izod e ensaios de impacto instrumentado [33]. Observou-se que as propriedades de impacto de tais blendas são bastante sensíveis à espessura dos corpos de prova, porém não ao raio de entalhe. Imagens da superfície de fratura, obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura, possibilitaram aos autores concluir que ocorre fratura frágil na região onde se inicia a trinca e fratura dúctil na região de término.

### 2.2.2 Correlação entre as variáveis do processo e propriedades finais de blendas poliméricas

No processo de mistura de blendas poliméricas em extrusora com rosca dupla, é importante modificar os parâmetros de processamento e a geometria da rosca em função dos tipos de polímeros que serão processados, adaptando

o processo às características dos componentes da blenda. A extrusora com rosca dupla co-rotacional interpenetrante, é das mais importantes e complexas dentre os diversos tipos de extrusora com rosca dupla. Sua montagem envolve diferentes tipos de discos misturadores interpenetrantes e auto-limpantes. A morfologia e as propriedades específicas de um produto final dependem da uniformidade da mistura, ou seja, da qualidade da mistura. Na literatura a distinção é normalmente feita entre mistura distributiva e dispersiva [34].

Ito e colaboradores [5] observaram a evolução morfológica das fases em blendas PBT/ABS durante o processamento em extrusora rosca dupla e na moldagem por injeção. A blenda PBT/ABS foi compatibilizada com 5% do copolímero MGE. O ABS utilizado tinha os percentuais de monômero de 23% de acrilonitrila, 18% de butadieno e 59% de estireno. As amostras foram observadas através de MET e as micrografias revelaram que a fase dispersa do ABS começa a se dispersar e distribuir próximo a zona de alimentação das roscas, sendo que o refinamento morfológico vai ocorrendo ao longo da camisa de extrusão, acentuando-se bastante após a saída da matriz de extrusão.

Ambrósio, J. D. [7], investigou a influência das condições de processamento, do perfil de rosca e da geometria da matriz nas propriedades da blenda PBT/ABS preparada por extrusão em rosca dupla. Inicialmente foi realizada uma caracterização reológica de diversas blendas obtidas por extrusão, buscando relacionar as propriedades reológicas com variações na vazão e na rotação da rosca. A maioria dos resultados obtidos foram para blendas ternárias PBT/ABS/Compatibilizante (MGE), porém podem ser relacionados aos das blendas binárias. Foi observado que em blendas processadas com uma vazão mais elevada, a viscosidade, medida por reometria capilar, é superior à viscosidade das blendas processadas com uma vazão menor. Segundo o autor, vazões mais elevadas implicam em canais da rosca mais cheios, com maiores gradientes de pressão e que implicam em menor tempo de residência, resultando em menor degradação (seja por aquecimento ou por cisalhamento), em relação às de baixa vazão.

Em relação à influência da rotação da rosca, foi observada uma diferença muito pequena na viscosidade de blendas processadas em alta

rotação e em baixa rotação. Apesar disso, observou-se que as amostras processadas em baixas rotações, apresentaram valores de viscosidade ligeiramente mais elevados. O autor atribui este fato à maior degradação por cisalhamento em rotações mais elevadas.

Portanto, através de uma análise reológica da blenda, é possível sugerir o tipo de processamento ao qual foi submetida a blenda e quais as propriedades podem ser esperadas variando as condições de processo.

Vários estudos envolvendo blendas poliméricas tentam correlacionar as propriedades finais com as variáveis do processo, tanto nas extrusoras quanto nos misturadores internos. As variáveis como perfil de temperatura, rotação da rosca, preenchimento da câmara (misturador) e taxa de alimentação (extrusora) podem ser controladas e as blendas obtidas podem ser analisadas.

Em blendas compatibilizadas, a análise reológica é importante para observar as interações químicas entre os componentes e as mudanças de viscosidade que são relacionadas à estas reações. Em pesquisas realizadas em blendas PBT/ABS [28], reações químicas devidas ao compatibilizante, promoveram um aumento significativo no torque em relação à blenda não compatibilizada.

Em trabalho com blendas PP/Nylon 6 de Pal, S. K. e Kale, D. D [35] foi observado que as melhores propriedades mecânicas nesta blenda ocorreram com rotações da rosca de 60 rpm, mostrando que esta é uma variável importante nas propriedades finais. Em trabalhos realizados com blendas Nylon 6/PS compatibilizadas com o copolímero estireno-co-anidrido maléico (SMA) [36], foi observado que para processamentos demorados, as propriedades mecânicas sofriam perdas devido à reação entre a amina do Nylon 6 e o SMA produzindo água, promovendo a hidrólise e diminuindo a massa molar e conseqüentemente a viscosidade. Em blendas não compatibilizadas, as variáveis têm influência no tamanho da fase dispersa. Esta dispersão é importante nas propriedades finais da blenda, já que quanto menores as partículas, melhor são as propriedades mecânicas e maior é a viscosidade. Portanto, através de uma análise reológica da viscosidade da blenda, é

possível discutir a ocorrência de hidrólise e prever a morfologia e as propriedades mecânicas da blenda.

### 2.2.3 Análise da influência dos parâmetros do processo de moldagem por injeção em blendas

Em sua tese de doutorado [37], Lotti, C. estudou, com o auxílio de técnicas de “*Design of Experiments*” (DOE), a influência dos parâmetros da moldagem por injeção em blendas de poli(sulfeto de p-fenileno), PPS, com 20% em peso do copolímero em bloco de poli(estireno-b-(etileno-co-butadieno)-b-poli(estireno)). As variáveis de processo escolhidas foram a temperatura do molde, temperatura do fundido, velocidade de injeção e pressão de empacotamento, pois segundo a literatura estes seriam os parâmetros que mais afetariam a morfologia das blendas.

Os resultados observados pela autora não serão comentados aqui, porém deve-se ressaltar que a metodologia por ela utilizada para a elaboração do planejamento experimental é uma rica fonte de consulta para trabalhos que buscam realizar estudos semelhantes. Discussões sobre como definir os níveis de cada variável, os limites superiores e inferiores e até mesmo o tipo de arranjo experimental são muito bem exploradas.

### 2.2.4 Degradação do PBT

O amplo estudo realizado por Ambrósio, J.D. [7] sobre a influência das condições de processamento nas propriedades mecânicas e morfologia de blendas PBT/ABS preparadas por extrusão dupla rosca, atribui grande parte das observações relacionadas às propriedades de impacto da blenda à possível degradação da matriz de PBT durante o processamento. Análises de Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), viscosimetria de soluções diluídas e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) sugeriram evidências da ocorrência de degradação no PBT, em coerência com os resultados de propriedades mecânicas inicialmente analisadas.

A degradação de poliésteres, como o PET e o PBT, é um assunto constantemente estudado no campo de degradação de polímeros. Diversos

trabalhos sobre a decomposição térmica de PET e PBT [38,39] mostraram que abaixo de 240°C ocorre liberação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O e acima desta temperatura o PBT já pode efetivamente degradar, resultando em queda na massa molecular, aumento dos grupos COOH em finais de cadeia, e liberação de diversos compostos, como tetrahidrofurano (THF), butadieno, oligômeros cíclicos, entre outros.

Pellow-Jarman, M. e Hetem, M. [40] estudaram a degradação térmica de amostras de PBT virgem (não processado), PBT extrudado, PBT moldado por injeção após a extrusão e outras duas formulações contendo aditivos retardantes de chama, utilizando FTIR durante a pirólise das amostras, ou seja, analisando os gases liberados durante o aquecimento [40]. Foi verificado que a degradação da amostra de PBT virgem, ou seja, a liberação de compostos que não sejam CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, ocorreu entre 260°C e 295°C, temperaturas inferiores às verificadas para os PBT's extrudado e moldado. Estas duas últimas, porém, produziram maiores concentrações de oligômeros, provenientes da quebra de cadeias moleculares.

Em [41], de Botelho, G. et al, as degradações térmica e termo-oxidativa de PET e PBT foram investigadas. Observou-se que, de forma geral, o PET é mais estável à oxidação do que o PBT. Os produtos oriundos das degradações foram identificados e verificou-se que durante a degradação térmica são formados ésteres e ácido benzóico, enquanto que a degradação termo-oxidativa produz ácido benzóico, anidridos, ácidos aromáticos e alifáticos, e álcoois. Além disso, foi possível concluir que para o PBT e o PET a degradação térmica tem um papel importante nos estágios iniciais de degradação termo-oxidativa.

Samperi, F. e colaboradores [42] tentaram simular as reações que ocorrem durante o processamento de PBT através de experimentos de degradação isotérmica entre 270°C e 350°C. Os dados de viscosidade inerente, obtidos através de viscosimetria de soluções diluídas, revelaram que acima de 270°C já há perda considerável de massa molecular, provavelmente devido à formação de oligômeros cíclicos. Em temperaturas ainda mais elevadas, estes desaparecem e observa-se um aumento de oligômeros de PBT

que apresentam grupos COOH nas pontas de cadeia. Por fim, os autores atribuem as diferenças de comportamento em degradação térmica entre PET e PBT, à diferença de reatividade entre os grupos buteno e eteno e também à maior flexibilidade das cadeias moleculares do PBT, em relação ao PET.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para facilitar a compreensão do trabalho experimental realizado, é primeiramente apresentado um resumo do planejamento experimental (no item 3.1) e, posteriormente, a metodologia envolvida nas etapas de preparação ou obtenção das amostras, caracterização das amostras e análise dos resultados é detalhada (no item 3.3).

#### 3.1 Plano de trabalho

O planejamento envolvido na etapa experimental deste trabalho de mestrado pode ser dividido grosseiramente em três estágios: obtenção das blendas via extrusão, moldagem por injeção das blendas e caracterização das mesmas, conforme discutido a seguir.

*Primeiramente*, foram preparadas em extrusora de rosca dupla co-rotacional interpenetrante blendas poliméricas de PBT e ABS, sem a presença de agente compatibilizante, contendo 30% em peso de ABS. Tais blendas foram obtidas alterando-se algumas variáveis de processamento previamente selecionadas. São elas: a velocidade de rotação das roscas, a taxa de alimentação dos polímeros, o local (ou barril) de alimentação do ABS e a geometria das roscas Logo, esperava-se obter blendas com morfologias e propriedades distintas. Neste estágio, o trabalho de J. D. Ambrósio [7] auxiliou como base teórica e prática.

As blendas obtidas foram exploradas basicamente de duas maneiras:

1. Foi possível verificar a influência do processo de extrusão e de seus parâmetros nas propriedades e morfologia das blendas sem compatibilizante. Lembrando que este não é o foco deste trabalho.
2. As blendas foram submetidas ao processo de moldagem por injeção, dando início ao segundo estágio do plano de trabalho, cujo estudo representa o foco deste projeto.

Portanto, *o segundo estágio*, envolveu a moldagem por injeção das blendas e, conseqüentemente, a exploração dos aspectos inerentes a este processo de transformação. Técnicas de “*Design of Experiments*” foram

utilizadas para planejar uma matriz de experimentos que possibilitou avaliar a influência dos parâmetros da moldagem por injeção nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas das blendas. Duas das blendas extrudadas foram selecionadas e estudadas individualmente, ou seja, há uma matriz de experimentos para cada uma destas blendas. Dessa forma, espera-se também analisar uma possível interação entre os processos de injeção e extrusão, visto que a injetora foi alimentada com materiais que possuem morfologias distintas.

*Finalmente*, os corpos de prova moldados por injeção nas condições determinadas pelo arranjo experimental utilizado, foram submetidos a ensaios mecânicos (Impacto Izod) e térmicos (DSC). A morfologia das blendas foi observada por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e a degradação do PBT e do ABS durante o processamento também foi investigada, por viscosimetria de soluções diluídas e espectroscopia no infravermelho, respectivamente. A figura 3.1 apresenta os estágios envolvidos no planejamento experimental deste projeto.

Ao final do trabalho, a correlação entre condições de moldagem das blendas poliméricas PBT/ABS, sua morfologia e suas propriedades deve ter sido estabelecida e entendida.

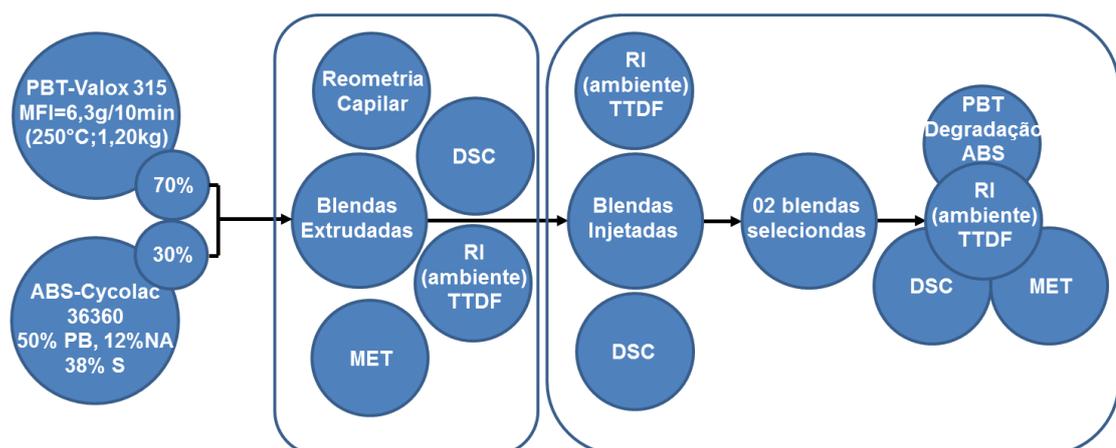


Figura 3.1 Diagrama representando, de forma geral, os estágios envolvidos na etapa experimental do projeto.

### 3.2 Materiais

O PBT utilizado no trabalho foi fornecido pela antiga GE Plastics South América, atualmente, SABIC Innovative Plastics sob o nome comercial de

Valox 315. Este tipo de PBT possui um índice de fluidez igual a 6,3 g/10 minutos, quando medido a 250°C sob uma carga de 1,20 Kg. Sua massa molar numérica média medida por viscosimetria é em torno de 42.000 g/mol.

O ABS utilizado neste trabalho foi também fornecido pela SABIC Innovative Plastics, na forma de pó sob o código ABS Cycolac 36360. Este tipo de ABS é sintetizado por polimerização em emulsão, possuindo polibutadieno disperso em uma matriz de copolímero estireno-acrilonitrila (SAN), e uma terceira fase constituída de moléculas da fase borrachosa de polibutadieno enxertadas com moléculas de SAN. O ABS Cycolac caracterizado em estudos anteriores por ultracentrifugação e análise elementar mostrou possuir aproximadamente 50% em massa de fase borrachosa rica em polibutadieno, 12% em massa de acrilonitrila e 38% de estireno.

### 3.3 Metodologia

#### 3.3.1 Preparação das blendas via extrusão rosca dupla

As blendas PBT/ABS com 30% em massa de ABS foram preparadas em uma extrusora de rosca dupla co-rotacional interpenetrante, modelo ZSK 30 da Werner Pfleiderer com 30mm de diâmetro e L/D de 34. Antes do processamento, os materiais, PBT e ABS, foram mantidos em estufa a 60°C durante 08 (oito) horas para secagem.

Em [7], Ambrósio, J.D, com o intuito de avaliar o efeito das variáveis do processo de extrusão (perfil de rosca, taxa de alimentação, velocidade de rotação das roscas, entre outras) nas propriedades mecânicas e morfologia de blendas PBT/ABS compatibilizadas, foram desenvolvidos dispositivos e componentes auxiliares para monitoramento do processo de extrusão. Estes possibilitaram a obtenção de blendas na forma de fitas com espessura (aproximadamente 3,6mm) e largura controladas. Dessa forma, os corpos de prova necessários para os ensaios mecânicos puderam ser estampados diretamente das fitas, descartando-se a etapa de injeção de corpos de prova, que prejudicaria a interpretação dos resultados observados, já que o estudo do processo de extrusão é o que tinha sido proposto.

Como parte dos dispositivos desenvolvidos anteriormente [7] foi também utilizada na preparação das blendas deste trabalho, segue na figura 3.2 uma breve descrição dos mesmos, assim como das blendas obtidas na forma de fitas.



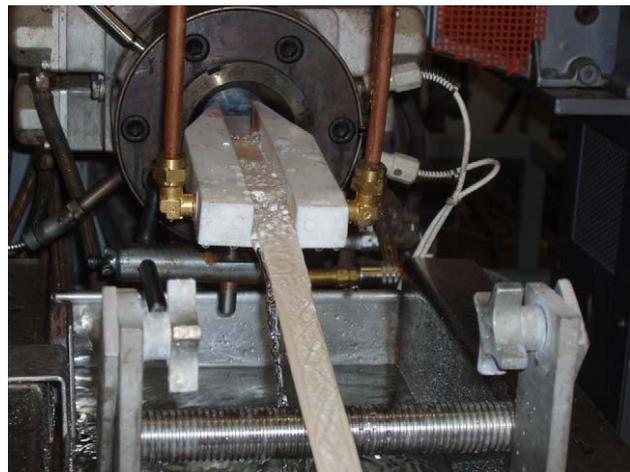
Linha de extrusão utilizada no processamento das blendas



Blendas PBT/ABS obtidas na forma de fitas



Puxador dos perfis extrudados



Mini calha utilizada para resfriamento e calibração dimensional das fitas

Figura 3.2 Dispositivos desenvolvidos para o processamento das blendas PBT/ABS e blendas obtidas na forma de fitas [7].

No presente trabalho foram preparadas 05 blendas com diferentes parâmetros de processo. A tabela 3.1 apresenta as variáveis de processo utilizadas durante o processamento de cada uma das 05 blendas. O perfil de temperatura ao longo da extrusora foi 260°C/270°C/240°C/240°C/240°C e a temperatura no cabeçote foi mantida em 240°C. Duas geometrias de rosca

foram utilizadas, conforme mostrado nas figuras 3.3 e 3.4. Ambas exibem 2 blocos de discos misturadores tipo KB45/5/42 no quarto barril da extrusora. Os quatro elementos de malaxagem tipo KB45/5/42 ou KB45/5/14 localizados no final da rosca são os responsáveis pela mistura dos constituintes da blenda. O ABS foi alimentado no 5º barril da extrusora, exceto para a blenda 14/1º, na qual PBT e ABS foram alimentados juntamente no 1º barril.

Tabela 3.1 Condições de processo de cada uma das 05 blendas PBT/ABS obtidas através de extrusão dupla-rosca.

Amostra	Taxa de alimentação [kg/h]	Velocidade de rotação das roscas [rpm]	Geometria de rosca	Posição de alimentação do ABS
Blenda 04/120	7,0	120	4KB45/5/42	5º barril
Blenda 02/240	7,0	240	4KB45/5/42	5º barril
Blenda 70/3,5	3,5	120	4KB45/5/42	5º barril
Blenda 64/14	7,0	120	4KB45/5/14	5º barril
Blenda 14/1º	7,0	120	4KB45/5/42	1º barril

Nota-se pela tabela acima que as condições de processo das blendas 02/240, 70/3,5, 14/1º e 64/14 diferem das condições de processo da blenda 04/120 por apenas um parâmetro de processo. Dessa forma, é possível avaliar a influência da extrusão na morfologia e propriedades das blendas.

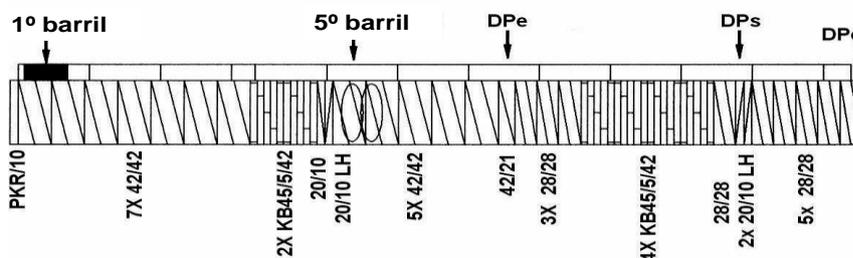


Figura 3.3: Geometria da rosca 4KB45/5/42, com 4 blocos de discos misturadores tipo KB45/5/42 e 2 pré misturadores tipo KB45/5/42 posicionados no 4º barril.



### 3.3.2 Moldagem por injeção

O equipamento utilizado foi uma injetora da marca Arburg, modelo 270 e com força de fechamento de 30 toneladas. Conforme mencionado anteriormente, as cinco blendas obtidas por extrusão foram submetidas ao processo de moldagem por injeção, porém, apenas 02 (duas) delas foram estudadas profundamente, com o auxílio das técnicas de DOE. Para tal, as fitas foram moídas, em moinho de facas convencional, e mantidas em estufa por oito horas a 60°C. O processo de moldagem por injeção e a influência dos parâmetros deste processo nas propriedades mecânicas, térmicas e na morfologia das blendas foram estudadas. Sendo assim, algumas etapas importantes foram discutidas antes de definir-se o planejamento dos experimentos, como: escolha das variáveis de processo estudadas, determinação dos níveis das variáveis e escolha do arranjo experimental.

#### 1. Variáveis estudadas

Aliando o conhecimento teórico sobre o processo de moldagem por injeção [26,27,37] às limitações do equipamento utilizado, definiu-se que 4 parâmetros seriam estudados: temperatura de injeção, pressão de recalque, velocidade de injeção e temperatura do molde, por acreditar-se que estes seriam de grande influência na morfologia das amostras.

#### 2. Definição dos níveis

Os níveis de cada variável foram definidos respeitando-se as condições de operação da injetora e as propriedades dos materiais. A temperatura de injeção foi limitada pela temperatura de degradação do material. A temperatura do molde foi limitada entre 40°C e 80°C, pois o aquecimento do molde é feito com água pressurizada. As velocidade e pressão de recalque foram limitadas inferiormente pelo completo preenchimento da cavidade do molde, obtendo corpos de prova sem rechupe, e superiormente pela capacidade do equipamento.

#### 3. Arranjo experimental

Levando-se em conta que este trabalho representa uma investigação preliminar do processo de injeção, no qual buscou-se saber quais são as

variáveis de processo que influenciam efetivamente nos resultados, as condições dos experimentos foram definidas por um arranjo fatorial  $2^k$ , ou seja cada variável foi investigada em dois níveis, um inferior (-) e um superior (+). Para diminuir o número total de experimentos, foi utilizado um arranjo fatorial fracionado  $2^{4-1}$  resolução IV, ou seja, as interações de 3º e 4º ordem foram descartadas, totalizando 11 experimentos por blenda. O arranjo experimental não é utilizado somente para definir os experimentos a serem realizados, mas também para determinar as variáveis de processo que são mais significativas.

#### 3.3.2.1. Definição dos níveis das variáveis.

É importante ressaltar que está é uma fase crítica do projeto, visto que o sucesso das etapas seguintes depende, em grande parte, de um planejamento experimental bem elaborado.

A definição dos níveis de cada um dos quatro fatores estudados exigiu diversos testes na injetora, levando-se sempre em conta a qualidade do moldado e a estabilidade do processo de moldagem por injeção. Segue abaixo uma breve descrição dos testes realizados para cada parâmetro de processo estudado.

##### 1. Temperatura de injeção ( $T_i$ )

Após testes preliminares na injetora, verificou-se visualmente a ocorrência de degradação nas blendas injetadas a 260°C, o que já havia sido observado na literatura [1]. Porém, utilizando-se  $T_i$  de 250°C e alta pressão e alta velocidade de injeção, para simular a condição mais crítica para a ocorrência de degradação, não foi possível observar sinais de degradação nos corpos de prova. Estes apresentaram apenas um pouco de rebarba, que foi considerada aceitável. Em temperaturas abaixo de 240 °C observou-se que, dependendo da temperatura do molde e velocidade de injeção utilizadas, a cavidade do molde não era completamente preenchida devido ao “congelamento” do bico de injeção.

##### 2. Temperatura do molde ( $T_m$ )

Como já descrito anteriormente, o limite inferior para a  $T_m$  foi de 40°C e o superior de 80°C, pois estes valores representam uma faixa ampla para observação de possíveis alterações nos moldados.

3. Pressão de recalque ou de pressurização ( $P_c$ )

Pressões de recalque acima de 550 bar e abaixo de 350 bar resultaram em corpos de prova com muita rebarba e rechupe, respectivamente.

4. Velocidade de injeção ( $Q$ )

Os níveis inferior e superior da  $Q$  foram relativamente fácil de serem determinados. O principal cuidado foi garantir que nenhum dos valores escolhidos prejudicasse as observações descritas nos itens acima.

A tabela 3.3 resume os níveis estabelecidos e a tabela 3.4 apresenta a matriz de experimentos determinada por um arranjo fatorial fracionado  $2^{4-1}$ . Os sinais de - e + são utilizados para representar níveis inferior e superior, respectivamente e o número zero representa o valor intermediário entre os níveis. Sendo assim, o código (- - -) indica que a blenda correspondente ao experimento 1 foi obtida com temperatura de injeção de 240°C, temperatura do molde de 40°C, pressão de recalque de 350 bar e velocidade de injeção de 10cm<sup>3</sup>/s. Este mesmo raciocínio aplica-se às outras amostras, que são chamadas de experimentos.

Tabela 3.3 Níveis definidos.

Fator	Nível (código)	Level (real)
Temperatura de injeção ( $T_i$ ) [°C] <b>(A)</b>	-	240
	0	245
	+	250
Temperatura do molde ( $T_m$ ) [°C] <b>(B)</b>	-	40
	0	60
	+	80
Pressão de recalque ( $P_c$ ) [bar] <b>(C)</b>	-	350
	0	450
	+	550
Velocidade de injeção ( $Q$ ) [cm <sup>3</sup> /s] <b>(D)</b>	-	10
	0	35
	+	60

Tabela 3.4 Matriz de experimentos

Experimento ( $T_i$ , $T_m$ , $P_c$ , $Q$ )	$T_i$ [°C]	$T_m$ [°C]	$P_c$ [bar]	$Q$ [cm <sup>3</sup> /s]
<b>1</b> (- - - -)	240 (-)	40 (-)	350 (-)	10 (-)
<b>2</b> (+ - - +)	260 (+)	40 (-)	350 (-)	60 (+)
<b>3</b> (- + - +)	240 (-)	80 (+)	350 (-)	60 (+)
<b>4</b> (+ + - -)	250 (+)	80 (+)	350 (-)	10 (-)
<b>5</b> (- - + +)	240 (-)	40 (-)	550 (+)	60 (+)
<b>6</b> (+ - + -)	250 (+)	40 (-)	550 (+)	10 (-)
<b>7</b> (- + + -)	240 (-)	80 (+)	550 (+)	10 (-)
<b>8</b> (+ + + +)	250 (+)	80 (+)	550 (+)	60 (+)
<b>Central 1</b>	245 (0)	60 (0)	450 (0)	35 (0)
<b>Central 2</b>	245 (0)	60 (0)	450 (0)	35 (0)
<b>Central 3</b>	245 (0)	60 (0)	450 (0)	35 (0)

Além dos parâmetros de processo citados acima, uma série de outros parâmetros envolvidos no processo de moldagem por injeção não foram estudados, porém tiveram que ser determinados, conforme apresentado abaixo:

- Contrapressão = 60bar
- Tempo de resfriamento = 30s
- Dosagem = 28cm<sup>3</sup>

- Comutação determinada pela posição da rosca em 3cm<sup>3</sup>.

Durante os ciclos de moldagem por injeção a **pressão de comutação** e o **colchão** foram constantemente monitorados.

### 3.3.3 Caracterização

#### 3.3.3.1 Reometria Capilar

Os ensaios de reometria capilar para medida das propriedades de fluxo das 05 blendas extrudadas foram realizados num reômetro capilar da marca INSTRON modelo 4467. As temperaturas utilizadas foram 240°C e 250°C. O capilar utilizado possui diâmetro de 0,762mm e L/D de 33. As medidas da viscosidade foram obtidas com taxas de cisalhamento de 100 s<sup>-1</sup> até 10.000 s<sup>-1</sup>. Após o carregamento total do barril do reômetro, esperou-se aproximadamente 3 minutos para prosseguir com o ensaio, possibilitando que todo o material atingisse a temperatura de ensaio.

As seguintes equações foram utilizadas para o cálculo da tensão de cisalhamento, taxa de cisalhamento corrigida e viscosidade corrigida.

Tensão de cisalhamento na parede do capilar:

$$\tau_w = \frac{\Delta P * R}{2 * L} \quad (3.1)$$

Taxa de cisalhamento corrigida na parede do capilar:

$$\dot{\gamma}_w = \left( \frac{3n+1}{4n} \right) * \left( \frac{4Q}{\pi R^3} \right) \quad (3.2)$$

Viscosidade corrigida:

$$\eta_{corr} = m * (\dot{\gamma}_w)^{n-1} \quad (3.3)$$

onde  $\tau_w$  : tensão de cisalhamento na parede do capilar

$\Delta P$  : gradiente de pressão em seção transversal do tipo placas paralelas

R : raio do capilar

Q : vazão

L : comprimento do capilar

$\dot{\gamma}_w$  : taxa de cisalhamento na parede

n : índice de pseudoplasticidade

m : consistência do material

$\eta_{\text{corr}}$ : viscosidade corrigida

### 3.3.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A caracterização térmica foi realizada em um equipamento DSC 822<sup>o</sup> da Mettler Toledo. Foram realizados ensaios nas blendas extrudadas e moldadas. As amostras foram primeiramente estabilizadas em 30°C e posteriormente passaram por aquecimento até 260°C a 20°C/min, seguido de resfriamento (20°C/min) até 30°C e novo aquecimento até 260°C com a mesma taxa. As curvas de DSC foram obtidas utilizando-se suporte de alumínio fechado e atmosfera dinâmica de nitrogênio (N<sub>2</sub>), a uma vazão de 50 mL/min. A temperatura de cristalização (T<sub>c</sub>) foi tomada como o máximo do pico exotérmico. As temperaturas de fusão do primeiro aquecimento (T<sub>m1</sub>) e do segundo aquecimento (T<sub>m2</sub>) no DSC foram obtidas como o mínimo dos picos endotérmicos. Os calores de fusão ( $\Delta H_{m1}$  e  $\Delta H_{m2}$ ) e de recristalização ( $\Delta H_c$ ) foram calculados através das áreas dos picos de fusão e recristalização respectivamente. As grandezas extraídas do primeiro aquecimento, ou seja, T<sub>m1</sub> e  $\Delta H_{m1}$ , fornecem informações sobre o processamento da amostra.

As amostras obtidas após a moldagem por injeção foram analisadas em duas regiões, pele e núcleo, dos corpos de prova do tipo Izod. Esta estratégia foi utilizada para tentar observar possíveis diferenças, principalmente de cristalinidade, entre as duas regiões. Entretanto, a limitação da técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial para esta finalidade, devido à sensibilidade da técnica, deve ser considerada.

### 3.3.3.3 Ensaio mecânico sob impacto

Os ensaios para determinação da resistência ao impacto tipo Izod foram realizados de acordo com a norma ASTM D 256:2010 – “*Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics*”, em equipamento da marca Ceast modelo Resil Impactor com pêndulo de 2,5J. Os corpos de prova foram entalhados em um entalhador da marca Ceast com raio de entalhe de 0,25mm. Os ensaios realizados à temperatura ambiente forneceram a resistência ao impacto das blendas à temperatura ambiente.

Além disso, ensaios em temperaturas sub ambiente, utilizando nitrogênio líquido, também foram realizados possibilitando determinar a temperatura de transição de regiões de alta absorção de energia (alta resistência ao impacto) para regiões de baixa absorção de energia (baixa resistência ao impacto). Daqui em diante, esta temperatura será chamada de temperatura de transição dúctil frágil (TTDF), porém é importante ressaltar que no caso das blendas PBT/ABS, mesmo nas regiões de baixa absorção de energia, as blendas apresentam razoável resistência ao impacto e não devem ser consideradas frágeis.

Seis a dez corpos de prova, com espessura de 3,2 mm, foram ensaiados por temperatura para cada amostra obtida pelos processos de extrusão e moldagem por injeção.

### 3.3.3.4 Degradação dos constituintes das blendas (PBT e ABS)

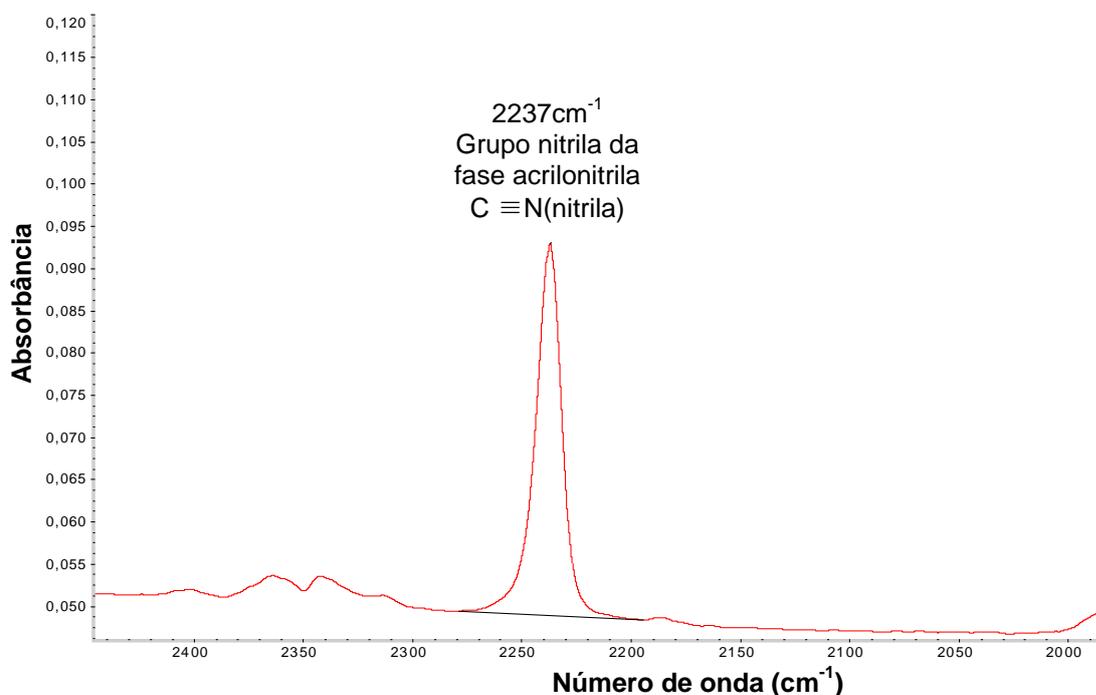
#### 3.3.3.4.1 Metodologia para avaliação da degradação do ABS

A metodologia utilizada para avaliar a degradação do ABS presente nas amostras de blendas poliméricas PBT/ABS (70/30) obtidas através de moldagem por injeção foi desenvolvida por Prezenszky [43] e é apresentada resumidamente abaixo.

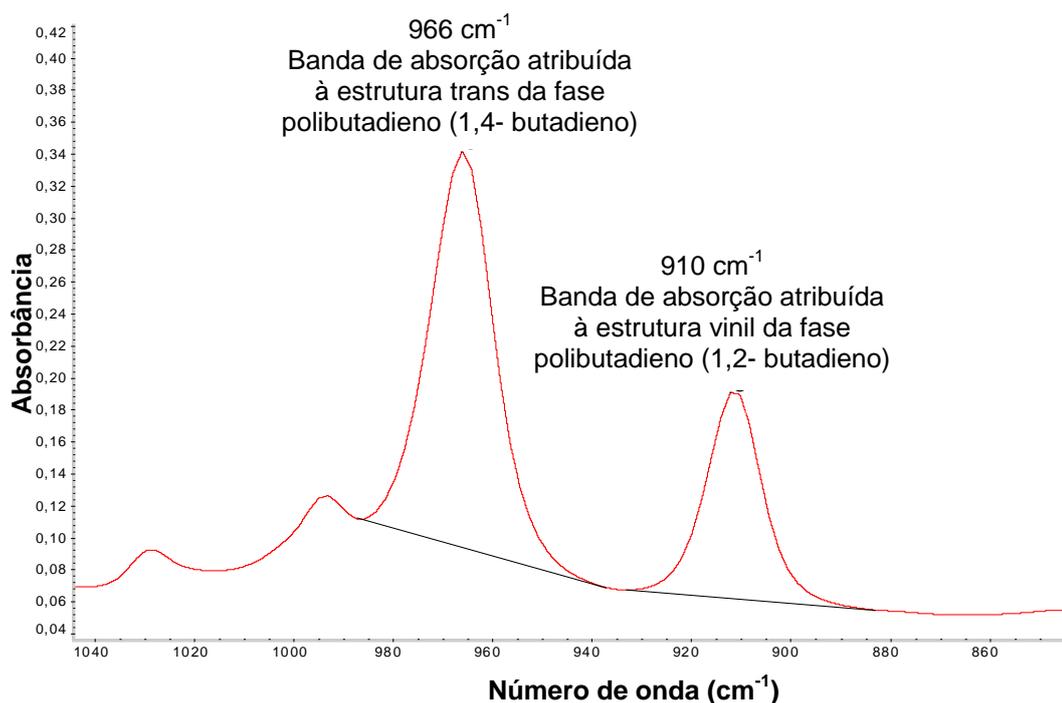
O método de avaliação da degradação do ABS foi realizado pela análise de seu espectro no infravermelho. Conforme observado em outros trabalhos a degradação do ABS pode levar à formação de hidroxilas, carbonilas ou então à redução dos picos de absorção referentes à insaturação.

A extensão da degradação foi avaliada pela relação da altura dos picos de polibutadieno e da acrilonitrila, que foi utilizada na normalização por se tratar do componente do ABS que além de apresentar alta resistência à degradação, apresenta pico de absorção em uma região muito bem definida e isolada da interferência de outros picos do ABS e até mesmo do PBT.

A altura dos picos foi determinada pela absorbância e foi determinada traçando uma linha a partir da linha base traçada manualmente até o pico. Na Figura 3.5 estão apresentadas as regiões do espectro utilizadas na avaliação da degradação do ABS com destaque para o método de determinação da altura dos picos.



a)



b)

Figura 3.5 Regiões do espectro do ABS utilizados no estudo de degradação referentes à a) grupo nitrila da fase acrilonitrila e ao b) insaturações da fase polibutadieno.

A partir das medidas das alturas foi calculado a Altura Relativa à Acrilonitrila (ARA) em que a altura dos picos do polibutadieno ( $966$  e  $910 \text{ cm}^{-1}$ ) foi dividida pela altura do pico da acrilonitrila. Quanto menor essa relação, maior a degradação, uma vez que indica que as insaturações estão sendo consumidas durante o processamento.

#### 3.3.3.4.2 Metodologia para avaliação da degradação do PBT

O método de avaliação da degradação do PBT foi realizado pela análise de sua viscosidade intrínseca. Conforme observado em outros trabalhos a degradação do PBT pode ser avaliada pela redução de sua massa molar. Um método indireto de comparar as massas molares é através da viscosidade de soluções diluídas, em que é medido o tempo que a solução leva para passar por um capilar. O ensaio de viscosidade intrínseca teve como base a norma ASTM D4603-03 [44].

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

O cálculo das viscosidades intrínsecas das amostras foi realizado conforme a equação 3.4 de *Billmeyer*.

$$VI = \frac{0,25(t/t_0 - 1 + 3 \ln t/t_0)}{C} \quad (3.4)$$

onde,

VI é a viscosidade intrínseca,

t é o tempo médio de passagem da solução,

t<sub>0</sub> é o tempo médio de passagem do solvente e

C é a concentração da solução.

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

#### 3.3.3.4.3 Realização das análises

As blendas PBT/ABS não compatibilizadas e moldadas por injeção foram moídas em moinho de facas e posteriormente em moinho criogênico. Os grânulos com tamanhos entre 15 e 30 mesh foram separados, pois conforme observado por Ambrósio, J. D. [7], grânulos com tamanhos inferiores a esta faixa entupiam as telas de filtragem e superiores aumentavam o tempo de dissolução das amostras.

Para a dissolução das blendas, foram adicionadas massas de 1g de amostra (blendas PBT/ABS moídas) em béqueres contendo aproximadamente 30 ml de solução 60/40 de fenol/1,1,2,2-tetracloroetano, que foram aquecidos a 90°C por 45 minutos sob agitação. Após a dissolução completa do material, parte da solução contida nos béqueres foi utilizada para confecção de filmes por evaporação do solvente, para avaliação da degradação do ABS.

Os filmes foram analisados por espectroscopia no infravermelho para a determinação das alturas dos picos de Polibutadieno (PB), acrilonitrila (ACN) e, logo, da ARA das amostras. Ficou definido que a degradação do ABS seria avaliada através da relação entre os picos com absorção à  $966\text{cm}^{-1}$  (PB) e  $2238\text{cm}^{-1}$  (AN), uma vez que este pico referente ao PB é o que mais sofre com a degradação e cujo comprimento de onda sofre menos interferência com os picos do PBT, já que o pico do PB a  $910\text{cm}^{-1}$  também aparece no espectro do PBT puro.

As análises foram realizadas em espectrofotômetro da marca Thermo Nicolet modelo Nexus 4700 FTIR. Os espectros foram obtidos com 32 varreduras, na faixa de  $4000$  à  $400\text{ cm}^{-1}$  e resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$ .

A solução restante, contida nos béqueres, passou por filtração à vácuo, em funil de Buckner, utilizando duas malhas de aço inoxidável de mesh 120 sobrepostas. Utilizando a solução filtrada, novos filmes foram confeccionados, novamente por evaporação do solvente, e foram mantidos submergidos em clorofórmio por 36 horas com o intuito de remover possíveis contaminações de ABS.

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

Mesmo após a filtragem, ainda estão presentes os picos referentes à acrilonitrila e ao polibutadieno. Para quantificar a eficiência da filtragem, as alturas dos picos de acrilonitrila e de polibutadieno foram comparados à altura do pico a  $1272\text{ cm}^{-1}$  (grupamento químico éster), referente ao PBT, antes e após a filtragem. Para que seja confirmada redução na presença dos componentes do ABS após a filtragem, deve haver aumento na relação entre o pico do PBT e os picos do ABS. Esta análise indicou que a relação entre o pico do PBT e o da acrilonitrila dobrou, enquanto nenhum efeito foi observado na relação com o pico do polibutadieno.

Portanto, é observado que grande parte do polibutadieno ainda está presente após a filtragem, enquanto grande parte da acrilonitrila e

conseqüentemente o estireno são separados do PBT durante a filtragem. Como todas as amostras passaram pelo mesmo procedimento e os valores são comparativos, os resultados de viscosidade intrínseca foram utilizados para avaliar a degradação do PBT.

### 3.3.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET

As morfologias da matriz e da fase dispersa das blendas extrudadas e de algumas blendas moldadas por injeção selecionadas foram analisadas em um equipamento da marca Phillips modelo CM120, com voltagem de aceleração de 120 kV.

No caso das blendas extrudadas, as amostras foram retiradas da região central da seção transversal das fitas extrudadas, enquanto que para as blendas moldadas por injeção as amostras foram obtidas da região central da seção transversal dos corpos de prova tipo Izod, moldados por injeção. Em ambos os casos as amostras foram observadas na direção perpendicular ao fluxo.

As amostras foram preparadas por meio de ultra microtomia criogênica, seguida de ataque químico com solução 1% de tetróxido de ósmio ( $OsO_4$ ), para tingimento da fase polibutadieno visando facilitar o contraste entre as mesmas.

A análise morfológica foi quantificada através de análise de imagens com ajuda de *softwares* específicos para tal, com o objetivo de quantificar a dispersão das partículas de ABS na matriz de PBT, conforme procedimento apresentado por Ito e colaboradores em [5]. Em seu trabalho, a dispersão dos domínios de ABS na matriz de PBT foi analisada através de uma função especialmente estabelecida para tal (equação 3.5).

$$\text{Função Dispersão} = \frac{(n)}{\sum \text{Area total}} \times \frac{\sum \text{Perimetro ABS}}{\sum \text{Area ABS}} \quad (3.5)$$

Esta função, denominada Função Dispersão, procura quantificar a razão entre o número de domínios(n), contado na fotomicrografia, e a área total correspondente. Levando em consideração que os aspectos geométricos dos

domínios apresentam formatos irregulares, resolveu-se incluir um termo nesta função para compensar esta irregularidade. Assim, incorporou-se o termo somatório da razão perímetro dos domínios pela área destes domínios. O ANEXO A apresenta maiores detalhes sobre a função dispersão.

As micrografias obtidas através da microscopia eletrônica de transmissão foram tratadas para facilitar a análise de imagens. Para tanto, os domínios com tonalidade mais escura foram digitalmente enegrecidas. Esse procedimento proporcionou melhor contraste de fases, facilitando o tratamento de imagens, utilizando-se o software ImageJ, versão 1.43u.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Caracterização das blendas extrudadas

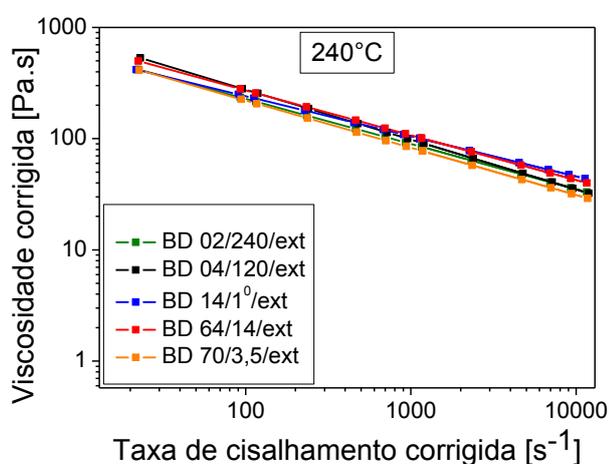
As blendas obtidas através do processo de extrusão foram inicialmente caracterizadas para conhecimento de suas propriedades reológicas, térmicas, mecânicas (resistência ao impacto) e morfológicas. Tais propriedades foram importantes, pois auxiliaram na definição de quais blendas seriam estudadas durante o processo de moldagem por injeção. As blendas extrudadas são identificadas por **BD XX/parâmetro/ext**, ou seja, **BD** significa blenda, **XX** especifica a blenda, **parâmetro** indica o parâmetro principal de modificação e **ext** informa que a blenda foi analisada logo após o processo de extrusão, sem passar por nenhum outro processo de transformação.

#### 4.1.1 Reometria capilar das blendas PBT/ABS extrudadas.

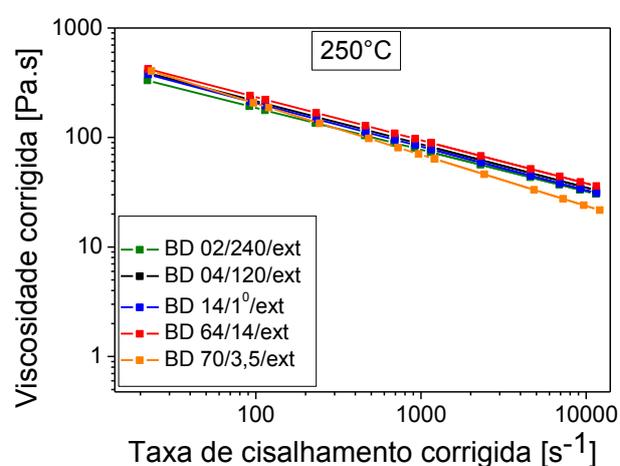
A partir dos gráficos de viscosidade em função da taxa de cisalhamento se pode obter algumas informações importantes sobre o comportamento reológico das blendas. A tabela a seguir reúne os índices de pseudoplasticidade ( $n$ ) e as consistências ( $m$ ) das blendas extrudadas, obtidos em duas temperaturas, 240 °C e 250 °C. O índice de pseudoplasticidade e a consistência dos polímeros puros (PBT e ABS) a 250 °C também são apresentados na tabela, como valores de referência.

Tabela 4.1 Índices de pseudoplasticidade ( $n$ ) e consistências ( $m$ ) a 240 °C e 250 °C, para as blendas extrudadas.

Blenda extrudada	Temperatura de 240 °C		Temperatura de 250 °C	
	Consistência ( $m$ ) [Pa*s <sup><math>n</math></sup> ]	Índice de pseudoplasticidade ( $n$ )	Consistência ( $m$ ) [Pa*s <sup><math>n</math></sup> ]	Índice de pseudoplasticidade ( $n$ )
BD 04/120/ext	1470	0,60	1323	0,61
BD 02/240/ext	1482	0,59	1080	0,62
BD 70/3,5/ext	1559	0,58	1762	0,53
BD 64/14/ext	1744	0,60	1433	0,61
BD 14/1 <sup>0</sup> /ext	1268	0,64	1297	0,60
PBT puro	-	-	477	0,81
ABS puro	-	-	69116	0,20



(a)



(b)

Figura 4.1 Gráficos da viscosidade em função da taxa de cisalhamento obtidos para as blendas PBT/ABS extrudadas através de reometria capilar a (a) 240°C e (b) 250°C.

A figura 4.1 apresenta as curvas de viscosidade corrigida em função da taxa de cisalhamento corrigida, para as cinco blendas extrudadas, a 240 °C e 250 °C. Em ambos os gráficos, a 240°C e 250°C, observa-se que as blendas não apresentam comportamentos muito distintos. Entretanto, a partir dos dados

apresentados na tabela 4.1, deve-se ressaltar que a blenda BD 70/3,5/ext, processada com taxa de alimentação de 3,5kg/h apresenta os menores índices de pseudoplasticidade ( $n$ ), 0,58 e 0,53 respectivamente. Isto significa que para uma determinada taxa de cisalhamento, a blenda BD 70/3,5/ext é a que apresenta menor viscosidade corrigida.

Este comportamento poderia ser resultado do maior tempo de residência dos polímeros na extrusora, decorrente da menor taxa de alimentação (3,5kg/h), ocasionando uma possível degradação do PBT. Dessa forma, cadeias moleculares mais curtas favoreceriam o fluxo molecular e diminuiriam o índice de pseudoplasticidade, conforme observado.

Em ambas as temperaturas observa-se também que nas regiões de baixas taxa de cisalhamento, ou seja até  $100s^{-1}$ , todas as amostras exibem comportamento semelhante. Na medida em que a taxa de cisalhamento aumenta, verifica-se que as curvas das amostras passam a se distanciar umas das outras.

#### 4.1.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) das blendas extrudadas

As blendas extrudadas foram submetidas a análises de DSC. Na figura 4.2, a seguir, são apresentados os gráficos de fluxo de calor em função da temperatura da blenda BD 04/120/ext, para ilustrar o comportamento das blendas PBT/ABS extrudadas durante a análise de DSC. As curvas DSC contendo primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento de todas as outras blendas são apresentados no apêndice A.

