

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

**AVALIAÇÃO DO REPROCESSAMENTO DE COPOLÍMERO SAN ATRAVÉS
DE MOLDAGEM POR INJEÇÃO**

Alcides Breda

**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**

**AVALIAÇÃO DO REPROCESSAMENTO DE COPOLÍMERO SAN ATRAVÉS
DE MOLDAGEM POR INJEÇÃO**

Alcides Breda

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: Dr. Elias Hage Jr.

**São Carlos
2011**

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

B831ar Breda, Alcides.
Avaliação do reprocessamento de copolímero SAN
através de moldagem por injeção / Alcides Breda. -- São
Carlos : UFSCar, 2012.
66 f.

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

1. Polímeros. 2. Degradação. 3. Polímeros -
reprocessamento. 4. I. Título.

CDD: 620.192 (20ª)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família, minha esposa Regina e minha filha Maria Vitoria, pelo incentivo e compreensão.

VITAE DO CANDIDATO

Aperfeiçoamento em Tecnologia de Plásticos pela UFSCar (2002).

Técnico em Plásticos pelo Senai Mario Amato (2001).

Engenheiro Mecânico de Produção pela FEI (1979).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DE
ALCIDES BREDA
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 30 DE JUNHO DE 2011.

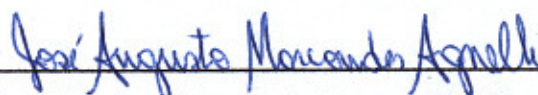
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Elias Hage Jr.

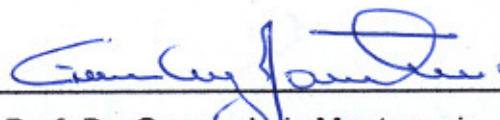
Orientador

UFSCar/PPG-CEM



Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli

UFSCar/PPG-CEM



Prof. Dr. Gerson Luiz Mantovani

UFABC

AGRADECIMENTOS

Durante a realização deste trabalho muitas foram as pessoas que me ajudaram, que eu gostaria de agradecer:

Ao Prof. Elias Hage Jr. pela orientação, apoio e disposição.

À Moal Ind. Com. de Artefatos Plásticos Ltda., pelo fornecimento do material virgem e o reprocessado.

Aos técnicos Lourival e Mário pela ajuda durante o trabalho.

Ao Manuel B. Mascaro pela ajuda na realização dos ensaios.

A minha esposa Regina e a minha filha Maria Vitoria que sempre me incentivaram.

RESUMO

O principal objetivo deste trabalho foi estudar o reprocessamento do copolímero SAN através de moldagem por injeção e sua influência sobre os seus comportamentos mecânicos e termomecânicos. Propriedades mecânicas, tais como, tração, impacto e ensaios termomecânicos, tais como, temperatura de deflexão ao calor-HDT e temperatura de amolecimento VICAT foram avaliadas. Além disso, índice de amarelecimento e propriedade ótica, como transparência foram observadas para resina virgem de SAN e misturas de SAN virgem com SAN reprocessado até 5 vezes, através de moldagem por injeção na forma de copo de liquidificador. Observou-se que o comportamento do material reprocessado através de ensaios como tração, impacto, HDT e transparência não foi significativamente alterado entre o SAN virgem e misturas, mas as temperatura VICAT das misturas sofreram um acréscimo em relação ao SAN virgem e os índice de amarelecimento das misturas apresentaram um leve e progressivo amarelecimento em relação ao SAN virgem. A estrutura química do SAN reprocessado analisadas por FTIR não apresentou mudanças significativas, mas a massa molar ponderal média M_w do copolímero sofreu um decréscimo verificado por SEC e um aumento no MFI indicando cisão de cadeias.

EVALUATION OF THE REPROCESSING OF COPOLYMER SAN THROUGH INJECTION MOLDING

ABSTRACT

The main objective of this work was to study the reprocessing of copolymer SAN through injection molding and its influence on the mechanical, thermomechanical and optical behavior of that copolymer. Mechanical properties, measured by tensile and impact testing, and thermomechanical testing, measured through heat deflection temperature – HDT and VICAT softening temperature were evaluated. In addition, yellowness index and optical properties, such as clarity and transparency, were observed for virgin SAN resin and its mixture with reprocessed SAN through injection molding in the form of cup of blender for 5 molding cycles. It was observed that the behavior of the reprocessed material has not shown significant changes through tensile, impact, HDT, and clarity properties. However, the VICAT softening temperatures and yellowness indices of the mixtures have suffered changes related to the SAN virgin grade. The chemical structure of multiprocessed SAN analyzed for FTIR has not shown significant changes, but the number average molecular weight of the copolymer has decreased, as verified by SEC. An increase in the MFI also has indicated chains scission.

PUBLICAÇÕES

- BREDA, A.; HAGE Jr., E. Degradação do SAN sob Múltiplas Etapas de Moldagem por Injeção. In: 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, **Anais** Campos de Jordão, SP. Outubro, 2011.

- BREDA, A.; HAGE Jr., E. Misturas do Copolímero SAN Multiprocessado com o Virgem para Processamento por Injeção. In: 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, **Anais** Campos de Jordão, SP. Outubro, 2011.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xix
1 INTRODUÇÃO	01
1.1 Objetivo	02
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	03
2.1 Fundamentos Teóricos	03
2.1.1 Copolímero Estireno-Acrilonitrila (SAN)	03
2.1.1.1 Estireno	03
2.1.1.2 Acrilonitrila	04
2.1.1.3 Obtenção e Características do Copolímero SAN	05
2.1.2 O Processo de Moldagem por Injeção	09
2.1.2.1 Unidade de Injeção	09
2.1.2.2 Unidade de Fixação e Fechamento do Molde	13
2.1.2.3 Efeitos do Aquecimento por Cisalhamento e Pressão durante o Preenchimento do Molde	14
2.1.2.4 Preenchimento da Cavidade e Estruturação do Moldado	15
2.1.3 Degradação	17
2.1.3.1 Degradação de SAN	20
2.1.3.2 Degradação no Processo de Moldagem por Injeção	21
2.1.4 Aditivos	22
2.1.4.1 Estabilizantes contra Reações de Oxidação em Polímeros	22
2.2 Revisão Bibliográfica	27
3 MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1 Materiais	33
3.2 Métodos	33

3.2.1	Processamento do Material	33
3.2.2	Preparação das Misturas	36
3.2.3	Determinação do Teor de Acrilonitrila através de Análise Elementar CHNS-O	37
3.2.4	Índice de Fluidiez – MFI	38
3.2.5	Determinação da Massa Molar	38
3.2.6	Reômetria Capilar	38
3.2.7	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier ..	39
3.2.8	Ensaio de Resistência Mecânica sob Tração	39
3.2.9	Ensaio de Resistência ao Impacto Izod, com Entalhe e Método A	39
3.2.10	Determinação da Temperatura de Deflexão ao Calor-HDT, Método A (Tensão 1,82 MPa e Taxa 120° C/h)	40
3.2.11	Determinação da Temperatura de Amolecimento VICAT, Método B (Força 50N e taxa 120° C/h)	40
3.2.12	Determinação das Propriedades Óticas-Transmitância, Haze e Claridade	40
3.2.13	Determinação do Índice de Amarelecimento	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1	Caracterização do SAN Virgem e após cada Etapa de Reprocessamento	43
4.1.1	Análise do Reprocessamento através de Índice de Fluidiez – MFI	43
4.1.2	Caracterização de Massas Molares em Função do Reprocessamento	44
4.1.3	Análise do Reprocessamento através de Reometria Capilar	47
4.1.4	Análise do Reprocessamento através de Espectroscopia de Infravermelho	48
4.2	Caracterizações do SAN Virgem e suas Misturas com SAN Reprocessado	50
4.2.1	Propriedades Mecânicas sob Tração SAN Virgem e suas Misturas	50
4.2.2	Ensaio de Resistência ao Impacto Izod, com Entalhe, Método A SAN Virgem e suas Misturas	52
4.2.3	Temperatura de Deflexão ao Calor – HDT – Método A SAN Virgem e suas Misturas	53
4.2.4	Temperatura de Amolecimento Vicat, Método B SAN Virgem e suas	

	Misturas	54
4.2.5	Propriedades Óticas-Transmitância, Haze e Claridade SAN Virgem e suas Misturas	55
4.2.6	Índice de Amarelecimento SAN Virgem e suas Misturas	58
5	CONCLUSÃO	59
6	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	61
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1	Características gerais de uma rosca para moldagem por injeção	13
Tabela 2.2	Tipos e composições das misturas Irganox B (antioxidantes primários e antioxidante secundário)	26
Tabela 2.3	Tipos e composições das misturas Irganox LC (antioxidantes primários e antioxidante secundário)	26
Tabela 2.4	Tipos e composições das misturas Irganox HP	27
Tabela 3.1	Propriedades do SAN 80HF	33
Tabela 3.2	Identificação das misturas	37
Tabela 4.1	Número de ciclos de processamento do SAN x MFI	43
Tabela 4.2	Número de ciclos de processamento do SAN x massas molares	45
Tabela 4.3	Relação do espectro de FTIR do SAN	49
Tabela 4.4	Propriedades mecânicas de tração x SAN virgem e suas misturas	50
Tabela 4.5	Resistência ao impacto Izod, com entalhe, Método A x SAN virgem e suas misturas	52
Tabela 4.6	Temperatura de deflexão ao calor – HDT x SAN virgem e suas misturas	53
Tabela 4.7	Temperatura de amolecimento Vicat x SAN virgem e suas misturas	54
Tabela 4.8	Propriedades óticas x SAN virgem e suas misturas	56
Tabela 4.9	Índice de amarelecimento x SAN Virgem e suas misturas	58

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Obtenção do Etilbenzeno	03
Figura 2.2	Obtenção do Estireno	04
Figura 2.3	Obtenção da Acrilonitrila	04
Figura 2.4	Obtenção da Acrilonitrila	05
Figura 2.5	Obtenção do SAN (Representação em Cadeia)	05
Figura 2.6	Composição do copolímero com uma função da razão de monômeros na alimentação para copolimerização aleatória (curva I) copolimerização ideal e copolimerização alternada (curva II) destacando a copolimerização azeotrópica (Ponto A)	07
Figura 2.7	Esquema de uma injetora convencional	09
Figura 2.8	Esboço dos parâmetros geométricos de uma rosca	11
Figura 2.9	Esquema de uma rosca	12
Figura 2.10	Esquema de um molde	14
Figura 2.11	Perfis de velocidades da massa fundida, vistos na espessura da parede de uma peça	16
Figura 2.12	Mecanismos gerais de termooxidação durante a degradação em polímeros	19
Figura 2.13	Decomposição de hidroperóxidos por Íons metálicos	20
Figura 2.14	Atuação genérica de um antioxidante primário por transferência de hidrogênio	23
Figura 2.15	Mecanismos de atuação de um antioxidante fenólico BHT (Uniroyal) e Ionol (Shell)	23
Figura 2.16	Reações de decomposição de hidroperóxidos por antioxidantes secundários	24
Figura 2.17	Antioxidante secundário Irgafos 168 (BASF)	25
Figura 2.18	Efeito da combinação de antioxidantes primário e secundário no índice de fluidez do PP após várias extrusões a 260°C	25
Figura 3.1	Fluxograma de reprocessamento	34
Figura 3.2	Copo de liquidificador	34
Figura 3.3	Molde do copo de liquidificador	35

Figura 4.1	Gráfico do número de ciclos de processamento do SAN x MFI	44
Figura 4.2	Gráfico da massa molar ponderal média (M_w) x número de ciclos de processamento do SAN	45
Figura 4.3	Gráfico da massa molar numérica média (M_n) x número de ciclos de processamento do SAN	46
Figura 4.4	Gráfico da Polidispersividade (M_w/M_n) x número de ciclos de processamento do SAN	46
Figura 4.5	Curvas de reometria capilar da viscosidade X taxa de cisalhamento para cada ciclo de processamento do SAN ..	47
Figura 4.6	Espectro de FTIR do SAN virgem	48
Figura 4.7	Espectro de FTIR do SAN após o 5º processamento	49
Figura 4.8	Gráfico da tensão de ruptura x SAN virgem e suas misturas	51
Figura 4.9	Gráfico do alongamento na ruptura x SAN virgem e suas misturas	51
Figura 4.10	Gráfico do módulo de elasticidade x SAN virgem e suas misturas	52
Figura 4.11	Gráfico da resistência ao impacto Izod, com entalhe, método A x SAN virgem e suas misturas	53
Figura 4.12	Gráfico da temperatura de deflexão ao calor – HDT x SAN virgem e suas misturas	54
Figura 4.13	Gráfico da temperatura de amolecimento Vicat x SAN virgem e suas misturas	55
Figura 4.14	Gráfico da transmitância x SAN virgem e suas misturas ...	56
Figura 4.15	Gráfico do haze x SAN virgem e suas misturas	57
Figura 4.16	Gráfico da claridade x SAN virgem e suas misturas	57
Figura 4.17	Gráfico do Índice de amarelecimento x SAN virgem e suas misturas.....	58

SÍMBOLOS E ABREVIações

Símbolos

E módulo de elasticidade

k_{11} e k_{12} constantes de reatividade para homopolimerização

k_{12} e k_{21} constantes de reatividade para copolimerização

M_n massa molar numérica média

M_w massa molar ponderal média

M_w / M_n polidispersividade

r_1 e r_2 razão de reatividade monomérica

T temperatura

T_m temperatura de fusão cristalina

T_g temperatura de transição vítrea

η -viscosidade

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

Abreviações

ABS terpolímero acrilonitrila / butadieno / estireno

AN acrilonitrila

FTIR espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

GPC cromatografia de permeação em gel

HCN ácido cianídrico

HDT temperatura de deflexão ao calor

LDPE polietileno de baixa densidade

MFI índice de fluidez

NH_3 amônia

PAN poliacrilonitrila

PC policarbonato

PS poliestireno

PSU polissulfona

S estireno

SAN copolímero estireno / acrilonitrila

SEC cromatografia de exclusão por tamanho

TVA análise térmica sob volatização

1 INTRODUÇÃO

O copolímero estireno-acrilonitrila (SAN) é um termoplástico bastante utilizado para moldagem por injeção de copo de liquidificadores, pois suas características são adequadas para resistir aos ataques químicos de produtos batidos em liquidificadores, bem como suportar solicitações mecânicas além de manter uma transparência desejada. Durante a moldagem por injeção destes copos geralmente os “galhos” são considerados resíduos que podem ser moídos e inseridos novamente no ciclo de injeção como parte da nova matéria prima. Muitas vezes os galhos moídos são misturados com moldados refugados também moídos e incorporados a matéria prima virgem para novas moldagens. O montante deste material recuperado atinge de 10 a 15% em massa em relação a matéria prima original utilizada para a moldagem do copo de liquidificador utilizado neste estudo. A porcentagem de material recuperado é variável em função dos detalhes do copo e complexidade do molde de injeção.

Considerando que a matéria prima recuperada já foi submetida a pelo menos um ciclo termomecânico durante a moldagem por injeção, suas características moleculares podem se tornar comprometidas com um processo de degradação. Portanto, o uso de material recuperado incorpora matéria prima com qualidade inferior àquela original virgem. Assim, a quantidade de material recuperado deve ser limitada em relação a matéria prima total para não comprometer a qualidade final do copo de liquidificador injetado. Muitas vezes a quantidade de material recuperado é incorporada de uma forma empírica sem o conhecimento preciso da quantidade exata permitida. Portanto, o balanço entre a quantidade de material recuperado e a qualidade do produto injetado deve ser bem estabelecido.

1.1 Objetivo

Estudar o comportamento das propriedades mecânicas: tração, impacto e ensaios termomecânicos: temperatura de deflexão ao calor – HDT , temperatura de amolecimento Vicat e índice de amarelecimento e propriedade ótica: transparência entre SAN virgem e misturas de SAN virgem com SAN recuperado com a finalidade de um melhor aproveitamento (otimização) do material recuperado versus qualidade do produto final moldado.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fundamentos Teóricos

2.1.1 Copolímero Estireno-Acrilonitrila (SAN)

SAN é um copolímero aleatório obtido pela copolimerização de dois comonômeros, estireno e acrilonitrila.

2.1.1.1 Estireno

Existem vários processos para a preparação deste monômero, porém o mais utilizado, consiste na desidrogenação do etil benzeno. Primeiramente o benzeno reage com o etileno na presença de diferentes catalisadores como sílica, alumina, ácido fosfórico ou trifluoreto de boro. Entretanto, o processo mais comum, utiliza o cloreto de alumínio anidro como catalisador, pois assim, as condições de reação, apresentadas na Figura 2.1, são mais moderadas e o rendimento é da ordem de 95%.

Com este catalisador a reação ocorre a 90^o-100^oC sob pressão moderada, conforme a reação a seguir:

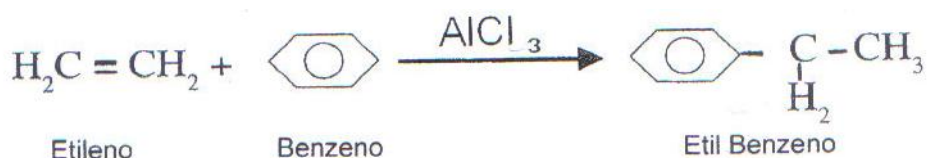


Figura 2.1 Obtenção do Etil benzeno [1].

A desidrogenação do etil benzeno, passando a estireno, é realizada na fase gasosa e na presença de catalisadores constituídos de óxidos metálicos, tais como os óxidos de ferro ou de magnésio, conforme a reação, apresentada na Figura 2.2.

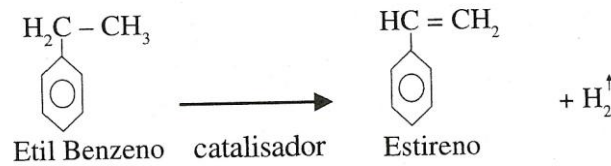


Figura 2.2 Obtenção do Estireno [1].

