

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

ESTUDOS DA FOTODEGRADAÇÃO EM COMPOSTOS ESTABILIZADOS DE  
ABS OCACIONADA POR ENSAIOS DE ENVELHECIMENTO NATURAL E  
ACELERADO

Péricles Bosquetti

São Carlos  
2012



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

ESTUDOS DA FOTODEGRADAÇÃO EM COMPOSTOS ESTABILIZADOS DE  
ABS OCACIONADA POR ENSAIOS DE ENVELHECIMENTO NATURAL E  
ACELERADO

Péricles Bosquetti

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

Orientador: Dr. José Augusto Marcondes Agnelli

São Carlos  
2012



## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho à minha mãe, Maria Corbi Bosquetti, que através de sua luta e dedicação, soube conduzir seus filhos no caminho do bem.

Dedico ainda à memória de meu pai, Aristides W. Bosquetti, que iniciou através de sua paixão pela profissão de professor de química, meu gosto pelas ciências exatas.

Entrego ainda à divina ação do Senhor que me deu forças e permitiu a realização deste trabalho. A Ele toda a graça e toda a honra, pois somente a Ele cabe a decisão da realização de qualquer ato e a graça da vida de cada um de nós.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Mestre em química pela UFSCar (2001), Bacharel em Química pela UNESP (1993).

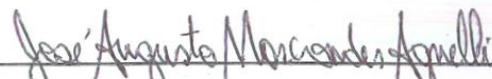


**MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE**

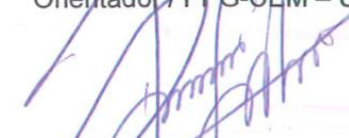
**PÉRICLES BOSQUETTI**

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA  
DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 22 DE  
NOVEMBRO DE 2012.

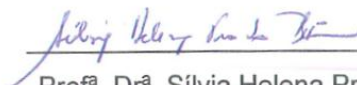
**BANCA EXAMINADORA**



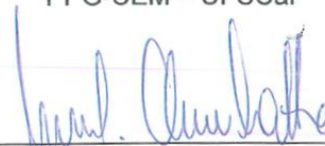
Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli  
Orientador / PPG-CEM – UFSCar



Prof. Dr. Adhemar Colla Ruvolo Filho  
PPG-CEM – UFSCar



Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sílvia Helena Prado Bettini  
PPG-CEM – UFSCar



Prof. Dr. Marcelo Aparecido Chinelatto  
EESC/USP



Prof. Dr. Nilson Casimiro Pereira  
Universidade Presbiteriana Mackenzie



## AGRADECIMENTOS

- Em especial ao professor José A. M. Agnelli pela compreensão, dedicação, imensa paciência, amizade, ensinamentos, e por acreditar neste trabalho, apesar de toda a dificuldade em realizá-lo, e por tudo isso lhe sou eternamente grato.
- A cordialidade e à presteza de duas pessoas fundamentais: do Diretor da Nitriflex da Amazônia S.A., Celso Zilves e do meu amigo Ruy Barbosa dos Santos, que com suas mentes abertas e empreendedoras, colaboraram de forma decisiva para a realização deste trabalho, oferecendo toda estrutura da Nitriflex para que pudessem ser produzidos todos os compostos aqui estudados, bem como a injeção dos corpos de prova utilizados no desenvolvimento deste trabalho.
- Aos meus superiores e amigos Marcelo Salvadio e Márcio Wowk, que entenderam e colaboraram comigo, permitindo várias ausências do horário de trabalho para assistir as aulas das disciplinas e para a realização das medidas, boa parte delas sendo realizadas nos laboratórios da Electrolux do Brasil S.A..
- A todos os amigos e companheiros da Nitriflex S.A. especialmente ao Geovandro Nobre, que estenderam seus horários de trabalho e colaboraram de forma eficaz para que as amostras pudessem ficar prontas em tempo hábil e com excelente qualidade.
- À Suzan Aline Casarin, pela colaboração em várias medidas de impacto, aos artigos e pela grande amizade.
- Aos companheiros e amigos do laboratório físico-químico da Electrolux por compreenderem minhas ausências.
- A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

- O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## RESUMO

Este trabalho fez avaliações comparativas do desempenho de compostos de ABS em ensaios de envelhecimento acelerado e em exposição natural. A degradação foi analisada por medidas das Variações de cor (sistema CIELab), de Brilho (60°) e do Índice de Amarelecimento (“Yellow Index”), além das propriedades mecânicas de tração e impacto. Estas caracterizações foram relacionadas com a composição química dos polímeros ABS e às suas características estruturais, como: teores de SAN livre e total, índice de enxertia da fase borrachosa e distribuição dos tamanhos das partículas. Utilizou-se diferentes compostos de ABS formulados com mesmos pigmentos e aditivos, alterando-se as quantidades e o tipo de estabilizantes utilizados. Alguns dos compostos apresentam por um antioxidante primário e um HALS como o JF-90 da Johoku. Em outro sistema utilizou-se além do antioxidante primário, um HALS (Tinuvin 622) e um absorvedor de UV (Tinuvin P). Avaliou-se estes compostos aditivados com 5 e 10% de um SAN de alta fluidez, para avaliar o efeito da degradação com a diminuição da fase borrachosa destes compostos. De forma geral, os compostos apresentaram excelente desempenho físico-mecânico, com alterações apenas superficiais suaves ao longo das exposições, mesmo em QUV-B.

A eficiência dos HALS foi proporcional às quantidades utilizadas, pois os compostos com menores amarelecimentos iniciais, apresentaram melhores resultados quanto à velocidade de degradação, o que foi relacionado à utilização de maior teor de HALS na formulação, já que os demais componentes não foram alterados. Os HALS foram mais eficientes à degradação superficial quando comparados ao sistema HALS e absorvedor UV, não se observando o efeito sinérgico destes estabilizantes para os compostos.

O teor de fase borrachosa do ABS interfere na degradação, pois os compostos de AG1000, de maior teor de borracha, apresentaram degradação superior aos de AF3500, mesmo com maior teor de HALS no composto.

A adição de SAN até 10% mostrou menor amarelecimento e menor perda de propriedades mecânicas, como a resistência ao impacto, especialmente nos ABS AG1000.

**Palavras-chave:** Envelhecimento acelerado; Compostos de ABS; Estabilização



## STUDIES OF PHOTODEGRADATION IN ABS STABILIZED COMPOUNDS CAUSED BY NATURAL AND ACCELERATED AGING TESTS

### ABSTRACT

This work has made comparative assessments of the performance of ABS compounds in accelerated aging and natural exposure tests. The degradation was analyzed by measurements of the Color Variations (CIELab system), Brightness (60o) and Yellow Index (Index), besides the mechanical properties of traction and impact. These characterizations were related to the chemical composition of the ABS polymers and their structural characteristics, such as: free and total SAN contents, succulent phase grafting index and particle size distribution. Different ABS compounds formulated with the same pigments and additives were used, changing the amounts and type of stabilizers used. Some of the compounds have a primary antioxidant and a HALS such as Johoku's JF-90. In another system a HALS (Tinuvin 622) and a UV absorber (Tinuvin P) were used in addition to the primary antioxidant. These compounds were evaluated with 5 and 10% of a high flow SAN, to evaluate the effect of the degradation with the decrease of the rubbery phase of these compounds. In general, the compounds presented excellent physico-mechanical performance, with only mild surface changes over the exposures, even in QUV-B.

The HALS efficiency was proportional to the amounts used, since the compounds with the lowest initial yellowing showed better results in the degradation rate, which was related to the use of higher HALS content in the formulation, since the other components were not altered. The HALS were more efficient at surface degradation when compared to the HALS system and UV absorber, without observing synergistic effect of stabilizers for the compounds.

The rubbery phase content of ABS interferes with the degradation, since AG1000 compounds, with higher rubber content, presented higher degradation than AF3500, even with higher HALS content in the compound.

The addition of SAN up to 10% showed less yellowing and less loss of mechanical properties, such as impact resistance, especially in ABS AG1000.

**Keywords:** Accelerated aging; ABS compounds; Stabilization



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xxv
ABREVIACÕES E NOMENCLATURAS.....	xxix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2. 1 Resinas de ABS.....	3
2. 1. 1 Resistência Química do ABS.....	3
2. 1. 2 Processos de fabricação das resinas de ABS.....	4
2. 1. 2. 1 Processo de Síntese de ABS em Massa.....	5
2. 1. 2. 2 Processo de Síntese de ABS por Emulsão.....	5
2. 1. 3 Morfologia e Propriedades do ABS.....	9
2. 1. 4 Tipos de ABS e suas Propriedades.....	10
2. 1. 5 Fatores que determinam a morfologia do ABS.....	11
2. 2 Degradação de Polímeros.....	20
2. 2. 1 Fatores que interferem na degradação polimérica.....	21
2. 2. 2 Tipos de degradação.....	22
2. 2. 2. 1 Degradação Térmica.....	22
2. 2. 2. 2 Degradação Mecânica.....	23
2. 2. 2. 3 Degradação Química.....	24
2. 2. 2. 4 Degradação Oxidativa.....	24
2. 2. 2. 4. 1 Degradação Oxidativa iniciada por substâncias do processo de polimerização.....	27
2. 2. 2. 4. 2 Degradação Oxidativa ocasionada por Pigmentos do tipo TiO <sub>2</sub> .....	28
2. 2. 2. 5 Degradação pela Luz Ultravioleta (Fotodegradação) .....	29
2. 3 Degradação durante os processos de Extrusão e Injeção.....	34

2. 4 Mecanismos mais comuns de degradação do ABS durante o processamento.....	35
2. 5 Aditivos utilizados em polímeros.....	40
2. 6 Estabilizantes à Degradação.....	41
2. 6. 1 Fenóis estericamente impedidos.....	43
2. 6. 2 Fosfitos.....	44
2. 6. 3 Fotoestabilizantes.....	46
2. 6. 3. 1 Absorvedores de UV.....	46
2. 6. 3. 2 Filtros de Luz.....	47
2. 6. 3. 3 Desativadores ou Supressores de estados excitados - “Quenchers” ....	48
2. 6. 3. 4 Aminas Estericamente Bloqueadas “HALS” .....	48
2. 6. 3. 4. 1 Mecanismos de proteção anti-UV devido às Aminas Estericamente Bloqueadas (“HALS” – Hindered Amines Light Stabilizers) .....	50
2. 6. 4 Sinergismo entre estabilizantes.....	54
2. 6. 5 Perda de estabilizantes por processos físicos.....	59
2. 7 Avaliação da Degradação e da Estabilidade dos aditivos.....	61
2. 7. 1 Avaliação da Degradação no Processamento.....	62
2. 7. 2 Avaliação da Degradação no Ambiente.....	62
2. 7. 3 Avaliação da Degradação por Ensaios Acelerados.....	64
2. 8 Técnicas de Caracterização e Acompanhamento da Degradação.....	65
2. 8. 1 Técnicas de Acompanhamento da Degradação por Processos Térmicos.....	65
2. 8. 2 Técnicas de Acompanhamento da Degradação por Métodos Espectroscópicos.....	66
2. 8. 3 Técnicas de Acompanhamento da Degradação por Variação da Massa Molecular.....	68
2. 8. 4 Técnicas de Acompanhamento da Degradação por Ensaios Mecânicos.....	70
2. 8. 5 Técnicas de Acompanhamento da Degradação por Análise dos Estabilizantes.....	71
2. 8. 5. 1 Técnica de Avaliação do Teor de Estabilizantes ativos após períodos de exposição aos ensaios de envelhecimento.....	72

2. 8. 5. 2 Técnica de Avaliação da Degradação por Cromatografia Gasosa.....	73
2. 8. 5. 3 Técnicas de Extração dos Estabilizantes dos Polímeros para Análises.....	75
2. 8. 6 Técnicas de Acompanhamento da Degradação por Espectrofotometria Colorimétrica.....	76
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	79
3. 1 Materiais Poliméricos.....	79
3. 2 Aditivos e Reagentes.....	80
3. 3 Equipamentos Utilizados.....	84
3. 4 Fluxograma do Projeto.....	86
3. 5 Procedimento experimental.....	88
3. 6 Incorporação dos aditivos.....	94
3. 7 Extrusão.....	94
3. 8 Injeção e Preparação dos Corpos de Prova e Plaquetas.....	94
3. 9 Medidas de Cor das Plaquetas por Espectrofotometria Colorimétrica.....	96
3. 10 Índice de Fluidez (“Melt Flow Index”) .....	96
3. 11 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho.....	97
3. 12 Determinação da Tensão e % Alongamento por Ensaio de Tração.....	98
3. 13 Determinação da Resistência ao Impacto IZOD, com entalhe.....	99
3. 14 Ensaio de Envelhecimento.....	99
3. 14. 1 Ensaio de Envelhecimento Acelerado em Equipamento Weather Ometer .....	99
3. 14. 2 Ensaio de Envelhecimento Acelerado em Equipamento QUV-B .....	100
3. 14. 3 Ensaio de Exposição Natural.....	100
3. 14. 4 Ensaio de Envelhecimento Acelerado em Equipamento “Xenotest” .....	101
3. 15 Determinação da Composição Química dos Polímeros.....	102
3. 15. 1 Extração de SAN livre de enxertia por dissolução seletiva e ultracentrifugação .....	102
3. 15. 2 Determinação do teor de butadieno em ABS pelo método de WIJS.....	103
3. 15. 3 Determinação do teor de acrilonitrila em ABS pelo método de Análise Elementar CHNS-O.....	104

3. 15. 4 Determinação do Teor de Gel, Índice de Graftização e Eficiência de Graftização pelo método da Ultracentrifugação.....	105
3. 15. 5 Determinação de monômeros residuais em ABS por cromatografia gasosa.....	107
3. 15. 6 Análise de Dispersão de Tamanho de Partículas pelo Método de Espalhamento de luz por “Malvern” .....	109
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	111
4. 1 Ensaios de Exposição Natural.....	111
4. 1. 1 Ensaios de Variação do Aspecto Colorimétrico DE (Sistema CIELab) da Superfície dos Compostos após ensaio de exposição natural.....	111
4. 1. 2 Ensaios de Variação do Brilho 60° e do Índice de Amarelecimento (“Yellow Index”) da superfície das plaquetas dos Compostos em ensaios de exposição natural.....	117
4. 1. 3 Ensaios Mecânicos para avaliação das variações das propriedades antes e após exposição aos ensaios de Exposição Natural.....	121
4. 1. 4 Considerações sobre os resultados de Variação de Cor e Brilho em Exposição Natural Direta e Indireta.....	123
4. 1. 4. 1 Compostos em ABS após Exposição Natural Direta e Indireta.....	123
4. 1. 4. 2 Compostos em ABS aditivados de SAN em Exposição Natural Direta e Indireta.....	125
4. 1. 5 Considerações sobre os resultados dos Ensaios Mecânicos após Ensaios de Exposição Natural.....	125
4. 2 Ensaios de Exposição ao QUV-B.....	126
4. 2. 1 Ensaios de Variação dos Aspectos Colorimétricos DE e Yellow Index (Sistema CIELab) e brilho 60° da Superfície dos Compostos após ensaio de QUV-B.....	127
4. 2. 2 Ensaios Mecânicos para avaliação das variações das propriedades antes e após exposição aos ensaios em QUV-B.....	132
4. 2. 3 Considerações sobre os Resultados de Variação de Cor e Brilho em Exposição ao QUV-B.....	137
4. 2. 3. 1 Compostos em ABS em Exposição ao QUV-B .....	137
4. 2. 3. 2 Compostos em ABS aditivados com SAN em Exposição ao QUV-B..	138

4. 2. 4 Resultados dos Ensaio Mecânicos após Ensaio de Exposição ao QUV-B.....	139
4. 3 Ensaio de Exposição ao Weather Ometer.....	140
4. 3. 1 Ensaio de Variação dos Aspectos Colorimétricos DE e Yellow Index (Sistema CIELab) e brilho (Gloss 60°) da Superfície dos Compostos após ensaio em Weather-Ometer (WOM) .....	140
4. 3. 2 Ensaio Mecânico para avaliação das variações das propriedades antes e após exposição aos ensaios de Weather-Ometer (WOM) .....	145
4. 3. 3 Resultados de Variação de Cor e Brilho em Exposição ao Weather-Ometer (WOM) .....	150
4. 3. 3. 1 Compostos em ABS em Exposição ao Weather-Ometer.....	150
4. 3. 3. 2 Compostos em ABS aditivados com SAN em Exposição ao WOM....	151
4. 3. 4 Resultados dos Ensaio Mecânicos após Ensaio de Exposição ao WOM .....	152
4. 4 Ensaio de Exposição ao Xenotest.....	152
4. 4. 1 Ensaio de Variação dos Aspectos Colorimétricos Db, DE e Yellow Index (Sistema CIELab) e do brilho 60° da Superfície dos Compostos após ensaios em Xenotest.....	153
4. 4. 2 Resultados de Variação de Cor, Yellow Index e Brilho (Gloss 60°) em Exposição ao Xenotest.....	158
4. 4. 2. 1 Compostos em ABS em Exposição ao Xenotest .....	158
4. 4. 2. 2 Compostos em ABS aditivados de SAN em Exposição ao Xenotest..	159
4. 5 Análise do Índice de Fluidez dos Compostos (MFI) .....	160
4. 5. 1 Análise de MFI após exposição natural.....	161
4. 5. 2 Análise de MFI após exposição ao QUV-B.....	163
4. 5. 3 Análise de MFI após exposição ao WOM.....	165
4. 5. 4 Resultados de Análise do Índice de Fluidez dos compostos.....	167
4. 6 Análise de Composição Química dos Compostos.....	168
4. 6. 1 Análise de Monômeros Residuais.....	169
4. 6. 2 Análise da Composição relativa dos componentes monoméricos.....	169
4. 6. 3 Análise de % SAN livre nos compostos.....	172
4. 6. 4 Análise de % Gel nos compostos em ABS e ABS + SAN.....	174

4. 6. 5 Análise do Índice de Graftização e Eficiência de Graftização nos compostos.....	176
4. 6. 6 Análise da Distribuição dos Tamanhos de Partículas por Difratomia de Laser dos compostos em ABS e ABS + 10% SAN.....	178
5 CONCLUSÕES .....	187
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	189
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	191
APÊNDICE A Resultados obtidos na avaliação de cor no sistema CIELab (DL, Da, Db, DE) nos compostos em ABS e ABS+SAN estudados neste trabalho...	199
APÊNDICE B Resultados obtidos na avaliação dos Ensaio Mecânicos de Tração (Tensão no escoamento e % Alongamento no escoamento) nos compostos em ABS e ABS+SAN estudados neste trabalho.....	233
APÊNDICE C Curvas de Tração obtidas na avaliação dos Ensaio Mecânicos para obtenção dos parâmetros (Tensão no escoamento e % Alongamento no escoamento) nos compostos em ABS e ABS+SAN .....	251
APÊNDICE D Resultados obtidos na avaliação dos Ensaio Mecânicos de Resistência ao Impacto nos compostos em ABS e ABS+SAN estudados neste trabalho.....	259
APÊNDICE E Curvas Espectrométricas de cor no sistema CIELab das medidas das plaquetas para obtenção dos parâmetros (DL, Da, Db, DE) nos compostos em ABS e ABS+SAN.....	265
APÊNDICE F Curvas obtidas por FT-IR das medidas das plaquetas para análise quantitativa da % relativa dos monômeros nos materiais em ABS, ABS+SAN e SAN.....	271

**ÍNDICE DE TABELAS**

Tabela 3.1	Quantidades relativas (PCR) dos componentes utilizados na formulação dos compostos de ABS	90
Tabela 3.2	Quantidades de massa (gramas) dos componentes na formulação dos compostos de ABS	91
Tabela 3.3	Quantidades relativas (PCR) dos componentes nas formulações dos compostos de ABS + SAN	92
Tabela 3.4	Quantidades (em gramas) dos componentes nas formulações dos compostos de ABS + SAN	93
Tabela 3.5	Composição química dos ABS AF3500 e AG1000 de referência utilizados para as análises de composição química dos compostos	98
Tabela 4.1	Variação DE x Tempo exposição natural dos compostos em ABS	112
Tabela 4.2	Variação DE x Exposição natural indireta dos compostos em ABS	113
Tabela 4.3	Variação do DE x Tempo exposição natural dos compostos ABS+SAN comparativamente aos compostos em ABS (NFX-1 e NFX-6)	114
Tabela 4.4	Variação DE x Tempo exposição natural indireta dos compostos em ABS+SAN comparativamente aos compostos em ABS (NFX-1 e NFX-6)	115
Tabela 4.5	Variação DE x Exposição natural direta e indireta dos compostos em ABS – Realização de nova exposição para comparação	116
Tabela 4.6	Variação do “Yellow Index” e Brilho 60° x Tempo de exposição natural dos compostos em ABS	117
Tabela 4.7	Variação do “Yellow Index” e Brilho 60° x Tempo exposição natural indireta dos compostos em ABS	118
Tabela 4.8	Variação do “Yellow Index” e Brilho 60° x Tempo exposição natural dos compostos em ABS+SAN comparativamente aos compostos em ABS (NFX-1 e NFX-6)	119
Tabela 4.9	Variação do “Yellow Index” e Brilho 60° x Tempo exposição natural indireta dos compostos em ABS+SAN comparativamente aos compostos em ABS (NFX-1 e NFX-6)	120
Tabela 4.10	Variação Tensão(escoam.) e %Alongamento(escoam.) x Tempo exposição natural dos compostos em ABS	121

Tabela 4.11	Varição da Resistência ao Impacto Izod com entalhe (J/m) x Tempo exposição natural dos compostos em ABS	122
Tabela 4.12	Varição DE x Tempo exposição ao QUV-B dos compostos em ABS	128
Tabela 4.13	Varição DE x Tempo exposição ao QUV dos compostos ABS+SAN comparativamente aos compostos em ABS (NFX-1 e NFX-6)	129
Tabela 4.14	Varição do “Yellow Index” e Brilho 60° x Tempo de exposição ao QUV em compostos de ABS	130
Tabela 4.15	Varição do “Yellow Index” e Brilho 60° x Tempo de exposição ao QUV em compostos de ABS+SAN e ABS (NFX-1 e NFX-6)	131
Tabela 4.16	Varição Tensão(escoam.) e %Alongamento(escoam.) x Tempo exposição ao QUV dos compostos em ABS	133
Tabela 4.17	Varição Tensão(escoam.) e %Alongamento(escoam.) x Tempo de exposição ao QUV dos compostos em ABS + SAN e ABS (NFX-1 e NFX-6)	134
Tabela 4.18	Varição do Impacto IZOD com entalhe (J/m) x Tempo exposição ao QUV dos compostos em ABS	135
Tabela 4.19	Varição do Impacto Izod com entalhe (J/m) x Tempo exposição ao QUV dos compostos em ABS+SAN e ABS (NFX-1 e NFX-6)	136
Tabela 4.20	Varição do DE x Tempo exposição ao WOM dos compostos ABS	141
Tabela 4.21	Varição do DE x Tempo exposição ao WOM dos compostos em ABS+SAN comparativamente aos ABS (NFX-1 e NFX-6)	142
Tabela 4.22	Varição do “Yellow Index” e Brilho 60° x Tempo exposição em WOM dos compostos em ABS	143
Tabela 4.23	Varição do “Yellow Index” e Brilho 60° x Tempo de exposição em WOM dos compostos em ABS+SAN e ABS (NFX-1 e NFX-6)	144
Tabela 4.24	Varição Tensão(escoam.) e %Alongamento(escoam.) x Tempo exposição ao WOM dos compostos em ABS	146
Tabela 4.25	Varição Tensão(escoam.) e %Alongamento(escoam.) x Tempo exposição ao WOM dos compostos ABS + 10% SAN e ABS (NFX-1 e NFX-6)	147
Tabela 4.26	Varição do Impacto Izod com entalhe (J/m) x Tempo exposição ao WOM dos compostos em ABS	148

Tabela 4.27	Varição de Impacto Izod com entalhe (J/m) x Tempo exposição ao WOM dos compostos em ABS e ABS+SAN 10% e ABS (NFX-1 e NFX-6)	149
Tabela 4.28	Curvas de Variação do DE e Db x Tempo exposição ao Xenotest dos compostos em ABS	154
Tabela 4.29	Curva de Variação DE e Db x Tempo exposição ao XENOTEST dos compostos em ABS+SAN e ABS (NFX-1 e NFX-6)	155
Tabela 4.30	Varição do Yellow Index e Brilho 60° x Tempo exposição ao XENOTEST dos compostos em ABS	156
Tabela 4.31	Varição do Yellow Index e Brilho 60° x Tempo Exposição ao XENOTEST dos compostos em ABS+SAN e ABS (NFX-1 e NFX-6)	157
Tabela 4.32	Índice de Fluidez medido de alguns dos polímeros utilizados	161
Tabela 4.33	Varição do Índice de Fluidez (MFI) de compostos em ABS em exposição natural	162
Tabela 4.34	Varição do Índice de Fluidez (MFI) de compostos em ABS aditivados de SAN em exposição natural	163
Tabela 4.35	Varição do índice de Fluidez (MFI) em exposição ao QUV em compostos de ABS	164
Tabela 4.36	Varição do índice de Fluidez (MFI) em exposição ao QUV em compostos de ABS aditivados com SAN	165
Tabela 4.37	Varição do Índice de Fluidez (MFI) em exposição ao WOM dos compostos em ABS	166
Tabela 4.38	Varição do índice de Fluidez (MFI) em exposição ao WOM em compostos de ABS aditivados com SAN	167
Tabela 4.39	Teor de monômeros residuais nas resinas utilizadas nos compostos	169
Tabela 4.40	% Relativa dos monômeros que compõem os compostos estudados por Espectroscopia de FTIR comparativamente por métodos químicos (Índice de lodo e Análise Elementar)	170
Tabela 4.41	Parâmetros para cálculo da % SAN total nos compostos utilizados	173
Tabela 4.42	Parâmetros e % Gel dos compostos em ABS e ABS+SAN	175
Tabela 4.43	Parâmetros envolvidos e Cálculo do Índice de Graftização e Eficiência de Graftização das Cadeias Poliméricas	177
Tabela 4.44	Análise da Distribuição dos Tamanhos de Partículas por Difractometria de Laser dos compostos em ABS e ABS+SAN	181

Tabela 4.45	Histograma da Distribuição dos Tamanhos de Partículas por Difractometria de Laser do composto ABS AF3500 Lt1	182
Tabela 4.46	Histograma da Distribuição dos Tamanhos de Partículas por Difractometria de Laser do composto ABS AF3500 Lt2	182
Tabela 4.47	Histograma da Distribuição dos Tamanhos de Partículas por Difractometria de Laser do composto ABS AF3502	183
Tabela 4.48	Histograma da Distribuição dos Tamanhos de Partículas por Difractometria de Laser do composto ABS AG1000	183
Tabela 4.49	Histograma da Distribuição dos Tamanhos de Partículas por Difractometria de Laser do composto ABS AF3500+10%SAN 326 (AFS326-10)	184
Tabela 4.50	Histograma da Distribuição dos Tamanhos de Partículas por Difractometria de Laser do composto ABS AF3500+10%SAN 358 (AFS358-10)	184
Tabela 4.51	Histograma da Distribuição dos Tamanhos de Partículas por Difractometria de Laser do composto ABS AG1000+10%SAN 326 (AGS326-10)	185
Tabela 4.52	Histograma da Distribuição dos Tamanhos de Partículas por Difractometria de Laser do composto ABS AG1000+10%SAN 358 (AGS358-10)	185
Tabela A.1	Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição Natural Direta do composto NFX-1	200
Tabela A.2	Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição Natural Direta do composto NFX-2	200
Tabela A.3	Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição Natural Direta do composto NFX-3	201
Tabela A.4	Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição Natural Direta do composto NFX-4	201
Tabela A.5	Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição Natural Direta do composto NFX-5	202
Tabela A.6	Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição Natural Direta do composto NFX-6	202
Tabela A.7	Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição Natural Direta do composto NFX-7	203
Tabela A.8	Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição Natural Direta do composto ABS+SAN AFS326-5	203
Tabela A.9	Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição Natural Direta do composto ABS+SAN AFS326-10	204

Tabela A.10	Varição dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição Natural Direta do composto ABS+SAN AFS358-5	204
Tabela A.11	Varição dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição Natural Direta do composto ABS+SAN AFS358-10	205
Tabela A.12	Varição dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição Natural Direta do composto ABS+SAN AGS326-5	205
Tabela A.13	Varição dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição Natural Direta do composto ABS+SAN AGS326-10	206
Tabela A.14	Varição dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição Natural Direta do composto ABS+SAN AGS358-5	206
Tabela A.15	Varição dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição Natural Direta do composto ABS+SAN AGS358-10	207
Tabela A.16	Varição dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição em Ensaio de QUV-B do composto NFX-1	208
Tabela A.17	Varição dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição em Ensaio de QUV-B do composto NFX-2	208
Tabela A.18	Varição dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição em Ensaio de QUV-B do composto NFX-3	209
Tabela A.19	Varição dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição em Ensaio de QUV-B do composto NFX-4	209
Tabela A.20	Varição dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição em Ensaio de QUV-B do composto NFX-5	210
Tabela A.21	Varição dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição em Ensaio de QUV-B do composto NFX-6	210
Tabela A.22	Varição dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição em Ensaio de QUV-B do composto NFX-7	211
Tabela A.23	Varição dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição em Ensaio de QUV-B do composto AFS326-5	211
Tabela A.24	Varição dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição em Ensaio de QUV-B do composto AFS326-10	212
Tabela A.25	Varição dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição em Ensaio de QUV-B do composto AFS358-5	212
Tabela A.26	Varição dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição em Ensaio de QUV-B do composto AFS358-10	213
Tabela A.27	Varição dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição em Ensaio de QUV-B do composto AGS326-5	213

Tabela A.28	Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição em Ensaio de QUV-B do composto AGS326-10	214
Tabela A.29	Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição em Ensaio de QUV-B do composto AGS358-5	214
Tabela A.30	Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição em Ensaio de QUV-B do composto AGS358-10	215
Tabela A.31	Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Weather Ometer (WOM) do composto NFX-1	216
Tabela A.32	Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Weather-Ometer (WOM) do composto NFX-2	216
Tabela A.33	Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Weather-Ometer (WOM) do composto NFX-3	217
Tabela A.34	Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Weather Ometer (WOM) do composto NFX-4	217
Tabela A.35	Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Weather-Ometer (WOM) do composto NFX-5	218
Tabela A.36	Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Weather-Ometer (WOM) do composto NFX-6	218
Tabela A.37	Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Weather Ometer (WOM) do composto NFX-7	219
Tabela A.38	Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Weather Ometer (WOM) do composto AFS326-5	219
Tabela A.39	Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Weather Ometer (WOM) do composto AFS326-10	220
Tabela A.40	Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Weather Ometer (WOM) do composto AFS358-5	220
Tabela A.41	Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Weather Ometer (WOM) do composto AFS358-10	221
Tabela A.42	Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Weather-Ometer (WOM) do composto AGS326-5	221
Tabela A.43	Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Weather-Ometer (WOM) do composto AGS326-10	222

Tabela A.44	Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Weather Ometer (WOM) do composto AGS358-5	222
Tabela A.45	Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Weather Ometer (WOM) do composto AGS358-10	223
Tabela A.46	Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Xenotest do composto NFX-1	224
Tabela A.47	Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Xenotest do composto NFX-2	224
Tabela A.48	Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Xenotest do composto NFX-3	225
Tabela A.49	Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Xenotest do composto NFX-4	225
Tabela A.50	Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Xenotest do composto NFX-5	226
Tabela A.51	Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Xenotest do composto NFX-6	226
Tabela A.52	Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Xenotest do composto NFX-7	227
Tabela A.53	Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Xenotest do composto AFS326-5	227
Tabela A.54	Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Xenotest do composto AFS326-10	228
Tabela A.55	Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Xenotest do composto AFS358-5	228
Tabela A.56	Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Xenotest do composto AFS358-10	229
Tabela A.57	Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Xenotest do composto AGS326-5	229
Tabela A.58	Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Xenotest do composto AGS326-10	230
Tabela A.59	Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Xenotest do composto AGS358-5	230
Tabela A.60	Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Xenotest do composto AGS358-10	231

Tabela B.1	Varição da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição Natural Direta do composto NFX-1.	234
Tabela B.2	Varição da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição Natural Direta do composto NFX-2.	234
Tabela B.3	Varição da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição Natural Direta do composto NFX-3.	234
Tabela B.4	Varição da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição Natural Direta do composto NFX-4.	235
Tabela B.5	Varição da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição Natural Direta do composto NFX-5.	235
Tabela B.6	Varição da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição Natural Direta do composto NFX-6.	236
Tabela B.7	Varição da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição Natural Direta do composto NFX-7.	236
Tabela B.8	Varição da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao QUV-B do composto NFX-1.	237
Tabela B.9	Varição da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao QUV-B do composto NFX-2.	237
Tabela B.10	Varição da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao QUV-B do composto NFX-3.	238
Tabela B.11	Varição da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao QUV-B do composto NFX-4.	238
Tabela B.12	Varição da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao QUV-B do composto NFX-5.	239
Tabela B.13	Varição da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao QUV-B do composto NFX-6.	239
Tabela B.14	Varição da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao QUV-B do composto NFX-7.	240
Tabela B.15	Varição da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao QUV-B do composto AFS326-5.	240
Tabela B.16	Varição da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao QUV-B do composto AFS326-10.	241
Tabela B.17	Varição da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao QUV-B do composto AFS358-5.	241
Tabela B.18	Varição da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao QUV-B do composto AFS358-10.	242

Tabela B.19	Varição da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao QUV-B do composto AGS326-5.	242
Tabela B.20	Varição da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao QUV-B do composto AGS326-10.	243
Tabela B.21	Varição da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao QUV-B do composto AGS358-5.	243
Tabela B.22	Varição da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao QUV-B do composto AGS358-10.	244
Tabela B.23	Varição da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao WOM do composto NFX-1.	244
Tabela B.24	Varição da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao WOM do composto NFX-2.	245
Tabela B.25	Varição da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao WOM do composto NFX-3.	245
Tabela B.26	Varição da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao WOM do composto NFX-4.	246
Tabela B.27	Varição da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao WOM do composto NFX-5.	246
Tabela B.28	Varição da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao WOM do composto NFX-6.	247
Tabela B.29	Varição da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao WOM do composto NFX-7.	247
Tabela B.30	Varição da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao WOM do composto AFS326-10.	248
Tabela B.31	Varição da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao WOM do composto AFS358-10.	248
Tabela B.32	Varição da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao WOM do composto AGS326-10.	249
Tabela B.33	Varição da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao WOM do composto AGS358-10.	249
Tabela D.1	Varição da Resistência ao Impacto (J/m) x Tempo de exposição Natural Direta dos compostos NFX-1 a NFX-7.	260
Tabela D.2	Varição da Resistência ao Impacto (J/m) x Tempo de exposição Natural Direta dos compostos ABS + SAN.	260
Tabela D.3	Varição da Resistência ao Impacto (J/m) x Tempo de exposição Natural Direta dos compostos NFX-1.	261