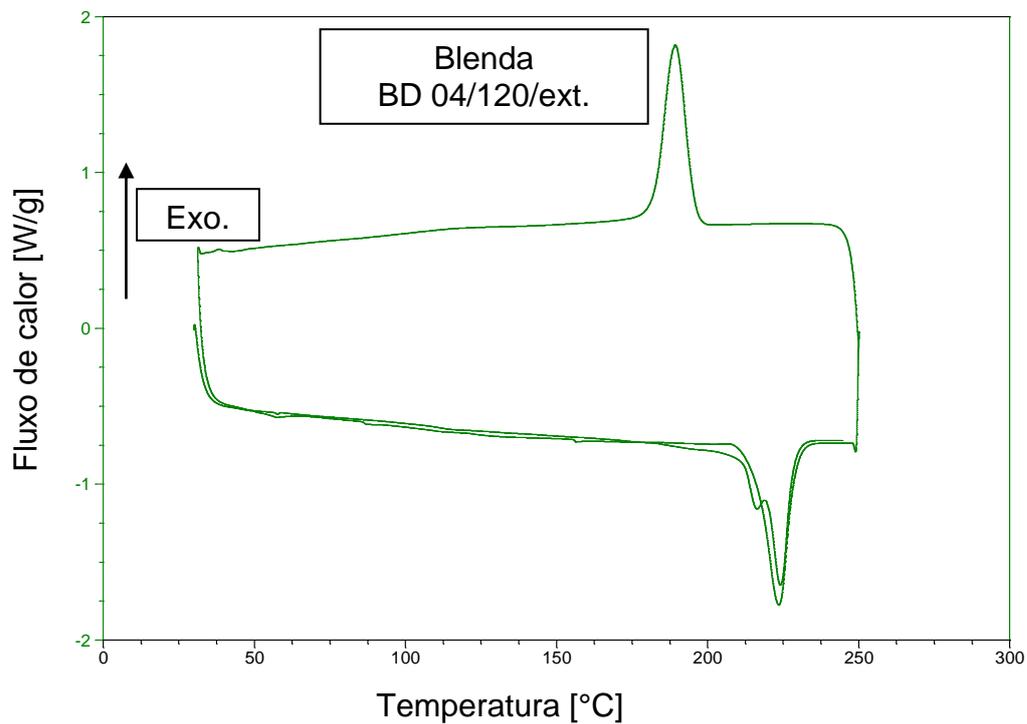


Figura 4.2 Gráficos de fluxo de calor em função da temperatura da blenda BD 04/120/ext.

A tabela 4.2 apresenta os resultados das análises de DSC das blendas extrudadas. Os valores de  $\Delta H$  apresentados na tabela 4.2 não foram corrigidos para a concentração de PBT na blenda, visto que todas as blendas contêm 70% de PBT e a análise entre elas é comparativa.

Tabela 4.2: Resultados obtidos através de DSC para as blendas PBT/ABS extrudadas. Tm 1 e Tm 2 indicam os picos de fusão do primeiro e segundo aquecimento,  $\Delta H_m 1$  e  $\Delta H_m 2$  as entalpias de fusão do primeiro e segundo aquecimento, Tc o pico de cristalização durante o resfriamento e  $\Delta H_c$  a entalpia de cristalização, também durante o resfriamento.

Amostra	Tm 1 [°C]	$\Delta H_m 1$ [J/g]	Tc [°C]	$\Delta H_c$ [J/g]	Tm 2 [°C]		$\Delta H_m 2$ J/g]
BD 04/120/ ext.	223	28	189	31	216*	224	31
BD 02/240/ext	223	31	186	31	213*	223	29
BD 70/3,5/ext.	223	28	192	31	216*	224	30
BD 64/14/ext.	223	28	185	30	214*	224	28
BD 14/1 <sup>o</sup> /ext	224	30	191	32	217*	224	32

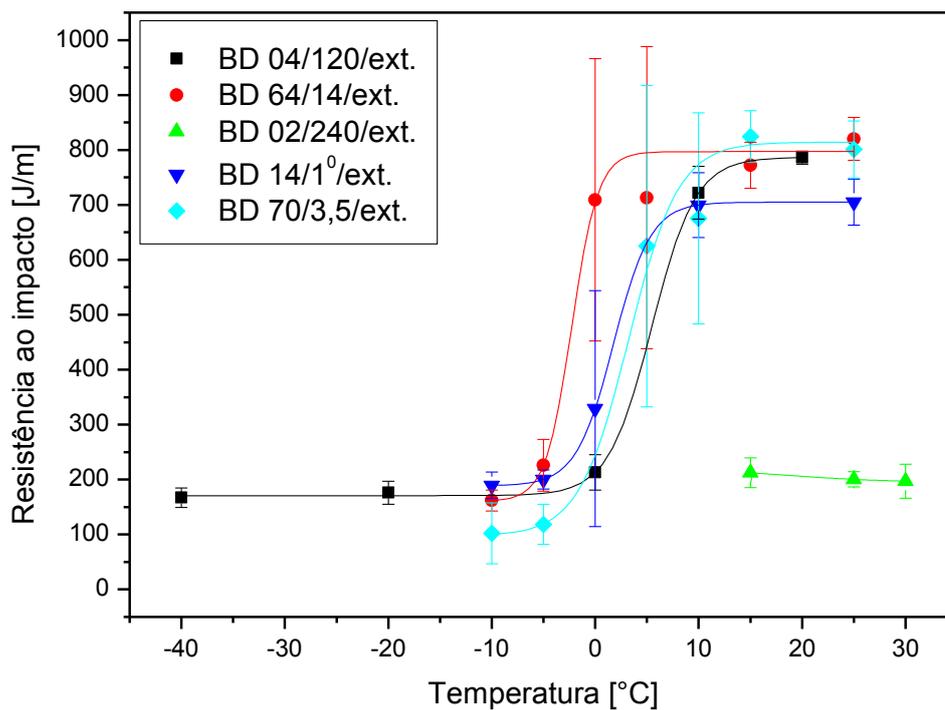
\* Primeiro pico de fusão do PBT, que ocorre somente durante o segundo aquecimento. Segundo a literatura, este comportamento está associado ao mecanismo de fusão e recristalização de cristalitos menores em estruturas cristalinas mais perfeitas, seguido de fusão em temperatura mais elevada.

Verifica-se que as diferenças observadas entre as amostras, tanto nas temperaturas de fusão, como nas entalpias de fusão são muito pequenas e que, portanto, esses resultados não são conclusivos. Com relação à Tc, a blenda BD 70/3,5/ext deve ser novamente destacada por exibir temperatura de cristalização (Tc) um pouco mais elevada, assim como a blenda BD 14/1<sup>o</sup>/ext.

#### 4.1.3 Resistência ao Impacto das blendas extrudadas

A figura abaixo apresenta curvas de resistência ao impacto em função da temperatura de ensaio para as cinco blendas extrudadas. Desta forma é possível avaliar a resistência ao impacto das blendas à temperatura ambiente e

também estimar a temperatura na qual ocorre a transição de regiões de alta absorção de energia (alta resistência ao impacto) para regiões de baixa absorção de energia (baixa resistência ao impacto), como mostrado na tabela abaixo. Daqui em diante, esta temperatura será chamada de temperatura de transição dúctil frágil (TTDF), porém é importante ressaltar que mesmo nas regiões de baixa absorção de energia, as blendas apresentam razoável resistência ao impacto e não devem ser consideradas frágeis.



(a)

Blenda	TTDF [°C]
BD 04/120/ext.	5
BD 02/240/ext.	>30
BD 70/3,5/ext.	3
BD 64/14/ext.	-2
BD 14/1º/ext.	2

(b)

Figura 4.3 Gráfico apresentando a resistência ao impacto das blendas extrudadas em função da temperatura de ensaio (a) e tabela com os valores de temperatura de transição dúctil-frágil observados (b).

Todas as blendas, exceto a BD 02/240/ext, apresentam valores elevados de resistência ao impacto à temperatura ambiente, ou seja, acima de 650 J/m. Com relação à TTDF, a blenda BD 02/240/ext novamente distingue-se das outras, apresentando TTDF acima de 30°C. A blenda BD 64/14/ext foi a que apresentou menor TTDF, ao redor de -2°C. É válido lembrar que esta foi preparada com elementos malaxadores mais estreitos, sugerindo melhor dispersão e distribuição das partículas da fase dispersa, ou seja, o ABS. As blendas BD 04/120/ext, BD 14/10/ext e BD 70/3,5/ext apresentam TTDF muito próximas e a diferença entre elas não pode ser considerada significativa.

O comportamento apresentado pela blenda BD 02/240/ext não era esperado. Este indica que apenas alterando a velocidade de rotação das roscas durante o processamento de blendas PBT/ABS não compatibilizadas é possível modificar de forma radical as propriedades de impacto da blenda. A comparação entre as blendas BD 04/120/ext, processada com 120 rpm, e BD 02/240/ext, processada com 240 rpm, ou seja, o dobro da velocidade de rotação de rosca, torna esta observação evidente.

Duas hipóteses poderiam explicar este comportamento: a má dispersão dos domínios de ABS na matriz de PBT, dificultando o acionamento dos mecanismos de tenacificação, e/ou a degradação dos constituintes da blenda, visto que maiores velocidades de rotação de rosca podem induzir uma maior degradação na matriz de PBT, comprometendo a capacidade da matriz em absorver energia deformacional e portanto diminuindo a resistência ao impacto desta amostra.

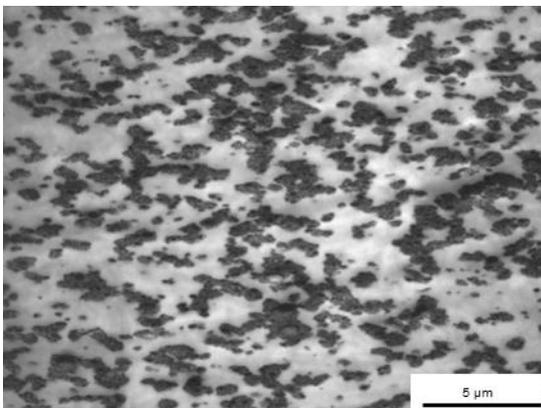
A morfologia das blendas extrudadas é apresentada a seguir e através destas espera-se obter informações que ajudem na compreensão dos resultados de resistência ao impacto apresentados nesta seção.

#### 4.1.4 Morfologia das blendas PBT/ABS extrudadas

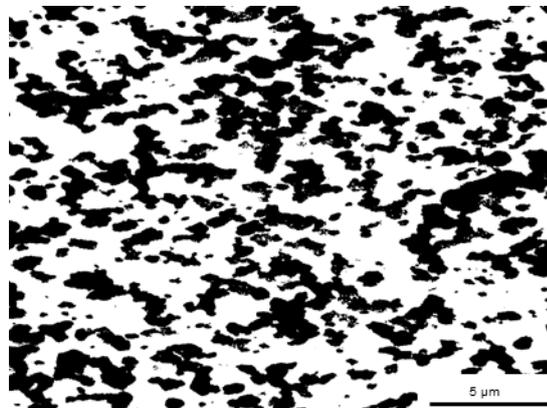
A morfologia das blendas foi analisada a partir de imagens obtidas por MET. Através das micrografias foi possível estimar o grau de dispersão das partículas de ABS na matriz de PBT. A fase clara corresponde à matriz de PBT e a fase escura representa os domínios da fase dispersa, ou ABS. O

procedimento para tal foi descrito em 3.3.3.5. A figura abaixo apresenta uma micrografia de cada blenda e a sua respectiva imagem binarizada para melhorar o contraste da fase dispersa e facilitar a análise de imagem.

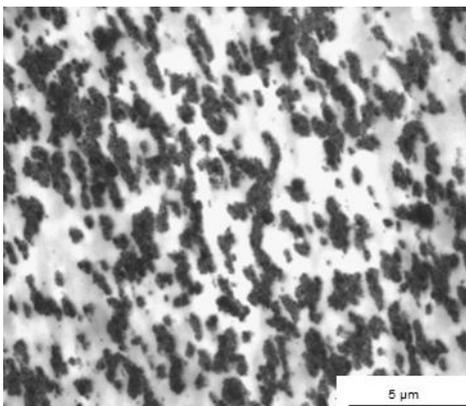
Observa-se que em todas as amostras os domínios de ABS estão mal dispersos. Este resultado é totalmente esperado, pois as blendas foram obtidas sem o uso de agente compatibilizante, que previne a coalescência destes domínios durante o processamento. É pertinente lembrar que o não uso do agente compatibilizante na preparação das blendas possibilita avaliar de forma mais clara a influência dos parâmetros de processo na morfologia das blendas.



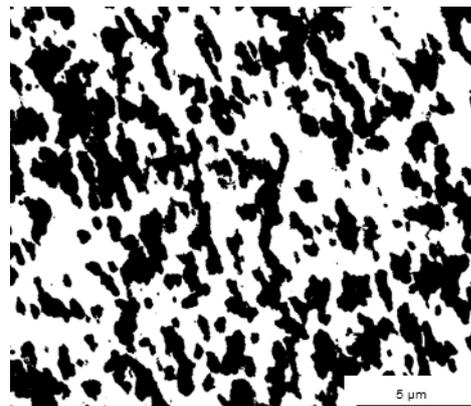
(a) Blenda BD 02/240/ext. 4400x



(b)



(c) Blenda BD 04/120/ext. 4400x



(d)

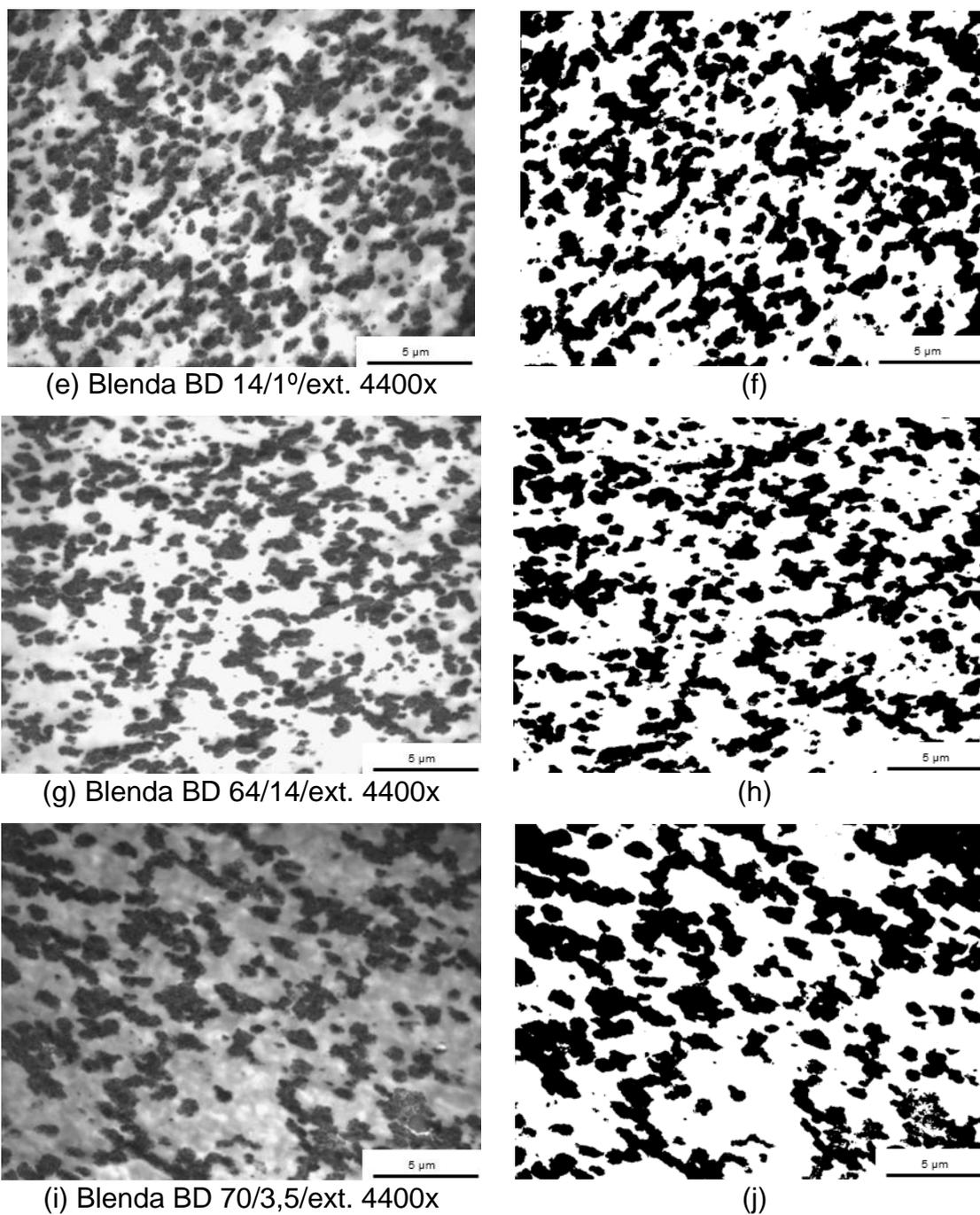


Figura 4.4 Morfologias das blendas extrudadas obtidas via MET. As imagens a, c, e, g, e i são apresentadas como observadas no equipamento. As imagens b, d, f, h e j foram binarizadas para o cálculo do grau de dispersão.

De forma geral todas as blendas apresentam uma distribuição razoável dos domínios da fase dispersa. Com relação à dispersão, até mesmo visualmente é possível notar diferenças entre as amostras. A amostra BD

70/3,5/ext., por exemplo, está relativamente pior dispersa do que as outras. A tabela 4.3 mostra o grau de dispersão de cada uma das blendas medido através da função dispersão. Desta forma torna-se mais fácil avaliar quantitativamente a dispersão das partículas da fase dispersa na matriz.

Tabela 4.3 Grau de dispersão observado na morfologia das blendas extrudadas.

Amostra	Grau de dispersão [unidades/ $\mu\text{m}^3$ ]	Desvio padrão
BD 02/240/ext	3,7	0,7
BD 04/120/ex.	4,5	0,7
BD 14/1 <sup>o</sup> /ext	3,0	0,5
BD 64/14/ext	4,5	0,4
BD 70/3,5/ext	1,1	0,5

A amostra BD 70/3,5/ext. realmente apresenta o pior grau de dispersão dentre as blendas extrudadas, cerca de 1,1. Nota-se também que a blenda BD 64/14/ext., que apresentou TTDF em temperatura mais baixa, é a que possui mais elevado grau de dispersão (4,5). Nota-se ainda, comparando-se as blendas BD 02/240/ext e BD 04/120/ext., que a blenda BD 04/120/ext. está um pouco melhor dispersa (grau de dispersão 4,5) do que a blenda BD 02/240/ext (grau de dispersão 3,7), sugerindo que o comportamento de resistência ao impacto exibido pela blenda BD 02/240/ext pode ser reflexo, dentre outros fatores, também do menor grau de dispersão. Entretanto, o grau de dispersão não explica os baixos valores de resistência ao impacto apresentados pela blenda BD 02/240/ext na temperatura ambiente.

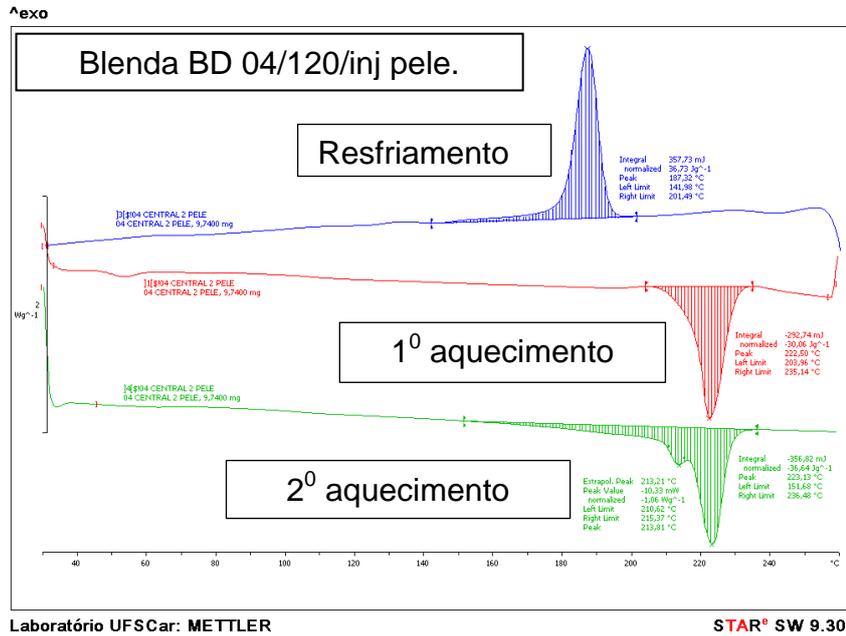
#### 4.2 Blendas PBT/ABS injetadas

Para iniciar o estudo de moldagem por injeção das blendas PBT/ABS não compatibilizadas preparadas em extrusora dupla rosca co-rotacional interpenetrante, as cinco blendas foram injetadas conforme condições descritas pelo ponto central do arranjo experimental utilizado e apresentado

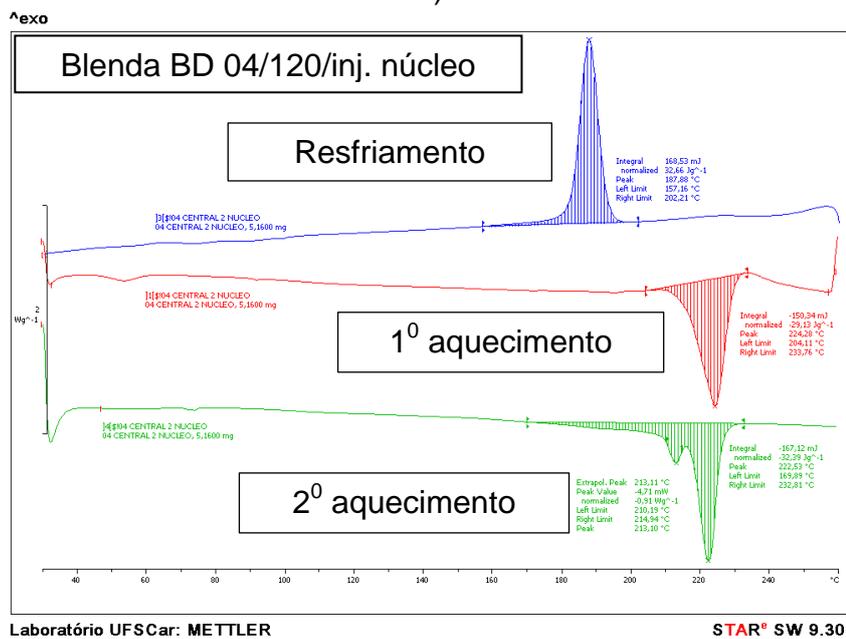
anteriormente na tabela 3.4, ou seja, temperatura de injeção ( $T_i$ ) = 245°C, temperatura do molde ( $T_m$ ) = 60°C, pressão de recalque ( $P_c$ ) = 450 bar e velocidade de injeção ( $Q$ ) = 35 cm<sup>3</sup>/s. Em seguida as propriedades térmicas e mecânicas das mesmas foram investigadas. As blendas injetadas são identificadas por **BD XX/inj.**, ou seja, **BD** significa blenda, **XX** especifica a blenda/condição de extrusão e **inj** informa que a blenda foi analisada após submetida ao processo de moldagem por injeção.

#### 4.2.1 Propriedades térmicas das blendas injetadas

A tabela 4.4 apresenta as temperaturas de fusão nos primeiro e segundo aquecimento ( $T_m$  1 e  $T_m$  2), as entalpias de fusão nos primeiro e segundo aquecimentos ( $\Delta H_m$  1 e  $\Delta H_m$  2), a temperatura de cristalização durante o resfriamento ( $T_c$ ) e a entalpia de fusão ( $\Delta H_c$ ) também durante o resfriamento para as blendas BD 04/120/inj, BD 02/240/inj, BD 64/14/inj, BD 14/1<sup>o</sup>/inj, e BD 70/3,5/inj. Conforme mencionado anteriormente, no cada das blendas moldadas por injeção as análises de DSC foram realizadas tanto na pele quanto no núcleo dos corpos de prova tipo Izod, para avaliar possíveis diferenças. A figura 4.5, a seguir, apresenta as curvas de DSC da blenda BD 04/120/inj, para visualização do aspecto das curvas no primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento das blendas injetadas. As curvas de DSC das outras amostras injetadas são apresentadas integralmente no apêndice B.



a)



b)

Figura 4.5 Curvas de DSC da blenda BD 04/120/inj a) pele b) núcleo.

A exemplo dos resultados apresentados para as blendas extrudadas, não é possível observar diferenças significativas entre as amostras moldadas por injeção. Ao se comparar as regiões de pele e núcleo, nota-se que para todas as blendas,  $\Delta H_m$  1 núcleo é menor do que  $\Delta H_m$  1 pele. Apesar de as diferenças não serem tão grandes poderíamos atribuir esta observação ao menor grau de cristalinidade observado no núcleo.

Tabela 4.4 Resultados das análises de DSC das blendas injetadas em (0 0 0 0), ou seja,  $T_i = 245^\circ\text{C}$ ,  $T_m = 60^\circ\text{C}$ ,  $P_c = 450 \text{ bar}$  e  $Q = 35 \text{ cm}^3/\text{s}$ .

Amostra	$T_m 1$ [°C]	$\Delta H_m 1$ [J/g]	$T_c$ [°C]	$\Delta H_c$ [J/g]	$T_m 2$ [°C]		$\Delta H_m 2$ [J/g]
BD 04/120/inj. (pele)	222	30	187	37	214*	223	37
BD 04/120/inj. (núcleo)	224	29	188	33	213*	223	32
BD 02/240/inj. (pele)	224	31	186	37	214*	224	37
BD 02/240/inj. (núcleo)	223	29	187	36	212*	222	36
BD 70/3,5/inj. (pele)	223	29	188	35	213*	223	35
BD 70/3,5/inj. (núcleo)	226	26	185	34	218*	227	34
BD 64/14/inj. (pele)	222	30	188	36	213*	223	35
BD 64/14/inj. (núcleo)	223	27	187	36	213*	222	35
BD 14/1°/inj. (pele)	221	29	187	36	213*	222	35
BD 14/1°/inj. (nucleo)	223	28	188	36	214*	223	36

\* Primeiro pico de fusão do PBT, que ocorre somente durante o segundo aquecimento. Segundo a literatura, este comportamento está associado ao mecanismo de fusão e recristalização de cristalitos menores em estruturas cristalinas mais perfeitas, seguido de fusão em temperatura mais elevada.

#### 4.2.2 Propriedades mecânicas das blendas injetadas.

A resistência ao impacto das blendas após o processo de moldagem por injeção foi investigada e os resultados são apresentados na figura a seguir. Novamente, todas as blendas, inclusive a blenda BD 02/240/inj, apresentam excelente resistência ao impacto à temperatura ambiente, acima ou próximo de 700J/m. Ou seja, a blenda BD 02/240/inj, que após o processo de extrusão apresentava resistência ao impacto de aproximadamente 200J/m, aumentou significativamente sua capacidade de absorver energia após a moldagem por injeção.

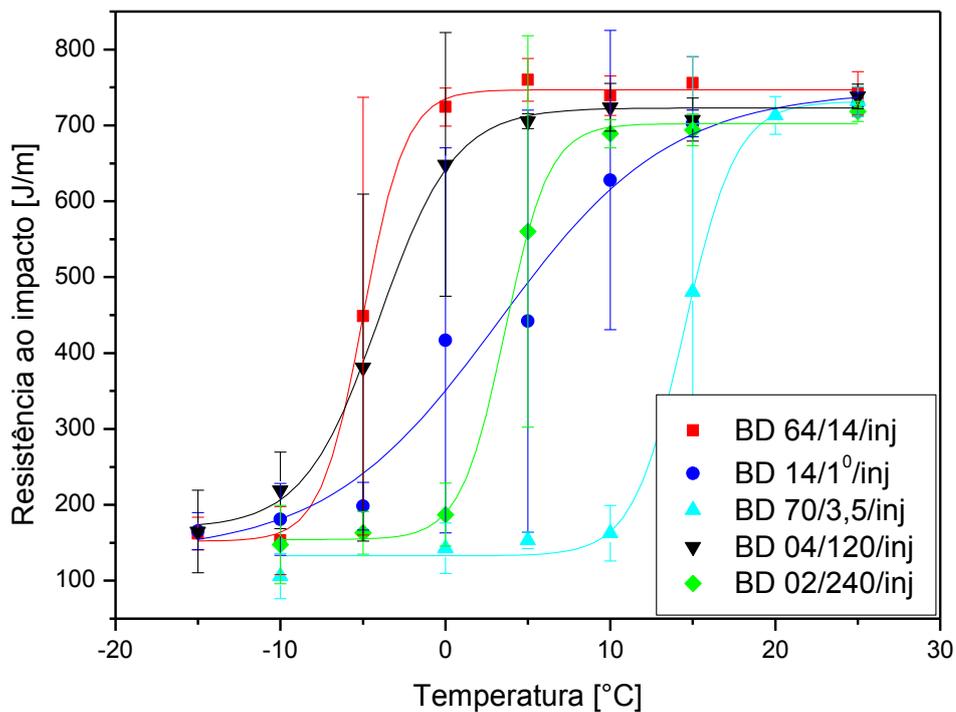


Figura 4.6 Resistência ao impacto em função da temperatura das blendas injetadas.

Tabela 4.5 Temperatura de transição dúctil-frágil das amostras injetadas

Blenda	TTDF [°C]
BD 04/120/inj.	-4
BD 02/240/inj.	4
BD 70/3,5/inj.	15
BD 64/14/inj.	-4
BD 14/1 <sup>o</sup> /inj.	4

A TTDF da cada blenda foi estimada e é apresentada na tabela 4.5. A blenda BD 70/3,5/inj possui o pior desempenho dentre as amostras injetadas, com TTDF ao redor de 15°C. Tal fato pode ser decorrente de diversos fatores, como degradação da matriz, má dispersão das partículas da fase dispersa e elevado grau de cristalinidade. A blenda BD 64/14/inj novamente destaca-se, com TTDF de -4°C, reforçando a idéia de que elementos de malaxagem mais estreitos estão intimamente ligados a melhores resultados de resistência ao impacto.

#### 4.3 Comparação entre as amostras extrudadas e moldadas por injeção.

As propriedades térmicas das blendas extrudadas e moldadas por injeção, avaliadas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), não apresentam diferenças significativas. Entretanto, é interessante notar que a entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ) das amostras extrudadas é sempre menor do que a  $\Delta H_c$  das respectivas amostras injetadas (na região do núcleo), assim como a entalpia de fusão no segundo aquecimento.

Através da análise dos gráficos de resistência ao impacto em função da temperatura, das blendas extrudadas e moldadas por injeção, observa-se que a resistência ao impacto à temperatura ambiente das blendas, com exceção da blenda extrudada BD 02/240/ext, é muito semelhante, ao redor de 700J/m. Ou seja, o processo de moldagem por injeção não modificou a resistência ao impacto das amostras.

As blendas injetadas BD 04/120/inj, BD 02/240/inj e BD 64/14/inj injetadas tiveram suas temperaturas de transição dúctil-frágil deslocadas para

valores mais baixos, quando comparadas com seus respectivos pares extrudados. As amostras BD 14/1<sup>o</sup>/inj e BD 14/1<sup>o</sup>/ext apresentaram praticamente a mesma TTDF. Entretanto, deve-se ressaltar que no caso da amostra BD 14/1<sup>o</sup>/inj a resistência ao impacto a 5°C está muito próxima da resistência ao impacto a 0°C, alterando o formato da curva em formato de “S” e prejudicando a determinação da TTDF. A blenda BD 70/3,5/inj, ao contrário de todas as outras, passou a apresentar TTDF mais elevada após o processo de moldagem por injeção. A tabela abaixo reúne as TTDF's das amostras extrudadas e injetadas.

Tabela 4.6 Comparação entre as temperaturas de transição dúctil-frágil das amostras extrudadas e moldadas por injeção.

Blenda	TTDF [°C]		
	Ext.	> ou <	Inj.
BD 04/120	5	>	-4
BD 02/240	>30	>	4
BD 70/3,5	3	<	15
BD 64/14	-2	>	-4
BD 14/1 <sup>o</sup>	2	≈	4

A tabela acima sugere que após serem submetidas ao processo de moldagem por injeção a TTDF das blendas PBT/ABS não compatibilizadas exibe uma tendência de se deslocar para temperaturas inferiores. As taxas de cisalhamento impostas sobre os polímeros durante a moldagem por injeção são superiores às taxas de cisalhamento típicas do processo de extrusão, portanto alterações na morfologia das blendas são esperadas, já que a morfologia de blendas poliméricas é extremamente influenciada pela taxa de coalescência e de quebra das partículas da fase dispersa, no caso o ABS.

Os resultados apresentados até o momento não são suficientes para explicar o melhor desempenho mecânico da blenda BD 02/240/inj em relação à blenda BD 02/240/ext e um estudo mais detalhado para esclarecer este comportamento foge ao escopo deste projeto de mestrado.

#### 4.4 Análise da influência do processo de moldagem por injeção nas blendas PBT/ABS.

Para estudar o processo de moldagem por injeção de blendas PBT/ABS não compatibilizadas, um planejamento completo de experimentos, baseado em DOE ou ("*Design of Experiments*"), foi proposto. Desta forma, cada uma das onze amostras apresentadas na tabela 3.4, representa um experimento, ou seja, uma determinada combinação de parâmetros do processo de moldagem por injeção utilizada para gerar os corpos de prova necessários para os ensaios subsequentes. Os seguintes fatores, ou parâmetros do processo de moldagem por injeção, foram estudados em dois níveis, um superior e um inferior: temperatura de injeção, temperatura do molde, pressão de recalque e velocidade de injeção.

Para tal, as blendas extrudadas foram moídas em moinho de facas convencional e corpos de prova para a avaliação da resistência ao impacto Izod e TTDF foram moldados em uma injetora da marca Arburg, modelo 270 e com força de fechamento de 30 toneladas. Para cada amostra, ou experimento, ao menos 15 ciclos de moldagem por injeção foram realizados, produzindo no mínimo 60 corpos de prova tipo Izod. É relevante reportar que a ordem em que os experimentos foram realizados, ou seja, a ordem em que os corpos de prova foram moldados, foi selecionada ao acaso, portanto o arranjo experimental é completamente aleatório. Além disso, a presença de 03 pontos centrais foi necessária para estimar o erro experimental e a avaliar a reprodutibilidade dos dados.

O efeito de cada fator e também de suas interações nas propriedades mecânicas das amostras moldadas foi estimado e sua significância foi estatisticamente testada. O procedimento utilizado para determinar o efeito de cada um dos parâmetros de moldagem por injeção na resistência ao impacto, temperatura de transição dúctil-frágil, dimensões dos corpos de prova e na pressão de comutação durante os ciclos de injeção, é apresentado no apêndice D. O procedimento utilizado para avaliar se esses efeitos eram ou não significativos também é apresentado no apêndice D.

Este estudo foi realizado com apenas duas das 05 blendas obtidas via extrusão, a blenda BD 04/120/ext e a blenda BD 02/240/ext, ou seja, ambas foram submetidas aos mesmos experimentos determinados pelo arranjo experimental, conforme descrito em 3.3.2 e apresentado na tabela 3.4. Estas amostras foram escolhidas em função da diferença de comportamentos em relação à TTDF para amostras extrudadas. Sendo assim, cada blenda extrudada originou 11 amostras injetadas ou experimentos, que foram submetidos a ensaios de resistência ao impacto Izod para determinação da resistência ao impacto e TTDF. Posteriormente, análises morfológicas, térmicas e de degradação foram conduzidas em 03 (três) amostras (experimentos) de cada blenda, com o objetivo de entender o comportamento de resistência ao impacto exibido.

#### 4.4.1 Análise da influência dos parâmetros de moldagem na blenda BD 04/120/ext.

Durante a moldagem das 11 amostras provenientes da blenda 04, a pressão de comutação e as dimensões dos corpos de prova foram monitoradas. As dimensões dos corpos de prova foram registradas para avaliar indiretamente a contração do moldado, ou seja, se alguma das condições de injeção utilizadas provocaria alterações significativas na espessura e/ou largura nos corpos de prova tipo Izod. A pressão de comutação foi monitorada para auxiliar na interpretação dos resultados. Conforme mencionado anteriormente, o ponto de comutação durante as moldagens foi definido pelo deslocamento da rosca (posição da rosca em  $3\text{cm}^3$ ), portanto foi possível registrar os valores de pressão de comutação através de um transdutor de pressão posicionado próximo ao bico de injeção. Estes valores são apresentados na tabela 4.7 a seguir.

Tabela 4.7 Valores médios de pressão de comutação e das dimensões dos corpos de prova de impacto tipo IZOD verificados durante a moldagem por injeção das amostras da blenda BD 04/120/ext.

Experimentos e respectivas amostras provenientes da blenda BD 04/120/ext.				
Experimento	Amostra ( $T_i$ , $T_m$ , $P_c$ , $Q$ )	Largura [mm]	Espessura [mm]	Pressão de comutação [bar]
1	BD 04/120 (- - - -)	12,38	3,16	709
2	BD 04/120 (+ - - +)	12,42	3,16	1100
3	BD 04/120 (- + - +)	12,40	3,15	1193
4	BD 04/120 (+ + - -)	12,33	3,15	661
5	BD 04/120 (- - + +)	12,44	3,17	1171
6	BD 04/120 (+ - + -)	12,41	3,18	659
7	BD 04/120 (- + + -)	12,40	3,15	713
8	BD 04/120 (+ + + +)	12,43	3,15	1132
-	BD 04/120 Central 1	12,42	3,16	896
-	BD 04/120 Central 2	12,41	3,15	974
-	BD 04/120 Central 3	12,42	3,14	975

Nota-se que as variações nas dimensões dos corpos de prova foram muito pequenas. O cálculo dos efeitos dos parâmetros de moldagem por injeção indicou que temperatura do molde, pressão de recalque e velocidade de injeção influenciam significativamente na largura dos corpos de prova. A espessura dos corpos de prova não foi influenciada por nenhum dos parâmetros estudados. De forma geral, temperaturas de molde mais baixas aumentam a contração do moldado e pressões de recalque e velocidade de injeção elevadas minimizam este efeito. Esses resultados eram esperados, pois pressões de recalque e velocidades de injeção maiores acabam forçando mais polímero para dentro da cavidade do molde, compensando o encolhimento volumétrico. Temperaturas de molde mais baixas obviamente aumentam a contração do polímero dentro da cavidade do molde.

A pressão de comutação foi influenciada significativamente apenas pela velocidade de injeção. Maiores velocidades de injeção geram maiores pressões de comutação. Este resultado é facilmente visualizado na tabela 4.7, pois todas as amostras obtidas com velocidade de injeção de  $60\text{cm}^3/\text{s}$ , ou seja, BD 04/120 (+ - - +), BD 04/120 (- + - +), BD 04/120 (- - + +), BD 04/120 (+ + + +), apresentam pressão de comutação acima de 1100 bar

#### 4.4.1.1 Resistência ao impacto e temperatura de transição dúctil-frágil

A resistência ao impacto em função da temperatura de todas as amostras moldadas por injeção, provenientes da blenda BD 04/120/ext, é apresentada na figura a seguir. As barras de erro foram omitidas para facilitar a compreensão dos gráficos e algumas amostras foram destacadas. As curvas de resistência ao impacto em função da temperatura de cada amostra são apresentadas individualmente no apêndice E.

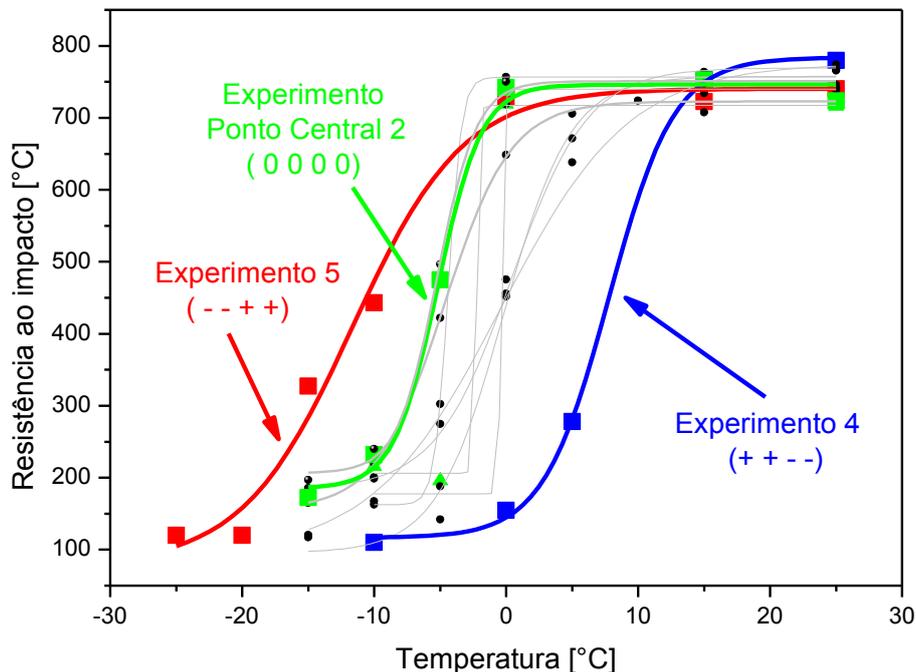


Figura 4.7 Curvas de resistência ao impacto em função da temperatura para as amostras injetadas a partir da blenda BD 04/120/ext.

Verifica-se claramente que todas as amostras apresentam elevados valores de resistência ao impacto à temperatura ambiente, cerca de 700J/m.

Com a diminuição da temperatura fica evidente que os parâmetros de processo da moldagem por injeção desempenham papel importante na propriedade mecânica das amostras.

Com relação à TTDF, por exemplo, uma grande diferença é observada. O experimento 04, representado pela curva azul e processada com altas temperaturas de injeção e do molde e baixa pressão de recalque e baixa velocidade de injeção, apresenta o pior desempenho, com TTDF de aproximadamente 7°C. O experimento 5 por outro lado, representado pela curva vermelha e processado com baixas temperaturas de injeção e de molde e elevadas pressão de recalque e velocidade de injeção, exibe a melhor performance neste ensaio dentre as amostras originadas da blenda BD 04/12/ext , com TTDF por volta de -11°C.

Esta variação de mais de 15°C entre amostras da mesma blenda apenas submetidas a diferentes parâmetros do processo de moldagem por injeção reflete o grau de importância de um processamento adequado para a obtenção das propriedades de interesse de uma blenda polimérica imiscível. Todas as outras amostras estão posicionadas dentro deste intervalo. O experimento denominado Central 2 (curva verde) apresenta TTDF de -6°C e foi utilizada como referência.

O efeito de cada fator ou parâmetro da moldagem por injeção na resistência ao impacto e na TTDF das amostras foi estimado e sua significância estatística foi testada com intervalo de confiança de 95%. Os cálculos, também apresentados no apêndice D, sugerem que dentre os fatores estudados apenas a velocidade de injeção influencia significativamente a resistência ao impacto à temperatura ambiente. Elevadas velocidades de injeção causariam diminuição na resistência ao impacto à temperatura ambiente.

Com relação à TTDF, a temperatura do molde e a velocidade de injeção parecem ser fatores de extrema importância. Temperaturas de molde mais baixas e velocidades de injeção altas melhorariam a TTDF da blenda. As breves discussões apresentadas acima são reforçadas na figura a seguir, comparando-se os experimentos 04 e 05.

Por fim, deve-se mencionar que devido ao grande intervalo de variação da velocidade de injeção ( $10\text{cm}^3/\text{s}$  a  $60\text{cm}^3/\text{s}$ ) utilizado para construir o planejamento experimental, é compreensível que este parâmetro de processo esteja influenciando de forma significativa quase todas as respostas ou propriedades estudadas. Além disso, não se deve esquecer que os cálculos estatísticos são apenas uma ferramenta para auxiliar na interpretação dos resultados e que, portanto, o conhecimento técnico é indispensável. Por exemplo, uma variação de  $15^\circ\text{C}$  na TTDF é, em termos práticos, um resultado bastante significativo, conforme sugerido pelos cálculos. Entretanto, a importância prática de diferenças na resistência ao impacto inferiores a  $100\text{J/m}$  pode ser interpretada de diversas maneiras, dependendo da aplicação a que se destina o polímero.

Tabela 4.8 Resistência ao impacto à temperatura ambiente e TTDF dos 11 experimentos provenientes da blenda BD 04/120/ext.

Experimentos e respectivas amostras provenientes da blenda BD 04/120/ext.			
Experimento	Amostra ( $T_i$ , $T_m$ , $P_c$ , $Q$ )	TTDF [ $^\circ\text{C}$ ]	RI a Tamb [J/m]
1	BD 04 (- - - -)	1	775
2	BD 04 (+ - - +)	-4	766
3	BD 04 (- + - +)	-2	716
<b>4</b>	<b>BD 04 (+ + - -)</b>	<b>7</b>	<b>780</b>
<b>5</b>	<b>BD 04 (- - + +)</b>	<b>-11</b>	<b>740</b>
6	BD 04 (+ - + -)	-2	767
7	BD 04 (- + + -)	1	774
8	BD 04 (+ + + +)	0	746
-	BD 04 Central 1	-4	738
-	<b>BD 04 Central 2</b>	<b>-6</b>	<b>724</b>
-	BD 04 Central 3	-6	741

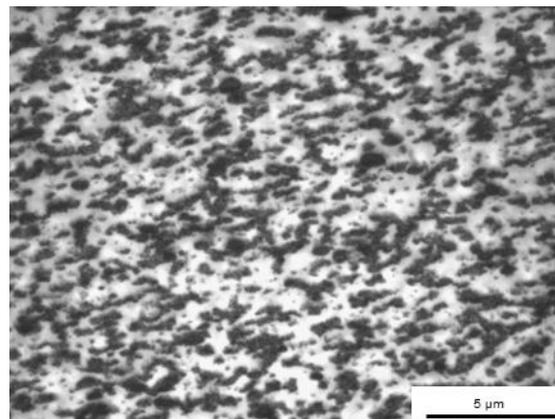
Para melhor compreender os diferentes comportamentos observados na figura 4.7, dois aspectos das amostras selecionadas foram analisados: a degradação da matriz e da fase dispersa e a morfologia das blendas. Essas investigações foram conduzidas apenas nas três amostras mencionadas acima, experimento 4, experimento 5 e experimento Central 2. O objetivo foi identificar o papel da degradação dos constituintes da blenda e da morfologia nas propriedades de impacto das amostras.

A tabela 4.9 apresenta os resultados de degradação do PBT (representados pela viscosidade intrínseca), degradação do ABS (altura relativa à acrilonitrila) e o grau de dispersão observado na morfologia das amostras (estimados através da Função dispersão), obtidos através das metodologias descritas em 3.3.3.4 e 3.3.3.5. A viscosidade intrínseca do PBT puro também é apresentada. Quanto maior o valor do grau de dispersão, melhor a dispersão da fase dispersa na matriz. Algumas morfologias foram selecionadas e são mostradas na figura 4.8, para ilustrar os resultados.

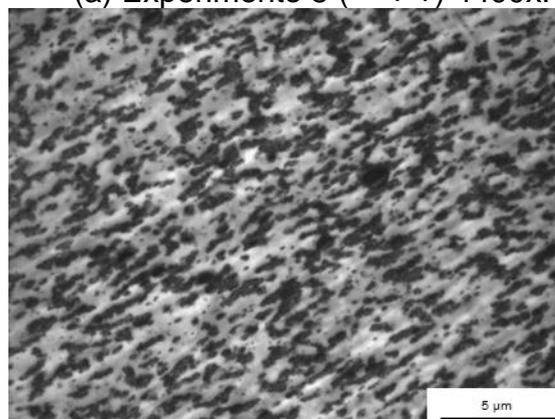
Todas as imagens obtidas em MET e seus respectivos pares binarizados, que possibilitaram a determinação do grau de dispersão, são apresentadas no apêndice C. Os espectros de absorção no infravermelho utilizados para o cálculo da altura relativa á acrilonitrila (ARA) são apresentados no apêndice F e os cálculos da viscosidade intrínseca no apêndice G.

Tabela 4.9 Dispersão e degradação das amostras (experimentos) destacadas na figura 4.7 (blenda BD 04/120/ext) e viscosidade intrínseca do PBT puro.

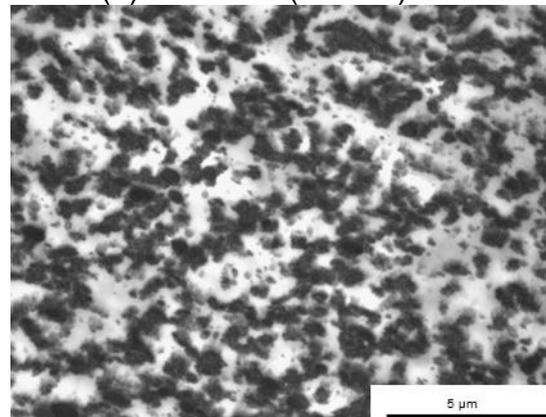
Experimento	Grau de dispersão [unidades/ $\mu\text{m}^3$ ]	ARA (ABS)	Viscosidade intrínseca (PBT) [dL/g]
Experimento 5 (- - + +)	$7,9 \pm 0,1$	6,7	0,81
Experimento Central 2 (0 0 0 0)	$7,6 \pm 0,6$	7,1	0,93
Experimento 4 (+ + - -)	$4,5 \pm 0,4$	6,7	0,98
PBT puro	-	-	1,10



(a) Experimento 5 (- - + +) 4400x.



(b) Central 2 (0 0 0 0) 4400x.



(c) Experimento 4 (+ + - -) 4400x.

Figura 4.8 Imagens de MET das amostras (experimentos) destacadas em 4.7 (BD 04/120/ext).