O estireno possui ponto de ebulição de 145,2°C e ponto de congelamento igual a -30,6°C. Na presença de iniciadores como peróxido de benzoíla e com aquecimento, o estireno puro polimeriza-se formando um produto sólido, duro, amorfo, vítreo e de baixa resistência ao impacto, com temperatura de amolecimento próxima de 95°C, comercialmente referido como poliestireno cristal (transparente/amorfo) [1].

2.1.1.2 Acrilonitrila

O primeiro processo desenvolvido para a obtenção da acrilonitrila foi através da reação entre o acetileno e ácido cianídrico, apresentada na Figura 2.3, que ocorre a temperatura de 80-90°C, em solução aquosa de cloreto de amônio (NH₄Cl), contendo cloreto cuproso CuCl) como catalisador, conforme a reação:

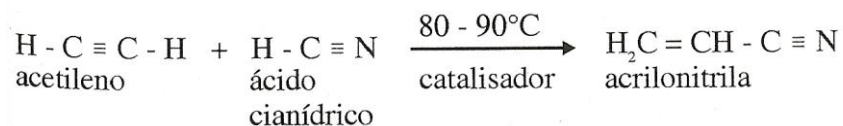


Figura 2.3 Obtenção da Acrilonitrila [1]

Atualmente, a obtenção de acrilonitrila é feita através da amonoxidação do propileno, cujos reagentes usados são de menores custos. A reação, apresentada na Figura 2.4, ocorre entre o propileno, o amoníaco e o oxigênio na presença de um catalisador como fosfomolibdato de bismuto, a temperatura de 375 – 560°C e a pressão atmosférica, conforme reação:

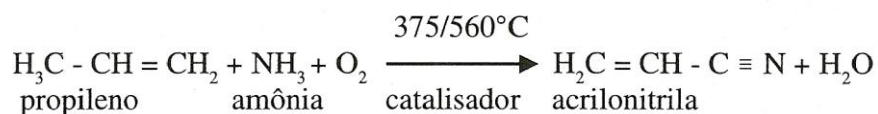


Figura 2.4 Obtenção da Acrilonitrila [1].

A acrilonitrila é um líquido com ponto de ebulição de 77,3°C. Quando polimerizada forma um polímero com ponto de fusão não definido, que se decompõe antes de atingir este estado. Este polímero (poliacrilonitrila) tem uma grande resistência aos agentes químicos, sendo solubilizado por apenas alguns solventes como, por exemplo, a dimetil formamida [1].

2.1.1.3 Obtenção e Características do Copolímero SAN

Os copolímeros sintetizados a partir dos monômeros estirenos e acrilonitrila são normalmente obtidos por reações em cadeia através das técnicas de polimerização em suspensão ou solução. Uma representação da reação é mostrada na Figura 2.5 [1].

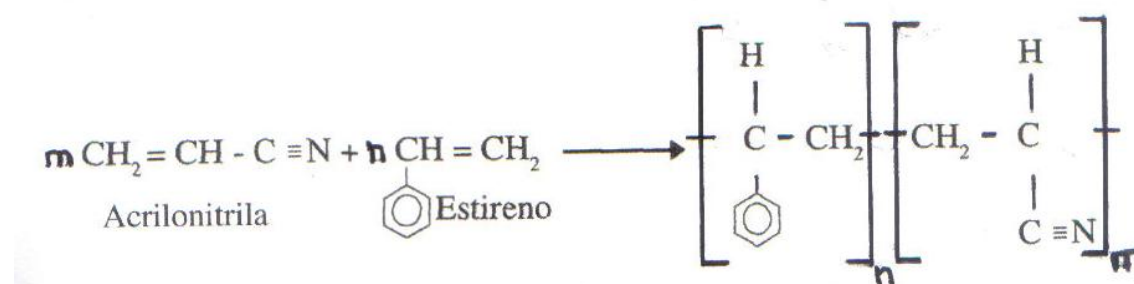


Figura 2.5 Obtenção do SAN (Representação em Cadeia) [1].

Na técnica de polimerização em suspensão que ocorre em temperaturas entre 60 e 150°C, os monômeros de estireno e acrilonitrila são misturados com água, copolimerizados na presença de um iniciador insolúvel em água, porém, solúvel nos monômeros, gerando radicais livres por decomposição térmica. Após a síntese o copolímero SAN é removido do meio reacional, passa por uma operação de secagem, é extrudado e granulado.

Pela técnica de polimerização em solução que ocorre em temperaturas entre 60 e 100°C, inicialmente o monômero de estireno é dissolvido em um

solvente adequado, tal como etil benzeno, juntamente com a acrilonitrila. A solução é passada através de um reator, ocorrendo a copolimerização. Os monômeros não reagidos, e os solventes são removidos através de uma abertura no reator. Ambos, então são reaproveitados no processo de polimerização.

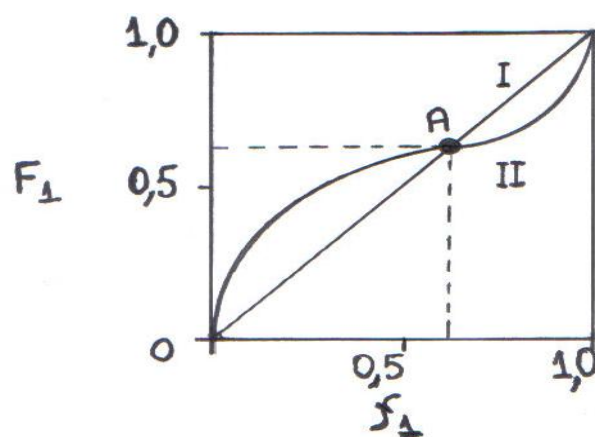
As propriedades físicas da resina SAN dependem sua massa molar média e, principalmente, do teor AN presente no copolímero. Normalmente, as resinas SAN comerciais possuem cerca de 20 a 30% de AN. O aumento da quantidade deste monômero no polímero causa um aumento da rigidez e da resistência química a solventes, mas dificulta o seu processamento, além de proporcionar um aspecto amarelado às peças [2].

Os fabricantes da resina SAN procuram utilizar o processo de copolimerização azeotrópica para a síntese de SAN com finalidade de garantir um controle da razão estireno:acrilonitrila. Um desvio na composição dos copolímeros SAN é indesejável devido a imiscibilidade entre copolímeros SAN com desvio acima de 4% em peso de AN, haverá separação de fase de moléculas da própria amostra copolimerizada..

A copolimerização azeotrópica esta fundamentada na cinética de polimerização, isto é, esta relacionada com as constantes de reatividade de polimerização. Sendo k_{11} e k_{22} as constantes de reatividade para homopolimerização de cada componente em separado e k_{12} e k_{21} as constantes de reatividade para copolimerização destes componentes, podendo-se obter a razão das constantes, onde $r_1 = k_{11} / k_{12}$ e $r_2 = k_{22} / k_{21}$, as quais são denominadas razões de reatividade monomérica. Quando $r_1 \simeq r_2 \simeq 1$ o radical polimérico, praticamente, não apresenta preferência por qualquer um dos monômeros, portanto, posição dos comonomeros na cadeia, é aleatória e a composição instantânea do copolímero é aproximadamente igual à composição da mistura de monômeros na alimentação como mostra na Figura 2.6 (curva I). Quando $0 < r_1, r_2 < 1$, observa-se uma tendência a formar um copolímero entre estatístico e alternado e o gráfico da composição do copolímero Figura 2.6 (curva II) contém um ponto que intercepta a curva I. Neste ponto, denominado composição de copolimerização azeotrópica, o copolímero tem a mesma

composição que a mistura de monômeros na alimentação, e um produto polimérico de composição constante é formada, através da reação de copolimerização, ou seja, a composição não varia com a conversão da reação de polimerização. Esta composição no caso do SAN, é de 76% em peso de estireno ou 0,62 fração em mol e 24% em peso de acrilonitrila, pois para o par de monômeros estireno e acrilonitrila as razões de reatividade r_1 e r_2 são respectivamente 0,40 e 0,04 em determinadas condições de copolimerização.

Para todas as outras composições deve-se manter um ajuste contínuo da razão de monômeros para se obter uma composição constante do copolímero SAN [3].



F_1 - fração em mol do monômero 1 (estireno) no copolímero

f_1 - fração em mol do monômero 1 (estireno) na alimentação

Figura 2.6 Composição do copolímero com uma função da razão de monômeros na alimentação para copolimerização aleatória (Curva I) copolimerização ideal e copolimerização alternada (Curva II) destacando a copolimerização azeotrópica (Ponto A) [3].

O SAN é um copolímero termoplástico rígido, transparente e levemente amarelado, com densidade de 1,06 a 1,08 g/cm³. Possui melhor dureza superficial, maior resistência a flexão e melhor resistência as intempéries que o PS. Sua resistência ao impacto é inferior a do *terpolímero* acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), que possui uma fase elastomérica adicional, porém o módulo elástico e a resistência à tração são muito superiores. O SAN começa a amolecer sob temperaturas de, aproximadamente, 105°C, ou seja, acima de

sua temperatura de transição vítrea (T_g) e, devido à sua natureza, este copolímero apresenta melhor resistência química e maior resistência ao *stress-cracking* do que o PS.

Quando em contato direto com a chama, borbulha, carboniza e queima facilmente com um odor semelhante ao do PS. A coloração da chama é fortemente alaranjada com pouca fuligem, solta flocos.

As resinas de SAN podem ser moldadas por injeção, sopro, compressão e extrusão, além de apresentarem características que permitem serem impressas, metalizadas a vácuo, usinadas e coladas. Embora sejam fornecidas em embalagens especiais dependendo da aplicação, estas resinas requerem uma secagem prévia ao seu processamento, pois são um pouco higroscópicas. Para a secagem em estufa é necessária uma temperatura entre 70 e 85°C por uma a duas horas.

As temperaturas de processamento estão na faixa de 190 a 280°C. Durante a moldagem por injeção o molde deve ser aquecido entre 75 e 90°C e, como no caso do PS, sua contração no molde é baixa, na ordem de 0,4 a 0,7%. Na extrusão do SAN, as temperaturas de trabalho situam-se entre 170 a 230°C.

As peças conformadas a partir de SAN podem ser facilmente coladas com o emprego de solventes, ou mesmo com adesivos fabricados pela dissolução de grânulos de SAN em solventes adequados. Quando se deseja colagem com secagem rápida, costuma-se empregar o cloreto de metileno como solvente; para a secagem um pouco mais demorada são alcançados bons resultados por meio de uma mistura de 30% de metacrilato de metila com 70% de acetato de butila.

Os copolímeros de SAN são muito usados na fabricação de partes internas de refrigeradores, copos de liquidificadores, espremedores de frutas, centrífugas, peças automobilísticas, bateria estacionária e utensílios domésticos em geral [1].

2.1.2 O Processo de Moldagem por Injeção [9]

Um dos processos mais versáteis e modernos no campo da transformação e processamento dos polímeros é, sem dúvida, o da moldagem por injeção. O processo possui duas unidades principais: a unidade de injeção e a unidade de fixação e fechamento do molde. Uma representação gráfica do equipamento de injeção é apresentada na Figura 2.7.

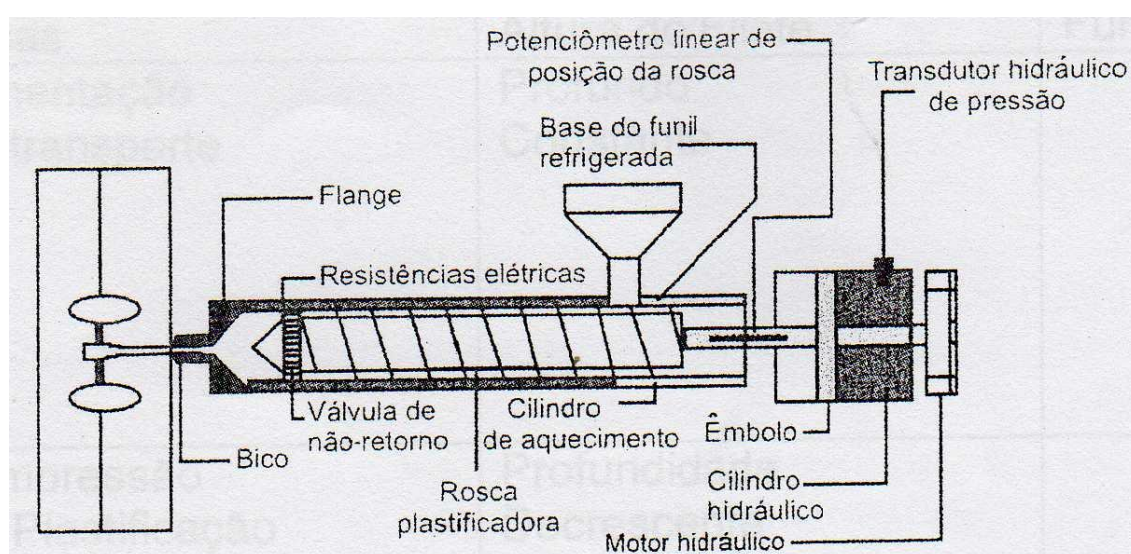


Figura 2.7 Esquema de uma injetora convencional [4]

2.1.2.1 Unidade de Injeção

A unidade de injeção é constituída por cilindro, geralmente com rosca recíproca e mantas elétricas, sendo capaz de transportar polímero sólido, plastificar, homogeneizar e injetar o polímero fundido no molde.

A moldagem por injeção não é um processo contínuo, mas sim intermitente, seguindo um ciclo conhecido como ciclo de injeção, este ciclo inicia-se com o polímero sendo alimentado na unidade de injeção através de um funil de alimentação. A rosca recíproca é acionada por sistemas mecânicos, elétricos, pneumáticos e/ou hidráulicos, carrega o polímero do funil para a parte

frontal desta, girando e atuando como parafuso sem fim, onde o material será plastificado, homogeneizado e pressurizado. O cilindro é aquecido por resistências elétricas e possui controladores de temperatura para cada região. O aquecimento do material para que este atinja o estado plastificado ou fundido, vem do contato com as paredes aquecidas do cilindro, e por atrito e cisalhamento do material nas paredes da rosca e cilindro. Enquanto a rosca gira, ela se locomove para atrás, pois precisa de espaço à sua frente para depositar uma quantidade necessária de polímero que ela mesma homogeneizou e fundiu. Após o depósito, o polímero está pronto para ser injetado.

O molde para receber o polímero fundido, deve estar fechado e vazio. Nesse momento, então, a rosca ao invés de atuar como parafuso sem fim, age como se fosse um pistão, fazendo movimento para frente, injetando propriamente a massa fundida para dentro do molde. Para que polímero não volte para trás, pelos canais da própria rosca, uma válvula existente na ponta desta se fecha. Devido à rosca atuar ora com parafuso sem fim, ora com pistão é que recebe o nome de rosca recíproca.

A rosca, após terminar de injetar o material para dentro do molde, tem um tempo chamado de empacotamento, onde ela continua a exercer pressão sobre o injetado.

Terminado o tempo de empacotamento ou de pressurização e recalque, a rosca gira e volta para a direção do funil, produzindo a próxima dosagem. Enquanto ela produz a próxima dosagem, está ocorrendo o processo de resfriamento do moldado, que normalmente demanda maior tempo do total do ciclo.

Assim que o moldado estiver na temperatura desejada, o molde se abre, ejetando a peça e fechando-se novamente, estando apto a receber uma nova quantidade de massa fundida que será injetada.

Existem muitos tipos de injetoras, todas elas com diversos recursos para regulagem dos parâmetros de processo que basicamente incluem:

- a) Tempos (de injeção, movimentos de abertura e fechamento do molde, da rosca avançado e recuando, de resfriamento do molde).
- b) Temperaturas (do molde, das zonas de cilindro, do bico, dos canais quentes do molde).
- c) Pressões (de injeção incluindo a de preenchimento e pressurização; de comutação; de recalque, de fechamento, de retorno da rosca – contra pressão).
- d) Velocidades (de injeção, que podem ter regulagem para diversas velocidades ao longo do tempo de preenchimento do molde, da rotação da rosca).

Também existem máquinas com controle automático da alimentação ou dosagem de material a ser injetado.

A rosca como elemento importante da unidade de injeção, é projetada para um tipo ou grupo de polímeros a serem processados, apresentando parâmetros geométricos como: D - diâmetro, L - comprimento, L/D – relação, RC – razão de compressão, b - largura do canal, h - profundidade do canal da rosca, θ - ângulo da rosca, e – espessura do filete, δ – folga entre rosca e cilindro, L_s – passo da rosca, conforme mostrados na figura 2.8 que contribuem para a qualidade da massa fundida.

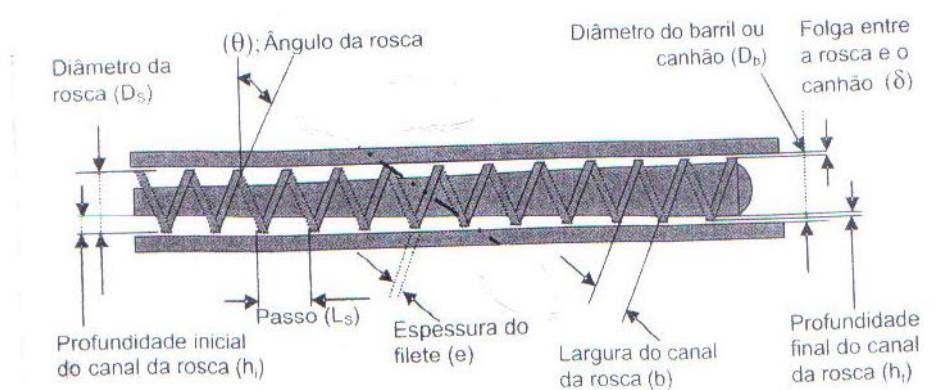


Figura 2.8 Esboço dos parâmetros geométricos de uma rosca.

O diâmetro D , comprimento L e conseqüentemente a relação L/D influenciam na plastificação e na homogeneidade do fundido, além da vazão total do processo. Ao se variar D , a vazão total do processo é alterada como conseqüência da área disponível para aquecimento, tanto por transferência ou condução, como por atrito. Ao se variar o comprimento L o efeito é semelhante ao citado para a variação de D .