Tabela D.4	Varição da Resistência ao Impacto (J/m) x Tempo de exposição Natural Direta dos compostos NFX-2.	261
Tabela D.5	Varição da Resistência ao Impacto (J/m) x Tempo de exposição Natural Direta dos compostos NFX-3.	262
Tabela D.6	Varição da Resistência ao Impacto (J/m) x Tempo de exposição Natural Direta dos compostos NFX-4.	262
Tabela D.7	Varição da Resistência ao Impacto (J/m) x Tempo de exposição Natural Direta dos compostos NFX-5.	263
Tabela D.8	Varição da Resistência ao Impacto (J/m) x Tempo de exposição Natural Direta dos compostos NFX-6.	263
Tabela D.9	Varição da Resistência ao Impacto (J/m) x Tempo de exposição Natural Direta dos compostos NFX-7.	264

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Processos de Síntese de ABS por emulsão	7
Figura 2.2	Comparação entre perdas de resistência ao impacto entre resinas de ABS produzidas por massa e emulsão (exposição ao Xenotest)	9
Figura 2.3	Reações de Degradação: Mecanismos de Formação de Peroxila e Alilas e Derivados	36
Figura 2.4	Mecanismo de degradação por formação de cisão	37
Figura 2.5	Decomposição de hidroperóxidos terciários(I) e secundários (II) por abstração de hidrogênio e por cisão	38
Figura 2.6	<i>Oxidação de radicais macroalquil primário e secundário</i>	38
Figura 2.7	Mecanismo de atuação de antioxidantes fenólicos, formação de hidroperóxidos	43
Figura 2.8	Classes de antioxidantes fenólicos: (a) fenóis simples, (b) bisfenóis, (c) polifenóis, (d) tiobisfenóis	44
Figura 2.9	Mecanismo de atuação dos aril fosfitos estericamente bloqueados	45
Figura 2.10	Mecanismo de atuação dos alquil fosfitos	45
Figura 2.11	Mecanismos de dissipação de calor por absorvedores de U.V.	46
Figura 2.12	Estrutura molecular dos principais absorvedores de U.V.	47
Figura 2.13	Ciclo básico de degradação por fotooxidação de polímeros	49
Figura 2.14	Ação de fotoestabilizantes em vários pontos no ciclo de fotooxidação	50
Figura 2.15	Oxidação das amins estericamente bloqueadas por hidroperóxidos, radicais peróxi e perácidos	51
Figura 2.16	Mecanismo de atuação e regeneração do radical nitroxil	51
Figura 2.17	Reações de radicais aminoxil bloqueados e hidroperoxil	52
Figura 2.18	Mecanismo de reação do radical alquilperoxil terciário com nitroxil	52
Figura 2.19	Mecanismo de regeneração do radical nitroxil	53
Figura 2.20	Perda da resistência de impacto de ABS aditivado com HALS e Absorvedor UV com o tempo de exposição ao Xenotest, mostrando o efeito sinérgico	55

Figura 2.21	Perda da resistência de impacto de ABS com diferentes aditivações com o tempo de exposição ao Xenotest	56
Figura 2.22	Yellow Index de ABS em tempos de exposição ao ensaio em Weather Ometer	56
Figura 2.23	Yellow Index de ABS em tempos de exposição ao ensaio de envelhecimento em estufa a 80°C	57
Figura 2.24	Yellow Index de ABS em tempos de exposição ao ensaio em Xenotest seguido de envelhecimento em estufa a 80°C	58
Figura 2.25	Propriedade de Resistência ao Impacto de ABS em tempos de exposição ao ensaio em Weather Ometer com a presença e ausência de PS 800	59
Figura 2.26	Regiões do espectro da luz na região do UV-B de maior reatividade com o ABS	64
Figura 2.27	Diagrama esquemático de um sistema de SEC	69
Figura 2.28	Diagrama esquemático de um sistema de HPLC.	73
Figura 2.29	Componentes de um Cromatógrafo à Gás	74
Figura 2.30	Espaço de Cor CIELab	78
Figura 3.1	Estrutura Química do Irganox 1010	80
Figura 3.2	Estrutura Química do Tinuvin 622	81
Figura 3.3	Estrutura Química do Tinuvin P	81
Figura 3.4	Estrutura Química do JF 90 (similar ao Tinuvin 770)	82
Figura 3.5	Fluxograma dos procedimentos experimentais realizados na Tese de Doutorado.	87
Figura 3.6	Representação do perfil de rosca utilizada no preparo dos compostos	94
Figura 3.7	Esquema do painel utilizado para ensaio de exposição natural	102
Figura C.1	Ensaio de Tração do composto NFX-1 realizados nos corpos de prova antes e após Ensaio de Exposição em QUV-B	252
Figura C.2	Ensaio de Tração dos compostos NFX-2 realizados nos corpos de prova antes e após Ensaio de Exposição em QUV-B	253
Figura C.3	Ensaio de Tração do composto NFX-3 realizados nos corpos de prova antes e após Ensaio de Exposição em QUV-B	254

Figura C.4	Ensaio de Tração do composto NFX-4 realizados nos corpos de prova antes e após Ensaio de Exposição em QUV-B	255
Figura C.5	Ensaio de Tração do composto NFX-5 realizados nos corpos de prova antes e após Ensaio de Exposição em QUV-B	256
Figura C.6	Ensaio de Tração dos compostos NFX-6 realizados nos corpos de prova antes e após Ensaio de Exposição em QUV-B	257
Figura C.7	Ensaio de Tração dos compostos NFX-7 realizados nos corpos de prova antes e após Ensaio de Exposição em QUV-B	258
Figura E.1	Espectrometria de Cor CIELab composto NFX-1 após 25h de ensaio de exposição em Xenotest.	266
Figura E.2	Espectrometria de Cor CIELab composto NFX-1 após 50h de ensaio de exposição em Xenotest.	267
Figura E.3	Espectrometria de Cor CIELab composto NFX-1 após 100h de ensaio de exposição em Xenotest.	268
Figura E.4	Espectrometria de Cor CIELab composto NFX-1 após 150h de ensaio de exposição em Xenotest.	269
Figura E.5	Espectrometria de Cor CIELab composto NFX-1 após 300h de ensaio de exposição em Xenotest.	270
Figura F.1	Curva de Transmitância obtida por FTIR do ABS AF3500 lote-1	272
Figura F.2	Curva de Transmitância obtida por FTIR do ABS AF3500 lote-2	272
Figura F.3	Curva de Transmitância obtida por FTIR do ABS AF3502	273
Figura F.4	Curva de Transmitância de FTIR do ABS AG1000	273
Figura F.5	Curva de Transmitância por FTIR do lote ABS AF3500 utilizado com SAN	274
Figura F.6	Curva de Transmitância obtida por FTIR do ABS AF3500 10% SAN 326	274
Figura F.7	Curva de Transmitância obtida por FTIR do ABS AF3500 10% SAN 358	275
Figura F.8	Curva de Transmitância por FTIR do lote ABS AG1000 utilizado com SAN	275

Figura F.9	Curva de Transmitância obtida por FTIR - ABS AG1000 10% SAN 326	276
Figura F.10	Curva de Transmitância obtida por FTIR - ABS AG1000 10% SAN 358	276
Figura F.11	Curva de Transmitância obtida por FTIR do SAN 326 Kumho	277
Figura F.12	Curva de Transmitância obtida por FTIR do SAN 358 Basf	278

## ABREVIações E NOMENCLATURAS

- ABS – Terpolímero de Acrilonitrila-Butadieno-Estireno ou Terpolímero acrilonitrila-butadieno-estireno
- ABS-HRG – ABS High Rubber Graft
- ACN ou AN - Acrilonitrila
- BD ou B - Butadieno
- DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial
- DTA – Análise Térmica Diferencial
- esc. - Escoamento
- FT-IR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Forrier
- GC – Cromatografia Gasosa
- GC-MS – Cromatografia à Gás acoplada à Espectrometria de Massas
- HALS – Fotoestabilizante de Amina Estericamente Bloqueada
- HPLC – Cromatografia Líquida de Alto Desempenho
- L/D – Relação Comprimento/Diâmetro da rosca (em processamento)
- MEK – Metil-Etil-Cetona
- MFI – Melt Flow Index (Índice de Fluidéz)
- MS – Espectrometria de Massas
- NMR – Ressonância Magnética Nuclear
- OIT – Tempo de Indução para a Oxidação
- PMMA – Polímero de Polimetilmetacrilato ou Poli(metacrilato de metila)
- PVC – Polímero de Policloreto de Vinila ou Poli(cloreto de vinila)
- QUV-B – Câmara de Ensaio Acelerados tipo QUV-B
- SAN – Polímero de Estireno-Acrilonitrila ou Copolímero estireno-acrilonitrila
- SEC – Cromatografia de Exclusão por Tamanho
- ST ou S – Estireno
- Tg – Temperatura de Transição Vítrea
- TGA – Análise Termogravimétrica ou Termogravimetria
- TG-MS – Termogravimetria acoplada à Espectrometria de Massas
- u.b. – unidades de brilho
- U.V. – Ultravioleta
- U.V.-B – Ultravioleta na região B
- WOM – Câmara de Ensaio Acelerados de Weather-Ometer



## 1 INTRODUÇÃO

O polímero ABS, terpolímero formado pelos monômeros Acrilonitrila, Butadieno e Estireno, é um dos mais importantes termoplásticos, pois, devido à combinação de várias propriedades como leveza, brilho, boa resistência ao impacto, excelentes propriedades mecânicas e químicas, associadas ao baixo custo e facilidade de processamento, permitindo a este polímero, uma vasta gama de aplicações. Devido a isto, o ABS tem sido extensivamente utilizado nos setores automobilísticos e de eletro-eletrônicos.[1,2,3]

Durante o seu processamento, particularmente durante a sua extrusão, o ABS é submetido a altas temperaturas e a elevadas taxas de cisalhamento, levando à sua degradação. Em aplicações onde o polímero é exposto ao intemperismo, a borracha presente na sua composição, rica em cadeias carbônicas insaturadas, torna o ABS bastante susceptível às reações químicas de fotodegradação, possuindo grande facilidade em apresentar amarelecimento na sua superfície quando exposto aos raios luminosos, devido à formação de grupos cromóforos como sub-produtos desta degradação.[3,4]

Portanto, faz-se necessário o uso de estabilizantes para reduzir a sua degradação. Dentre os estabilizantes mais usados estão os antioxidantes primários, como os fenólicos, antioxidantes secundários, como os fosfitos, e no caso de estabilização à luz, os absorvedores ultravioleta (UV) e as aminas estericamente bloqueadas ou impedidas (HALS) que, no entanto, podem ser consumidos durante o processamento caso não sejam utilizadas quantidades suficientes dos antioxidantes.[4]

Há um interesse cada vez maior no desenvolvimento de materiais poliméricos resistentes à radiação UV, e que, desta forma, não apresentem o efeito de amarelecimento em seus produtos, em curtos períodos de tempo, pois isto causa um indesejável aspecto envelhecido ao produto. Desta forma, se faz necessário o desenvolvimento de materiais poliméricos que possuam resistência a estas condições, a custos cada vez mais competitivos e num mercado onde se apresentam ofertas de diversas qualidades a diversos custos.

A maioria dos estudos para o acompanhamento dos produtos da degradação ou presença dos estabilizantes, usa procedimentos experimentais baseados em exposição à estufas, em exposição à luz natural e ainda em câmaras de envelhecimento artificial acelerado, onde ficam expostos à luzes artificiais que simulam os processos de degradação dos materiais poliméricos. Avalia-se e quantifica-se os produtos de degradação formados através de medidas indiretas como pelo Índice de Carbonila, Índice de Fluidez, Variação de Cor no sistema CIELab, “Yellow Index” (Índice de Amarelecimento), entre outros.[3]

Este trabalho consistiu em desenvolver e preparar compostos de ABS com estabilizantes, pigmentos e outros componentes para avaliar seu desempenho frente aos ensaios acelerados de envelhecimento e exposição natural, acompanhando-se através de medidas de cor, brilho, índice de amarelecimento entre outros, bem como avaliações das propriedades físico-mecânicas após vários períodos de exposição a estes ensaios. Os sistemas de estabilizantes foram formados por um antioxidante primário adicionado aos polímeros de ABS durante seu processamento e mais um estabilizante tipo HALS e outro sistema utilizando-se além do antioxidante primário, um HALS e um absorvedor de radiações na faixa de U.V.. A degradação foi analisada fundamentalmente por avaliações quantitativas da superfície das plaquetas poliméricas e pelo desempenho físico-mecânico dos compostos de ABS. As técnicas de caracterização utilizadas para a análise dos polímeros de ABS incluíram a extração seletiva das fases por dissolução e precipitação, análise de composição química, espectroscopia de absorção no infravermelho, além da cromatografia gasosa (GC), para análise quantitativa de monômeros residuais destes compostos de ABS.

## **2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2. 1 Resinas de ABS [5,6,7,8]**

São polímeros versáteis e com ampla aplicação no mercado, destacando-se nos segmentos automobilístico e de eletro-eletrônicos em função das suas propriedades como: excelente aspecto visual e ótima resistência ao impacto mesmo a baixas temperaturas.[3,4]

As resinas de ABS são termoplásticos constituídos quimicamente da distribuição dos meros Acrilonitrila, Butadieno e Estireno, que devido às grandes possibilidades de diferentes combinações e proporções entre eles, permitem a formação de diversos sistemas poliméricos com diferentes propriedades químicas, óticas e mecânicas. Assim, muitas das características finais destes terpolímeros são definidas no processo de síntese dos mesmos.

Dentre os monômeros que compõe uma resina de ABS, a Acrilonitrila (A) lhe confere principalmente a resistência química, o Butadieno (B) proporciona a característica elastomérica e que, portanto, lhe confere tenacidade, enquanto o Estireno (S), além de oferecer brilho e boa processabilidade, possibilita a redução no custo final da resina.[9]

#### **2. 1. 1 Resistência Química do ABS [6,10]**

A resistência química do ABS é definida como a resistência à quebra de ligações químicas.

Relacionando os componentes da resina de ABS, tem-se que o caráter polar do grupo nitrila presente na unidade monomérica, reduz a interação do polímero com solventes de hidrocarbonetos. Conseqüentemente, o ABS torna-se resistente ao ataque de substâncias tais como: óleos minerais e vegetais, ceras, produtos domésticos e comerciais. A boa resistência química promovida pelo uso da acrilonitrila e sua combinação com seu comonômero de estireno, formando o SAN, que por sua vez possui baixa absorvidade relativa à água

(menor que 1%), resulta na alta resistência em aplicações como em eletro-eletrônicos.

A presença de ligações duplas insaturadas na cadeia do butadieno, por outro lado, aumenta sua susceptibilidade à oxidação, halogenação, sulfonação, entre outras reações químicas. Tais agentes químicos reativos envolvem soluções concentradas de ácido nítrico, ácido sulfúrico, cloro úmido e dióxido de enxofre. Por outro lado, essas resinas de ABS são altamente resistentes a outros solventes inorgânicos como em soluções alcalinas diluídas entre outras.

Nas aplicações em peças conformadas, como peças injetadas, por exemplo, o desempenho frente à resistência química é determinado pelo nível de tensão que o produto está submetido além da concentração do meio reagente, da temperatura e da duração da exposição. Se por exemplo o ABS ficar à exposição em óleo vegetal sob condições de simples imersão, resulta em mudança insignificante. Expondo esse mesmo material neste meio sob condições de alto esforço, pode resultar em um material fragilizado, efeito este chamado de “stress-cracking”. [6]

Assim, todo meio que estiver em contato com algum produto, as condições do meio devem ser avaliadas antecipadamente.

## **2. 1. 2 Processos de fabricação das resinas de ABS [11]**

A morfologia básica destes polímeros é constituída por partículas de polibutadieno dispersas em uma matriz rica em SAN, sendo que, em geral, parte deste deve estar enxertado na borracha.

A relação entre quantidades de borracha e SAN, o tamanho e a dispersão entre as fases, bem como outras características, podem alterar esta morfologia e conseqüentemente, alterar as propriedades dos materiais, resultando em diferenças de desempenho dos mesmos.

O amplo desempenho do ABS está desta forma, bastante relacionado com as diferenças nos dois principais métodos de síntese conhecidos, que é a polimerização por emulsão e a polimerização em massa. São processos diferentes e que resultam em polímeros com profundas diferenças na morfologia

das partículas de borracha, na massa molecular da matriz SAN e no grau de graftização ou enxertia que une as duas fases.

### **2. 1. 2. 1 Processo de Síntese de ABS em Massa**

Na síntese em massa, os monômeros que compõe o SAN, isto é, o estireno e a acrilonitrila, são polimerizados na presença de polibutadieno disperso. Na medida em que o copolímero SAN é formado, ocorrem a separação e a inversão de fase, ficando uma quantidade de SAN dentro das partículas de borracha, o que resulta em partículas ocluídas relativamente grandes, chegando a tamanhos entre 0,5 a 1,0  $\mu\text{m}$ . Devido a viscosidade do sistema polimérico do ABS ser elevada, consegue-se incorporar em torno de até 18% em massa de borracha na resina, sendo necessário o uso de diluentes como o metiletilcetona (MEK) e o etilbenzeno para o controle da viscosidade no processo durante a sua produção.[10,11,12]

### **2. 1. 2. 2 Processo de Síntese de ABS por Emulsão**

No processo de polimerização por emulsão, pode-se produzir ABS com altas concentrações de borrachas [11], através de dois tipos de polimerização: um no qual o substrato de borracha é produzido de látex de polibutadieno, por partículas pequenas de tamanho de 0,1 a 0,5  $\mu\text{m}$  com distribuição uniforme, e então os monômeros estireno e acrilonitrila são enxertados na borracha após serem polimerizados em reação separada. A quantidade de SAN formada em uma segunda polimerização é então enxertada na borracha e o remanescente é SAN livre, sendo que essa proporção entre SAN enxertado e SAN livre é controlada pela formulação e pelas condições da reação. Num segundo processo, o látex de SAN pode também ser polimerizado separadamente e somente após, é adicionado o látex de borracha em quantidade compatível com o produto desejado.

Neste processo, que é o mais utilizado, o polibutadieno é polimerizado lentamente a partir do butadieno, produzindo partículas pequenas que são

aglomeradas e coaguladas pela adição de substâncias na água que possuem grupos hidrofílicos ou pela adição de ácidos, baixando o pH do meio. Em seguida, é feita a enxertia na superfície do látex pela polimerização das camadas de SAN, promovendo a encapsulação das partículas de borracha, produzindo um composto chamado de ABS-HRG (High Rubber Graft), com alto teor de borracha (40 a 60%), que podem ser armazenados para produção de resinas ABS de uso comercial. Para isso faz-se uso de aditivos e antioxidantes adequados [13], inclusive através da utilização da tecnologia de aditivação líquida, visto a dificuldade de incorporação dos aditivos pela elevada viscosidade destes sistemas poliméricos.[11]

O ABS-HRG então é misturado com quantidades adequadas de SAN, sendo que são adequadamente dispersos e então, é precipitado com a adição de eletrólitos na solução, sendo então lavado seco e finalmente granulado. Os polímeros em ABS, produzidos industrialmente, contêm em geral, em torno de 25% de acrilonitrila e entre 10 e 25% de polibutadieno.[14]

O ABS pode ainda ser modificado através da mistura mecânica em extrusora a partir de seu composto ABS-HRG, adicionando-se o SAN para “diluir” o teor de borrachas no polímero. As vantagens de processamento posterior devem ser cuidadosamente avaliadas devido a maior possibilidade de degradação térmica, durante o processamento, visto o alto teor de borracha do ABS-HRG.

O processo por emulsão é o mais utilizado na produção de ABS (90% do total), por conseguir formar partículas de borracha menores e com melhor distribuição de tamanhos, além de um maior controle da enxertia do polibutadieno com o SAN, sendo que essa distribuição dos tamanhos é definida durante o estágio inicial da polimerização da borracha. O tamanho das partículas de borracha é decisivo na boa resistência ao impacto do ABS, devido ao mecanismo de microfibrilamento sob tensão.

A presença do elastômero graftizado com SAN que é fundamental para assegurar a boa adesão superficial entre a fase elastomérica (polibutadieno) e a matriz (SAN).

A Figura 2.1 mostra esquematicamente, o processo de produção do ABS por Emulsão.

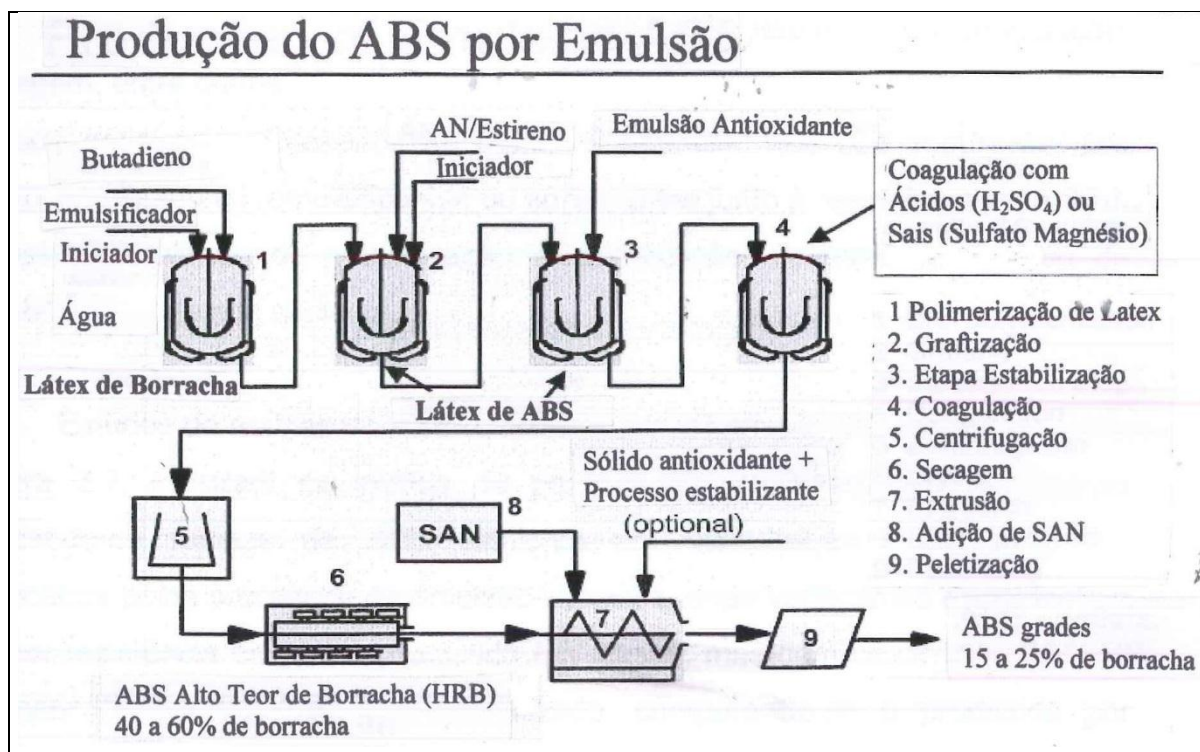


Figura 2.1 Processos de Síntese de ABS por emulsão [2]

Comparando-se sucintamente os processos de produção do ABS, produzidos pelos dois principais métodos de fabricação: por emulsão e em massa, temos algumas características gerais típicas, entre elas, destacam-se [10,11]

- ABS PRODUZIDO EM MASSA:

\* menor conteúdo de borracha; menor resistência ao impacto; menor brilho, devido ao maior tamanho das partículas de borracha.

\* A resina produzida por processo em massa, apresenta aspecto mais puro e melhor cor.

\* Uma estabilização a base de antioxidantes fenólicos são suficientes para garantir a estabilidade no processamento.

- ABS PRODUZIDO POR EMULSÃO:

- \* Possível de obter produtos com maior teor de borracha e com partículas de menor tamanho e distribuição uniforme, ocasionando melhor resistência ao impacto e maior brilho.
- \* O processo é mais complexo e envolve várias etapas como coagulação, secagem, entre outros.
- \* Pode ocasionar a presença de outras substâncias que são impurezas, tais como: catalisadores, emulsificantes ou surfactantes junto à resina.
- \* Maior dificuldade de estabilização à degradação, necessitando o uso de estabilizantes de alta eficiência.

Estudos de resinas de ABS realizados por Wegmann [2], apresentadas na Figura 2.2, mostram as perdas da propriedade de resistência ao impacto utilizando-se resinas de ABS similares em composição química, porém fabricados pelos processos de emulsão e massa, onde verifica-se claramente a menor resistência da resina produzida em massa, mas com desempenho muito superior quando devidamente estabilizado, comparando-se a produzida por emulsão, mostrando assim a maior susceptibilidade à degradação do polímero produzido por emulsão à fotodegradação em teste realizado em exposição ao Xenotest.

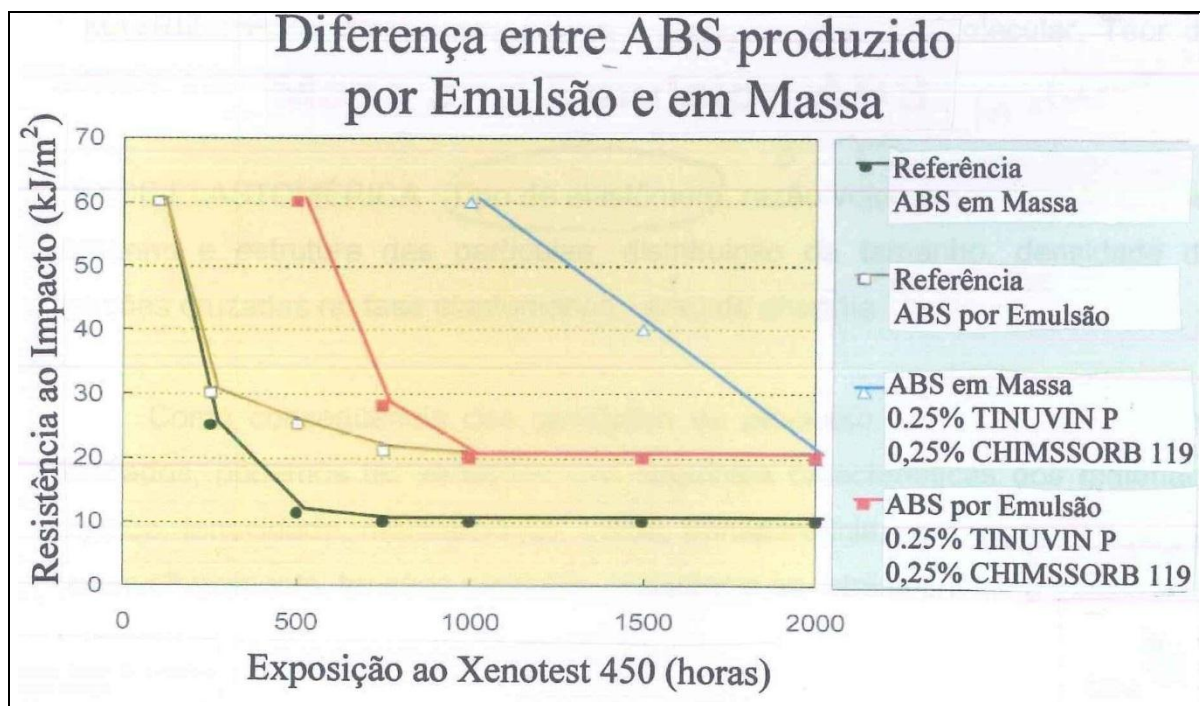


Figura 2.2 Comparação entre perdas de resistência ao impacto entre resinas de ABS produzidas por massa e emulsão (exposição ao Xenotest).[2]

### 2. 1. 3 Morfologia e Propriedades do ABS [10,15]

Considerando-se a polimerização por emulsão, que é a mais utilizada na produção do ABS, verifica-se que durante esse processo, permite considerável influência na estrutura e morfologia através do controle do tamanho das partículas de borracha e sua distribuição durante a preparação do látex de borracha. Na etapa de enxertia, pode-se controlar o grau e o número de ligações cruzadas de borracha, além da estrutura interna destas partículas borrachosas, como a presença de oclusões de SAN. Deve-se ainda considerar a massa e o tamanho molecular do SAN utilizado que compõe a matriz do polímero.

Assim, pode-se sumarizar alguns dos vários parâmetros morfológicos do ABS e como afetam as propriedades destes polímeros. Muitas destas estruturas morfológicas são definidas durante a sua manufatura, enquanto outras destas características se definem no processamento do polímero.

Entre os parâmetros morfológicos principais em cada fase do ABS, destacam-se:

\* MATRIZ : Massa molecular média, Distribuição da Massa Molecular, Teor de aditivos.

\* FASE ELASTOMÉRICA : Tipo de elastômero, razão volumétrica entre as fases, tamanho e estrutura das partículas, distribuição de tamanho, densidade de ligações cruzadas na fase elastomérica, grau de enxertia.

Como conseqüência das condições de processo e injeção de produtos acabados, podemos ter variações nas seguintes características dos materiais: Rigidez, tenacidade, moldabilidade, brilho, transparência, coloração, resistência ao envelhecimento, tensões residuais, resistência ao “stress cracking”, etc.[15]

#### **2. 1. 4 Tipos de ABS e suas Propriedades [10]**

Os diferentes polímeros de ABS podem ser obtidos na variação das proporções e natureza química dos constituintes do polímero ou da mistura do ABS com outros polímeros, formando blendas com características especiais.

Polímeros de ABS para uso geral, normalmente apresentam boa resistência ao impacto e excelente tenacidade, além de considerável brilho superficial. Já as resinas com maior resistência química e ao calor, utilizam maiores teores de SAN na sua composição ou emprego do alfa-metil-estireno, substituindo o estireno, ou ainda utilizam outros polímeros produzindo blendas como o PC/ABS, empregando-se altos teores de Policarbonato (PC) de 30 a 60%, obtendo-se materiais com excelente resistência ao impacto.[15]

Para produtos em ABS que possuam características auto-extinguíveis, podem ser utilizadas blendas do tipo ABS/PVC ou ainda pode-se utilizar retardantes de chama.

Em relação à radiação solar, o ABS apresenta baixa resistência, principalmente devido às insaturações nas cadeias do Polibutadieno, porém, essa deficiência pode ser melhorada pela substituição do Elastômero de Polibutadieno por EPDM, Poliacrilato ou Polietileno Clorado, que são polímeros

mais resistentes à degradação pela radiação U.V. e ao envelhecimento ao calor, ou se faz pelo uso de estabilizantes à luz .[15,16]

## **2. 1. 5 Fatores que determinam a morfologia do ABS [14,16,17]**

Considerando-se o processo de produção por Emulsão, que é o mais empregado na fabricação do ABS, sabe-se que, através deste método, permite-se um controle considerável na estrutura e na morfologia do ABS.

Durante a preparação da fase borrachosa (látex de borracha), pode-se determinar o tamanho e a distribuição destes tamanhos das partículas.

Já na fase de adição do copolímero SAN, chamada etapa de enxertia, podemos controlar o grau de enxertia e das ligações cruzadas da borracha, bem como a estrutura interna das partículas de borracha.

A seguir, discute-se cada uma destas etapas:

### *- Tipo de Borracha e Composição do Polibutadieno [18,19]*

A polimerização via radical livre do 1,3-butadieno resulta geralmente em teor aproximado de 20% da estrutura 1,2-vinil e a maior parte da estrutura 1,4, apresentam a configuração 1,4-trans. A medida que, durante o processo de fabricação, a temperatura é elevada, aumenta-se a conversão para a estrutura 1,4-cis, mantendo-se praticamente a mesma quantidade do monômero de 1,2-vinil. Assim, as alterações de temperatura devem ser controladas.

Resinas ABS produzidas por emulsão, com polibutadieno graftizado, possuem Tg entre -85°C e -60°C, variando-se conforme a sua composição química. Assim, a determinação da Tg da borracha no ABS, permite se obter indiretamente informações sobre a composição do polibutadieno de que ele é formado.

### *- Distribuição de Tamanho das Partículas Borrachosas [14,16,19]*

É determinada pelas condições de fabricação do látex, embora possa ocorrer em certas condições, um pequeno aumento dos tamanhos das partículas

por formação de oclusões internas de SAN, mas este efeito é relativamente menor.

O tamanho das partículas bem como a distribuição de tamanho é controlado pelo ajuste da quantidade de surfactante adicionado durante a polimerização do butadieno, onde o tamanho diminui com o aumento da quantidade do mesmo. Porém, há em geral uma larga faixa de distribuição de tamanhos de partículas porque as mesmas se formam em tempos diferentes de reação, sendo que se torna essencialmente larga quando excesso de surfactante é utilizado. Entretanto, através do controle das condições de polimerização, é possível produzir látex monodispersos, com propriedades desejáveis, devendo-se preparar para isso, um látex de nucleação de partículas muito pequenas, a partir do monômero, surfactante e iniciador e mantendo-se a concentração do surfactante abaixo do ponto de início de agregação das partículas, evitando-se assim a formação de novas partículas e resultando apenas no crescimento de tamanho das mesmas.

Se essa adição de surfactante é feita durante a 2ª etapa da reação, de forma a exceder o ponto inicial de agregação, formam-se novas partículas, obtendo-se assim uma distribuição de tamanhos do tipo bimodal, com dois intervalos de distribuição de tamanhos.

Desta forma, ajustando-se as concentrações de monômero e surfactante, pode-se variar os tamanhos bem como sua distribuição, sendo restritas no seu limite superior de tamanhos em aproximadamente  $1\ \mu\text{m}$ , já que acima disto, tende a ocorrer a coagulação das partículas pois neste ponto, o surfactante não consegue mais estabilizar o sistema.

#### *- Ligações Cruzadas do Látex [14, 16]*

Devido à molécula de butadieno ser tetrafuncional, a conversão de 70% ou mais durante sua polimerização, produz ligações cruzadas, porém, esta reação normalmente não é muito controlada. Para isso, normalmente se adiciona cerca de 2% de comonômeros do tipo difuncionais, como o divinilbenzeno ou o

etileno glicol dimetacrilato, para a produção destas ligações cruzadas de forma controlada.

Também, para melhor controle da reação, e assim evitando-se a ocorrência de excesso de ligações cruzadas, utiliza-se a adição de inibidor (como a hidroquinona) que extingue a reação após conversão de 70 a 95% e então removem-se os monômeros de butadieno remanescentes como vapor, por aquecimento. Pode-se assim obter diversas extensões de ligações cruzadas e até mesmo, borrachas sem ligações cruzadas.[14]

#### *- Estruturas das Partículas Borrachosas [14,16,20]*

Na segunda parte do processo de fabricação do ABS por emulsão, adicionam-se então os monômeros de Estireno e Acrilonitrila ao látex de polibutadieno, juntamente com água e outros componentes como os surfactantes, iniciadores de reação, agentes de transferência de cadeia, entre outros. Uma parte dos monômeros são absorvidos pelas partículas de borracha, ocasionando seu inchamento, enquanto o restante, formam gotas separadas de emulsão, por onde inicia-se a polimerização a partir do iniciador, solúvel em água. O radical polimérico que vai sendo incorporado, crescendo a cadeia, pode formar uma partícula de SAN ou depositar-se na superfície de uma partícula de polibutadieno, onde pode ocorrer a enxertia.

Desta forma, produz-se uma partícula de látex de ABS com morfologia do tipo “coreshell”, onde o núcleo (“core”) de polibutadieno está envolvido por uma casca (“shell”) de SAN. Uma pequena parte de SAN também pode ficar retido no núcleo da borracha, formando as “oclusões”, o que ocorre em baixas concentrações de surfactante, porém, a maior parte deve estar na casca do látex.