Analisando o comportamento de degradação da fase dispersa, ou seja, o ABS, não é possível notar diferenças significantes entre as amostras. Esse resultado indica que diferenças na resistência ao impacto das amostras não seriam consequência de diferentes graus de degradação da fase dispersa. A matriz de PBT, entretanto, parece ser mais sensível aos parâmetros do

processo de moldagem por injeção. O experimento 5, por exemplo, que foi processada com elevadas pressão de empacotamento e velocidade de injeção, apresenta a menor viscosidade intrínseca (0,81) e, portanto, a menor massa molecular. Isto poderia ser resultado de altas taxas de cisalhamento durante o processo de moldagem por injeção. Os graus de dispersão revelaram que, no caso das amostras originárias da blenda BD 04/120/ext, quanto melhor a dispersão, mais baixa é a TTDF. O experimento 4 apresenta a TTDF mais elevada, cerca de 7°C, e o mais baixo grau de dispersão, sugerindo que a taxa de coalescência das partículas da fase dispersa foi maior durante a injeção do experimento 4.

Analisando as tabelas 4.3 e 4.9, que apresentam os graus de dispersão das blendas extrudadas e moldadas por injeção, respectivamente, verifica-se que as amostras moldadas por injeção apresentam melhor dispersão das partículas de ABS, ou maior grau de dispersão. No caso das amostras provenientes da blenda BD 04/120/ext., por exemplo, o experimento 4 (+ + - -) possui praticamente o mesmo grau de dispersão da blenda ext., cerca de 4,45, enquanto que os outros experimentos 5 (- - + +) e Central 2 (0 0 0 0) possuem grau de dispersão bem maior.

#### 4.4.2 Análise da influência dos parâmetros de moldagem na blenda BD 02/240/ext.

Toda a discussão apresentada acima para a blenda BD 04/120/ext também foi conduzida para a blenda BD 02/240/ext. A tabela 4.10 mostra as dimensões dos corpos de prova de impacto tipo Izod e as pressões de comutação monitoradas durante as moldagens.

Novamente, a pressão de comutação foi influenciada significativamente apenas pela velocidade de injeção. Velocidades de injeção de 60cm<sup>3</sup>/s resultaram em pressões de comutação acima de 1000 bar. Os cálculos estatísticos, contidos no apêndice D, sugerem ainda que a espessura dos corpos de prova não foi influenciada por nenhum dos parâmetros estudados. Entretanto há uma tendência de corpos de prova moldados com maior velocidade de injeção exibirem maior largura, ou menor contração do moldado,

conforme pode ser observado nas amostras BD 02/240 (+ - - +), BD 02/240 (- + - +), BD 02/240 (- - + +) e BD 02/240 ( + + + +).

Tabela 4.10 Valores médios de pressão de comutação e das dimensões dos corpos de prova de impacto tipo IZOD verificados durante a moldagem por injeção das amostras da blenda BD 02/240/ext.

Experimentos e respectivas amostras provenientes da blenda BD 02/2400/ext.				
Experimento	Amostra ( $T_i$ , $T_m$ , $P_c$ , $Q$ )	Largura [mm]	Espessura [mm]	Pressão de comutação [bar]
1	BD 02/240 (- - - -)	12,36	3,16	682
2	BD 02/240 (+ - - +)	12,45	3,16	1058
3	BD 02/240 (- + - +)	12,43	3,15	1069
4	BD 02/240 (+ + - -)	12,34	3,16	599
5	BD 02/240 (- - + +)	12,45	3,17	1124
6	BD 02/240 (+ - + -)	12,42	3,17	634
7	BD 02/240 (- + + -)	12,42	3,15	649
8	BD 02/240 ( + + + +)	12,45	3,16	1029
-	BD 02/240 Central 1	12,41	3,16	809
-	BD 02/240 Central 2	12,42	3,15	886
-	BD 02/240 Central 3	12,44	3,16	904

#### 4.4.2.1 Resistência ao impacto e temperatura de transição dúctil-frágil.

As amostras oriundas da blenda BD 02/240/ext exibem a mesma tendência observada nas amostras da blenda BD 04/120/ext, ou seja, todas as amostras possuem elevada resistência ao impacto à temperatura ambiente, cerca de 700J/m e grandes diferenças são observadas entre as amostras quanto à TTDF. Novamente, o experimento 4 apresenta o pior desempenho e o experimento 5 o melhor desempenho, exibindo temperaturas de transição dúctil-frágil próximas a 18°C e -3°C, respectivamente. Estes resultados

mostram que os efeitos da moldagem por injeção sobre as blendas BD 02/240/ext e BD 04/120/ext foram semelhantes.

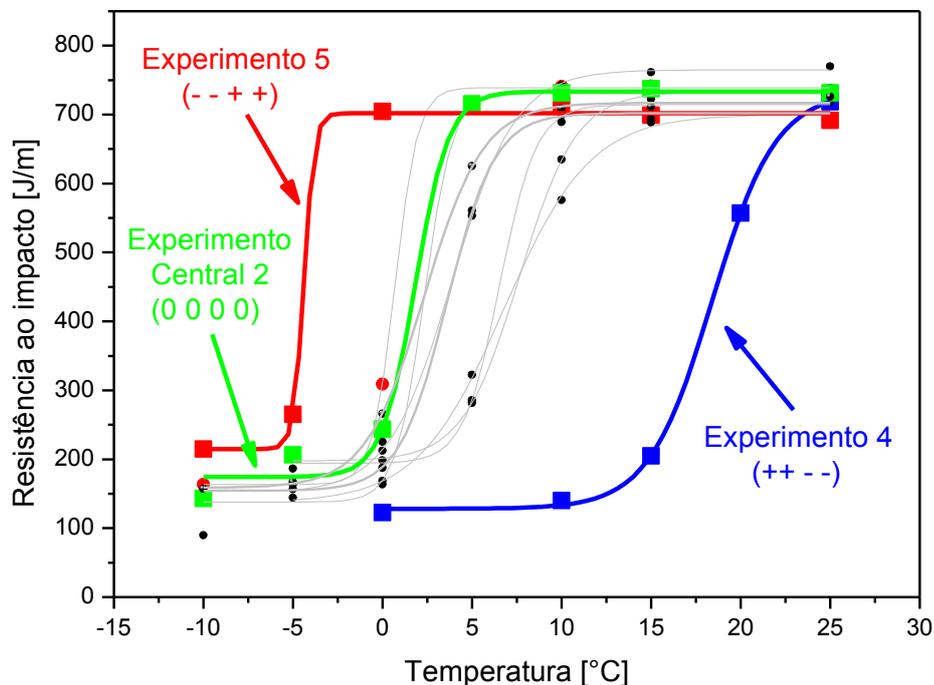


Figura 4.9 Curvas de resistência ao impacto em função da temperatura para as amostras injetadas a partir da blenda BD 02/240/ext.

Outra observação interessante é que de forma geral, as amostras provenientes da blenda BD 04/120/ext possuem melhor desempenho de resistência ao impacto e TTDF, em relação às amostras provenientes da blenda BD 02/240/ext. Este fato sugere que apesar de o processo de moldagem por injeção influenciar as propriedades das blendas, as características decorrentes da extrusão também são importantes, pois a blenda BD 02/240/ext já apresentava propriedades mais pobres que a blenda BD 04/120/ext após o processo de extrusão.

Esta observação também foi comprovada através de cálculos estatísticos, apresentados no apêndice D, pois a realização do “teste t pareado” entra as amostras provenientes das blendas BD 04/120/ext e BD 02/240/ext demonstrou que existe evidência de diferença sistemática entre os resultados das amostras BD 04/120/ext e BD 02/240/ext. Sendo assim, conclui-se que apesar de o processo de moldagem por injeção ser decisivo nas propriedades

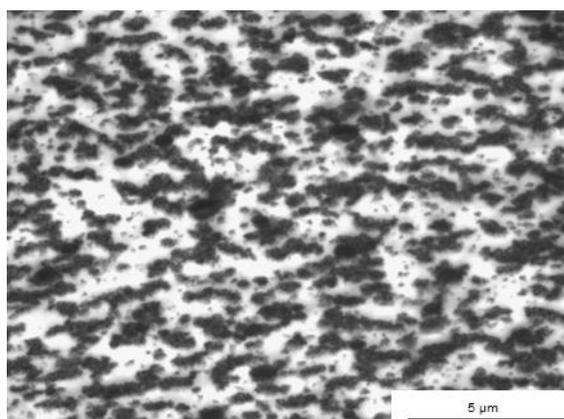
apresentadas, o efeito do processo de extrusão é de igual importância, já que as características provenientes da extrusão continuam sendo observadas após a moldagem por injeção.

Tabela 4.11 Resistência ao impacto à temperatura ambiente e TTDF das 11 amostras provenientes da blenda BD 02/240/ext.

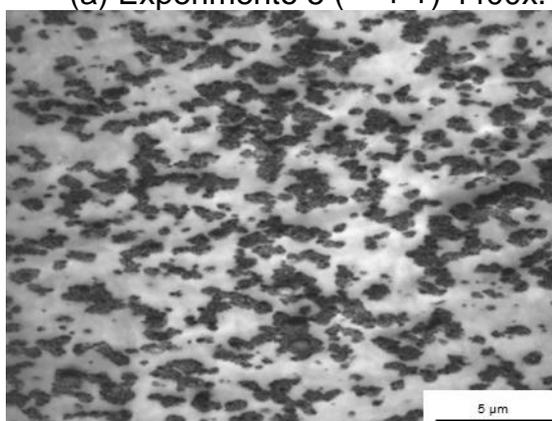
Experimentos e respectivas amostras provenientes da blenda BD 02/120/ext.			
Experimento	Amostra ( $T_i$ , $T_m$ , $P_c$ , $Q$ )	TTDF [°C]	RI a Tamb [J/m]
1	BD 02/240 (- - - -)	2	730
2	BD 02/240 (+ - - +)	0	735
3	BD 02/240 (- + - +)	6	690
<b>4</b>	<b>BD 02/240 (+ + - -)</b>	<b>18</b>	<b>719</b>
<b>5</b>	<b>BD 02/240 (- - + +)</b>	<b>-3</b>	<b>692</b>
6	BD 02/240 (+ - + -)	4	770
7	BD 02/240 (- + + -)	8	738
8	BD 02/240 (+ + + +)	4	738
-	BD 02/240 Central 1	4	718
-	<b>BD 02/240 Central 2</b>	<b>2</b>	<b>732</b>
-	BD 02/240 Central 3	2	726

Tabela 4.12 Dispersão e degradação das amostras (experimentos) destacadas na figura 4.9 (blenda BD 02/240/ext) e viscosidade intrínseca do PBT puro.

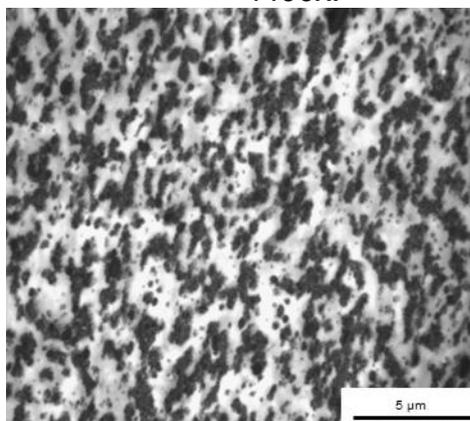
Experimento	Grau de dispersão [unidades/ $\mu\text{m}^3$ ]	ARA (ABS)	Viscosidade intrínseca (PBT)
Experimento 5 (- - + +)	6,4 ± 0,7	7,1	0,77
Experimento Central 2 (0 0 0 0)	9,7 ± 1,1	6,8	0,86
Experimento 4 (+ + - -)	5,9 ± 0,8	6,5	0,73
PBT puro	-	-	1,10



(a) Experimento 5 (- - + +) 4400x.



(b) Experimento Central 2 (0 0 0 0)  
4400x.



(c) Experimento 4 (+ + - -) 4400x.

Figura 4.10 Imagens de MET das amostras (experimentos) destacadas em 4.9 (BD 02/240/ext).

A degradação dos constituintes das blendas e a morfologia dos experimentos 5, Central 2 e 4, provenientes da blenda BD 02/240/ext. também foram investigadas e os resultados são apresentados a seguir. Todas as imagens obtidas em MET e seus respectivos pares binarizados são

apresentadas no apêndice C. Os espectros de absorção no infravermelho utilizados para o cálculo da altura relativa á acrilonitrila (ARA) são apresentados no apêndice F e os cálculos da viscosidade intrínseca no apêndice G.

Os dados presentes na tabela 4.12 sugerem que o nível de degradação do ABS nas amostras estudadas é muito semelhante e não seria o responsável pelas diferenças de resistência ao impacto das amostras. A viscosidade intrínseca da matriz de PBT mostra que as amostras provenientes da blenda BD 02/240/ext. possuem massa molar menor do que as amostras originadas da blenda BD 04/120/ext., possivelmente devido à elevada velocidade de rotação de rosca utilizada na extrusão da blenda BD 02/240/ext.

Comparando-se os experimentos 5 (- - + +), 4 (+ + - -) e Central 02 (0 0 0 0), nota-se que o experimento Central 02 apresenta o menor nível de degradação do PBT (0,86) e o maior grau de dispersão (9,70). Portanto, poderia se esperar que este experimento apresentasse as melhores propriedades sob impacto, o quê não foi confirmado pelas curvas de resistência ao impacto em função da temperatura apresentadas na figura 4.9. O experimento 4, por sua vez, novamente apresenta o menor grau de dispersão e as TTDF superiores. Os resultados, portanto, sugerem que a morfologia é aparentemente o fator mais decisivo na determinação das propriedades de blendas PBT/ABS não compatibilizadas moldadas por injeção. Entretanto, a degradação da matriz deve ser considerada e talvez outros fatores como a cristalinidade das amostras também possam ser importantes.

#### 4.4.3 Cristalinidade analisada a partir de DSC

As amostras injetadas e destacadas nas figuras 4.7 e 4.9 foram submetidas a análises de DSC, para avaliar indiretamente possíveis efeitos da cristalinidade nas propriedades mecânicas das blendas, a partir da análise do calor de fusão das mesmas, conhecendo-se a limitação da técnica de DSC para esta finalidade. As curvas de DSC destas amostras estão contidas no apêndice B.

Novamente, os valores de  $\Delta H$  não foram corrigidos para a concentração de PBT nas blendas, pois as análises são comparativas e a concentração de PBT é a mesma em todas as blendas, 70%.

Tabela 4.13: Resultados das análises de DSC das amostras provenientes das blendas BD 02/240 e BD 04/120.

Blenda	T <sub>m</sub> 1 [°C]	$\Delta H_m$ 1 [J/g]	T <sub>c</sub> [°C]	$\Delta H_c$ [J/g]	T <sub>m</sub> 2 [°C]		$\Delta H_m$ 2 [J/g]
BD 04/120 (0 0 0 0) núcleo	224	29	188	33	213*	223	32
BD 04/120 (0 0 0 0) pele	222	30	187	37	214*	223	37
BD 02/240 (0 0 0 0) núcleo	223	29	187	36	212*	222	36
BD 02/240 (0 0 0 0) pele	224	31	186	37	214*	224	37
BD 04/120 (+ + - -) núcleo	223	28	188	36	214*	223	36
BD 04/120 (+ + - -) pele	224	29	187	35	216*	224	40
BD 02/240 (+ + - -) núcleo	223	32	187	35	213*	224	35
BD 02/240 (+ + - -) pele	222	31	187	36	212*	223	36
BD 04/120 (- - + +) núcleo	223	24	187	29	213*	223	29
BD 04/120 (- - + +) pele	223	31	188	36	213*	223	36
BD 02/240 (- - + +) núcleo	221	29	188	37	212*	221	36
BD 02/240 (- - + +) pele	221	31	188	37	211*	221	36

\* Primeiro pico de fusão do PBT, que ocorre somente durante o segundo aquecimento. Segundo a literatura, este comportamento está associado ao mecanismo de fusão e recristalização de cristalitos menores em estruturas cristalinas mais perfeitas, seguido de fusão em temperatura mais elevada.

Os resultados, apresentados na tabela 4.13, não sugerem diferenças significativas entre as amostras e portanto não podem ser considerados

conclusivos. Sendo assim, técnicas mais adequadas para avaliação da cristalinidade de blendas poliméricas poderiam ser utilizadas.

## 5 CONCLUSÕES

O processo de preparação de blendas poliméricas constituídas de PBT/ABS (matriz/fase dispersa) através de extrusão dupla rosca corotacional interpenetrante foi brevemente estudado, já que cinco blendas PBT/ABS foram preparadas utilizando-se diferentes variáveis de processo.

Para as blendas extrudadas, os resultados de resistência ao impacto em função da temperatura mostraram que grandes diferenças na temperatura de transição de regiões de alta para baixa absorção de energia, ou temperatura de transição dúctil-frágil (TTDF), podem ser obtidas apenas utilizando-se diferentes parâmetros do processo de extrusão. A blenda extrudada com elevada velocidade de rotação de rosca apresentou o pior desempenho mecânico dentre as blendas processadas por extrusão. O estudo da morfologia das blendas extrudadas revelou que o grau de dispersão das partículas de ABS na matriz de PBT tem papel importante na determinação das propriedades das blendas. No caso estudado, melhores propriedades de impacto foram obtidas com maiores graus de dispersão.

O principal objetivo proposto foi o estudo do efeito do processo de moldagem por injeção nas propriedades e morfologia das blendas. Após o processo de moldagem por injeção não foi possível observar diferenças na resistência ao impacto à temperatura ambiente, entre blendas extrudadas e moldadas por injeção. Com relação à TTDF, por outro lado, os resultados sugerem que após o processo de moldagem por injeção a TTDF das blendas desloca-se para temperaturas inferiores.

O efeito de quatro parâmetros do processo de moldagem por injeção (temperatura de injeção, temperatura do molde, pressão de recalque e velocidade de injeção) na resistência ao impacto à temperatura ambiente e na TTDF foi estudado em duas das cinco blendas injetadas.

Os resultados mostraram que propriedades de impacto, principalmente a TTDF, bastante distintas podem ser obtidas apenas alterando-se os parâmetros do processo de moldagem por injeção. A temperatura do molde e a velocidade de injeção foram os parâmetros que influenciaram significativamente a TTDF das duas blendas estudadas.

A avaliação morfológica das blendas injetadas revelou que graus de dispersão superiores estão associados a melhor desempenho de resistência ao impacto. A degradação dos constituintes das blendas foi estudada e observou-se que a matriz de PBT é mais sensível aos parâmetros do processo de moldagem por injeção do que as partículas de ABS (fase dispersa).

Por fim, foi possível avaliar a interação entre os processos de extrusão e de moldagem por injeção de blendas PBT/ABS não compatibilizadas e verificou-se que ambos os processos contribuem para a determinação das propriedades mecânicas das blendas.

Portanto, a metodologia apresentada possibilitou avaliar a influência do processo de moldagem por injeção na resistência ao impacto de blendas poliméricas PBT/ABS com êxito. Além disso, a correlação entre propriedades, morfologia e degradação dos constituintes das blendas foi explorada com sucesso.

## **6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTURO**

Para melhor compreender a correlação entre morfologia de blendas poliméricas PBT/ABS e suas propriedades, principalmente mecânicas, estudos concentrados na análise morfológica das mesmas, através de técnicas de microscopia eletrônica, como por exemplo Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) são necessários.

A influência da cristalinidade nas propriedades mecânicas das blendas PBT/ABS deve ser melhor entendida. Para tal, poderiam ser empregadas técnicas que utilizam difração de raios-X. O efeito da orientação molecular nas propriedades das blendas PBT/ABS também deve ser estudado em detalhes.

Por fim, o processo de moldagem por injeção das blendas PBT/ABS pode ser profundamente estudado, não com o intuito de determinar quais são os parâmetros de processo que influenciam nas propriedades das blendas, mas sim para definir as condições do processo de moldagem por injeção que conferem às blendas seu melhor desempenho, ou seja, a otimização do processo de moldagem por injeção de blendas PBT/ABS não compatibilizadas.



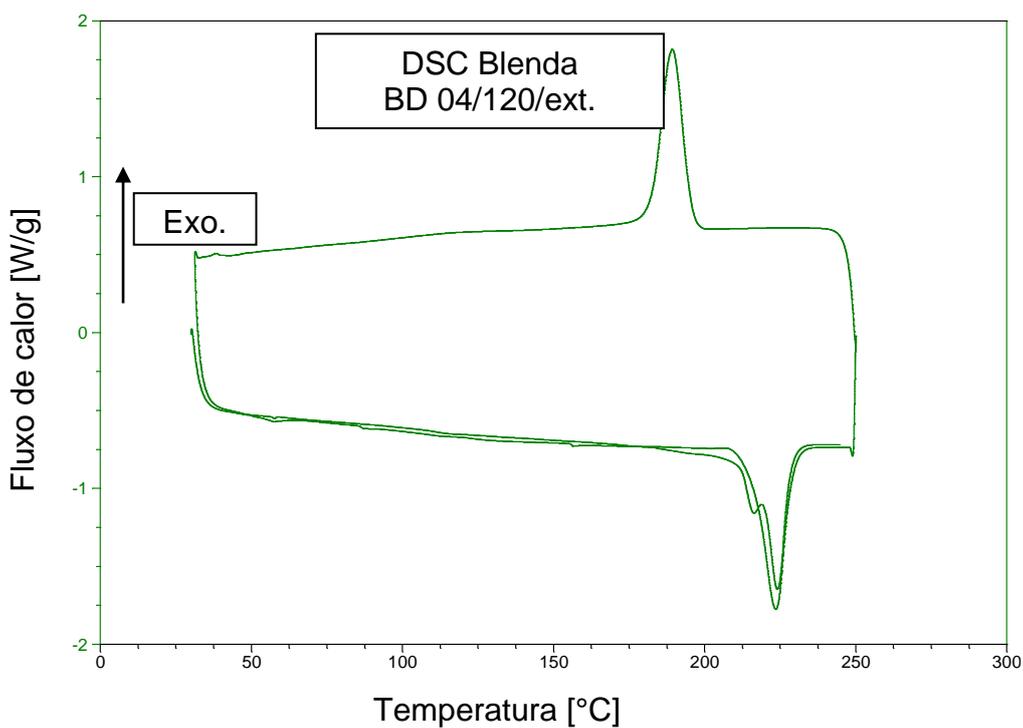
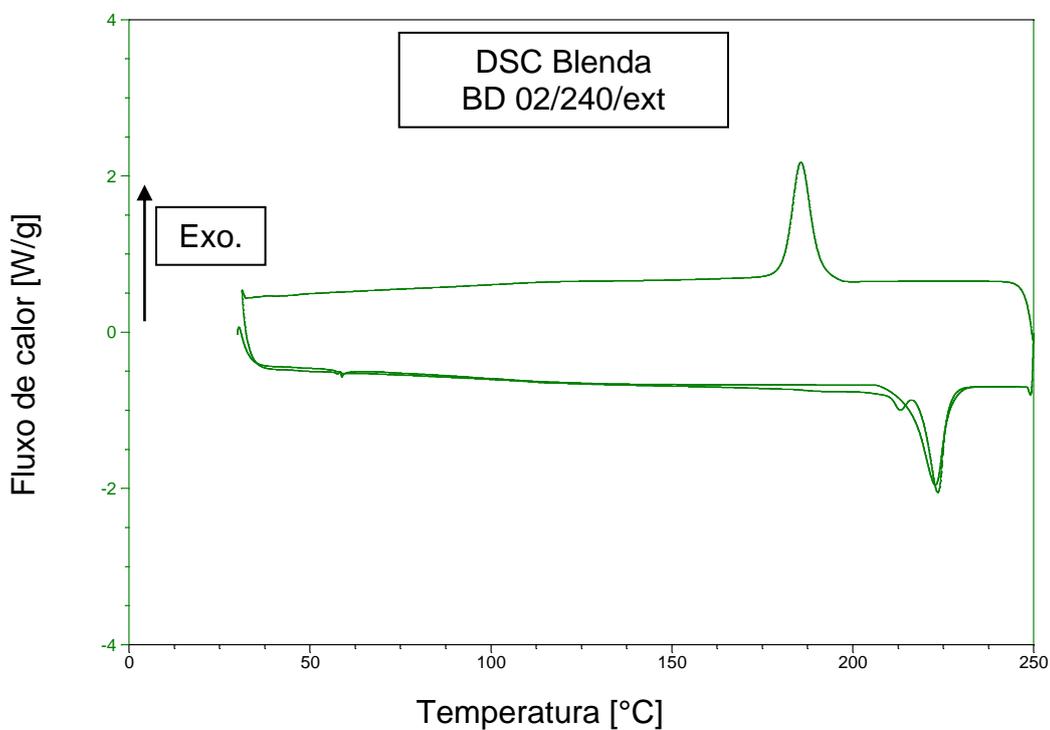
## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

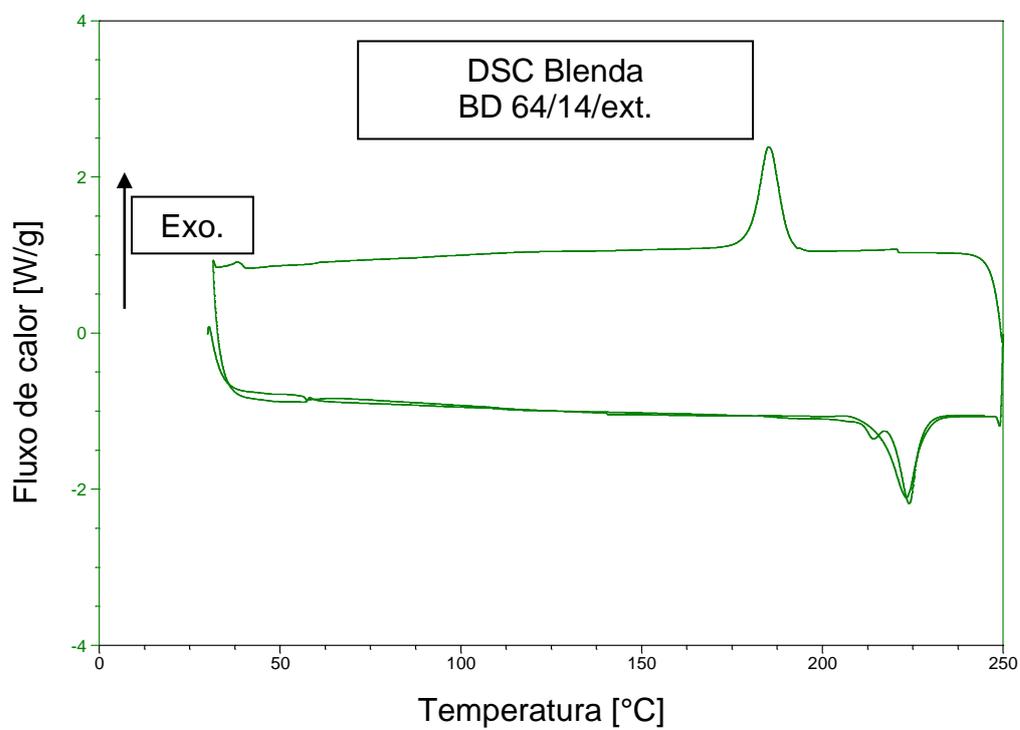
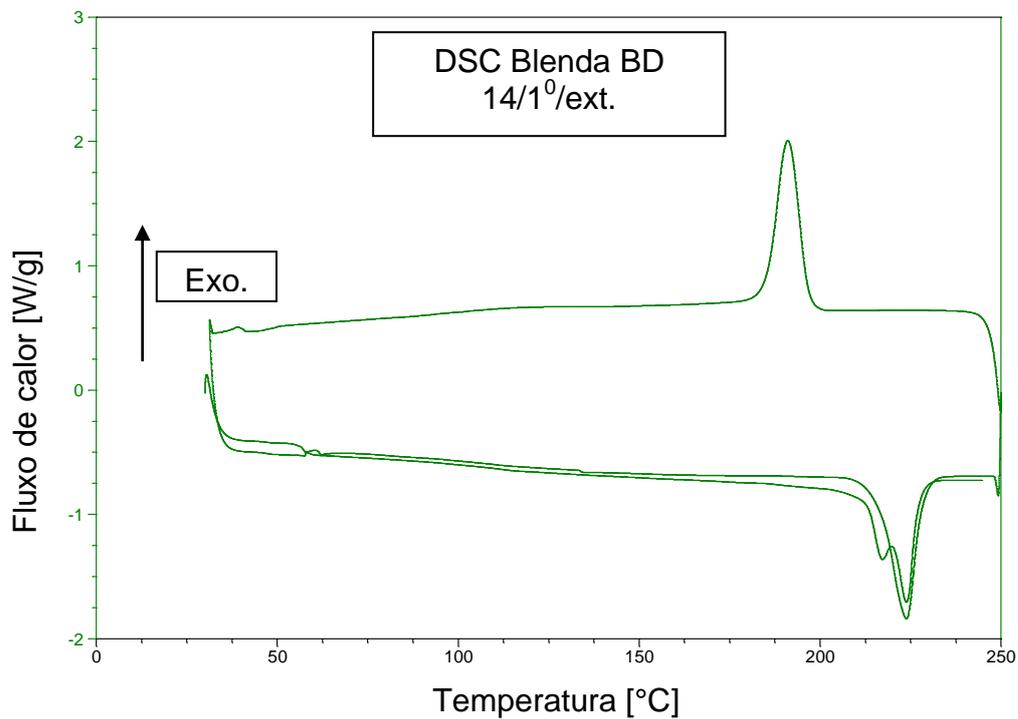
- [1] Hage, E. et al. Impact modification of poly(butylene terephthalate) by ABS materials. **Polymer**, v. 38, n. 13, p. 3237-3250, 1997.
- [2] Hale, W. et al. Effects of compatibilization and ABS type on properties of PBT/ABS blends. **Polymer**, v. 40, p. 4237-4250, 1999.
- [3] Hale, W., Keskkula, H. e 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.
- [4] Hale, W., Keskkula, H. e 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.
- [5] Ito, E. N., Pessan, L. A. e Hage, E. Análise do Desenvolvimento Morfológico da Blenda Polimérica PBT/ABS durante as Etapas de Mistura por Extrusão e Moldagem por Injeção. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 2, p. 83-92, 2004.
- [6] Canto, L. B. et al. Phase morphology development during processing of compatibilized and uncompatibilized PBT/ABS blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 104, n. 1, p. 102-110, 2007.
- [7] Ambrósio, J.D. **Análise da influência das condições de processamento sobre as características da blenda PBT/ABS preparada por extrusão em dupla rosca**. 2007. Tese de doutorado PPG-CEM DEMa, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- [8] Xu, X. F. et al. Effects of polybutadiene-g-SAN impact modifiers on the morphology and mechanical behaviors of ABS blends. **European Polymer Journal**, v. 41, n. 8, p. 1919-1926, 2005.
- [9] Zhang, N. et al. Morphology and mechanical properties of ABS blends prepared from emulsion-polymerized PB-g-SAN impact modifier with AIBN as initiator. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 105, n. 3, p. 1237-1243, 2007.
- [10] Hage, E. e Pessan, L. A. **Blendas Poliméricas: aperfeiçoamento em tecnologia de polímeros**. São Carlos, 2001. Apostila.
- [11] Robeson, L. M. Introduction. **Polymer Blends: A Comprehensive Review**. Munich: Carl Hanser Verlag, 2007.
- [12] Weber, M. Polymer blends: Materials with versatile properties. **Macromolecular Symposia**, v. 163, p. 235-250, 2001.

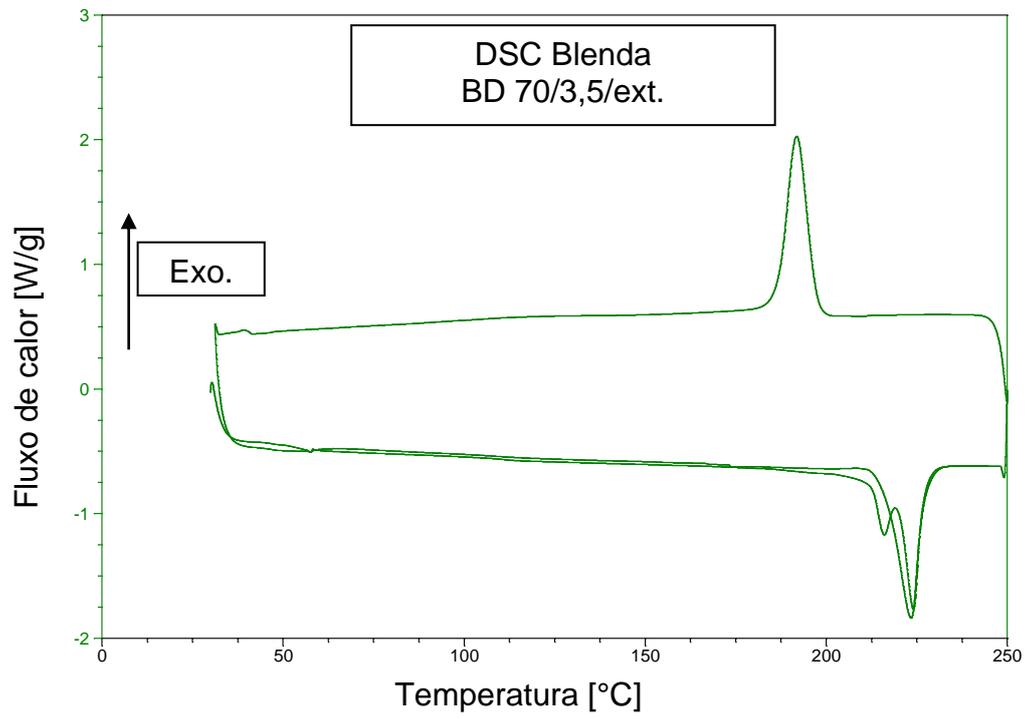
- [13] Bucknall, C. B. Deformation Mechanisms in Rubber-Toughened Polymers. In: Paul, D.R. e Bucknall, C.B. **Polymer Blends**. John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [14] Paul, D. R. e Newman, S. **Polymer Blends**. New York: Academic Press, 1978.
- [15] Bucknall, C. B. e Paul, D. R. Notched impact behavior of polymer blends: Part 1: New model for particle size dependence. **Polymer**, v. 50, n. 23, p. 5539-5548, 3-11-2009.
- [16] Bucknall, C. B., Ayre, D. S. e Dijkstra, D. J. Detection of rubber particle cavitation in toughened plastics using thermal contraction tests. **Polymer**, v. 41, n. 15, p. 5937-5947, 2000.
- [17] Robeson, L. M. Types of Polymer Blends. **Polymer Blends: A Comprehensive Review**. Munique: Carl Hanser Verlag, 2007.
- [18] Gaymans, R. J. Toughening of Semicrystalline Thermoplastics. In: Paul, D.R. and Bucknall, C.B. **Polymer Blends**, John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [19] Sundararaj, U. e Macosko, C. W. Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends - the Effects of Concentration and Compatibilization. **Macromolecules**, v. 28, n. 8, p. 2647-2657, 1995.
- [20] Utracki, L. A. **Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology**. Munique: Carl Hanser Verlag, 1989.
- [21] Favis, B. D. Factors Influencing the Morphology of Immiscible Polymer Blends in Melt Processing. In: Paul, D.R. and Bucknall, C.B. **Polymer Blends**, John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [22] Lyu, S. P., Bates, F. S. e Macosko, C. W. Coalescence in polymer blends during shearing. **Aiche Journal**, v. 46, n. 2, p. 229-238, 2000.
- [23] Ryan, A. J. Polymer science - Designer polymer blends. **Nature Materials**, v. 1, n. 1, p. 8-10, 2002.
- [24] Macosko, C. W. Morphology development and control in immiscible polymer blends. **Macromolecular Symposia**, v. 149, p. 171-184, 2000.
- [25] Werner & Pfeleiderer. (1995). "**Process Technology**", **Apostila para treinamento em extrusoras rosca dupla**.
- [26] Arburg. **Practical Guide to Injection Moulding**. 2004.
- [27] Manrich, S. Injeção de termoplásticos. **Processamento de Termoplásticos**. 2005.

- [28] Sun, S. L. et al. Toughening of poly(butylene terephthalate) with epoxy-functionalized acrylonitrile-butadiene-styrene. **Polymer**, v. 46, p. 7632-7643, 2005.
- [29] Sun, S. L. et al. Effect of ABS grafting degree and compatibilization on the properties of PBT/ABS blends. **Polymer Composites**, v. 28, n. 4, p. 484-492, 2007.
- [30] Yu, J. et al. Morphology and mechanical properties of polymer blends of PBT and ABS compatibilized by styrene-maleicanhydride – The influence of blending procedure. **Polymeric Materials Science and Engineering**, v. 24, p. 55-58, 2008.
- [31] Hage, E. et al. Crystallization behavior of PBT/ABS polymer blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 71, n. 3, p. 423-430, 1999.
- [32] Hale, W. et al. 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.
- [33] Hale, W., Keskkula, H. e 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.
- [34] Meijer, H. E. H. **Material Science and Technology, A comprehensive Treatment**. New York: Wiley Publishers, 1997.
- [35] Pal, S. K. e Kale, D. D. Effect of processing conditions and properties of PP/nylon 6 blends. **Journal of Polymer Research-Taiwan**, v. 7, n. 2, p. 107-113, 2000.
- [36] Choi, J. H. et al. Effect of processing conditions on compatibility of nylon 6/polystyrene blend. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, n. 1, p. 1-7, 2006.
- [37] Lotti, C. **Influência das condições de processamento na morfologia e nas propriedades mecânicas de sistemas poliméricos moldados por injeção e sua predição através de redes neurais artificiais**. 2004. Tese de doutorado PPG-CEM DEMa, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- [38] Devaux, J., Godard, P. e Mercier, J. P. Kinetic Study of Degradation of Poly(Oxytetramethyleneoxyterephthaloyl). **Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 179, n. 9, p. 2201-2209, 1978.
- [39] Montaudo, G., Puglisi, C. e Samperi, F. Primary Thermal-Degradation Mechanisms of Pet and Pbt. **Polymer Degradation and Stability**, v. 42, n. 1, p. 13-28, 1993.

- [40] Pellow-Jarman, M. e Hetem, M. Comparison of the thermal degradation products of poly(butylene terephthalate) and flame retardant poly(butylene terephthalate) formulations using a pyrolysis FTIR cell. **Polymer Degradation and Stability**, v. 47, n. 3, p. 413-421, 1995.
- [41] Botelho, G. et al. Studies on thermal and thermo-oxidative degradation of poly(ethylene terephthalate) and poly(butylene terephthalate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 74, n. 1, p. 39-48, 2001.
- [42] Samperi, F. et al. Thermal degradation of poly(butylene terephthalate) at the processing temperature. **Polymer Degradation and Stability**, v. 83, n. 1, p. 11-17, 2004.
- [43] Prezenszky, A.C. **Análise da influência das condições de mistura por extrusão sobre o comportamento de blendas poliméricas PBT/ABS**. 2011. Dissertação de mestrado PPG-CEM DEMa, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- [44] ASTM D4603–2003 – Standard Test Method for Determining Inherent Viscosity of Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) by Glass Capillary Viscometer -American Society for Testing and Materials.
- [45] Ito, E.N., **Análise do desenvolvimento morfológico da blenda polimérica PBT/ABS durante as etapas de mistura por extrusão e moldagem por injeção**. 2003. Dissertação de mestrado PPG-CEM DEMa, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

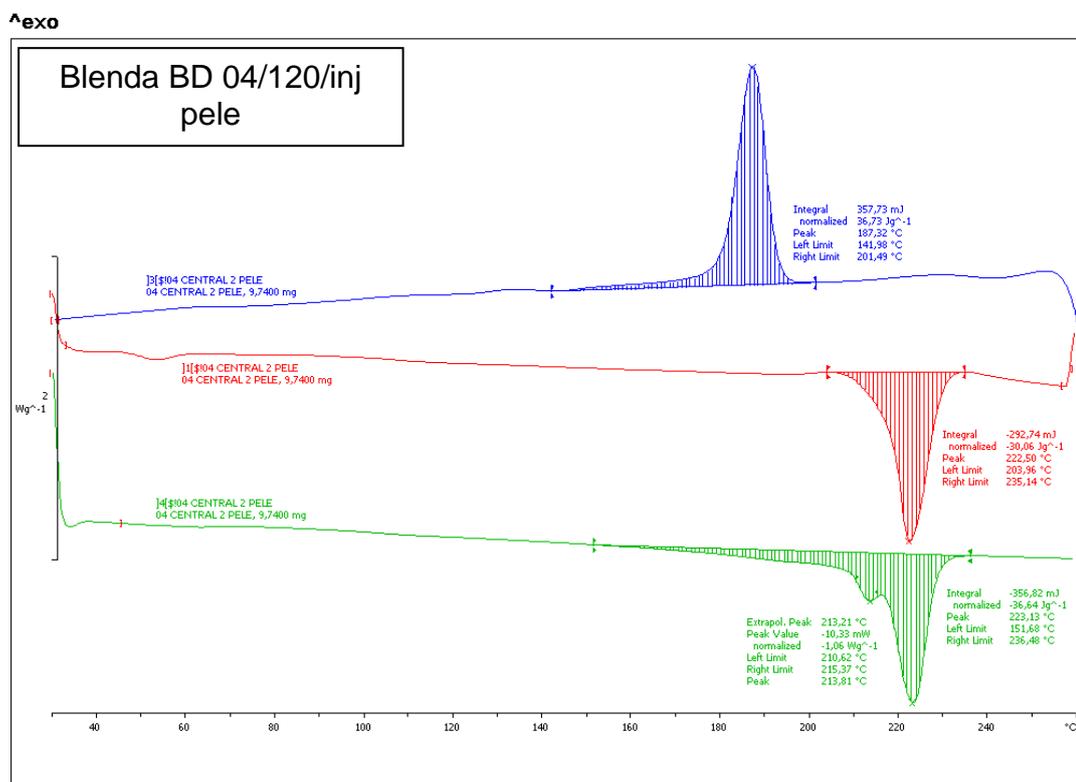
**APÊNDICE A– Curvas DSC das blendas PBT/ABS extrudadas.**