O passo L_s e profundidade do canal h , afetam a taxa de cisalhamento, o calor gerado por atrito, e a vazão volumétrica, considerando rotação constante.

A razão de compressão – RC que consiste em considerar o volume ocupado pelo material num dado comprimento no início da rosca e comparar com o volume ocupado num mesmo comprimento no final desta, afeta diretamente o grau de cisalhamento, calor gerado por atrito e a vazão volumétrica.

A rosca é dividida em três zonas: alimentação, compressão e dosagem, as quais tem funções distintas ao longo de seu comprimento, como mostra a figura 2.9.

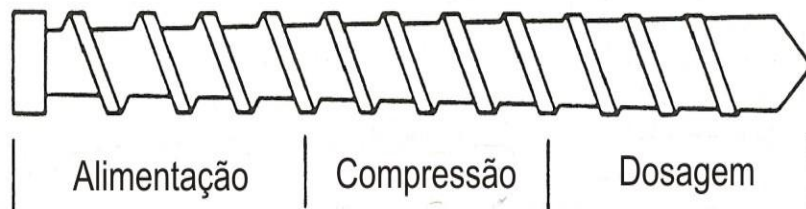


Figura 2.9 Esquema de uma rosca [9].

A Tabela 2.1 mostra detalhes e características das 3 zonas principais da rosca utilizada numa unidade de injeção.

Tabela 2.1 Características gerais de uma rosca para moldagem por injeção:

Zonas	Altura do Filete	Funções
Alimentação ou Transporte	Profundo Constante	<ul style="list-style-type: none"> Alimentar o equipamento com material sólido transportando-o para as zonas subseqüentes do cilindro.
Compressão ou Plastificação	Profundidade Decrescente	<ul style="list-style-type: none"> Comprimir, fundir e misturar bem o material empurrando o ar residual para a zona de alimentação.
Dosagem ou Homogeneização	Raso	<ul style="list-style-type: none"> Estabilizar o fluxo e gerar pressões para trás, ao longo do comprimento da rosca, para garantir a plastificação. Homogeneizar a massa fundida, proporcionando-lhe uniformidade de temperatura.

O transporte de polímero numa unidade de injeção é do tipo fluxo induzido por unidade de injeção arraste, ou seja, arraste sob fricção na zona de alimentação e arraste viscoso na zona de dosagem. Quando o polímero é injetado do reservatório na parte frontal do cilindro para o molde, o tipo de fluxo, é de pressão tanto no reservatório como no molde.

2.1.2.2 Unidade de Fixação e Fechamento do Molde

As duas metades do molde devem ser montadas em linha com as duas placas da injetora, a fixa e a móvel, sendo seguras diretamente por meio de parafusos ou por presilhas aparafusadas. Nas placas da injetora, existe um conjunto de furos roscados e em alinhamento com estes devem estar os furos ou ranhuras das placas de fixação do molde.

Os movimentos de abertura e fechamento do molde para a extração e posterior injeção da peça são realizados pelo deslocamento da placa móvel da injetora, sendo este comandado pelo conjunto de fechamento da injetora que pode ser hidráulico ou hidráulico-mecânico.

O molde possui uma ou mais cavidades com o formato da peça desejada e normalmente está a temperaturas baixas, solidificando rapidamente a massa quente que preenche seus vazios. Para chegar até cavidade, o polímero flui

através de canais, passando pela bucha (canal de injeção) e pelos canais de distribuição e/ou alimentação. Na entrada da cavidade, a massa passa pelo ponto de injeção que é uma estreita passagem separando o produto do sistema de alimentação.

O molde possui, portanto, um sistema de resfriamento, onde um líquido refrigerante circula através de canais, específicos que envolvem a cavidade. Além disso, o molde possui sistema de extração constituído de pinos extratores e placa extratora para que a peça, agora constituída de massa dura ou sólida, possa se desprender do molde e ser retirada. Na maioria dos casos, somente é possível retirar a peça um auxílio dos extratores, após o acionamento de abertura do molde. A Figura 2.10 mostra um esquema de um molde.

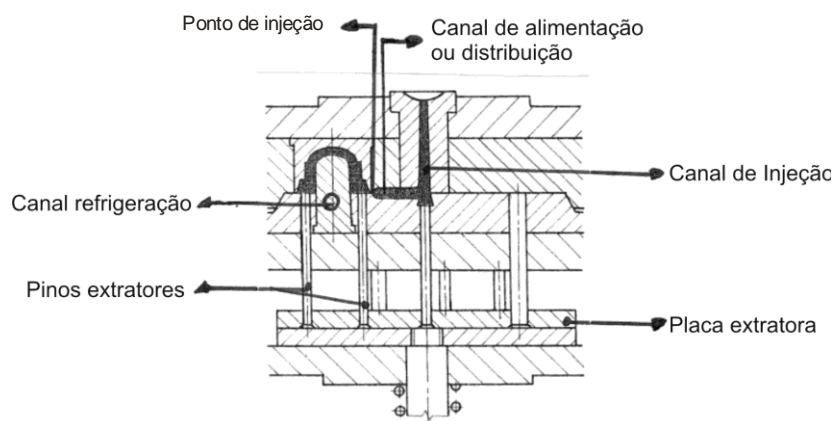


Figura 2.10 Esquema de um molde [4].

2.1.2.3 Efeitos do Aquecimento por Cisalhamento e Pressão durante o Preenchimento do Molde [5].

Sabe-se que os polímeros respondem pseudoplasticamente quando sob alto cisalhamento, tendo, portanto, sua viscosidade diminuída com o aumento da taxa de cisalhamento. Por outro lado, a viscosidade desse mesmo material aumenta quando sob pressão, bem como aumenta quando diminui a temperatura durante o fluxo em moldes frios. Em canais estreitos (canais de

distribuição e a cavidade do próprio molde), a taxa de cisalhamento é da ordem de 10^3s^{-1} a 10^5s^{-1} .

O sistema de injeção, como um todo, funciona bem porque os polímeros têm comportamento pseudoplástico. É somente devido a tão baixas viscosidades no ponto de injeção ou perto dele e em canais estreitos do molde, que é possível reproduzir detalhes e preencher moldes com paredes finas. Isso não é possível com a maioria dos termofixos ou elastômeros.

Outro efeito da taxa de cisalhamento alta é a geração de calor pelo atrito, sendo esse efeito um importante fator de aquecimento do polímero desde o momento em que ele passa pela rosca/canhão, onde a massa é devidamente plastificada, até quando atinge os canais do molde. Durante a injeção, a temperatura aumenta proporcionalmente com a queda da pressão (ΔP gera taxa de cisalhamento que gera calor) enquanto se move para dentro do molde através dos canais. Esse aumento de temperatura é muito próximo a 1°C por 1 MPa de queda de pressão. Por outro lado, enquanto o polímero diminui a viscosidade por ter aumentado a temperatura, existe um aumento na viscosidade pelo fato do polímero estar sob forte pressão hidrostática. Alguns consideram esse efeito pouco significativo e diluído entre outros efeitos.

A relação entre troca de calor com as paredes do molde e geração de calor por queda de pressão ou cisalhamento depende muito da geometria dos canais e da velocidade do polímero em cada ponto percorrido. De qualquer forma podem-se cometer erros imaginando que apenas um dos efeitos seja importante.

2.1.2.4 Preenchimento da Cavidade e Estruturação do Moldado

A frente de fluxo durante o fluxo nos canais e preenchimento do molde vazio tem um comportamento semelhante à de um chafariz, isto é, a velocidade é maior no núcleo e o fluido se desloca para as laterais, diminuindo a velocidade. A massa polimérica fundida ao ser forçada contra as paredes frias tende a cessar o movimento, formando a camada congelada. Essa camada é formada pelo material estirado que vem do centro da bolha, e portanto, essa

camada está submetida a baixas tensões de cisalhamento, gerando com isso baixo grau de orientação molecular na região em que se deposita.

Uma vez essa película congelada, ela não fica sujeita a posterior orientação, mantendo seu baixo nível de orientação.

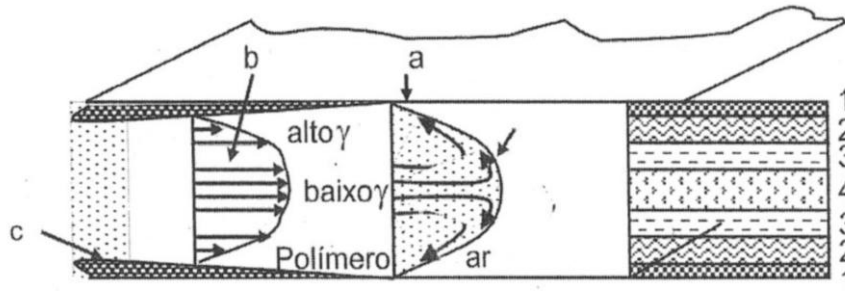


Figura 2.11 Perfis de velocidades da massa fundida, vistos na espessura da parede de uma peça [5].

- a) Frente de fluxo – Chafariz
- b) Fluxo no Interior da massa logo atrás de frente de fluxo, com perfil de velocidades parabólico.
- c) Camada congelada.

O fluxo que vem atrás da parte frontal deve ser analisado de forma diferente. Por um lado, o material se locomove por cisalhamento sob pressão, gerando calor devido ao atrito, e, por outro, perdendo calor em razão das paredes frias do molde.

Inicialmente a camada congelada é muito fina e o calor é perdido muito rapidamente para as paredes do molde. Isso resulta no avanço da camada, aumentando a espessura da mesma. Com esse congelamento, o fluxo de polímero é interrompido nessa região, permanecendo, apenas, o fluxo na parte mais para o centro da espessura da cavidade.

Como agora a espessura de polímero que não flui é maior, a troca de calor do polímero que ainda está fluindo é bem mais lenta (isolante térmico típico dos materiais poliméricos), fazendo com que a troca de calor por condução se iguale ao calor gerado por atrito devido ao cisalhamento. Com isso, é atingido o equilíbrio. É interessante se conhecer o tempo necessário

para o polímero atingir o estado de equilíbrio durante o preenchimento do molde. A troca de calor inicialmente entre o fundido e o molde é muito rápida, criando uma camada com espessura determinada atingindo o equilíbrio muito rapidamente. Como o tempo de duração do preenchimento do molde é da ordem de segundos, conclui-se que o equilíbrio é atingido quase que instantaneamente.

A camada congelada, no entanto, pode variar de espessura. Se a velocidade de injeção for diminuída, menos calor será gerado por atrito e, conseqüentemente, existirá maior quantidade de calor perdido por condução e a espessura dessa camada será maior. As variáveis taxa de injeção, temperatura do fundido, temperatura do molde e pressão de injeção influenciam na espessura da camada gerada.

Os diferentes perfis de velocidade formados durante o preenchimento geram significativas diferenças de orientação molecular ao longo da espessura da cavidade como pode ser observado na Figura 2.11, sendo 1- pouco orientado; 2- muito orientado; 3- pouco orientado; 4- muito pouco orientado.

2.1.3 Degradação

É uma série de reações químicas destrutivas das macromoléculas poliméricas, envolvendo grupo laterais e/ou a ruptura das ligações covalentes das suas cadeias principais. A degradação pode levar à deterioração no aspecto (cor, brilho, e rugosidade) e/ou nas propriedades de um polímero, sendo causada por vários fatores como: calor, tensão, cisalhamento, radiação ultravioleta, O₂, O₃, H₂O, ácidos, bases, microorganismos etc.

A degradação pode ser classificada sob vários aspectos, sendo o mais importante baseado nos diferentes fatores de iniciação.

- a) Degradação térmica – dissociação de ligações devido a elevadas temperaturas.
- b) Degradação química – um processo induzido sob a influência de agentes químicos (ácidos, bases, solventes, gases reativos, traços de metais etc.).

- c) Degradação mecânica – ocasionada pelas forças de cisalhamento, fraturas, usinagem etc.
- d) Fotodegradação – causadas por radiação, principalmente da região ultravioleta.
- e) Degradação biológica – gerada por microorganismos ou enzimas [6].

A degradação quase sempre ocorre simultaneamente por mais de um processo, como durante o processamento de um termoplástico pode haver degradação térmica, química (oxidativa) e mecânica, enquanto que durante exposição natural ocorrem a fotoxidação, termooxidação, hidrólise e ozonólise.

A degradação térmica depende da aplicação térmica a longo prazo, durante o uso de produtos poliméricos, mas assume uma grande importância durante o processamento uma vez que inicia a termooxidação. Dos tipos de degradação citados, a oxidação é indiscutivelmente a mais importante e pode ser iniciada por vários meios, combinada especialmente por altas temperaturas e por radiação ultravioleta. A reação do oxigênio, com o polímero é altamente endotérmica, e, portanto, lenta a baixas temperaturas. Algumas impurezas como peróxidos ou hidroperóxidos presentes como resíduos de síntese no polímero, podem aumentar sua suscetibilidade a oxidação.

Os processos termooxidativos de degradação ocorrem através de reações em cadeia de radicais livres. O esquema com algumas das reações mais importantes do processo termooxidativo segue na figura 2.12, sendo RH = Polímero.

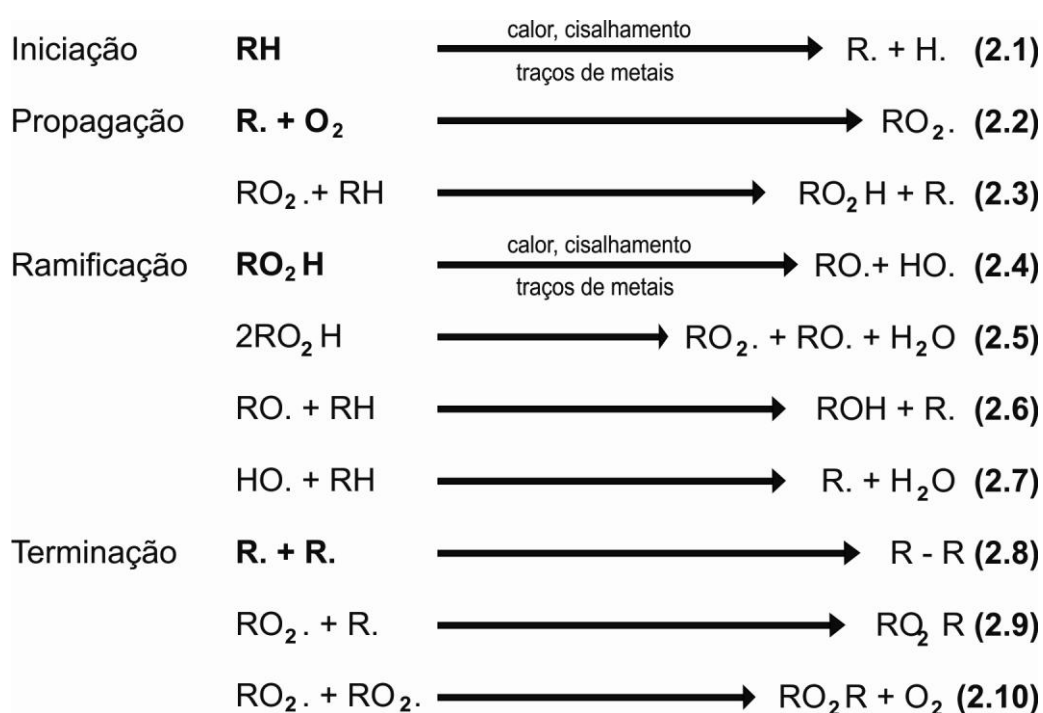


Figura 2.12 Mecanismos gerais de termooxidação durante a degradação em polímeros [7].

O radical alquil obtido na iniciação (R.) é altamente reativo com o oxigênio formando um radical peróxi (RO₂.) que reage novamente com o polímero gerando hidroperóxido (RO₂H) e outro radical alquila. Os hidroperóxidos são compostos altamente instáveis e se decompõem facilmente (reações (2.4) e (2.5)) dando prosseguimento as reações oxidativas. As reações terminam no acoplamento de dois radicais livres (reações (2.8) a (2.10)), mas não necessariamente gerando produtos estáveis.

Os peróxidos obtidos nas reações (2.9) e (2.10) também são instáveis e formam novos radicais livres. Dos produtos obtidos das reações mostradas no esquema acima apenas o ROH (reação (2.6)) e o R-R (reação (2.8)) são estáveis. Daí a natureza autocatalítica das reações oxidativas.

A presença de íons metálicos como titânio, cromo, cobre, ferro, manganês e cobalto, podem estar presentes como resíduos de catalisadores, traços de metais da máquina de processamento, na superfície de cargas

minerais e como substrato de revestimento, podem catalisar a decomposição do polímero ou de hidroperóxidos presentes, conforme figura 2.13:

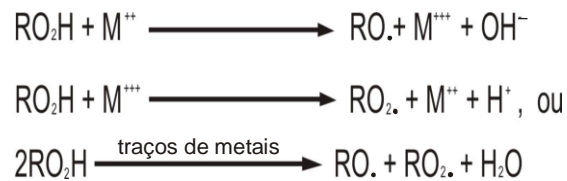


Figura 2.13 Decomposição de hidroperóxidos por íons metálicos [6].

Os hidroperóxidos e seus produtos de decomposição são responsáveis pelas mudanças na estrutura molecular e massa molar dos polímeros, refletindo em perdas nas propriedades mecânicas (resistência à tração, alongação, impacto e flexão) e mudanças nas propriedades físicas (perda de transparência, microfissuras, amarelecimento).

As reações de degradação podem ser desejáveis em pelo menos dois casos: obtenção de produtos plásticos biodegradáveis e durante a mastigação de borrachas. No primeiro caso a degradação é por microorganismos, podendo ser acelerada por condições ambientais como radiação ultravioleta e umidade. A quebra das cadeias durante a mastigação de borrachas é necessária para a redução da viscosidade, facilitando a incorporação de aditivos [7].

2.1.3.1 Degradação de SAN

Os copolímeros estireno-acrilonitrila combinam as características de ambos homopolímeros de origem, isto é, descoloração devido a degradação da PAN e fotossensibilidade do PS [8].

No PS para temperaturas entre 200° e 280°C a cisão de cadeia para formação de radicais livres é altamente dependente de contaminações geradas no processo de polimerização, ou seja, resíduos de iniciador, O₂ incorporado no polímero na polimerização e traços leves de hidroperóxidos, ligações C-H em átomos de carbono terciário e sítios de insaturação.