Em quantidades de surfactante acima do ponto de aglomeração da borracha, ocorre a competição entre as partículas de borracha e da fase SAN pura pelos monômeros de estireno e acrilonitrila. Normalmente esse efeito é pouco relevante, mas quando a relação (monômero / borracha) é baixa, pode ocorrer a possibilidade das cascas de SAN em volta das partículas de borracha deixarem parte da superfície sem enxertia.

Para que haja a formação de uma casca de enxertia completa, além da competição pelos monômeros, o tamanho da partícula de borracha interfere, pois, quando este diminui, a área superficial a ser coberta aumenta muito.

Neste processo, uma razão de (monômero / borracha) baixa durante a enxertia, não significa necessariamente uma grande quantidade de borracha no ABS resultante, pois é comum preparar um composto intermediário com alto teor de borracha (HRG), para subsequentemente diluição com copolímero SAN, resultando em composições com menores quantidades de borracha.

Assim, pode-se ter grandes variações do grau de enxertia na superfície das partículas de borracha, independente do conteúdo de borracha no produto final. Assim, algumas resinas de ABS comerciais, podem conter partículas bem pequenas de borracha que se agregam como resultado da formação incompleta da casca, o que pode gerar diferenças em suas propriedades mecânicas, químicas, visuais ou aparentes, etc.[16]

#### *- Aglomeração das Partículas Borrachosas [14,17]*

A aglomeração das partículas pequenas de borracha se torna benéfica quando as mesmas são muito pequenas, pois seriam ineficientes no processo de tenacificação do polímero. Por outro lado, uma enxertia pobre causando aglomeração demasiada é indesejável, sendo preferível enxertar totalmente a borracha, estabelecendo boa adesão entre a borracha e a matriz, ao invés da ocorrência de aglomeração. Como resultado, pode-se ter um polímero com a tenacidade de um material contendo partículas grandes e as características de transparência e acabamento superficial de um material contendo partículas menores.

Pode-se provocar a aglomeração de borracha pela adição de grupos hidrofílicos adequados, ou por decréscimo gradual do pH, através da adição de reagentes como o anidrido acético. Em alguns processos industriais, usa-se prensas ou outros artifícios mecânicos para aglomerar as partículas quando as mesmas são menores que o tamanho adequado para a tenacificação do polímero.

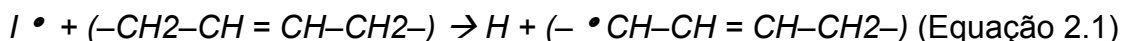
*- Razão entre os monômeros Estireno / Acrilonitrila [14,16]*

Na polimerização por emulsão, pode-se ajustar as quantidades dos comonômeros durante a reação, o que é importante na determinação da composição da camada enxertada e da matriz, evitando assim possível incompatibilidade.

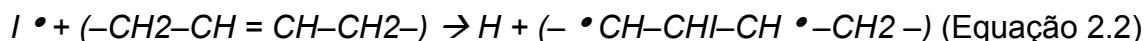
Assim, para garantir um controle apurado na razão (acrilonitrila / estireno), utiliza-se a copolimerização de forma azeotrópica, em que a composição de copolímero formado tem a mesma composição que a mistura dos monômeros na reação, formando-se um produto polimérico de composição constante. No caso do SAN, essa composição é de 75% em massa de estireno e 25% em massa de acrilonitrila [16]. Em outras composições, há necessidade em se manter um ajuste contínuo da razão entre monômeros para se obter uma composição constante do copolímero SAN, tornando o processo mais complexo e requerendo um controle muito maior dos parâmetros durante sua produção.

*- Enxerto do Copolímero Estireno-Acrilonitrila com borracha Polibutadieno [10]*

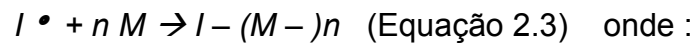
Essa copolimerização com a borracha é normalmente feita na presença do elastômero, sendo que o mecanismo mais provável, inclui a abstração de um hidrogênio formando o radical de polibutadieno, estabilizado pela estrutura de ressonância pela dupla ligação [10], conforme mecanismo abaixo:



ou ainda, por outro mecanismo onde ocorre a adição do radical (iniciador) na dupla ligação do polibutadieno, conforme segue:



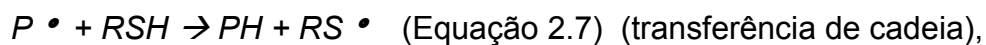
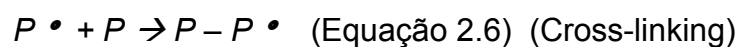
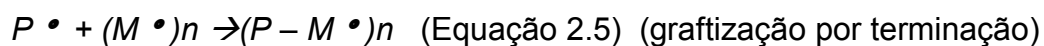
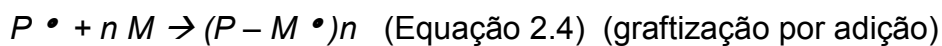
onde  $I \bullet$  é o iniciador ou radical para crescimento da cadeia de copolímero. O radical que ataca o substrato de polibutadieno compete com a formação de estireno-acrilonitrila copolímero, como mostra a equação:



M = Monômero de Estireno ou Acrilonitrila

( M - )<sub>n</sub> = Crescimento linear da cadeia de estireno-acrilonitrila

Além destas, os radicais podem ainda sofrer ligações cruzadas (cross-linking) ou passam a transferir cadeias, como mostram as equações abaixo que mostram todas as possibilidades:



onde:

RSH = agente de transferência de cadeia

P = cadeia polimérica

$P \bullet$  = radical polimérico

M = monômero

$M \bullet$  = radical monomérico

$M_n$  = crescimento da cadeia (n monômeros ligados)

#### *- Relação entre Estrutura das Partículas Borrachosas e Tenacificação [8,14]*

Os mecanismos de deformação em polímeros tenacificados são os mesmos que nos polímeros vítreos, a partir dos quais eles são derivados. A fase discreta borrachosa dispersa na matriz vítrea, isoladamente não contribui para uma grande deformação. Neste mecanismo, a matriz deve escoar ou fraturar ao

redor das partículas borrachosas, que agem distribuindo as tensões dentro da matriz, produzindo uma alteração significativa no comportamento de deformação em relação à matriz vítrea isoladamente.

As propriedades viscoelásticas do ABS são influenciadas não somente pelas características da borracha, mas também pelas características do polímero de SAN graftizado nas partículas de borracha. Assim, a quantificação dos “grafts” ou enxertos das moléculas de SAN nas partículas de polibutadieno também é um dos parâmetros importantes no estudo da tenacificação, já que nesse processo, envolvem a interação das moléculas na interfase/interface, refletindo diretamente nas propriedades mecânicas do produto final.[12]

No mecanismo de tenacidade, devido à presença da fase borracha dispersa na matriz, a concentração de borracha afeta a maneira e a quantidade de energia absorvida no impacto. Em altos conteúdos de borracha, a energia absorvida na propagação de uma trinca, durante a fratura, é maior que a energia elástica armazenada quando a trinca é iniciada, sendo necessária uma energia adicional durante sua propagação, quando avaliado em um corpo de prova.[21]

Essas propriedades são importantes em polímeros com características de alta resistência ao impacto, como é o caso das resinas ABS do tipo AG 1000, utilizadas neste trabalho.

#### *- Características de Processamento do ABS [14,16]*

Os polímeros ABS são formados por duas fases distintas: a vítrea (SAN) e a borrachosa (Polibutadieno), e apresentam comportamento reológico que é influenciado por vários fatores que envolvem desde a fase dispersa, tamanho e forma das partículas, porcentagem em volume das duas fases e sua deformabilidade relativa, além do estado de dispersão das partículas.

Além disso, diferentes condições de processo como a pressão e a temperatura, podem levar à modificações substanciais nas propriedades mecânicas e físicas dos produtos finais. Desta forma, são relatados estudos em que, em diferentes condições de extrusão, observou-se mudanças na morfologia da fase borrachosa em larga faixa de cisalhamento, mostrando assim a influência

da temperatura e da taxa de fluxo no comportamento reológico durante a extrusão do ABS.[8,14]

Assim, para um sistema envolvendo duas fases dispersas como é o caso do ABS, o processamento requer as seguintes considerações:

- Controle das propriedades reológicas
- Método eficiente de mistura das fases
- Controle das propriedades mecânicas e físicas da mistura
- Controle da microestrutura no estado sólido

- Extrusão

O ABS é processado satisfatoriamente por métodos convencionais, utilizando-se extrusora com relação de rosca L/D 24 : 1 para garantir mistura uniforme e temperatura de amolecimento acima da secagem. O perfil mais utilizado é formado de um parafuso simples (cano em forma de hélice) e orifícios que ajudam na devolatização, que por sua vez, melhora a qualidade da extrusão. [10]

- Moldagem por Injeção

As máquinas que usam parafusos recíprocos são preferíveis pois favorecem a mistura mais uniforme. Tais parafusos apresentando compressão na proporção de 2 : 1 para 3 : 1 e perfil com L/D na proporção 20 : 1 e equipado com livre fluxo de válvulas são recomendados. Para o ABS em geral, recomenda-se temperaturas de 180 a 200°C, de acordo com as características específicas de cada tipo utilizado.[10]

Em estudos da aglomeração das partículas de borracha no ABS, onde avaliou-se essa característica durante a moldagem por injeção em diferentes condições, verificou-se que mudanças nos parâmetros de injeção levaram a diferentes níveis de aglomeração das partículas, sendo independente da quantidade e da massa molecular do SAN enxertado. CHANG e COLABORADORES.[22], verificaram que, em condições severas de injeção, chegando-se a temperatura de 270°C, levou-se a uma alteração na estrutura das

partículas de forma a gerar incompatibilidade entre os componentes, ocasionando a aglomeração das partículas de borracha.

Em outro estudo BERNAL E COLABORADORES.[23] para se avaliar a morfologia de polímeros de ABS para uso comercial, em que se utilizaram corpos de prova moldados por compressão, verificou-se que as fases dispersas consistiam predominantemente de partículas elastoméricas integrais e somente algumas poucas apresentavam oclusões de SAN. Além disso, a aglomeração apresentou-se heterogênea deixando grandes regiões da matriz em SAN isentas de qualquer partícula de borracha

O grau de graftização também interfere de forma decisiva na morfologia do ABS, conforme estudo feito por AOKI [24]. Estudou-se o ABS com mesmo tamanho de partícula (por volta de  $0,17 \mu\text{m}$ ), variando-se o grau de graftização. Nestes estudos, verificou-se a aglomeração das partículas de borracha em baixos graus de graftização, devido ao não recobrimento das partículas de borracha pelo SAN que foi graftizado. Em altos graus de graftização, ou seja, acima de 68%, observou-se a possibilidade de expulsão das moléculas de SAN livre na interface formada pelas moléculas graftizadas. Somente em graus intermediários (41%), foi observado a não ocorrência da aglomeração das partículas de borracha.

Também se torna importante nas propriedades do ABS, a relação entre SAN livre e SAN graftizado. Esta depende do tipo e da concentração do iniciador utilizados, além de outros fatores como: teor de 1,2-vinil na composição no polibutadieno, que está normalmente em torno de 20% e favorece a reação de graftização; extensão de conversão dos monômeros em polibutadieno, temperatura de reação, tipo e conteúdo do agente de transferência de cadeia utilizado, entre outros fatores.[3]

Ainda como de fundamental importância na estrutura da borracha e, conseqüentemente nas suas propriedades, destaca-se a densidade das ligações cruzadas que o polímero possui. Elas agem de forma a resistir às forças impostas pela diferença de redução das dimensões da fase elastomérica e da fase matriz no resfriamento à temperatura ambiente, criando um campo de tensões em torno das partículas e formação de vazios no interior das mesmas,

o que pode ser impedido pela formação das ligações cruzadas de forma adequada, sem que haja perda de sua elasticidade, que ocorreria se houvesse formação intensa destas ligações. Esse processo é ativado pela temperatura e depende do tempo de reação, sendo realizado na etapa final da polimerização. O resultado da densidade de ligações cruzadas pode ser determinado pelo índice de Inchamento (“Swelling Index”), que dá uma ideia desta estrutura, já que na prática, as partículas são bastante heterogêneas.[12]

## 2. 2 Degradação de Polímeros

De forma muito abrangente, chama-se degradação em polímeros a ocorrência de qualquer modificação estrutural de um polímero, através da ocorrência de reações químicas, que pode ser causada por agentes químicos ou físicos, resultando em alterações irreversíveis nas propriedades gerais, inclusive no aspecto visual e ainda alterações físicas que consistem em processos como migrações de aditivos, entre outros [25,26]. Neste trabalho a ênfase estará voltada à primeira parte do conceito.

As mudanças que ocorrem num polímero durante a degradação são manifestadas em diversas maneiras dependendo do processo de degradação envolvido. As alterações nas propriedades podem ser divididas em modificações químicas ou físicas, e a relativa importância destes depende do polímero, de sua estrutura e dos aditivos presentes, como os antioxidantes. Dentre eles destacam-se:[6]

- Alterações Físicas: redução da massa molecular, da resistência à tração, da resistência ao impacto, da elongação na ruptura, amarelecimento e erosão da superfície.
- Alterações Químicas: mudança da estrutura química através da formação de grupos funcionais, como por exemplo: insaturações, hidroxilas, carbonilas, hidroperóxidos e peróxidos.

É difícil correlacionar essas mudanças aos fatores de modificação física ou química, embora sem dúvida estejam conectadas. Indicações iniciais de

degradação são freqüentemente desejáveis e em alguns casos fornecidas por métodos de análises espectroscópicas e químicas. [27]

### **2. 2. 1 Fatores que interferem na degradação polimérica**

A estrutura química do polímero é de fundamental importância para análise de sua estabilidade. A composição química, os tipos de ligação química e os arranjos dos átomos são fatores determinantes. As energias de dissociação das ligações químicas no polímero podem determinar o curso da degradação, onde, em geral, o processo degradativo sempre se inicia com a cisão da ligação mais fraca ou com ataque neste ponto, e a partir da primeira etapa geralmente se determinam as direções dos processos de degradação. Outros fatores na estrutura química como impedimentos estéricos, estabilidade dos produtos intermediários e estabilização por ressonância, também podem ter grande influência na degradação, pois podem alterar o valor das energias de dissociação das ligações.[6]

Alguns derivados comonoméricos formados na degradação ou outros grupos incorporados nos copolímeros podem influenciar a estabilidade dos mesmos. Estes grupos podem alterar as forças intermoleculares e a rigidez da cadeia principal, e freqüentemente, interferem na clivagem das moléculas durante a degradação térmica, ocasionando a diminuição da estabilidade à degradação. [28,29]

Também, a presença de certos aditivos, como por exemplo: lubrificantes, plastificantes ou componentes de blendas poliméricas, podem facilitar a degradação, como no caso de aditivos como os plastificantes, que, devido à redução de cristalinidade do polímero, facilita a difusão do oxigênio, dificultando a estabilização pelos antioxidantes.

Os fatores morfológicos também podem influenciar a estabilidade dos polímeros. Sabe-se que a oxidação é normalmente iniciada na fase amorfa dos polímeros semicristalinos e sua propagação pela fase cristalina é resultado da destruição da ordem cristalina. A morfologia do material é importante pois define as condições de difusão do oxigênio. Comparativamente, espera-se que um

material semicristalino seja mais estável contra oxidação porque a difusão do oxigênio nesse meio é mais difícil que em um material de estrutura amorfa, de maior liberdade de movimentação. [28]

Finalmente, as tensões internas geradas durante o processamento são pontos onde os polímeros estão em estados de energia desfavoráveis, onde não são somente pontos de início de deterioração mecânica, mas também iniciadores (ou auxiliares) de vários ataques químicos. Isso ocorre, pois nesses pontos as cadeias poliméricas não relaxaram. Assim, a maior probabilidade de ocorrer ataques de agentes degradativos ocorrem nesses pontos de concentração de tensões. [14,28]

### **2. 2. 2 Tipos de degradação**

Há muitas maneiras de classificar a degradação de polímeros, devido aos vários mecanismos possíveis de degradação. Por causa da complexidade, a classificação é geralmente feita com base nos fatores de degradação mais importantes que são: presença de oxigênio, radiação UV, temperatura e cisalhamento. [29] A classificação mais freqüente da degradação é baseada nos seus principais fatores responsáveis para que ocorra a degradação. Assim, temos os seguintes tipos de degradação: térmica, oxidativa, mecânica, radioativa, biológica, etc., sendo muito comum a ocorrência simultânea de pelo menos duas delas como são as degradações do tipo termooxidativa, termo-mecânica, fotooxidativa, etc. [12,28,29]

#### **2. 2. 2. 1 Degradação Térmica**

Ocorre devido à sensibilidade à temperatura das estruturas orgânicas que compõem os polímeros, ocasionando a ruptura de ligações químicas na cadeia polimérica e conseqüentemente à formação de moléculas menores ou outras com características diferentes.

Esse tipo de degradação ocorre fundamentalmente durante o processamento, em que o material é submetido a altas temperaturas com

ausência de agentes químicos, sendo que a estrutura química da cadeia polimérica e dos componentes do material é fundamental para análise de sua resistência térmica. Esta análise pode ser feita pela comparação entre as energias de dissociação das ligações químicas presentes na cadeia. [26,30]

Os materiais poliméricos que possuem baixa estabilidade térmica, devem ser aditivados, principalmente durante seu processamento, utilizando-se estabilizantes compatíveis com o mecanismo de degradação térmica que envolve o polímero a ser protegido [31,32].

Em geral, esse tipo de degradação pode levar à despolimerização, como ocorre em poliestireno e em PMMA ou a liberação de pequenas moléculas, como o PVC, ou à cisão aleatória das cadeias.[29] O estudo da degradação térmica durante o processamento de materiais poliméricos é fundamental, pois essa inicia a degradação termo-oxidativa. [26]

### **2. 2. 2 Degradação Mecânica**

A degradação mecânica de um polímero inclui, em um sentido amplo, qualquer tipo de degradação induzida mecanicamente ao material. [28] Este tipo de degradação ocorre no estado fundido para os polímeros, onde solicitações mecânicas, principalmente as forças de cisalhamento, são aplicadas em extrusoras e injetoras durante o processamento dos mesmos. [33]

Os mecanismos para descrever a degradação mecânica nos polímeros, propõem que as macromoléculas são estiradas por cisalhamento na direção do fluxo. As principais reações ocorridas deste modo, que são as cisões das cadeias, tendem a ocorrer principalmente no meio das moléculas, devido aos entrelaçamentos entre as cadeias que ocasionam tensões nas seções centrais das mesmas, não sendo, portanto, um processo aleatório. Neste mecanismo, observa-se em geral que, com o aumento da massa molecular inicial do polímero, aumenta-se dramaticamente a ruptura da cadeia principal. [28]

### **2. 2. 2. 3 Degradação Química**

As possibilidades sobre este tipo de degradação são extremamente vastas, pelo fato de haver muitos produtos químicos que podem atacar os materiais poliméricos. [29] Entre esses produtos, podem ser destacadas as ações de ácidos, bases, solventes, entre outros, que podem ocasionar os processos de degradação por solubilização e desagregação das cadeias poliméricas ou por reações químicas com os grupos reativos presentes nos polímeros.

### **2. 2. 2. 4 Degradação Oxidativa**

Este tipo de degradação é muito comum e normalmente está associado a elevadas temperaturas ou exposições à luz, sendo assim, torna-se uma degradação do tipo termooxidativa e fotooxidativa respectivamente. [34]

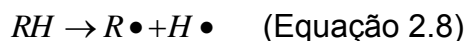
Neste processo, a degradação de polímeros ocorre pelo ataque de oxigênio molecular à cadeia polimérica, chamado de autooxidação. [28]

A degradação oxidativa inicia-se com a formação de radicais livres devido a outros agentes de degradação como pela temperatura. Estes radicais, extremamente reativos, apresentam uma alta afinidade para reagir com oxigênio, formando-se assim, radicais instáveis, como os radicais peróxi. Estes, por sua vez podem extrair os átomos de hidrogênio vizinhos mais fracamente ligados, produzindo hidroperóxidos instáveis e outros radicais livres que podem reiniciar o processo, envolvendo assim reações em cadeia, tornando o processo cíclico, chamado de autocatalítico. [28,34]

Esse processo leva à várias reações degradativas como: cisões das cadeias principais e formação de ligações cruzadas, além de formação de ramificações [31]. Essas reações são normalmente aceleradas por ação de catalisadores que podem ser os resíduos do processo de fabricação como: os iniciadores de polimerização, os catalisadores metálicos, as impurezas presentes nos componentes, entre outros.

Nos processos de degradação, as reações começam pelas chamadas etapas de iniciação, descritas abaixo, na ausência ou presença de oxigênio molecular O<sub>2</sub>. [15,35]

- Reações de Iniciação :

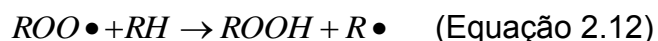


Os produtos podem recombinar-se formando um hidroperóxido:

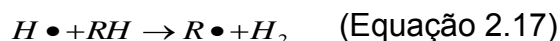
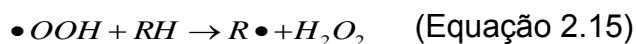


As etapas de propagação, em que ocorrem as reações em cadeia, formam vários tipos de radicais livres, porém, mantendo-se o número de radicais presentes antes e após essas reações.

- Reações de Propagação :



Destaca-se ainda nessa etapa, a degradação causada por pequenos fragmentos de radicais livres:



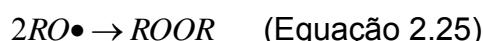
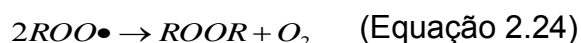
Já quando as reações ocorrem por cisões homolíticas das cadeias, causam um aumento no número de radicais livres formados:



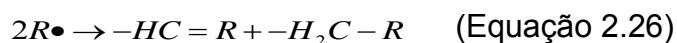
O hidroperóxido pode ser formado tanto na etapa de propagação, como mostrado na equação 2.12, quanto também na etapa de iniciação, onde ocorre a recombinação dos radicais, como descrito pela equação 2.10. A clivagem homolítica do hidroperóxido possibilita a formação de um radical adicional, sendo esta uma etapa importante no aumento da concentração de radicais livres no polímero, podendo ser considerada uma segunda iniciação. Devido a esta ocorrência é que a formação destas espécies deve ser evitada ou deve-se utilizar meios para desativá-los, através de uso de substâncias específicas (estabilizantes).

As reações que reduzem o número de radicais pela combinação de dois radicais, formando produtos não radicalares, são chamadas de reações de terminação.

- Reações de Terminação:



As reações de desproporcionamento quando ocorrem de forma intramolecular, são do tipo de reação de terminação, como descrita na Equação 2.26. A reação de desproporcionamento também remove dois radicais tanto da propagação quanto da ramificação, tendo efeito estabilizante sobre o polímero.[6]



### 2. 2. 2. 4. 1. Degradação Oxidativa iniciada por substâncias do processo de polimerização[6]

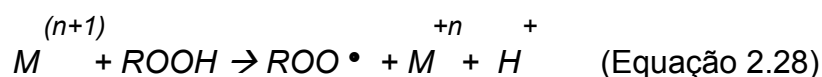
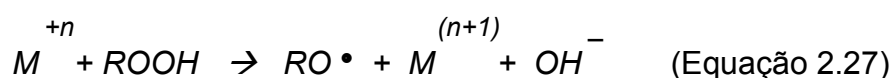
Normalmente, os iniciadores dos processos de polimerização são incorporados às extremidades das cadeias poliméricas durante a reação de polimerização, gerando um ponto vulnerável à degradação.

Quando se utilizam peróxidos como iniciadores, formam-se terminações do tipo  $R-O-OH$  (onde R é uma cadeia polimérica), em que a ligação  $O - O$  pode ser facilmente rompida, gerando os radicais alcoxila ( $R - O \bullet$ ) e hidroxila ( $\bullet OH$ ). O radical alcoxila formado, pode então abstrair hidrogênio de outra cadeia polimérica iniciando assim o processo radicalar de degradação, conforme mecanismos de iniciação já discutidos.

Nos processos de polimerização com emprego de catalisadores, também há resíduos do catalisador dissolvido na massa polimérica, embora em pequenas quantidades devido às melhorias constantes na eficiência destes processos atualmente empregados.

Esses resíduos, normalmente constituídos à base de metais em baixo estado de oxidação, sofrerão reações com o oxigênio que se difunde na massa polimérica, formando os óxidos destes metais. Praticamente todos estes óxidos de metais de transição formados, catalisam processos de oxidação em cadeias carbônicas, às quais aparecem em praticamente todas as cadeias poliméricas.

Assim, teores residuais de metais como o titânio, que é um dos metais mais utilizados como catalisador nas reações de polimerização, podem acelerar a degradação de forma significativa, especialmente quando na presença de hidroperóxidos formados pela degradação oxidativa em reações de degradação descritas através do mecanismo de Haber-Weiss :



Desta forma, polímeros similares (chamados contra-tipos), que foram produzidos em processos diferentes, poderão apresentar diferentes desempenhos quanto à degradação quando expostos às intempéries, devido à diferentes tipos e quantidades de resíduos oriundos do processo de polimerização dos mesmos [6].

#### **2. 2. 2. 4. 2 Degradação Oxidativa ocasionada por Pigmentos do tipo $\text{TiO}_2$ [6]**

O pigmento branco dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é adicionado a praticamente todos os polímeros pigmentados em várias concentrações, de acordo com a coloração final que se pretende na peça, e normalmente em dimensões nanométricas, sendo mais utilizado na sua forma alotrópica “rutilo”, que é menos ativo como pró-degradante, quando comparado à sua outra forma alotrópica existente, conhecida como “anatase”.

Existem dúvidas ainda sobre a ação degradativa, porém, o mecanismo de degradação mais aceita atualmente, considera o  $\text{TiO}_2$  como um semicondutor. Neste caso, quando ele é irradiado com energia maior ou igual a sua energia de “gap”, os elétrons na banda de condução poderão promover uma redução, enquanto os buracos ou vacâncias formadas, uma oxidação, iniciando-se o processo químico de oxidação polimérica.

O  $\text{TiO}_2$  usado como pigmento, pode ser encontrado em diversas distribuições de tamanho de partícula, podendo ocasionar diferentes efeitos de degradação. Para ajudar a evitar o processo de degradação, normalmente estas partículas são revestidas com diversas camadas, e ajudam a melhorar a adesão destas partículas com a matriz polimérica.

Assim, alguns destes pigmentos são compostos de núcleo de  $\text{TiO}_2$  em sua forma rutilo, e são revestidos com uma camada de óxido de silício, uma outra sobre esta camada de alumina e ainda, sobre esta última, um tratamento superficial com composto orgânico polar. Todas essas camadas de revestimentos aplicadas colaboram para minimizar efeitos degradativos pelo uso destes pigmentos nos polímeros.

## 2. 2. 2. 5 Degradação pela Radiação Ultravioleta (Fotodegradação) [6,36,37]

Dentre os mecanismos citados, os mais importantes para o estudo deste trabalho são os que envolvem a degradação pela radiação ultravioleta, pois muitos dos componentes plásticos usados em eletrodomésticos e que são injetados em ABS, tem como meio de degradação, a exposição à luz natural e artificial, visto serem utilizados em peças externas e com funções decorativas para eletrodomésticos. Assim, o estudo destes mecanismos de degradação será discutido com mais profundidade.

A exposição prolongada de materiais poliméricos às radiações solares ou às lâmpadas fluorescentes, pode conduzir à ocorrência de degradação por fotooxidação, influenciando principalmente nas propriedades físicas superficiais das peças, levando à alterações visuais das mesmas como: branqueamento, descoloração, amarelecimento, além de possíveis alterações nas propriedades mecânicas, quando um nível mais avançado deste tipo de degradação ocorrer, atingindo maiores espessuras à partir da superfície.

As reações fotoquímicas normalmente iniciam-se pela cisão das ligações covalentes das cadeias poliméricas devido à energia absorvida por elas, principalmente da região do ultravioleta, formando assim radicais livres que podem iniciar, juntamente com a presença de oxigênio (fotooxidação), a ocorrência de reações radicalares que se propagam em cadeia, como já discutido. Estas espécies químicas ocorrem quando estão em estados eletrônicos excitados, que podem ser gerados pela absorção de luz, principalmente nas faixas de comprimento de onda que vão desde o ultravioleta ( $\lambda = 200$  a  $370$  nm) até a região do visível ( $\lambda = 370$  à  $700$  nm).

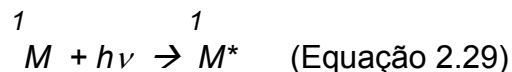
No processo de excitação eletrônica, estes elétrons excitados, poderão decair para seu estado fundamental novamente dissipando energia, com ou sem emissão de luz ou pode sofrer reações químicas, entre elas as reações degradativas.

O grupo químico presente no polímero e responsável pela absorção de luz, é denominado Cromóforo, e pode ser de natureza intrínseca e extrínseca quanto sua presença junto aos polímeros nos mecanismos de degradação.

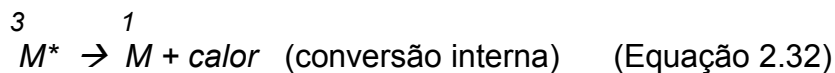
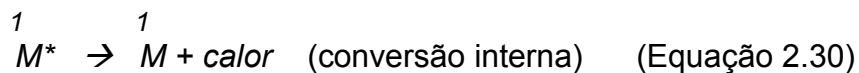
Os grupos cromóforos intrínsecos estão presentes na própria cadeia da macromolécula, sendo grupos químicos que sofrem transições eletrônicas ao absorver a luz. Já os extrínsecos, são as contaminações ou defeitos presentes nas cadeias que absorvem luz, podendo aparecer em quantidades tão baixas, que às vezes não são detectadas por métodos analíticos convencionais.

Os principais processos que ocorrem durante a absorção da luz são :

- Absorção de fóton de energia[6]:



- Transições Não Radioativas:



- Luminescência ou transições radiativas



Onde os termos descritos nas reações acima, representam :

<sup>1</sup>

M : Molécula no estado fundamental excitado

<sup>1</sup>

M\* : Molécula no estado excitado singleto

<sup>3</sup>

M\* : Molécula no estado excitado triplete

h ν : Energia luminosa em determinada frequência

Os grupos químicos mais comuns presentes nos polímeros ou contaminações são: as duplas ligações conjugadas, os anéis aromáticos e as ligações carbonílicas. As transições esperadas nestas ligações são:



onde,

$\pi$  : orbital molecular ligante na dupla ligação

$\pi^*$  : orbital molecular antiligante na dupla ligação

$n$  : orbital molecular não-ligante (ou par de elétrons não compartilhados).

Estas transições levarão ao primeiro estado excitado, singleto ou tripleto, quando ocorrer respectivamente a conversão interna ou o cruzamento intersistema durante o processo de excitação eletrônica.

A partir do estado tripleto é que ocorrerem a maioria das reações fotoquímicas, devido aos seguintes motivos:

- 1) Seu tempo de vida é maior (mais vida longa) que o singleto;
- 2) É um estado de maior energia envolvendo elétrons desemparelhados;
- 3) Possui maior distância interatômica em relação ao estado fundamental, tornando a energia de ligação menor, favorecendo assim a quebra homolítica da ligação e levando assim à formação dos radicais livres.

Pelo fato do tempo de vida do estado excitado tripleto ser longo o suficiente, permite que os grupos que vão reagir atinjam uma conformação geometricamente favorável, possibilitando a ocorrência dos processos de transferência de energia (quando ocorre entre diferentes moléculas) e migração de energia (na mesma molécula).

Neste último mecanismo, a transferência de energia em polímeros que contém grupos cromóforos, ocorre em processo específico pois poderá ocorrer a dissipação não-radioativa da energia. No processo por transferência de energia, poderá haver a sensibilização ou desativação de um estado excitado, como ocorre quando há sobreposição dos espectros de absorção do desativador e emissão de um polímero, como ocorre com os Desativadores de Estado

Excitado (“Quenchers”). Esses processos podem ser representados pelos esquemas abaixo:[6,25]

- Sensibilização:



- Desativação:



Onde :

R = Radical de Cadeia polimérica

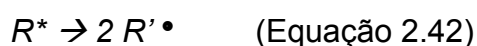
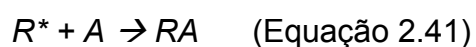
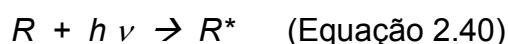
Q = Quencher

S = Substância que causa sensibilização

M = Molécula Polimérica Neutra

Poderá haver então, dois tipos básicos de reações fotoquímicas à partir do estado excitado: 1) poderá reagir com uma outra molécula no estado fundamental como o oxigênio ou impurezas/contaminações, gerando produtos e 2) também poderá sofrer quebra homolítica de uma ligação no grupo cromóforo, gerando assim, dois radicais, de forma que, quando este grupo for extrínseco, formará radicais livres que irão abstrair hidrogênios das macromoléculas, iniciando uma reação radicalar, que pode se propagar em cadeia, enquanto no caso de ser intrínseco, os radicais livres poderão iniciar a oxidação e causar a reticulação.

De maneira geral, estas reações podem ser escritas como:



Onde :

R = Cadeia Polimérica Neutra

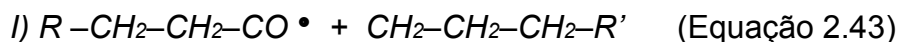
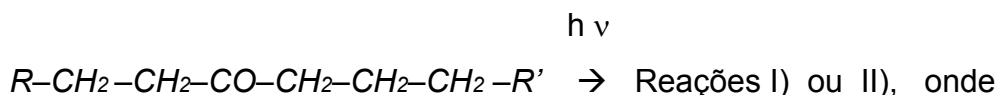
A = Espécie Molecular Neutra

R\* = Radical Polimérico

$h\nu$  = Energia

Além da formação de grupos contendo as ligações carbonílicas (C=O), os grupos cromóforos dos polímeros poderão sofrer outras reações como as reações de Norrish (reações do tipo I e II) a partir destas carbonilas formadas nas cadeias laterais ou nas cadeias principais do polímero, produzindo radicais livres, ocasionando a reação de oxidação na presença de oxigênio ou formação de reticulações na ausência deste.

Reações de Norrish:[6]



A presença de grupos do tipo carbonila, torna a macromolécula fotoquimicamente instável, pois estes grupos absorvem luz na faixa de comprimentos de onda do espectro solar, além de iniciarem processos auto-catalíticos.

Um outro aspecto da degradação fotoquímica, exceto em filmes finos e transparentes, é que se trata de um processo localizado na superfície do polímero, sendo que a profundidade de penetração da luz dependerá do seu comprimento de onda, mas será sempre limitada a uma camada de alguns  $\mu\text{m}$  de espessura.

Devido ao fato destes processos ocorrerem na superfície, eles também estão mais afetados pela presença de oxigênio. Assim, sempre que houver a formação de radicais livres na superfície de um polímero, em uma atmosfera contendo oxigênio, ocorrerá o processo auto-catalítico de oxidação.

### **2. 3 Degradação durante os processos de Extrusão e Injeção [33,35]**

A degradação durante a extrusão e injeção dos materiais poliméricos, ocorre normalmente devido à combinação simultânea das degradações térmica, mecânica e química. Os fatores que influenciam e determinam a taxa de degradação dos polímeros no processamento são:

- Tempo de residência e sua distribuição na máquina;
- Perfil de temperatura da rosca e temperatura na saída (bico);
- Perfil de deformação ou cisalhamento a que o material fica submetido;
- Presença de agentes de degradação, como oxigênio e água;
- Presença de antioxidantes e outros estabilizantes.