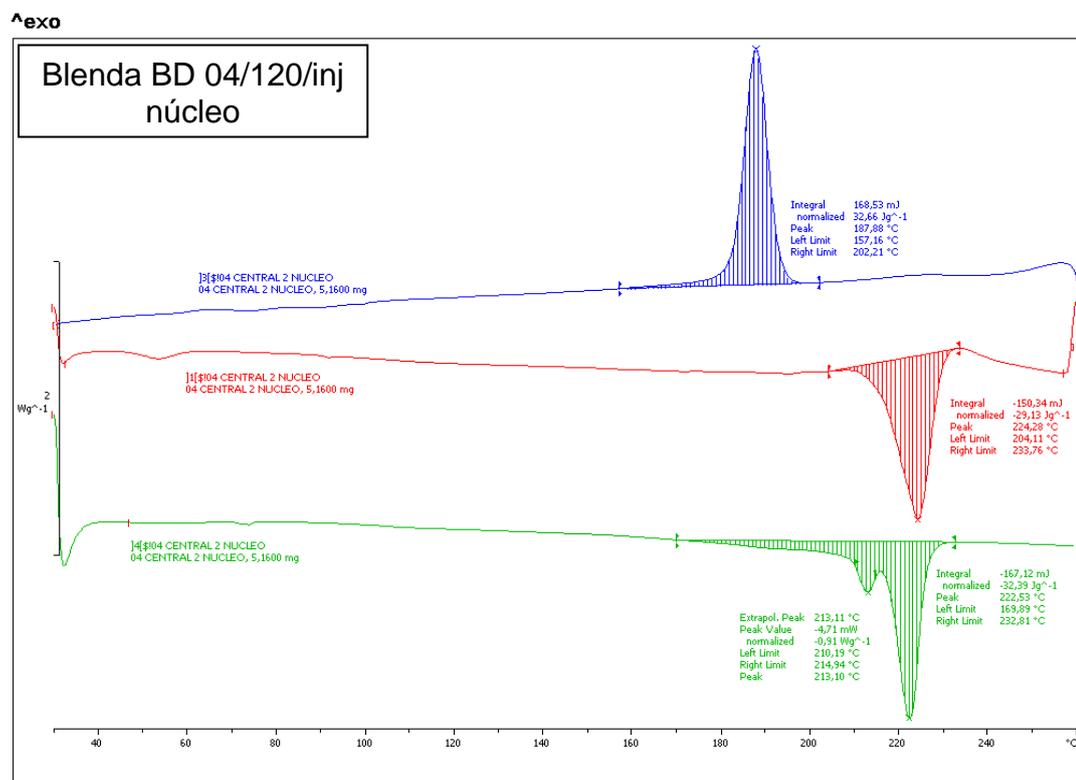


## APÊNDICE B – Curvas de DSC das blendas PBT/ABS moldadas por injeção.



Laboratório UFSCar: METTLER

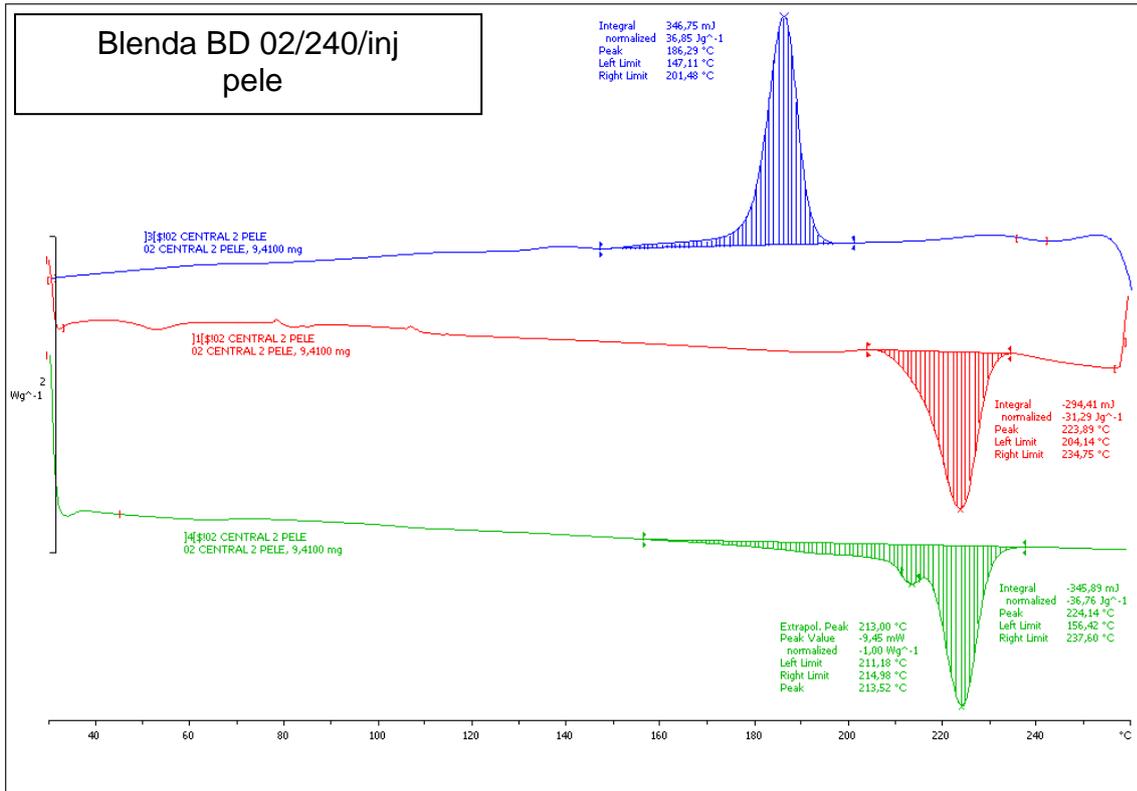
STAR® SW 9.30



Laboratório UFSCar: METTLER

STAR® SW 9.30

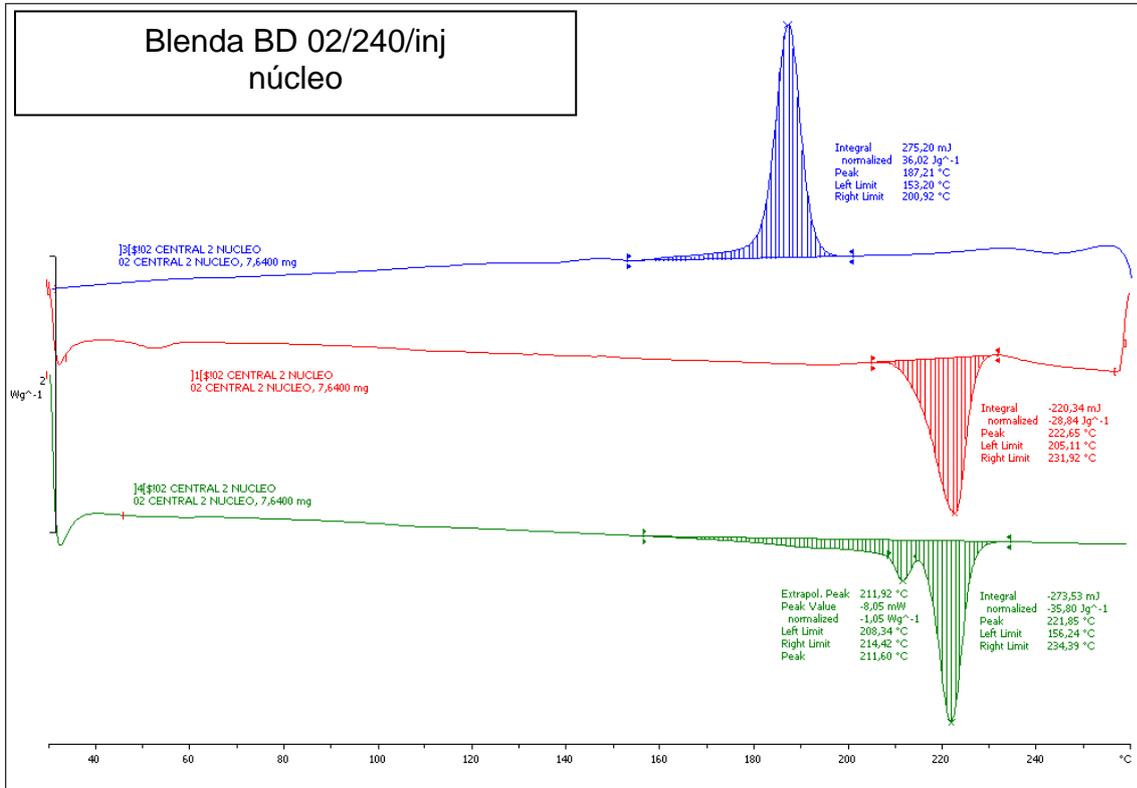
^exo



Laboratório UFSCar: METTLER

STAR<sup>®</sup> SW 9.30

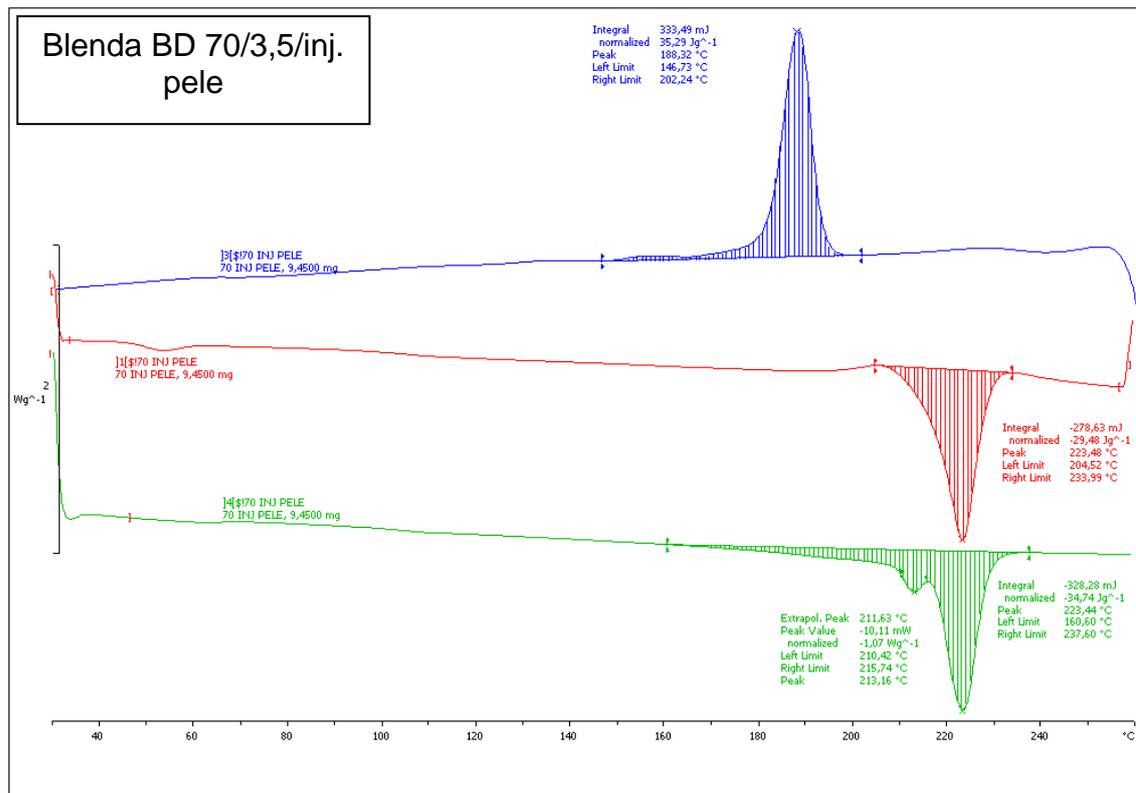
^exo



Laboratório UFSCar: METTLER

STAR<sup>®</sup> SW 9.30

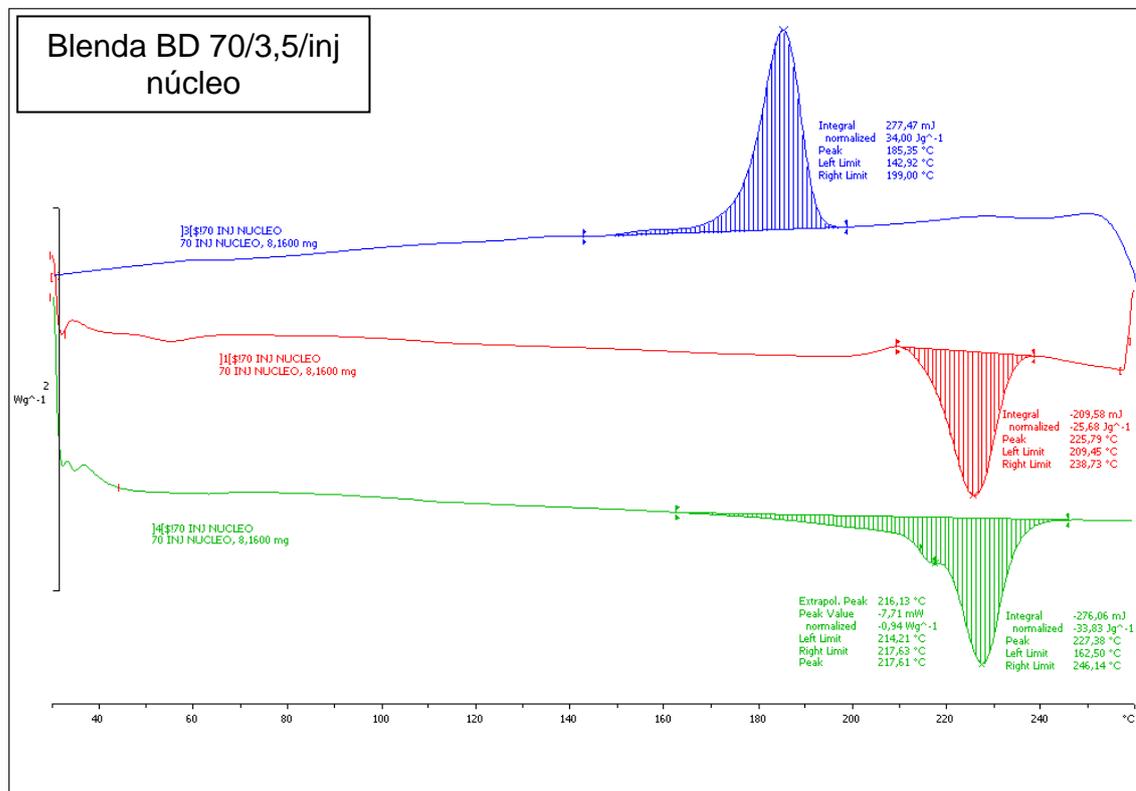
^exo



Laboratório UFSCar: METTLER

STAR® SW 9.30

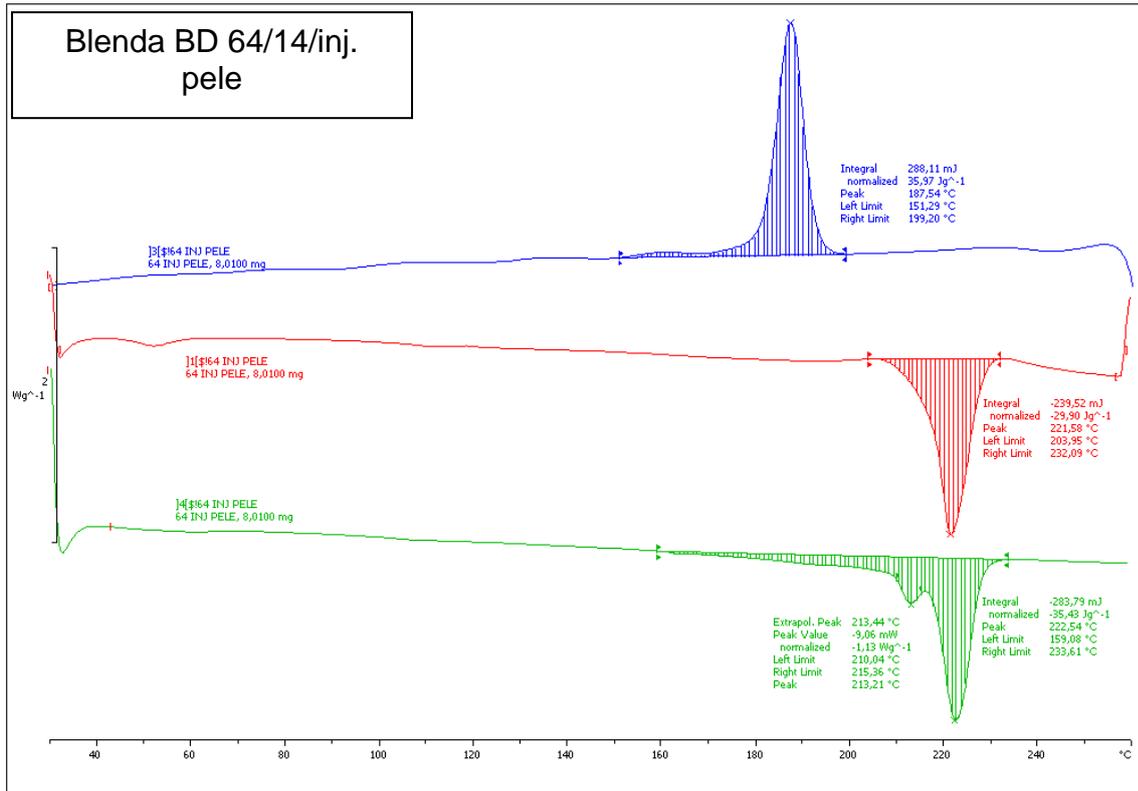
^exo



Laboratório UFSCar: METTLER

STAR® SW 9.30

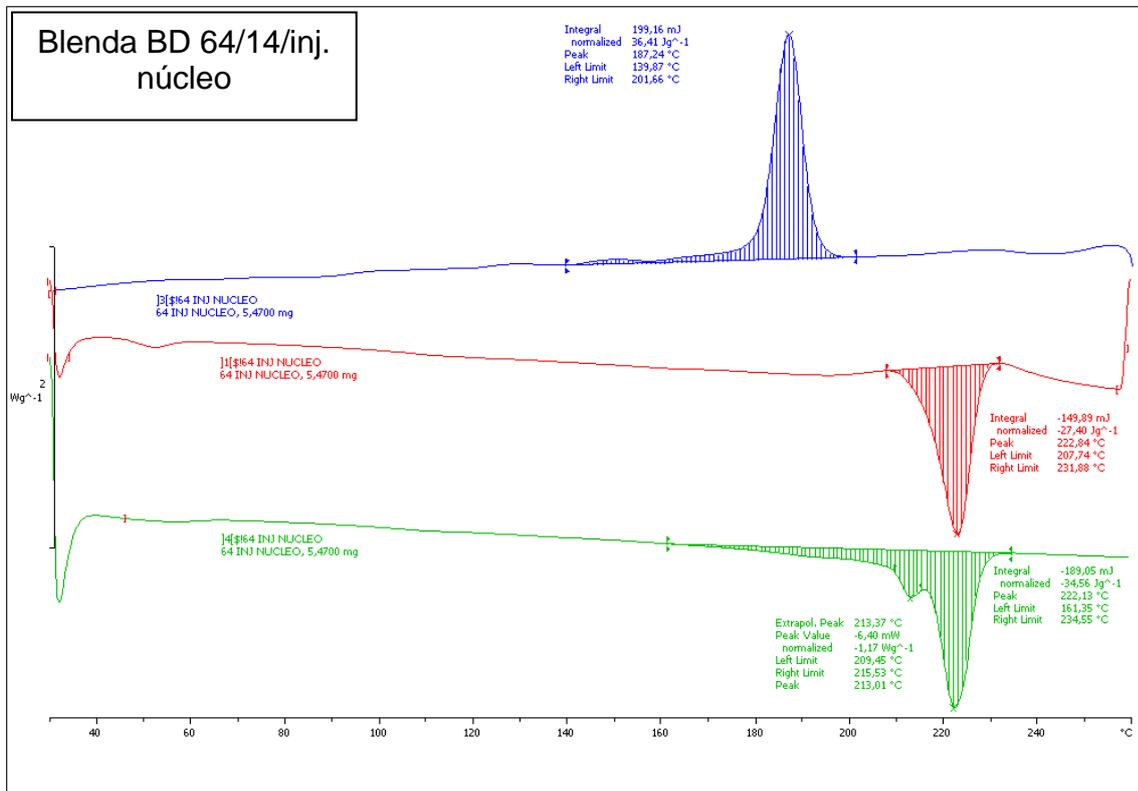
^exo



Laboratório UFSCar: METTLER

STAR® SW 9.30

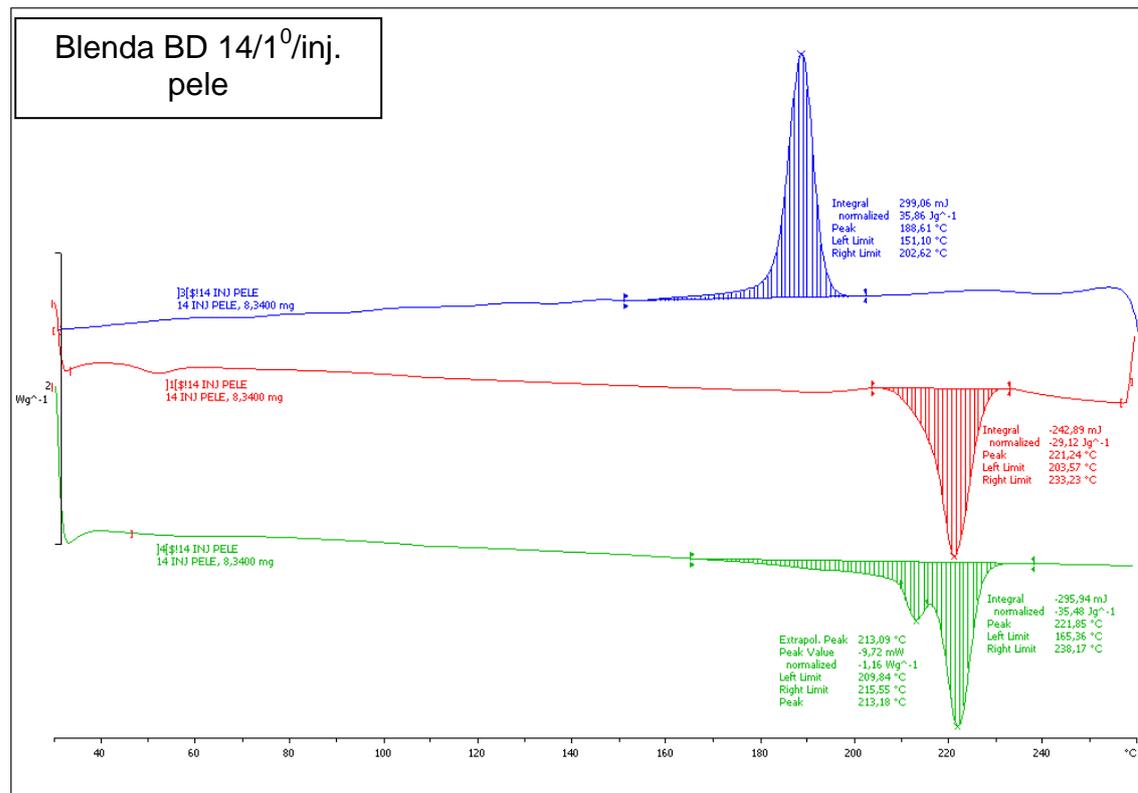
^exo



Laboratório UFSCar: METTLER

STAR® SW 9.30

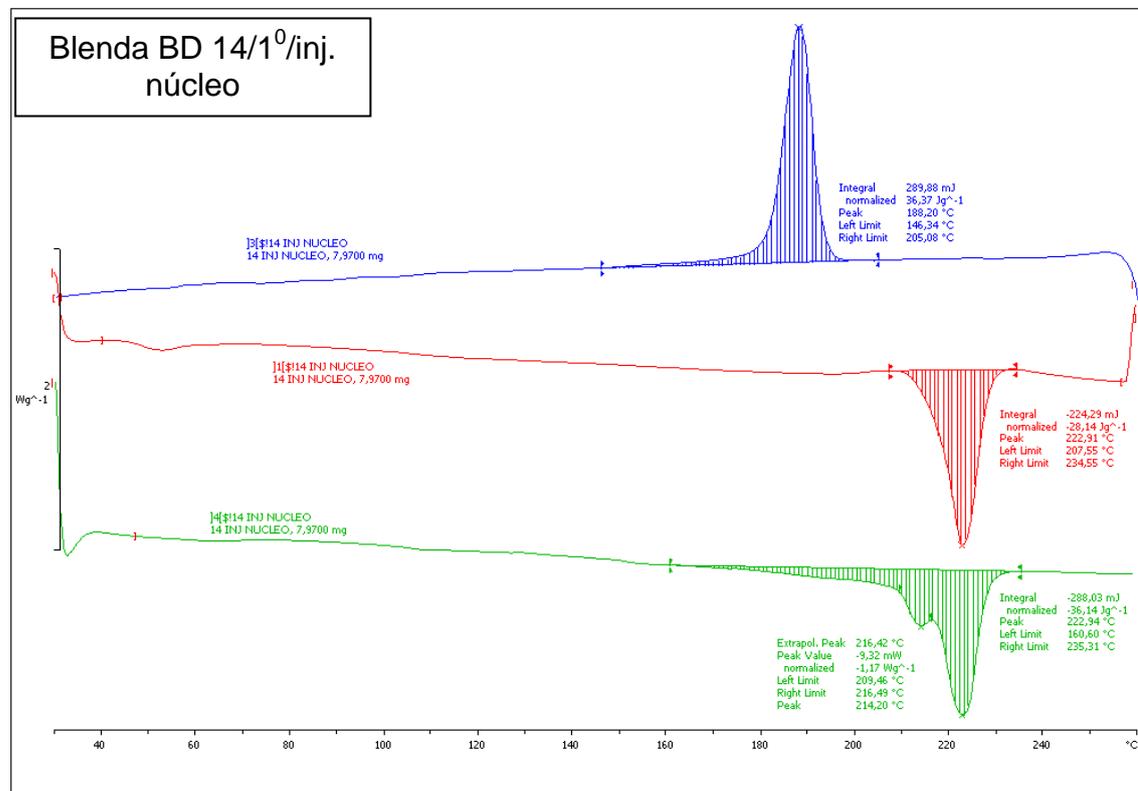
^exo



Laboratório UFSCar: METTLER

STAR® SW 9.30

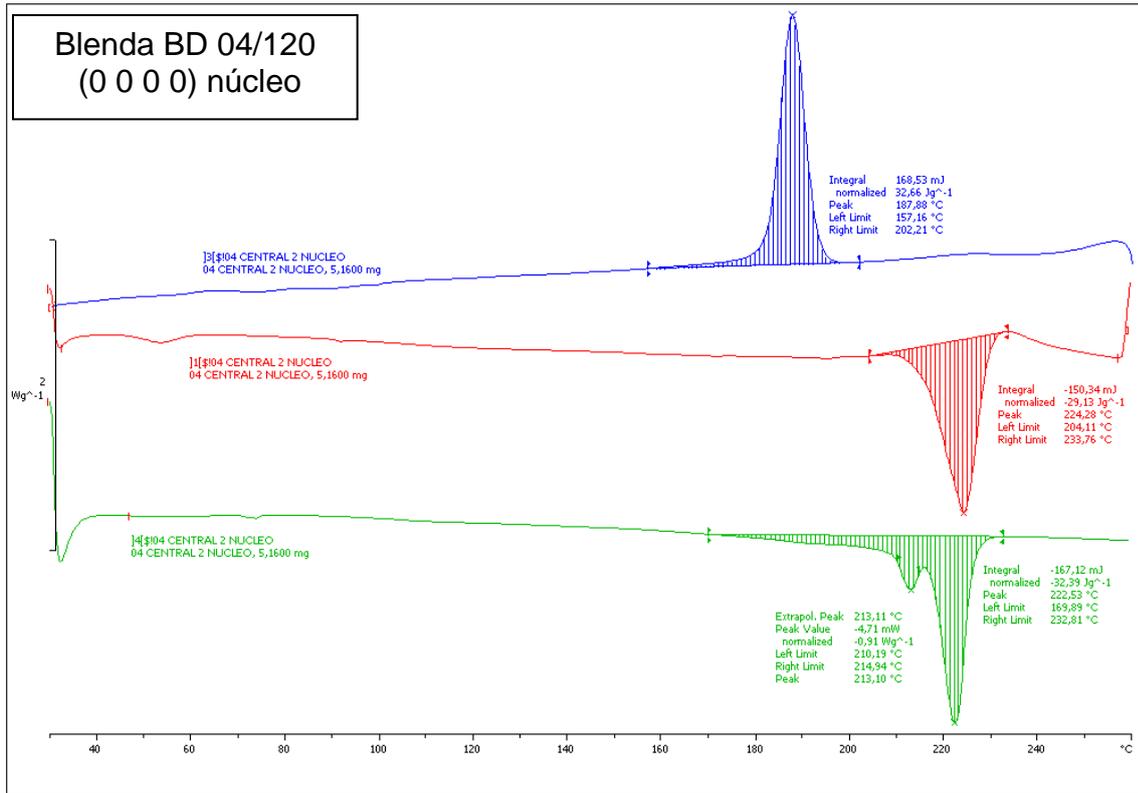
^exo



Laboratório UFSCar: METTLER

STAR® SW 9.30

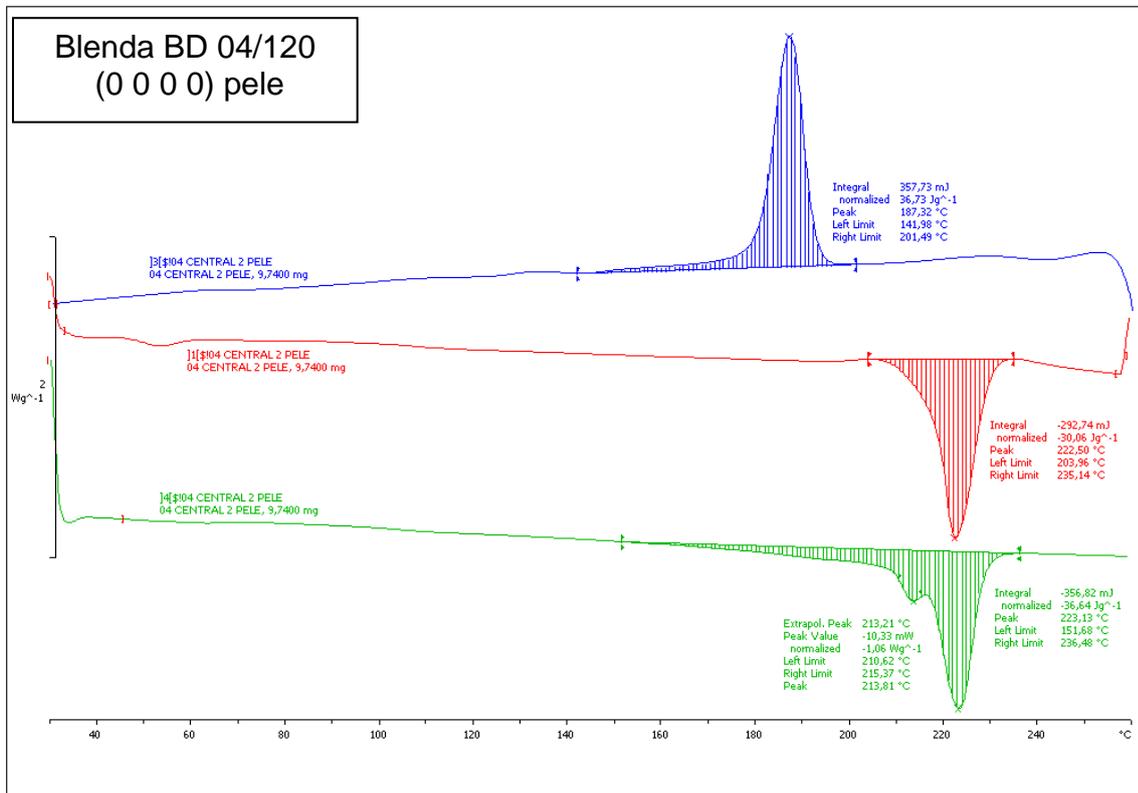
^exo



Laboratório UFSCar: METTLER

STAR<sup>®</sup> SW 9.30

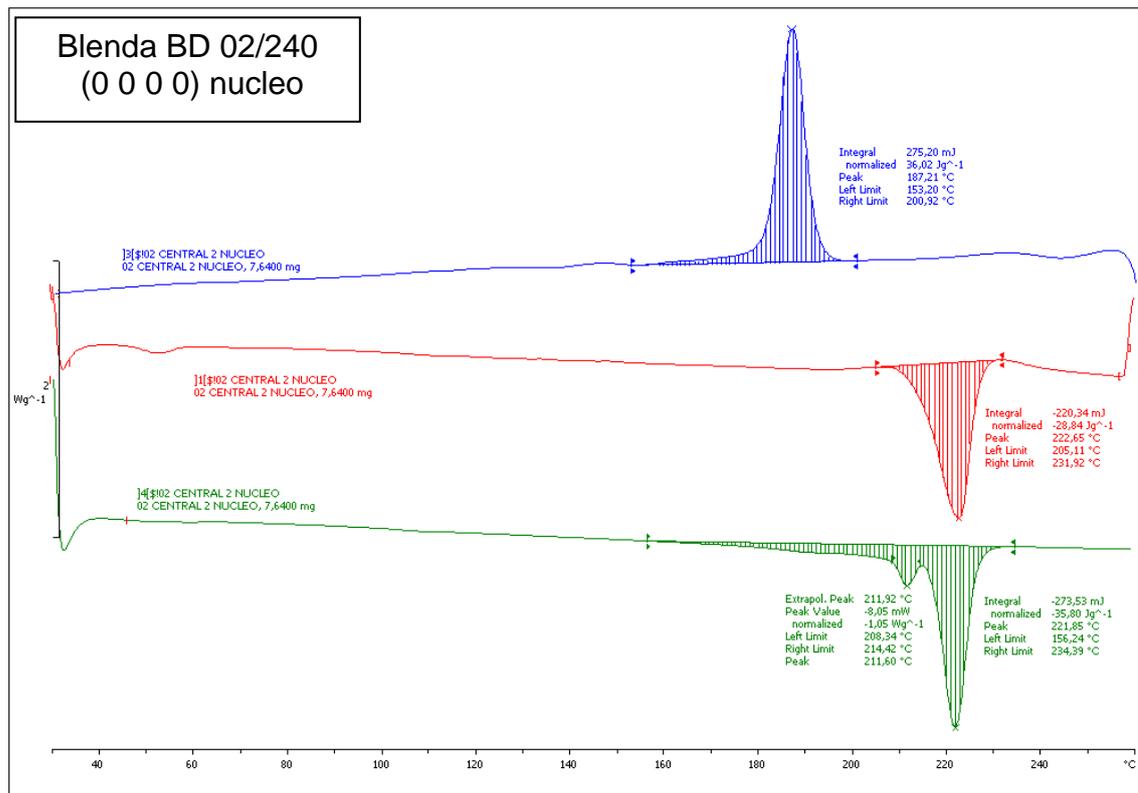
^exo



Laboratório UFSCar: METTLER

STAR<sup>®</sup> SW 9.30

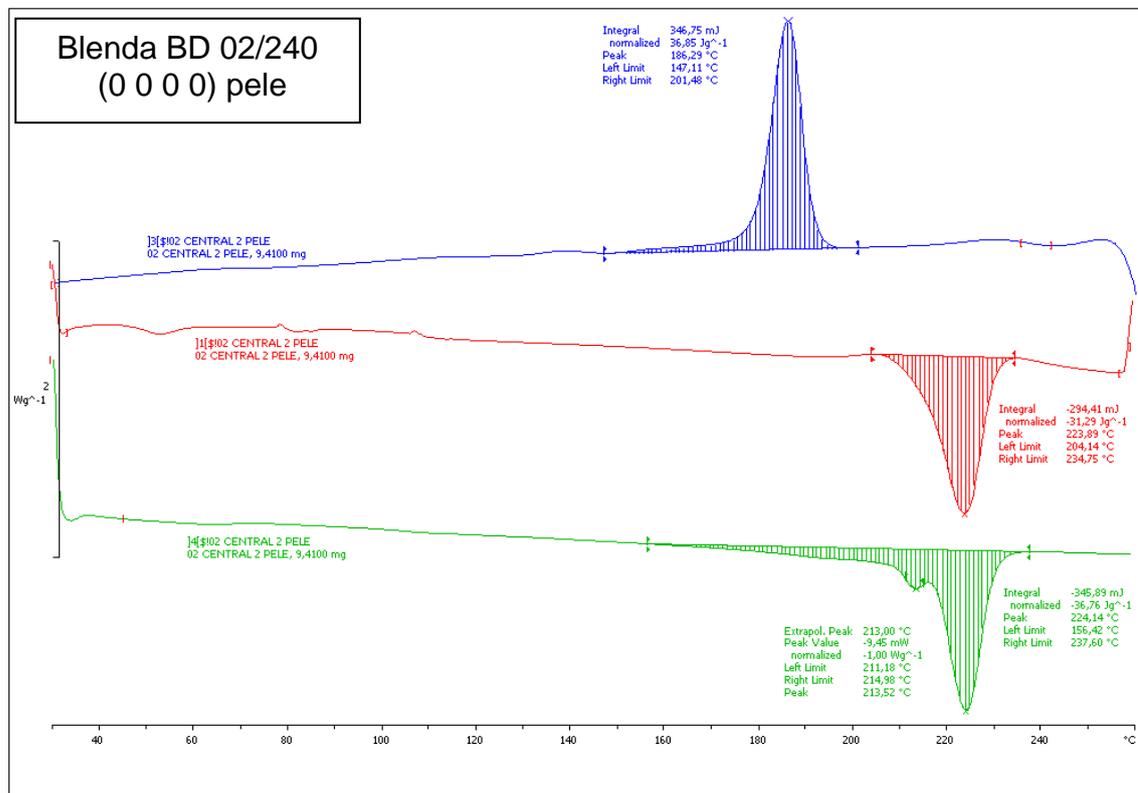
^exo



Laboratório UFSCar: METTLER

STAR® SW 9.30

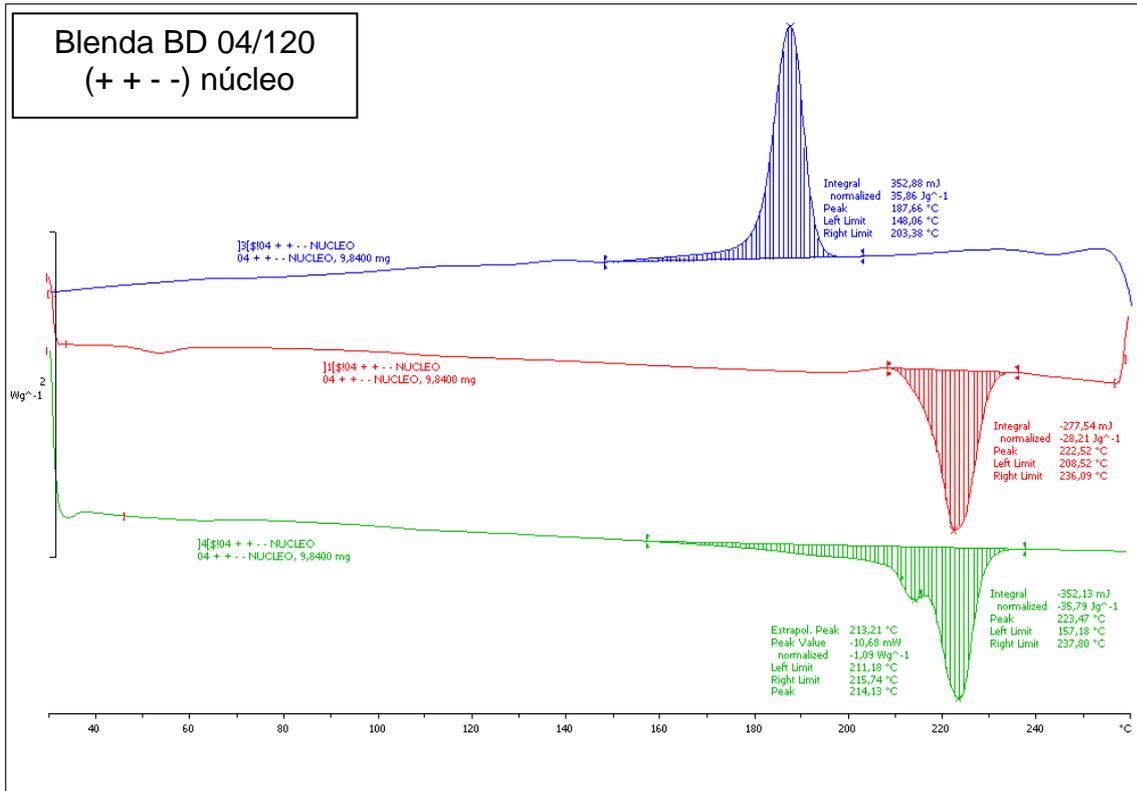
^exo



Laboratório UFSCar: METTLER

STAR® SW 9.30

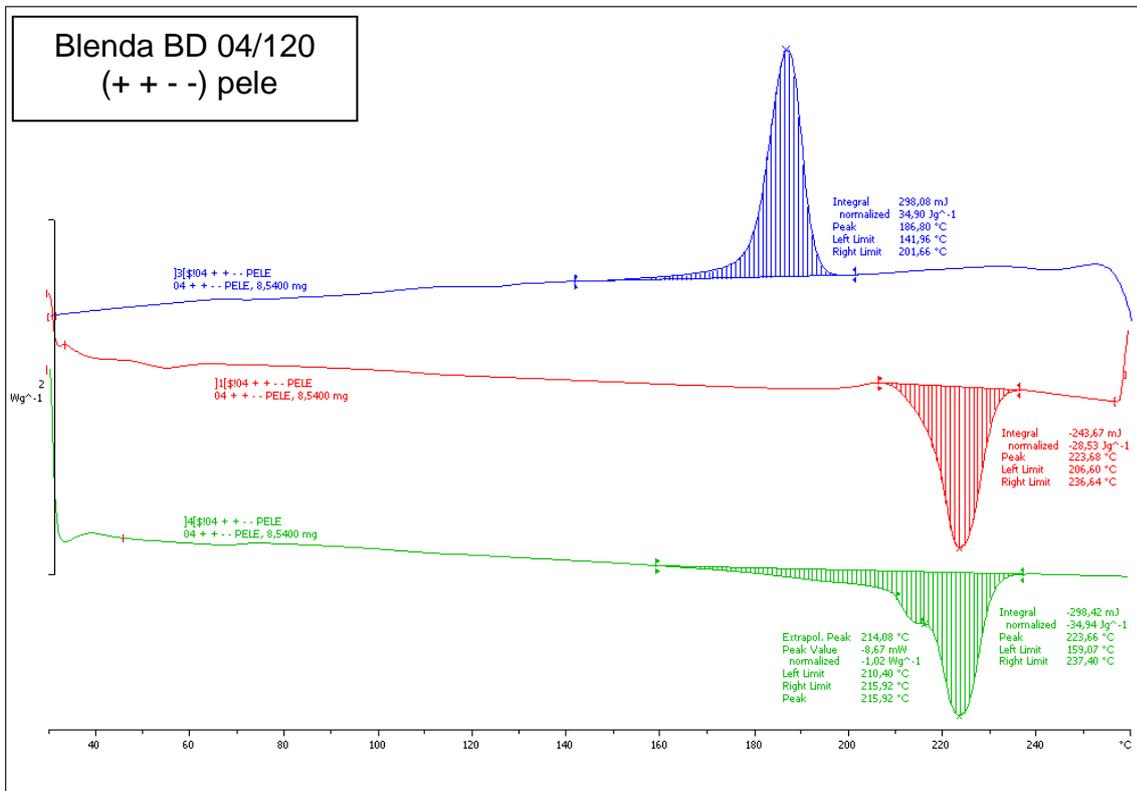
^exo



Laboratório UFSCar: METTLER

STAR<sup>®</sup> SW 9.30

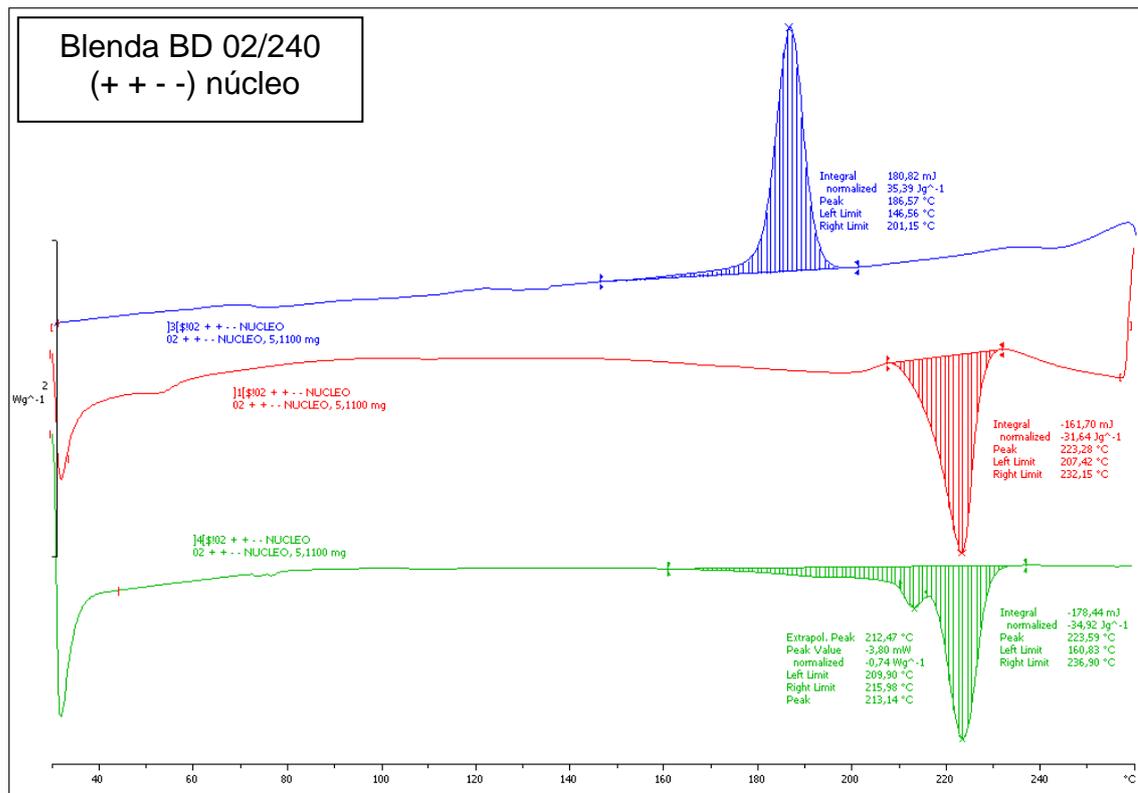
^exo



Laboratório UFSCar: METTLER

STAR<sup>®</sup> SW 9.30

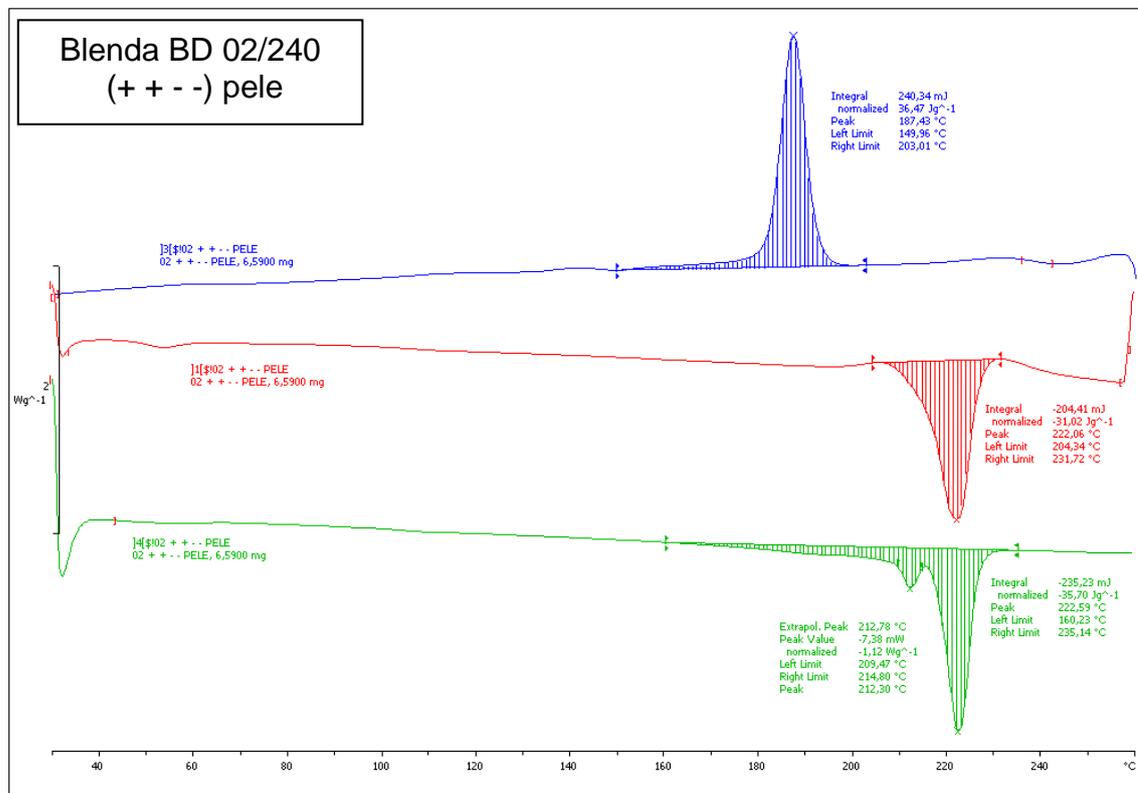
^exo



Laboratório UFSCar: METTLER

STAR® SW 9.30

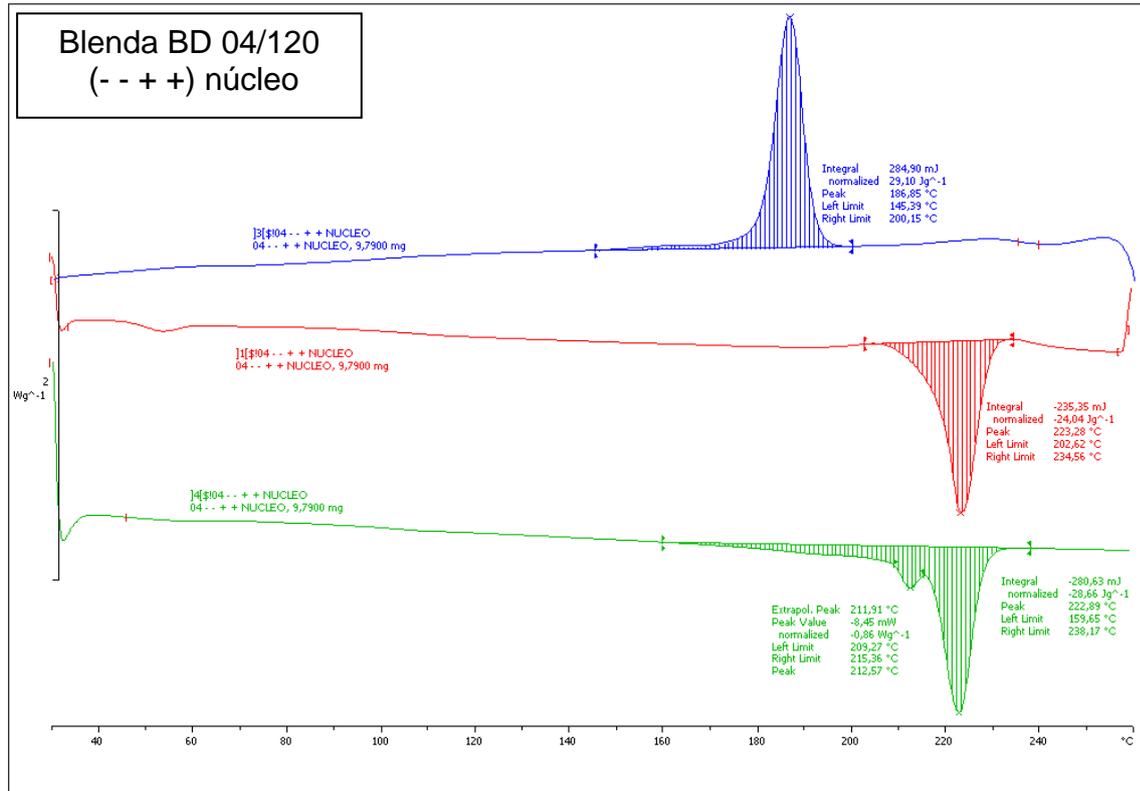
^exo



Laboratório UFSCar: METTLER

STAR® SW 9.30

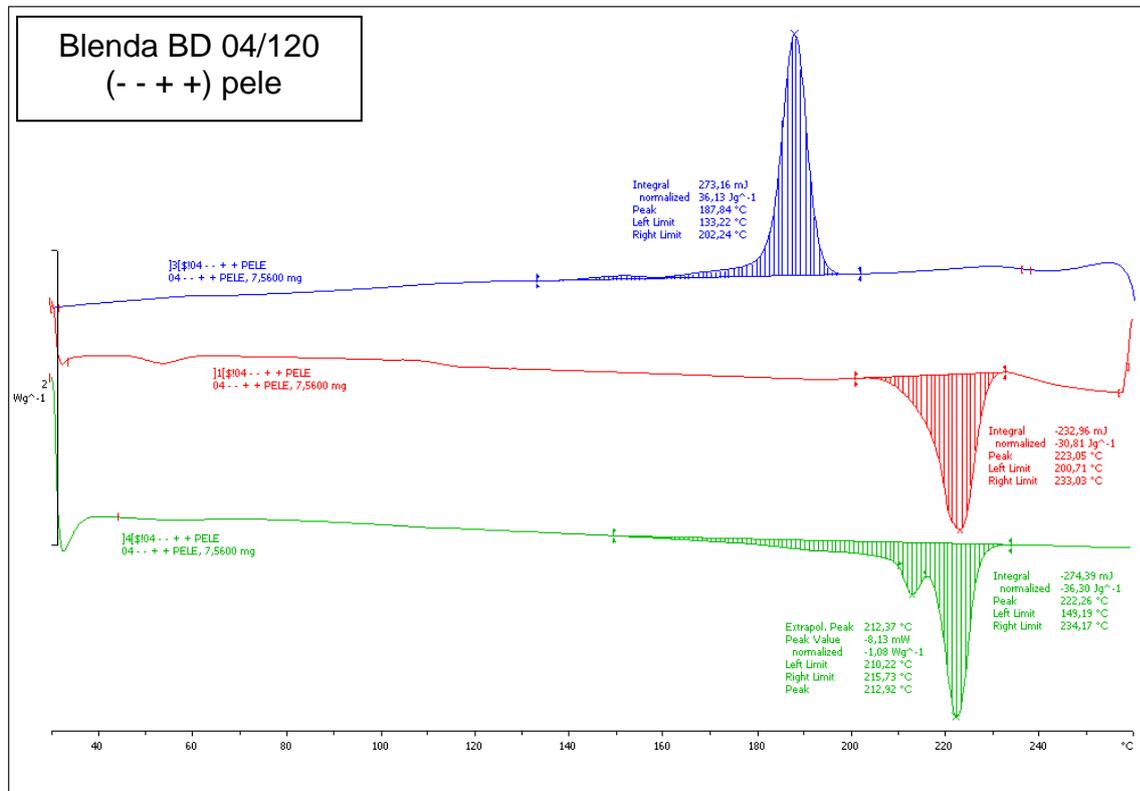
^exo



Laboratório UFSCar: METTLER

STAR<sup>®</sup> SW 9.30

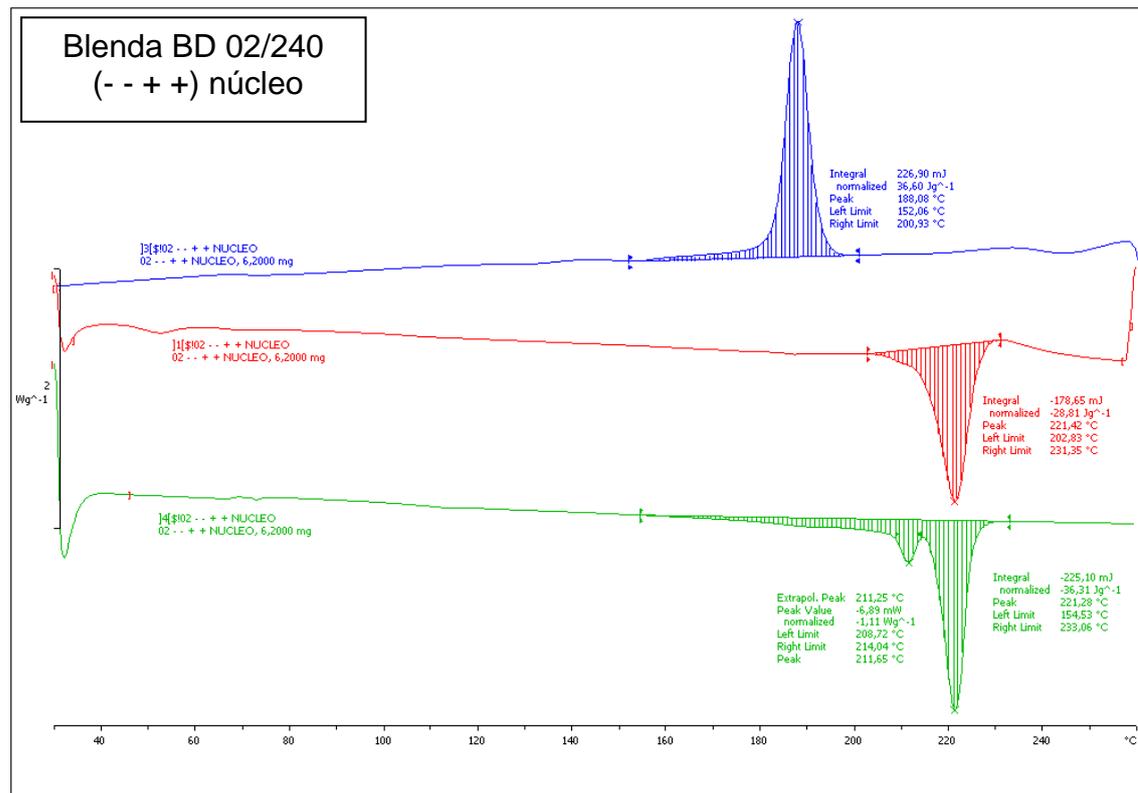
^exo



Laboratório UFSCar: METTLER

STAR<sup>®</sup> SW 9.30

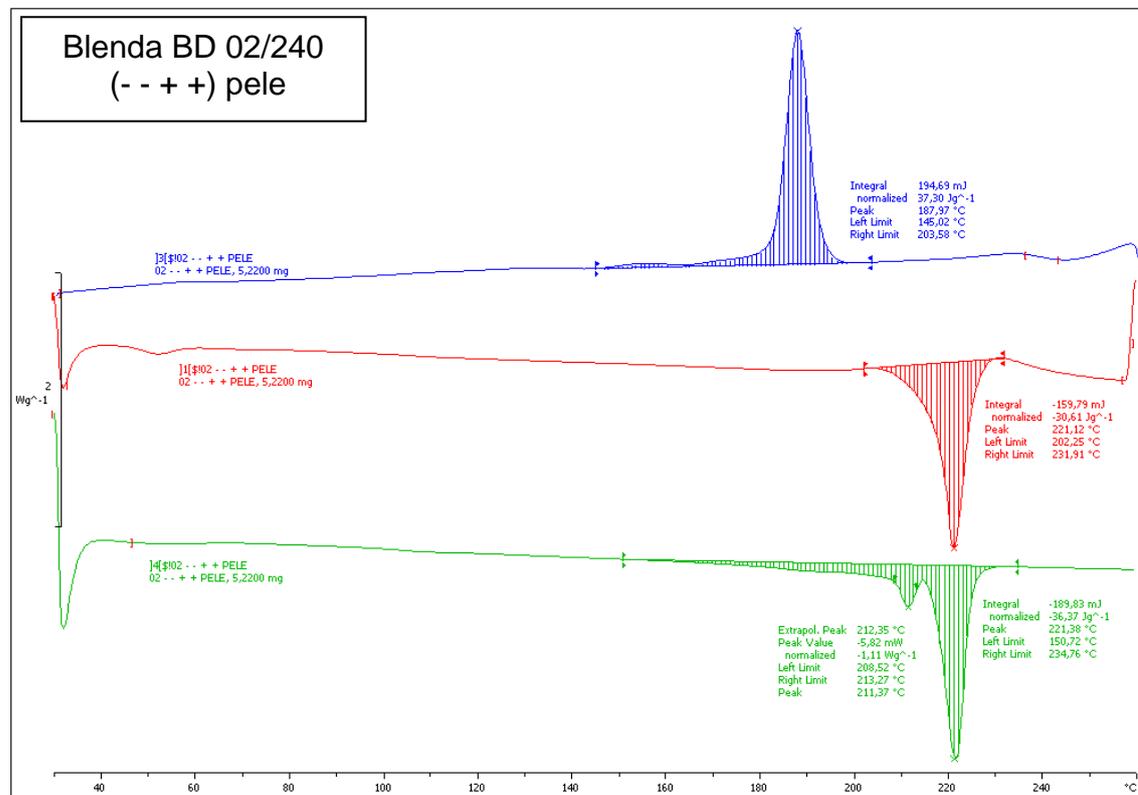
^exo



Laboratório UFSCar: METTLER

STAR® SW 9.30

^exo

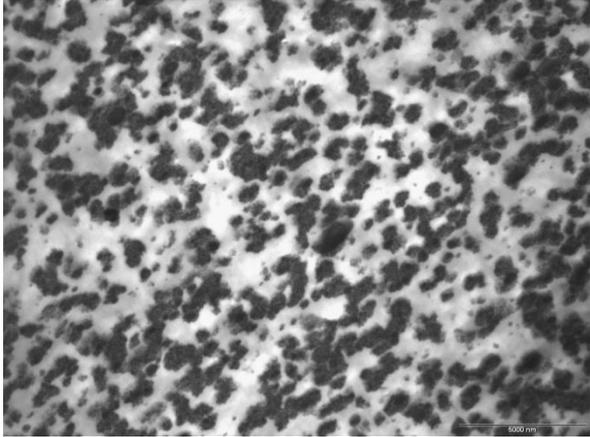
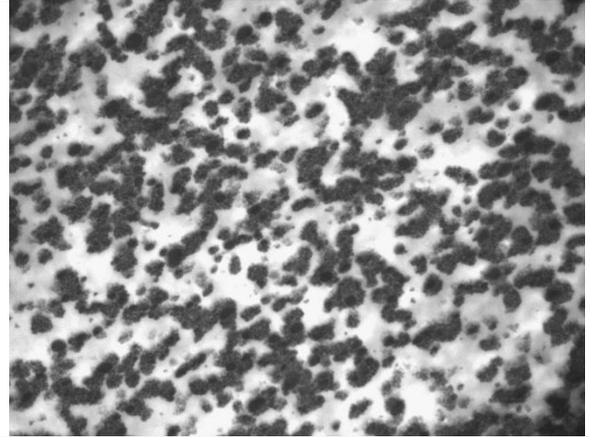
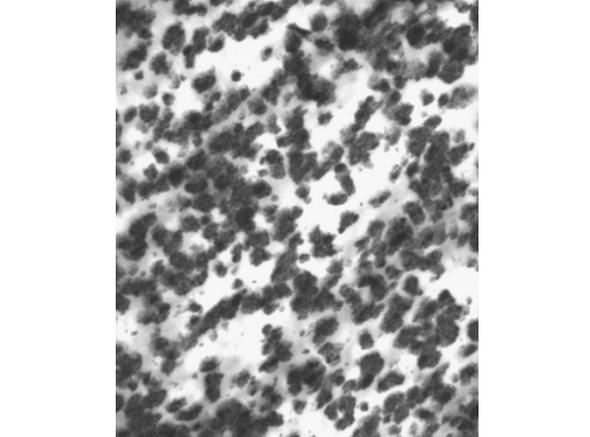
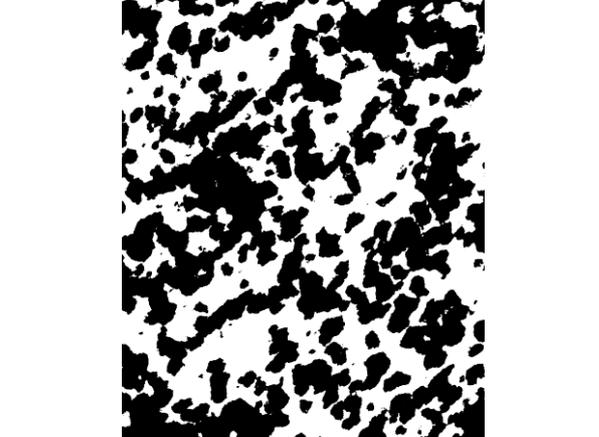