Para temperaturas entre 280° e 300°C radicais livres são gerados por cisão aleatória de cadeias. Acima de 300°C temos a formação de produtos voláteis como consequências da degradação da cadeia (ruptura da ligação C-C) sendo 45% monômero e o restante oligômero [9].

Em qualquer dos casos de quebra de ligações químicas homolíticas, provocadas por iniciação térmica, haverá a produção de radicais livres. Na presença de O₂ ocorrerá a oxidação [10].

O PAN para 250°C ocorre a descoloração devido a ciclização que é a conjugação resultante da polimerização ou oligomerização de sequência de grupos nitrilas adjacentes. É iniciada por ligações fracas cabeça-cabeça, impurezas e menor estabilidade fim cadeias e formação de NH₃ e HCN, amônia e ácido cianídrico [11].

2.1.3.2 Degradação no Processo de Moldagem por Injeção

No cilindro de injeção pode haver degradação térmica em função do calor das resistências e do calor por atrito devido ao cisalhamento, mecânica em função do cisalhamento e oxidativa na presença do oxigênio. Uma vez que o material está exposto a temperatura, cisalhamento, e na presença de oxigênio, o grau de degradação é diretamente proporcional ao tempo de residência no equipamento, que é o tempo que o material leva para sair do cilindro após ser adicionado no funil [5].

No molde pode ocorrer degradação térmica em função do calor por atrito devido ao cisalhamento, mecânico em função do cisalhamento e oxidativa na presença de oxigênio [5].

Na moagem dos galhos e peças rejeitadas haverá degradação mecânica devido a fratura do material ocorrendo a formação de radicais livres na superfície da fratura e na presença de oxigênio ocorrerá a oxidação.

A degradação oxidativa é dependente da concentração de oxigênio no local e da difusão do oxigênio no polímero [10].

2.1.4 Aditivos

Os polímeros são raramente utilizados na forma pura, recebem aditivos, seja quando da síntese, durante o processamento ou em etapa anterior, ou seja, na etapa de mistura. Os mais comumente utilizados são: plastificantes, estabilizantes, cargas, antiestáticos, nucleantes, lubrificantes, pigmentos, espumantes, retardantes de chama e modificadores de impacto. Os tipos e quantidades dos aditivos adicionados dependem do polímero em si, do processo de transformação a ser utilizado e da aplicação a que se destina o produto [7].

2.1.4.1 Estabilizantes contra Reações de Oxidação em Polímeros

Os estabilizantes antioxidantes inibem ou reduzem a velocidade de degradação oxidativa durante o uso ou no processamento. Se baseiam na interceptação de radicais livres ou decompõem hidroperóxidos em produtos estáveis.

Dependendo do modo de ação são classificados em antioxidantes primários e secundários.

a) Antioxidantes primários

Os antioxidantes primários, ou bloqueadores de cadeia são os que interrompem o ciclo de propagação, reagindo com o radical $RO_2\cdot$, introduzindo daí novas reações de terminação. Eles podem reagir com os radicais livres por adição ou combinação, por transferência de elétrons ou, mais frequentemente, por transferência de hidrogênio. Assim, são classificados, respectivamente, em aprisionadores de radicais livres, doadores de elétrons ou doadores de hidrogênio. Os doadores de hidrogênio, são também denominados estabilizantes térmicos, para proteção durante o processamento do polímero, como os fenóis estericamente impedidos, são aditivos dos mais utilizados para vários

sistemas poliméricos [6]. O mecanismo de atuação pela transferência de hidrogênio de um antioxidante primário está ilustrado na Figura 2.14, sendo AH antioxidante.

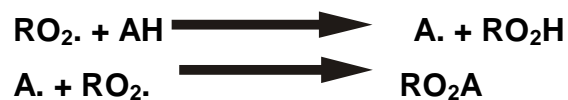


Figura 2.14 Atuação genérica de um antioxidante primário por transferência de hidrogênio [7].

O radical livre formado quando o antioxidante cede seu hidrogênio (A \cdot) é um radical livre estável e tem pouca tendência de reagir com o oxigênio ou retirar hidrogênio do polímero, não induzindo, portanto, novas reações oxidativas em cadeia.

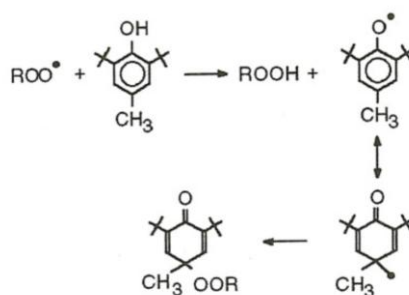


Figura 2.15 Mecanismos de atuação de um antioxidante fenólico BHT (Uniroyal) e Ionol (Shell) [6].

Além dos fenóis estericamente impedidos, também são antioxidantes primários alguns compostos sulfurados como tiofenóis, e aminas aromáticas secundárias.

b) Antioxidantes secundários.

Nos processos oxidativos a atuação dos antioxidantes secundários é bastante importante, pois decompõem os hidroperóxidos em produtos estáveis, uma vez que os antioxidantes primários formam hidroperóxidos RO₂H que são instáveis e reiniciam as reações. Os sulfitos e os fosfitos são os principais tipos de antioxidantes secundários, que apresentam as seguintes estruturas gerais [6].

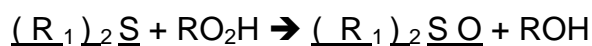
1) Fosfito orgânico, (ArO)₃P :



Fosfito orgânico Fosfato orgânico

Para curto prazo – processamento

2) Tioéter, (R₁)₂S :



tioéter sulfóxido

Para longo prazo – vida útil do polímero

Figura 2.16 Reações de decomposição de hidroperóxidos por antioxidantes secundários [6].

O produto polimérico ROH é estável e normalmente não inicia outras reações oxidativas. Os produtos de reação fosfato orgânico e sulfóxido também são antioxidantes secundários e desativam outras moléculas de hidroperóxido. Na Figura 2.17 um exemplo típico de fosfito utilizado comercialmente [7].

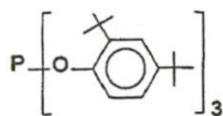


Figura 2.17 Antioxidante secundário Irganox 168 (BASF) [6].

c) Mistura de Aditivos

A aplicação conjunta de antioxidantes primários e secundários tem efeito sinérgico, conforme ilustrado na figura abaixo, pois os primários neutralizam os radicais peróxi ou convertem-se em hidroperoxidos, reduzindo a velocidade de propagação, enquanto os secundários decompõem os RO₂H em alcoóis estáveis, inibindo as reações em cadeia [7].

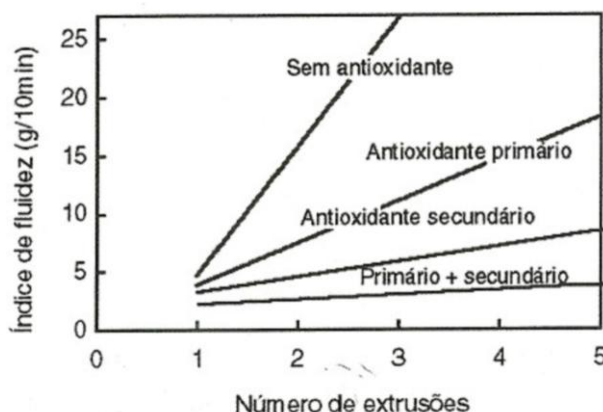


Figura 2.18 Efeito da combinação de antioxidantes primário e secundário no índice de fluidez do PP após várias extrusões a 260°C [7].

Comercialmente existem vários tipos de misturas, segue abaixo algumas fabricadas pela BASF e compostas pelos seguintes antioxidantes:

Irganox 1010, 1076, 3114 – primários fenólicos para processamento e vida útil.

Irganox 168 – secundário, fosfito para processamento

Irganox 12 – secundário, fosfito e de alto desempenho para processamento

HP – 136 – Lactonas, atua no início da autooxidação para processamento

Tabela 2.2 Tipos e composições das misturas Irganox B (antioxidantes primários e antioxidante secundário) [6].

Tipos	Composições			
	Irganox			Irgafos
Irganox B	1010	3114	1076	168
225	50%	—	—	50%
215	33%	—	—	67%
1411	—	50%	—	50%
921	—	—	33%	67%

Tabela 2.3 Tipos e composições das misturas Irganox LC (antioxidantes primários e antioxidante secundário) [6].

Tipos	Composições			
	Irganox			Irgafos
Irganox LC	1010	3114	1076	12
20	50%	—	—	50%
21	33%	—	—	67%
22	67%	—	—	33%
40	—	50%	—	50%
91	—	—	20%	80%
90	—	—	50%	50%
92	—	—	33%	67%

As aplicações de misturas Irganox LC incluem: PE, PP, e seus copolímeros, EVA, PC, PA, HIPS, ABS, SAN, poliésteres lineares, adesivos e elastômeros (polibutadieno e poliisopreno) e outros substratos orgânicos

Tabela 2.4 Tipos e composições das misturas Irganox HP [6].

Tipos	Composições				HP - 136
	Irganox				
Irganox HP	B 215	B 225	B 921	B 1411	
2215	85%	—	—	—	15%
2225	—	85%	—	—	15%
2921	—	—	85%	—	15%
2411	—	—	—	85%	15%

As aplicações de misturas Irganox HP incluem: PE,PP, e seus copolímeros, PC, poliésteres, blendas PC, PU, HIPS, ABS, SAN, PS, elastômeros e adesivos.

2.2 Revisão Bibliográfica

S. Bastida e colaboradores [12] estudaram o reprocessamento do SAN através do processo de moldagem por injeção em 5 ciclos. O reprocessamento não produziu apreciável mudança na estrutura química verificada entre SAN virgem e após o 4º ciclo de processamento. A massa molar do copolímero sofreu um leve decréscimo detectado pelo acréscimo do índice de fluidez quando o SAN é reprocessado em repetidos ciclos. O módulo de elasticidade permaneceu constante com o reprocessamento. A tensão de ruptura e ductilidade decrescem depois do 4º ciclo, onde um grande aumento do índice de fluidez foi observado. A deterioração das propriedades mecânicas de ruptura foi atribuída ao decréscimo da massa molar. A quebra de cadeias parece ser única no processo de degradação. A coloração amarela do copolímero é devido à degradação de unidades de acrilonitrila no SAN, e deve ocorrer em pequena extensão, abaixo do limite de detecção da técnica, dado a não apreciável mudança no FTIR.

N. Grassie e D.R.Bain [13] realizaram estudos preliminares da mudança do massa molar e formação de produtos voláteis para 292°C, pela degradação térmica do copolímero SAN. Através de Análise Térmica de Volatilização (TVA) verificou-se que o mecanismo de reação não mudou com o aumento da concentração de acrilonitrila no copolímero de 0 para 33,4%. O aumento na taxa de volatilização sobre aquele do poliestireno foi diretamente proporcional para o aumento da concentração acrilonitrila contido no copolímero. A taxa de cisão de cadeias aumentou com a concentração de acrilonitrila. A mudança na massa molar a qual ocorreu durante a reação é claro que o primeiro efeito é das unidades de acrilonitrila sobre a estabilidade, mas existe uma pequena proporção de vínculos fracos os quais são associados com as unidades de estireno e as quais são quebradas instantaneamente para 292°C.

No início do estágio de degradação o número de monômeros liberados por cisão de cadeia é 40 para o poliestireno e 20 para o copolímero com 24,9% em massa de AN. Então, a etapa de propagação da despolimerização não é severamente afetada pelas unidades de AN. A proporção de grandes fragmentos de cadeia (dímero, trimeros etc.) também aumentou com a proporção de AN contida no copolímero

N. Grassie e D.R. Bain [14] estudaram quais produtos resultariam da degradação térmica do SAN para 330°C. Os principais produtos da degradação do SAN puderam ser explicados em termos do mesmo tipo de mecanismo de despolimerização como ocorre no PS o qual envolve a despolimerização para produzir monômero e transferência intramolecular para dar fragmentos cadeia, principalmente dímero e trímero. Foram identificados uma série de 4 dímeros e 4 trímeros.

O aparecimento de ácido cianídrico (HCN) como um sub-produto, esta associado com o desenvolvimento da insaturação etilênica no polímero residual. Os produtos como tolueno e benzeno são produzidos na mesma proporção obtida na degradação do poliestireno puro. Foram identificados monômeros de estireno e acrilonitrila. O estudo demonstrou que a probabilidade que o monômero acrilonitrila seja liberado de um radical terminal

acrilonitrila é aproximadamente metade da probabilidade que o estireno seja liberado de um radical terminal estirênico.

N. Grassie e D. R. Bain [15] pesquisaram sobre cisão de cadeia na degradação térmica do SAN para temperaturas 262, 252 e 240°C. Sob estas condições a volatilização foi negligenciada, e cisão de cadeia pode ser estudada em virtual isolação. Para 262°C três tipos de cisão de cadeia foram constatados, isto é, vínculos fracos as quais estão associadas com os meros de estireno, cisão normal nos segmentos estireno da cadeia e cisão associada com os meros de acrilonitrila. A taxa constante da normal cisão e a cisão associada com unidades de acrilonitrila são na proporção de aproximadamente 1 para 30. A massa molar não teve efeito sobre as taxas de cisão. Para 252°C o mesmo comportamento geral foi observado, exceto daquele do copolímero com a mais alta porcentagem de acrilonitrila 33,4% exibiu um comportamento anômalo. Para 240°C não seguiu a tendência observada para 262°C. Este comportamento para baixas temperaturas acreditou-se estar associado com o fato que o ponto de fusão de vários copolímeros estar nesta faixa temperatura. Então a viscosidade média a qual deve se esperada para ter uma forte influência sobre a reação de cisão cadeia, estará mudando rapidamente com temperatura, composição copolímero e massa molar nesta faixa de temperatura.

G. E. Molau [16] estudou a separação de fases em copolímeros SAN de mesmo par de monômeros, mas com diferentes composições. Uma série de copolímeros SAN foram usados. As composições dos copolímeros foram obtidos pelo nitrogênio contido nas amostras, usando análise de ativação de nêutron, e a análise das fases através de fotomicrografia. Para blendas destes copolímeros o valor crítico na variação da composição foi de 4%, sendo menor de 4% foi miscível não havendo separação de fase e maior 4% há separação de fases.

J.I. Eguiazabal e J. Nazabal [17] estudaram a influência sobre as propriedades físicas devido ao reprocessamento da blenda polimérica PC/ABS (76/24) através do processo de moldagem por injeção em 5 ciclos na temperatura de processo igual a 260°C. O reprocessamento da blenda PC/ABS produziu uma mudança na fase da borrachosa do ABS, devido a reticulação / oxidação. O reprocessamento também causou uma mudança morfológica gerando uma componente na forma de interfase. Estes fatores causaram algumas alterações nas propriedades mecânicas. O módulo de elasticidade (E) e a tensão de escoamento não mudaram com o reprocessamento, enquanto outras propriedades mecânicas como tensão ruptura, resistência Impacto e ductibilidade, foram claramente afetadas, apresentando um decréscimo mais acentuado após o 2º ciclo. O reprocessamento também afetou a densidade e o índice de fluidez onde claras mudanças apareceram antes e depois do 2º ciclo.

P. Sánchez e colaboradores [18] estudaram a influência do reprocessamento sobre as propriedades mecânicas da blenda polimérica comercial polissulfoma/policarbonato (PSU / PC) (40/60) através do processo de moldagem por injeção em 5 ciclos na temperatura de processo igual a 320°C. A degradação foi principalmente térmica, pois não houve mudança na estrutura química da blenda. A degradação da blenda foi maior do que nos componentes puros. O decréscimo da massa molar e a mudança das temperaturas de transição secundária do PC e PSU para altas temperaturas afetaram as propriedades mecânicas pelo decréscimo da ductilidade, tensão ruptura sob tração e resistência ao impacto. A mudança nas propriedades mecânicas e principalmente o nível de mudança da ductilidade não foi devido somente aos fatos mencionados acima, mas também pela probabilidade de mudança da estrutura da blenda em função da dificuldade de observação da estrutura refinada da blenda.

J.I. Eguiazabal e J. Nazabal [19] estudaram a mudança das propriedades do PC, a base de bisfenol – A, através ao reprocessamento via moldagem por injeção de 5 ciclos na temperatura de processo igual a 320°C. O

reprocessamento não alterou a estrutura química do polímero verificada entre o PC virgem com PC após o 5º ciclo de reprocessamento. O aumento da fluidez indica um decréscimo da massa molar como constatado através do GPC, que é resultado da degradação sendo esta aparentando ser somente devido a cisão de cadeias. O módulo de elasticidade (E) não mudou apreciavelmente, enquanto a tensão escoamento sob tração permaneceu constante. A tensão de ruptura, ductilidade sob tração e a resistência ao impacto decresceram como resultado do reprocessamento

S. Bastida colaboradores [20] estudaram os efeitos do reprocessamento sobre as propriedades mecânicas e estrutura de dois polímeros cristal líquido (LCP), Rodrun LC-500 e Vectra B950, através do processo de moldagem por injeção em 5 ciclos para 290°C e 300°C respectivamente. Para a amostra Rodrun o decréscimo na massa molar observado foi provavelmente devido a cisão de cadeias. A porcentagem de cristalinidade não mudou depois do reprocessamento. O decréscimo da massa molar não alterou o módulo de elasticidade (E), embora ductilidade e a tensão de ruptura decresceram após o 3º ciclo. Para a amostra Vectra o decréscimo na massa molar foi acompanhado pela aparência de mudança da estrutura química. A porcentagem de cristalinidade diminuiu conforme redução da T_m a cada ciclo de reprocessamento. Com o decréscimo da cristalinidade ocorreu o decréscimo do módulo de elasticidade (E) e concomitante com o decréscimo da ductilidade, dando um decréscimo na tensão de ruptura de 37% em relação ao valor original após o 5º ciclo de injeção.