Os três primeiros fatores citados são fortemente influenciados pela geometria dos componentes que conduzem o caminho do polímero fundido dentro da máquina e pelas condições de operação. O conhecimento da distribuição do tempo de residência de uma extrusora ou injetora oferece informações valiosas sobre os detalhes do processo de transporte na máquina, onde, conhecendo-se o perfil de velocidades, pode-se estimar a distribuição do tempo de residência do material fundido. Quanto maior esse tempo de residência no equipamento, maior o tempo em que esse material é exposto a altas temperaturas, aumentando as possibilidades de degradação do material.

A temperatura do material na máquina e as taxas de deformação também são determinantes na ocorrência de degradação ao qual o material é submetido e estão inter-relacionados, sendo que há duas principais áreas de preocupação: o canal da rosca e o espaçamento entre o filete e o barril. A situação na folga entre o filete e o barril é substancialmente diferente do canal da rosca. As taxas de cisalhamento no canal da rosca são relativamente baixas, entretanto as variações de temperatura do fundido podem ser altas. Na folga entre o barril e o filete, as taxas de cisalhamento são muito altas e o aumento da temperatura do fundido também pode ser muito alto.

Entre os dois tipos de equipamentos, existem diferenças também em relação ao processo de degradação, já que na extrusão, temos um tempo maior de residência do material fundido exposto a altas temperaturas e em uma taxa

de cisalhamento relativamente baixa quando comparamos ao processo de injeção, onde, neste caso, o material fica em um tempo muito mais curto na injetora, porém, devido à rapidez do processo, é submetido a uma taxa de cisalhamento muito maior.

A presença de oxigênio, que age como agente promotor de degradação até pode ser retirado dos equipamentos, colocando a alimentação sob nitrogênio. Caso a degradação ocorra por hidrólise, a umidade deve ser retirada da máquina, antes do início do processo através de secagem adequada. A presença de antioxidantes e outros estabilizantes é parte da seleção de materiais, sendo uma etapa extremamente importante.

#### **2.4 Mecanismos mais comuns de degradação do ABS durante o processamento**

Para os polímeros de ABS, os principais processos de degradação esperados são:[2,13]

- Na fase borrachosa: Oxidação das duplas ligações e separação do SAN da superfície das partículas de borracha.
- Na fase matriz em SAN: Degradação por quebra das ligações que unem as unidades estirênicas e acrilonitrílicas.

Os materiais poliméricos que possuem ligações duplas ( $C = C$ ) presentes ao longo da cadeia principal, como o polibutadieno presente nos ABS, quando não estão estabilizados, podem sofrer mudanças significativas na estrutura química das substâncias da fase borrachosa durante seu processamento, levando à degradação, pois podem reagir com o oxigênio iniciando o processo de oxidação.

Este mecanismo é favorecido pela presença da dupla ( $C = C$ ) a cada 4 carbonos na cadeia, que irá reduzir a energia da ligação  $C - H$  adjacente à dupla, que torna este hidrogênio mais lábil, deixando-o assim mais reativo. Essa reatividade também está relacionada com a labilidade dos três isômeros existentes e que estão presentes na cadeia do polibutadieno: 1,2-vinila, 1,4-cis e 1,4-trans e que podem aparecer em diferentes proporções na cadeia. Os três

isômeros se degradam por mecanismos semelhantes, no entanto, o 1,2-vinila apresenta maior facilidade de formação de radicais livres devido ao hidrogênio mais lábil localizado em carbono terciário [3]. Isto porque, neste mecanismo, a iniciação ocorre pela abstração do hidrogênio, resultando em um radical alquila ou alila, que se combina com o oxigênio para produzir o radical peróxido de alquila (ou peroxila). A partir daí, a reação pode se propagar formando os produtos usuais da oxidação, que geram na cadeia os grupos carbonila, carboxila, álcoois, etc., estando estas reações representadas na Figura 2.3:

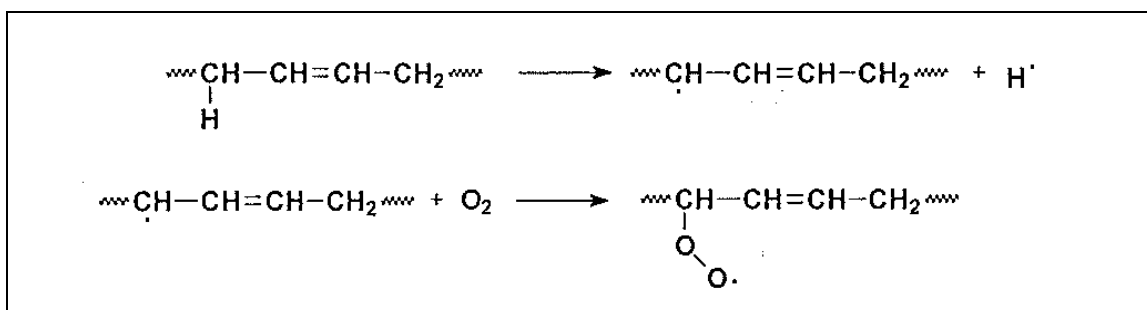


Figura 2.3 Reações de Degradação: Mecanismos de Formação de Peroxila e Alilas e Derivados [6]

A abstração do último hidrogênio e recombinação na mesma molécula, leva à formação de um hidroperóxido de alquila. A importância destas e de outras substâncias químicas contendo grupos hidroxilas, são devido às espécies produzidas durante as reações de iniciação, que envolvem a diminuição do número de insaturações das cadeias, iniciando assim a degradação termooxidativa como um todo. Torna-se possível assim, obter correlações entre o aumento da concentração de grupos hidroxilas e carbonilas presentes nas cadeias com a queda na quantidade das duplas ligações inicialmente, às quais estão relacionadas ao processo de degradação. Isto porque estes intermediários, decompõem-se em radicais livres que tornam o polímero sensível à fotodegradação.[38]

Neste mecanismo, os peróxidos presentes no primeiro estágio são fotoquimicamente instáveis e se decompõe em radicais alcóxidos, que finalmente são convertidos em carbonilas saturadas e insaturadas. No segundo

estágio, são formadas estruturas reticuladas carbono-carbono, mais estáveis quimicamente e responsáveis pela insolubilidade das amostras de ABS degradadas, bem como pela perda da elasticidade, a qual está associada à perda da insaturação das cadeias de polibutadieno. Um exemplo deste mecanismo está mostrado na figura 2.4

Em condições mais severas de degradação, pode-se verificar até a reticulação e a quebra da matriz por meio da cisão das ligações de enxertia SAN – Polibutadieno.[6]

Esses processos degradativos podem ocorrer seletivamente nos copolímeros, pois, cada “mero” pode apresentar temperaturas de início de degradação diferentes, devido às diferentes energias de ligação dos grupos químicos que as compõe. Porém, a degradação de um mero, poderá ou não afetar a degradação do outro comonômero, como ocorre no caso do ABS que é um material que apresenta sensibilidade à termooxidação devido à presença de unidades quimicamente frágeis como as insaturações do butadieno, podendo sofrer o decréscimo da massa molar do polímero pela quebra monomolecular (cisão  $\beta$ ) de radicais alcóxi formados no curso da oxidação principalmente nas unidades 1,2-vinílicas da borracha, cujo mecanismo é similar ao da Figura 2.4.

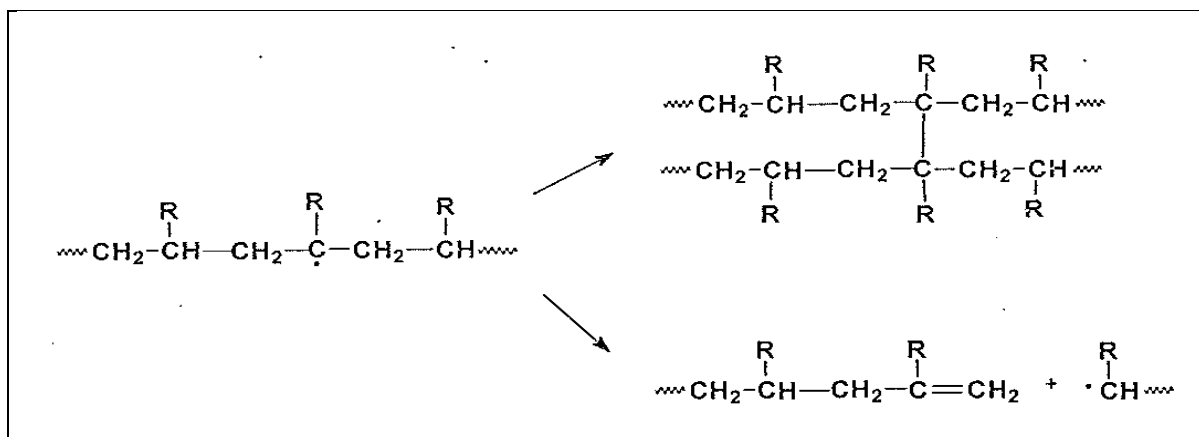


Figura 2.4 Mecanismo de degradação por reticulação e formação de cisão  $\beta$  em Polipropileno. [6]

Por causa da facilidade de extração do átomo de hidrogênio terciário, os hidroperóxidos terciários são os produtos primários, enquanto que a formação de hidroperóxidos secundários é significativamente menor. Os principais produtos resultantes da decomposição de hidroperóxidos terciários são álcoois

terciários, cetonas e radicais macroalquil, enquanto dos hidroperóxidos secundários são álcoois secundários, aldeídos, e radicais macroalquil. Estas importantes reações estão resumidas no esquema apresentado na Figura 2.5.

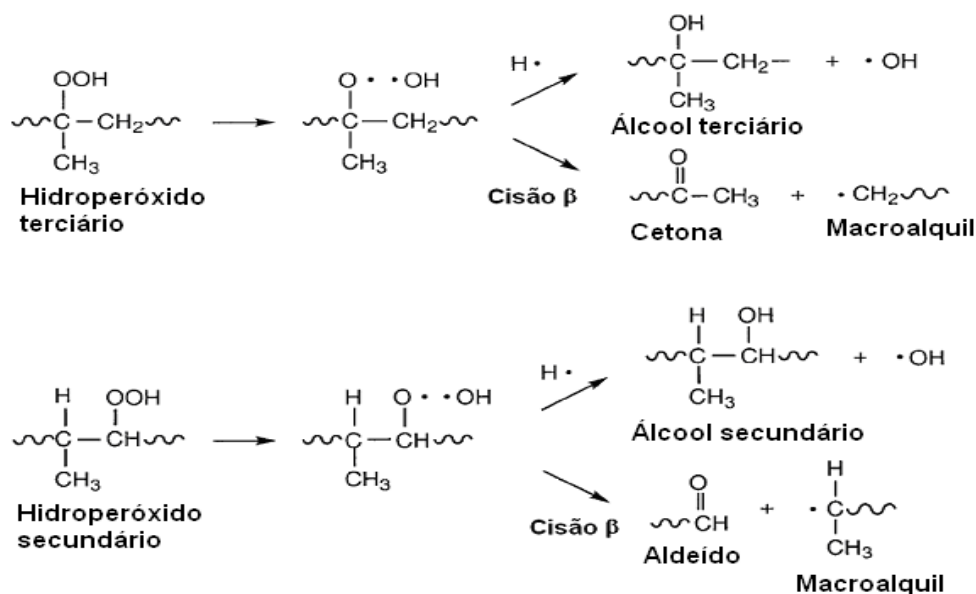


Figura 2.5 Decomposição de hidroperóxidos terciários (I) e secundários (II) por abstração de hidrogênio e por cisão  $\beta$ . [34]

O radical macroalquil de final de cadeia primário é oxidado a um aldeído como apresentado na Figura 2.6. Pequenas quantidades de álcoois primários também podem ser formadas. A oxidação do radical macroalquil de final de cadeia secundário gera um grupo cetona.

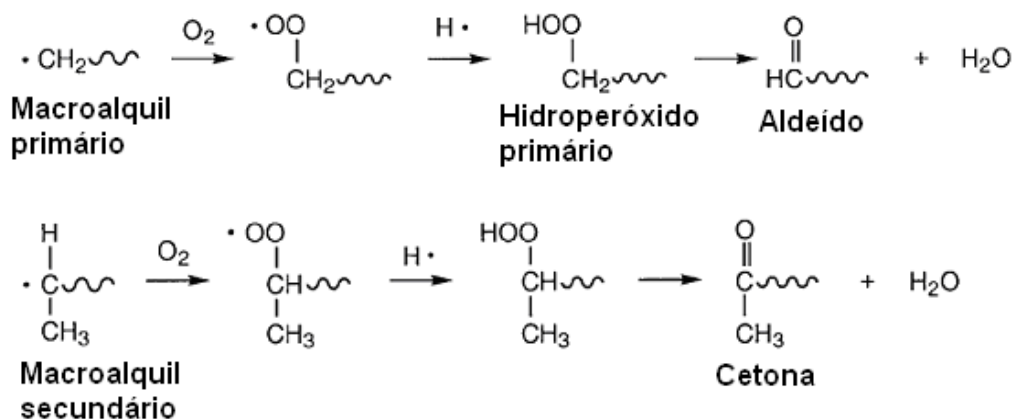


Figura 2.6 Oxidação de radicais macroalquil primário e secundário. [34]

Cabe ainda ressaltar que também poderá ocorrer degradação nas unidades do estireno presentes no SAN, que podem sofrer a despolimerização devido à ação térmica. Assim, os radicais livres gerados na degradação de uma ou outra unidade de repetição, poderão induzir a degradação da outra unidade.

Outro tipo de reação pode ocorrer no caso do poliestireno e dos copolímeros contendo estireno como o ABS, é a transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  no anel aromático, que normalmente ocorre fora do espectro solar, (em  $\lambda_{\text{máx}} < 350 \text{ nm}$ ), o que, a princípio deixaria estes grupos fotoestáveis. Porém, quando submetidos à luz, observa-se uma banda de emissão larga em 340 nm, bem no começo do espectro solar, atribuída à associação de dois anéis aromáticos de meros adjacentes, formando um estado excitado de baixa energia, chamado “excímero”, que pode iniciar o processo de fotodegradação [30,33].

Assim, no ABS, é na fase borrachosa composta de polibutadieno que, devido às duplas ligações, produz os efeitos mais pronunciados da degradação, onde, nesse processo, observa-se um deslocamento da temperatura de transição vítrea para valores mais altos, indicando a formação de ligações cruzadas (reticulação), e ocasionando pronunciada perda nas propriedades mecânicas do material, principalmente na resistência ao impacto, além da formação de grupos cromóforos, devido ao ataque à dupla ligação, pela degradação fotooxidativa, deixando o material com aparência amarelada.

Devido aos mecanismos de degradação fotoquímicos, poderão ocorrer as seguintes modificações físicas nas superfícies dos polímeros de ABS [2,4] :

- ENBRANQUECIMENTO: Normalmente ocasionado inicialmente por comprimentos de onda maior que 380 nm, e ocorrem devido a absorção da radiação visível por impurezas de coloração amarelada, formadas durante a síntese e processamento do material.[2,4]

- AMARELECIMENTO: Ocorre formação de espécies que emitem na faixa de coloração amarelada, formadas durante a fotodegradação e ocasionada devido a comprimentos de onda entre 300 a 380 nm, sendo estabilizados por aditivos anti-UV do tipo HALS como o TINUVIN 770 e TINUVIN 622 ou do tipo absorvedor como o TINUVIN P que absorve comprimentos de onda maiores que 330 nm.[2]

A fotodegradação na fase borrachosa da superfície, poderá ocasionar além das descolorações e o amarelecimento, a perda da resistência ao impacto devido a degradação da borracha e degraftização da superfície. Em processos degradativos cujas profundidades atingem espessuras entre 1 a 2  $\mu\text{m}$ , podem resultar em perda de resistência ao impacto de uma amostra ou corpo de prova para impacto não entalhado tornando no mesmo nível de uma amostra ou corpo de prova equivalente que esteja entalhado, influenciando nas características de tenacidade do ABS.[2]

## **2. 5 Aditivos utilizados em polímeros [6,26,39,40]**

Os aditivos utilizados juntamente com os polímeros são necessários para modificar a resina, obtendo-se assim melhoraria nas propriedades que são desejáveis e eliminar ou amenizar propriedades que são indesejáveis. No desenvolvimento de sistemas de aditivos, a indústria de plásticos aprendeu muito com a experiência anterior da indústria de borracha, porém os passos de desenvolvimento correspondentes às necessidades do mercado resultaram em pesquisas em campos completamente novos, desenvolvendo sistemas de aditivos usando novos conhecimentos de química. Assim sendo, rapidamente os polímeros têm substituído materiais tradicionais como os metais, o vidro e a madeira nos mais diversos campos de aplicação, incluindo as indústrias automobilística, eletroeletrônica, eletrodomésticos e da construção civil, chegando até na utilização em produtos com aplicações espaciais e militares.

Muitos aditivos têm mais de um efeito na composição de plásticos como os plastificantes que freqüentemente irão aumentar a processabilidade e a lubrificação. Estabilizantes à luz também têm um efeito favorável à estabilização em intemperismo como o negro de fumo, que é amplamente utilizado como pigmento e também funciona como uma barreira à luz (agente de ocultação).

De uma maneira geral, os aditivos devem atender aos seguintes requisitos:

- Devem ser adicionados em quantidade menor possível, de forma a atender às propriedades exigidas pelo material, tendo boa eficiência;

- Devem apresentar estabilidade nas condições de processamento, visto que os polímeros são conformados em temperaturas elevadas;
- Apresentar facilidade de dispersão na massa polimérica no processo utilizado, caso contrário o desempenho do produto decai muito;
- Possuir estabilidade nas condições de serviço ou de utilização do item;
- Não devem sofrer migração, ou seja, difusão para a superfície do polímero;
- Apresentar atoxicidade e não provocar gosto ou odor, especialmente em contato com alimentos, medicamentos ou brinquedos;
- Não devem afetar negativamente as propriedades do polímero;
- Ter baixo custo, à medida do possível.

Pode-se dizer que todos os polímeros comerciais são aditivados, dos mais diversos tipos de substâncias, sendo que os mais comumente utilizados são: plastificantes; lubrificantes; estabilizantes; corantes e pigmentos; cargas; espumantes; reforçantes; antiestáticos; retardantes de chama; nucleantes, compatibilizantes e modificadores de impacto.[25]

Neste trabalho o enfoque foi para os estabilizantes à luz, que causam o retardamento das reações de fotodegradação e o amarelecimento da superfície. Para isso, analisou-se as características superficiais e estruturais de corpos de prova e plaquetas injetadas após exposição em vários meios de exposição acelerados e em vários períodos de tempo para avaliação das variações principalmente das propriedades óticas e mecânicas.

## **2. 6 Estabilizantes à Degradação [13]**

Para reduzir a degradabilidade de um material polimérico a ser fabricado, podem-se utilizar as seguintes ferramentas [25] :

1. Alteração química da cadeia principal;
2. Acréscimo de grupos terminais que aumentem a estabilidade térmica do polímero;

3. Retirada de impurezas presentes no polímero, como resquícios de catalisador usado durante a polimerização ou solventes de baixa massa molar;
4. Alteração da microestrutura do polímero como, por exemplo, aumento da cristalinidade do material;
5. Adição de substâncias químicas que aumentem a estabilidade do material.

As opções (1) e (4) podem provocar uma alteração significativa nas propriedades do polímero, e nem sempre são viáveis. A opção (2) só é vantajosa em polímeros de baixa massa molar, onde a concentração de grupos terminais de cadeia é maior. A opção (3) é em geral economicamente inviável. Portanto, a adição de estabilizantes é indiscutivelmente a opção mais comum e vantajosa para a estabilização de um polímero. Provavelmente estes são os aditivos mais importantes para os polímeros, sendo normalmente eficazes em quantidades muito pequenas, e assim, não afetam significativamente as demais propriedades do material.

Dentre os estabilizantes térmicos utilizados, destacam-se os antioxidantes, que são geralmente classificados em primários e secundários. [26]

Os antioxidantes primários atuam como doadores de hidrogênio, assim formando um radical mais estável, que não propaga a oxidação, e um produto hidrogenado estável. Exemplos mais importantes de substâncias que atuam como antioxidantes primários são os fenóis e as aminas estericamente bloqueadas do tipo "HALS" (Hindered Amine Light Stabilizer), sendo que estes estabilizantes tem atuação principal na proteção fotooxidativa.

Os antioxidantes secundários reagem com hidroperóxidos resultando em produtos não radicalares e são, portanto, freqüentemente chamados de decompositores de hidroperóxidos. As duas principais classes de estabilizantes secundários são os ésteres do tipo fosfitos, que principalmente decompõem os peróxidos em proporções estequiométricas e os tioésteres, que são compostos orgânicos contendo enxofre e funcionam como decompositores catalíticos de hidroperóxidos, decompondo-os em álcoois, entretanto seu uso é limitado

somente para aplicações onde possíveis efeitos de odor, sabor e interações antagônicas com HALS não são importantes. [39,40]

### 2. 6. 1 Fenóis estericamente impedidos [63]

Os antioxidantes primários, cujo mecanismo de atuação foi um dos primeiros a ser estudado em detalhes e que continua a ser investigado em grande extensão, atuam como desativadores de radicais, como  $R\bullet$  e  $ROO\bullet$ , formando um radical mais estável que não propaga a oxidação, e um produto hidrogenado estável. Para terminar o processo de oxidação, o radical do estabilizante deve ser estável o suficiente para prevenir a continuação da propagação da reação com a formação de novos radicais.[41] A seguir, na Figura 2.7, está apresentado um mecanismo de atuação de antioxidantes do tipo fenólicos.

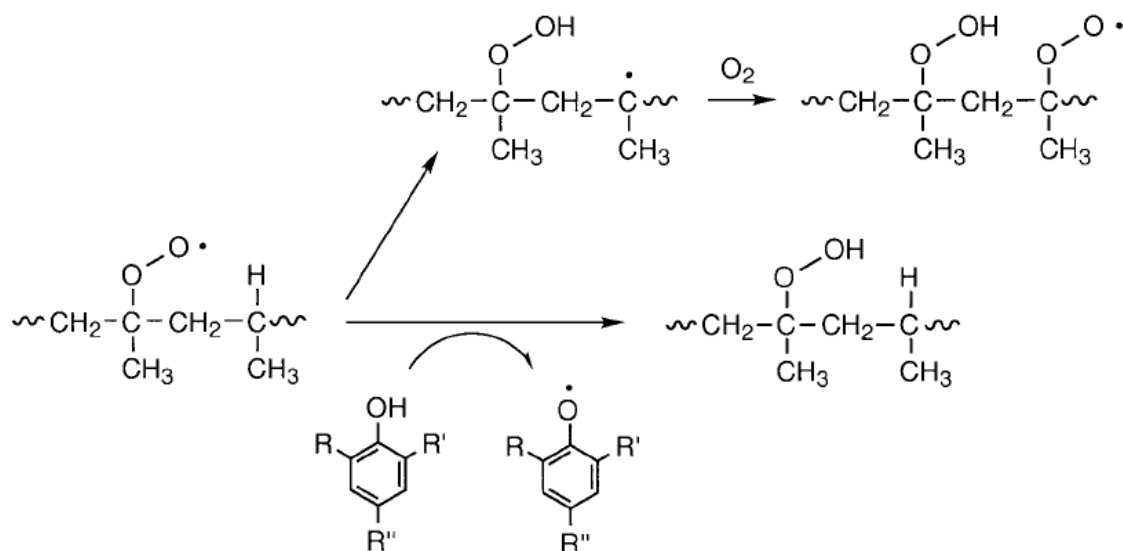


Figura 2.7 Mecanismo de atuação de antioxidantes fenólicos, formação de hidroperóxidos em Polipropileno. [34]

Os fenóis bloqueados são antioxidantes primários preferidos para uso na estabilização termooxidativa dos termoplásticos. Os compostos que fazem parte deste grupo de antioxidantes podem ser classificados em: fenóis simples, bis-

fenóis, polifenóis, e tiobisfenóis, cujas estruturas básicas, estão representadas na Figura 2.8.

Um exemplo de antioxidante do tipo fenol simples é o Irganox 1076, enquanto que um exemplo de antioxidante do tipo polifenol é o Irganox 1010.

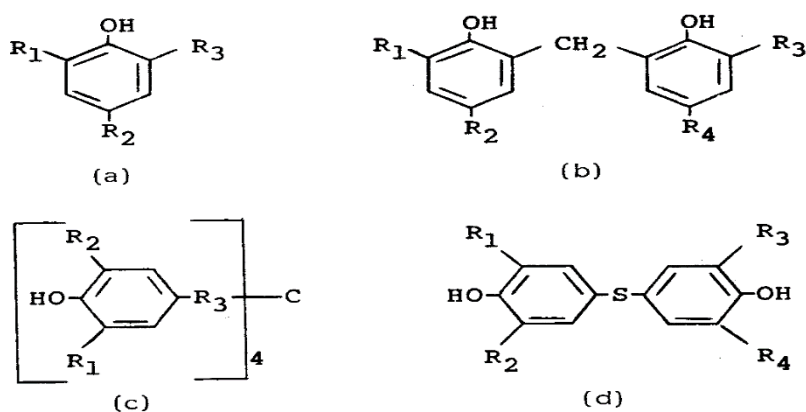


Figura 2.8 Classes de antioxidantes fenólicos: (a) fenóis simples, (b) bisfenóis, (c) polifenóis, (d) tiobisfenóis. [42]

### 2. 6. 2 Fosfitos [41,42]

Os antioxidantes secundários atuam como decompositores de hidroperóxidos. As duas principais classes de estabilizantes secundários são os ésteres fosfitos, que principalmente decompõem os peróxidos estequiometricamente. Também fazem parte destas substâncias, uma família inteira de compostos contendo enxofre, que funcionam como decompositores de hidroperóxidos catalíticos. Enquanto os triaril ou triaril éster fosfitos atuam principalmente pela redução estequiométrica de hidroperóxidos a álcoois, alguns ésteres fosfitos que são derivados do catecol agem por mecanismo do tipo catalítico. Os decompositores de hidroperóxidos normalmente atuam por mais de um mecanismo antioxidante, tendo por exemplo, uma ação de quebra de cadeia e atividade de estabilização em UV simultaneamente. [27,41]

Os fosfitos são conhecidos por serem geralmente antioxidantes mais fracos que os fenóis estericamente bloqueados e são normalmente usados em

combinações sinérgicas com esses, formando sistemas de estabilização muito utilizados em poliolefinas. Normalmente observa-se uma menor eficiência como antioxidante de um fosfito alifático quando comparado ao fosfito aromático estericamente bloqueado e isso é atribuído ao fato de que o primeiro atua apenas pelo mecanismo de processo de decomposição de peróxidos, enquanto que o outro atua primeiramente por mecanismo de quebra de cadeia além da atividade peroxidolítica [42]. Assim, por exemplo, a reação de Irgafos 168 com os radicais responsáveis pela propagação da degradação, alquilperoxil e alcoxil, gera um radical fenoxil, que pode terminar com o processo de autooxidação em cadeia, enquanto que reações similares de fosfitos alifáticos levam à formação de radicais alquil que podem propagar ainda mais a oxidação em cadeia do polímero. O mecanismo de atuação dos aril fosfitos estericamente bloqueados está apresentado na Figura 2.9.

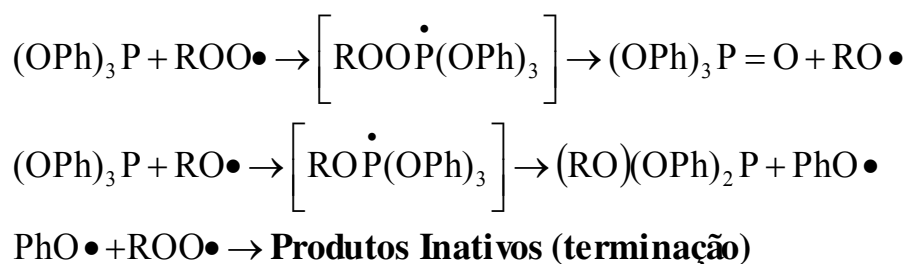


Figura 2.9 Mecanismo de atuação dos aril fosfitos estericamente bloqueados. [17]

O mecanismo de atuação dos alquil fosfitos está apresentado na Figura 2. 10. Este mecanismo mostra porque os alquil fosfitos não são considerados antioxidantes, e sim propagadores da termo-oxidação de poliolefinas.

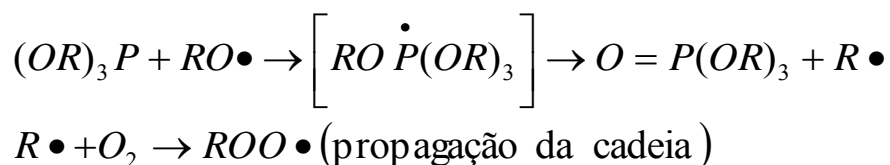


Figura 2.10 Mecanismo de atuação dos alquil fosfitos. [17]

### 2. 6. 3 Fotoestabilizantes [6,13,31]

Os polímeros normalmente sofrem processos de degradação iniciados pela luz, quando em exposições prolongadas à radiação luminosa, especialmente em comprimentos de onda ao redor de 250 nm, sendo necessário o uso de fotoestabilizantes, que atuam de diferentes modos na estabilização dos materiais poliméricos.[25] Os principais tipos de fotoestabilizantes são: Absorvedores de UV, Filtros de luz e HALS.

#### 2. 6. 3. 1 Absorvedores de UV[4,44]

Atuam absorvendo as radiações na região do U.V., transformando em energia térmica à partir do estado excitado. Nesse mecanismo, podemos ter após absorção de energia (na faixa do UV), a formação de uma estrutura no estado excitado menos estável termodinamicamente, fazendo com que, na sua regeneração ao estado fundamental, dissipe a energia na forma de calor. A Figura 2.12 mostra um mecanismo de dissipação do calor.



Figura 2.11 Mecanismos de dissipação de calor por absorvedores de U.V. [2]

Alguns exemplos de substâncias utilizadas são os derivados da 2-hidróxibenzofenona, cujo mecanismo é através da enolização do grupo cetônico e os derivados do hidróxifenilbenzotriazol, através de formação de diferentes

formas mesoméricas, sendo que todas essas moléculas tem forte absorção na faixa de 230 à 330 nm [4]. A Figura 2.12 mostra as estruturas das famílias dos absorvedores de UV.

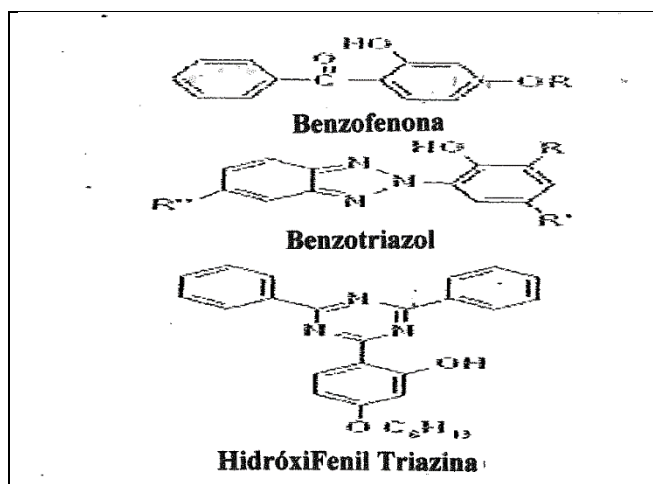


Figura 2.12 Estrutura molecular dos principais absorvedores de U.V.[2]

### 2. 6. 3. 2 Filtros de Luz

Filtram as radiações em comprimentos de onda que causam as reações de degradação na superfície do polímero, pois é onde essas substâncias efetivamente atuam, impedindo que atinjam camadas interiores, evitando assim a formação de radicais livres. Um dos filtros mais comumente utilizados é à base de dióxido de titânio na forma rutilo com tamanho de partícula menor que 100  $\mu\text{m}$ , ou seja, com distribuição de tamanho menor que a normalmente utilizada para fins de pigmentação. Isso porque, com o uso de partículas menores, o mecanismo de ação destas partículas muda, pois aumentamos o poder de espalhamento da luz na região espectral do ultravioleta, e teremos menor espalhamento da luz na região do visível filtrando o UV, porém não causando o efeito de embranquecimento na coloração do material.[25]

Porém, não basta ser uma carga branca para se ter esse efeito, pois estudos mostram que materiais similares que possuem índices de refração próximos ao dos polímeros, terão o mesmo poder de espalhamento da luz e a partícula não agirá como filtro, como ocorre para o caso das sílicas e do carbonato de cálcio.

Outro aditivo que atua como filtro é o negro de fumo, também em tamanhos menores que 100  $\mu\text{m}$ , onde sua ação é superficial, ocorrendo a absorção em toda faixa espectral impedindo que a luz atinja o polímero, sendo muito usado em borrachas vulcanizadas.

### **2. 6. 3. 3 Desativadores ou Supressores de estados excitados - “Quenchers”**

São substâncias cujos níveis de energia dos estados excitados, situam-se em níveis pouco mais baixos que os estados excitados dos polímeros, e que assim, podem transferir-lhes essa energia.

Nesse processo, portanto, não ocorrem reações químicas, sendo um fenômeno do tipo fotofísico onde a energia do estado de excitação da molécula de um polímero, de certa multiplicidade de spin (singleto ou tripleto), é transferida para um estado excitado do supressor com mesma multiplicidade e que tenha uma energia mais baixa que o polímero e desativando seus estados excitados que ficam localizados nos seus grupos cromóforos. Este estado excitado do supressor decai através de liberação de energia, normalmente na forma de calor, sem gerar produtos secundários. Alguns absorvedores de UV derivados do hidroxifenilbenzotriazol, também possuem estados eletrônicos mais baixos que alguns polímeros e podem atuar também como “quenchers” na estabilização polimérica. [6,25]

Em relação aos filtros de UV, têm a vantagem de poder atuar em qualquer espessura da amostra, não sendo apenas na superfície dos materiais.

### **2. 6. 3. 4 Aminas Estericamente Bloqueadas “HALS” [6,45]**

Sua ação estabilizante se dá através de reações fotoquímicas, ativadas pela própria luz, apresentando um mecanismo auto-regenerativo, pois sua ação se dá na verdade por supressão de radicais livres, similarmente aos anti-oxidantes, no entanto, a espécie ativa é gerada pela ação da luz e na presença de oxigênio, formando a nitroxila, que é regenerada a cada ciclo pela reação do

produto final com radicais peroxila. Da mesma forma que os fenóis, o impedimento estérico exercido pelos grupos metila proporcionam estabilidade ao radical nitroxila formado durante o ciclo de desativação dos macroradicaís alquila ou peroxila formados neste processo, cujas reações serão discutidas adiante.[6]

Suas cadeias, podem possuir tamanhos moleculares diferentes, o que lhes proporcionam melhor fixação entre as cadeias ou propriedades de migração à superfície, conforme conveniências para cada aplicação. Em geral, as moléculas de HALS de alta massa molecular são mais indicadas para peças de baixa espessura e para peças em que há exposição contínua à luz, sendo normalmente utilizados em conjunto com anti-oxidantes primários e secundários, formando sistemas onde pode haver sinergia.

Destas substâncias descritas, enfatiza-se a forma e os mecanismos de ação da classe de estabilizantes chamados de “HALS”, que foram os aditivos do tipo fotoestabilizantes utilizados em todas as formulações de ABS produzidas neste trabalho.