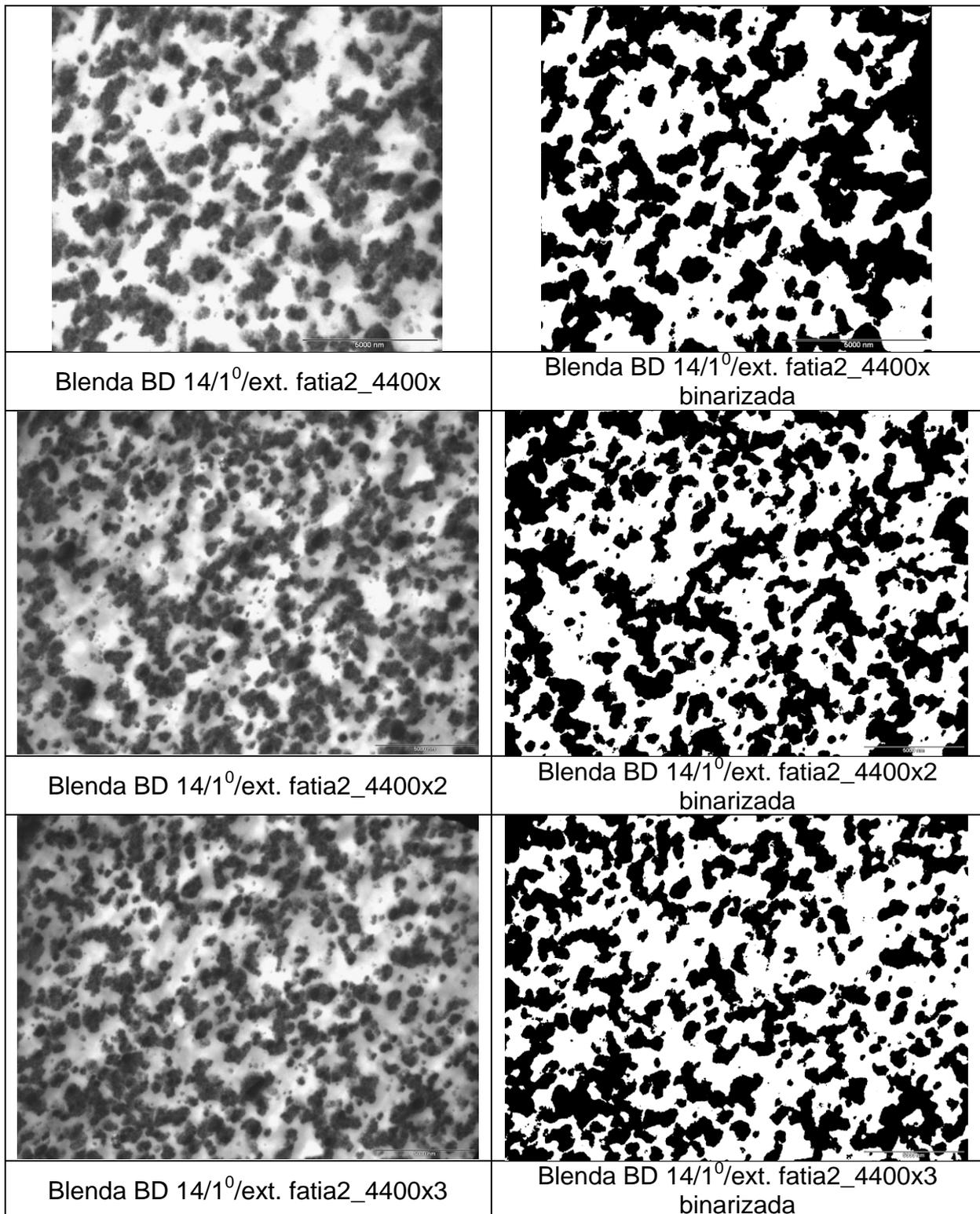
Laboratório UFSCar: METTLER

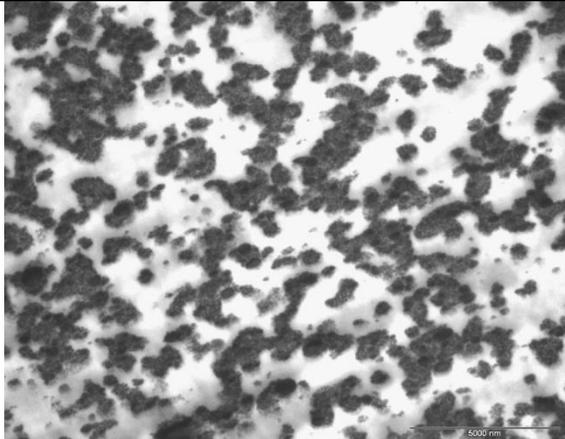
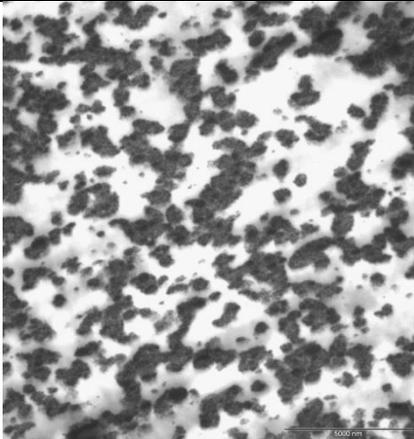
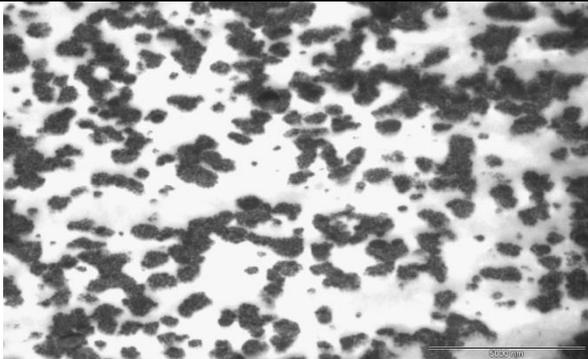
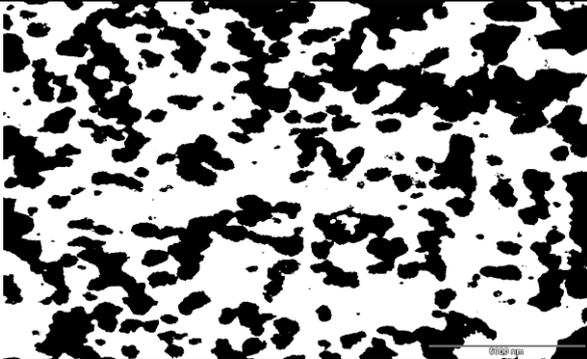
STAR® SW 9.30

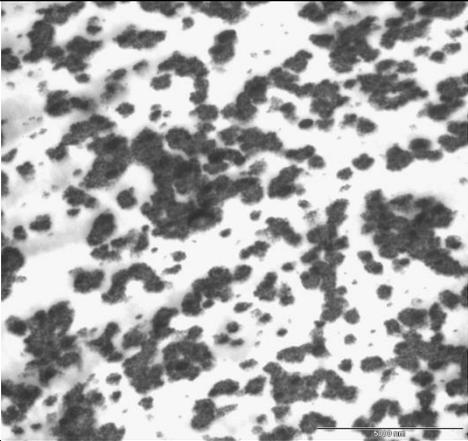
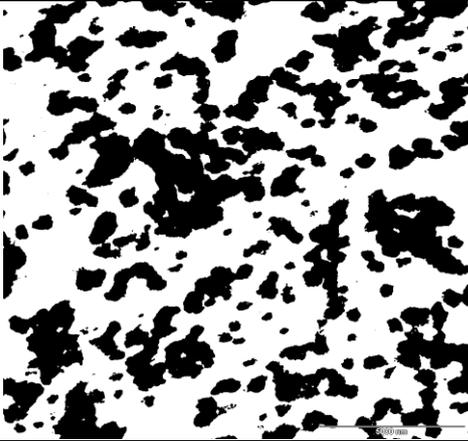
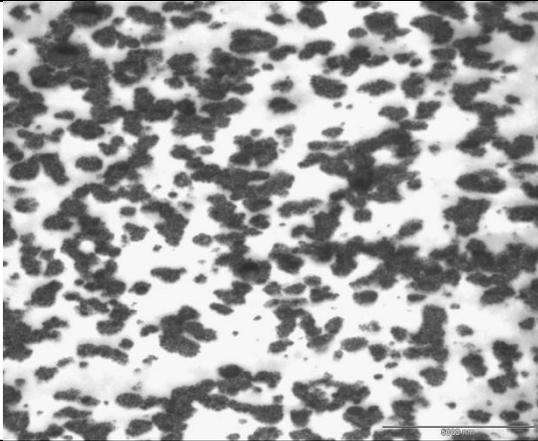
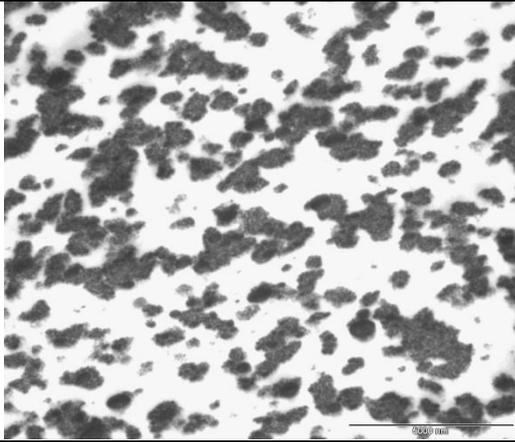


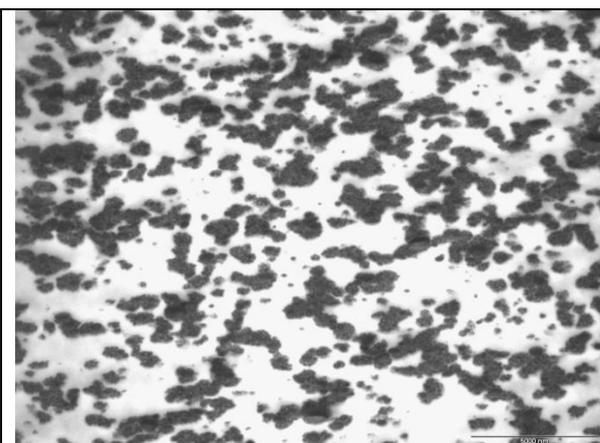
**APÊNDICE C – Morfologias obtidas por MET para as blendas PBT/ABS extrudadas e também moldadas por injeção**

	
Blenda BD 14/1 <sup>0</sup> /ext fatia1_4400x	Blenda BD 14/1 <sup>0</sup> /ext. fatia1_4400x binarizada
	
Blenda BD 14/1 <sup>0</sup> /ext. fatia1_4400x3	Blenda BD 14/1 <sup>0</sup> /ext. fatia1_4400x3 binarizada
	
Blenda BD 14/1 <sup>0</sup> /ext. fatia1_4400x4	Blenda BD 14/1 <sup>0</sup> /ext. fatia1_4400x4 binarizada

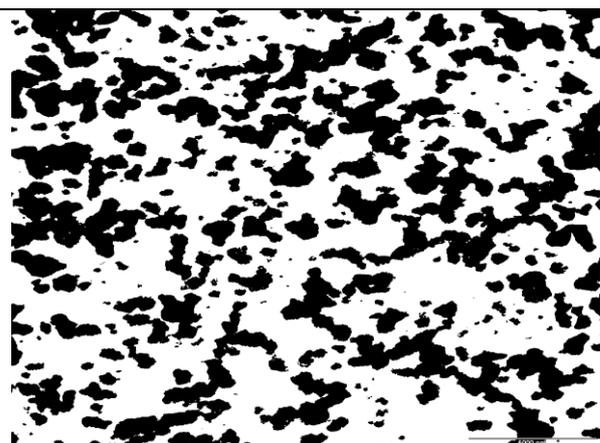


 A grayscale micrograph showing a dense distribution of dark, irregularly shaped particles against a lighter background. A scale bar in the bottom right corner indicates 5000 nm.	 A binary (black and white) version of the micrograph, where the dark particles are represented as solid black shapes on a white background. A scale bar in the bottom right corner indicates 5000 nm.
Blenda BD 64/14/ext. fatia1_4400x	Blenda BD 64/14/ext. fatia1_4400x binarizada
 A grayscale micrograph showing a dense distribution of dark, irregularly shaped particles against a lighter background. A scale bar in the bottom right corner indicates 5000 nm.	 A binary (black and white) version of the micrograph, where the dark particles are represented as solid black shapes on a white background. A scale bar in the bottom right corner indicates 5000 nm.
Blenda BD 64/14/ext. fatia2_4400x	Blenda BD 64/14/ext. fatia2_4400x binarizada
 A grayscale micrograph showing a dense distribution of dark, irregularly shaped particles against a lighter background. A scale bar in the bottom right corner indicates 5000 nm.	 A binary (black and white) version of the micrograph, where the dark particles are represented as solid black shapes on a white background. A scale bar in the bottom right corner indicates 5000 nm.
Blenda BD 64/14/ext. fatia1_4400x2	Blenda BD 64/14/ext. fatia1_4400x2 binarizada

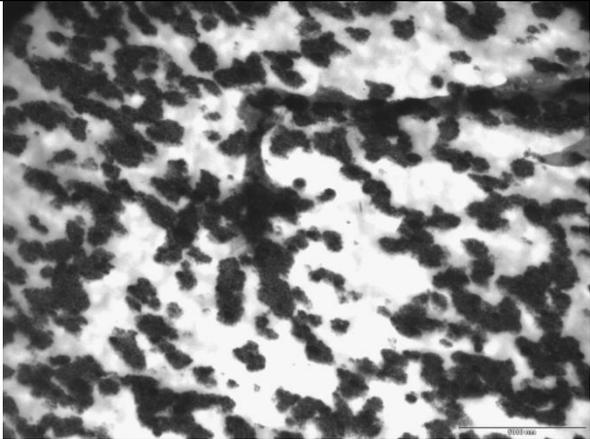
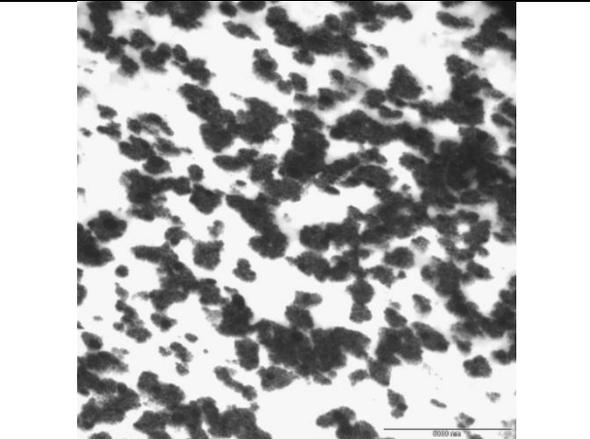
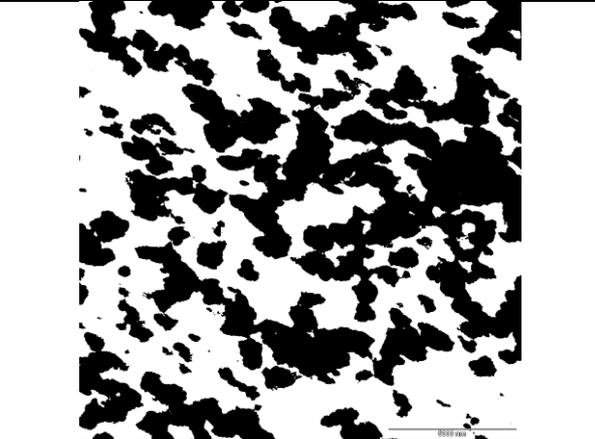
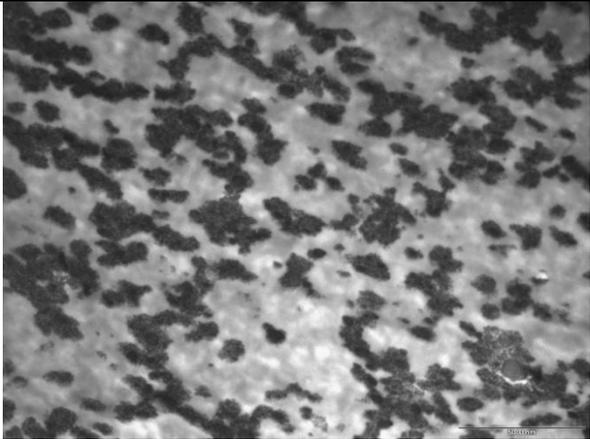
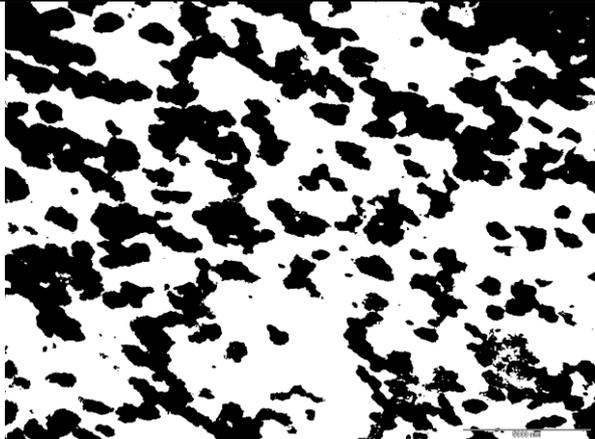
	
Blenda BD 64/14/ext. fatia2_4400x2	Blenda BD 64/14/ext. fatia2_4400x2 binarizada
	
Blenda BD 64/14/ext. fatia1_4400x3	Blenda BD 64/14/ext. fatia1_4400x3 binarizada
	
Blenda BD 64/14/ext. fatia2_4400x3	Blenda BD 64/14/ext. fatia2_4400x3 binarizada

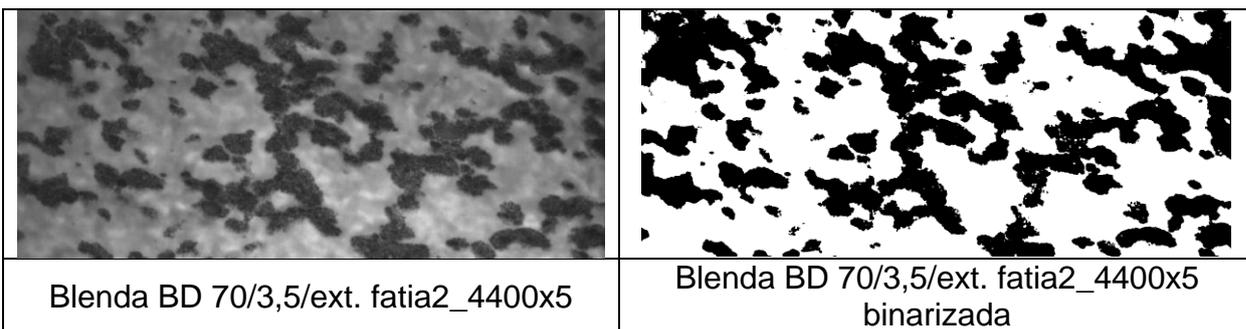


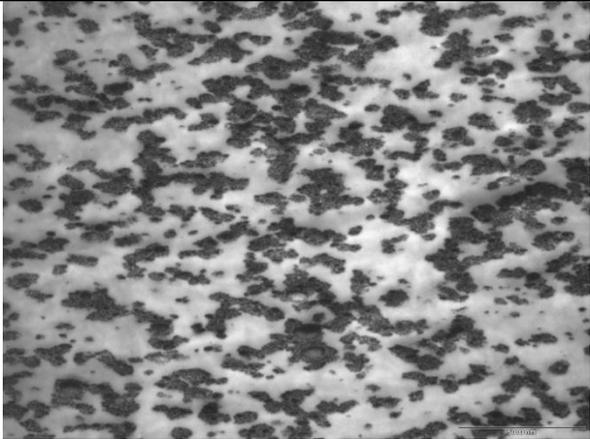
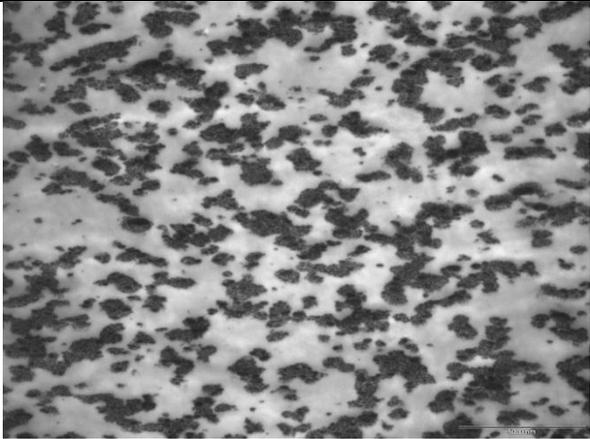
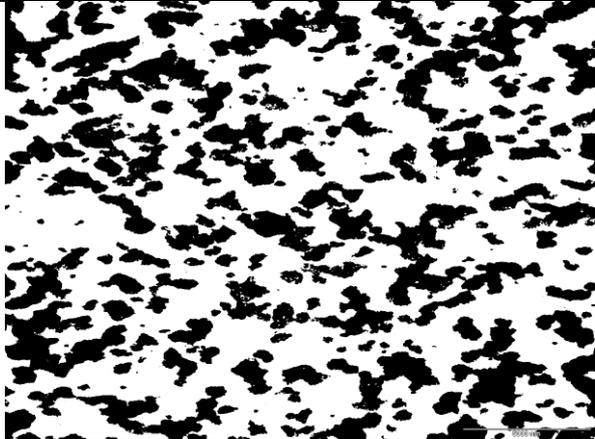
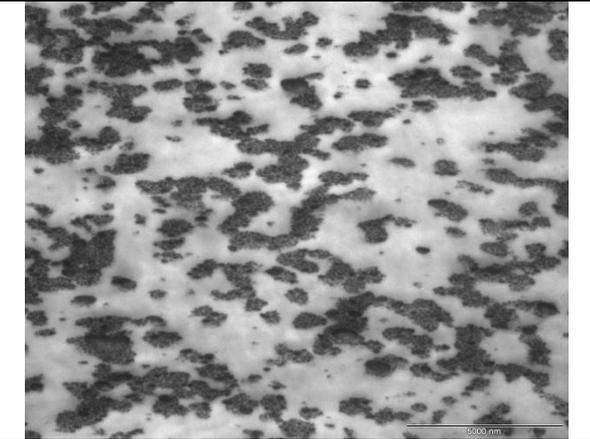
Blenda BD 64/14/ext. fatia2\_4400x6

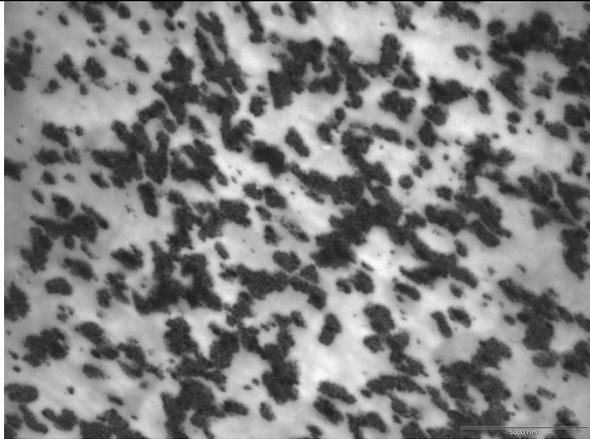
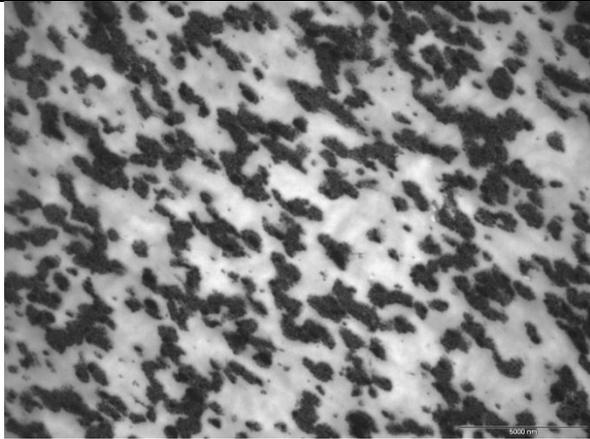
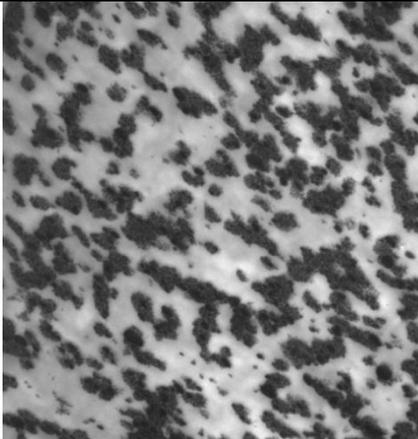


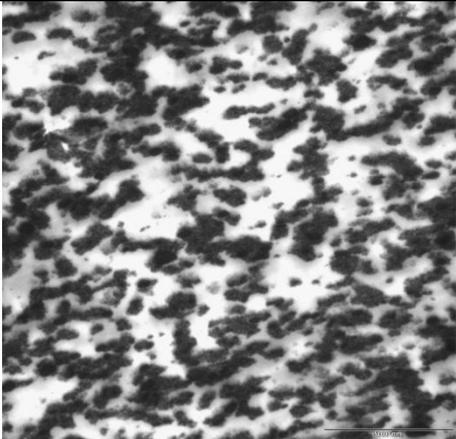
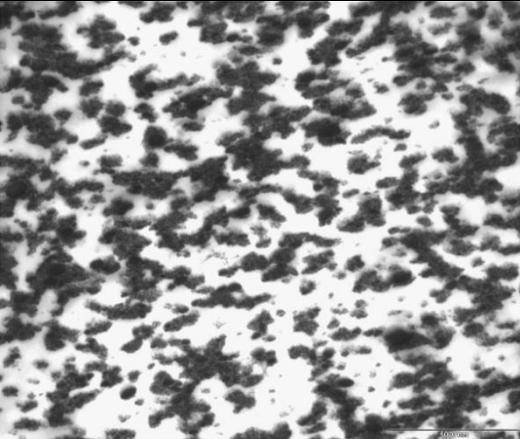
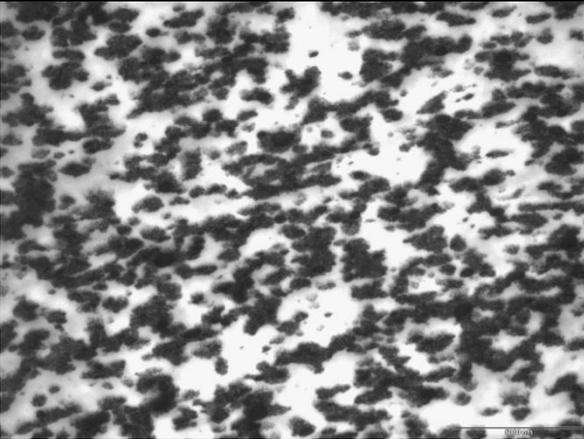
Blenda BD 64/14/ext. fatia2\_4400x6  
binarizada

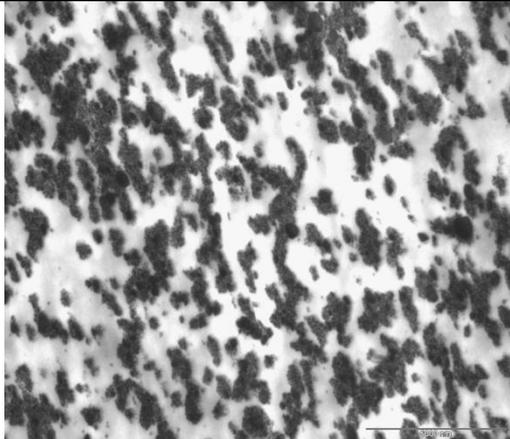
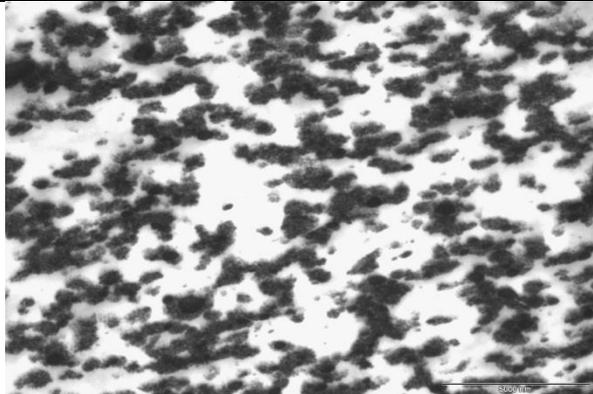
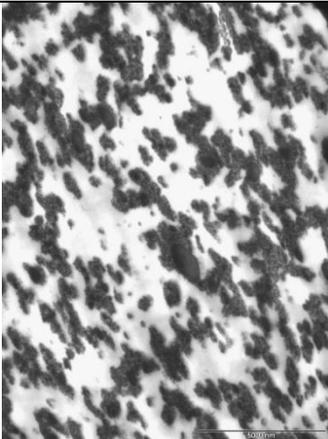
	
Blenda BD 70/3,5/ext. fatia1_4400x2	Blenda BD 70/3,5/ext. fatia1_4400x2 binarizada
	
Blenda BD 70/3,5/ext. fatia1_4400x3	Blenda BD 70/3,5/ext. fatia1_4400x3 binarizada
	
Blenda BD 70/3,5/ext. fatia2_4400x4	Blenda BD 70/3,5/ext. fatia2_4400x4 binarizada

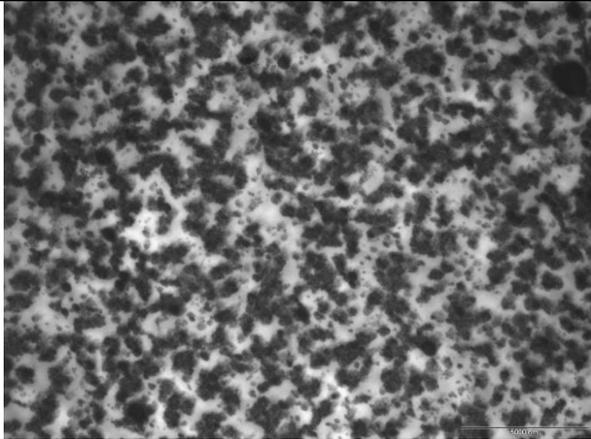
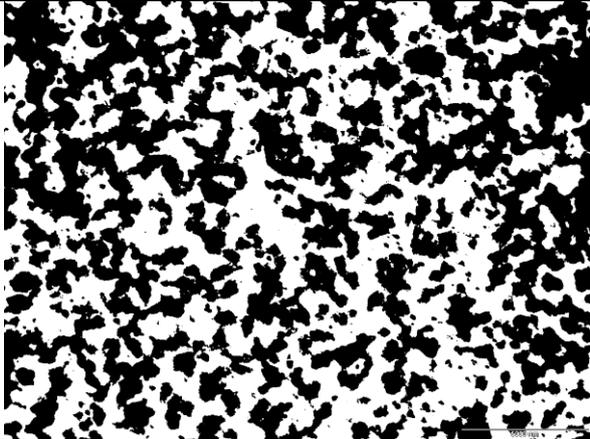
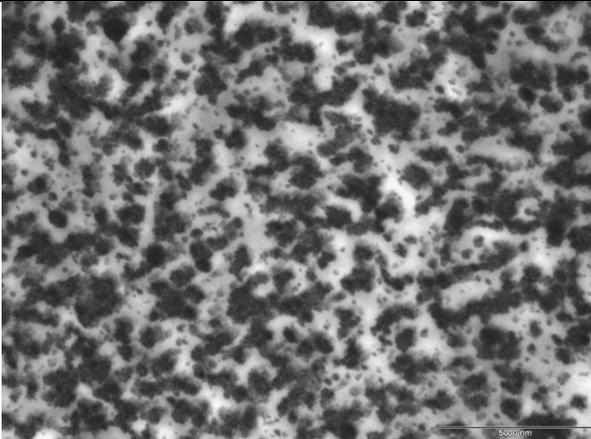
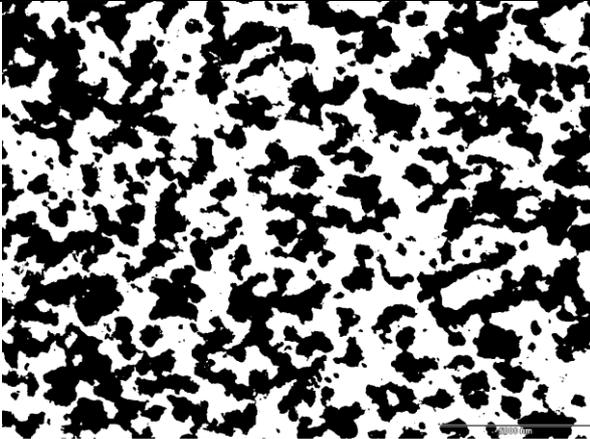
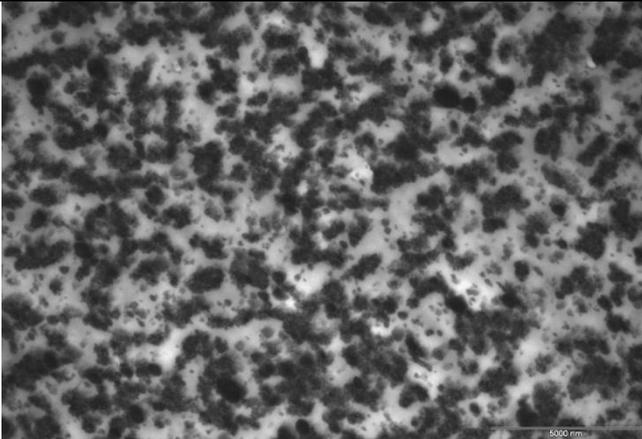
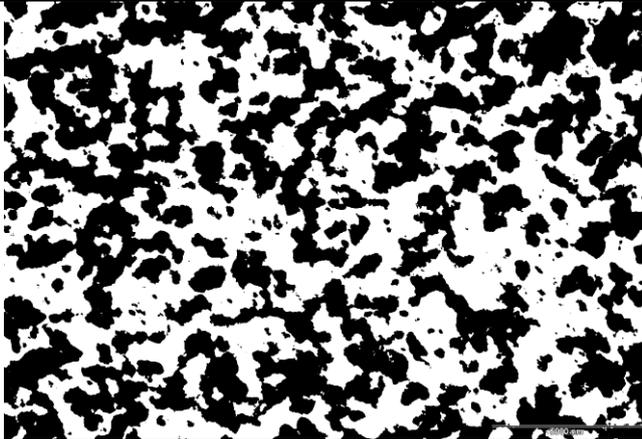


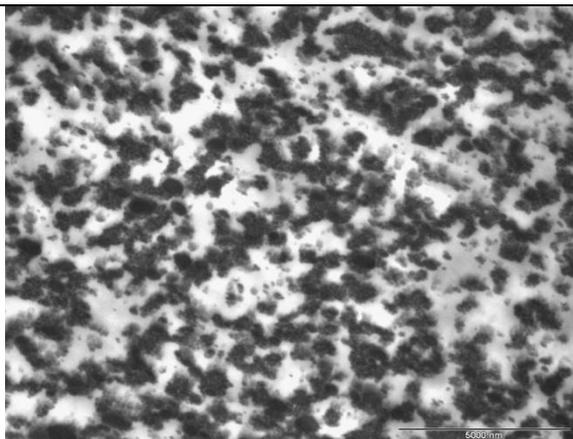
	
Blenda BD 02/240/ext fatia1_4400x	Blenda BD 02/240/ext fatia1_4400x binarizada
	
Blenda BD 02/240/ext fatia1_4400x2	Blenda BD 02/240/ext fatia1_4400x2 binarizada
	
Blenda BD 02/240/ext fatia1_4400x4	Blenda BD 02/240/ext fatia1_4400x4 binarizada

 A grayscale micrograph showing a dense distribution of dark, irregularly shaped particles on a lighter background. A small scale bar is visible in the bottom right corner.	 A binary (black and white) version of the micrograph, where the dark particles are represented as solid black shapes against a white background.
Blenda BD 02/240/ext fatia2_4400x3	Blenda BD 02/240/ext fatia2_4400x3 binarizada
 A grayscale micrograph showing a dense distribution of dark, irregularly shaped particles on a lighter background. A small scale bar is visible in the bottom right corner.	 A binary (black and white) version of the micrograph, where the dark particles are represented as solid black shapes against a white background.
Blenda BD 02/240/ext fatia2_4400x5	Blenda BD 02/240/ext fatia2_4400x5 binarizada
 A grayscale micrograph showing a dense distribution of dark, irregularly shaped particles on a lighter background. A small scale bar is visible in the bottom right corner.	 A binary (black and white) version of the micrograph, where the dark particles are represented as solid black shapes against a white background.
Blenda BD 02/240/ext fatia2_4400x6	Blenda BD 02/240/ext fatia2_4400x6 binarizada

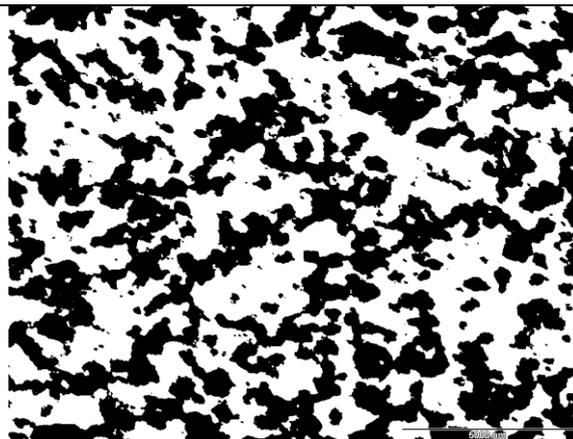
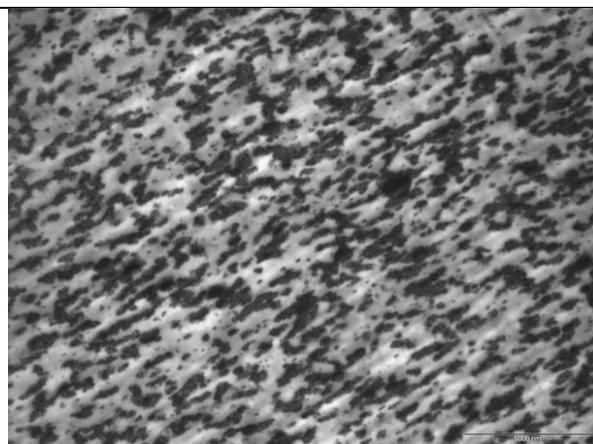
	
Blenda BD 04/120/ext. fatia2_4400x	Blenda BD 04/120/ext. fatia2_4400x binarizada
	
Blenda BD 04/120/ext. fatia2_4400x2	Blenda BD 04/120/ext. fatia2_4400x2 binarizada
	
Blenda BD 04/120/ext. fatia2_4400x3	Blenda BD 04/120/ext. fatia2_4400x3 binarizada

	
Blenda BD 04/120/ext. fatia1_4400x4	Blenda BD 04/120/ext. fatia1_4400x4 binarizada
	
Blenda BD 04/120/ext. fatia2_4400x4	Blenda BD 04/120/ext. fatia2_4400x4 binarizada
	
Blenda BD 04/120/ext. fatia1_4400x5	Blenda BD 04/120/ext. fatia1_4400x5 binarizada

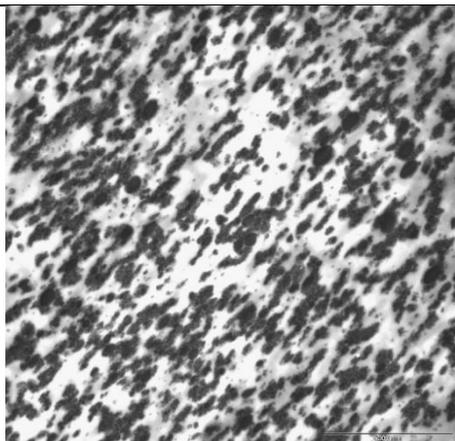
	
Blenda BD 04/120 (+ + - -) fatia1_4400x2	Blenda BD 04/120 (+ + - -) fatia1_4400x2 binarizada
	
Blenda BD 04/120 (+ + - -) fatia1_4400x3	Blenda BD 04/120 (+ + - -) fatia1_4400x3 binarizada
	
Blenda BD 04/120 (+ + - -) fatia1_4400x6	Blenda BD 04/120 (+ + - -) fatia1_4400x6 binarizada



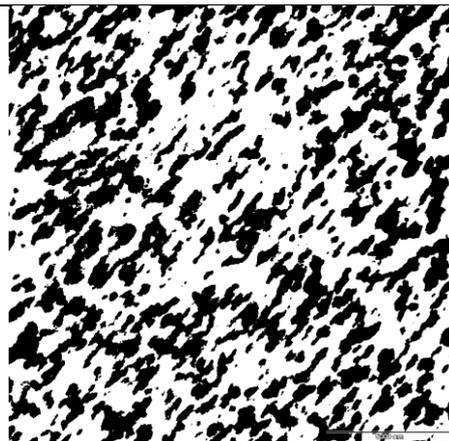
Blenda BD 04/120 (+ + - -) fatia2\_4400x1

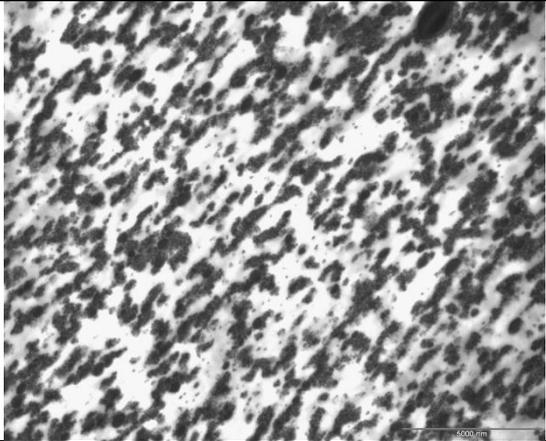
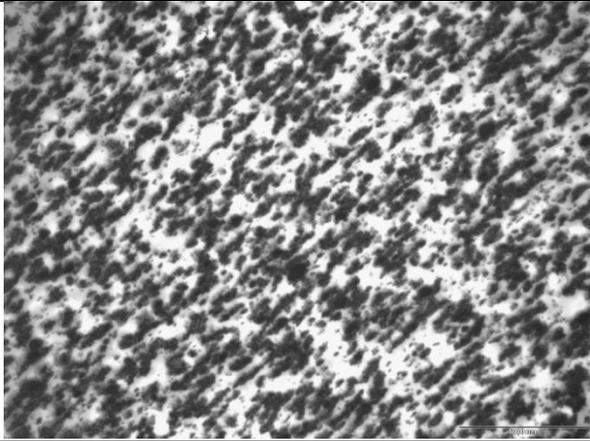
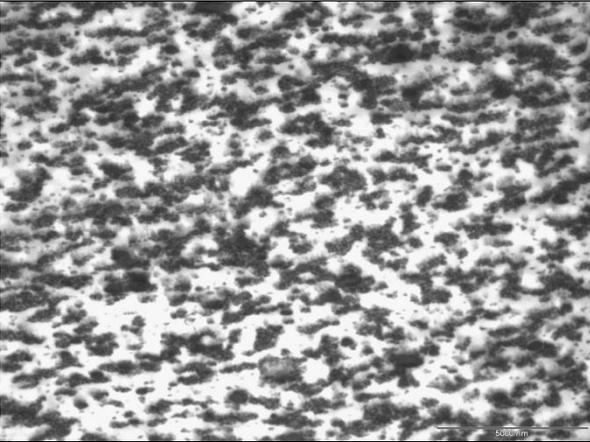
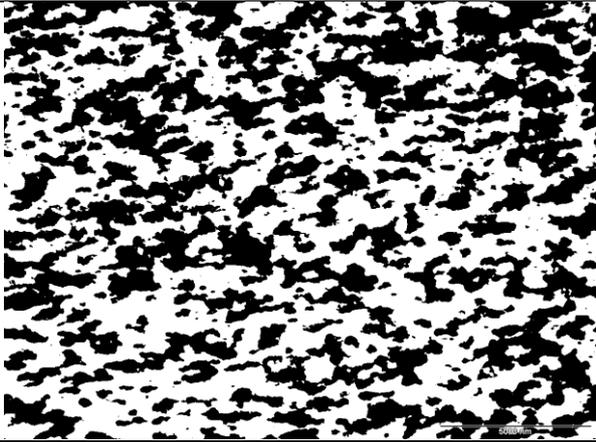
Blenda BD 04/120 (+ + - -) fatia2\_4400x1  
binarizada