A. Ram e S. Getz [21] estudaram a influência no reprocessamento de LDPE analisando a influência variação do nível de cisalhamento sob fluxo sobre as propriedades mecânicas do polímero virgem e do polímero recuperado, utilizando os processos de extrusão (3 ciclos), injeção (15 ciclos), calandra (4 amostragens, sendo 1 cada 5 minutos) e reometro de torque (6 amostragem, sendo 1 a cada 20 minutos). Antes do processamento, o material recuperado apresentava algum grau de reticulação e oxidação.

O material recuperado e processado através de extrusão, injeção e calandra apresentou um acréscimo do índice de fluidez, decréscimo na elasticidade do fundido, observado através do inchamento extrudado e acréscimo da ductilidade sob deformação.

Nas mesmas condições o material virgem apresentou um decréscimo do índice de fluidez e a elasticidade do fundido aumentou, enquanto a ductilidade sob deformação não foi afetada. Ocorreu a degradação do polímero que pode consistir da iniciação de microgels e recombinação das cadeias do polímero por radicais livres. Através do processamento em reometro de torque tipo Haake tanto o material virgem como reciclado apresentou o mesmo comportamento, acréscimo no índice de fluidez e decréscimo na elasticidade do fundido, ductilidade e tensão ruptura sob tração. Isto indica degradação via cisão de cadeia.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Foi utilizado neste trabalho SAN fabricado pela LG Chem., sendo do tipo 80HF. As amostras de SAN virgem, e o SAN recuperado (moído e peneirado) após cada injeção, sendo um total de 5 injeções, foram fornecidos pela empresa Moal Indústria e Comércio Artefatos Plásticos Ltda., que fabrica copo de liquidificadores injetados com esta resina. As características do material são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Propriedades do SAN 80HF

Características	Amostra de SAN Virgem	Método
Fabricante	LG Chem.	-
Composição % *	S = 73,8 AN = 26,2	Análise Elementar
Massa Molar (g/mol) *	Mn = 82.454 Mw = 166.900	Determinado por SEC
Densidade (g/cm ³)	1,07	Dados do Fabricante
MFI (g/10min) *	1,8 (230°C, 1,2Kg)	ASTM D 1238-00

* Medidas efetuadas experimentalmente neste trabalho.

3.2 Métodos

3.2.1 Processamento do Material

Moldagem do produto por injeção

O copolímero SAN virgem foi multiprocessado através de moldagem por injeção na forma de copo de liquidificador até 5 vezes para representar o

reprocessamento, conforme fluxograma da figura 3.1. A estufagem foi realizada por 4 horas à 80°C.

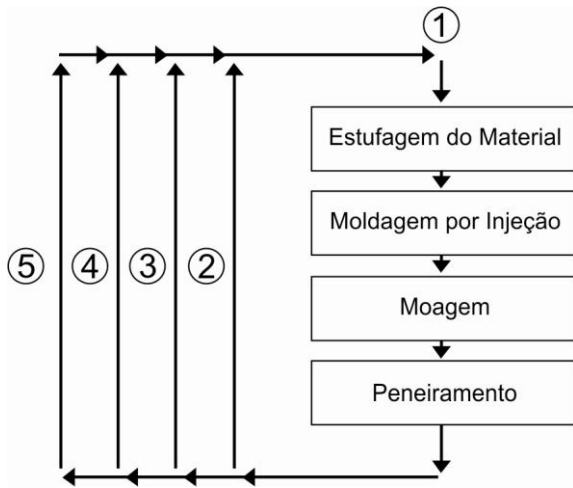


Figura 3.1 Fluxograma de reprocessamento



Figura 3.2 Copo de liquidificador

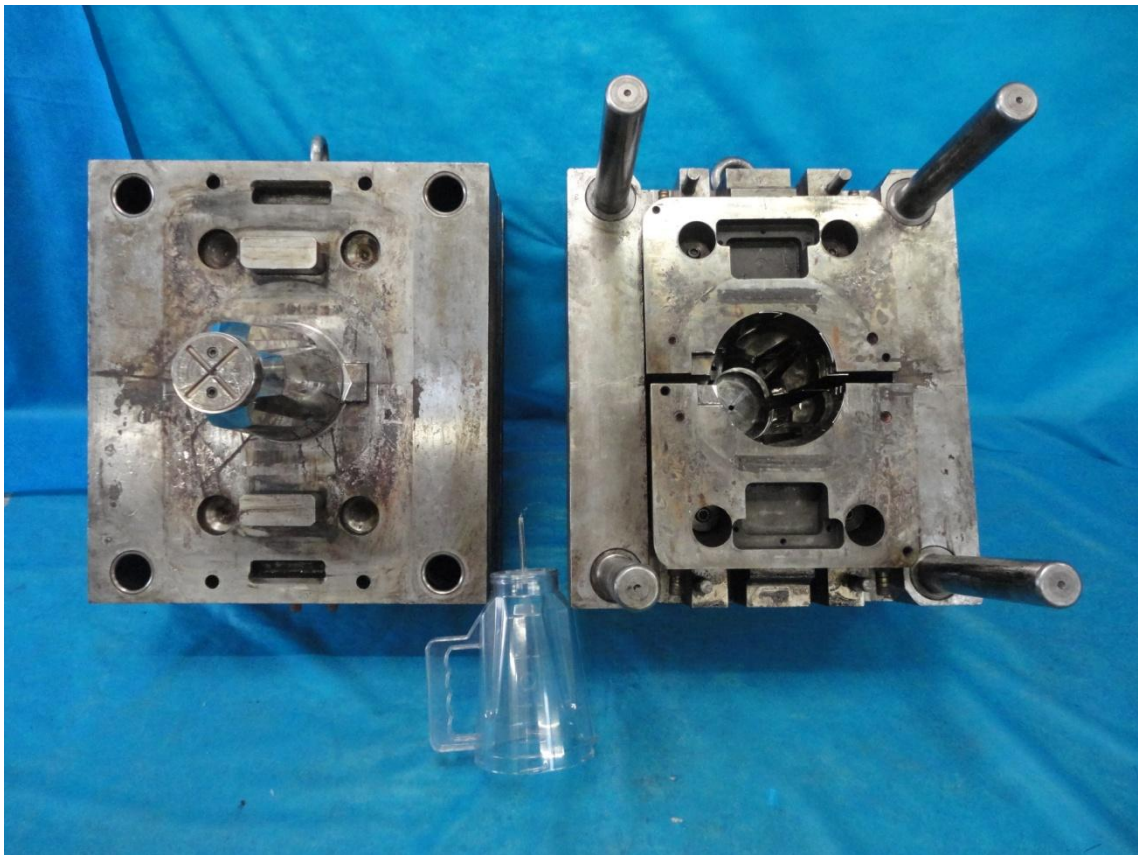


Figura 3.3 Molde do copo de liquidificador

Foi utilizada uma injetora de marca Oriente IHP 2000 H 1115, com as seguintes condições de injeção normais de produção, para este molde e esta máquina:

- Perfil de temperatura no cilindro: 215°C – 220°C – 220°C – 230°C – 220°C
- Temperatura do molde: Matriz 50°C, Macho 25°C
- Tempo de resfriamento: 15s
- Vazão: 260 cm³/s
- Pressão de injeção: 125 Bar
- Pressão de empacotamento: 30 Bar por 8s
- Ciclo 40s

Moldagem dos corpos de prova por injeção

Os materiais SAN virgem e misturas para moldagem dos corpos de prova por injeção foram secos por 12 horas em estufa de circulação à 50°C e 4 horas em estufa à vácuo a 80°C. Na moldagem por injeção foram utilizados moldes com corpos de provas específicos para cada tipo de ensaio: Tração, com dimensões especificadas pela norma ASTM D 638-01, HDT conforme norma ASTM D 648, Vicat conforme norma ASTM D 1525, Impacto Izod conforme norma ASTM D 256 e Transparência conforme norma ASTM D 1003-07.

Foi utilizada uma injetora de marca Arburg 270V para injeção dos corpos de provas referentes aos ensaios: tração, HDT, Vicat, Impacto Izod e uma injetora marca Arburg 370V para injeção dos corpos de prova referente ao ensaio de transparência, ambas com as seguintes condições de injeção:

- Perfil de temperatura no cilindro: 200°C – 220°C – 225°C – 230°C – 230°C
- Temperatura no molde: 45°C
- Tempo de resfriamento: 30s
- Vazão: 20 cm³/s
- Pressão de injeção: 700 Bar
- Pressão de empacotamento: 250 Bar por 10s

3.2.2 Preparação das Misturas

Foram preparadas 2 misturas após cada etapa de reprocessamento conforme Tabela 3.2.

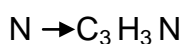
Tabela 3.2 Identificação das misturas

Misturas	Reprocessamentos	SAN após cada reprocessamento %	SAN virgem %
1R30	1º	30	70
1R60	1º	60	40
2R30	2º	30	70
2R60	2º	60	40
3R30	3º	30	70
3R60	3º	60	40
4R30	4º	30	70
4R60	4º	60	40
5R30	5º	30	70
5R60	5º	60	40

3.2.3 Determinação do teor de Acrilonitrila através de Análise Elementar CHNS-O

Foram realizadas análises em um equipamento Fisons Instruments modelo EA 1108 CHNS-O. Esta análise determina a quantidade de átomos de carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre das amostras.

Três amostras de SAN virgem foram analisadas e a partir da porcentagem de nitrogênio encontrado, foi possível determinar a quantidade de acrilonitrila presente no SAN, conforme o cálculo apresentado abaixo.



$$14 \rightarrow 53$$

$$X \rightarrow 100\%$$

$$X = 26,42 \text{ (fator para acrilonitrila)}$$

$$\% \text{ acrilonitrila} = \frac{\% N}{26,42} \times 100$$

$$26,42$$

3.2.4 Índice de Fluidez – MFI

As análises do índice de fluidez do SAN virgem e do SAN após cada reprocessamento foi realizado num equipamento DSM Instrumentação Científica Ltda., modelo MI-1, conforme ASTM D 1238-00, sendo utilizada a temperatura de 230°C com uma carga e 1,2Kg, sendo realizadas cinco análises para cada amostra.

3.2.5 Determinação da Massa Molar

A técnica de SEC foi utilizada para determinar a massa molar do SAN virgem e do SAN após cada reprocessamento. Foi utilizado um cromatógrafo da marca Shimadzu com um detector de índice de refração. Foram retiradas uma amostra de SAN virgem e uma amostra de SAN após cada reprocessamento, sendo solubilizadas em tetrahydrofurano (grau HPLC), após 1 hora as mesmas foram filtradas em filtro de 0,45µm. Em seguida as amostras foram injetadas sob as seguintes condições de análise.

- Volume de injeção: 20 µL
- Vazão: 1,0 mL/min.
- Temperatura: 35°C
- Curva de calibração utilizou 15 padrões de poliestireno (PS)

3.2.6 Reômetria Capilar

Esta técnica foi utilizada para avaliar o comportamento da viscosidade do SAN virgem e o SAN após cada reprocessamento em função das taxas de cisalhamento desenvolvidas no processo de moldagem por injeção. Foi utilizado um reômetro capilar computadorizado marca Instron, com a temperatura de trabalho de 230°C. Foram utilizados uma amostra de SAN virgem e uma amostra de cada reprocessamento.

3.2.7 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier.

O espectro do SAN virgem e após o 5^o reprocessamento foi utilizado para verificar se houve mudança na estrutura química material durante o seu reprocessamento. Ele foi obtido num espectrômetro FTIR Perkin Elmer Spectrum 1000 com uma resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram preparadas através de filmes finos obtidos por compressão a partir de uma solução dos polímeros em clorofórmio.

3.2.8 Ensaio de Resistência Mecânica sob Tração.

Os ensaios de tração uniaxial do SAN virgem e suas misturas, foram realizados em corpos de prova injetados conforme a norma ASTM D 638-01. Os ensaios foram conduzidos numa máquina universal de ensaios mecânicos Instron, modelo 5569, na temperatura ambiente de $23 \pm 2^\circ\text{C}$, com célula de carga 50KN e velocidade de ensaio 5mm/min. Foram utilizados 5 corpos de prova para cada ensaio.

3.2.9 Ensaio de Resistência ao Impacto Izod, com Entalhe e Método A (corpo de prova na posição vertical e o martelo bate na face em que se encontra o entalhe).

Os ensaios de resistência ao impacto Izod com entalhe, método A, do SAN virgem e suas misturas, foram realizados em corpos de prova injetados e o entalhe usinado, conforme a norma ASTM D 256. Os ensaios foram realizados numa máquina de ensaios de impacto Izod e Charpy, marca Ceast, modelo Resil 25 P/N 6545.500, na temperatura ambiente de $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Foram utilizados 10 corpos de prova para cada ensaio.

3.2.10 Determinação da Temperatura de Deflexão ao Calor (HDT), método A (Tensão 1,82 MPa e taxa 120°C/h)

Para determinar a temperatura de deflexão ao calor-HDT, método A, do SAN virgem e suas misturas, foram utilizados corpos de prova injetados conforme a norma ASTM D 648. Os ensaios foram realizados num medidor de temperatura de deflexão térmica (HDT), e ponto de amolecimento Vicat, marca Ceast, modelo HDT6 Vicat P/N 6921. Foram utilizados 12 corpos de prova para cada ensaio.

3.2.11 Determinação da Temperatura de Amolecimento Vicat, método B (Força 50N e taxa 120°C/h)

Para determinar a temperatura de amolecimento Vicat, método B do SAN virgem e suas misturas, foram utilizados corpos de prova injetados conforme norma ASTM D 1525. Os ensaios foram realizados num medidor de temperatura de deflexão térmica (HDT) e ponto de amolecimento Vicat, marca Ceast, modelo HDT 6 Vicat P/N 6921. Foram utilizados 12 corpos de prova para cada ensaio.

3.2.12 Determinação das Propriedades Óticas-Transmitância, Haze e Claridade

Para determinar as propriedades óticas do SAN virgem e misturas foram utilizados corpos de prova injetados conforme norma ASTM D 1003-07 com espessura de 3,17mm. Os ensaios foram realizados num medidor marca BYK Gardner, modelo Haze-Gard Plus. Foram utilizados 5 corpos de prova para cada ensaio.

3.2.13 Determinação do Índice de Amarelecimento

Para determinar o índice de amarelecimento do SAN virgem e suas misturas, foram utilizados os corpos de prova do item 3.2.12. Os ensaios foram realizados num medidor marca Any Hunter Lab. color measurement instrument, conforme norma ASTM D 1925 para 2º. Foram utilizados 5 corpos de prova para cada ensaio.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização do SAN Virgem e após cada etapa de Reprocessamento

4.1.1 Análise do Reprocessamento através de Índice de Fluidez – MFI

O MFI do SAN virgem e após cada processamento são apresentados na Tabela 4.1 e na Figura 4.1, mostrando um aumento da fluidez a cada processamento atingindo um aumento de até em torno de 20% em relação ao material virgem. Isto é, conseqüência do decréscimo da viscosidade indicando cisão de cadeia molecular como conseqüência decréscimo da massa molecular ponderal média M_w a cada processamento [22].

Tabela 4.1 Número de ciclos de processamento do SAN x MFI

Nº de ciclos de Processamento	MFI (g/10min)
Virgem	1,8
1	1,8
2	1,9
3	2,0
4	2,1
5	2,2

* Não foi mencionado o desvio amostral, em função da variabilidade ser pequena.

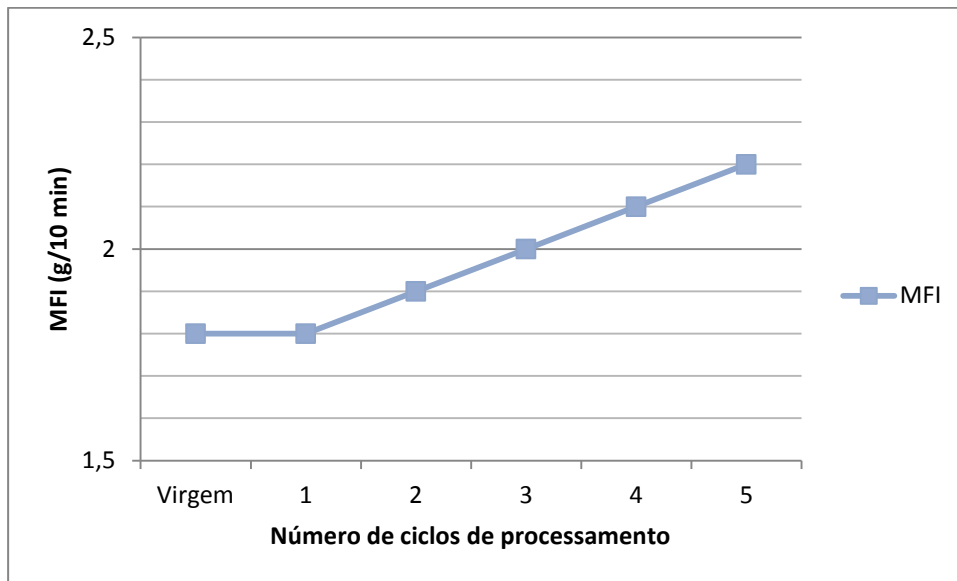


Figura 4.1 Gráfico do número de ciclos de processamento do SAN x MFI

4.1.2 Caracterização de Massas Molares em função do Reprocessamento

As massas molares do SAN virgem e após cada processamento são apresentadas na Tabela 4.2 e Figuras 4.2, 4.3 e 4.4. A massa molar ponderal média (M_w) apresenta uma tendência de decréscimo após cada processamento, indicando cisão de cadeia molecular, aumento do MFI conforme descrito no item 4.1.1. A massa molar numérica média (M_n) não apresentou nenhuma tendência após cada processamento, o mesmo ocorrendo com a polidispersividade (M_w/M_n).