A Figura 2.13 mostra o ciclo de oxidação dos polímeros e a Figura 2.14 na seqüência, mostra os pontos de ação e como agem os fotoestabilizantes em cada etapa do processo de degradação [13]

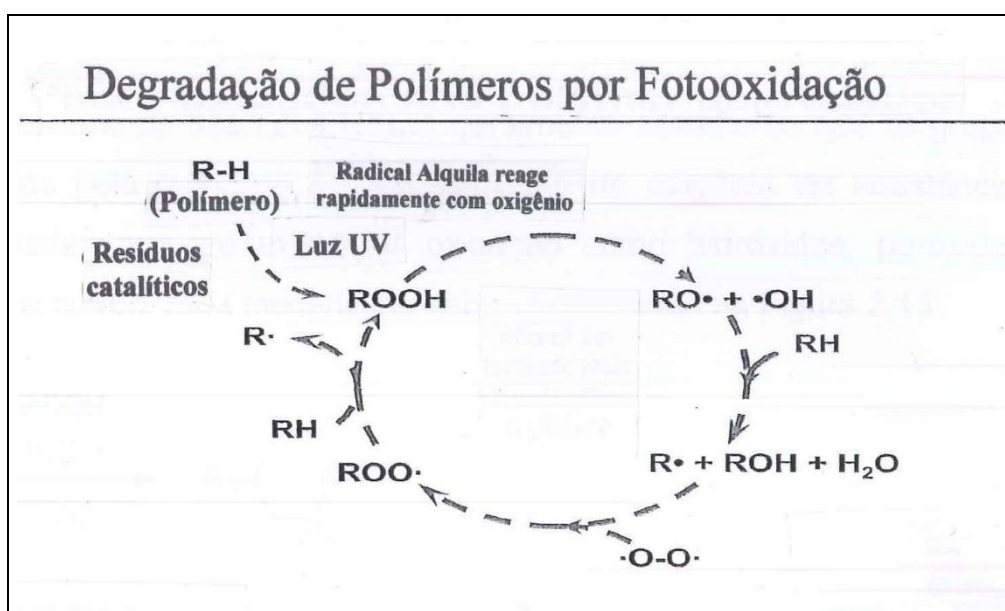


Figura 2.13 Ciclo básico de degradação por fotooxidação de polímeros [13]

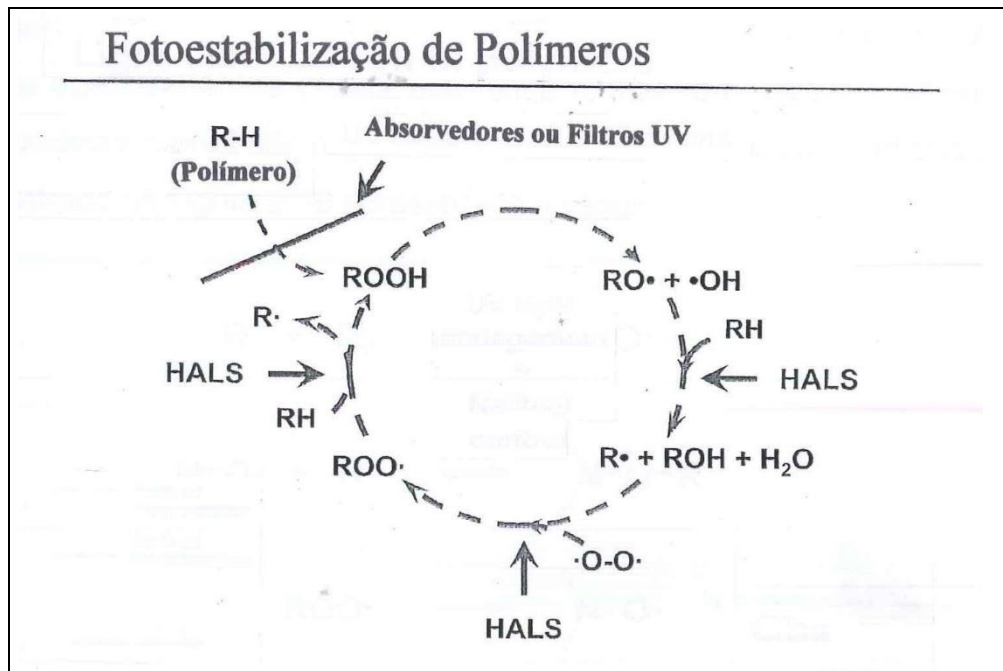


Figura 2.14 Ação de fotoestabilizantes em vários pontos no ciclo de fotooxidação [13]

#### 2. 6. 3. 4. 1 Mecanismos de proteção anti-UV devido às Aminas Estericamente Bloqueadas (“HALS” – Hindered Amines Light Stabilizers) [25,31]

No mecanismo de ação dos HALS, geralmente assume-se que os grupos nitroxil formados pela ação da luz na presença do oxigênio de substâncias químicas formadas por processos de oxidação como hidróxidos, peróxidos, perácidos, entre outros. Este mecanismo está representado na Figura 2.15.

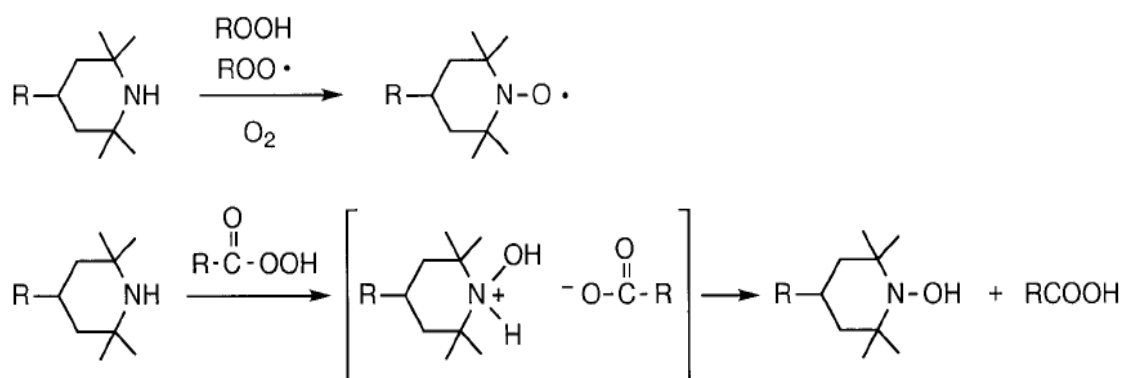


Figura 2.15 Oxidação das aminas estericamente bloqueadas por hidroperóxidos, radicais peróxi e perácidos. [34]

Assim, os HALS atuam como armadilha para os radicais alquil resultantes da reação de oxidação da cadeia polimérica formando as N-alcoxi-aminas, das quais os radicais nitroxil são regenerados a partir da reação com radicais peróxi, como mostrado na Figura 2.16 apresentada a seguir:

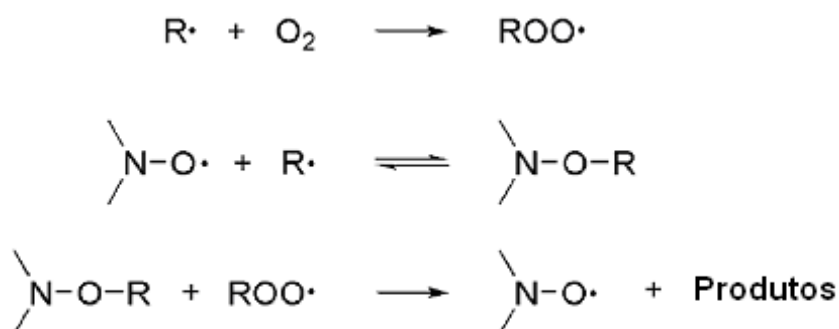


Figura 2.16 Mecanismo de atuação e regeneração do radical nitroxil. [46]

Em seguida, os radicais alquilperoxil secundários podem reagir com radicais aminoxil bloqueados para formar uma amina bloqueada e uma cetona, liberando oxigênio. Em pequenas quantidades, pode haver formação de N-alcóxi-amina quando o radical alquilperoxil é terciário, como mostrado no esquema mostrado na Figura 2.17 a seguir:

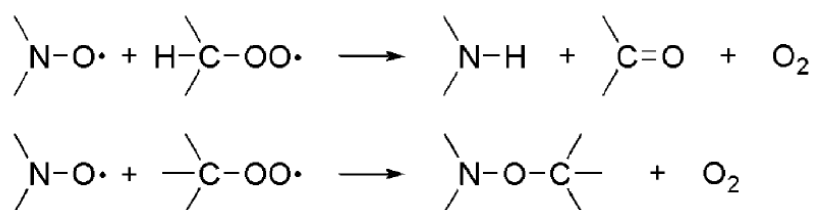


Figura 2.17 Reações de radicais aminoxil bloqueados e hidroperoxil.[46]

De acordo com o esperado em mecanismo cujo esquema está apresentado na Figura 2.18, um radical aminil e um alcoxil deveriam ser formados como intermediários que se recombinam para gerarem a alcoxiamina. Entretanto, a reação não é completa para os radicais terc-alcoxil pois parte destes escapam e podem abstrair um hidrogênio de uma cadeia do tipo R-H para gerar radicais  $R\cdot$  e/ou formar cetonas e radicais metil (se o grupo terc-alquil possui grupos metil) por cisão  $\beta$  [46,47]. Os radicais metil, rapidamente reagem com oxigênio para gerar radicais metilperoxil, a partir dos quais terminam a cadeia de reações por combinação com os radicais alquilperoxil.

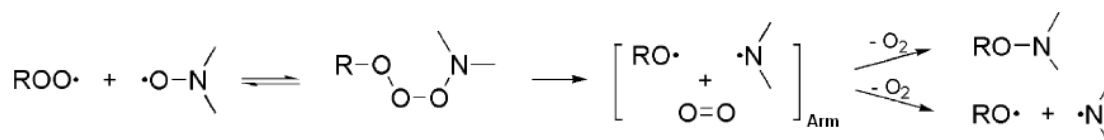


Figura 2.18 Mecanismo de reação do radical alquilperoxil terciário com nitroxil. [46]

Os radicais aminil gerados que escapam da armadilha reagem principalmente com o oxigênio para gerar radicais aminoperoxil e com radicais alquilperoxil para gerar um aminilperóxido, ambos os quais adicionalmente são transformados em radicais nitroxil que assim são regenerados, sendo representadas através das equações a seguir, na Figura 2.19.

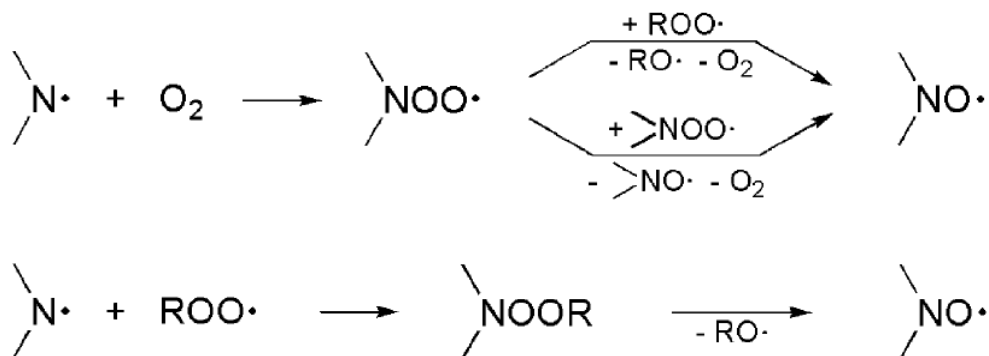


Figura 2.19 Mecanismo de regeneração do radical nitroxil. [46]

Gugumus [41] apresentou trabalho sobre HALS avaliando a influência da massa molecular dos HALS em polímero de polipropileno. De acordo com este trabalho, o aumento da massa molecular diminui a estabilidade termo-oxidativa do material até a perda total da contribuição do HALS. Entretanto para a estabilidade ao UV, o material recebe aumento desta propriedade mesmo para estabilizantes de massa molar muito alta.

Chinellato [43] desenvolveu novos HALS a partir da funcionalização de 2,2,6,6-tetrametil-piperidina e do 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinol e da copolimerização dos produtos funcionalizados com estireno e acetato de vinila. Após a síntese, esses foram incorporados em PP homopolímero e tiveram seus desempenhos analisados. Foi observado que os HALS sintetizados não apresentaram características de absorvedores de UV. Para as amostras submetidas ao intemperismo acelerado com diversos copolímeros o desempenho é semelhante ao PP sem presença de estabilizantes, entretanto a amostra contendo o copolímero resultante da copolimerização entre o 4-acrilóxi-1,2,2,6,6-pentametil piperidina e acetato de vinila com conteúdo de equivalente de nitrogênio de 0,14 g de N/kg de PP apresentou mesmo desempenho que amostras contendo Tinuvin 770 na concentração de 0,2% (em massa).

#### **2. 6. 4 Sinergismo entre estabilizantes [2,4,9]**

As ações cooperativas de proteção e estabilização do substrato através da mistura de dois compostos que se tornam maiores que a soma dos dois efeitos medidos independentemente é chamado de sinergismo. Este fenômeno é um importante meio para o fortalecimento da estabilidade dos materiais poliméricos. Dentre os principais mecanismos de sinergismo, estão: a regeneração de inibidores, geração de novos inibidores, terminação de cadeia cinética de degradação e receptação de radicais alquil e peróxi. [49]

Gugumus [48] estudou a possibilidade de combinação entre HALS e diversos antioxidantes empregados comercialmente para estudo de sinergismo e antagonismo entre esses compostos. De acordo com o trabalho, não se pode generalizar o comportamento de combinações entre dois HALS. Há casos de antagonismo e casos de sinergismo em função das interações específicas de cada um dos componentes do sistema de estabilização. Por exemplo, há sinergismo entre HALS de baixa massa molar e de alta massa molar, como demonstrado entre Tinuvin 770 e Chimassorb 944.

O efeito da variação da razão molar de combinações de antioxidantes, baseados nos aril fosfitos estericamente bloqueados e HALS mostram que estes apresentam sinergismo efetivo para estabilização. Em Bauer et al. [45], apresentam-se os resultados da combinação entre fosfitos e HALS, tanto comerciais quanto sintetizados, durante processamento e termooxidação do polipropileno, comprovando o sinergismo entre os estabilizantes.

Em trabalhos realizados por WEGMANN da Divisão de Aditivos e Suporte de Aplicações da CIBA Specialty Chemicals [4,9], utilizando-se ABS, observou-se várias combinações de estabilizantes na composição do composto que ocasionaram resultados muito superiores se comparados ao uso isolado destes mesmos estabilizantes, demonstrando o efeito sinérgico. Entre estes trabalhos verificou-se o efeito sinérgico na propriedade de resistência ao impacto utilizando-se um HALS (Tinuvin 770) e um absorvedor UV (Benzotriazol), mostrando a perda desta propriedade muito mais amenizada com o tempo de

exposição em ensaios acelerados de degradação em Xenotest quando comparado ao ABS não aditivado, cujos resultados estão na Figura 2.20.

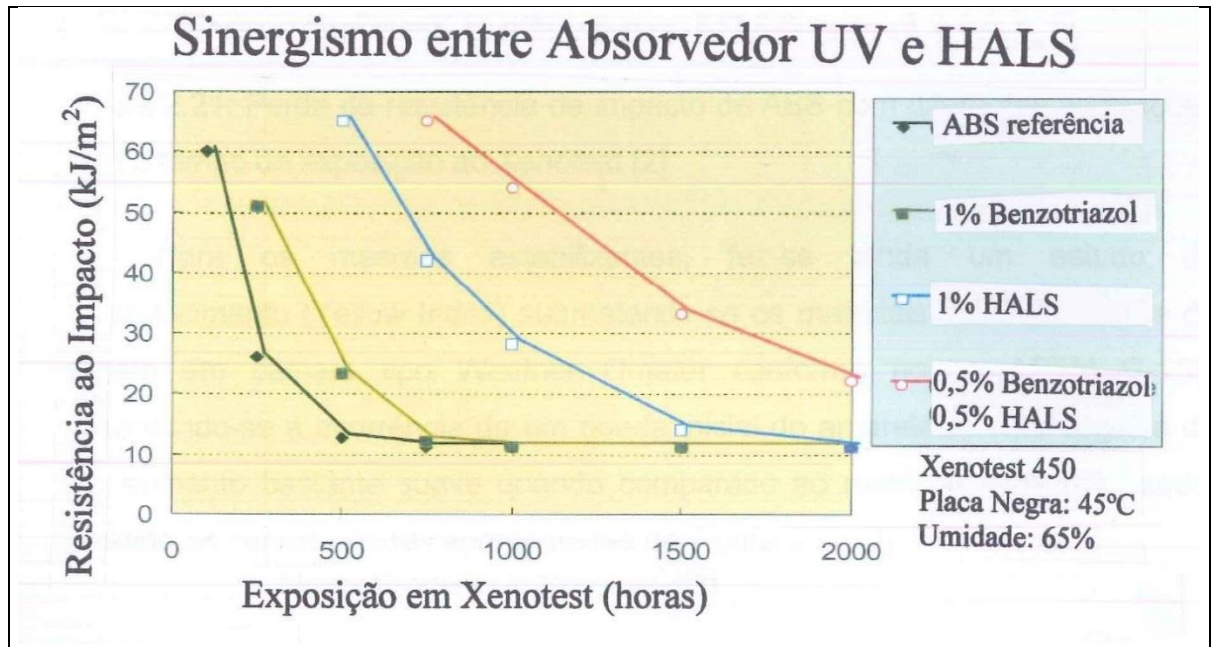


Figura 2.20 Perda da resistência de impacto de ABS aditivado com HALS e Absorvedor UV com o tempo de exposição ao Xenotest, mostrando o efeito sinérgico [2]

Em outro estudo, apresentado na Figura 2.21, utilizando-se as mesmas condições e o mesmo ABS não pigmentado, avaliou-se o efeito sinérgico na perda suave da perda da Resistência ao Impacto fazendo-se uso de dois estabilizantes para cada formulação, sendo um deles o Tinuvin P 0,25% e o Tinuvin 622 0,25%, apresentando excelentes resultados se comparados ao material não aditivado. [2]

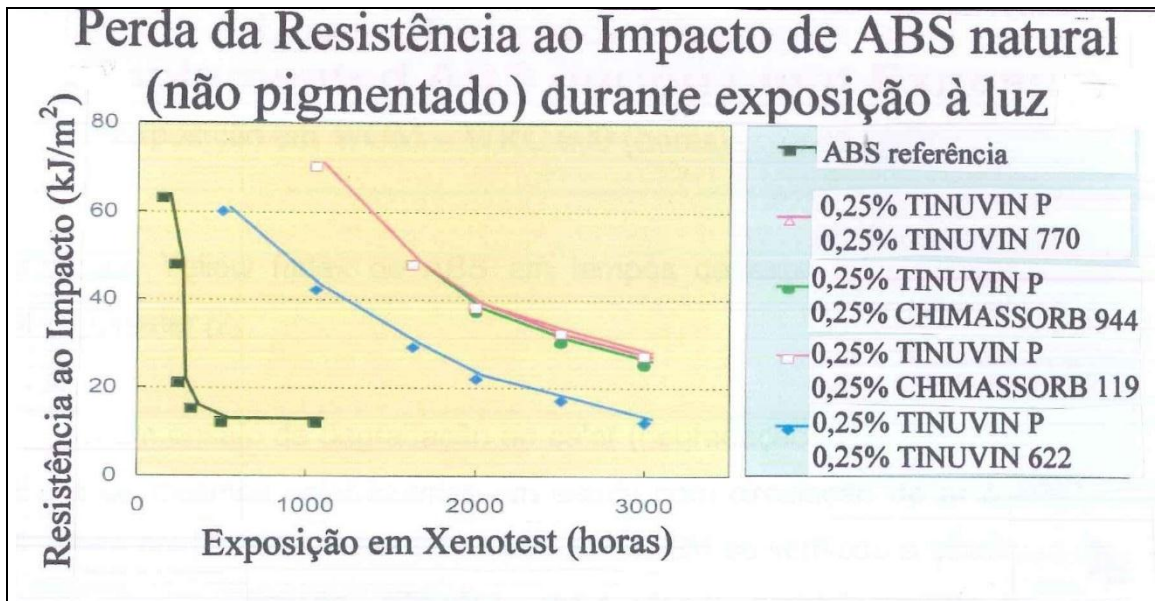


Figura 2.21 Perda da resistência de impacto de ABS com diferentes adituações com o tempo de exposição ao Xenotest [2]

Para os mesmos estabilizantes, fez-se ainda um estudo do amarelecimento (Yellow Index) submetendo-se os materiais até 3.000 horas de ensaio em câmara tipo Weather Ometer conforme norma ASTM G-155, observando-se a ocorrência de um queda inicial do amarelecimento seguida de um aumento bastante suave quando comparado ao material não estabilizado, estando as curvas obtidas apresentadas na Figura 2.22.[2]

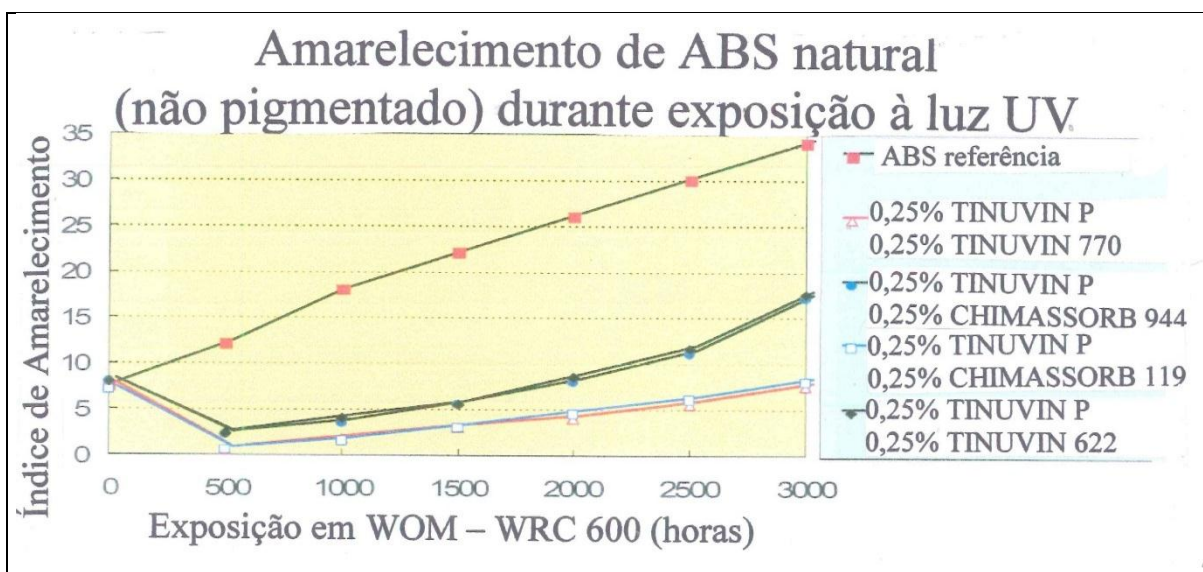


Figura 2.22 Yellow Index de ABS em tempos de exposição ao ensaio em Weather Ometer [2]

Em um ensaio de degradação ao calor (degradação térmica), expondo-se o ABS e os mesmos estabilizantes em estufa com circulação de ar à 80°C, e medindo-se novamente seu “Yellow Index”, também se verificou a eficiência dos sistemas de estabilização utilizados, apresentando amarelecimento bastante suave nas amostras em comparação ao material não estabilizado, conforme mostra a Figura 2.23.[2]

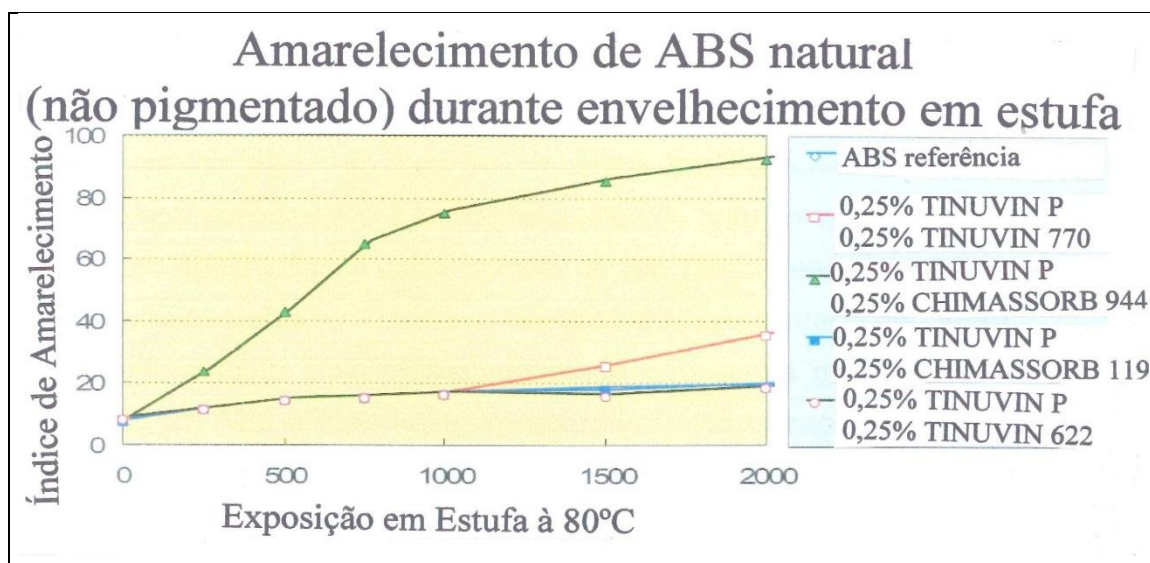


Figura 2.23 Yellow Index de ABS em tempos de exposição ao ensaio de envelhecimento em estufa a 80°C. [2]

Observa-se na Figura 2.24, a ação dos HALS como estabilizante térmico e fotoestabilizante observando-se o desempenho do ABS estabilizado realizando-se medidas de “Yellow Index” após exposição ao UV e ao calor, realizando-se exposição ao Xenotest por 24hs seguido de envelhecimento em estufa à 80°C.

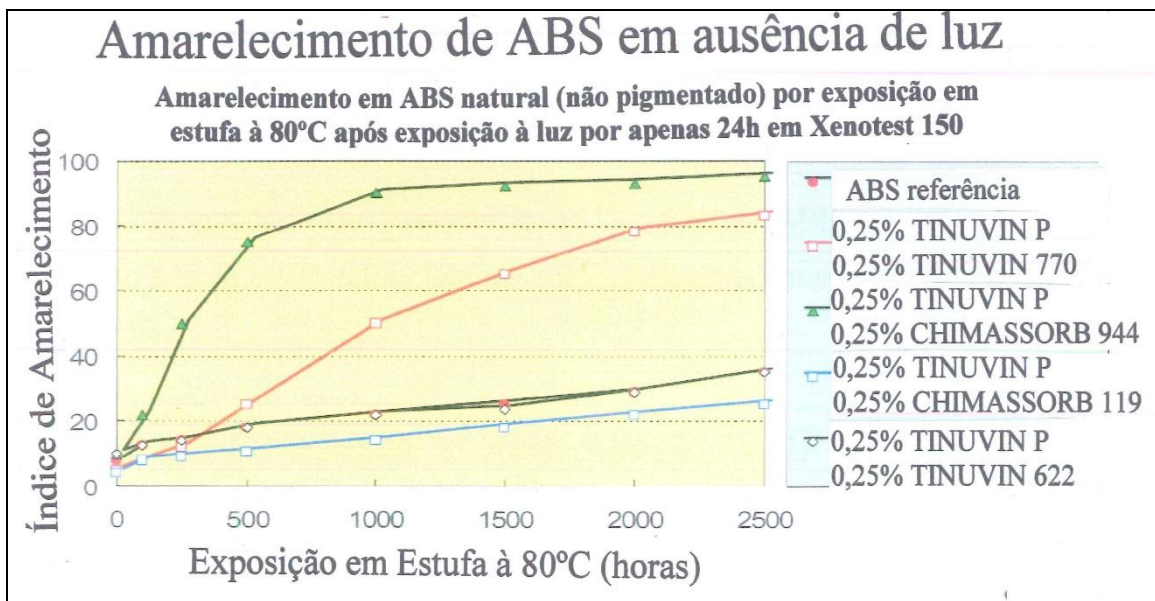


Figura 2.24 Yellow Index de ABS em tempos de exposição ao ensaio em Xenotest seguido de envelhecimento em estufa a 80°C. [2]

Também foram publicados trabalhos que mostram perdas das propriedades gerais do material quando se usam estabilizantes em conjunto, comparando-se ao efeito do uso dos mesmos separadamente. Tal efeito é chamado de antagonismo e já é bastante conhecido quando se utilizam misturas de alguns tipos de HALS com estabilizantes do tipo Tioéteres.

Em outro trabalho realizado por WEGMANN, apresentado na Figura 2.25, verificou-se claramente esse efeito, mostrando uma perda mais acentuada na resistência de um ABS utilizando-se um sistema de estabilização adicionando-se o Tioéter PS 800 quando comparado a um sistema de estabilização isento do mesmo.[2]

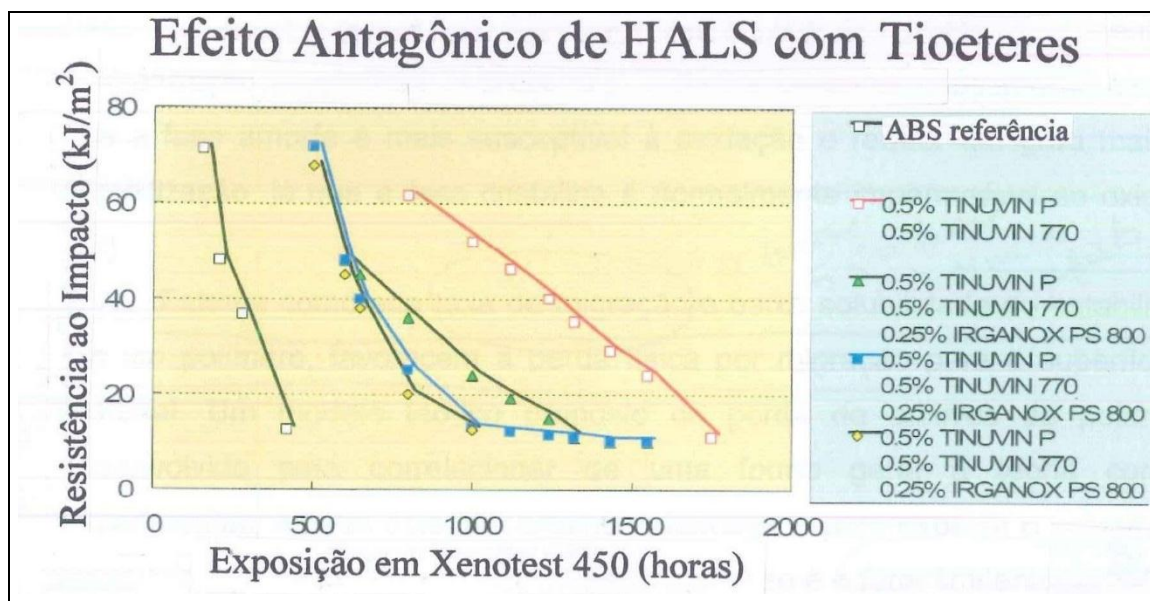


Figura 2.25 Propriedade de Resistência ao Impacto de ABS em tempos de exposição ao ensaio em Weather Ometer com presença e ausência de PS 800 [2]

### 2.6.5 Perda de estabilizantes por processos físicos [25,50,51]

Um estabilizante para ser eficiente, numa condição ideal, deve ser capaz de permanecer no polímero, sem perda por processos físicos, por todo o tempo de vida útil do material. Na prática essas perdas de estabilizantes ocorrem principalmente em filmes finos de polímeros utilizados em embalagens que ficam em contato com óleo, água e alimentos. A perda física de estabilizantes da matriz polimérica é determinada por diversos fatores: (i) distribuição, (ii) compatibilidade, (iii) volatilidade, e (iv) facilidade de migração de estabilizantes especialmente em ambientes agressivos e extrativos, sendo que, esse processo global é em geral controlado por difusão.[25]

Em polímeros semicristalinos, a distribuição de estabilizantes não é uniforme, devido à presença de ambas as fases cristalina e amorfa com características bastante diferentes quanto à solubilização dos estabilizantes. A distribuição de um número grande de estabilizantes em polímeros semicristalinos comerciais típicos, como poliolefinas, mostra que esses estão concentrados na região amorfa, especialmente nos contornos dos esferulitos.

Essa distribuição não uniforme dos estabilizantes leva a um aumento na concentração desses na região amorfa. Esse estado é interessante no caso em que a fase amorfa é mais susceptível à oxidação e requer um grau maior de estabilização, já que a fase cristalina é normalmente impermeável ao oxigênio. [52]

Fatores como alta taxa de migração e baixa solubilidade do estabilizante em um polímero, favorecem a perda física por migração para a superfície do material. Um modelo teórico proposto de perda de aditivos de polímeros, desenvolvido para correlacionar de uma forma geral a teoria com os experimentos, mostra dois mecanismos alternativos para explicar o processo de perda, sendo que o primeiro assume que a difusão é o fator limitante enquanto o segundo assume que o fator limitante é a perda pela superfície. [25]

Em geral, a difusão em polímeros decresce quando o material possui grupos polares e a presença de grupos metila, sendo que essas metilas quando presentes, atribuem maior flexibilidade na cadeia polimérica, levando a um menor coeficiente de difusão e maior energia de ativação para a difusão.

A volatilidade dos estabilizantes dos polímeros é afetada pelas propriedades e pela estrutura do estabilizante, além do polímero e das condições físicas externas que o material fica submetido. Além do mais, a volatilidade é governada pela difusão do estabilizante no polímero desde que a volatilização causa um gradiente de concentração próximo à superfície do material e a conseqüente perda de aditivos da superfície deve ser repostada pela difusão deles pela massa do material. A influência do formato da amostra, da estrutura e da massa molar do estabilizante em sua volatilidade, é de fundamental importância, visto que a taxa de evaporação é inversamente proporcional à espessura da amostra e diretamente proporcional à área superficial. Além disso, um aumento da massa molar do estabilizante resulta no aumento de forças intermoleculares de dispersão que causam um decréscimo da volatilidade dos estabilizantes nos polímeros. [25]

Para avaliação da migração de antioxidantes, Boersma [49] propôs um modelo de predição da eficiência de antioxidantes em polímeros, relacionando o tempo de proteção dado pelo antioxidante e a migração deste no polímero,

utilizando modelos teóricos para prever o coeficiente de difusão e a solubilidade do antioxidante no polímero. Para isso, testou-se antioxidantes fenólicos diluídos em solventes e em EPDM e policarbonato, e utilizou-se modelo de volume livre para cálculo do coeficiente de difusão dos antioxidantes e correlações termodinâmicas para cálculo da solubilidade do antioxidante no polímero. Para avaliação e aceleração dos resultados, os polímeros passaram por processo de envelhecimento. Os modelos apresentados, apesar de não incorporarem a perda de aditivos por reação química, mostraram uma clara correlação entre o tempo estimado em que um antioxidante é efetivo e os coeficientes de difusão e de solubilidade do mesmo no polímero.

## **2. 7 Avaliação da Degradação e da Estabilidade dos aditivos [25,53,54]**

Vários métodos permitem avaliar a deterioração ocorrida em um polímero, e dependem do tipo de mecanismo de degradação que ocorre neste polímero estudado.