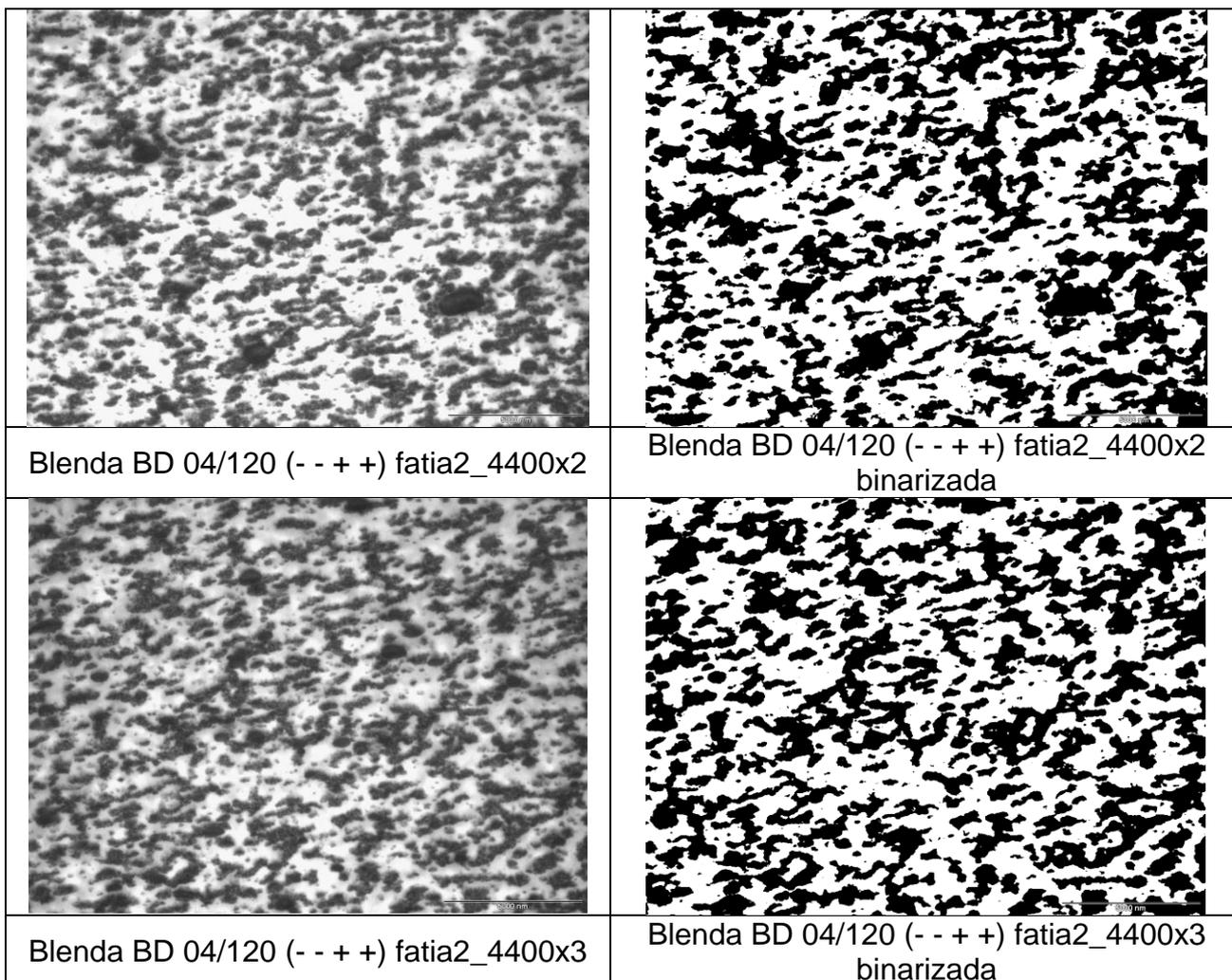
Blenda BD 04/120 (0 0 0 0) fatia1\_4400x1

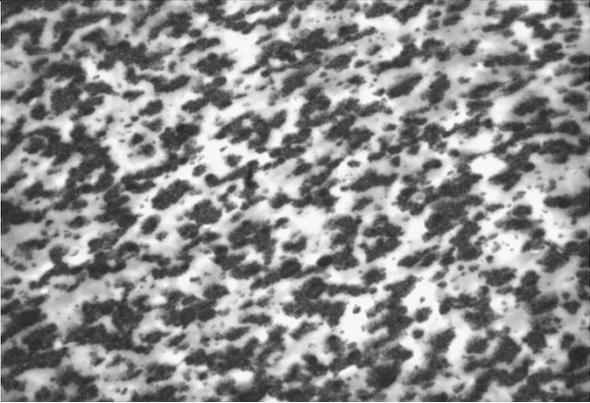
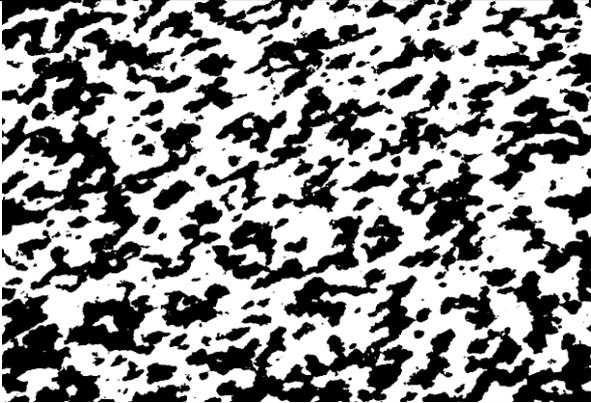
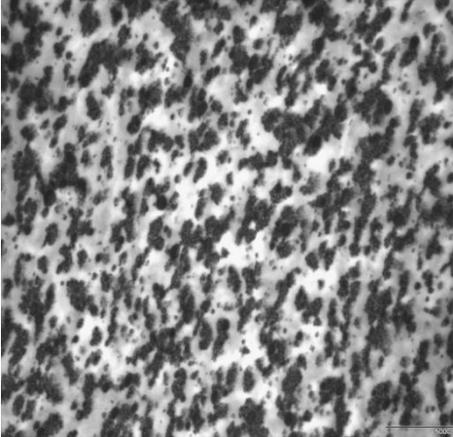
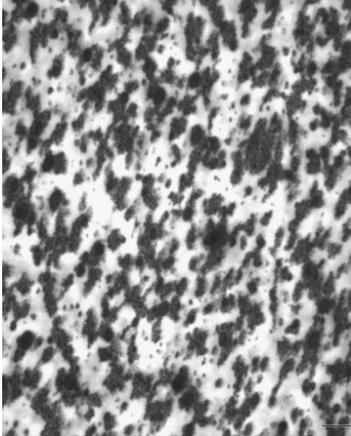
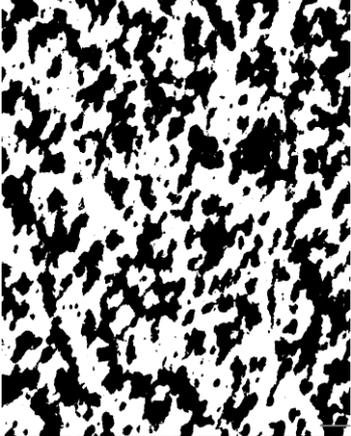
Blenda BD 04/120 (0 0 0 0) fatia1\_4400x1  
binarizada

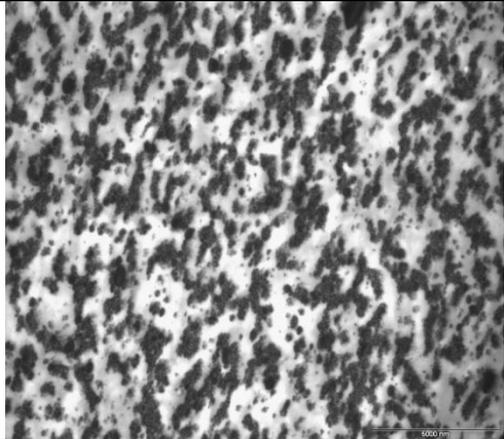
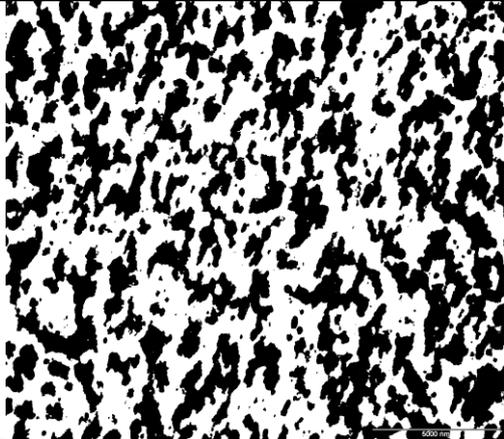
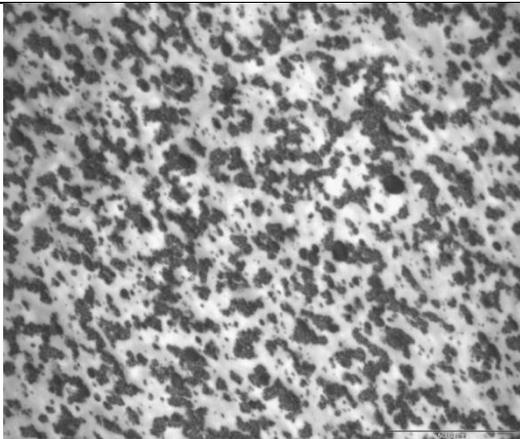
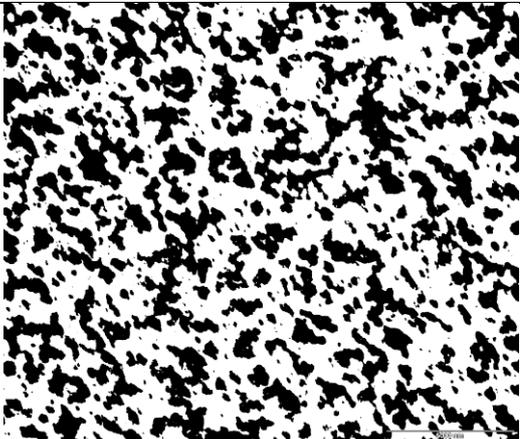
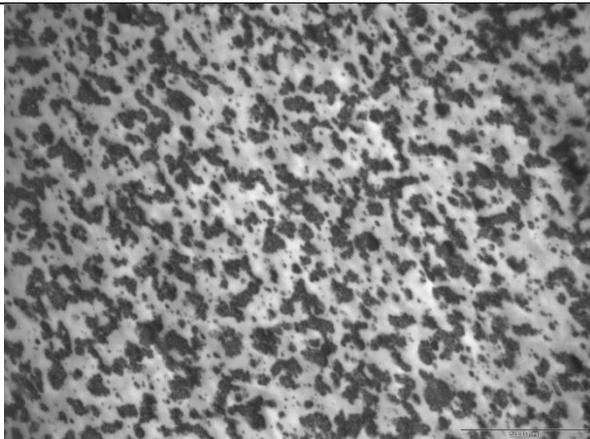
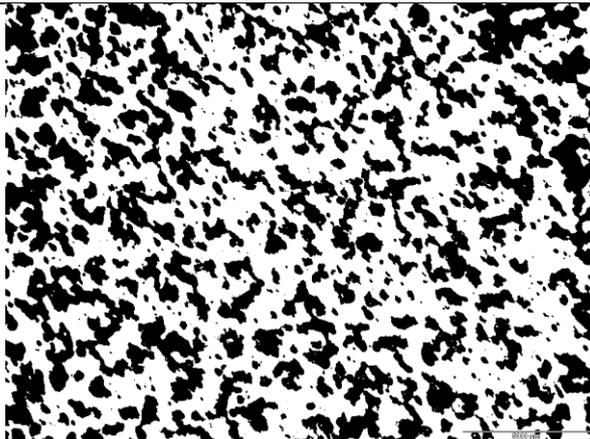
Blenda BD 04/120 (0 0 0 0) fatia2\_4400x2

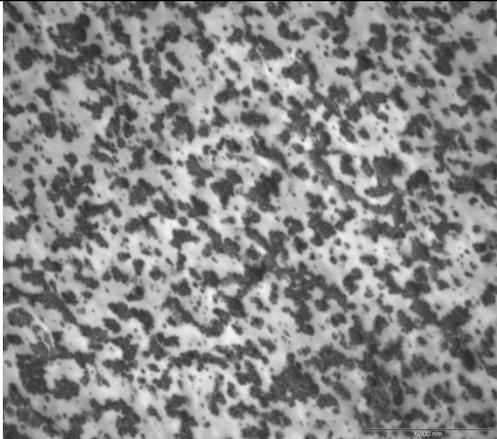
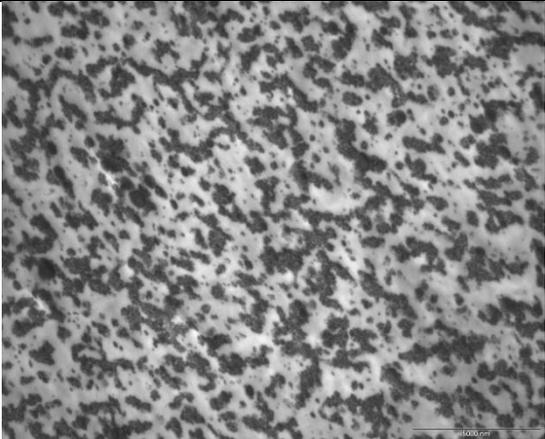
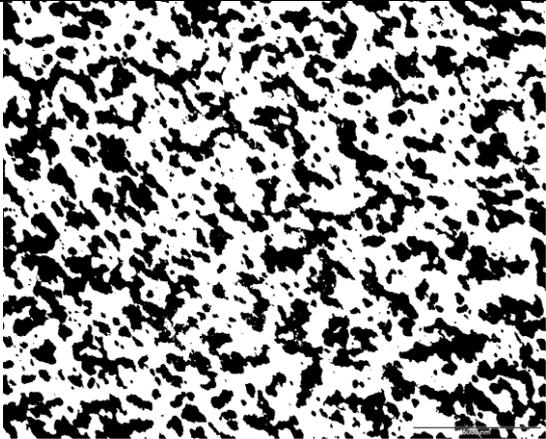
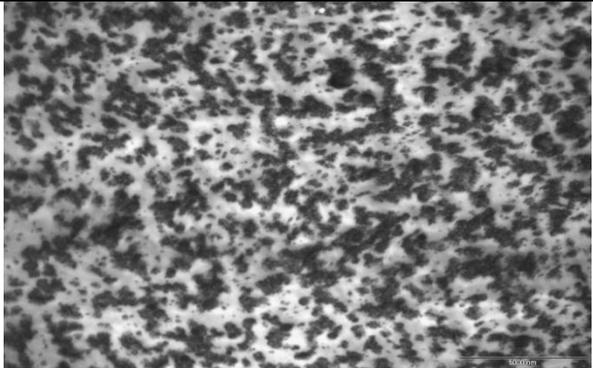
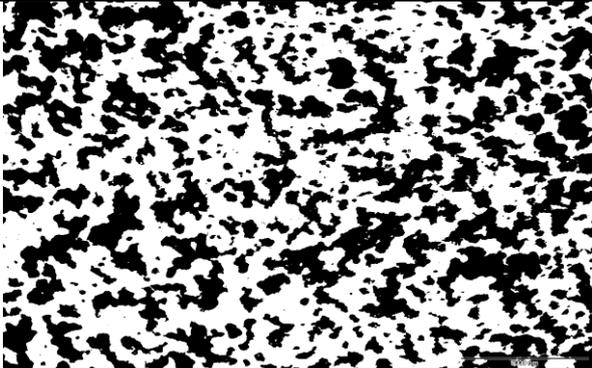
Blenda BD 04/120 (0 0 0 0) fatia2\_4400x2  
binarizada

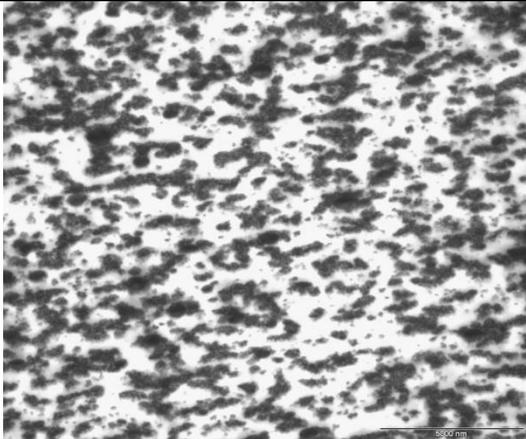
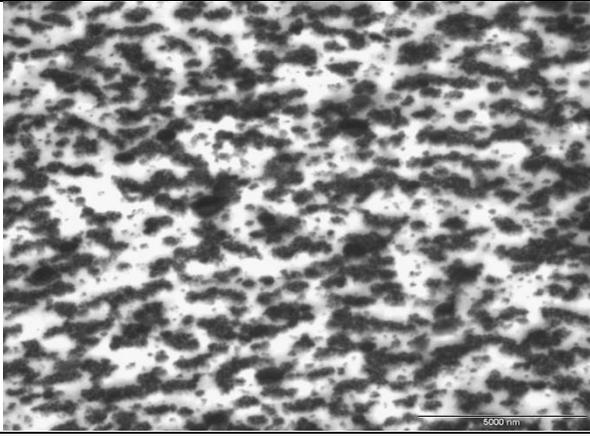
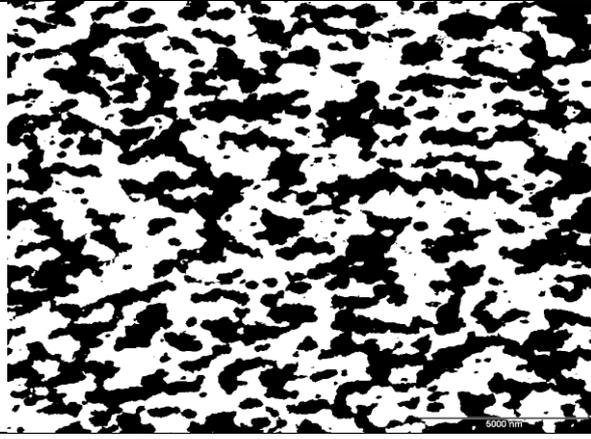
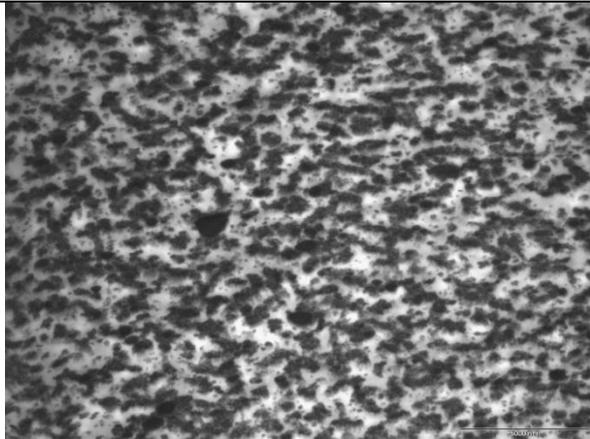
	
Blenda BD 04/120 (0 0 0 0) fatia2_4400x3	Blenda BD 04/120 (0 0 0 0) fatia2_4400x3 binarizada
	
Blenda BD 04/120 (- - + +) fatia1_4400x2	Blenda BD 04/120 (- - + +) fatia1_4400x2 binarizada
	
Blenda BD 04/120 (- - + +) fatia2_4400x1	Blenda BD 04/120 (- - + +) fatia2_4400x1 binarizada

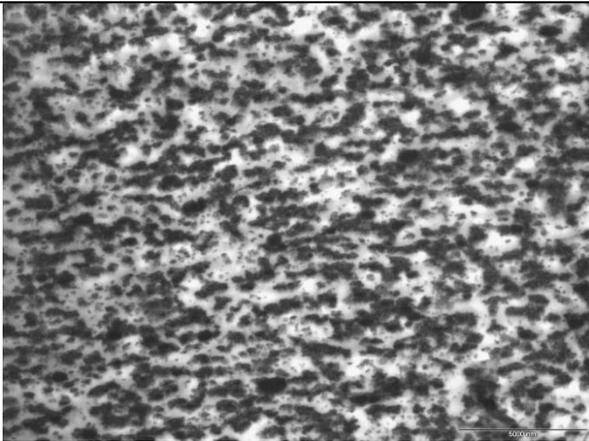


	
Blenda BD 02/240 (+ + - -) fatia2_4400x2	Blenda BD 02/240 (+ + - -) fatia2_4400x2 binarizada
	
Blenda BD 02/240 (+ + - -) fatia4_4400x1	Blenda BD 02/240 (+ + - -) fatia4_4400x1 binarizada
	
Blenda BD 02/240 (+ + - -) fatia4_4400x2	Blenda BD 02/240 (+ + - -) fatia4_4400x2 binarizada

	
Blenda BD 02/240 (+ + - -) fatia4_4400x3	Blenda BD 02/240 (+ + - -) fatia4_4400x3 binarizada
	
Blenda BD 02/240 (0 0 0 0) fatia1_4400x1	Blenda BD 02/240 (0 0 0 0) fatia1_4400x1 binarizada
	
Blenda BD 02/240 (0 0 0 0) fatia1_4400x2	Blenda BD 02/240 (0 0 0 0) fatia1_4400x2 binarizada

	
Blenda BD 02/240 (0 0 0 0) fatia1_4400x3	Blenda BD 02/240 (0 0 0 0) fatia1_4400x3 binarizada
	
Blenda BD 02/240 (0 0 0 0) fatia1_4400x4	Blenda BD 02/240 (0 0 0 0) fatia1_4400x4 binarizada
	
Blenda BD 02/240 (0 0 0 0) fatia2_4400x3	Blenda BD 02/240 (0 0 0 0) fatia2_4400x3 binarizada

	
Blenda BD 02/240 (- - + +) fatia1_4400x5	Blenda BD 02/240 (- - + +) fatia1_4400x5 binarizada
	
Blenda BD 02/240 (- - + +) fatia1_4400x6	Blenda BD 02/240 (- - + +) fatia1_4400x6 binarizada
	
Blenda BD 02/240 (- - + +) fatia2_4400x1	Blenda BD 02/240 (- - + +) fatia2_4400x1 binarizada



Blenda BD 02/240 (- - + +) fatia2\_4400x3



Blenda BD 02/240 (- - + +) fatia2\_4400x3  
binarizada

**APÊNDICE D – Cálculos dos efeitos de cada parâmetro do processo de moldagem por injeção nas blendas PBT/ABS e análise estatística de sua significância.**

<b>Cálculo dos efeitos para a Blenda BD 04/120 – Pressão de comutação</b>									
Experimento		Fatores ou parâmetros da moldagem por injeção				Pressão de comutação	Interações		
standard order	Run order	Tinj (A)	Tmolde (B)	Prec ( C )	Vinj (D)		TinjxTmolde (AB)	TinjxPrec (AC)	TinjxVinj (AD)
1	1	-	-	-	-	709	+	+	+
2	2	+	-	-	+	1100	-	-	+
3	5	-	+	-	+	1193	-	+	-
4	6	+	+	-	-	661	+	-	-
5	3	-	-	+	+	1171	+	-	-
6	4	+	-	+	-	659	-	+	-
7	7	-	+	+	-	713	-	-	+
8	8	+	+	+	+	1132	+	+	+
Realizados entre os experimentos acima	Central 1	0	0	0	0	896			
	Central 2	0	0	0	0	974			
	Central 3	0	0	0	0	975			
Efeitos		-58,55	15,05	2,72	463,67		2,00	12,42	-7,54
<b>Teste t para a Blenda BD 04/120</b>									
	Desv pad (F)	250,066							
	Desv pad (centrais)	45,468							
Erro padrão	Sp/sqr2	32,151							
	t2	4,303							
	teste t	138,34	<b>Conclusão: apenas o efeito principal D é significativos, pois "test t" &lt; "efeito".</b>						

**Cálculo dos efeitos para a Blenda BD 04/120 - Largura**

Experimento		Fatores ou parâmetros da moldagem por injeção				Largura 04 inj	Interações		
standard order	Run order	Tinj (A)	Tmolde (B)	Prec ( C )	Vinj (D)		TinjTmolde (AB)	TinjxPrec (AC)	TinjxVinj (AD)
1	1	-	-	-	-	12,38	+	+	+
2	2	+	-	-	+	12,42	-	-	+
3	5	-	+	-	+	12,4	-	+	-
4	6	+	+	-	-	12,33	+	-	-
5	3	-	-	+	+	12,44	+	-	-
6	4	+	-	+	-	12,41	-	+	-
7	7	-	+	+	-	12,4	-	-	+
8	8	+	+	+	+	12,43	+	+	+
Realizados entre os experimentos acima	Central 1	0	0	0	0	12,42			
	Central 2	0	0	0	0	12,41			
	Central 3	0	0	0	0	12,42			
Efeitos		-0,008	-0,023	0,037	0,042		-0,013	0,008	0,012

**Teste t para a Blenda BD 04/120**

	Desv pad (F)	0,034
	Desv pad (centrais)	0,006
Erro padrão	Sp/sqr2	0,004
	t2	4,303
	teste t	0,018

**Conclusão: os efeitos principais B, C e D são significativos, pois "test t" < "efeito".**

**Cálculo dos efeitos para a Blenda BD 04/120 - Espessura**

Experimento		Fatores ou parâmetros da moldagem por injeção				Espessura 04 inj	Interações		
standard order	Run order	Tinj (A)	Tmolde (B)	Prec ( C )	Vinj (D)		TinjxTmolde (AB)	TinjxPrec (AC)	TinjxVinj (AD)
1	1	-	-	-	-	3,16	+	+	+
2	2	+	-	-	+	3,16	-	-	+
3	5	-	+	-	+	3,15	-	+	-
4	6	+	+	-	-	3,15	+	-	-
5	3	-	-	+	+	3,17	+	-	-
6	4	+	-	+	-	3,18	-	+	-
7	7	-	+	+	-	3,15	-	-	+
8	8	+	+	+	+	3,15	+	+	+
Realizados entre os experimentos acima	Central 1	0	0	0	0	3,16			
	Central 2	0	0	0	0	3,15			
	Central 3	0	0	0	0	3,14			
Efeitos		0,003	-0,018	0,007	-0,003		-0,003	0,003	-0,008

**Teste t para a Blenda BD 04/120**

	Desv pad (F)	0,011
	Desv pad (centrais)	0,010
Erro padrão	Sp/sqr2	0,007
	t2	4,303
	teste t	0,030

**Conclusão: nenhum dos efeitos é significativo.**

**Cálculo dos efeitos para a Blenda BD 02/240 – Pressão de comutação**

Experimento		Fatores ou parâmetros da moldagem por injeção				Pressão de comutação	Interações		
standard order	Run order	Tinj (A)	Tmolde (B)	Prec (C)	Vinj (D)		TinjxTmolde (AB)	TinjxPrec (AC)	TinjxVinj (AD)
1	5	-	-	-	-	682	+	+	+
2	6	+	-	-	+	1058	-	-	+
3	1	-	+	-	+	1069	-	+	-
4	2	+	+	-	-	599	+	-	-
5	7	-	-	+	+	1124	+	-	-
6	8	+	-	+	-	634	-	+	-
7	3	-	+	+	-	649	-	-	+
8	4	+	+	+	+	1029	+	+	+
Realizados entre os experimentos	Central 1	0	0	0	0	809			
	Central 2	0	0	0	0	886			
	Central 3	0	0	0	0	904			
Efeitos		-	-						
		50,690206	38,207522	7,298430736	429,053842		6,124188312	-4,215097403	-2,303841991

**Teste t para a Blenda BD 02/240**

	Desv pad (F)	231,905
	Desv pad (centrais)	50,798
Erro padrão	Sp/sqr2	35,920
	t2	4,303
	teste t	154,562

**Conclusão: apenas o efeito principal D é significativo, pois "test t" < "efeito".**

**Cálculo dos efeitos para a Blenda BD 02/240 - Largura**

Experimento		Fatores ou parâmetros da moldagem por injeção				Largura 02 inj	Interações		
standard order	Run order	Tinj (A)	Tmolde (B)	Prec (C)	Vinj (D)		TinjxTmolde (AB)	TinjxPrec (AC)	TinjxVinj (AD)
1	5	-	-	-	-	12,36	+	+	+
2	6	+	-	-	+	12,45	-	-	+
3	1	-	+	-	+	12,43	-	+	-
4	2	+	+	-	-	12,34	+	-	-
5	7	-	-	+	+	12,45	+	-	-
6	8	+	-	+	-	12,42	-	+	-
7	3	-	+	+	-	12,42	-	-	+
8	4	+	+	+	+	12,45	+	+	+
Realizados entre os experimentos	Central 1	0	0	0	0	12,41			
	Central 2	0	0	0	0	12,42			
	Central 3	0	0	0	0	12,44			
Efeitos		0,000	-0,010	0,040	0,060		-0,03	0,00	0,01
<b>Teste t para a Blenda BD 02/240</b>									
	Desv pad (F)	0,042							
	Desv pad (centrais)	0,015							
Erro padrão	Sp/sqr2	0,011							
	t2	4,303							
	teste t	0,046	<b>Conclusão: apenas o efeito principal D é significativo, pois "test t" &lt; "efeito".</b>						

### Cálculo dos efeitos para a Blenda BD 02/240 - Espessura

Experimento		Fatores ou parâmetros da moldagem por injeção				Espessura 02 inj	Interações		
standard order	Run order	Tinj (A)	Tmolde (B)	Prec ( C )	Vinj (D)		TinjxTmolde (AB)	TinjxPrec (AC)	TinjxVinj (AD)
1	5	-	-	-	-	3,16	+	+	+
2	6	+	-	-	+	3,16	-	-	+
3	1	-	+	-	+	3,15	-	+	-
4	2	+	+	-	-	3,16	+	-	-
5	7	-	-	+	+	3,17	+	-	-
6	8	+	-	+	-	3,17	-	+	-
7	3	-	+	+	-	3,15	-	-	+
8	4	+	+	+	+	3,16	+	+	+
Realizados entre os experimentos	Central 1	0	0	0	0	3,16			
	Central 2	0	0	0	0	3,15			
	Central 3	0	0	0	0	3,16			
Efeitos		0,005	-0,010	0,005	0,000		0,005	0,000	-0,005

#### Teste t para a Blenda BD 02/240

	Desv pad (F)	0,008
	Desv pad (centrais)	0,006
Erro padrão	Sp/sqr2	0,004
	t2	4,303
	teste t	0,018

**Conclusão: apenas o efeito principal D é significativo, pois "test t" < "efeito".**

**Teste t pareado "Blendas BD 04/120 e BD 02/240"**

Experimento		Fatores ou parâmetros da moldagem por injeção							
standard order	Run order	Tinj (A)	Tmolde (B)	Prec (C)	Vinj (D)	Pcom (04 - 02) inj	TinjxTmolde (AB)	TinjxPrec (AC)	TinjxVinj (AD)
	1	-	-	-	-	27,65454545	+	+	+
	2	+	-	-	+	41,9	-	-	+
	3	-	+	-	+	124,8831169	-	+	-
	4	+	+	-	-	61,65151515	+	-	-
	5	-	-	+	+	46,28333333	+	-	-
	6	+	-	+	-	24,57575758	-	+	-
	7	-	+	+	-	63,81818182	-	-	+
	8	+	+	+	+	103,0909091	+	+	+
	Central 1	0	0	0	0	87,31282051			
	Central 2	0	0	0	0	88,04761905			
	Central 3	0	0	0	0	71,09090909			
Efeitos		-7,86	53,26	-4,58	34,61		-4,12	16,64	-5,23

Com os pontos centrais	
Média	67,30
Desv pad	31,576
Erro padrão	Sp/sqr11 9,520
t10	2,228
Teste t	7,0691202

Sem os pontos centrais	
Média	61,73
Desv pad	35,6106131
Erro padrão	Sp/sqr8 12,590253
t7	2,365
Teste t	4,90317152

Valor absoluto de "teste t" > t10. Portanto, existe evidência de diferença sistemática entre os resultados das duas blendas, ou seja, o processo de extrusão é importante.

**Teste t pareado "Blendas BD 04/120 e BD 02/240"**

Experimento		Fatores ou parâmetros da moldagem por injeção							
standard order	Run order	Tinj (A)	Tmolde (B)	Prec ( C )	Vinj (D)	Largura (04 - 02) inj	TinjxTmolde (AB)	TinjxPrec (AC)	TinjxVinj (AD)
	1	-	-	-	-	0,02	+	+	+
	2	+	-	-	+	-0,03	-	-	+
	3	-	+	-	+	-0,03	-	+	-
	4	+	+	-	-	-0,01	+	-	-
	5	-	-	+	+	-0,01	+	-	-
	6	+	-	+	-	-0,01	-	+	-
	7	-	+	+	-	-0,02	-	-	+
	8	+	+	+	+	-0,02	+	+	+
	Central 1	0	0	0	0	0,01			
	Central 2	0	0	0	0	-0,01			
	Central 3	0	0	0	0	-0,02			
Efeitos		-0,01	-0,01	0,00	-0,02		0,02	0,01	0,00

	Com os pontos centrais		Sem os pontos centrais	
	Média	-0,01	Média	-0,01
	Desv pad	0,015	Desv pad	0,0159799
Erro padrão	Sp/sqr11	0,005	Sp/sqr8	0,0056497
	t10	2,228	t7	2,365
	Teste t	-2,549509757	Teste t	-2,433737

Valor absoluto de "teste t" > t10. Portanto, existe evidência de diferença sistemática entre os resultados das duas blendas, ou seja, o processo de extrusão é importante.

**Cálculo dos efeitos para a Blenda BD 04/120 – Temperatura de transição dúctil-frágil**

Experimento		Fatores ou parâmetros da moldagem por injeção				Resposta 1 (transição dúctil-frágil)	Interações		
standard order	Run order	Tinj (A)	Tmolde (B)	Prec (C)	Vinj (D)		TinjTmolde (AB)	TinjxPrec (AC)	TinjxVinj (AD)
1	1	-	-	-	-	1	+	+	+
2	2	+	-	-	+	-4	-	-	+
3	5	-	+	-	+	-2	-	+	-
4	6	+	+	-	-	7	+	-	-
5	3	-	-	+	+	-11	+	-	-
6	4	+	-	+	-	-2	-	+	-
7	7	-	+	+	-	1	-	-	+
8	8	+	+	+	+	0	+	+	+
Realizados entre os experimentos acima	Central 1	0	0	0	0	-4			
	Central 2	0	0	0	0	-6			
	Central 3	0	0	0	0	-6			
Efeitos		3,00	5,50	-3,50	-6,00		1,00	1,00	1,50
<b>Teste t para a Blenda BD 04/120</b>									
	Desv pad (F)	5,120							
	Desv pad (centrais)	1,155							
Erro padrão	Sp/sqr2	0,816							
	t2	4,303							
	teste t	3,51	<b>Conclusão: os efeitos principais B e D são significativos, pois "test t" &lt; "efeito".</b>						

**Cálculo dos efeitos para a Blenda BD 04/120 – Resistência ao impacto à temperatura ambiente.**

Experimento		Fatores ou parâmetros da moldagem por injeção				RI Tamb 04 inj	Interações		
standard order	Run order	Tinj (A)	Tmolde (B)	Prec ( C )	Vinj (D)		TinjxTmolde (AB)	TinjxPrec (AC)	TinjxVinj (AD)
1	1	-	-	-	-	774,8945	+	+	+
2	2	+	-	-	+	765,8228	-	-	+
3	5	-	+	-	+	716,3175	-	+	-
4	6	+	+	-	-	779,7354	+	-	-
5	3	-	-	+	+	740,3155	+	-	-
6	4	+	-	+	-	766,6667	-	+	-
7	7	-	+	+	-	773,9683	-	-	+
8	8	+	+	+	+	745,7143	+	+	+
Realizados entre os experimentos acima	Central 1	0	0	0	0	738,1857			
	Central 2	0	0	0	0	723,6076			
	Central 3	0	0	0	0	741,1465			
Efeitos		13,11	-7,99	-2,53	-31,77		4,47	-14,06	14,34
<b>Teste t para a Blenda BD 04/120</b>									
	Desv pad (F)	21,877							
	Desv pad (centrais)	9,389							
Erro padrão	Sp/sqr2	6,639							
	t2	4,303							
	teste t	28,57	<b>Conclusão: o efeito principal D é significativo, pois "test t" &lt; "efeito".</b>						

**Cálculo dos efeitos para a Blenda BD 02/240 – Temperatura de transição dúctil-frágil**

Experimento		Fatores ou parâmetros da moldagem por injeção				Resposta 1 (transição dúctil-frágil)	Interações		
standard order	Run order	Tinj (A)	Tmolde (B)	Prec (C)	Vinj (D)		TinjTmolde (AB)	TinjxPrec (AC)	TinjxVinj (AD)
1	5	-	-	-	-	2	+	+	+
2	6	+	-	-	+	0	-	-	+
3	1	-	+	-	+	6	-	+	-
4	2	+	+	-	-	18	+	-	-
5	7	-	-	+	+	-3	+	-	-
6	8	+	-	+	-	4	-	+	-
7	3	-	+	+	-	8	-	-	+
8	4	+	+	+	+	4	+	+	+
Realizados entre os experimentos acima	Central 1	0	0	0	0	4			
	Central 2	0	0	0	0	2			
	Central 3	0	0	0	0	2			
Efeitos		3,25	8,25	-3,25	-6,25		0,75	-1,75	-2,75

**Teste t para a Blenda BD 02/240**

	Desv pad (F)	6,312	
	Desv pad (centrais)	1,155	
Erro padrão	Sp/sqr2	0,816	
	t2	4,303	
	teste t	3,513	<b>Conclusão: os efeitos principais B e D são significativos, pois "test t" &lt; "efeito".</b>

<b>Cálculo dos efeitos para a Blenda BD 02/240 – Resistência ao impacto à temperatura ambiente</b>									
Experimento		Fatores ou parâmetros da moldagem por injeção				RI Tamb 02 inj	Interações		
standard order	Run order	Tinj (A)	Tmolde (B)	Prec ( C )	Vinj (D)		TinjxTmolde (AB)	TinjxPrec (AC)	TinjxVinj (AD)
1	5	-	-	-	-	730,1266	+	+	+
2	6	+	-	-	+	735,0738	-	-	+
3	1	-	+	-	+	689,5238	-	+	-
4	2	+	+	-	-	718,5127	+	-	-
5	7	-	-	+	+	691,693	+	-	-
6	8	+	-	+	-	769,8212	-	+	-
7	3	-	+	+	-	737,9683	-	-	+
8	4	+	+	+	+	738,2911	+	+	+
Realizados entre os experimentos acima	Central 1	0	0	0	0	718,4072			
	Central 2	0	0	0	0	731,5873			
	Central 3	0	0	0	0	726,1076			
Efeitos		28,10	-10,60	16,13	-25,46		-13,44	11,13	17,98
<b>Teste t para a Blenda BD 02/240</b>									
	Desv pad (F)	26,394							
	Desv pad (centrais)	6,621							
Erro padrão	Sp/sqr2	4,682							
	t2	4,303							
	teste t	20,146	<b>Conclusão: os efeitos principais A e D são significativos, pois "test t" &lt; "efeito".</b>						

**Teste t pareado "Blendas BD 04/120 e BD 02/240"**

Experimento		Fatores ou parâmetros da moldagem por injeção							
standard order	Run order	Tinj (A)	Tmolde (B)	Prec (C)	Vinj (D)	TTDF (04 - 02) inj	TinjxTmolde (AB)	TinjxPrec (AC)	TinjxVinj (AD)
	1	-	-	-	-	-1	+	+	+
	2	+	-	-	+	-4	-	-	+
	3	-	+	-	+	-8	-	+	-
	4	+	+	-	-	-11	+	-	-
	5	-	-	+	+	-8	+	-	-
	6	+	-	+	-	-6	-	+	-
	7	-	+	+	-	-7	-	-	+
	8	+	+	+	+	-4	+	+	+
	Central 1	0	0	0	0	-8			
	Central 2	0	0	0	0	-8			
	Central 3	0	0	0	0	-8			
Efeitos		-0,25	-2,75	-0,25	0,25		0,25	2,75	4,25

Com os pontos centrais

	Média	-6,64
	Desv pad	2,730
Erro padrão	Sp/sqr11	0,823
	t10	2,228
	Teste t	-8,061501403

Sem os pontos centrais

	Média	-6,13
	Desv pad	3,090885218
	Sp/sqr8	1,092792949
	t7	2,365
	Teste t	-5,60490439

Valor absoluto de "teste t" > t10. Portanto, existe evidência de diferença sistemática entre os resultados das duas blendas, ou seja, o processo de extrusão é importante.

**Teste t pareado "Blendas BD 04/120 e BD 02/240"**

Experimento		Fatores ou parâmetros da moldagem por injeção							
standard order	Run order	Tinj (A)	Tmolde (B)	Prec ( C )	Vinj (D)	RI (04 - 02) inj	TinjxTmolde (AB)	TinjxPrec (AC)	TinjxVinj (AD)
	1	-	-	-	-	44,76793	+	+	+
	2	+	-	-	+	30,74895	-	-	+
	3	-	+	-	+	26,79365	-	+	-
	4	+	+	-	-	61,22279	+	-	-
	5	-	-	+	+	48,6225	+	-	-
	6	+	-	+	-	-3,15457	-	+	-
	7	-	+	+	-	36	-	-	+
	8	+	+	+	+	7,423146	+	+	+
	Central 1	0	0	0	0	19,77848			
	Central 2	0	0	0	0	-7,97971			
	Central 3	0	0	0	0	15,0389			
Efeitos		-14,99	2,61	-18,66	-6,31		17,91	-25,19	-3,64

Com os pontos centrais

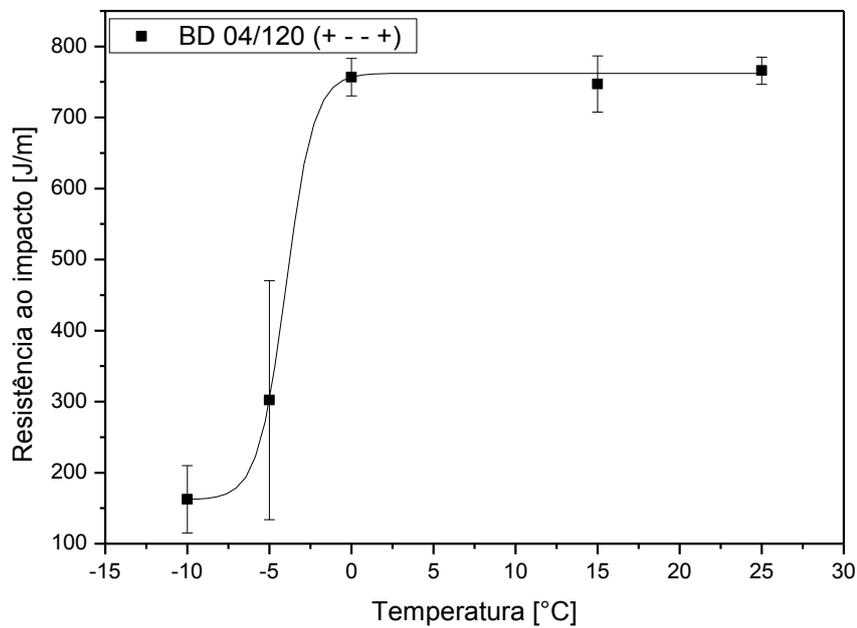
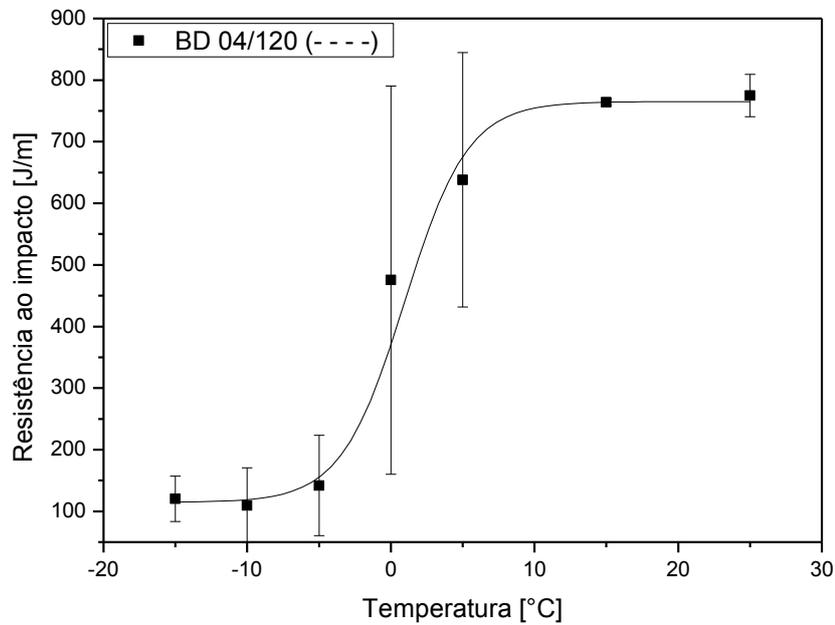
	Média	25,39
	Desv pad	21,754
Erro padrão	Sp/sqr11	6,559
	t10	2,228
	Teste t	3,870620713

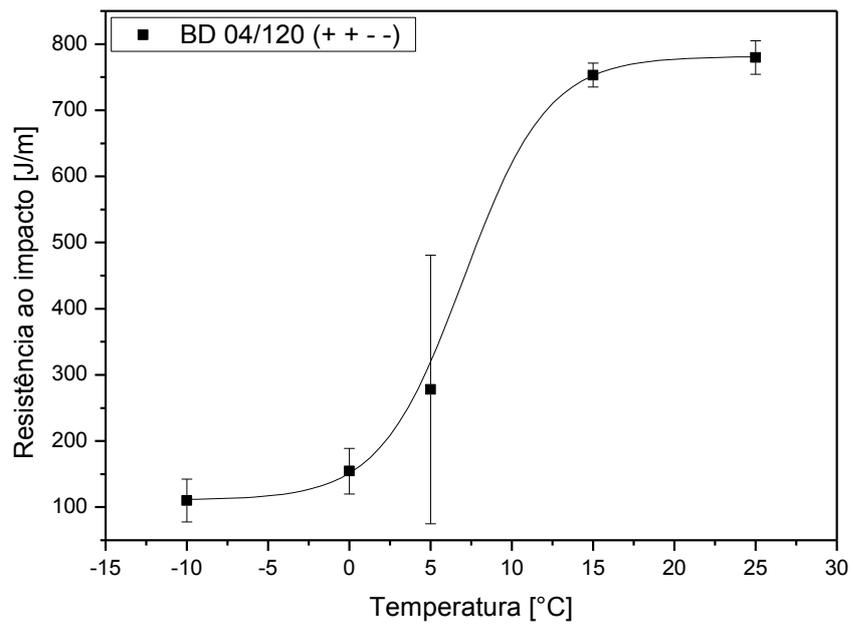
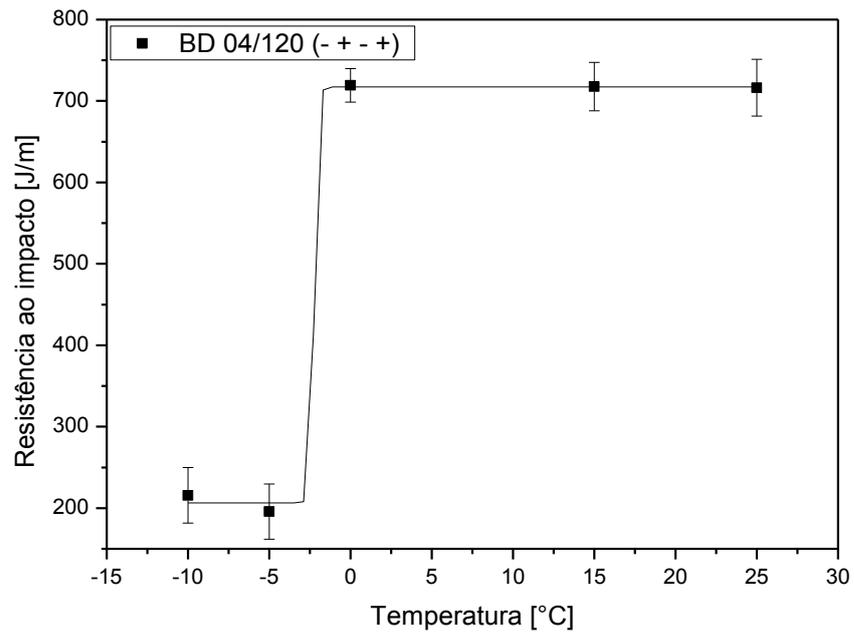
Sem os pontos centrais

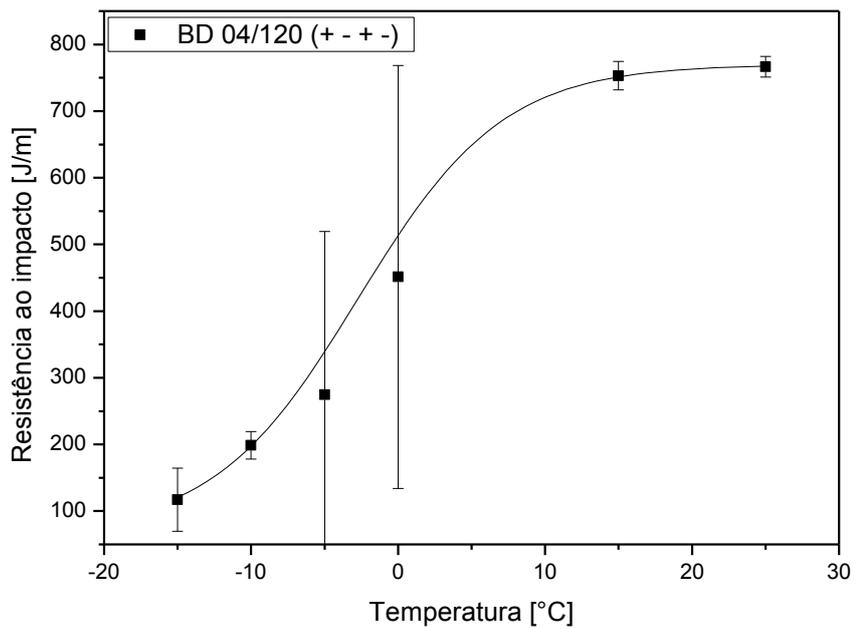
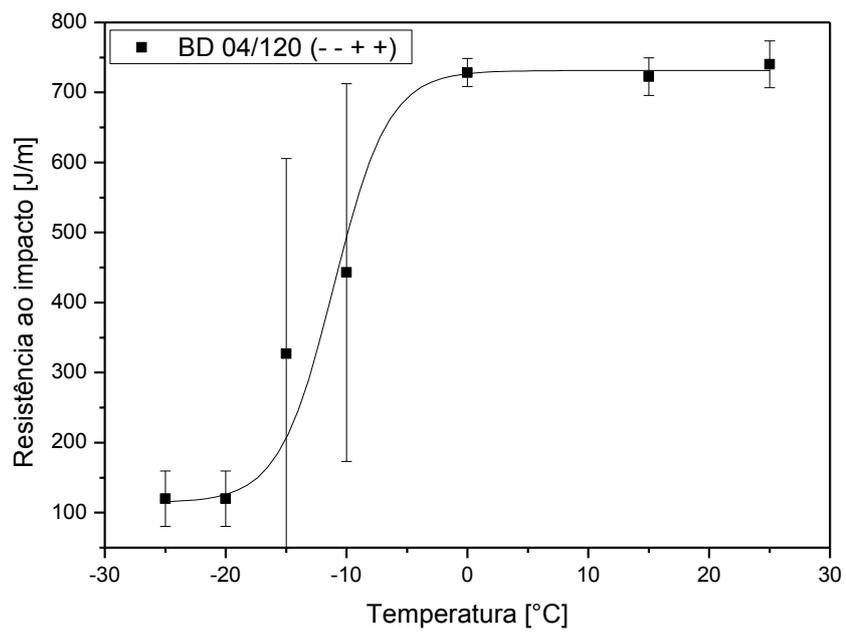
	Média	31,55
	Desv pad	21,3013686
	Sp/sqr8	7,531171111
	t7	2,365
	Teste t	4,1896604

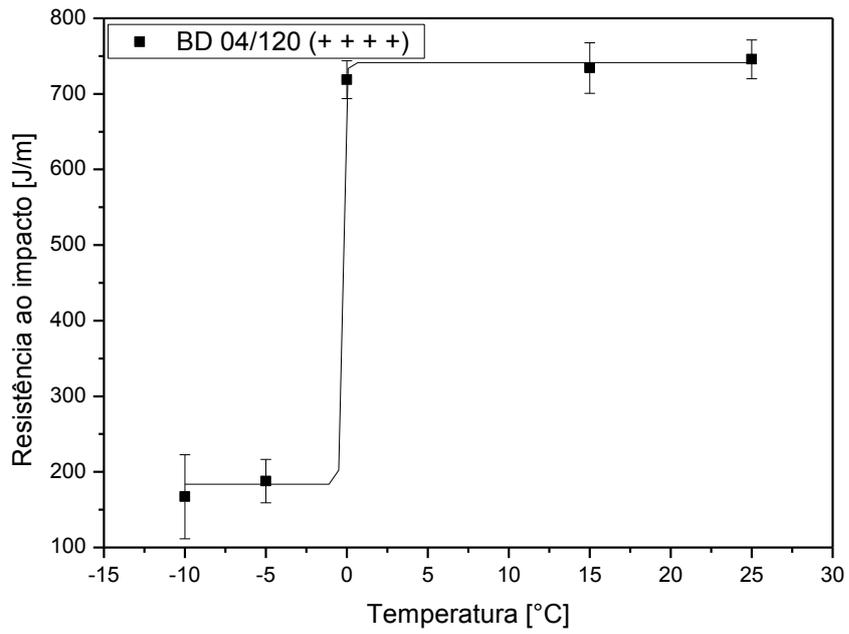
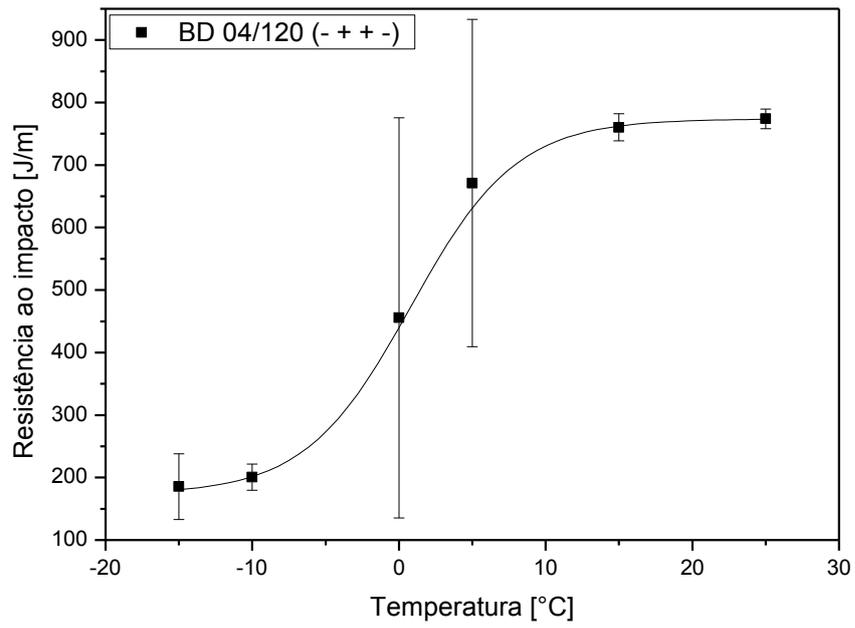
Valor absoluto de "teste t" > t10. Portanto, existe evidência de diferença sistemática entre os resultados das duas blendas, ou seja, o processo de extrusão é importante.