Tabela 4.2 Número de ciclos de processamento do SAN x massas molares

Nº de ciclos de Processamento	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mw/Mn
Virgem	82.454	166.900	2,02
1	78.729	166.190	2,11
2	84.921	166.893	1,97
3	69.120	160.830	2,33
4	82.390	162.912	1,98
5	75.010	159.979	2,13

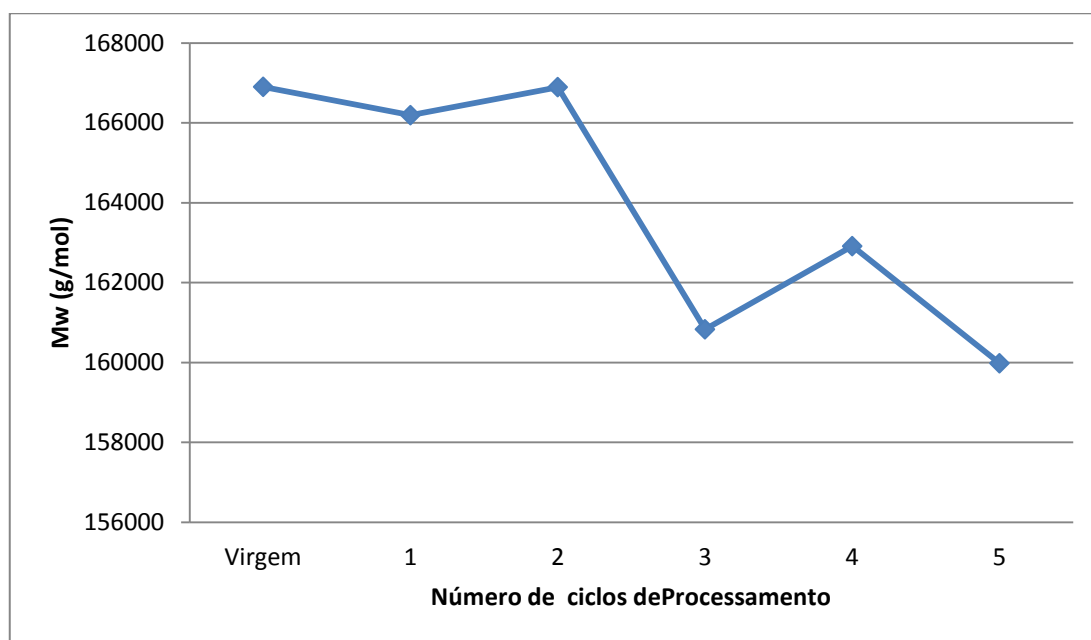


Figura 4.2 Gráfico da massa molar ponderal média (Mw) x número de ciclos de processamento do SAN

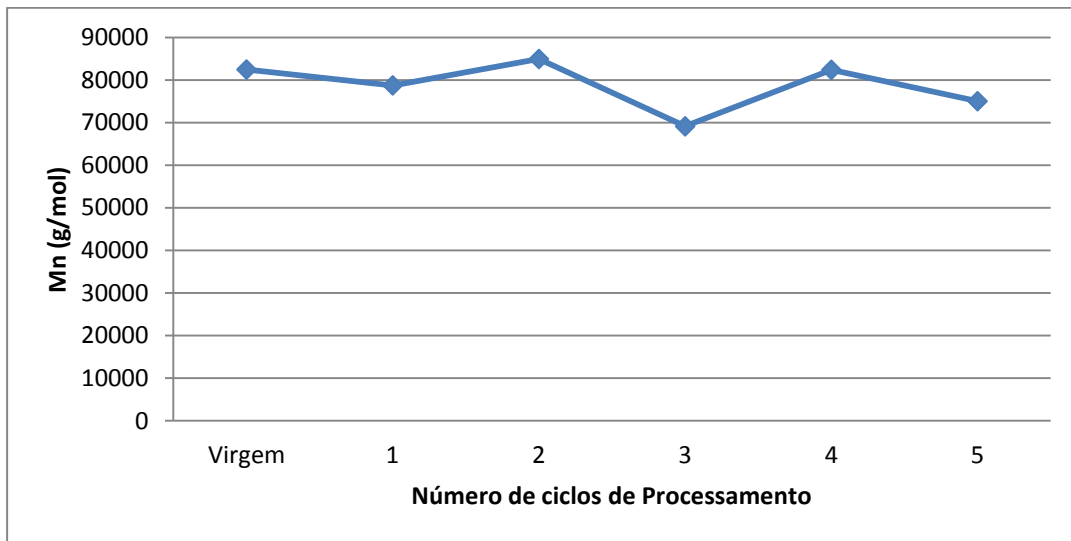


Figura 4.3 Gráfico da massa molar numérica média (M_n) x número de ciclos de processamento do SAN

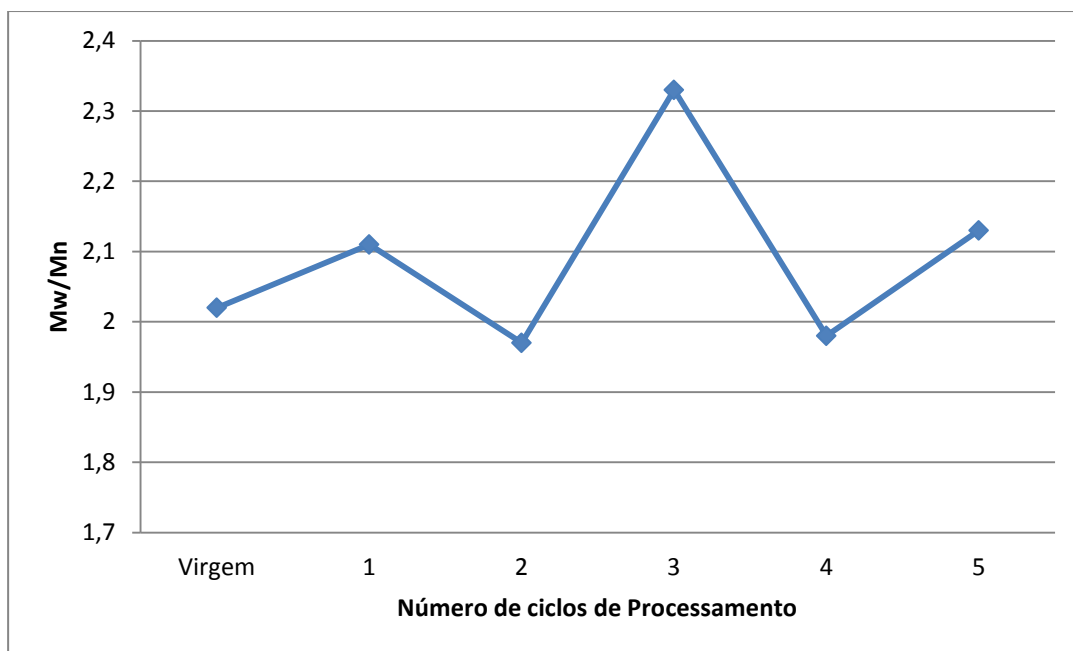


Figura 4.4 Gráfico da Polidispersividade (M_w/M_n) X número de ciclos de processamento do SAN

4.1.3 Análise do Reprocessamento através de Reometria Capilar

A figura 4.5 mostra as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento (de 50 a 10.000 s^{-1}) do SAN virgem e após cada processamento. A viscosidade nas baixas taxas de cisalhamento é afetada pela massa molar ponderal média (M_w), e nas altas taxas de cisalhamento é dependente da largura da curva de distribuição de massa molar, para a mesma M_w , expressa através da polidispersão, a qual se manteve próximo a 2 para SAN virgem e após múltiplas injeções [23]. A partir de 200 s^{-1} os valores de viscosidade parecem não depender do número de processamentos. Em taxas de cisalhamento inferiores os valores parecem estar em concordância com as medidas de MFI. O reprocessamento em 3 vezes proporcionou o menor valor de M_w e de viscosidade. Esta amostra também apresentou o menor valor de M_w e maior polidispersão.

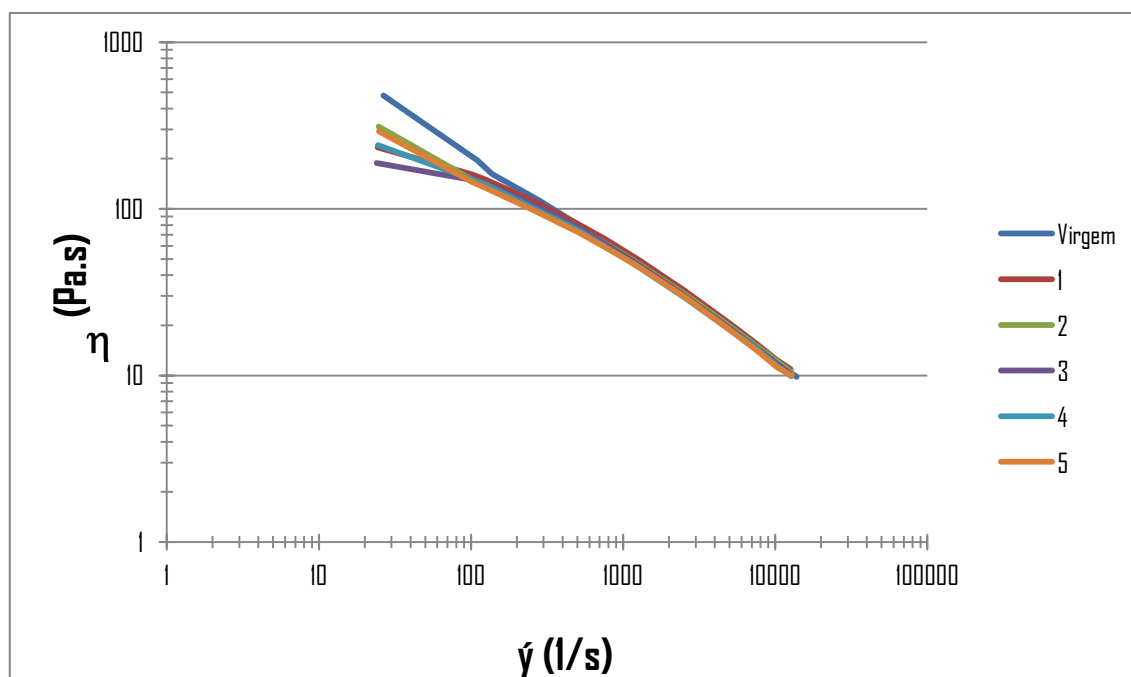


Figura 4.5 Curvas de reometria capilar da viscosidade X taxa de cisalhamento para cada ciclo de processamento do SAN

4.1.4 Análise do Reprocessamento através de Espectroscopia de Infravermelho

O espectro de infravermelho do SAN virgem e após o 5^o processamento são apresentados na Figura 4.6 e 4.7 e na Tabela 4.3. Comparando o espectro da Figura 4.6 com o da Figura 4.7 não foi detectada mudança significativa na estrutura química (ciclização dos grupos laterais da AN), no multiprocessamento do copolímero SAN.

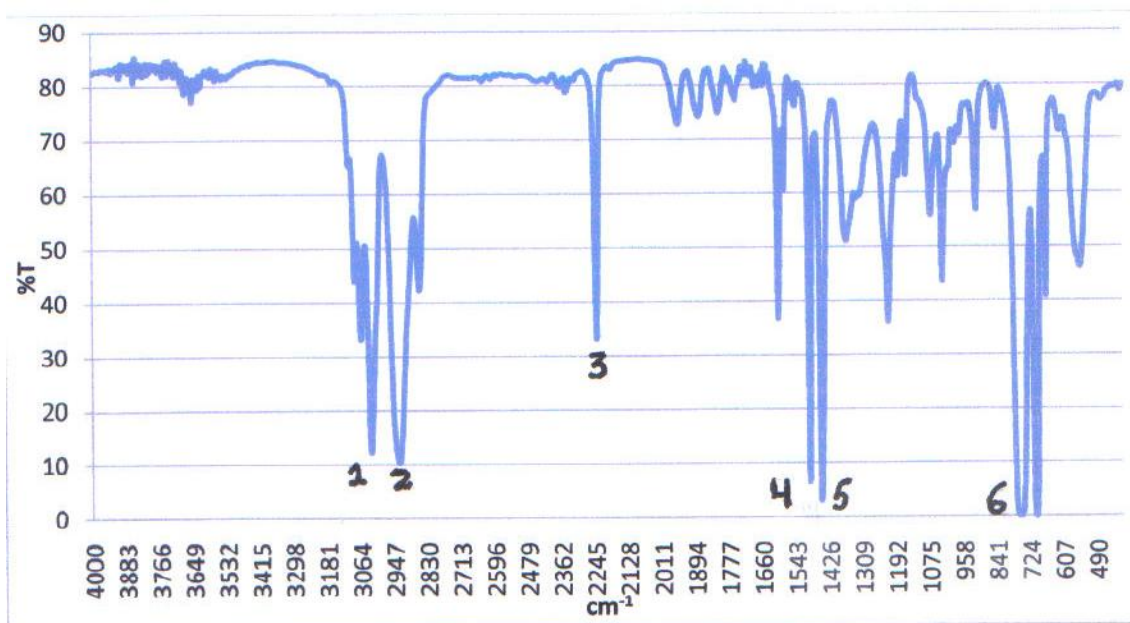


Figura 4.6 Espectro de FTIR do SAN Virgem

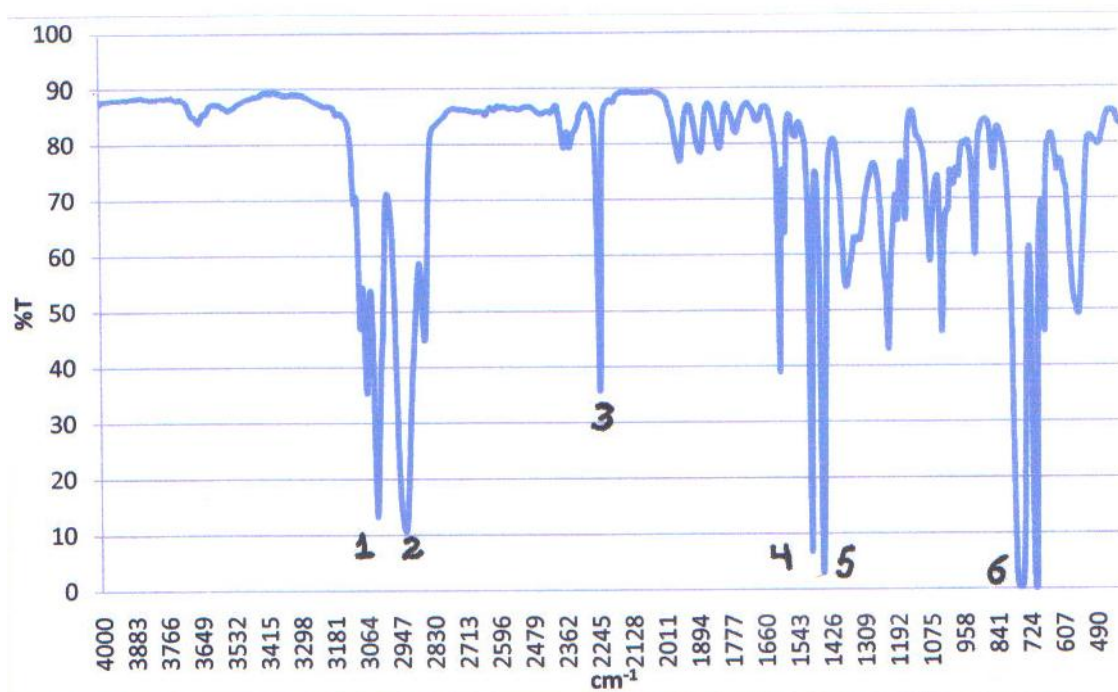


Figura 4.7 Espectro de FTIR do SAN após o 5º processamento

Tabela 4.3 Relação do espectro de FTIR do SAN

Sequência	Nº de onda / cm	Atribuição
1	Acima 3000	= C – H anel aromático, estiramento
2	3000	- C-H estiramento
3	2250	- C≡N estiramento
4	1600 e 1475	C = C anel aromático, estiramento
5	1465	- CH ₂ flexão
6	690 e 750	C – H mono – substituição do anel

4.2 Caracterizações do SAN virgem e suas Misturas com SAN Reprocessado

4.2.1 Propriedades Mecânicas sob Tração SAN Virgem e suas Misturas

As propriedades mecânicas de tração entre SAN virgem e suas misturas com SAN reprocessado estão apresentadas na Tabela 4.4 e Figuras 4.8, 4.9 e 4.10. Comparando os resultados da tensão de ruptura (MPa), alongamento na ruptura (%) e módulo de elasticidade (GPa) não se observou variações significativas entre SAN virgem e as suas misturas, independentemente das composições estudadas. Os resultados obtidos neste trabalho conforme Tabela 4.4 estão coerentes com os valores apresentados pela ficha técnica do fabricante do SAN virgem [24].