Para avaliar a sua estabilidade, é necessário submeter o material de estudo a ensaios que simulam as condições de uso às quais ele estaria exposto durante sua vida útil ou que simulem as condições de seu processamento.

No envelhecimento natural, expõe-se o material ao intemperismo natural, que pode ser realizado em diferentes regiões geográficas com diferentes condições climáticas, porém, é muito demorado e de alto custo. Desta forma, costuma-se fazer ensaios de envelhecimento acelerado em equipamentos que simulam as condições ambientais ou o ciclo do material durante seu processamento. Por se tratarem de simulações, os resultados fornecem apenas uma ideia relativa da estabilidade, mas extremamente úteis na correlação com as propriedades dos materiais.

Pode-se avaliar a degradação dos polímeros [25] através de:

- Variações ou alterações prejudiciais ao aspecto e às propriedades do material devido à degradação.

- Variações estruturais no polímero, como variações em sua massa molecular, ocorrência de reticulações ou pela inclusão de grupos químicos na estrutura do polímero.
- Outros parâmetros específicos para cada tipo de mecanismo para se esclarecer os processos degradativos que ocorrem.

### **2. 7. 1 Avaliação da Degradação no Processamento [25,54,55]**

A avaliação da estabilidade dos polímeros ao processamento, é importante para estabelecer formulações de estabilização mais adequadas, avaliando-se assim, o desempenho dos antioxidantes durante o processamento. Deve-se para isso, realizar testes com o polímero no estado fundido, sendo que, nestes casos, são observadas as alterações estruturais como, por exemplo, as variações de pesos moleculares das cadeias, que podem ser avaliadas através de medidas indiretas como o Índice de fluidez (MFI) ou diretamente por Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC).

Simulações dos efeitos causados durante o processamento do material polimérico, podem ser feitos em reômetros de torque, através das medidas de torque em relação ao tempo de ensaio.

### **2. 7. 2 Avaliação da Degradação no Ambiente [25,36,51,56]**

Ensaio de envelhecimento quando o material é exposto às condições ambientais, devem simular condições reais de uso do material, sendo desenvolvidos ensaios normalizados (como ISO, ASTM, ABNT, etc) para este fim, juntamente com os métodos de análise de alguma propriedade física ou química adequada para acompanhamento da quantificação do envelhecimento.

Outra condição importante é a seleção criteriosa do local de exposição, apropriado às propriedades que se desejam avaliar, além de um adequado monitoramento, quando possível, das condições meteorológicas do período de exposição, para que se possam fazer correlações [36], muito importantes para

estudar as alterações nas propriedades nas condições reais de aplicação do material.

Uma das medidas mais importantes é da quantidade de energia solar incidente, que depende da localização geográfica onde se faz a exposição do material, envolvendo a latitude, longitude e a estação do ano. Sabe-se que a maior parte da luz do sol não possui energia suficiente para romper as ligações químicas, causando a degradação fotoquímica, exceto a faixa de luz UV-B, que corresponde somente a 0,1% em média da energia solar total que chega aos materiais, sendo que no inverno é de apenas 0,05% do total, enquanto no verão, esse teor de UV-B atinge cerca de 0,2% do total.

O tempo de exposição vai depender muito da estabilidade do material a ser testado e, em geral, pode-se variar de seis meses a três anos. O método de acompanhamento da degradação será definido em termos da propriedade específica que se quer avaliar como: observação visual, ensaios mecânicos, métodos espectroscópicos, ensaios térmicos e outros.

Durante o envelhecimento ambiental, o material fica sujeito à exposição por períodos alternados com presença e ausência de luz, variações de temperaturas e outros efeitos por intempéries, de caráter sazonal, como ventos, chuvas, geadas, entre outros.

Muitas reações podem iniciar na presença de luz (durante o dia) e devido à ocorrência de mecanismos de degradação por reações em cadeia, como já discutidos, poderão se propagar no escuro, produzindo grupos cromóforos, que são absorvedores de radiação U.V. e irão acelerar o processo no próximo ciclo com a iluminação, produzindo assim, diferentes efeitos quando comparados aos ensaios de laboratório que usam, por exemplo, iluminação de forma contínua durante toda exposição. As reações nos períodos escuros não deixam de acontecer, ficando apenas mais lentas, e assim, continuaremos a ter propagação das reações em cadeia, difusão dos aditivos e formação de produtos de degradação na massa polimérica, que irão interferir no processo de envelhecimento do material.

Para o ABS, as regiões críticas de maior reatividade são as energias nas faixas entre 300 a 310 nm, devido às quebras das duplas ligações do

polibutadieno e devido aos excímeros aromáticos do estireno que ocorrem em 370 à 385 nm como mostra a Figura 2.26 abaixo. Assim, a utilização de absorvedores de UV específicos para absorção das radiações nessas regiões, pode oferecer excelente estabilização fotoquímica a estes polímeros.

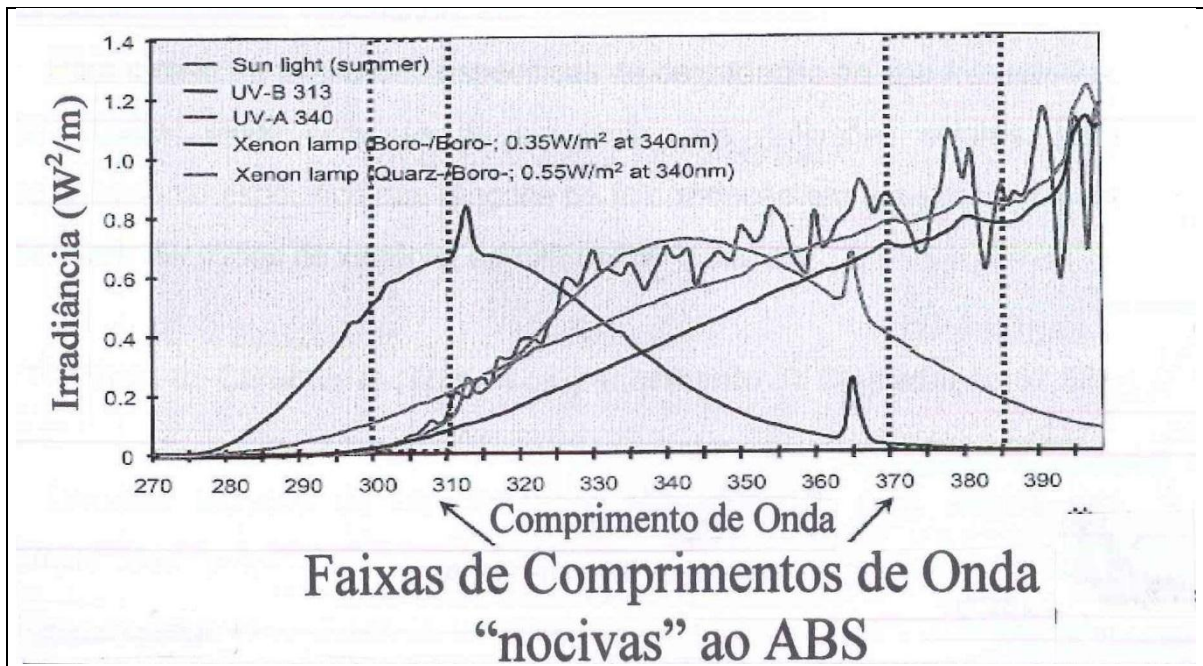


Figura 2.26 Regiões do espectro da luz na região do UV-B de maior reatividade com o ABS.[13]

### 2. 7. 3 Avaliação da Degradação por Ensaio Acelerados [13,31]

Na maior parte das vezes, se faz necessário obter respostas rápidas e comparativas da degradação envolvendo materiais com diferentes aditivações, além de utilizar condições aceleradas de avaliação, mas que forneçam repostas ou correlações nas escalas de meses ou anos. Essas condições podem ser aplicadas em câmaras climáticas do tipo “Weather-Ometer”, conforme norma ASTM G-155.

Nestas câmaras, utilizam-se normalmente como fonte de luz, lâmpadas de arco de xenônio, cuja luz emitida quando convenientemente filtrada por sistemas de lentes apropriadas, origina um espectro de luz muito similar ao espectro visível e de UV da luz solar em condições próximas ao meio-dia na Florida USA.[13]

De modo geral, para avaliações das propriedades dos materiais após a exposição à degradação, usam-se duas formas principais de corpos de prova para avaliações: um ou dois tipos para ensaios mecânicos como tração e impacto e outro do tipo plaquetas, chamadas placas de cor para avaliações físicas como cor, brilho, rugosidade, etc.

Para o caso de avaliações específicas de degradação do tipo fotoquímica, pode-se utilizar ainda sistemas de simulação das radiações solares, para acompanhamento específico das reações de fotooxidação em equipamentos em que se usam lâmpadas de xenônio, denominados “Xenotest”. [2]

## **2. 8 Técnicas de Caracterização e Acompanhamento da Degradação [57,58]**

Diversas técnicas de caracterização são utilizadas para análise das mudanças das propriedades em função da degradação de um material polimérico. Dentre as técnicas de caracterização mais utilizadas podem-se listar as análises térmicas (como TGA, DSC, DTA, entre outros), mecânicas (tração/alongamento) e dinâmico-mecânicos, métodos cromatográficos (SEC, GC-MS, HPLC), métodos espectroscópicos (FT – IR, UV, MS), reometria (torque), índice de fluidez e análises físicas da superfície como espectrofotometria colorimétrica, brilho, etc. [59] As principais técnicas e as características básicas de cada uma delas serão discutidas a seguir:

### **2. 8. 1 Técnicas de Acompanhamento da Degradação por Processos Térmicos [3,59,60]**

Os principais métodos térmicos utilizados são: Termogravimetria (TGA) e a Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), sendo que nesta última, pode-se também determinar o tempo de indução para que ocorram reações de oxidação (OIT) ou tempo de indução oxidativa.

Nas análises por TGA, o que se mede é a variação da massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo, fazendo-se ensaios com rampa

de aquecimento e ensaios isotérmicos respectivamente. As reações de degradação que ocorrem com formação de substâncias voláteis, provocarão uma perda de massa enquanto as reações que ocorrerem com a formação de grupos ligados à cadeia polimérica, terão um aumento de massa, e desta forma, pode-se acompanhar os mecanismos de degradação do material, através de informações possíveis de serem obtidas à partir destas análises, tais como: porcentagem de massa perdida, massa de resíduos não voláteis e velocidade de perda de massa.

Na técnica de DSC, avalia-se a quantidade de calor absorvida ou emitida por um material durante seu aquecimento, resfriamento ou em temperatura constante, sempre em função do tempo [59]. Desta forma, avaliamos a ocorrência de processos endotérmicos ou exotérmicos, como geralmente é o caso das reações degradativas que ocorrem em processos termooxidativos. Utilizando-se o mesmo equipamento, faz-se ensaio de OIT, através da troca de gás introduzido na câmara do forno de combustão após ter aquecido a amostra até uma determinada temperatura em atmosfera inerte e atingindo o equilíbrio termodinâmico. Troca-se então por gás oxigênio ou ar sintético e mede-se a variação de calor em função do tempo a uma determinada temperatura constante (chamado de modo isotérmico). Registra-se o intervalo de tempo entre o início do fluxo do gás oxidante e o início do processo exotérmico, registrando-se como “Tempo de Indução para a Oxidação” (“Oxidative Induction Time”).[59]

## **2. 8. 2 Técnicas de Acompanhamento da Degradação por Métodos Espectroscópicos [53,59,61]**

Dentre os métodos espectroscópicos, a espectrofotometria no Infravermelho é a mais sensível e versátil para acompanhar a degradação em materiais poliméricos, principalmente pela identificação e quantificação de grupos hidroxila, presentes nos hidroperóxidos e as carbonilas, que podem estar presentes em várias formas ou grupos químicos presentes no polímero oxidado, como por exemplo: aldeídos, cetonas, ácidos, ésteres, lactonas, etc.

Uma molécula, quando interage com uma radiação eletromagnética na região do infravermelho, acaba absorvendo-a e convertendo-a em energia de rotação ou vibração molecular. Cada tipo de ligação química apresenta um determinado modo de vibração relacionado a um número de onda característico. Quando absorvidas essas radiações específicas, tem-se como resultado destas absorções, um espectro com as bandas de absorção nos vários comprimentos de onda. Dessa forma, o espectrômetro de infravermelho tornou-se um importante instrumento de análise em ciência de polímeros. [59]

Em relação aos espectros obtidos, bandas intensas relativas à presença do grupo carbonila ( $C = O$ ) aparecem por volta de  $1700\text{ cm}^{-1}$ , e ao grupo hidroxila ( $O - H$ ), presentes nos hidroperóxidos, mostram bandas largas na região de  $3500\text{ cm}^{-1}$  [53]. Pode-se acompanhar o processo de oxidação medindo-se e quantificando-se a intensidade destas bandas em intervalos de tempo de exposição ao processo de degradação. Geralmente, o método de infravermelho é secundário para subsequente investigação dos polímeros oxidados, entretanto pode-se utilizar o infravermelho como principal método investigativo da degradação termooxidativa. [28] Correlações entre o aumento da absorção da banda no espectro de infravermelho na região da carbonila e queda da resistência ao impacto [8] e outras como o aumento do índice de carbonila com a fragilização do polímero, são relatadas na literatura. [14,15]

No caso de amostras opacas ou pigmentadas, não é possível medir o espectro por transmitância, usando-se nesse caso, o modo de reflectância, usando a técnica denominada de ATR (Reflectância Total Atenuada), que trata-se de um acessório contendo um prisma que provoca a reflexão do feixe de infravermelho várias vezes sobre a superfície da amostra, permitindo-se assim a avaliação da degradação superficial de uma amostra. Por ser um ensaio não destrutivo, a amostra pode retornar ao equipamento de ensaio de envelhecimento e continuar até a totalização do período previsto do ensaio, completando-se o seu tempo de exposição.

Bokria e Schlick [53] analisaram a fotodegradação do ABS em presença de radiação UVB e oxigênio com aditivação de Tinuvin 770. Nos espectros de composto contendo 2% de HALS, observaram-se dois picos inerentes ao

estabilizante: em  $3301\text{ cm}^{-1}$  a presença é devido ao estiramento do hidrogênio da ligação N-H de uma amina não-cíclica N-monosubstituída, e em  $1728\text{ cm}^{-1}$  a presença é devido à carbonila do grupo éster deste estabilizante.

Outra técnica que pode ser usada no estudo da degradação em polímeros, porém em menor escala, é a espectrofotometria UV/Visível, sendo útil quando há ocorrência de formação de grupos que dão cor aos compostos, como os grupos carbonila (que absorvem no UV), anéis aromáticos e seqüências alternadas de duplas conjugadas, pois neste caso, à medida que aumentam estas duplas, decresce a energia da transição eletrônica  $\pi \rightarrow \pi^*$ , ocasionando alterações nos comprimentos de onda de máxima absorção do composto, o que permite indicar a extensão do processo de degradação ocorrida.[49,59]

### **2. 8. 3 Técnicas de Acompanhamento da Degradação por Variação da Massa Molecular [55,59]**

A medida da variação da massa molecular de um polímero, bem como sua distribuição dos pesos moleculares, também são indicações diretas de ocorrência de quebra das ligações na sua cadeia principal e como consequência, de sua degradação. Desta forma, podemos acompanhar processos degradativos iniciados de diferentes formas, pois a maioria deles provocará quebras de ligação Carbono – Carbono ao longo da cadeia polimérica.

O método mais sensível e mais utilizado na determinação da distribuição da massa molar polimérica é a Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC). A cromatografia de exclusão de tamanho é geralmente usada para se obter a distribuição de massa molar e das massas molares numéricas média ( $\overline{M}_n$ ) e ponderal média ( $\overline{M}_w$ ), assim podendo-se obter informações das alterações ocorridas nas mesmas em função da degradação dos polímeros.

Neste método de separação baseado no volume hidrodinâmico, as cadeias moleculares se separam quando uma solução do polímero que está sendo analisado passa através de uma coluna formada de um gel poroso, percorrendo um caminho no interior dos mesmos, enquanto as macromoléculas

maiores caminham pelo contorno e atravessam primeiro a coluna, sendo feita assim, a separação das partículas.

Após a separação, a solução sai da coluna e passa pelo sistema de detecção, que pode ser por índice de refração, ultravioleta, e viscosimetria, que por sua vez registra os dados e envia o sinal para um computador. [59] De acordo com a norma ASTM D 3593 [55], a vazão de solvente que dissolverá a amostra deve ser ajustada para  $1 \pm 0,1$  mL/min, e a injeção de amostra deve ser de 2 mL. Um diagrama esquemático de um sistema de cromatografia de permeação em gel está apresentado na Figura 2.27.

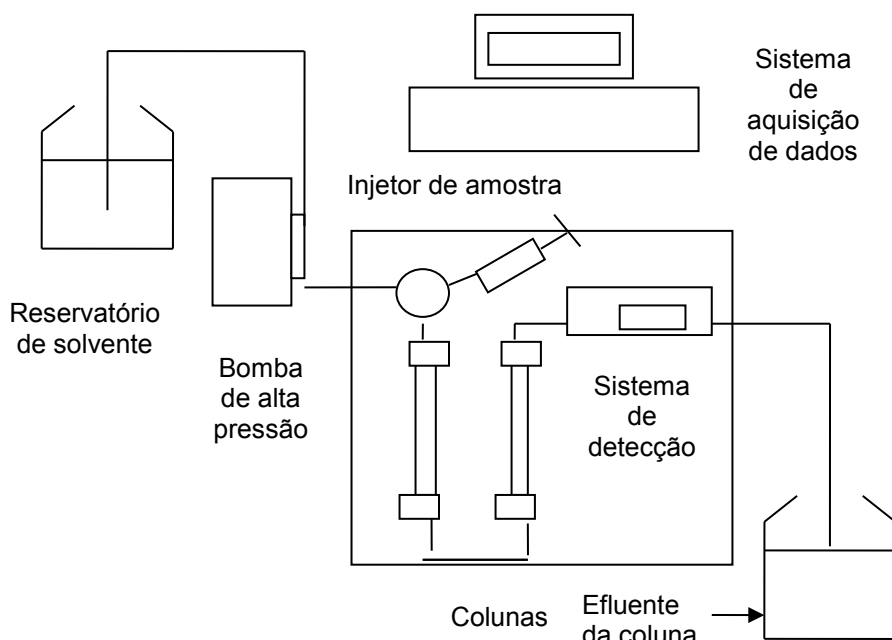


Figura 2. 27 Diagrama esquemático de um sistema de SEC. [49]

A cromatografia de permeação em gel (GPC) como também é conhecido, é um método de análise relativo, que necessita de calibração com padrões conhecidos para obtenção de uma curva de calibração, sendo geralmente utilizados padrões de poliestireno de baixa polidispersão e massas molares conhecidas obtidos por polimerização aniônica. [59] Entretanto, a SEC também pode ser utilizada para análise quantitativa de estabilizantes, especialmente os de alta massa molar.

Os solventes mais utilizados são: água, tolueno, tetraidrofurano (THF), dimetilformamida (DMF), para amostras solúveis na temperatura ambiente, e triclorobenzeno (TCB) para polímeros solúveis à quente. A temperatura de operação pode ser levemente acima da ambiente, entre 30°C (como policarbonato em cloreto de metileno) e 40°C (como poliestireno em THF), ou intermediária a 75°C, como polibutadieno em tolueno, ou a 140-145°C, para os polímeros solubilizados a quente, como as poliolefinas em TCB.

Matuska et al. [61] apresentaram um método de determinação de Chimassorb 944 em poliolefinas utilizando cromatografia líquida isocrática utilizando duas colunas em série cujo mecanismo de atuação foi por exclusão de tamanho, e no processo de separação foi utilizado como precipitante uma solução de trietilamina em metanol, pois observou-se que a presença de amina reduz a adsorção de Chimassorb 944 na vidraria e no papel filtro utilizados.

Outro método bastante simples e rápido que pode ser utilizado na avaliação do tamanho molecular é a determinação do índice de Fluidez (MFI). Esta medida consiste em determinar a massa em função do tempo de uma amostra que flui através de um capilar normalizado, a uma determinada temperatura e sob um determinado peso. Os parâmetros de temperatura, diâmetro de capilar e peso são definidos por normas, sendo a mais utilizada a ASTM D 1238 e o resultado é expresso em g/10min. [3,10]

É também uma medida informativa em termos da variação da massa molar do polímero, apesar de fornecer um valor relativo. O aumento da fluidez de um polímero, em condições padronizadas, é uma indicação indireta da diminuição da massa molecular, sendo inversamente proporcional a esta, sendo que desta forma, poderemos relacionar à degradação do polímero.[62]

#### **2. 8. 4 Técnicas de Acompanhamento da Degradação por Ensaio Mecânicos [6,15,36,63]**

As propriedades mecânicas são medidas através de ensaios padronizados, utilizando-se corpos de prova em dimensões também definidas em normas.

As principais medidas feitas para polímeros são: tração, flexão, compressão e impacto, sendo que nestes ensaios, avalia-se indiretamente os seguintes parâmetros: estrutura química, massa molar, grau de cristalinidade, presença de outros componentes como plastificantes, comonômeros, agentes de reforço, elastômeros, etc. Todas as propriedades citadas são modificadas durante os processos degradativos, sendo que essa variação é reportada ou comparada com as propriedades do conjunto de corpos de prova similares que não foram envelhecidos.

Desta forma, não são obtidas informações diretas quanto às modificações ocorridas, mas sim, quanto ao efeito do intemperismo nas propriedades mecânicas de interesse.

#### **2. 8. 5 Técnicas de Acompanhamento da Degradação por Análise dos Estabilizantes [6,50,64,65]**

Para a análise de aditivos do tipo estabilizantes, diversas ferramentas são utilizadas através de técnicas das mais variadas, com alto desempenho de análises simultâneas, apresentando alta sensibilidade e excelente resolução. Diversas técnicas de caracterização têm sido introduzidas a fim de obter sensibilidade mais alta, maiores informações sobre a amostra, além de maior automação. Entre as técnicas com uso mais imediato estão as cromatografias líquida e gasosa acopladas com espectrometria de massa, a termogravimetria acoplada a espectrometria de massa (TG-MS), e ressonância magnética nuclear [39] Exemplos de acoplamento de técnicas de separação e caracterização utilizados são a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) acoplada a diversos métodos espectroscópicos (UV-IR-<sup>1</sup>NMR-MS) [65], e cromatografia gasosa com espectrometria de massas (GC-MS) que é rápida para controle de qualidade.

### **2. 8. 5. 1 Técnica de Avaliação do Teor de Estabilizantes ativos por HPLC após períodos de exposição aos ensaios de envelhecimento [59,66,67,68]**

O HPLC (High Performance Liquid Chromatography ou Cromatografia Líquida de Alto Desempenho) é um método de separação baseado na interação entre as substâncias presentes em uma amostra com duas fases de polaridades diferentes: uma fase móvel que percorre na coluna contendo a fase estacionária, é líquida e pressurizada; e a outra, podendo ser sólida ou líquida. A separação pode ser feita em fase normal, quando a fase estacionária é mais polar que a fase móvel, ou em fase reversa, quando a fase estacionária é mais apolar que a fase móvel. Em HPLC em fase normal, a fase estacionária é tipicamente uma substância adsorvente sólida polar, incluindo a sílica gel, alumina, da mesma maneira que sílica gel modificada com grupos funcionais polares, enquanto que para HPLC em fase reversa, a fase estacionária é constituída principalmente de sílica gel modificada com grupos apolares. A eluição pode ser isocrática, com composição constante da fase móvel, ou por gradiente, quando há variação da composição da fase móvel. Exemplos de detectores mais comuns utilizados são: por absorbância no ultravioleta, pelo índice de refração, por espalhamento de luz, absorbância no infravermelho, e espectrometria de massa.[68]

A fase móvel é bombeada de um reservatório com solvente para a coluna onde está a fase estacionária. A amostra, dissolvida na fase móvel, é introduzida no injetor e chega à coluna onde os componentes a serem analisados são distribuídos entre as duas fases, ocorrendo separação em função da polaridade dos mesmos e das fases presentes. Após percorrer a coluna, a fase móvel com os componentes da amostra passa por um sistema de detecção, onde é gerado um sinal amplificado. Um diagrama com os principais componentes de um equipamento de HPLC está apresentado na Figura 2.28. [59]

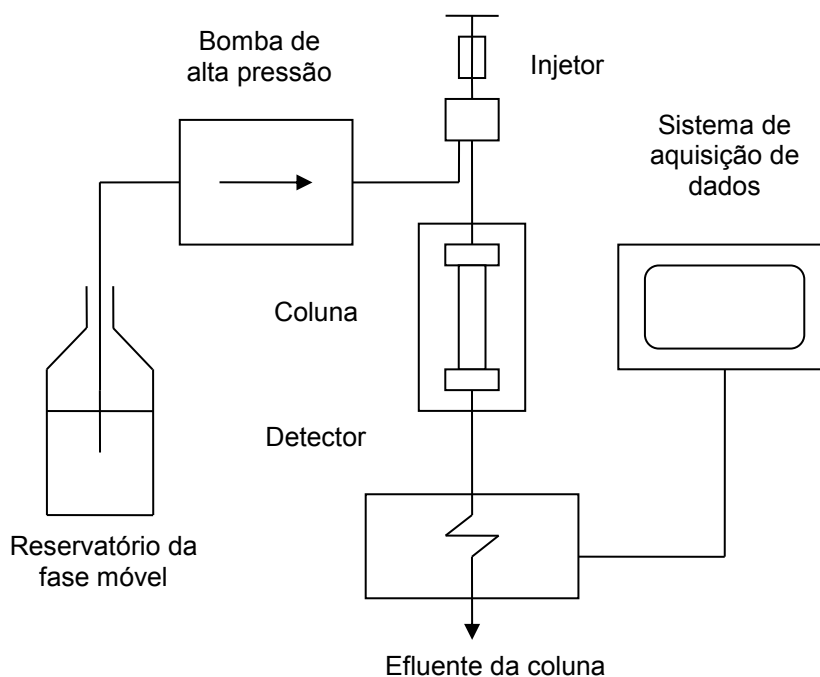


Figura 2.28 Diagrama esquemático de um sistema de HPLC. [61]

O sistema de detecção em ultravioleta é o mais aplicado em HPLC, e esta técnica consiste no comportamento do analito em função da absorbância de luz ultravioleta ou visível. Em geral, pode-se trabalhar tanto com comprimento de onda fixo (detector fotométrico) quanto com comprimento variável (espectrofotômetro). Estes detectores são seletivos e utilizados para detectar componentes da amostra que contenham qualquer cromóforo com capacidade para absorver radiação ultravioleta ou visível, como por exemplo, compostos aromáticos e compostos que apresentam duplas ligações conjugadas. [59,67]

#### 2. 8. 5. 2 Técnica de Avaliação da Degradação por Cromatografia Gasosa [50]

A técnica de Cromatografia Gasosa é muito utilizada quando as substâncias voláteis a serem analisadas podem ser separadas através de diferentes distribuições em uma fase estacionária (que pode ser sólida ou líquida), sob arraste de uma fase móvel (gasosa).

Neste método, através de um injetor, uma amostra é introduzida numa coluna contendo a fase estacionária. O uso de temperaturas convenientes (podendo ser constantes ou variáveis) no injetor e na coluna possibilita a vaporização destas substâncias que, de acordo com a relação entre as suas propriedades e as da fase estacionária, ficaram retidas por tempos determinados e chegarão à saída da coluna em tempos diferentes. O uso de um detector adequado na saída da coluna torna possível a detecção e quantificação destas substâncias [61,64]. O sistema completo de um equipamento de Cromatografia gasosa está representado na Figura 2.29.

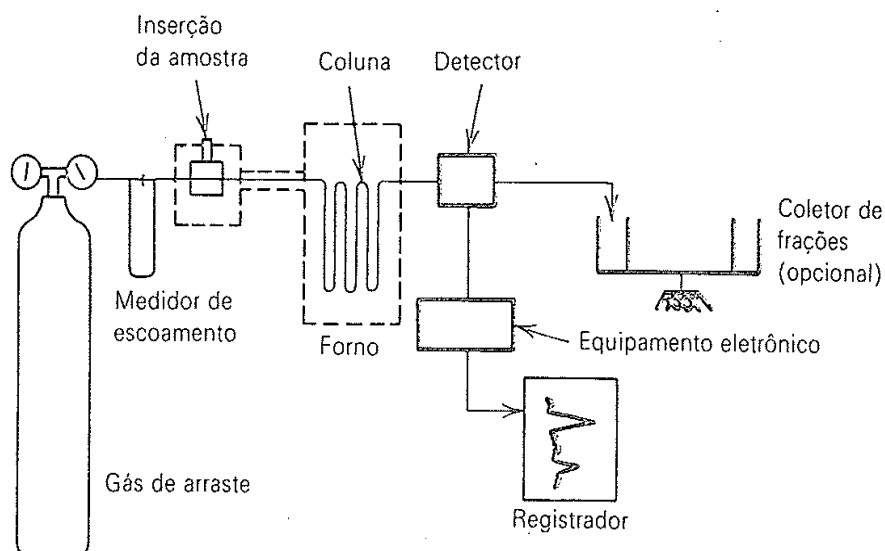


Figura 2.29 Componentes de um Cromatógrafo à Gás [61]

A técnica de separação utilizada é a eluição, em que uma corrente de gás passa continuamente pela coluna e quando a amostra vaporizada é introduzida nesta corrente de gás, ela é arrastada através da coluna. As substâncias presentes na amostra, depois de separadas, chegam ao detector gerando um sinal formando picos.

A identificação pode ser feita comparando-se o tempo de retenção de um padrão com a amostra, pois se um composto conhecido possui o mesmo tempo de retenção que um dado composto na amostra, pode tratar-se da mesma substância. Como alguns compostos diferentes podem apresentar o mesmo

tempo de retenção em determinadas condições de análise, o uso de um espectrômetro de massas acoplado ao cromatógrafo permite a identificação de quase todos os compostos, através da determinação do peso molecular e da fragmentação das moléculas, que originam derivados fragmentados característicos para cada tipo de substância [61]. Outro detector muito utilizado por ser muito versátil e bastante sensível ao fluxo de massa passando através dele é o detector por ionização de chama. Neste caso, quando as moléculas da amostra presentes no gás de arraste chegam ao detector, são queimadas em uma chama de ar e hidrogênio, formando íons. As quantidades de íons formados são muito maiores se comparada somente ao gás de arraste e essa corrente gerada, é convertida em voltagem e amplificada gerando um sinal, cuja magnitude é proporcional a concentração da substância presente na amostra. [61,64]

Para a quantificação da substância, faz-se a integração dos sinais (picos), que tem por finalidade transformar a intensidade do sinal emitido pelo detector em uma medida relacionada com a quantidade da substância presente na amostra, usando-se principalmente para isso a área do pico e comparando-se com as áreas obtidas desta mesma substância em soluções padrões de concentrações conhecidas (curva de calibração externa).

### **2. 8. 5. 3 Técnicas de Extração dos Estabilizantes dos Polímeros para Análises**

Para obtenção de amostras de estabilizantes para análise por HPLC, conforme descrito em 2.8.5.1 ou por GC-MS, conforme descrito em 2.8.5.2, é necessário aplicar um processo de extração caso a amostra inicial seja um material polimérico sólido [34,57]. Há diversas formas de extração a serem aplicadas em um polímero, sendo uma das técnicas mais aplicadas é o Soxhlet, na qual uma amostra sólida é colocada em um porta-amostra permeável e o solvente usado na extração é vaporizado, condensa e desce até a parte do aparato contendo a amostra. Assim que o porta-amostra fica preenchido, a amostra é extraída com o solvente. O aparato é projetado de tal maneira que

assim que o nível de solvente atinge certa altura, é sifonado de volta para o frasco com solvente no fundo com resíduo do extrato, ficando nesse processo freqüentemente por várias horas. O resultado final é um volume relativamente grande de líquido volátil. [57]

Outro método aplicado é o de dissolução-precipitação. Neste processo, uma amostra de material polimérico é dissolvida em um solvente apropriado, e em seguida é precipitado com a adição de um não-solvente. Então, a mistura é filtrada, e a solução obtida analisada. Outras formas de extração utilizadas para preparação de amostras são: extração com fluido supercrítico, extração por aquecimento em microondas, e extração por solvente acelerada. [52,59]

Coulier et al. [64] apresentaram um trabalho de identificação e quantificação de HALS poliméricos em amostras de polipropileno utilizando HPLC com detecção em UV e em espalhamento de luz evaporativo, além de pirólise com GC-MS. As amostras continham, entre outros aditivos, Tinuvin 770 e Chimassorb 944. Para a extração para HPLC, foi utilizado tolueno por refluxo, e para a precipitação metanol, com evaporação de solvente e redissolução em THF. Observou-se que quando há presença de dois ou mais HALS poliméricos na amostra o HPLC não é adequado para distinguí-lo, demonstrado pelos picos largos ou múltiplos obtidos na análise.

Cáceres et al. [66] utilizaram para análise de HALS varredura em um espectrofotômetro UV Perkin-Elmer modelo 1700 de 190 a 300 nm, a uma taxa de 20 nm/min. O  $\lambda_{\text{máx}}$  do Tinuvin 700 e do Chimassorb 944 foram 222 e 238 nm, respectivamente.

## **2. 8. 6 Técnicas de Acompanhamento da Degradação por Espectrofotometria Colorimétrica [3,69,70]**

A medida das cores tem início com o experimento de Newton, em que se demonstrou que a luz consiste de energia de diferentes comprimentos de onda, sendo que o olho humano é sensível apenas no intervalo que vai de 400 a 700 nm, chamado de espectro visível, onde cada faixa produz diferentes sensações visuais originando as diferentes cores.

As medidas de cor podem ser feitas com o uso de espectrofotômetros de reflectância, cujo funcionamento baseia-se em iluminar a superfície da amostra com uma luz branca e calcular o montante de luz que é refletido pela mostra em cada faixa de comprimentos de onda, sendo tipicamente medidos em 31 intervalos centrados em 400 nm, 410 nm, 420 nm ..... até 700 nm. Isto é feito passando-se a luz refletida através de filtros de interferência ou de grade de difração que dividem a luz em intervalos separados de comprimentos de onda, obtendo-se assim um espectro de reflectância. Este espectro, em uso conjunto com o espaço tridimensional de cores (CIE) e a distribuição relativa da energia espectral de um iluminante, permite calcular os valores triestímulos CIE XYZ daquela amostra, sob um determinado iluminante. Para essas medidas, o instrumento é calibrado usando-se uma cerâmica branca cuja reflectância em cada comprimento de onda seja conhecida e comparada a uma superfície que permita perfeita difusão. Daí, a reflectância da amostra é expressa entre zero e um (quando escrito em fração) ou zero a cem (quando em porcentagem).[69]

O iluminante mais utilizado é o D65/10°, onde o D65 representa as designações alfanuméricas como A, B, C e o D65 que são modelos matemáticos referentes aos utilizados para a performance visual nos cálculos instrumentais. O ângulo de 10° é o ângulo de observação mais utilizado que é equivalente a visualização de uma pequena área de 8,8 mm a uma distância de comprimento de um braço (50 cm).