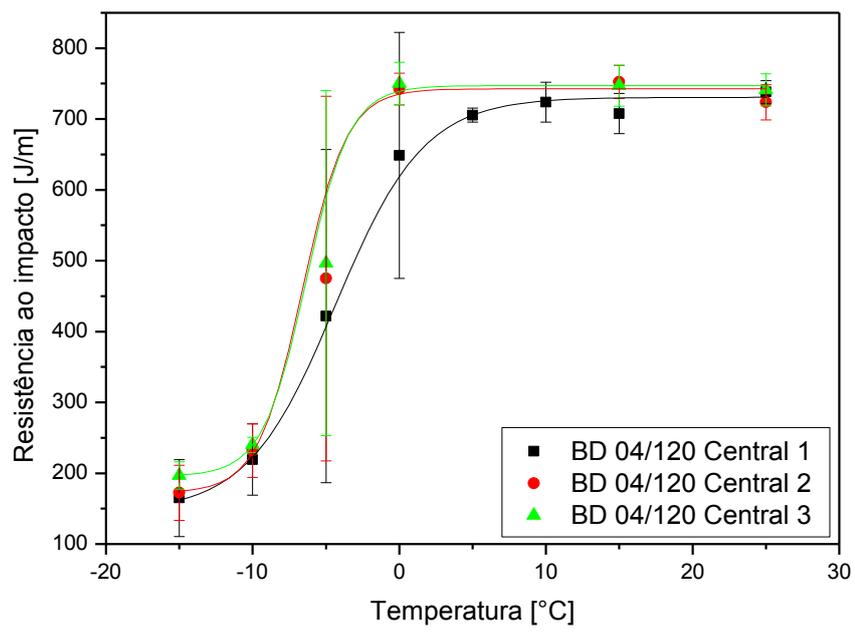
**APÊNDICE E – Curvas de resistência ao impacto em função da temperatura para as blendas PBT/ABS moldadas por injeção.**

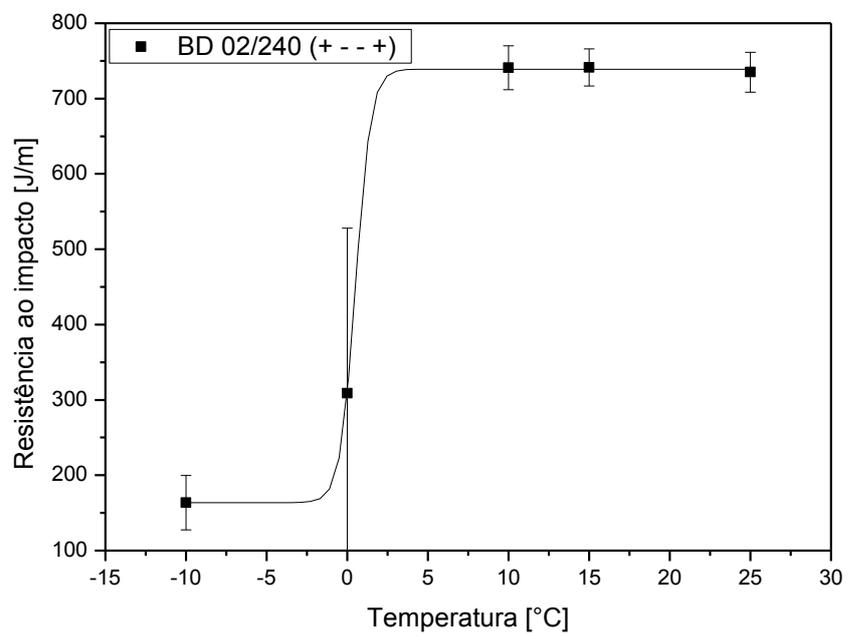
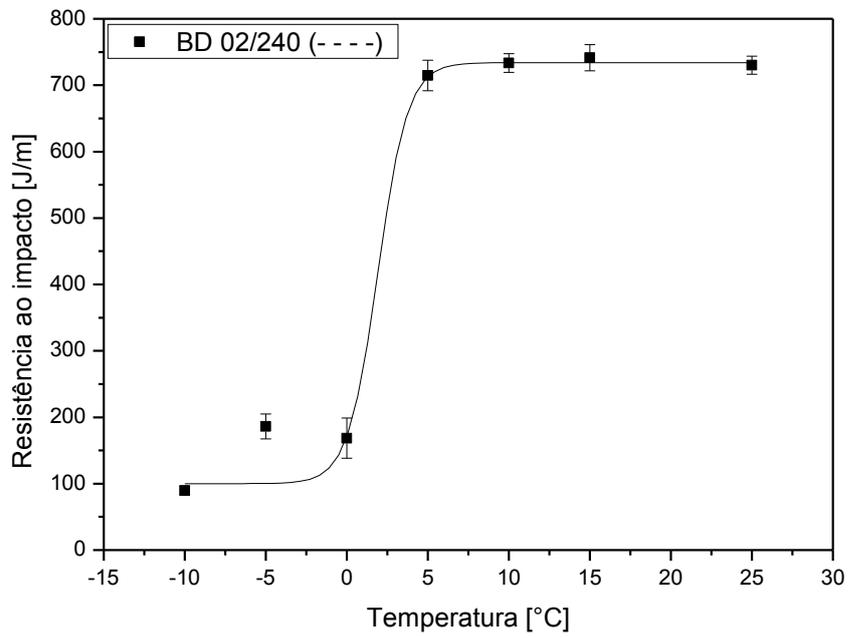


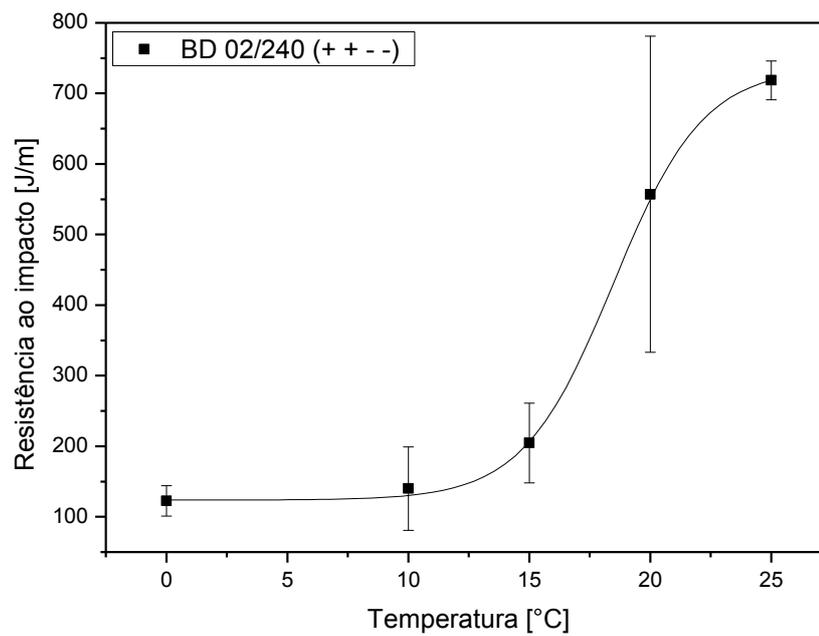
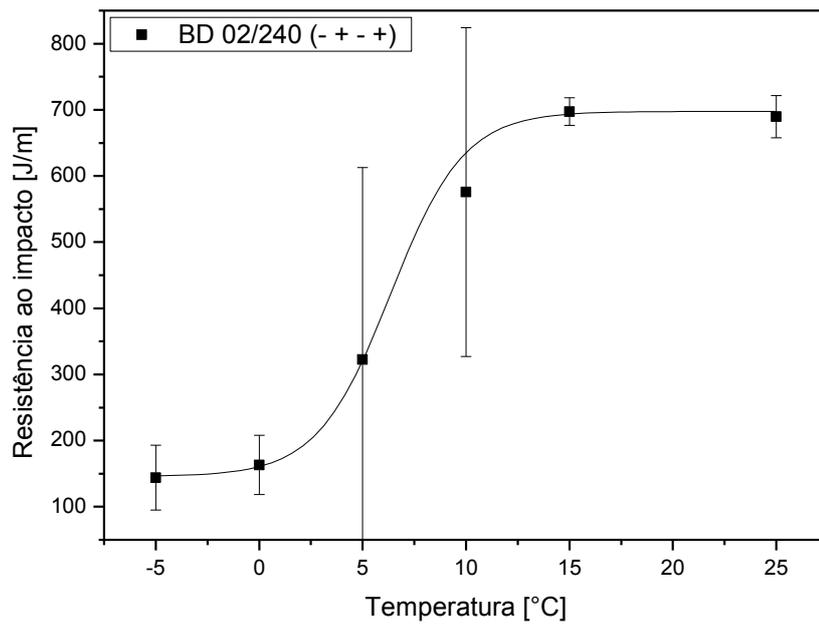


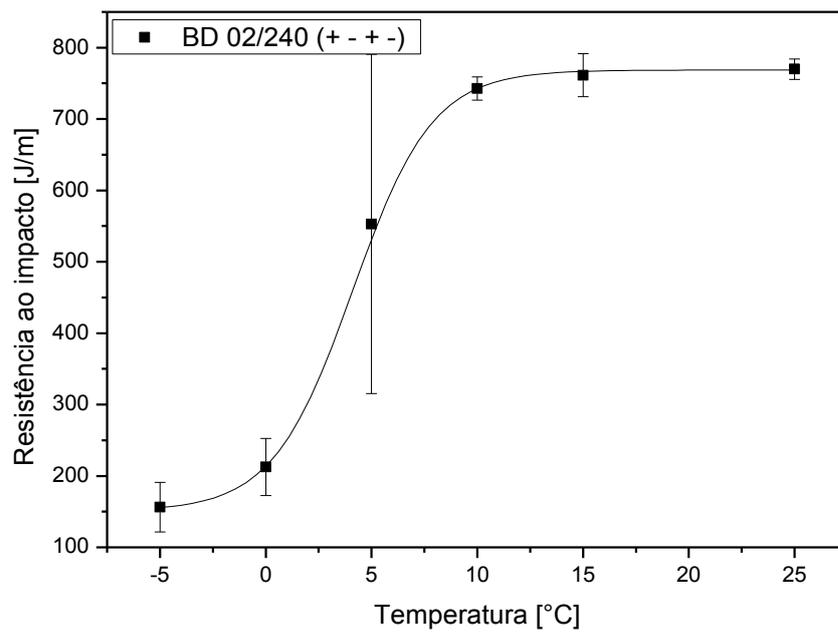
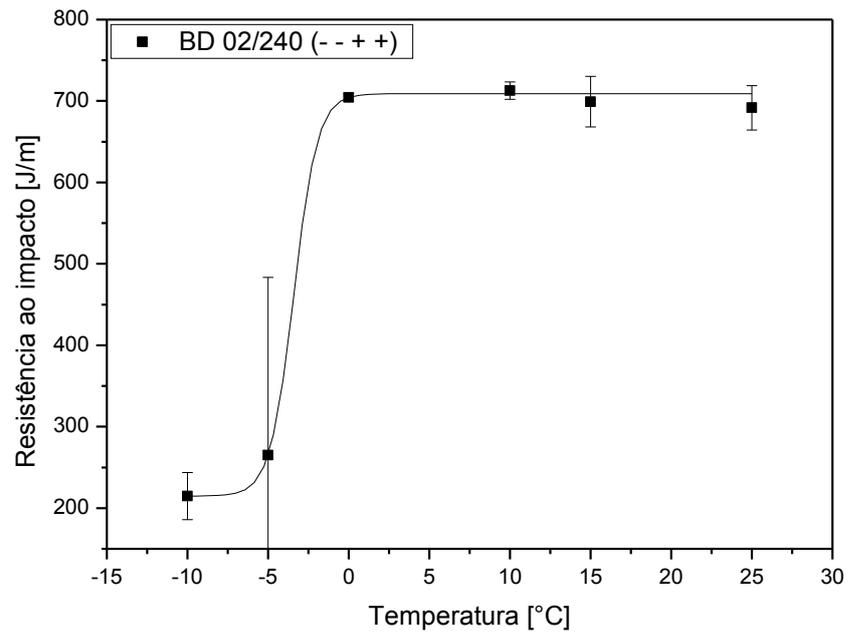


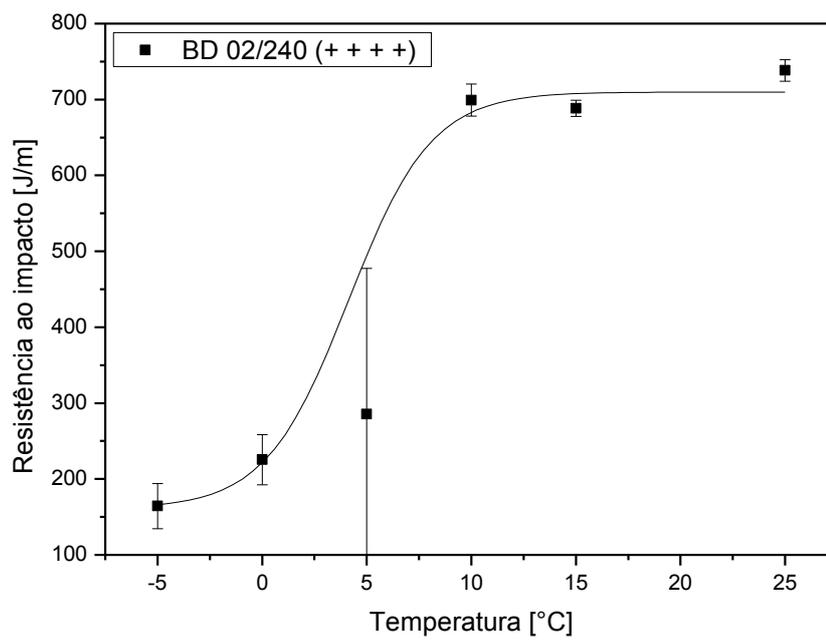
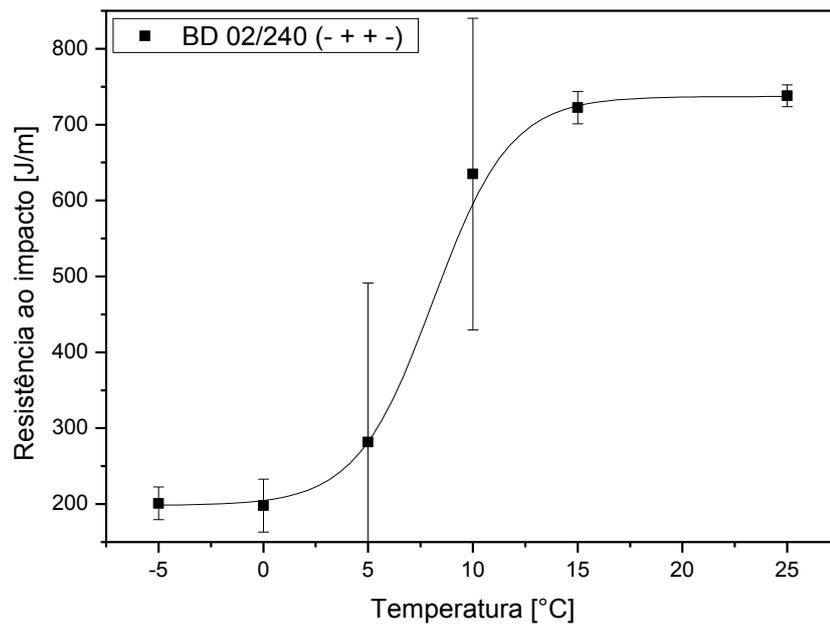


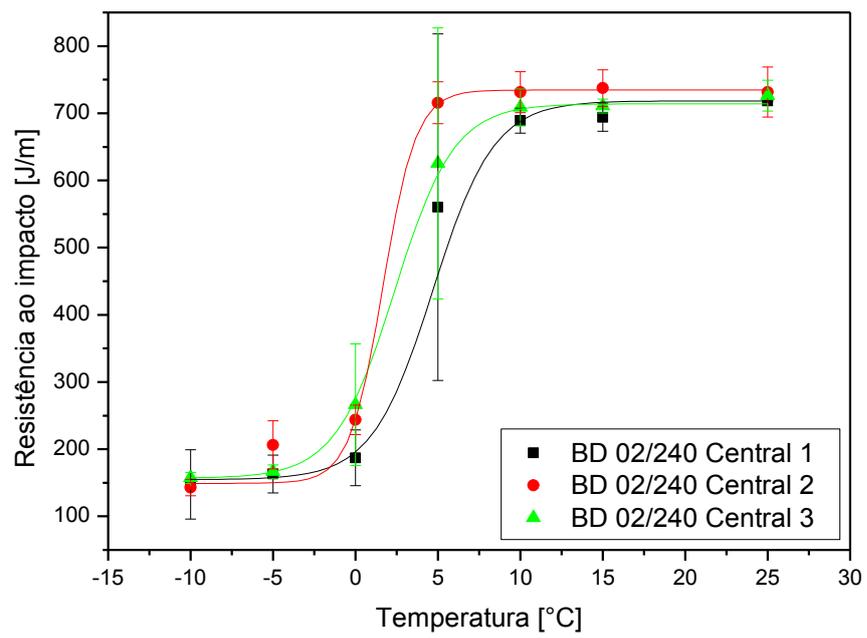




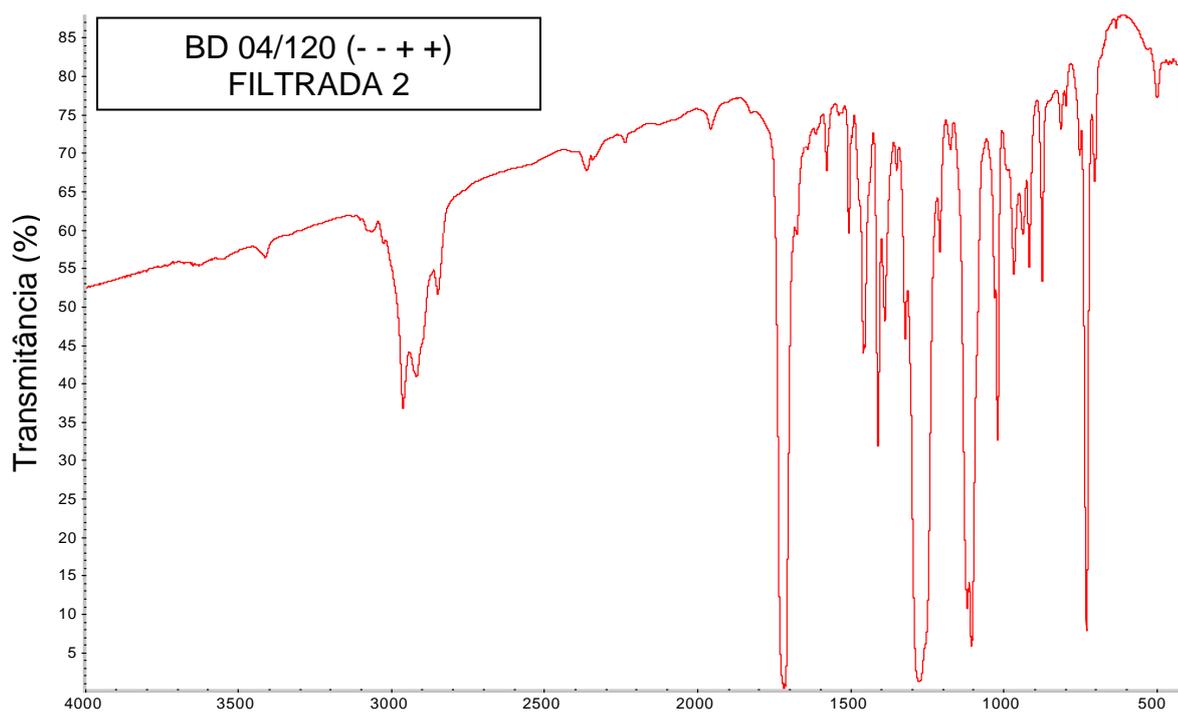
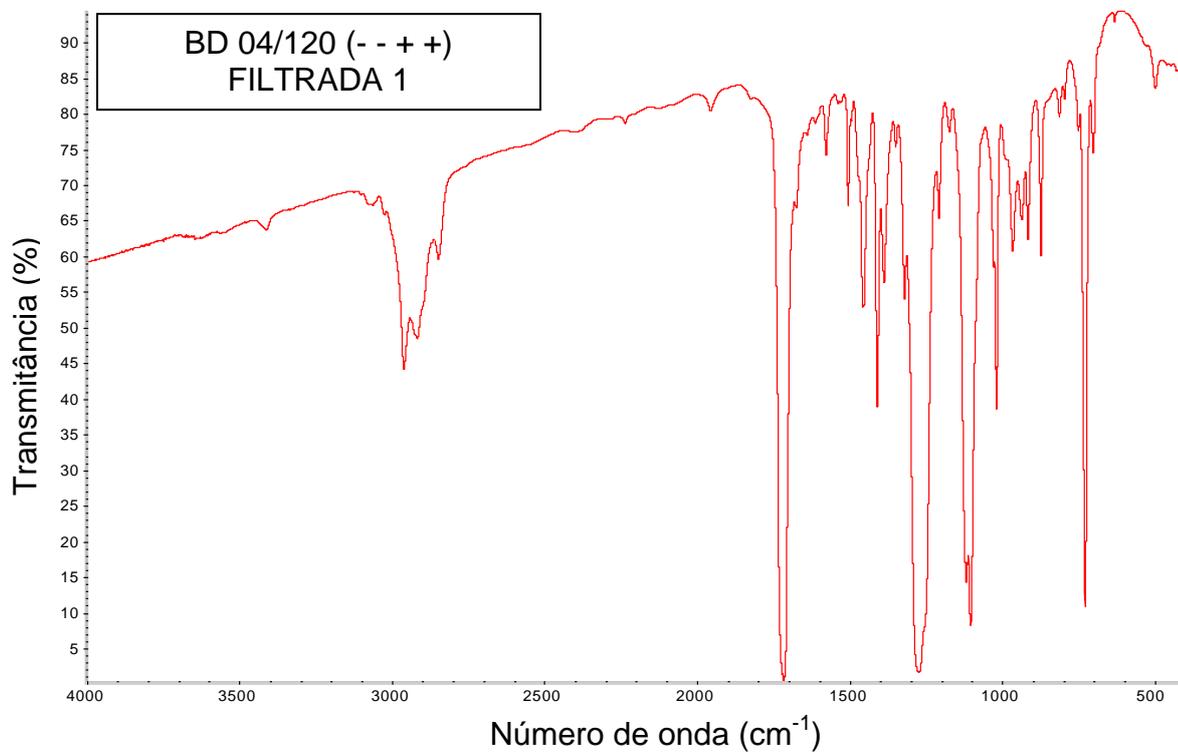


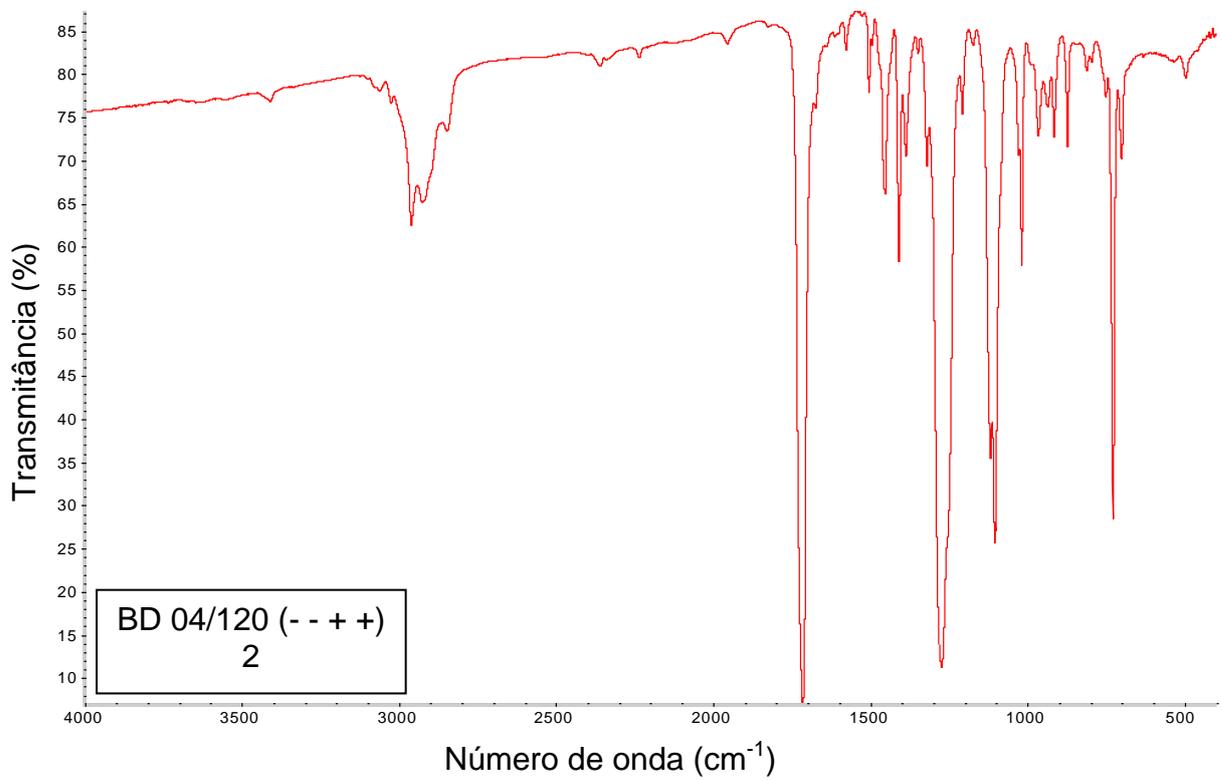
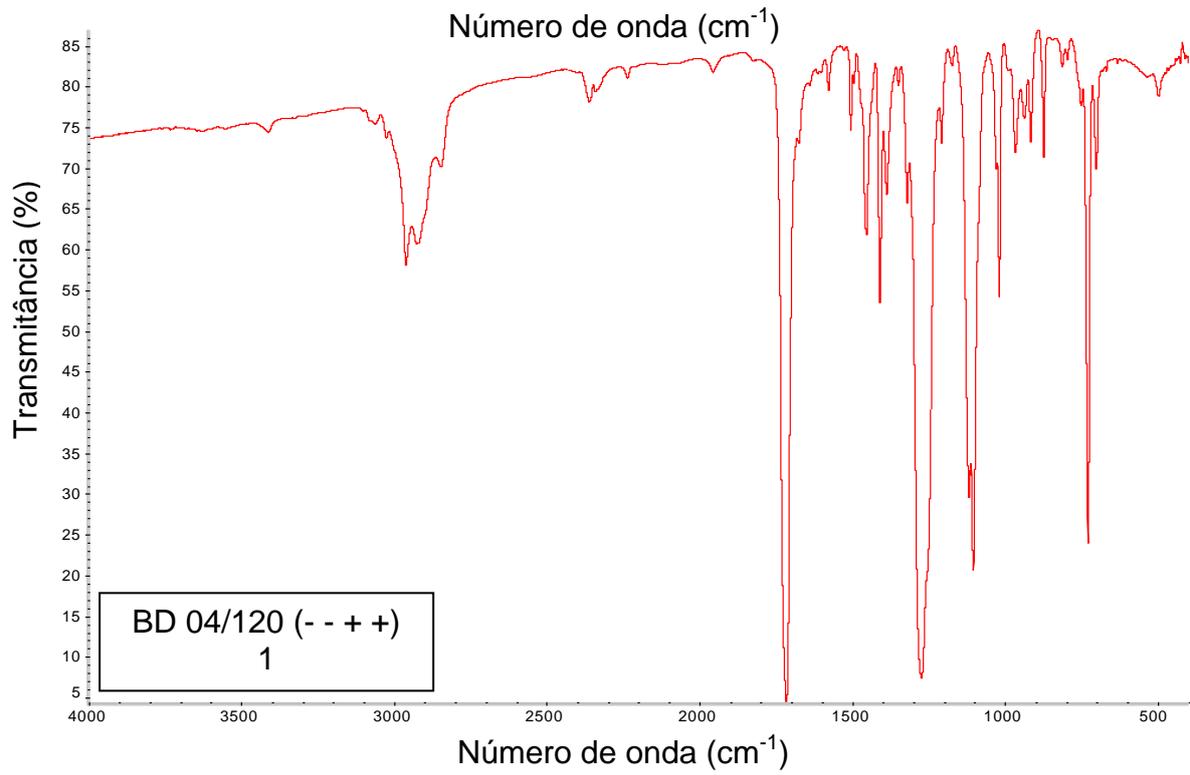


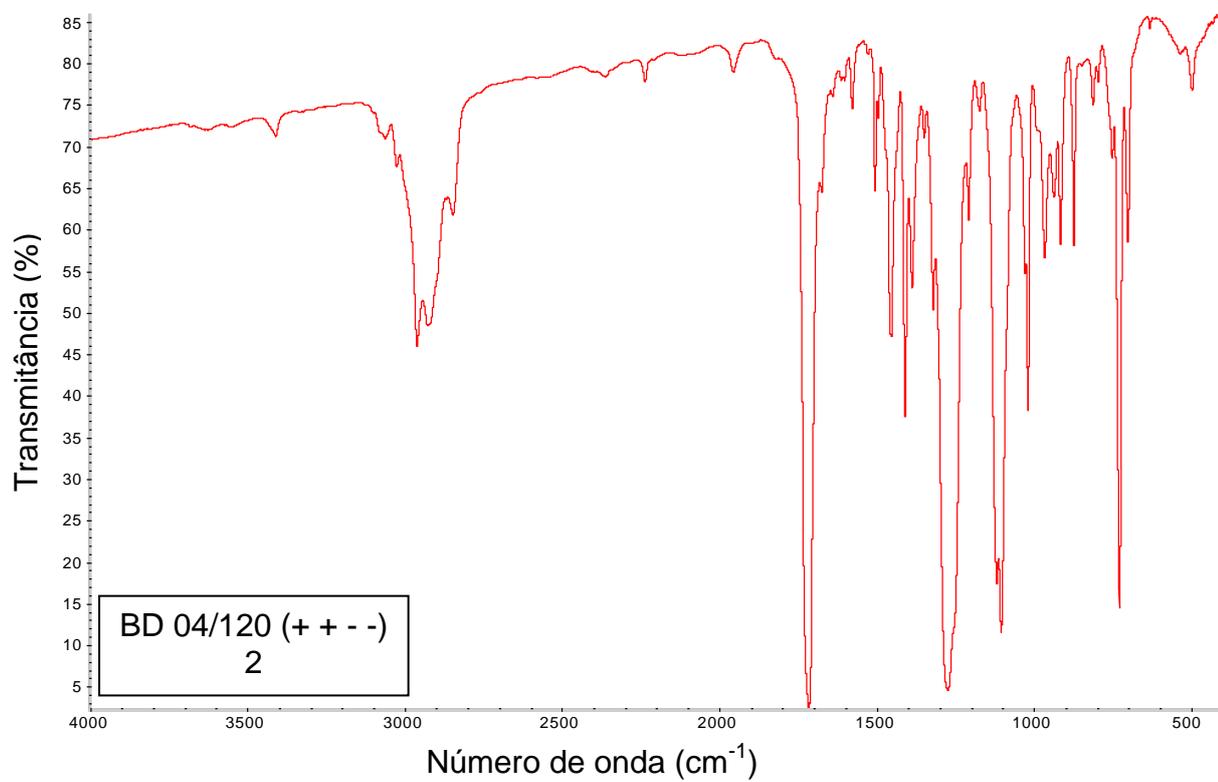
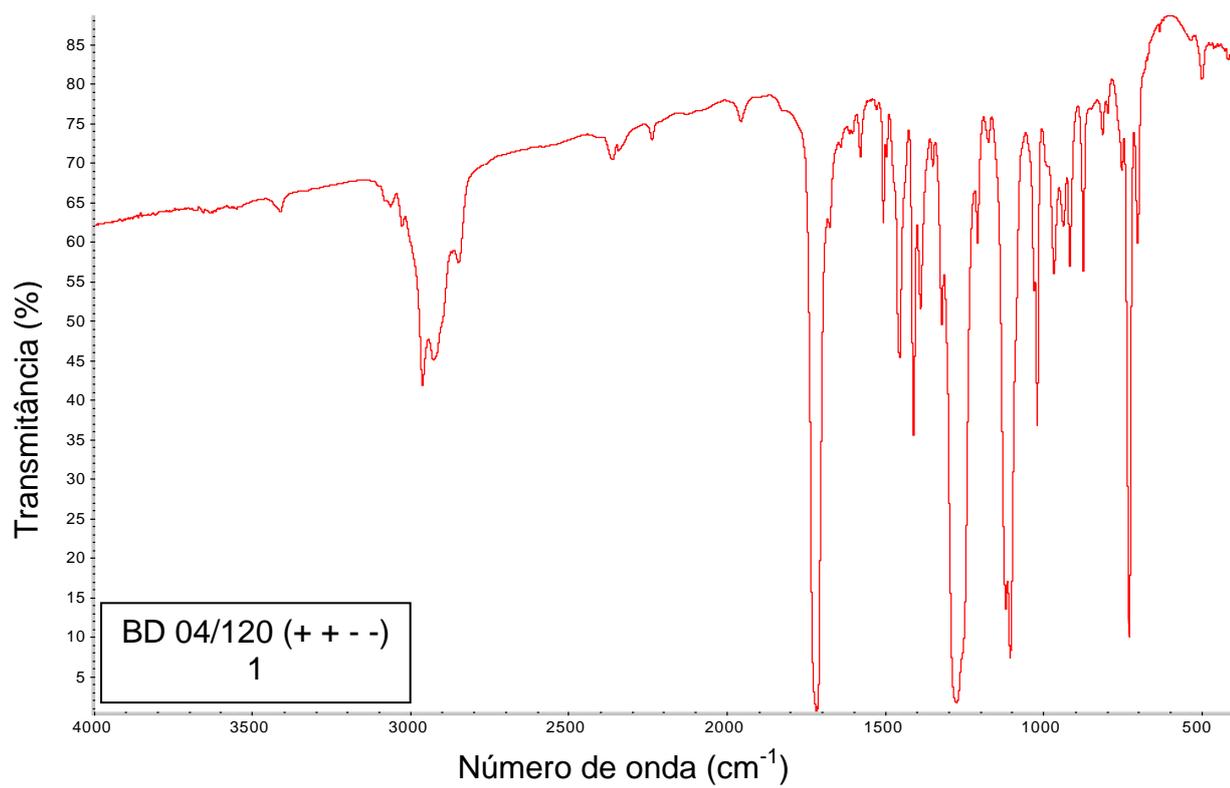


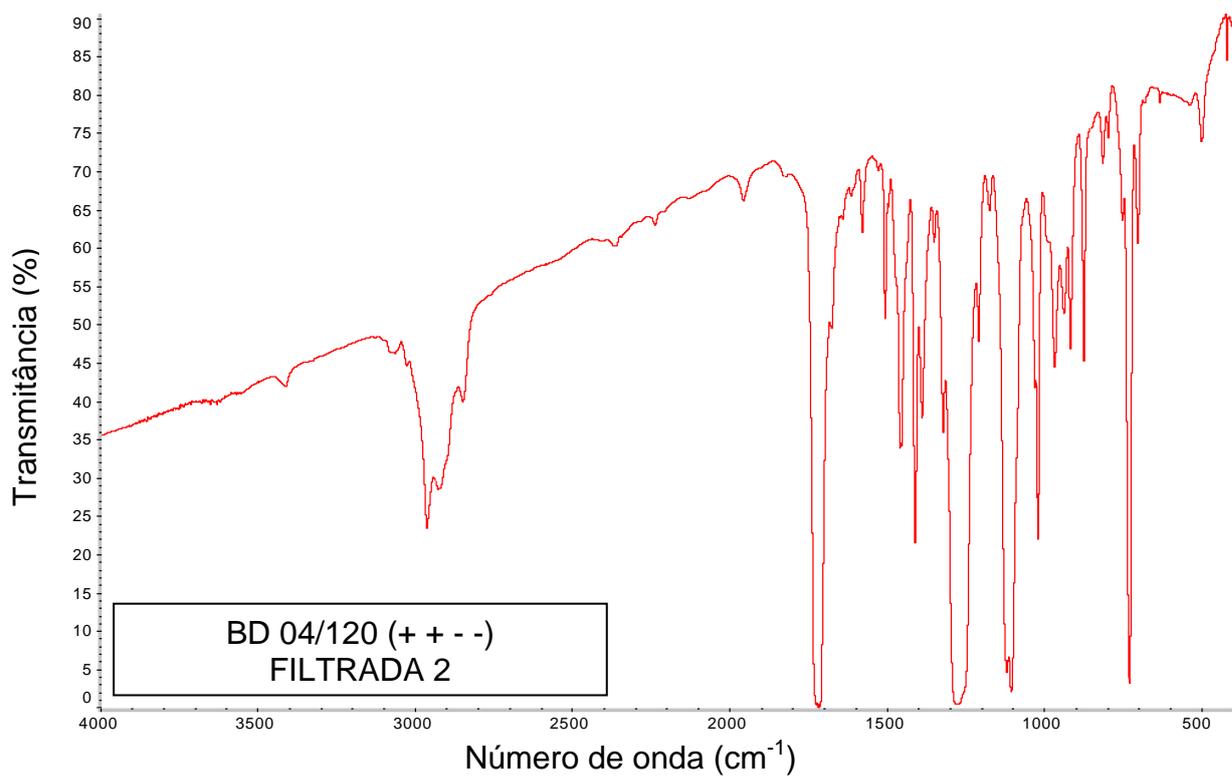
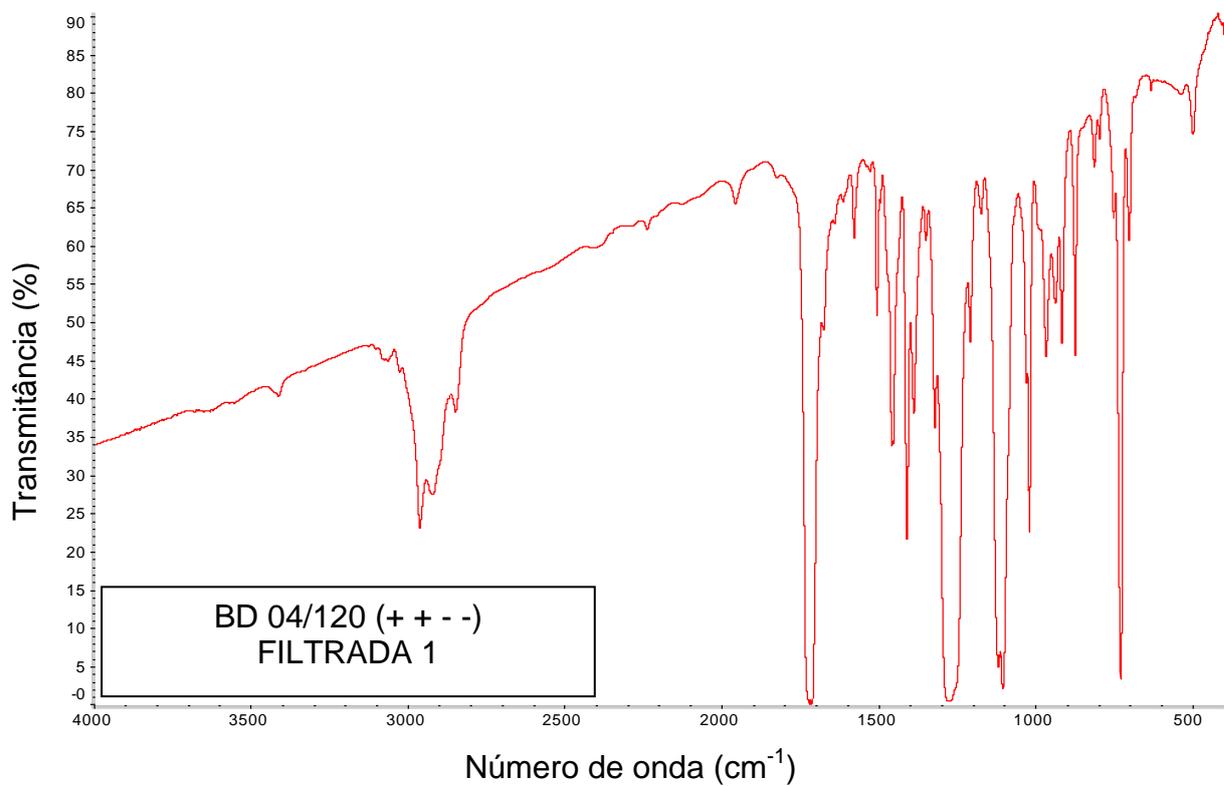


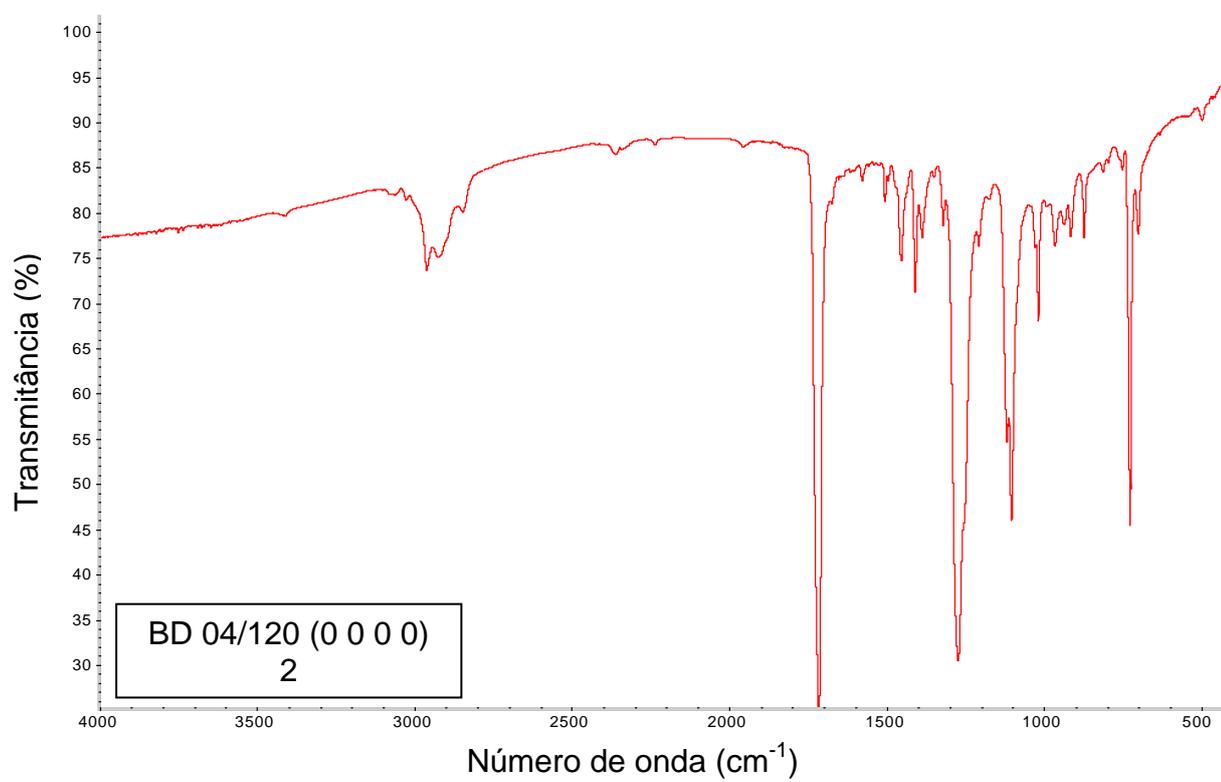
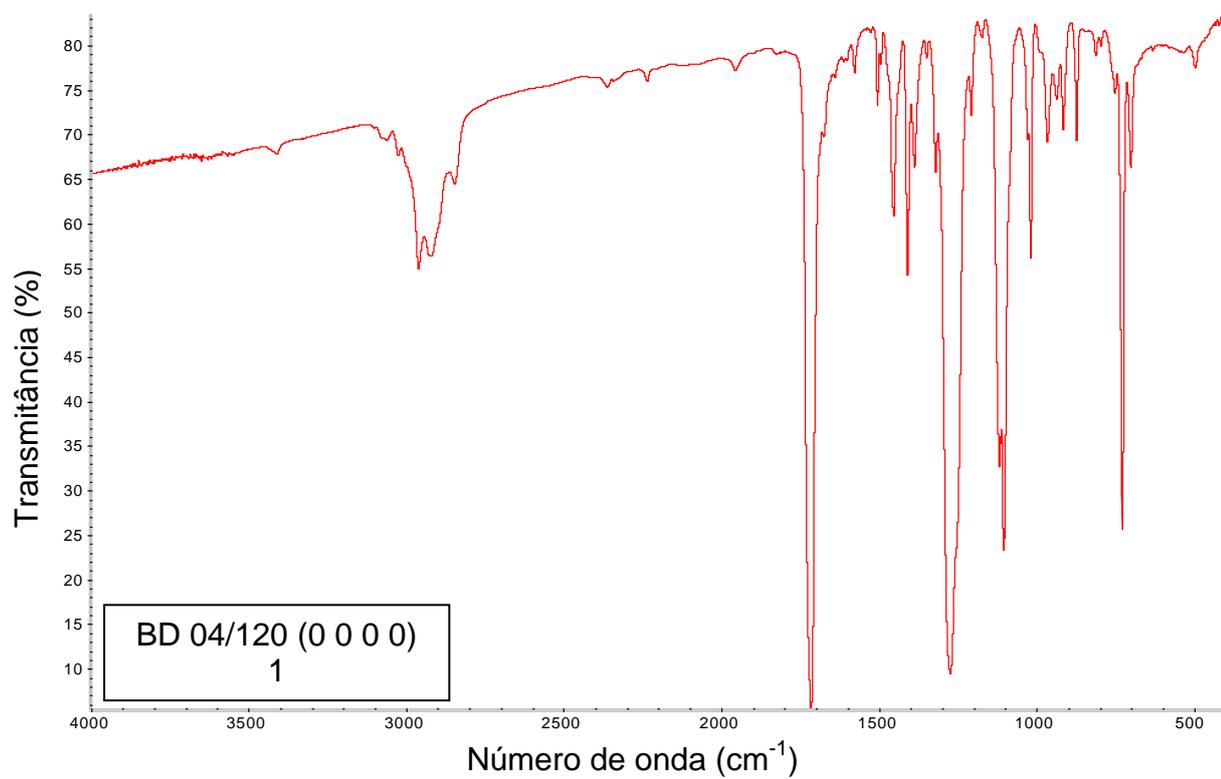
**APÊNDICE F – Espectros na região do infravermelho para as blendas  
moldadas por injeção**