Tabela 4.4 Propriedades mecânicas de tração X SAN virgem e suas misturas

Material	Virgem	1R30	1R60	2R30	2R60	3R30	3R60	4R30	4R60	5R30	5R60
Tensão de Ruptura (MPa)	68	66	67	66	69	66	68	68	67	67	66
Desvio	1,3	3,1	1,5	3,2	0,3	2,4	0,3	0,9	1,9	1,7	3,1
Alongamento na Ruptura (%)	3,2	3,2	3,2	3,2	3,4	3,2	3,4	3,4	3,3	3,4	3,3
Desvio	0,11	0,16	0,1	0,15	0,11	0,14	0,1	0,08	0,1	0,15	0,12
Módulo de Elasticidade (GPa)	2,5	2,5	2,6	2,4	2,5	2,5	2,4	2,4	2,5	2,3	2,2
Desvio	0,15	0,1	0,02	0,13	0,17	0,09	0,21	0,16	0,06	0,12	0,11

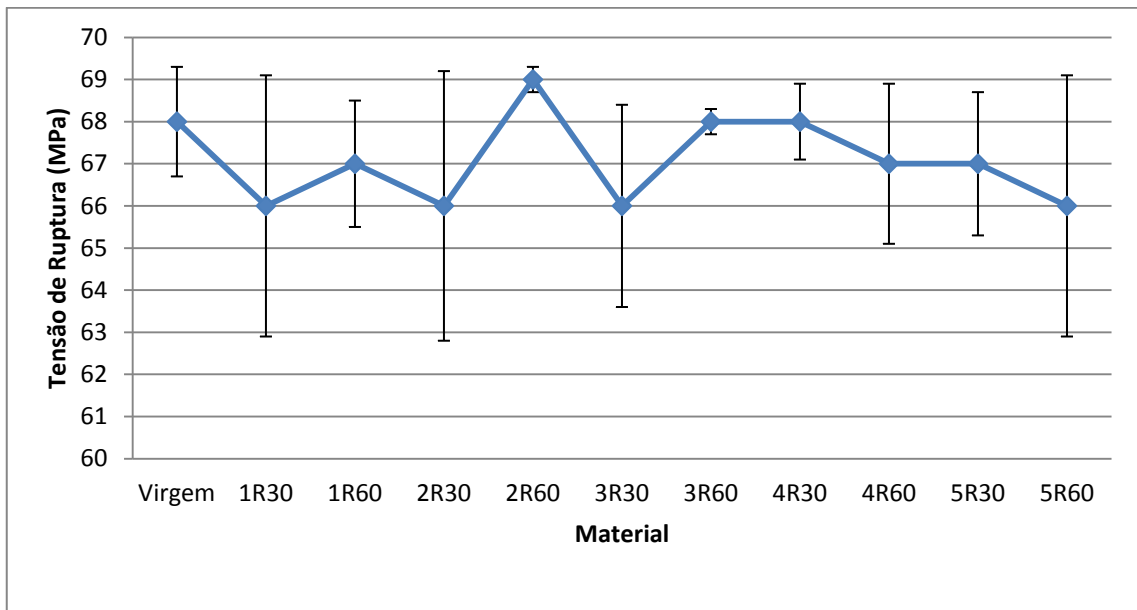


Figura 4.8 Gráfico da tensão de ruptura X SAN virgem e suas misturas

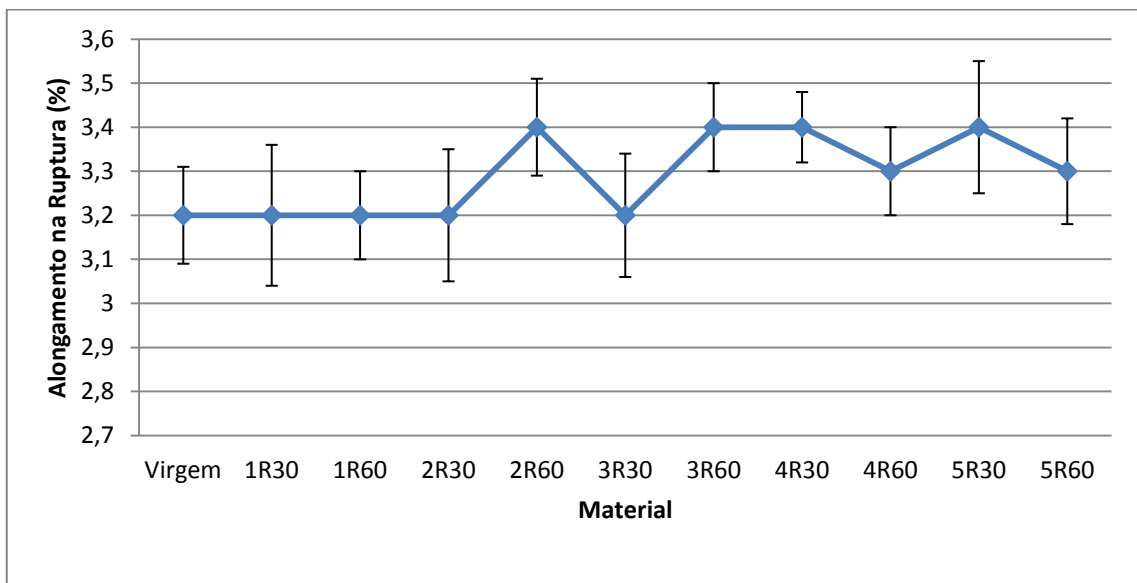


Figura 4.9 Gráfico alongamento na ruptura x SAN virgem e suas misturas

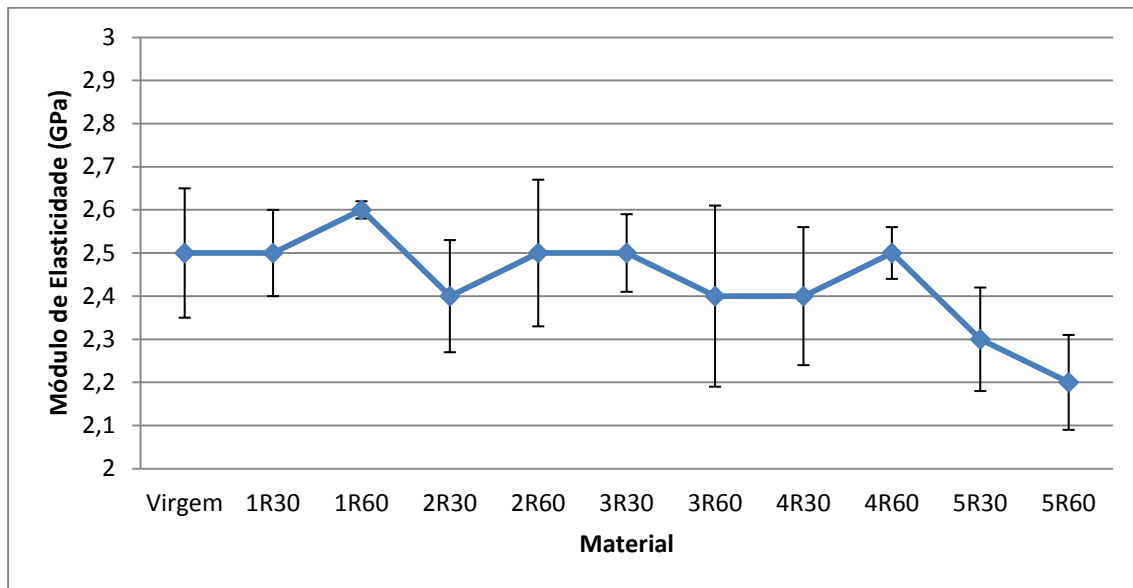


Figura 4.10 Gráfico módulo de elasticidade X SAN virgem e suas misturas

4.2.2 Ensaio de Resistência ao Impacto Izod, com Entalhe, Método A SAN Virgem e suas Misturas

A resistência ao impacto Izod, com entalhe, método A entre SAN virgem e misturas estão apresentadas na Tabela 4.5 e Figura 4.11. Analisando os resultados verifica-se que não houve variação significativa entre SAN virgem e misturas.

Tabela 4.5 Resistência ao impacto Izod, com entalhe, método A X SAN virgem e suas misturas

Material	Virgem	1R30	1R60	2R30	2R60	3R30	3R60	4R30	4R60	5R30	5R60
E_{Impacto} (J/m)	16	15	12	12	13	15	14	15	13	17	13
Desvio	4,1	6,6	3,0	1,8	2,8	4,3	4,5	3,8	4,9	4,8	3,7

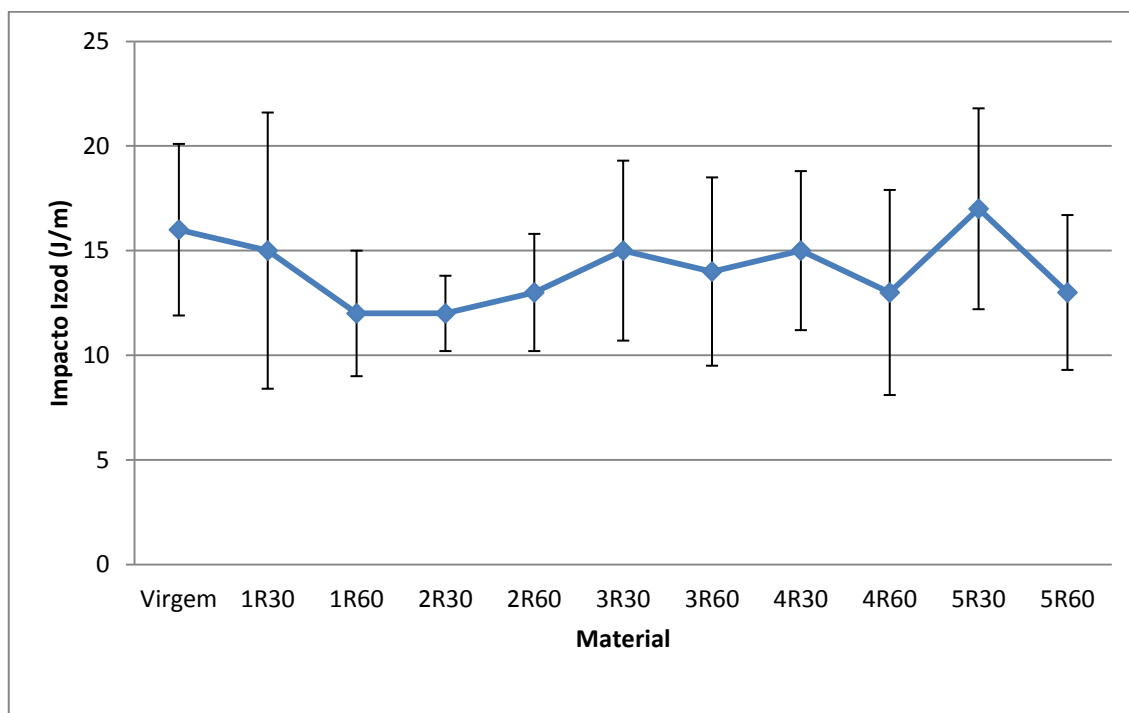


Figura 4.11 Gráfico da resistência ao impacto Izod, com entalhe, método A x SAN virgem e suas misturas

4.2.3 Temperatura de Deflexão ao Calor – HDT – Método A (Tensão 1.82 MPa e taxa 120°C/h) SAN Virgem e suas Misturas

A temperatura de deflexão ao calor – HDT entre SAN virgem e misturas estão apresentadas na Tabela 4.6 e Figura 4.12. Analisando os resultados verifica-se que não houve variação significativa entre SAN virgem e suas misturas.

Tabela 4.6 Temperatura de deflexão ao calor – HDT x SAN virgem e suas misturas

Material	Virgem	1R30	1R60	2R30	2R60	3R30	3R60	4R30	4R60	5R30	5R60
T(°C)	85	85	84	85	85	85	85	85	84	85	85
Desvio	0,7	0,5	0,6	0,6	0,9	1	0,4	0,5	0,4	0,4	0,8

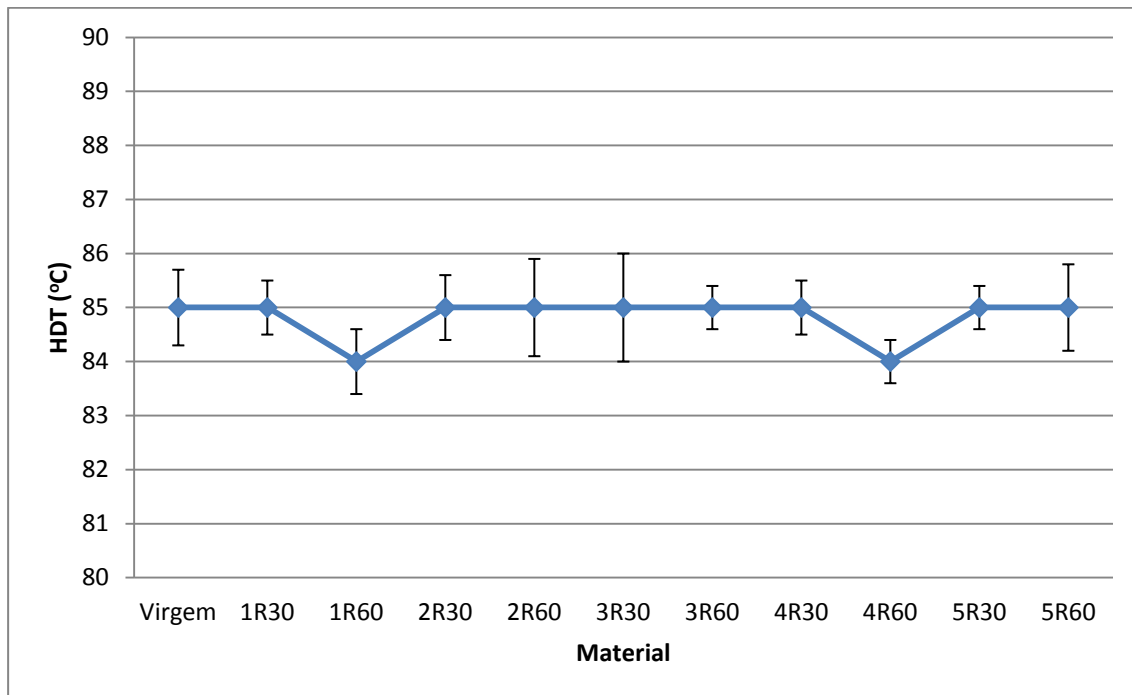


Figura 4.12 Gráfico da temperatura de deflexão ao calor – HDT x SAN virgem e suas misturas

4.2.4 Temperatura de Amolecimento Vicat, Método B (Força 50N e taxa 120°C/h) SAN Virgem e suas Misturas

A temperatura de amolecimento Vicat entre SAN virgem e misturas estão apresentadas na Tabela 4.7 e Figura 4.13. As temperaturas de amolecimento Vicat das misturas sofreram um acréscimo em relação ao SAN virgem.

Tabela 4.7 Temperatura de amolecimento Vicat x SAN virgem e suas misturas

Material	Virgem	1R30	1R60	2R30	2R60	3R30	3R60	4R30	4R60	5R30	5R60
T(°C)	101	103	103	103	103	103	103	103	103	104	104
Desvio	0,5	0,6	0,3	0,4	0,6	0,6	0,5	0,4	0,5	0,4	0,5

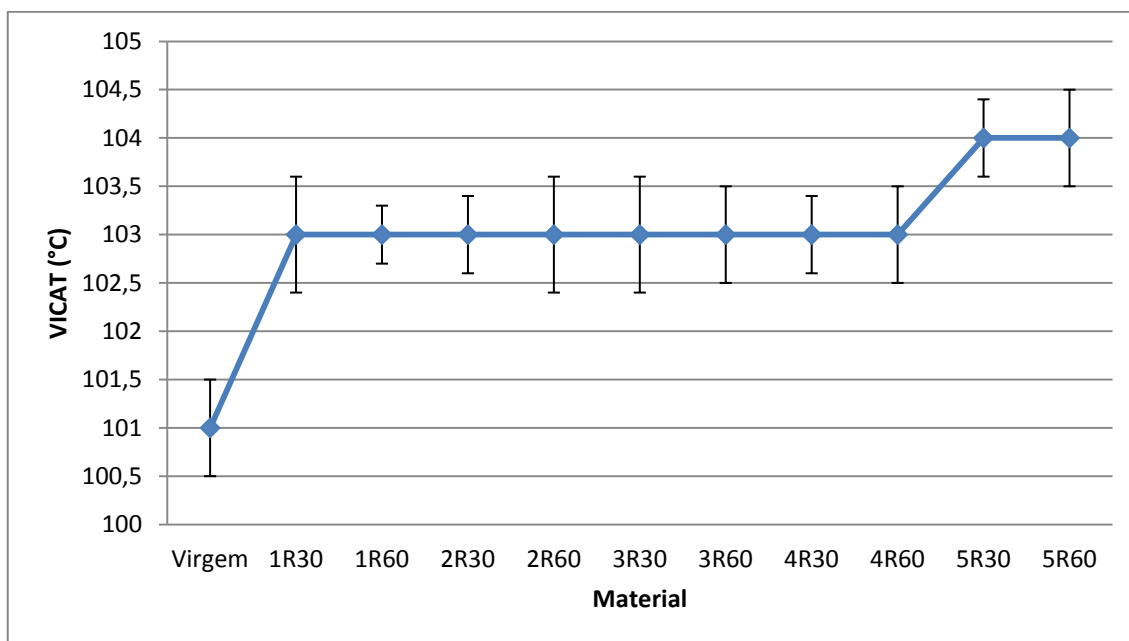


Figura 4.13 Gráfico da temperatura de amolecimento Vicat x SAN virgem e suas misturas

4.2.5 Propriedades Óticas – Transmitância, Haze e Claridade SAN Virgem e suas Misturas

As propriedades óticas entre SAN virgem e suas misturas estão apresentadas na Tabela 4.8 e Figuras 4.14, 4.15 e 4.16. Comparando os resultados de Transmitância, *Haze* (opacidade) e Claridade (transparência) não apresentaram variações significativas. São definidas como: Transmitância é a fração de luz transmitida em relação à luz incidente, *Haze* é a fração de luz transmitida que desvia do feixe transmitido em mais de $2,5^\circ$ e Claridade é a fração de luz transmitida que desvia do feixe transmitido em menos de $2,5^\circ$.