Um dos sistemas triestímulos mais utilizados é o CIELab, que permite a especificação de percepção de cores em termos de um espaço tridimensional, através de três coordenadas perpendiculares entre si. A axial "L", que é conhecida como luminosidade e se estende de zero (preto) à 100 (branco). As outras duas coordenadas "a" e "b" representam respectivamente as tonalidades: avermelhado-esverdeado e amarelado-azulado.[71]

Como resultados comparativos, utilizando-se um iluminante padrão, se dois pontos representados no espaço dos estímulos são coincidentes, então a diferença é zero. Conforme aumenta a distância entre estes dois pontos, as diferenças na cor percebida entre os estímulos representam um aumento correspondente, sendo descrita como DE (que significa "sensação") e cujo

resultado é a distância Euclidiana entre os dois pontos no espaço tridimensional, conforme está apresentada na Figura 2.30.

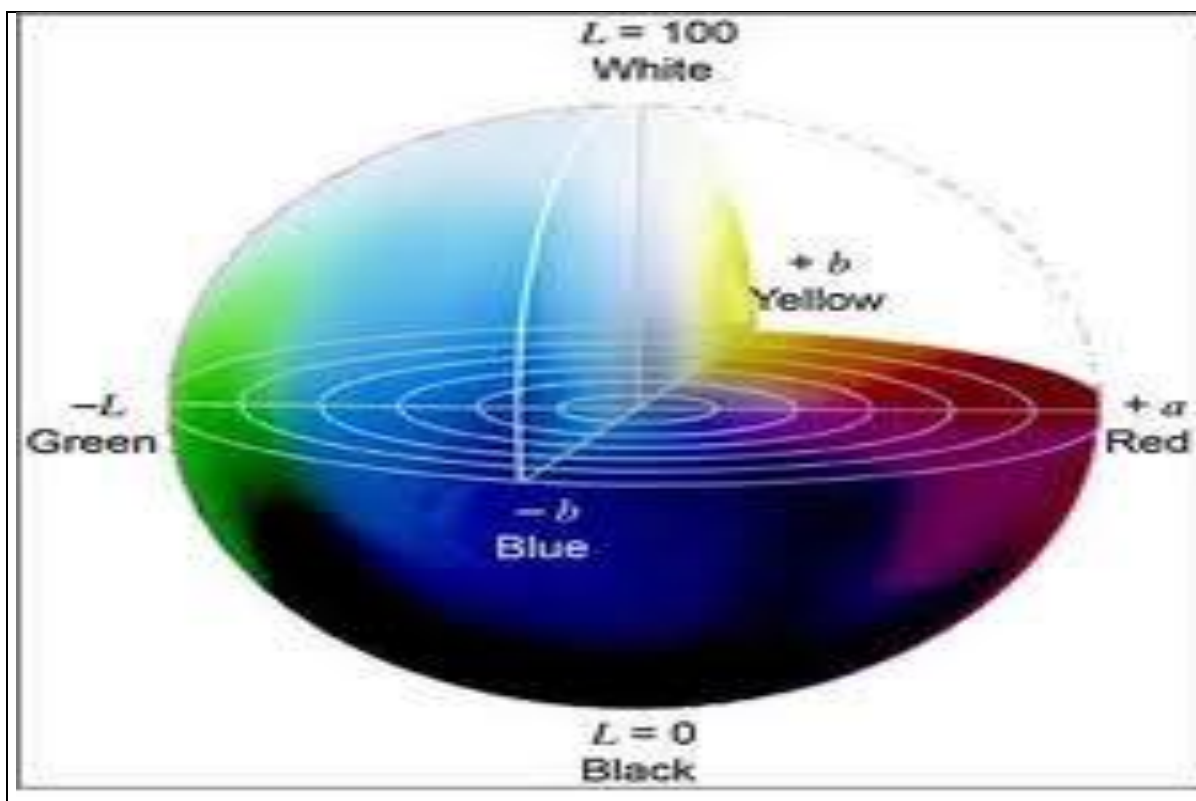


Figura 2.30 Espaço de Cor CIELab [71]

Outra medida muito utilizada para a avaliação de degradação, é o Índice de Amarelecimento (“Yellow Index”), atribuindo valores numéricos relativos à condição de amarelecimento superficial dos materiais após ensaios degradativos, cujas condições utilizadas para as medidas, seguem a ASTM D 1925 [72].

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3. 1 Materiais Poliméricos

A primeira etapa deste trabalho consistiu na utilização de materiais poliméricos do tipo resinas para injeção do terpolímero ABS, com diferentes características conforme sua aplicação. Assim, utilizou-se o ABS AG1000, de alta resistência ao impacto, e os ABS AF3500 e AF3502 de alta fluidez, na fabricação dos compostos (NFX-1 à NFX-7), que foram formulados adequadamente e fornecidos pela Nitriflex do Brasil S.A..

As resinas de ABS naturais foram previamente fornecidas já aditivadas adequadamente com o estabilizante térmico (Irganox 1010), sendo então formuladas com os estabilizantes anti-UV (HALS e absorvedor UV), ceras de processo e tingidos com os pigmentos adequados de forma a se obter uma cor branca de tonalidade azulada, chamada de “Global White”. Seguem listadas as descrições dos lotes de ABS utilizados nos respectivos compostos formulados que foram utilizados neste trabalho:

- ABS tipo AF 3500 lote O-8727 AS nº 2227 – TAIRILAC (Formosa Chemicals & Fibre Corporation), chamado **lote 1 (It 1)**, com aspecto visual mais claro, usado na formulação dos compostos: NFX-1, NFX-2 e NFX-3 ;
- ABS tipo AF 3500 lote P-8621 AS nº 1321 – TAIRILAC (Formosa Chemicals & Fibre Corporation) chamado como **lote 2 (It 2)**, com aspecto visual mais amarelado, usado na formulação do composto NFX-4 ;
- ABS tipo AF 3502 HI 4,0B lote 0259 1-62C – ABSTRON (Bhansali Engineering Polymers Ltd.), usado para comparação no composto NFX-5 ;
- ABS tipo AG 1000 lote 04567 AS nº 0234 – TAIRILAC (Formosa Chemicals & Fibre Corporation), usado nos compostos NFX-6 e NFX-7;

### 3. 2 Aditivos e Reagentes

Entre os aditivos utilizados na compostagem das resinas, destacam-se os seguintes estabilizantes e aditivos:

- Estabilizantes:

As resinas de ABS virgens já foram fornecidas com estabilizante térmico Irganox 1010. Para a fotoestabilização, foram utilizados dois sistemas diferentes de estabilizantes nas formulações dos compostos de ABS, um deles composto apenas de um HALS, o JF-90 da Johoku, contra-tipo de TINUVIN 770 (BASF S.A.), usado nos compostos NFX-1, NFX-2, NFX-4, NFX-5 e NFX-6. Para comparação, utilizou-se nas formulações NFX-3 e NFX-7 um sistema de dois estabilizantes: um HALS, o TINUVIN 622 e um absorvedor UV, o TINUVIN P. Os estabilizantes adicionados receberam o código interno Nitriflex (D-44).

Irganox 1010: Ciba Speciality Chemicals (atual Basf S.A.): Antioxidante primário presente no polímero como aditivo de proteção no processamento do ABS, utilizado na fabricação das resinas de ABS , sendo seu nome químico:

PentaeritritolTetrakis(3-(3,5-di-terc-butil-4hidroxyphenil)propionato); cuja estrutura está representada na Figura 3.1.

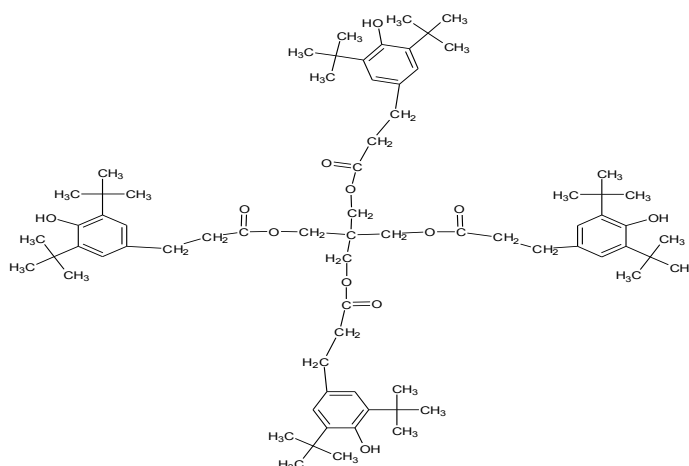


Figura 3.1 Estrutura Química do Irganox 1010 [51]

Tinuvin 622: Ciba Speciality Chemicals (atual BASF S.A.): Estabilizante fotoquímico tipo “HALS” do tipo oligomérico cuja estrutura está representada na Figura 3.2.

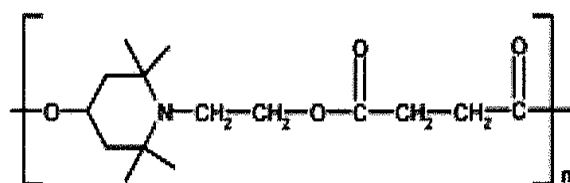
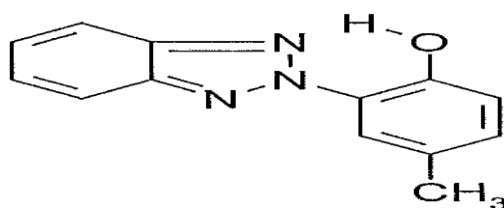


Figura 3.2 Estrutura Química do Tinuvin 622 [51]

Tinuvin P: Ciba Speciality Chemicals (atual BASF S.A.): Estabilizante tipo “Absorvedor de UV” cuja estrutura está representada na Figura 3.3.



**TINUVIN P**

Figura 3.3 Estrutura Química do Tinuvin P [51]

Anti-UV JF 90: Johoku Chemical Co. Ltd.: Estabilizante fotoquímico tipo “HALS” com características e fórmula química similar ao produto da CIBA Tinuvin 770: Bis(2,2,6,6,-tetrametil-4-piperidil)sebacato, cuja fórmula química está apresentada na figura 3.4.

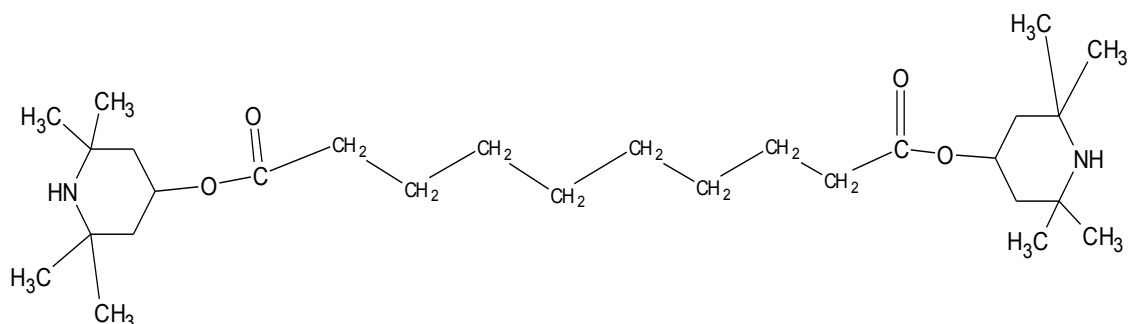


Figura 3.4 Estrutura Química do JF 90 (similar ao Tinuvin 770) [51]

Na preparação dos compostos utilizados neste trabalho, fez-se ainda o tingimento das resinas utilizando-se pequenas quantidades dos seguintes pigmentos e de estearato de magnésio como aditivo de processo, sendo que utilizou-se em todas as formulações, os mesmos lotes destes componentes. Os códigos internos Nitriflex destes componentes estão representados entre parênteses:

- Pigmento Preto (C-215) – CAS nº 97793-37-8 usado na proporção 1/10 de  $\text{TiO}_2$  devido ser usado em baixíssima quantidade.
- Pigmento Azul: Azul Ultramar (C-317) – CAS nº 1317-97-1, usado na proporção 1/10 de  $\text{TiO}_2$  devido ser usado em baixíssima quantidade
- Pigmento Púrpura: Violeta Ultramar (C-806) – CAS nº 12769-96-9
- Pigmento Branco (C-103) – Dióxido de Titânio (Rutilo revestido) – Du Pont
- Estearato de Magnésio lote 2010051328 (D-37) – CAS nº 557-04-0

Ainda para a realização dos diversos ensaios de caracterização destas resinas, bem como seus aditivos, foram utilizados os seguintes reagentes:

- Xileno, da Synth;
- Metanol, da Qhemis;
- Clorofórmio, da Qhemis;
- Tetrahidrofurano, da Synth;
- Trietilamina, da Vetec;
- Trietilfosfito, da Vetec.
- Tolueno, da Synth
- Metil-etil-cetona, da Synth

- Álcool Etilico PA, da Synth
- Álcool Metílico PA, da Synth
- Hexano PA, da Synth

Em um segundo momento deste trabalho, com o intuito de otimizar os resultados obtidos, produziu-se novos compostos com formulações similares às primeiras, em que se adicionaram quantidades pré-estabelecidas do copolímero SAN (Estireno-Acrilonitrila) sendo usados como critérios de seleção: sua utilização no mercado e os que possuíssem alto índice de fluidez. Tal adição do SAN em 5 e 10% na formulação, teve o intuito de que se diminuísse o índice de amarelecimento dos compostos nos ensaios de envelhecimento realizados, por efeito da diminuição do teor de borracha na superfície do material em decorrência de uma possível migração do “SAN livre” adicionado, visto possuir alta fluidez.

Junto com os polímeros ABS e SAN, adicionaram-se quantidades proporcionais dos demais aditivos como os pigmentos e aditivos de processo (estearato) chegando-se aos compostos similares e ajustando-se a cor conforme o padrão “Global White”. Assim, com o intuito de verificar o efeito da adição do SAN, fixou-se os demais parâmetros que atuam no efeito de amarelecimento bem como manteve-se o estabilizante JF-90 Johoku utilizado em 0,3% para todas as formulações com adição de SAN.

Como a produção destes novos compostos com adição de SAN foram feitos posteriormente, os lotes de materiais de ABS bem como os aditivos foram outros, estando descritos a seguir:

- ABS tipo AF 3500 lote P-9917 AS nº 1118 – TAIRILAC, com aspecto visual mais claro, similar ao utilizado na formulação NFX-1 ;
- ABS tipo AG 1000 lote 060608 AS nº 001 – TAIRILAC, similar ao utilizado na formulação NFX-6 (maior teor de borracha) ;
- SAN LURAN 358N – BASF S.A., lote 87-151-269 LO - com índice de fluidez de 23,76 g/10 min (ref.).
- SAN KUMHO 326 – KUMHO (Korea Kumho Petrochemical Co, Ltd, lote 09B09536AO – 12E, com índice de fluidez de 21 g/10min (ref.).

- Estabilizante tipo HALS JF 90 (Johoku) lote 050510/001 (D-44);
- Violeta Ultramar VS lote 64076 (C-806)
- Branco Dióxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>) R-103 – Du Pont do Brasil S.A. (C-103), lote 225055/0091
- Azul Ultramar lote 044345 (C-317) usado na proporção 1/10 de TiO<sub>2</sub> devido ser usado em baixíssima quantidade
- Pigmento Preto (C-215) – lote 0234456-10 usado na proporção 1/10 de TiO<sub>2</sub> devido ser usado em baixíssima quantidade.
- Estearato de Magnésio lote 2010051328 (D-37)

### **3. 3 Equipamentos Utilizados**

- Balança para Pesagem das Formulações dos Compostos e aditivos: Balança Semi-analítica Modelo PC 2000, marca Mettler com capacidade de 2000 Kg, utilizada na preparação das formulações das resinas na Nitriflex S.A..
- Balança para Análises da Composição dos compostos de ABS: Balança Analítica modelo Adventure, marca OHAUS com capacidade de 210g usada nas análises de SAN livre e % Gel na INNOVA S.A.
- Balança para Análises da Composição dos compostos de ABS: Balança Analítica modelo Adventure, marca SARTORIUS com capacidade de 210g usada nas análises de Índice de Fluidez.
- Homogeneizador rápido do tipo Drais, modelo MH-250H, fabricado pela MH Equipamentos LTDA, utilizado na mistura e incorporação dos aditivos às resinas de ABS.
- Extrusora de laboratório mono-rosca, marca Rulli Davis, modelo Standard, com diâmetro de rosca de 45 mm e comprimento de barril de 1100 mm, a qual possui quatro zonas de aquecimento ao longo do comprimento do barril e mais uma na matriz, utilizada no preparo dos compostos.
- Injetora de laboratório, marca Airburg modelo 270-90-500, de capacidade de 50 ton com razão L / D 18, com força de fechamento de 500KN e

diâmetro de rosca de 25 mm. A pressão de injeção máxima é de 1860 bar e a mesma possui três zonas de aquecimento ao longo do perfil da rosca de injeção.

- Granulador / Cortador dos polímeros extrudados: Marca Primotécnica modelo P6580 com rotação das facas de corte de 0 a 1600 RPM, utilizado na granulação do material na saída da extrusora.
- Entalhadeira para Corpos de Prova de Impacto: Tipo Notching Cutter, modelo TMI-2205 marca TMI (Testing Machines Inc.), anexo relógio medidor de ângulo de entalhe, sendo utilizado desvio de ângulo de +/- 5° máximo em relação à norma para ensaios de impacto ASTM D256, sendo utilizada na usinagem do entalhe dos corpos de prova e medição do ângulo de entalhe em conformidade com as normas para a realização dos testes, na Nitriflex S.A.
- Ultracentrífuga para utilização na análise da composição química dos compostos: Modelo CR21G, marca Hitachi, com temperatura de trabalho de 20°C e rotação até 21.000 RPM.
- Sistema de Prensa com aquecedor para formação de filmes poliméricos, para análise por FTIR: Consiste de um aquecedor de marca Thermo Scientific de temperatura de até 250°C com sistema para acoplamento de espaçadores de 0,08 mm e uma prensa hidráulica marca Bonevau de até 10 toneladas. Neste processo, colocam-se 6 a 8 pellets entre os espaçadores, pressionando o sistema com prensa utilizando-se 2 Ton (Ref.) por 10 segundos e retira-se o filme pronto para análise por FTIR.
- Espectrofotômetro de bancada marca DATACOLOR 110, com varredura de 400 a 750 nm, comandado pelo software DATACOLOR TOOLS QCX para aquisição dos dados, utilizado na medida do Yellow Index (YI), e cor no sistema CIELab através dos parâmetros DL, Da, Db e DE.
- Plastômetro manual marca DSM modelo MI - 3, para realização das medidas de Índice de Fluidez, no laboratório da Electrolux do Brasil S.A.
- Espectrômetro FT-IR da marca Nicolet, modelo Avatar com faixa espectral de 10.000 à 100 cm<sup>-1</sup>, utilizado nas análises espectrofotométricas dos compostos.

- Máquina de ensaio de impacto marca Custom Scientific Instruments, Inc., conforme norma ASTM D256.
- Máquina Universal de Ensaios EMIC modelo DL2000 com capacidade de até 2000 Kgf com os dispositivos de garras mecânicas de molas e extensômetro, com deformação de até 500mm para realização dos ensaios de tração e alongamento das amostras.
- Câmara do tipo Weather-Ometer marca Atlas modelo 65 XW-WR1, conforme a norma ASTM G155.
- Câmara do tipo “Xenotest” marca Heraeus modelo 150S, conforme a norma ASTM G155.
- Câmara do tipo QUV-B, marca Comexim, modelo QUV, conforme norma ASTM G154.
- Equipamento para análise de distribuição do tamanho de partículas da Malvern Instruments Limited, modelo Mastersizer com software de operação do equipamento acoplado chamado “Mastersizer Microplus”.

### **3. 4 Fluxograma do Projeto**

O fluxograma básico do projeto está apresentado na Figura 3.5.

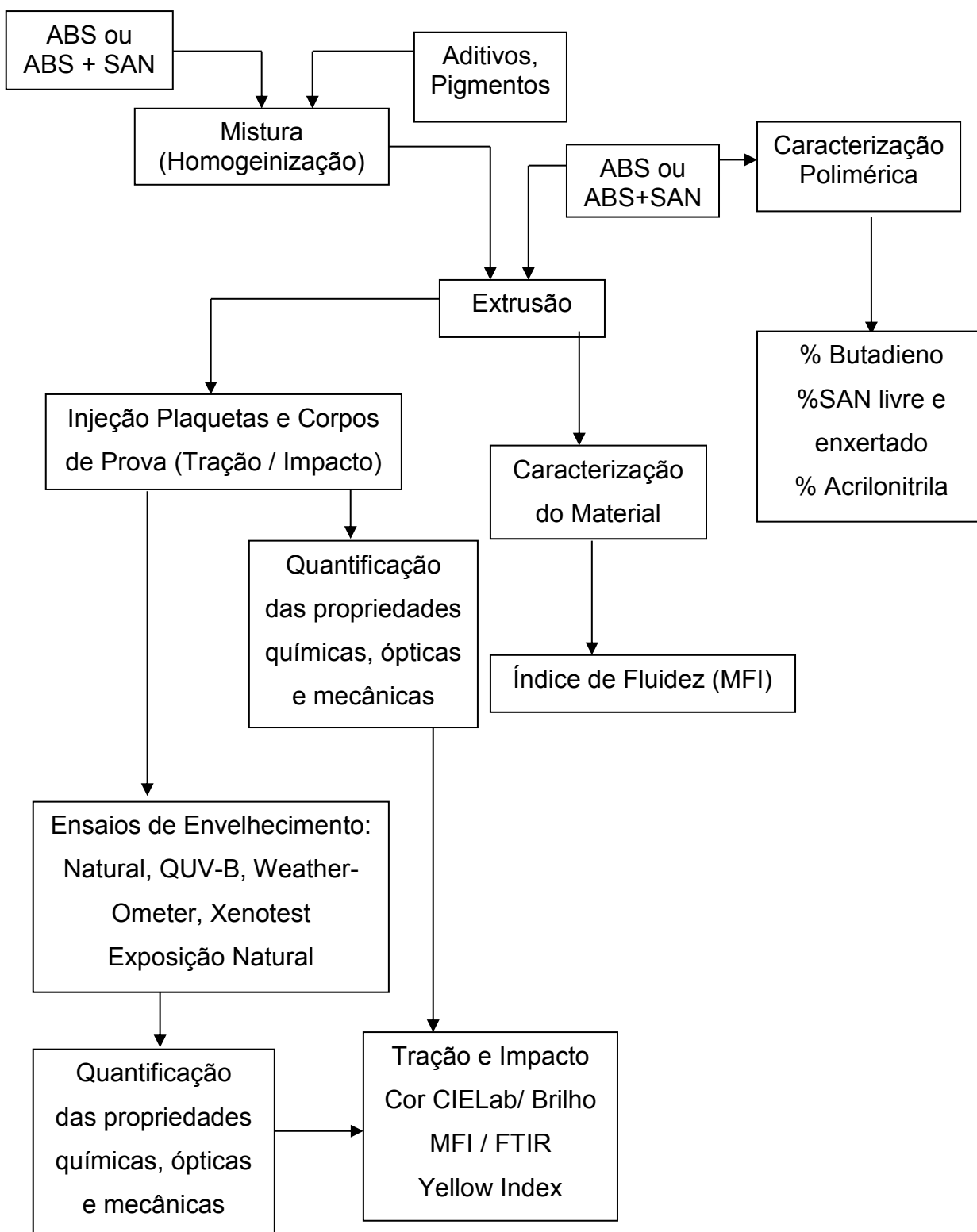


Figura 3.5 Fluxograma dos procedimentos experimentais realizados na Tese de Doutorado.

### 3. 5 Procedimento Experimental

Para a realização dos experimentos foram preparados, numa primeira etapa, dois conjuntos de compostos formulados utilizando-se como base polimérica, resinas de ABS, obtendo-se 07 compostos, sendo 04 (quatro) compostos utilizando-se o ABS AF3500 (Formosa), 01 (um) composto utilizando-se o ABS AF3502 (produto da Abstron similar ao AF 3500) e 02 compostos do ABS AG1000 (Formosa); todos com formulações similares, alterando-se apenas a quantidade dos estabilizantes, sendo que, em todas, foram incorporados ao ABS, os estabilizantes fotoquímicos como o HALS JF 90 (JOHOKU) ou os estabilizantes Tinuvin 622 e Tinuvin P, ambos da CIBA (BASF).

Estes aditivos na forma de pós foram dispersos juntamente com os pigmentos nos grânulos de ABS em homogeneizador rápido, preparando-se diretamente as amostras.

Na segunda etapa deste trabalho, com o intuito de avaliar o efeito do SAN nestes materiais, produziram-se os compostos de ABS + SAN utilizando-se as mesmas resinas de ABS utilizadas nos compostos em ABS, ou seja, o AF3500 e o AG1000 e com formulações similares às anteriores, alterando-se somente pela incorporação de SAN. Para estes compostos, utilizou-se o SAN Luran 358 e o SAN 326 Kumho, em quantidades de 5 e 10% para cada um dos compostos de ABS + SAN, totalizando 08 formulações, descritos na tabela 3.3. Neste estudo, a quantidade de estabilizantes foi fixada para todos os compostos de ABS + SAN em 0,3%, sendo que, em todas elas, foi incorporado apenas o HALS JF 90 da Johoku.

Todos os compostos foram processados por extrusão, peletizados e ensacados, sendo produzido um total de 2 kg de material de cada composto.

Foram coletadas pequenas quantidades de amostras dos compostos extrudados para análise do Índice de Fluidez, análises de composição química por ultracentrifugação, Índice de Iodo e posterior caracterização por espectroscopia de infravermelho. Utilizando-se o material extrudado, também foram injetados corpos de prova para realização de ensaios mecânicos de tração e impacto, além de injeção de plaquetas de cor para avaliação da superfície, por

medidas de cor, amarelecimento (Yellow Index) e brilho, antes e após a realização de ensaios acelerados de envelhecimento em diversos períodos sob exposição à luz natural e artificiais, conforme os métodos descritos.

Em todos os compostos em ABS, fez-se a mistura dos aditivos junto ao ABS utilizando-se quantidades similares para todas as formulações, alterando-se apenas os estabilizantes fotoquímicos, para comparar apenas os efeitos relativos ao tipo e às quantidades adicionadas destes estabilizantes. Já para os compostos com 5 e 10% de SAN (ABS + SAN), fixou-se o estabilizante utilizado como sendo o JF 90 em teor de 0,3%. Os pigmentos que constituem a coloração dos compostos foram adicionados em quantidades próximas em todas as formulações, porém, com pequenas variações, de forma a atingir a tonalidade referente ao padrão branco "Global White", fazendo com que a massa total das formulações tivessem pequenas variações. Para a variação máxima de cor dos compostos produzidos, foi adotado o parâmetro de  $DE = 1,0$  (máx) quando medido no sistema CIELab utilizando-se a lâmpada D65/10° em relação ao padrão de referência utilizado.

A Tabela 3.1 mostra as quantidades relativas (PCR) de cada um dos componentes presentes nos compostos de ABS produzidos:

Tabela 3.1 Quantidades relativas (PCR) dos componentes utilizados na formulação dos compostos de ABS.

Aditivo/ Material	NFX-1 AF3500	NFX-2 AF3500	NFX-3 AF3500	NFX-4 AF3500	NFX-5 AF3502	NFX-6 AG1000	NFX-7 AG1000
ABS	100	100	100	100	100	100	100
C-103	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
C-215 (1/10)	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,00075	0,0015	0,0015
C-317 (1/10)	0,019	0,019	0,019	0,0155	0,020	0,019	0,019
C-806	0,060	0,06	0,06	0,055	0,085	0,06	0,06
D-37	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
D-44	0,3	0,4	0,267 (P) 0,267 (622)	0,6	0,6	0,4	0,267 (P) 0,267 (622)
<b>Total</b>	<b>106,7305</b>	<b>106,8305</b>	<b>106,9645</b>	<b>107,022</b>	<b>107,0557</b>	<b>106,8305</b>	<b>106,9645</b>

As massas pesadas de cada um dos componentes (em gramas) na obtenção das formulações seguem na Tabela 3.2:

Tabela 3.2 Quantidades de massa (gramas) dos componentes na formulação dos compostos de ABS.

Aditivo / Material	NFX-1 AF3500	NFX-2 AF3500	NFX-3 AF3500	NFX-4 AF3500	NFX-5 AF3502	NFX-6 AG1000	NFX-7 AG1000
ABS	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000
C-103	120	120	120	120	120	120	120
C-215 (1/10)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,015	0,03	0,03
C-317 (1/10)	0,38	0,38	0,38	0,31	0,40	0,38	0,38
C-806	1,2	1,2	1,2	1,1	1,7	1,2	1,2
D-37	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
D-44	6,0	8,0	5,34 (P) 5,34 (622)	12,0	12,0	8,0	5,34 (P) 5,34 (622)
<b>Total</b>	<b>2134,6</b>	<b>2136,6</b>	<b>2.139,3</b>	<b>2.140,44</b>	<b>2.141,12</b>	<b>2.136,6</b>	<b>2.139,3</b>

A Tabela 3.3 mostra as quantidades relativas (PCR) de cada um dos componentes presentes nas formulações utilizando-se as resinas de ABS AF 3500 e AG 1000 aditivados de 5 e 10% das resinas de SAN 358 (BASF) e SAN 326 (Kumho). Para a identificação destes compostos adotou-se a seguinte simbologia, conforme o exemplo: AFS326-5: Resina ABS AF3500 com 5%SAN 326 (Kumho).

Tabela 3.3 Quantidades relativas (PCR) dos componentes nas formulações dos compostos de ABS + SAN.

Aditivo / Materi al	<b>AFS</b>	<b>AFS</b>	<b>AFS</b>	<b>AFS</b>	<b>AGS</b>	<b>AGS</b>	<b>AGS</b>	<b>AGS</b>
	<b>326-5</b>	<b>326-10</b>	<b>358-5</b>	<b>358-10</b>	<b>326-5</b>	<b>326-10</b>	<b>358-5</b>	<b>358-10</b>
	<b>5%</b>	<b>10%</b>	<b>5%</b>	<b>10%</b>	<b>5%</b>	<b>10%</b>	<b>5%</b>	<b>10%</b>
	<b>SAN</b>	<b>SAN</b>	<b>SAN</b>	<b>SAN</b>	<b>SAN</b>	<b>SAN</b>	<b>SAN</b>	<b>SAN</b>
	<b>326</b>	<b>326</b>	<b>358</b>	<b>358</b>	<b>326</b>	<b>326</b>	<b>358</b>	<b>358</b>
ABS	95	90	95	90	95	90	95	90
SAN	5	10	5	10	5	10	5	10
C-103	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
C-215 (1/10)	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0025	0,0025	0,0025	0,0025
C-317 (1/10)	0,10	0,11	0,125	0,125	0,125	0,125	0,13	0,13
C-806	0,06	0,055	0,055	0,055	0,055	0,055	0,055	0,055
D-37	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
D-44	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
<b>Total</b>	<b>106,96</b>	<b>106,97</b>	<b>106,98</b>	<b>106,98</b>	<b>106,98</b>	<b>106,98</b>	<b>106,99</b>	<b>106,99</b>

Tabela 3.4 Quantidades (em gramas) dos componentes nas formulações dos compostos de ABS + SAN.

Aditivo / Materi al	<b>AFS</b>	<b>AFS</b>	<b>AFS</b>	<b>AFS</b>	<b>AGS</b>	<b>AGS</b>	<b>AGS</b>	<b>AGS</b>
	<b>326-5</b>	<b>326-10</b>	<b>358-5</b>	<b>358-10</b>	<b>326-5</b>	<b>326-10</b>	<b>358-5</b>	<b>358-10</b>
	<b>5%</b>	<b>10%</b>	<b>5%</b>	<b>10%</b>	<b>5%</b>	<b>10%</b>	<b>5%</b>	<b>10%</b>
	<b>SAN</b>	<b>SAN</b>	<b>SAN</b>	<b>SAN</b>	<b>SAN</b>	<b>SAN</b>	<b>SAN</b>	<b>SAN</b>
	<b>326</b>	<b>326</b>	<b>358</b>	<b>358</b>	<b>326</b>	<b>326</b>	<b>358</b>	<b>358</b>
ABS	1900	1800	1900	1800	1900	1800	1900	1800
SAN	100	200	100	200	100	200	100	200
C-103	120	120	120	120	120	120	120	120
C-215 (1/10)	0,30	0,30	0,30	0,30	0,50	0,50	0,50	0,50
C-317 (1/10)	2,0	2,2	2,5	2,5	2,5	2,5	2,6	2,6
C-806	1,2	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
D-37	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
D-44	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
<b>Total</b>	<b>2139,5</b>	<b>2139,6</b>	<b>2139</b>	<b>2139,9</b>	<b>2140,1</b>	<b>2140,1</b>	<b>2140,2</b>	<b>2140,2</b>

A Tabela 3.4 mostra as quantidades (em gramas) de cada um dos componentes presentes nas formulações utilizando-se as resinas de ABS AF 3500 e AG 1000 aditivados de 5 e 10% dos SAN 358 (BASF) e SAN 326 (Kumho):

Os cálculos para as pesagens dos componentes em cada formulação, foram feitos considerando-se 2 kg de composto para cada formulação, considerando-se os demais componentes em PCR (partes por cem partes de resina), unidade muito utilizada nas empresas deste segmento.

A partir do preparo dos compostos formulados, fez-se uma série de moldagens de corpos de prova para a realização de ensaios e medições.

### 3. 6 Incorporação dos aditivos

Os aditivos e pigmentos foram incorporados nas formulações de ABS e ABS + SAN no moinho de facas e em seguida, as misturas assim obtidas foram extrudadas, obtendo-se os compostos.

### 3. 7 Extrusão

Para o preparo dos compostos, utilizou-se o processo de extrusão e granulação de todos os compostos estudados, utilizando-se uma extrusora mono-rosca de laboratório.

Os polímeros foram processados utilizando-se uma taxa de alimentação de 15 kg/h e um perfil de temperaturas conforme apresentado na Figura 3.6, com variação de 15°C para cada temperatura ao longo de toda a extrusora. A velocidade de rotação da rosca de 80-100 RPM e perfil de rosca com seu primeiro terço tendo uma barreira de fundido e no segundo terço um elemento de malaxagem, que proporcionam um aumento do cisalhamento e tempo de residência do polímero fundido, e com desgaseificação no início da zona de compressão, sendo que a secagem do material foi realizada no corte.

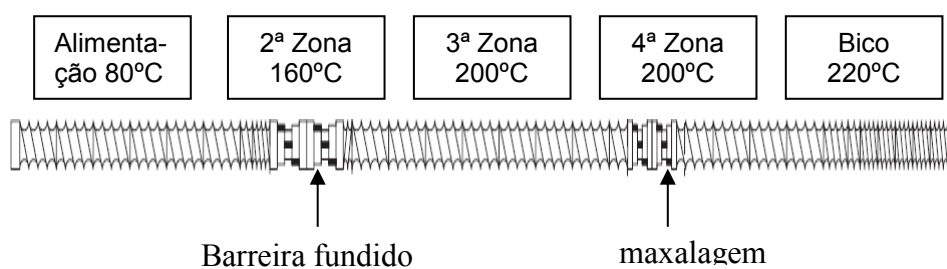


Figura 3.6 Representação do perfil de rosca utilizada no preparo dos compostos

### 3. 8 Injeção e Preparação dos Corpos de Prova e Plaquetas

Todos os corpos de prova para ensaios mecânicos e as plaquetas de cor, utilizados na caracterização e nos ensaios de envelhecimento dos compostos de

ABS e de ABS+SAN, foram confeccionados em moldagem por injeção, utilizando-se moldes adequados e as mesmas condições de injeção.