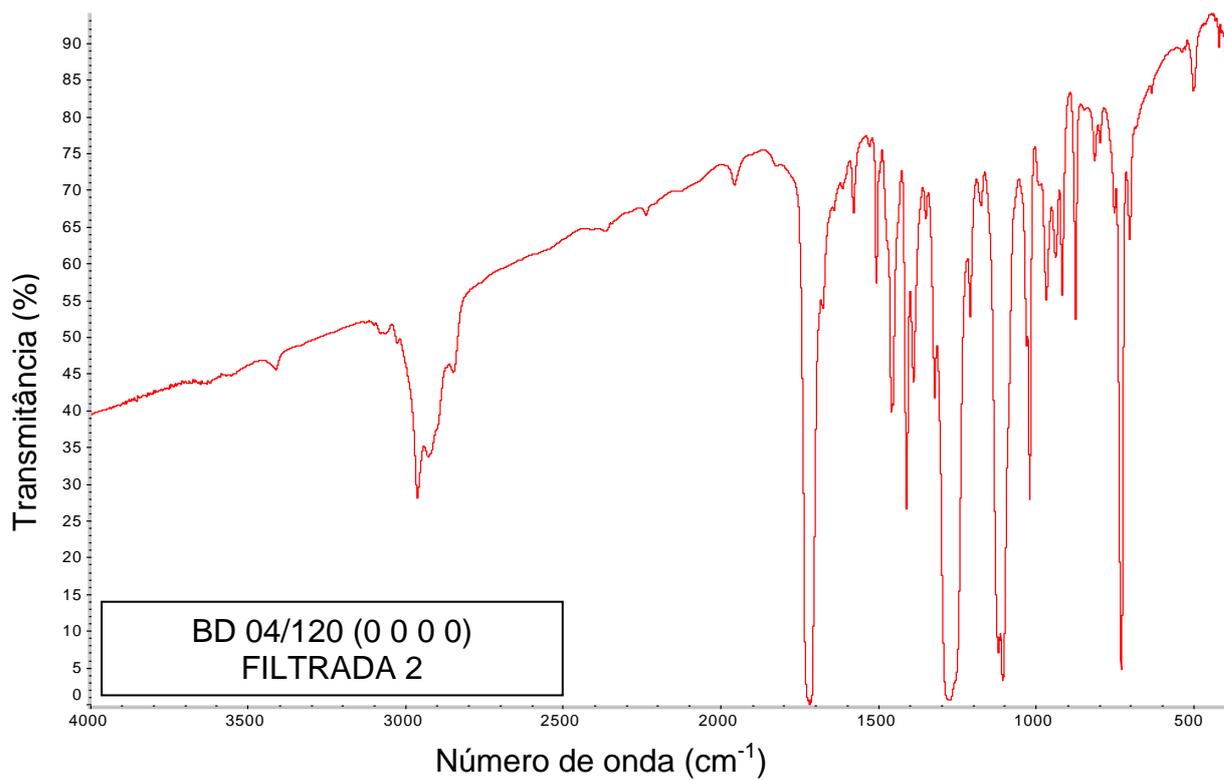
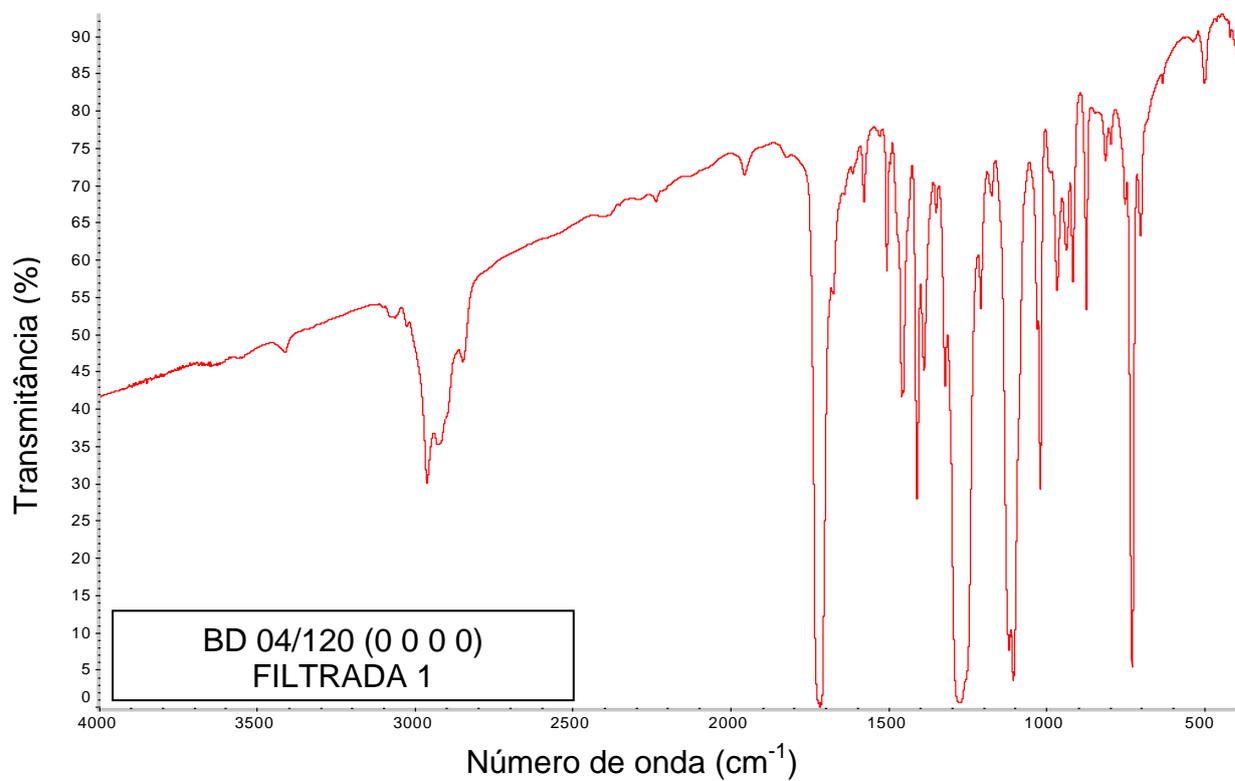


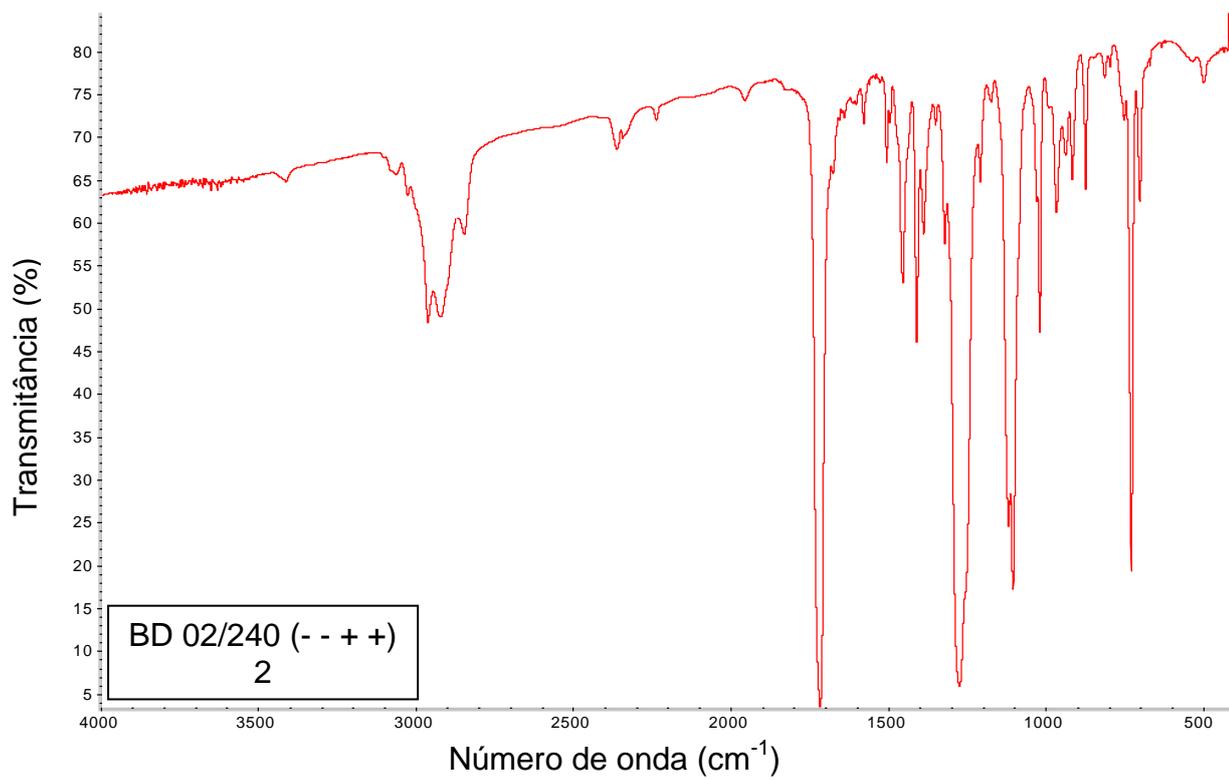
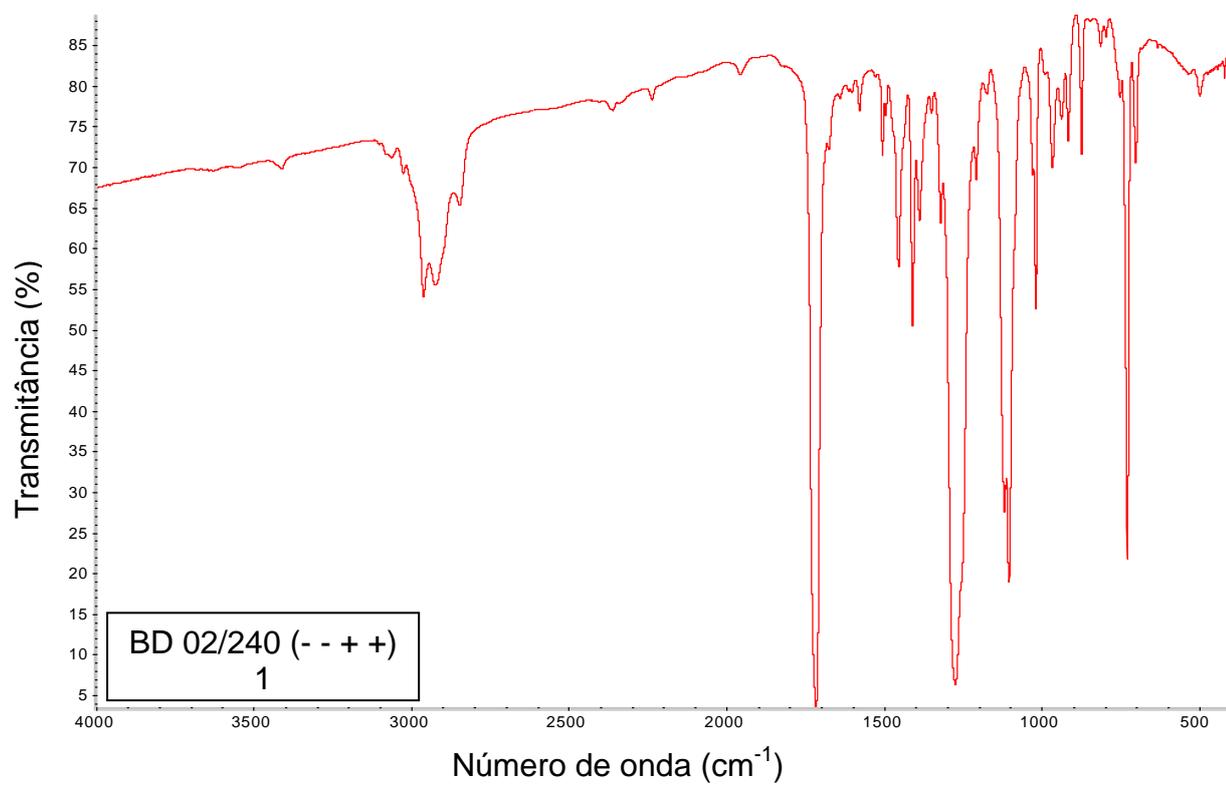


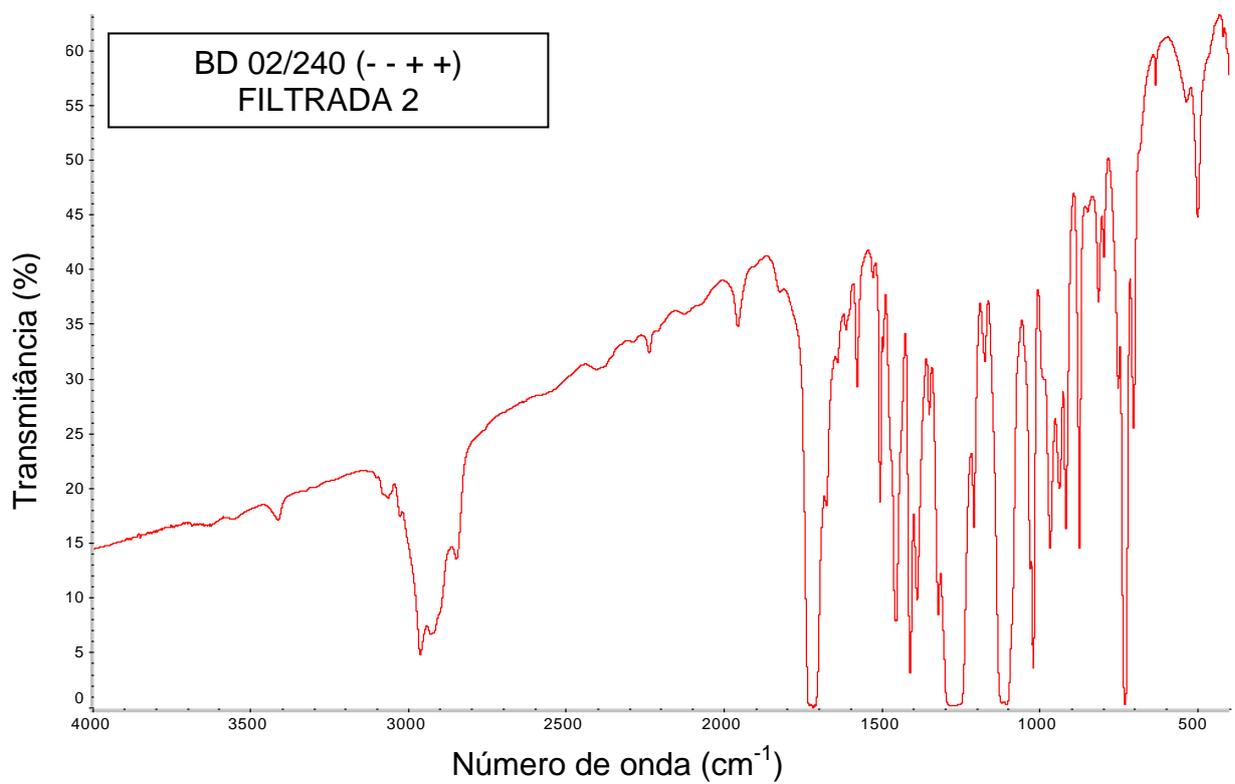
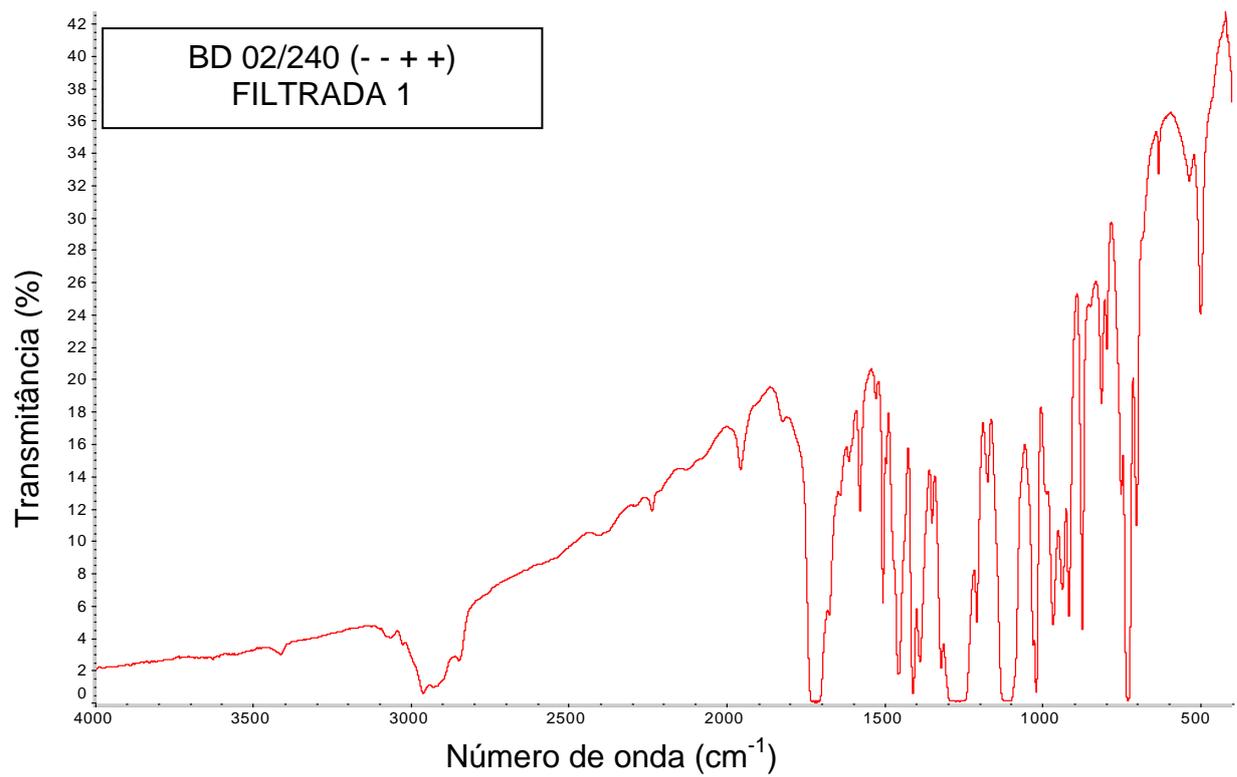


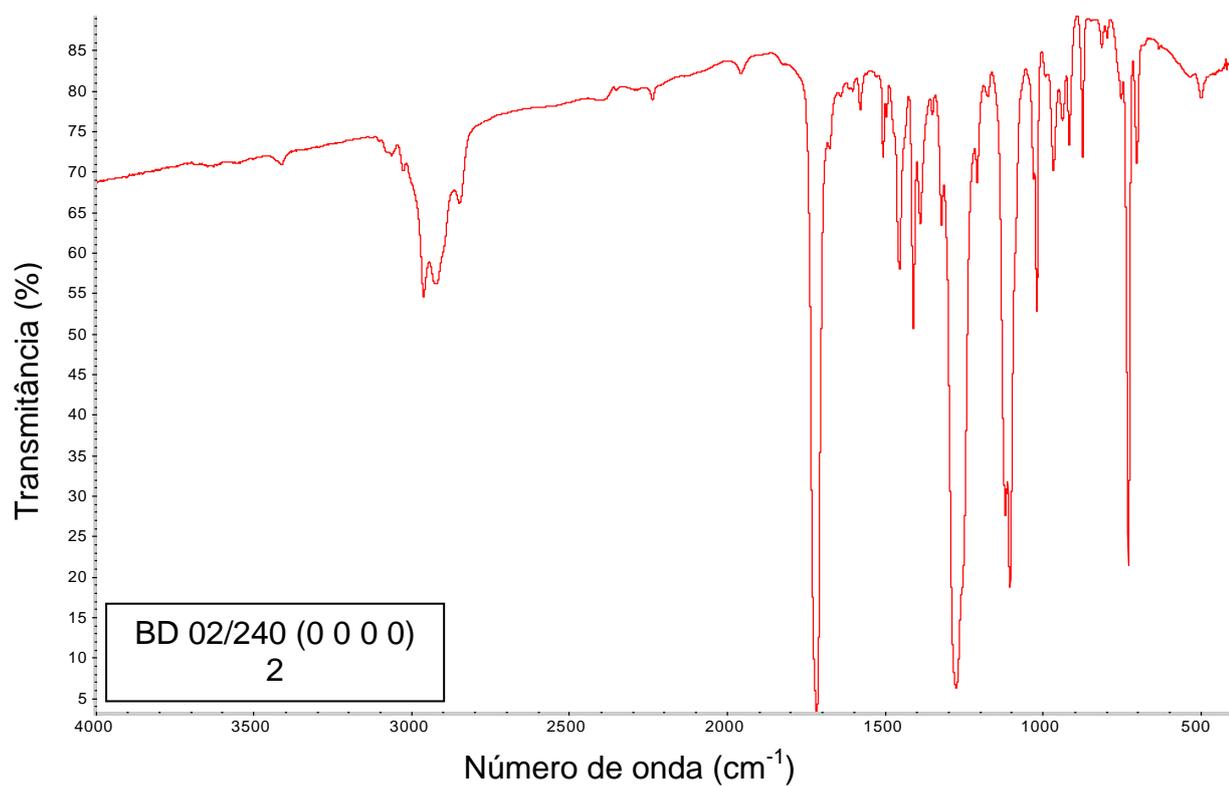
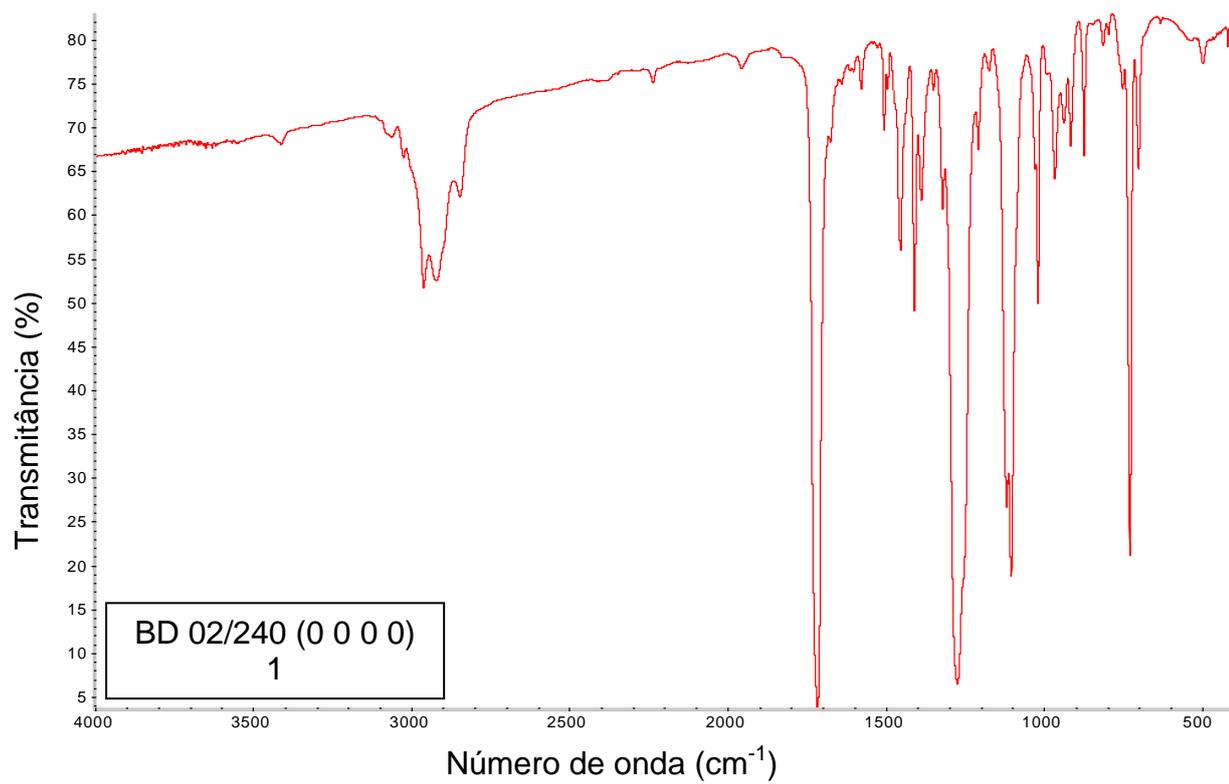


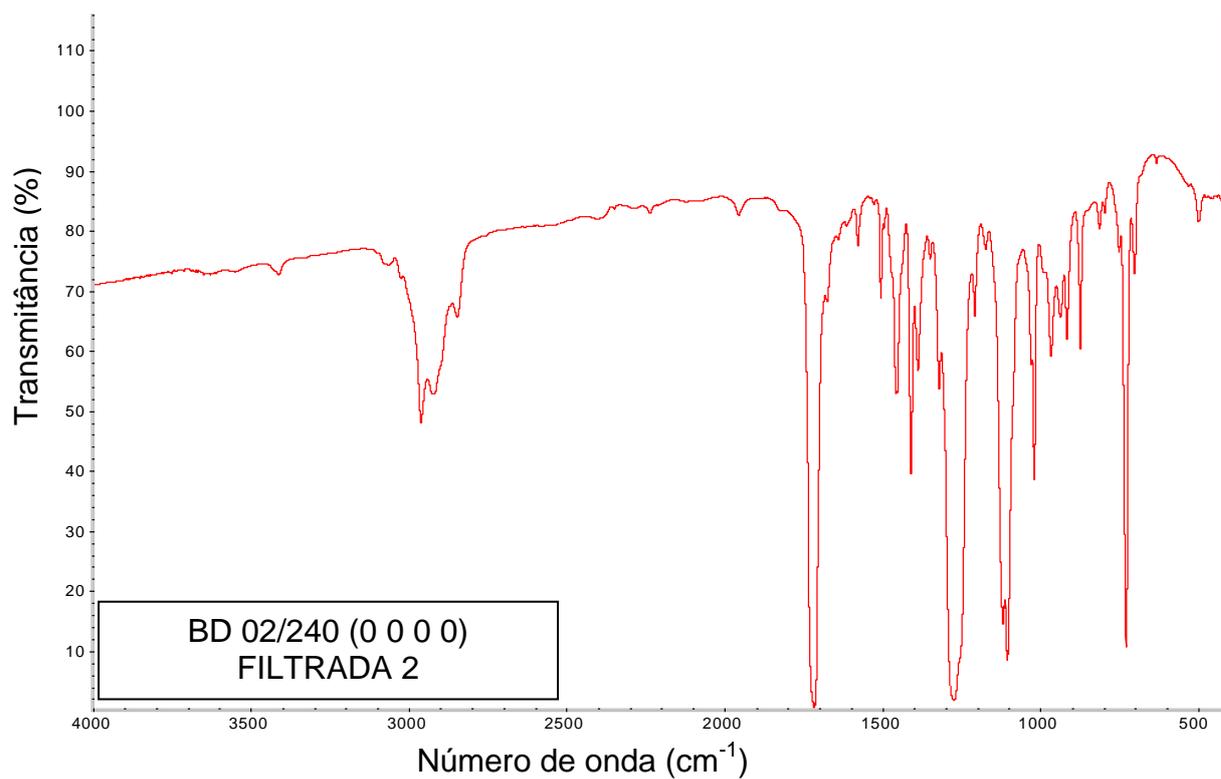
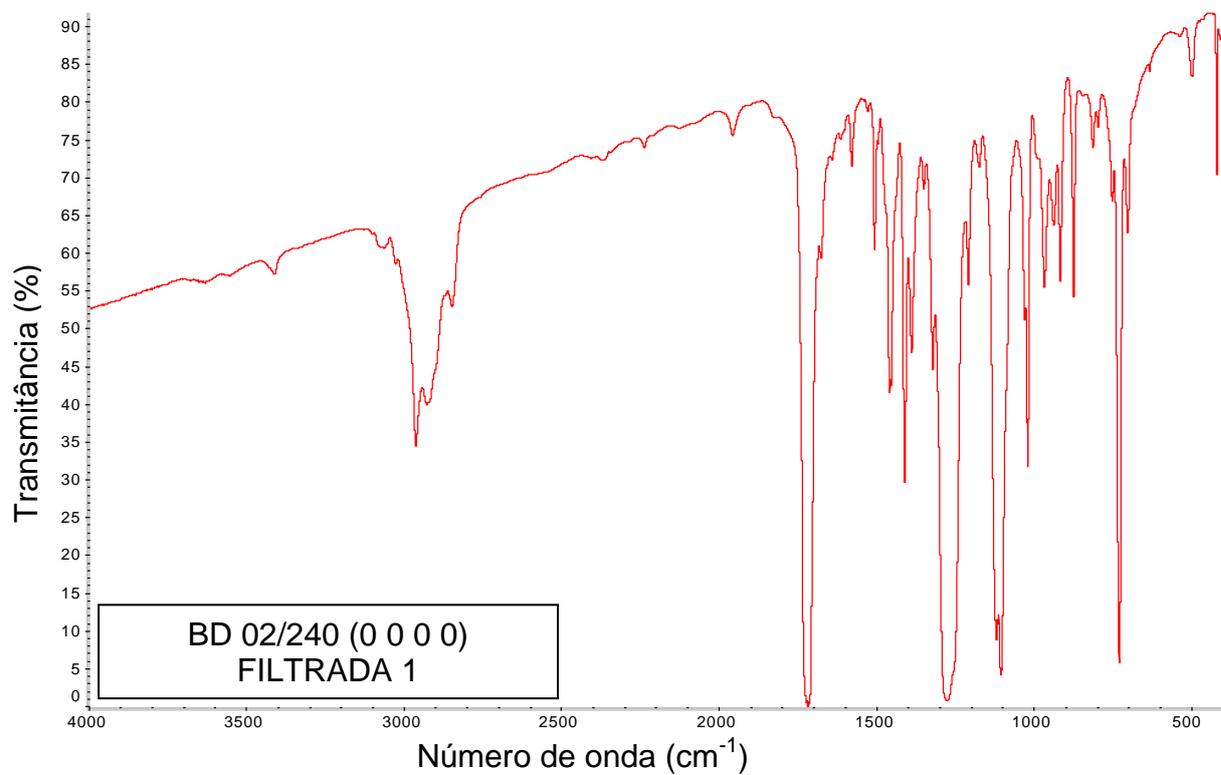


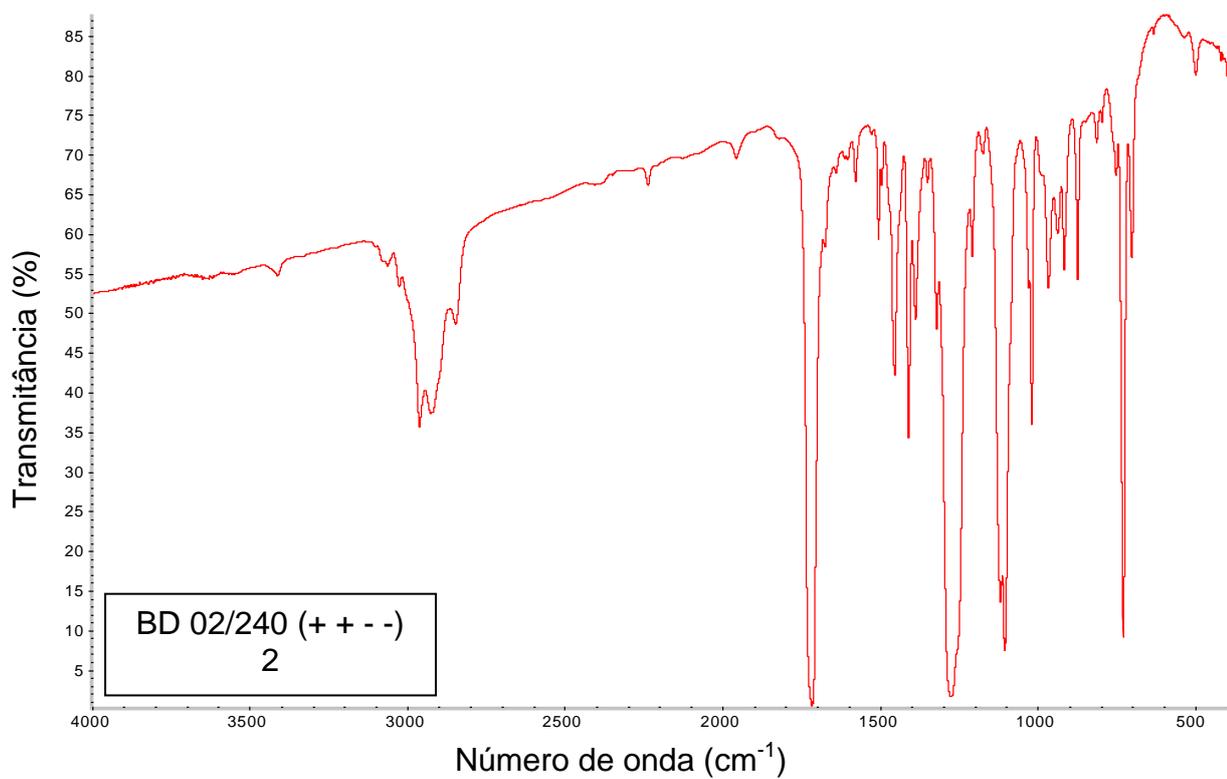
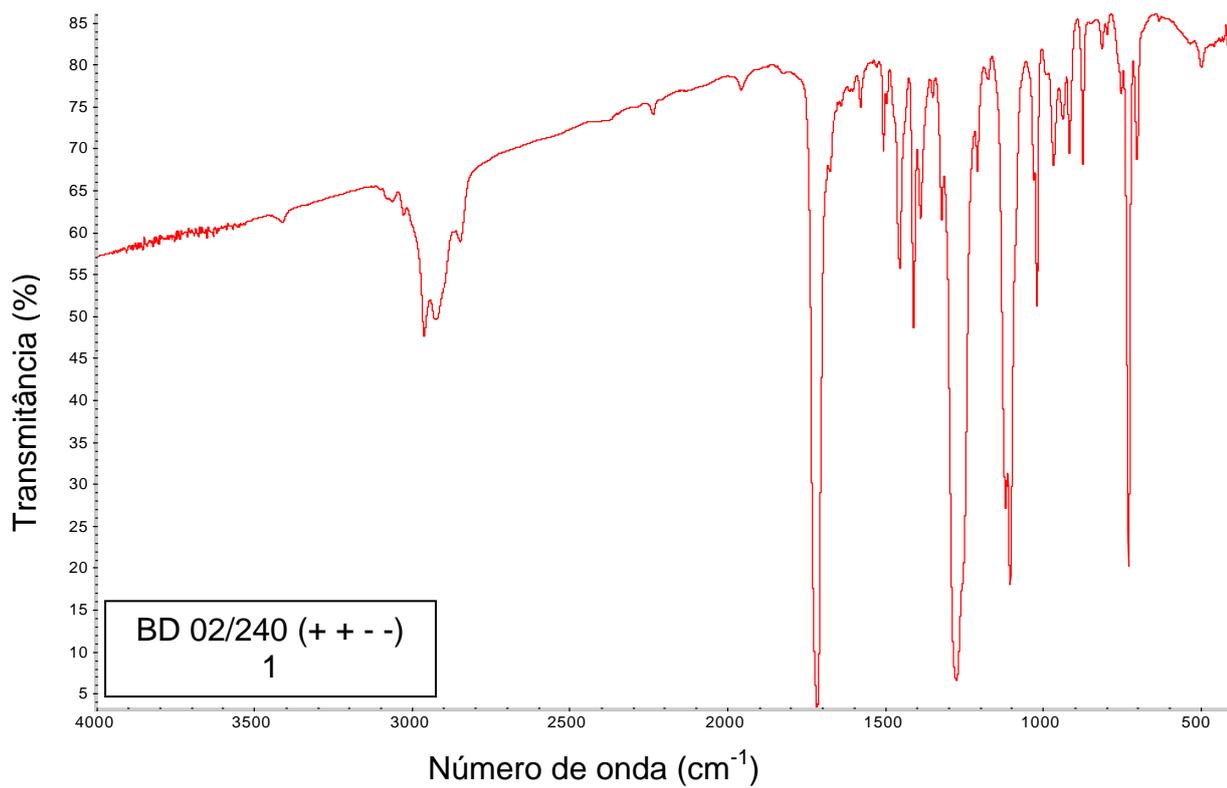


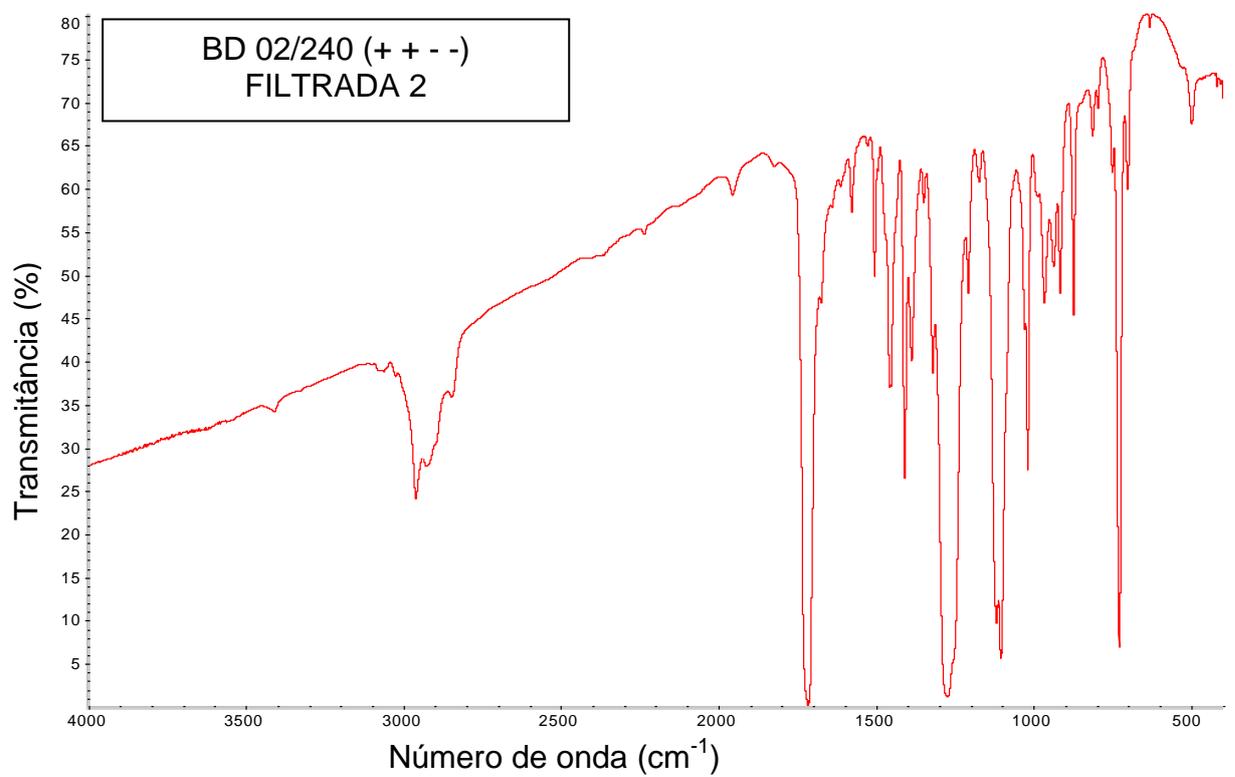
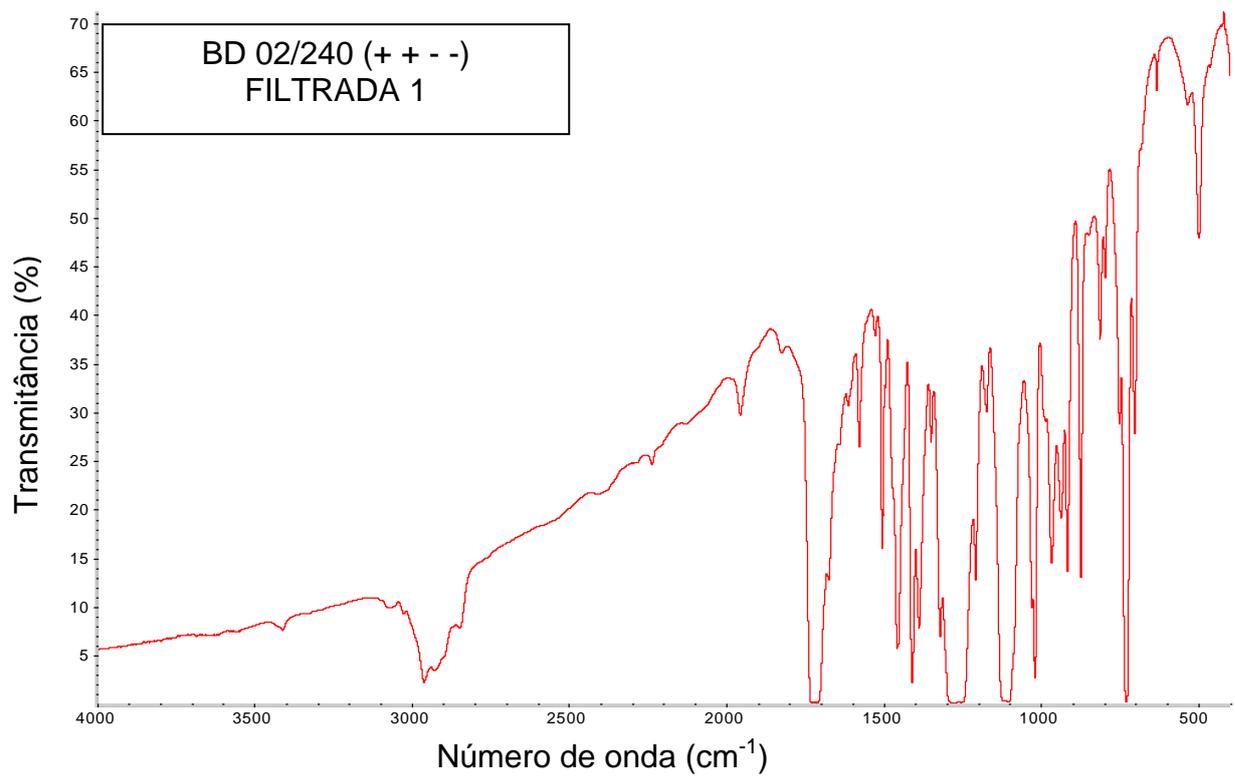












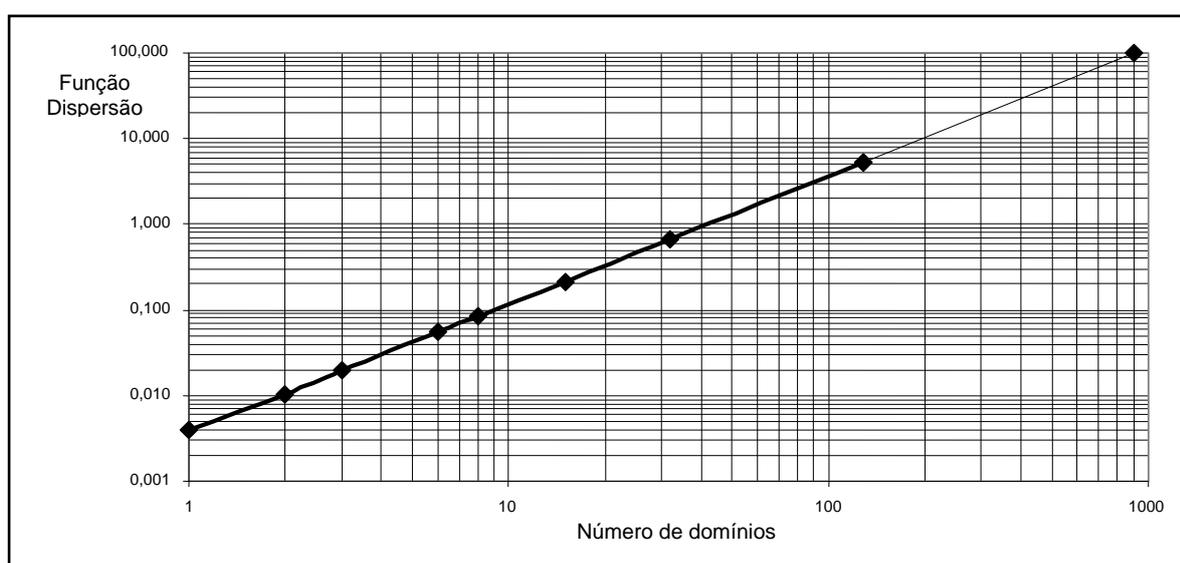
**APÊNDICE G – Cálculo da viscosidade inerente corrigida para as blendas PBT/ABS moldadas por injeção**

Amostra	Medidas do tempo de eluição em segundos						t <b>méd</b> io	massa	Cs	t/t0	ln(t/t0)	VI
	t1	t2	t3	t4	t5	t6						
Solvente	112,4	112,1	112,0	112,0			<b>112,1</b>					
BD 02/240 (0 0 0 0)	172,3	171,4	171,1	171,5			<b>171,6</b>	0,1307	0,52	1,53	0,43	0,86
BD 04/120 (0 0 0 0)	169,4	168,5	169,2	168,4	168,6		<b>168,8</b>	0,1168	0,47	1,51	0,41	0,93
BD 04/120 (+ + - -)	172,0	173,7	172,2	173,1	172,1		<b>172,6</b>	0,1293	0,47	1,54	0,43	0,98
BD 04/120 (- - + +)	166,8	167,0	167,2	165,9	165,5	166,1	<b>166,4</b>	0,1170	0,52	1,48	0,39	0,81
Solvente	141,9	139,5	141,2	140,9			<b>140,9</b>					
BD 02/240 (+ + - -)	198,8	199,7	205,6				<b>201,3</b>	0,1287	0,51	1,43	0,36	0,73
BD 02/240 (- - + +)	203,6	205,6	203,9	201,6	205,8		<b>204,1</b>	0,1267	0,51	1,45	0,37	0,77

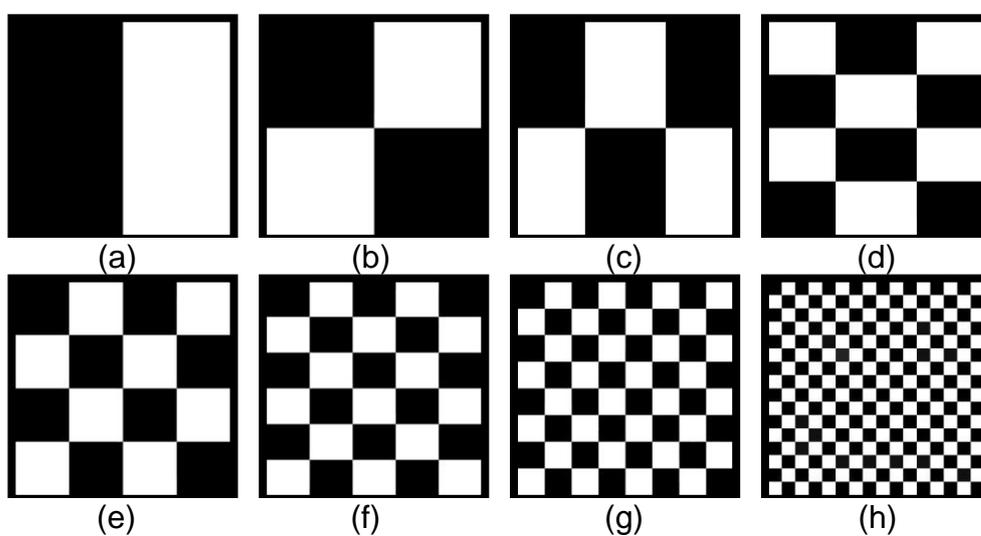


### ANEXO A – Calibração da função dispersão [45]

A figura (A) apresenta uma simulação do uso da função dispersão para representar as imagens mostradas em (B). A simulação demonstra que a Função Dispersão varia linearmente com o aumento do número de domínios, indicando que quanto maior for o valor da função, maior é o grau de dispersão dos domínios na matriz.



(A)



(B)