Tabela 4.8 Propriedades óticas X SAN virgem e suas misturas

Material	Virgem	1R30	1R60	2R30	2R60	3R30	3R60	4R30	4R60	5R30	5R60
Transmitância(%)	86,7	86,7	87,3	86,9	87,1	87,1	86,8	86,5	86	86,7	85,4
Desvio	0,6	0,2	0,1	0,6	0,2	0,2	0,2	0,4	0,4	0,2	0,2
Haze (%)	3,10	3,05	2,97	3,55	3,36	3,09	3,07	3,07	3,14	2,22	3,22
Desvio	0,7	0,9	0,33	0,94	0,23	0,45	0,31	0,51	0,51	0,26	0,18
Clareza (%)	97,8	98,1	98,1	98	97,8	98,1	97,9	98,1	97,9	98,2	97,8
Desvio	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1

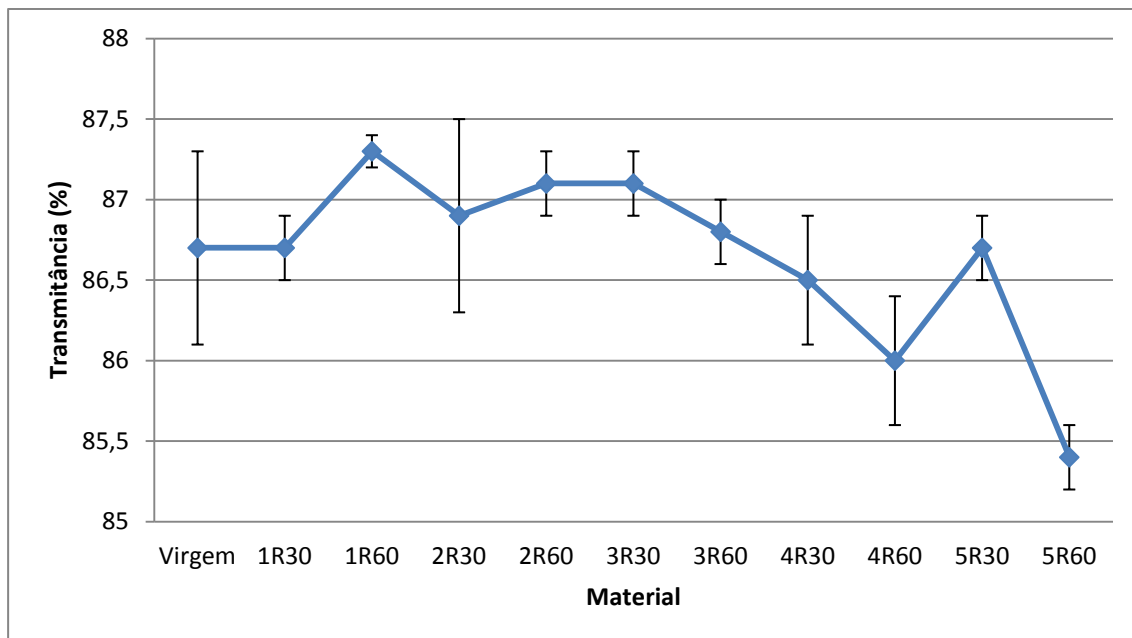


Figura 4.14 Gráfico da transmitância x SAN virgem e suas misturas

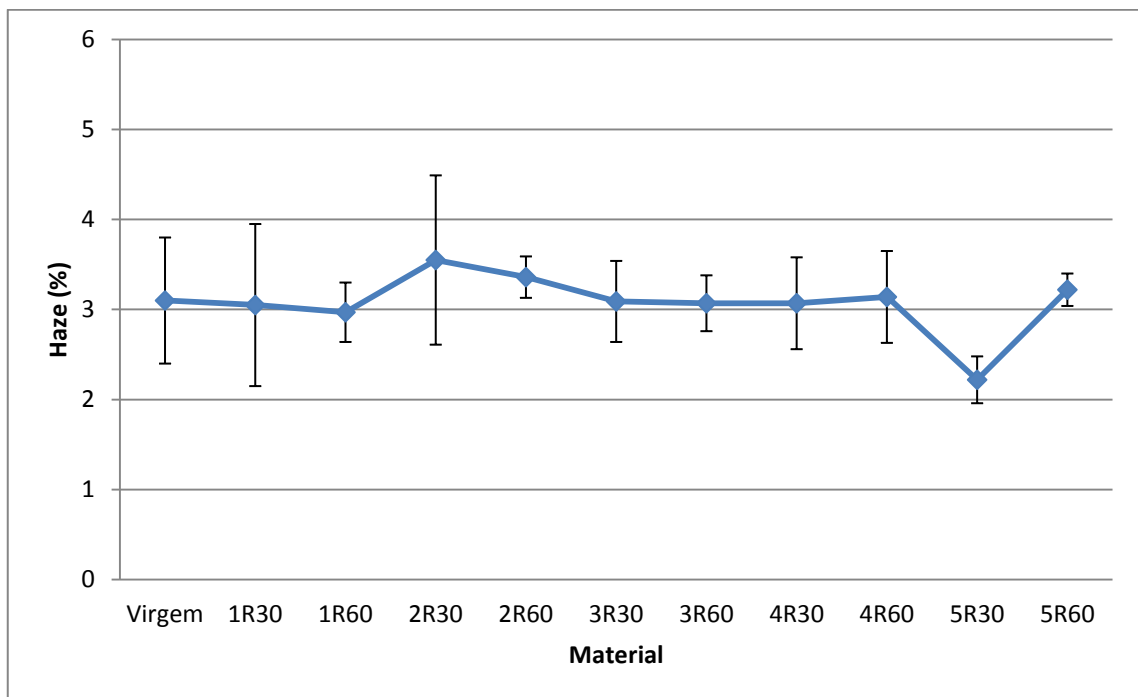


Figura 4.15 Gráfico do haze x SAN virgem e suas misturas

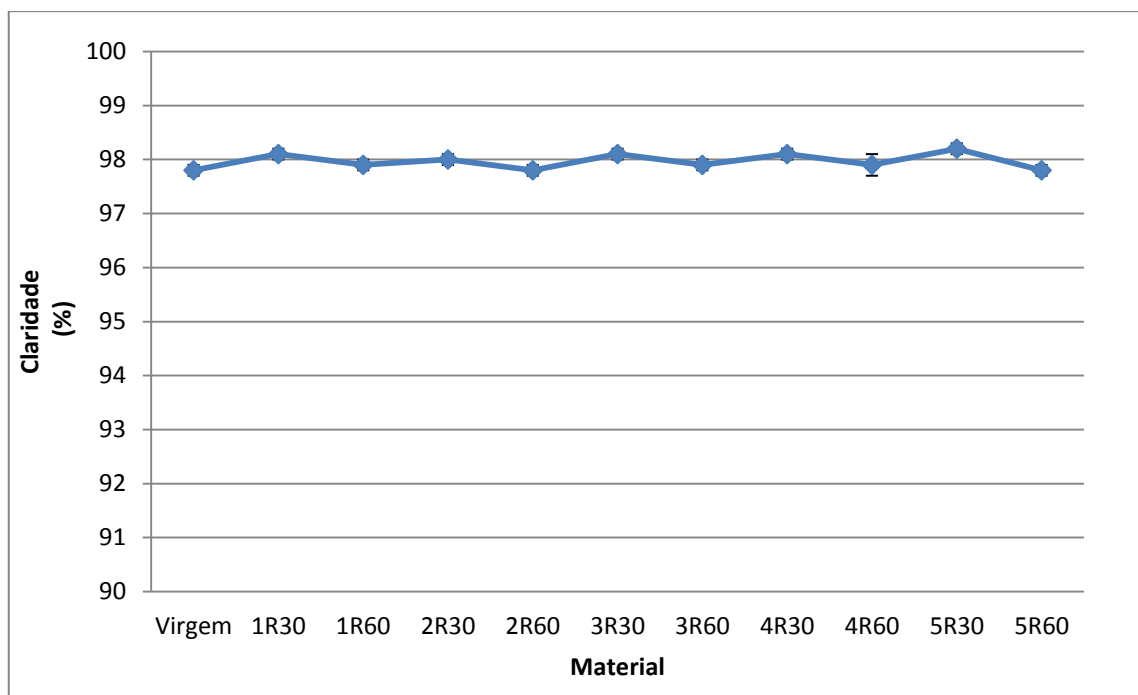


Figura 4.16 Gráfico da claridade x SAN virgem e suas misturas

4.2.6 Índice de Amarelecimento SAN Virgem e suas Misturas

O Índice de amarelecimento entre SAN Virgem e suas misturas estão apresentadas na Tabela 4.9 e Figura 4.17. Analisando os resultados verifica-se uma tendência de um leve e progressivo aumento no índice de amarelecimento das misturas em relação ao SAN virgem, em função do número de reprocessamento do SAN virgem e da % do SAN reprocessado utilizado nas misturas.

Tabela 4.9 Índice de amarelecimento x SAN virgem e suas misturas.

Material	Virgem	1R30	1R60	2R30	2R60	3R30	3R60	4R30	4R60	5R30	5R60
Índ. Amarel.	-14,3	-11,7	-9,1	-11,3	-8,3	-9,2	-6,7	-7,5	-4,4	-4,9	-0,6
Desvio	0,80	0,88	0,56	1,63	0,53	0,51	0,16	0,55	0,73	0,90	1,11

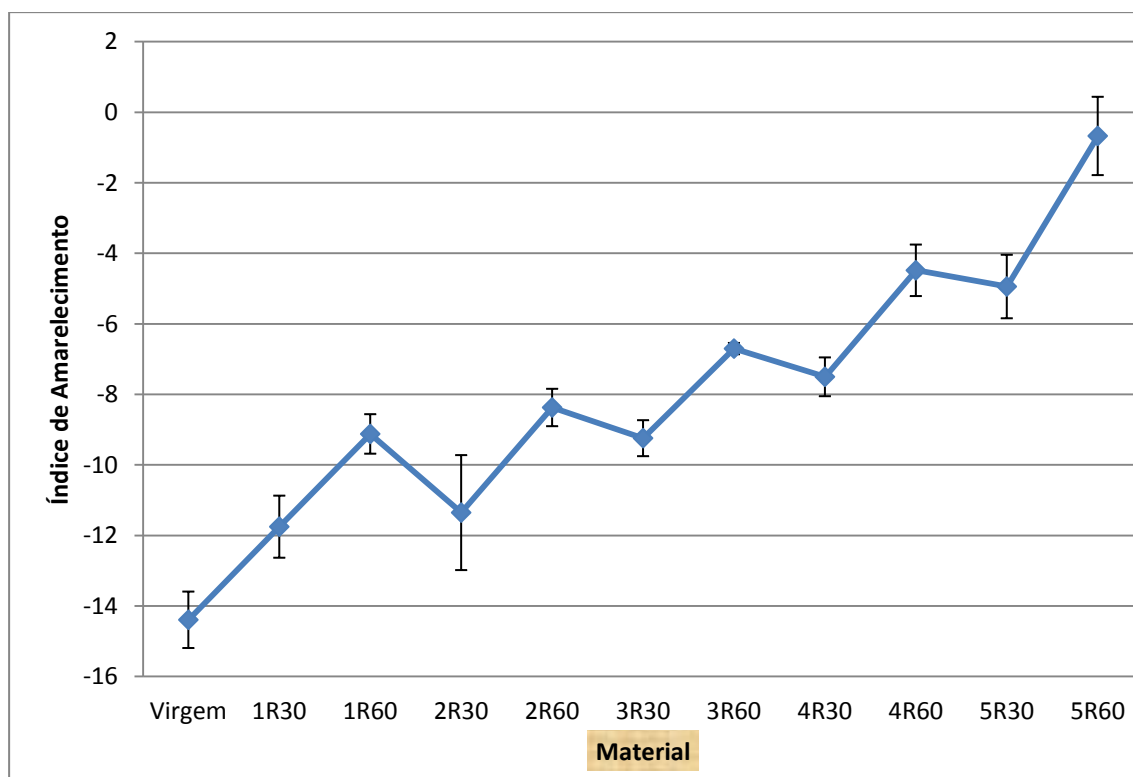


Figura 4.17 Gráfico do Índice de Amarelecimento x SAN virgem e suas misturas

5 CONCLUSÃO

Para as condições utilizadas no reprocessamento do SAN através da moldagem por injeção do copo de liquidificador não produziram mudanças significativas na estrutura química do SAN. A massa molar ponderal média (M_w) sofreu um leve decréscimo detectado por SEC e MFI quando SAN é submetido a múltiplas injeções, 5 ciclos. SAN mostra um leve e progressivo amarelecimento durante seu reprocessamento, devido a degradação (ciclização dos grupos laterais da AN) de segmentos de AN no SAN, a qual deve ocorrer abaixo do limite de detecção da técnica, dado a não mudanças significativas no espectro FTIR.

Para baixas taxas de cisalhamento a viscosidade do SAN é função da massa molar ponderal média (M_w), e para altas taxas de cisalhamento é dependente da largura da curva de distribuição de massa molar, para uma mesma M_w .

As propriedades mecânicas de tração, resistência ao impacto Izod e temperatura de deflexão ao calor-HDT entre o SAN virgem e misturas não apresentaram variações significativas devido a variação da massa molar ponderal média (M_w) do SAN reprocessado usado nas misturas e suas respectivas porcentagens.

As temperaturas de amolecimento Vicat das misturas sofreram um acréscimos de $\sim 2\%$ em relação ao SAN virgem.

As propriedades óticas-Transmitância, *Haze* e *Claridade* entre SAN virgem e misturas não apresentaram variações significativas devido ao leve e progressivo amarelecimento do SAN reprocessado usado nas misturas e suas respectivas porcentagens.

Os índice de amarelecimento das misturas apresentaram um leve e progressivo aumento em relação ao SAN virgem.

Pode-se concluir que as misturas podem ser utilizadas para um novo processamento devido às variações não serem significativas nas propriedades

analisadas. Esta utilização pode fornecer propriedades próximas do SAN virgem.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudar o comportamento das propriedades do material reprocessado após cada reprocessamento.

Utilizar aditivo (corretor ótico) em função do leve e progressivo amarelecimento a cada reprocessamento.

Estudar outras propriedades reológicas através da reometria Cone/Placa como elasticidade do fundido, espectro de tempos de relaxação, viscosidade a baixas taxas de cisalhamento.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 - WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de Engenharia**, Artliber Editora, 350.p., 2005

2 - PENG, F.M. **Acrylonitrile Polymers**. In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 1, John Wiley & Sons, New York, p. 426–470, 1985.

3 - LENZ, R.W. **Organic Chemistry of Synthetic High Polymers**, Interscience Publishers, 819p., 1967.

4- HARADA, J. **Moldes para Injeção de Termoplásticos**, Artliber Editora, 308.p., 2004.

5 - MANRICH, S. **Processamento de Termoplásticos**, Artliber Editora, 431p., 2005.

6 - AGNELLI, J.A.M. **Degradação, Estabilização e Envelhecimento de Polímeros**, ABPol, São Carlos, 200p.; 1997. (Apostila).

7 - RABELLO, M. **Aditivção de Polímeros**. Artliber Editora, 242 p.,2000.

8 - CARLSSON, D.J.; WILES, D.M. **Degradation**. In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Vol.4; John Wiley & Sons, New York, p. 630-696, 1986.

9 - WINTERMYER, R.L.; BUZANOWSKI, W.C. **Styrene Polymers**. In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol.16, John Wiley & Sons, New York, p.1-241, 1989.

10 - DE PAOLI, M-A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**, Artliber Editora, 286p., 2009.

11 - GRASSIE, N.; SCOTT, G. **Polymer Degradation & Stabilisation**. Cambridge University Press, New York, 221p., 1985.

12 - BASTIDA, S.; MARIETA, C.; EGUIAZÁBAL, J.I.; NAZABAL, J. **Effects of reprocessing on the nature and properties of SAN**. Eur. Polym. J., Vol. 31, no. 7, p. 643- 646, 1995.

13 - GRASSIE, N.; BAIN, D.R. **Thermal Degradation of Copolymers of Styrene and Acrylonitrile**. Preliminary Investigation of Changes in Molecular Weight and the Formation of Volatile Products. Journal of Polymer Science, part A-1, Vol.8, p.2653-2664, 1970.

14 - GRASSIE, N.; BAIN, D.R. **Thermal Degradation of Copolymers of Styrene and Acrylonitrile**. Reaction Products. Journal of Polymer Science, Part A-1, Vol. 8, p.2665–2677, 1970

15 - GRASSIE, N.; BAIN, D.R. **Thermal Degradation of Copolymers of Styrene and Acrylonitrile**. Chain-Scission Reaction. Journal of Polymer Science, Part A-1, Vol.8, p.2679-2688,1970.

16 - MOLAU, G.E. **Heterogeneous Polymer Systems**. 3. Phase Separation in Styrene – Acrylonitrile Copolymers. Journal of Polymer Science, Part B – Polymer Letters, Vol. 3, p.1007–1015, 1965.

17 - EGUIAZÁBAL, J.I.; NAZÁBAL, J. **Reprocessing Polycarbonate/ Acrylonitrile – Butadiene-Styrene Blends: Influence on Physical Properties**. Polymer Engineering and Science, Vol. 30, nº 9, p. 527 – 531, 1990.

18 - SÁNCHEZ, P.; REMIRO, P.M.; NAZÁBAL, J. **Influence of Reprocessing on the Mechanical Properties of a Comercial Polysulfone/ Polycarbonate Blend**. Polymer Engineering and Science, Vol. 32, nº 13 , p. 861-867, 1992.

- 19 - EGUIAZÁBAL, J.I.; NAZÁBAL, J. **Effect Reprocessing on the properties of Bisphenol-A Polycarbonate**. European Polymer Journal, Vol.25, nº 9, p. 891-893, 1989.
- 20 - BASTIDA, S.; EGUIAZÁBAL, J.I; NAZÁBAL, J. **Reprocessing of Liquid – Crystal Polymers: Effects on Structure and Mechanical Properties**. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 56, p.1487–1494, 1995.
- 21 - RAM, A.; GETZ,S. **Reprocessing and Shear Modification of Polyethylene**. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 29, p. 2501 – 2515, 1984.
- 22 - CANEVAROLO, S.V. **Ciência dos Polímeros**, Artliber Editora, 183p., 2002.
- 23 - BRETAS, R.E.S.; D'AVILA, M.A. **Reologia de Polímeros Fundidos**, EdUFSCar, 257 p. 2005.
- 24 - <http://prospector.ides.com/DataView.aspx?E=15151>, acessado 30/06/2011.
- 25 - CANEVAROLO, S.V. **Cromatografia de Exclusão por Tamanho**. In: Técnicas de Caracterização de Polímeros. Editado por S.V. Canevarolo Jr. Artliber Editora, p.117-145, 2004.
- 26 - CANTO, L.B.; PESSAN, L.A. **Resistência à Tração, Flexão e Compressão**. In: Técnicas de Caracterização de Polímeros. Editado por S.V. Canevarolo Jr., Artliber Editora, p.340-360, 2004.
- 27 - HAGE, E. **Resistência ao Impacto**. In: Técnicas de Caracterização de Polímeros. Editado por S.V. Canevarolo Jr., Artliber Editora, p.361-384, 2004.

28 - SOUSA, J.A.; HAGE, E. **Extrusão de Termoplásticos**. Apostila de curso, UFSCar, 2006.

29 - RAUWENDAAL, C. **Polymer Extrusion**, Hanser Gardner, 777p., 2001.