Os corpos de prova utilizados para os ensaios de tração uniaxial foram injetados em moldes cujas dimensões da cavidade seguiram as dimensões descritas da norma ASTM D-638 tipo M-I, enquanto que para os ensaios de impacto IZOD, utilizou-se a norma ASTM D-256. Foram também injetadas plaquetas de cor em formato retangular e com dimensões aproximadas de 75mm x 50 mm e espessura em torno de 4mm.

Para todos os compostos produzidos, foram injetados corpos de prova empregando-se uma injetora de laboratório, sendo que para isto, as amostras dos compostos peletizados foram previamente secas durante 2h a 80°C e utilizadas as seguintes condições de injeção:

- Temperaturas das Zonas da Rosca:

Zona 1 : 200 °C

Zona 2 : 200 °C

Zona 3 : 200 °C

- Bico Injeção : 230 °C

- Pressão de Injeção : 60 Bar

- Pressão de Recalque : 60 Bar

- Tempo de contra-pressão : 2,5 s

- Temperatura de molde : 55 a 65 °C

- Tempo de injeção : 40 s

- Tempo de resfriamento : 25 s

Os corpos de prova para o ensaio de resistência ao impacto foram usinados em entalhadeira para atingir o ângulo e a profundidade conforme norma ASTM D-256.

Antes de serem submetidos aos ensaios mecânicos, os corpos de prova de tração e impacto foram deixados em descanso por mais de 30 dias nas mesmas condições termodinâmicas (condições ambientes) , para alívio de tensões residuais. As plaquetas de cor injetadas foram analisadas por espectrofotometria colorimétrica, utilizando-se o sistema CIELab nas medições.

### **3. 9 Medidas de Cor das Plaquetas por Espectrofotometria Colorimétrica**

As plaquetas injetadas foram medidas por espectrofotometria colorimétrica obtendo-se seu valor absoluto, no espaço CIELab e avaliadas em comparação com o padrão branco Global White, utilizando-se como parâmetro máximo de aprovação da plaqueta, a variação de até  $DE = 1,0$  em relação ao padrão pré-estabelecido, para utilização nos ensaios de envelhecimento natural e para os ensaios acelerados. Em seguida, foram submetidas diretamente aos ensaios de envelhecimento em exposição à luz e às radiações, conforme o método utilizado em cada ensaio, sendo medidas novamente após os períodos pré-determinados de exposição para novas medidas, permitindo a avaliação da alteração da cor, do amarelecimento e do brilho das mesmas.

Para isso, cada plaqueta foi analisada utilizando-se o espectrofotômetro DATACOLOR 110, medindo-se a cor conforme sistema CIELab com componente de especular incluída e utilizando-se como iluminante, a lâmpada D65/10°, obtendo-se os parâmetros L,a,b de cada plaqueta que foram gravados para posteriormente serem utilizados como referência para as medidas das mesmas plaquetas após o período de exposição à qual ficou submetida, obtendo-se então as variações de cada eixo: DL, Da, Db e DE além do Índice de amarelecimento (Yellow Index) e do brilho (Gloss 60°). Após estas medidas, as plaquetas não retornaram mais aos ensaios de envelhecimento, sendo armazenadas.

### **3. 10 Índice de Fluidiez (“Melt Flow Index”)**

As medidas de Índice de Fluidiez (MFI) dos materiais granulados e dos compostos em todas as formulações foram realizadas a partir dos grânulos obtidos da extrusão e à partir da fragmentação de plaquetas injetadas antes de serem ensaiadas e após permanência nos tempos pré-determinados nos ensaios de envelhecimento acelerado.

Essas medidas foram realizadas conforme a norma ASTM D-1238, sendo que todas as amostras foram previamente estufadas a 80°C por 3 horas para

retirada da umidade. As condições de testes utilizadas na caracterização das amostras foram:

- Condições utilizadas: Compostos de ABS e ABS+SAN

Temperatura Cilindro: 200°C

Carga do Pistão: 5 kg

Tempo de Corte: 180 segundos

- Condições utilizadas: Materiais em SAN

Temperatura Cilindro: 220°C

Carga do Pistão: 10,0 kg

Tempo de Corte: 30 segundos

### **3. 11 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho**

A espectroscopia no infravermelho dos compostos foi realizada e os espectros foram lidos na faixa de número de onda entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 2,0  $\text{cm}^{-1}$ , intervalo de 1,0  $\text{cm}^{-1}$  e para cada amostra foram realizadas 32 varreduras.

O método baseia-se na relação das bandas espectrais associadas a acrilonitrila (2.198,5 a 2.286  $\text{cm}^{-1}$ ) → devido ao estiramento da ligação  $\text{C}\equiv\text{N}$  e para o butadieno (933,5 a 986  $\text{cm}^{-1}$ ) → devido o estiramento da ligação  $(-\text{CH}=\text{CH}-)$ , e utilizando-se a banda entre (1787,5 e 1851,5  $\text{cm}^{-1}$ ) da fase estirênica, como a banda de referência.

Primeiramente, são obtidos os espectros dos padrões de ABS conhecendo-se sua composição, à partir do laudo do fabricante e então, considerando-se a área espectral das bandas referentes aos grupos, e no caso do Polibutadieno, considera-se a área da banda relativa à configuração “trans”. Para isso, confecciona-se, à partir de uma amostra natural granulada, um filme prensado de ABS de 0,08 mm de espessura de cada amostra a ser analisada.

Os padrões de referência utilizados neste trabalho, são os utilizados pela INNOVA S.A., onde foram realizadas as medidas, estão na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 Composição química dos ABS AF3500 e AG1000 de referência utilizados para as análises de composição química dos compostos.

Composto	Composição (referência)			Área Espectral			
	% ACN	% BD	%ST	ACN	BD	ST	Ref.
AF3500	23,0	20,0	57,0	15,821	24,300	6,526	3,274
AG1000	19,0	23,5	57,5	14,284	29,289	7,11	3,468

Para a análise de composição química dos compostos, obtém-se o espectro de FTIR através de filme prensado de mesma espessura que permita a exposição integral das bandas e em condições padronizadas. Após isso, aplicando-se a macrofunção do software “macrobasic” que analisa automaticamente as áreas nos intervalos determinados, chega-se aos teores das frações de “acrilonitrila” e “butadieno” com base nas relações das áreas espectrais de ACN e BD, que correspondem respectivamente às respectivas bandas de referência. O teor de estireno (ST) é obtido matematicamente subtraindo a soma dos teores de BD e ACN de 100%.

Para avaliação do método, calculou-se e esboçou-se gráficos com as relações entre as áreas, as quais se mostraram coerentes e aplicáveis principalmente para a quantificação da fração de butadieno, pois a partir deste método, obteve-se um banco de dados com gráficos de padrões de vários polímeros de HIPS em relação linear com o teor de butadieno, usando-se como referência o banco de dados da INNOVA S.A..

### 3. 12 Determinação da Tensão e % Alongamento por Ensaio de Tração

Os ensaios de tração para avaliação das propriedades mecânicas foram realizados em corpos de prova antes e após a exposição nos ensaios de envelhecimento acelerado e exposição à luz natural. Para isto, os corpos de prova foram submetidos em ensaio em uma Máquina Universal de Ensaio, utilizando-se 05 corpos de prova, conforme norma ASTM D638 tipo I, que ficaram

previamente condicionados e expostos nos períodos de tempo dos ensaios de envelhecimento. As condições do ensaio de tração utilizadas foram:

Velocidade do ensaio = 5 mm/min.

Distância entre Garras = 64 mm (uso de extensômetro)

Os pontos obtidos foram plotados como as curvas (Força (Kgf) x Deformação Específica (%)) dos ensaios e as medidas obtidas (Tensão no escoamento e Alongamento no escoamento), foram processadas utilizando-se o Software do próprio equipamento, chamado TESC. Os dados obtidos foram utilizados nos cálculos de média simples e do desvio-padrão e estão apresentados no adendo 3.

### **3. 13 Determinação da Resistência ao Impacto IZOD, com entalhe**

Os corpos de prova (previamente condicionados) foram avaliados quanto à sua resistência ao Impacto IZOD em uma máquina de ensaio de impacto, conforme norma ASTM D-256. Foram utilizados 10 (dez) corpos de prova para cada composto nos diversos períodos de exposição. Os pêndulos empregados foram os de 2,00 J, para as amostras utilizando-se o ABS AF3500 e o pêndulo de 2,75 J para as amostras em que se utilizou o ABS AG1000.

Os valores foram obtidos diretamente do visor digital do equipamento e relacionando-os com as medidas de espessura dos corpos de prova, obteve-se os valores de resistência ao impacto em J/m.

Os dados obtidos foram utilizados nos cálculos de média simples e do desvio-padrão e estão apresentados no adendo 4 .

### **3. 14 Ensaio de Envelhecimento**

#### **3. 14. 1 Ensaio de Envelhecimento Acelerado em Equipamento Weather Ometer**

As plaquetas das amostras foram submetidas em testes de envelhecimento acelerado em câmara Weather-Ometer, conforme a norma ASTM G155, sob as seguintes condições:

- Lâmpada de Arco de Xenônio 6.500W
- Controle pela irradiância de 0,55 W/m<sup>2</sup> no comprimento de onda de 340 nm
- Ciclos de 102min. de irradiação e 18 min de irradiação + simulação de chuva (pulverização de água deionizada).

As amostras dos compostos, injetadas como plaquetas e corpos de prova, foram introduzidas na câmara e permaneceram em diferentes tempos de exposição: 250h, 500h, 1000h, 1500h e 2000h.

### **3. 14. 2 Ensaio de Envelhecimento Acelerado em Equipamento QUV-B**

As amostras foram submetidas em testes de envelhecimento acelerado em câmara de QUV-B, conforme norma ASTM G154, sob as seguintes condições:

- Jogo de Lâmpadas de UV-B FS-40
- Controle da temperatura de placa de 50°C
- Condição de irradiação contínua.

As amostras dos compostos, injetadas como plaquetas e corpos de prova, foram introduzidas na câmara e permaneceram em diferentes tempos de exposição: 25h, 50h, 100h, 150h e 200h.

### **3. 14. 3 Ensaio de Exposição Natural**

As amostras foram submetidas em testes de envelhecimento natural, utilizando-se um suporte para amostras em alumínio fixada em uma laje sobre o Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar em São Carlos, que tem aproximadamente latitude de 22° S e longitude de 47°53' O. Os painéis em ângulo de 45°, também confeccionados em alumínio, serviram para apoiar as amostras de plaquetas e corpos de prova, conforme esquematizado na Figura 3.7, e atende a norma ASTM D-2565. As amostras ficaram voltadas para o

equador, que em cidades do hemisfério sul (como em São Carlos onde foram expostas) devem ser voltadas para o norte.

As amostras dos compostos, injetadas como plaquetas e corpos de prova, foram submetidas em diferentes tempos de exposição: 3 meses, 6 meses, 9 meses e 12 meses.

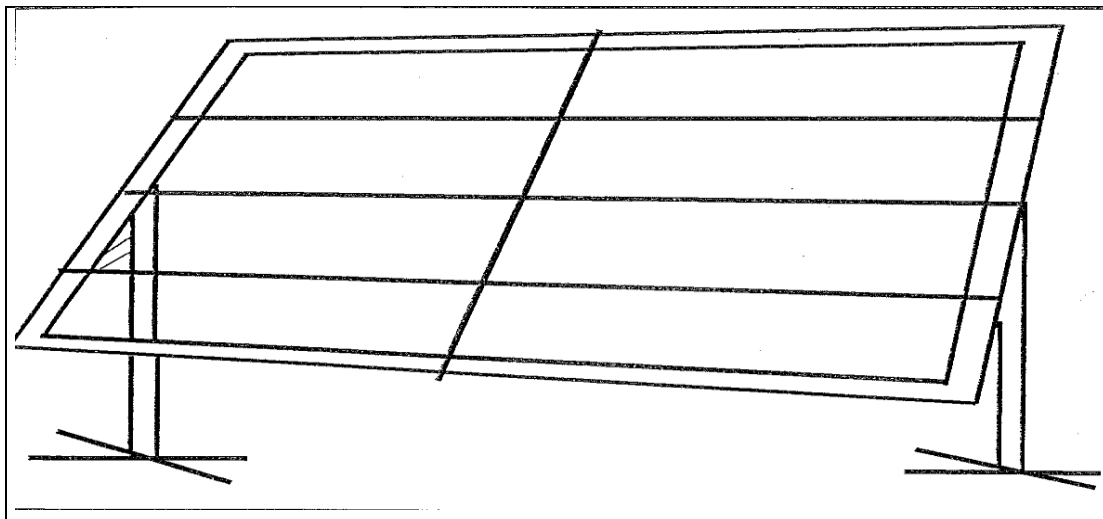


Figura 3.7 Esquema do painel utilizado para ensaio de exposição natural [50]

#### 3. 14. 4 Ensaio de Envelhecimento Acelerado em Equipamento “Xenotest”

As amostras foram submetidas em testes de envelhecimento acelerado em câmara do tipo “Xenotest”, conforme a norma ASTM G155, sob as seguintes condições:

- Lâmpada de Arco de Xenônio 1,5 KW
- Não foi feito controle pela irradiância da lâmpada, sendo que a troca destas só se realiza quando se atinge 1500h de uso, pois é quando perde cerca de 15% de sua potência inicial.
- Sistema de filtros ópticos com um cilindro de vidro anti-UV especial e filtros de infravermelho, que também são trocados a cada 1500h de uso.
- Ciclos de 2h de irradiação em umidade de 60% (+/- 5%) alternados com chuva de 2 minutos (pulverização de água destilada).
- Corpo Negro com temperatura de 40°C (+/- 5%)

As amostras dos compostos, injetadas como plaquetas e corpos de prova, foram introduzidas na câmara e permaneceram em diferentes tempos de exposição: 25h, 50h, 100h, 150h e 300h.

### **3. 15 Determinação da Composição Química dos Polímeros**

A determinação quantitativa da composição química dos diferentes tipos de ABS, foi realizada por espectroscopia de infravermelho, obtendo-se os teores de SAN e butadieno através da quantificação de suas bandas típicas em relação a uma referência. Fez-se ainda a análise elementar CHNS-O, para o teor de acrilonitrila e titulação, utilizando-se o Índice de Iodo (método de WIJS), para o teor de butadieno. O teor de estireno é dado pela diferença. O SAN foi extraído do ABS para análises complementares da estrutura do polímero como teor de enxertia, teor de “SAN livre”, sendo para isso extraído por dissolução seletiva.

#### **3. 15. 1 Extração de SAN livre de enxertia por dissolução seletiva e ultracentrifugação [12,16,21]**

Para essa extração, utiliza-se aproximadamente 0,7g, do composto de ABS ou ABS+SAN pulverizado, anotando a massa como M1, e em seguida dissolve-se em Erlenmeyer com aproximadamente 90 mL de metiletilcetona (MEK) sob agitação por no mínimo 2h, concentrando-se em seguida a 40mL, utilizando-se fluxo de N<sub>2</sub>. Precipita-se então adicionando 30mL de hexano PA e deixa-se a mistura decantar por cerca de 1h. Centrifuga-se em seguida por 20min. à 20.000 RPM em ultracentrífuga e então, remove-se o sobrenadante por aspensão utilizando-se uma pipeta. Ao precipitado, adiciona-se 20 mL de hexano PA e filtra-se em cadinho poroso G-4 previamente seco e pesado (M2), lavando-se o precipitado com hexano PA. Este cadinho com o precipitado é então seco em estufa à vácuo por 1h a temperatura de 70°C e em seguida, é resfriado em dessecador por 30 min. e pesado novamente, anotando como M3.

O teor de SAN livre obtido desta forma é dado por:

$$\% \text{ SAN livre} = \frac{M3 - M2}{M1} \times 100$$

### 3. 15. 2 Determinação do teor de butadieno em ABS pelo método de WIJS [12,16,21]

Para esta análise, faz-se uma extração com metanol de uma amostra de ABS que em seguida é dissolvida em clorofórmio e reagida com ligeiro excesso de uma solução de WIJS (cloreto de iodo) por tempo determinado. O excesso de iodo é então titulado com solução padronizada de tiosulfato de sódio.

Para essa análise, pesa-se em torno de 1g de amostra de ABS pulverizado em Erlenmeyer 250mL, e adiciona-se 100 mL de metanol, agitando-se por 2h e mantendo-se sob agitação constante. Em seguida filtra-se a amostra extraída e seca-se por 1h a 80°C. Pesa-se então com exatidão cerca de 0,1 g da amostra extraída em frasco de índice de iodo de 250 mL, adiciona-se 50 mL de clorofórmio e deixa-se em refluxo por 1h, após conectar um condensador de bolas. Coloca-se então por 2h em ultrassom para completar a solubilização e após resfriamento à temperatura ambiente, adiciona-se 20 mL da solução de Wijs e deixa-se o frasco em local escuro por 72 h a uma temperatura constante e maior que 25°C. Após esse período, adiciona-se 20 mL de iodeto de potássio a 20% e titula-se o iodo liberado utilizando-se a solução de tiosulfato de sódio 0,1N sob agitação vigorosa até coloração castanho claro. Neste ponto adiciona-se ponta de amido dissolvido em etanol e continua-se a titulação até coloração branca. Deve ser feito um ensaio em branco utilizando-se as mesmas quantidades dos reagentes, omitindo-se apenas a amostra.

$$\% \text{ Butadieno} = \frac{(Vb - Va) \times N \times 0,2128 \times 12,69}{p}$$

onde:

Vb = Volume de tiosulfato gasto no branco (mL)

Va = Volume de tiosulfato gasto na amostra (mL)

N = Normalidade da solução do tiosulfato de sódio

p = massa de amostra (g)

0,2128 = fator da solução de tiosulfato de sódio

12,69 = massa atômica do Iodo para 0,1 N

### 3. 15. 3 Determinação do teor de acrilonitrila em ABS pelo método de Análise Elementar CHNS-O.[12,16,21]

Neste método, analisa-se a concentração de átomos de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre das amostras em pó.

Para esta análise, foram utilizadas três amostras de cada material em um equipamento de análise elementar CHNS-O, determinando-se o teor de nitrogênio nas amostras de ABS e após isso, calcula-se um fator que relaciona o teor de nitrogênio ao teor de acrilonitrila na amostra. Conhecendo-se então a massa molecular de ambos, calcula-se a porcentagem molar que o nitrogênio ocupa na acrilonitrila:

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

Onde % N acn é a porcentagem de nitrogênio na acrilonitrila.

Daí então, utilizando-se outra relação, pode-se obter o teor de acrilonitrila na amostra:

$$\begin{array}{l} \% \text{ N a} \text{-----} \% \text{ N acn} \\ \% \text{ ACN a} \text{-----} \% \text{ ACN acn} \end{array}$$

Onde: % N a é a porcentagem de nitrogênio na amostra; % N acn é a porcentagem de nitrogênio na acrilonitrila, determinada pela relação anterior; % ACN a é a porcentagem de acrilonitrila na amostra; % ACN acn é a porcentagem de acrilonitrila na acrilonitrila que é 100%.

$$\% \text{ Acrilonitrila} = \frac{\% \text{ N a} \times 100}{\% \text{ N acn}}$$

### **3. 15. 4 Determinação do Teor de Gel, Índice de Graftização e Eficiência de Graftização pelo método da Ultracentrifugação.[66,67]**

Como já visto, durante a polimerização do ABS pelo método de emulsão, polimeriza-se uma mistura dos monômeros de estireno e acrilonitrila na presença do látex de polibutadieno, resultando em um copolímero enxertado de SAN, sendo parte ligado quimicamente à cadeia de polibutadieno e outra parte como um copolímero de SAN “livre”, não ligado quimicamente à mesma.

Assim, a quantificação dos enxertos das moléculas de SAN nas partículas de polibutadieno é um dos parâmetros importantes no estudo das propriedades de tenacificação e melhora a dispersão das moléculas de borracha bem como pode favorecer ao aspecto visual do ABS por protegê-las da degradação fotoquímica.

O método de ultracentrifugação baseia-se na dispersão do ABS em um solvente apropriado, onde o copolímero linear de SAN seja completamente solúvel, causando apenas um pequeno inchamento no polímero graftizado, devendo ainda ser um solvente ruim para a fase borrachosa. O copolímero enxertado, deve formar um microgel que decanta rapidamente quando submetido a ultracentrifugação.

Para esta análise, condiciona-se inicialmente um cadinho G4 e um Erlenmeyer de 100 mL por 12 horas a 50°C em estufa, e a seguir, retira-se e coloca-se em dessecador para resfriar. Pesa-se cerca de 2 g de amostra em Erlenmeyer de 250 mL com tampa e adiciona-se 200 mL de metanol, agitando-se por 2 h sob agitação contínua para extrair possíveis resíduos de surfactantes oriundos da polimerização, filtrando-se em seguida em papel de filtro e secando-se o material retido no papel em estufa por 1h a 80°C. Pesa-se então, 0,15 g da amostra para a seguir dividir aproximadamente 0,7g (anotando os valores pesados como “massa da amostra”) em dois tubos de aço inox previamente tarados, tampa-se e através de orifício na tampa, adiciona-se 30 mL de solvente metiletilcetona (MEK) com o auxílio de uma seringa. Solubiliza-se então a amostra em banho de ultrassom por 90 min e deixa-se descansar por 12h. Centrifuga-se então a 20.000 rpm por 20 min. a 20°C em ultracentrifuga

BEKMAN L-60 retirando-se os tubos e transferindo a solução sobrenadante de um dos tubos com uma seringa, tendo cuidado de não aspirar o gel sedimentado, para um erlenmeyer de 100 mL ou 250 mL, previamente seco em estufa e tarado (**P3**), armazenando-se a fração solúvel para análise de SAN. Repete-se este procedimento mais duas vezes, transferindo o sobrenadante para o Erlenmeyer. Para a amostra do outro tubo em inox, utiliza-se o mesmo procedimento e a fração insolúvel (fase gel) obtida é utilizada para o teste de dispersão de tamanho de partículas (“Malvern”).

Na fração insolúvel (fase gel) do tubo, após 3ª centrifugação, adiciona-se pequenas proporções de álcool etílico PA sob agitação de um bastão de vidro para que ocorra a precipitação e centrifuga-se em ultracentrífuga nas mesmas condições anteriores. A seguir, com o auxílio de lavagens utilizando-se álcool etílico PA, transfere-se o conteúdo e filtra-se no cadinho filtrante tipo G4, previamente seco e tarado (P1), utilizando-se o auxílio de vácuo e recolhendo-se o sobrenadante (fração líquida) num erlenmeyer. Coloca-se então o cadinho com o precipitado em estufa à vácuo a 70°C por no mínimo 60 min. Retira-se e deixa-se esfriar por 30 min. em dessecador e então pesa-se até o peso permanecer constante, anotando-se como P2.

Leva-se a fração líquida para evaporar o solvente utilizando-se o auxílio de fluxo de gás N2 aplicado diretamente dentro do erlenmeyer e em seguida, coloca-se em estufa à vácuo a 70°C por no mínimo 1h. A seguir, retira-se e deixa-se resfriar em dessecador e em seguida pesa-se, anotando como P4.

Utilizando-se as massas para os cálculos dos parâmetros temos:

$$\text{Teor de Fase Gel (\% m/m)} : \% \text{ Gel} = \frac{(P2 - P1) \times 100}{\text{Massa da amostra}}$$

$$\text{Teor de SAN (\%m/m)} : \% \text{ SAN livre} = \frac{(P4 - P3) \times 100}{\text{Massa da amostra}}$$

Com os resultados obtidos através destas análises, utilizando os métodos descritos, podemos então calcular os seguintes parâmetros dos compostos de ABS:

- a) Índice de Graftização (IG): Dado pela quantidade de SAN enxertado por 100g de polibutadieno, calculado pela seguinte relação:

$$\% \text{ IG} = \frac{\% \text{ Gel} - B}{B} \times 100,$$

onde B = % borracha (determinada por índice de iodo ou espectroscopia de Infravermelho - FTIR)

- b) Eficiência de Graftização (EG) que é a quantidade de SAN enxertado por 100 g de monômeros,

$$\% \text{ EG} = \frac{\% \text{ Gel} - B}{S} \times 100$$

Onde :

B = % borracha (determinada por índice de iodo ou por FTIR)

S = % SAN livre, obtido por ultracentrifugação

### **3. 15. 5 Determinação de monômeros residuais em ABS por cromatografia gasosa**

Tais compostos monoméricos, que possuem baixíssimo peso molecular, podem influenciar nas propriedades mecânicas dependendo do seu teor presente junto à massa polimérica, pois podem desempenhar papel de lubrificante interno, aumentando a mobilidade relativa das cadeias, modificando assim as propriedades físicas sob deformação. Os monômeros também são mais susceptíveis a reações de degradação, causando envelhecimento precoce no material.

Os monômeros residuais de acrilonitrila e estireno são analisados por cromatografia gasosa onde uma pequena quantidade de amostra é dissolvida

em dimetilformamida (Uvasol) contendo uma determinada quantidade de padrão interno (tolueno), sendo então injetada em cromatógrafo gasoso. O cromatograma resultante fornece o tempo de retenção, a área e a concentração em ppm relativa de cada constituinte presente na amostra.

Para esta análise, faz-se inicialmente a calibração utilizando-se fatores de resposta igual a 1 para todos os componentes presentes no cromatograma, inclusive para o solvente utilizado (tolueno). A ordem de eluição e o tempo de retenção aproximado para cada componente, esperado é o seguinte: acrilonitrila (ACN) 1,06 min; tolueno (TOL) 1,37 min.; estireno (ST) 3,27 min.; alfa-metil-estireno (AMS) 4,49 min. Ajusta-se as condições do cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama provido de uma pré-coluna recheada com lã de vidro, sendo a temperatura de coluna de 127°C, temperatura do injetor de 200°C, temperatura do detector de 250 °C, vazão do gás de arraste (N<sub>2</sub>) de 50 mL/min., vazão de hidrogênio (H<sub>2</sub>) de 30 mL/min. e vazão do ar de 300 mL/min.

Com seringa previamente lavada com DMF, injeta-se 4 microlitros da amostra preparada da seguinte forma: pesa-se 0,5 g (ref.) de amostra em frasco Erlenmeyer de 50 mL e adiciona-se quantitativamente 10 mL de DMF (ref.) e tampa-se até solubilização completa da amostra, transferindo-se uma alíquota de 1,0 mL de solução padrão de tolueno.

Cálculos:

$$\text{Monômero (ppm)} = \frac{A1 \times fr1 \times Pp \times 10}{A2 \times fr2 \times Pa}$$

Onde:

A1 : Área relativa ao pico monômero

A2 : Área relativa ao pico Tolueno

fr1 : Fator de resposta para o monômero

fr2 : Fator de resposta para o tolueno

Pp : Massa do tolueno (em g)

Pa : Massa da amostra (em g)

Observação: fr1 = fr2

### **3. 15. 6 Análise de Dispersão de Tamanho de Partículas pelo Método de Espalhamento de luz (Método de “Malvern”) [19,20]**

Um dos principais métodos de medida do tamanho de partículas é a do espalhamento de luz, onde através da difração de radiação tipo laser, são gerados pequenos ângulos de espalhamento de luz que são tratados matematicamente via matrizes através de software específico e então é feita a medida de tamanho das partículas, levando-se em conta suas três dimensões. A partir daí, relaciona-se o resultado com a frequência de cada tamanho de partícula obtendo-se uma curva de distribuição na forma de um histograma.

Para esta análise, utiliza-se um dos tubos com aproximadamente 0,7g de amostra que passou pelo processo de ultracentrifugação descrito em 3.17.4, coletando-se a fração insolúvel, usada como amostra para esta análise.

A partir da amostra obtida, adiciona-se pouco a pouco álcool etílico PA como meio para dispersar as partículas da fase do gel, até atingir uma concentração das partículas de 16% (Ref.) e dispersa-se as partículas em ultrassom por 50 segundos por amostra. A mistura obtida é armazenada em recipiente com agitação de 3000 rpm e é eluída com etanol PA por um sistema de bombeamento do equipamento até a célula de refração, sendo utilizada a célula SMALL CELL cujo índice de refração selecionado é de 1,543 para polímeros de ABS. Para o ensaio, faz-se inicialmente a medida do branco, fazendo-se a eluição apenas do etanol que será a linha base para o teste posterior, utilizando-se a amostra. Na seqüência, abre-se o compartimento da amostra, utilizando-se um dosador, permitindo a passagem do etanol PA de forma que a medida do laser que mede a entrada da solução da amostra que percola pela célula atinja um nível maior que 70%, mostrado pelo indicador LASER POWER diretamente na tela do equipamento. Aciona-se então a medição pelo refratômetro do equipamento ajustando-se o fluxo de amostra até atingir o nível de dispersão dado pelo software do equipamento como “Índice de Obscuração” diretamente na tela do computador, e faz-se então a leitura durante um tempo suficiente para estabilizar os valores obtidos, coletando-se os resultados através do software. Obtém-se por esta análise a distribuição do

tamanho das partículas na forma de um histograma, dados pela % de volume de partículas x tamanho de partículas (mícrons), sendo considerado relevante as partículas até o tamanho de 30 mícrons, visto acima deste valor, as partículas serem consideradas como aglomerados que não foram dispersos e assim, não são considerados.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **4. 1 Ensaio de Exposição Natural (ASTM D-2565)**

As Tabelas 4.1 a 4.11, apresentadas em conjunto com as respectivas curvas a seguir, mostram os parâmetros de medidas obtidos dos compostos de ABS e de ABS com aditivação de 5 e 10% de SAN (326 e 358), após os respectivos períodos de exposição às condições naturais. Foram utilizadas as mesmas condições de ensaio, o que permite avaliar assim, de forma comparativa, as variações e especificidades de cada um dos compostos ao longo dos ensaios. O período anual do ensaio de exposição natural iniciou-se em setembro de 2010 e foi finalizado em setembro de 2011.

#### **4. 1. 1 Ensaio de Variação do Aspecto Colorimétrico DE (Sistema CIELab) da Superfície dos Compostos após ensaio de exposição natural**

As Tabelas 4.1 a 4.4, apresentam os dados e gráficos obtidos relacionando a variação de cor do DE, medida no sistema CIELab, após exposição natural contínua nos períodos de 3, 6, 9 e 12 meses de forma direta, cuja face ficou diretamente exposta aos efeitos da radiação, conforme a norma citada (ASTM D-2565). Para fins comparativos, fez-se a avaliação indireta, onde realizou-se as medidas nas faces opostas das plaquetas, que não ficaram em exposição direta ao sol durante o ensaio, sofrendo apenas o efeito da claridade recebida ao longo deste.

Através da espectrofotometria colorimétrica, mediu-se os componentes do Sistema CIELab: DL, Da e Db à partir do padrão pré-estabelecido, que originam os parâmetros para o cálculo do DE e do Yellow Index, às quais estão apresentados no Apêndice I. No Apêndice V estão apresentados alguns exemplos de curvas espectrométricas obtidas através destes ensaios, medidas estas que foram realizadas para todos os compostos.

Para fins de comparação de medidas do DE, considerando-se verificar o desempenho da variação de cor em outro período de exposição natural, fez-se

a exposição de novas amostras utilizando-se corpos-de-prova dos mesmos lotes dos compostos em ABS, iniciando-se a exposição em março de 2011 e finalizando-se em março de 2012. As medidas DE de exposição direta e indireta obtidas estão apresentadas na Tabela 4.5.

Tabela 4.1 Variação DE x Tempo exposição natural dos compostos em ABS

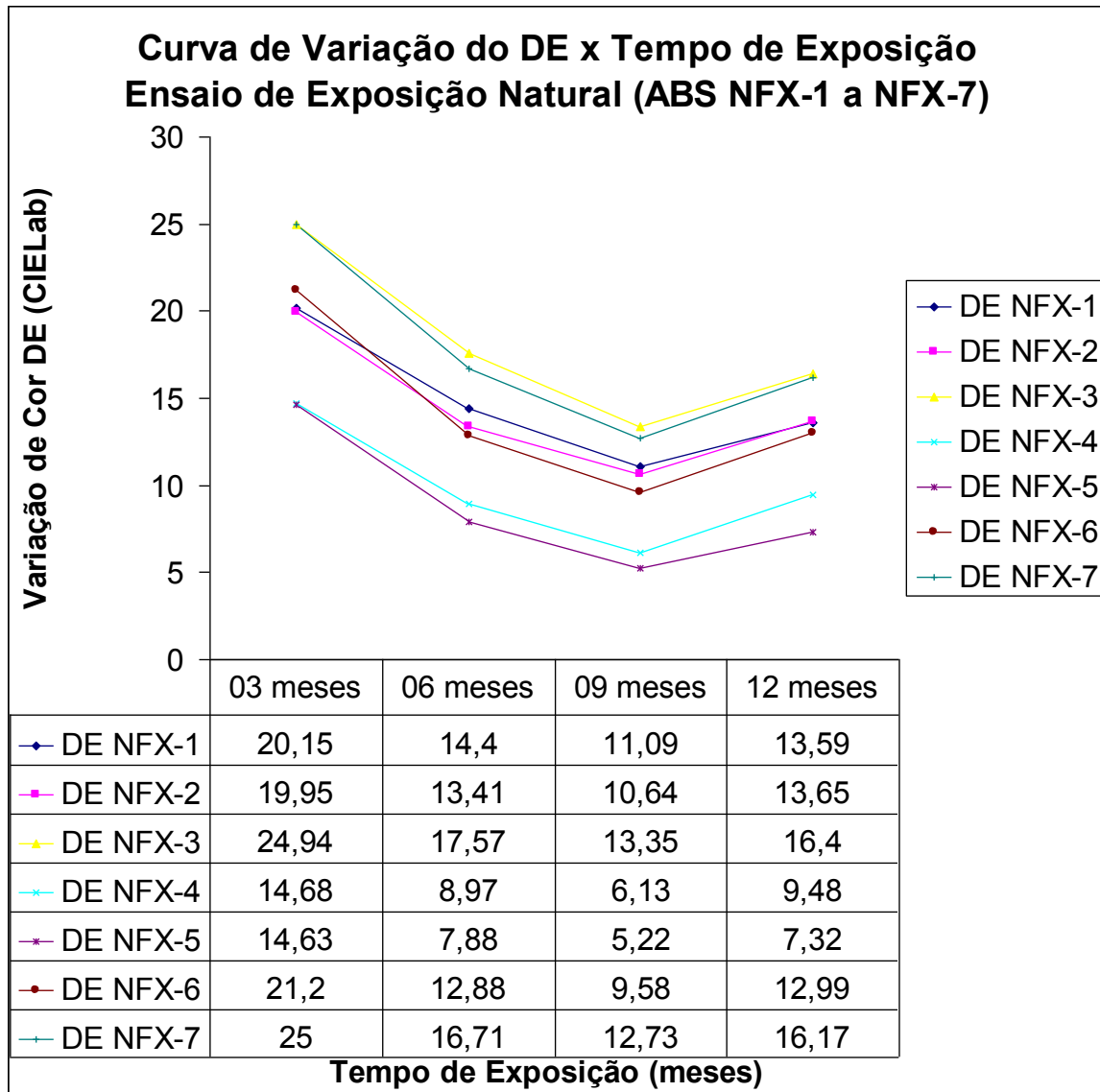


Tabela 4.2 Variação DE x Exposição natural indireta dos compostos em ABS

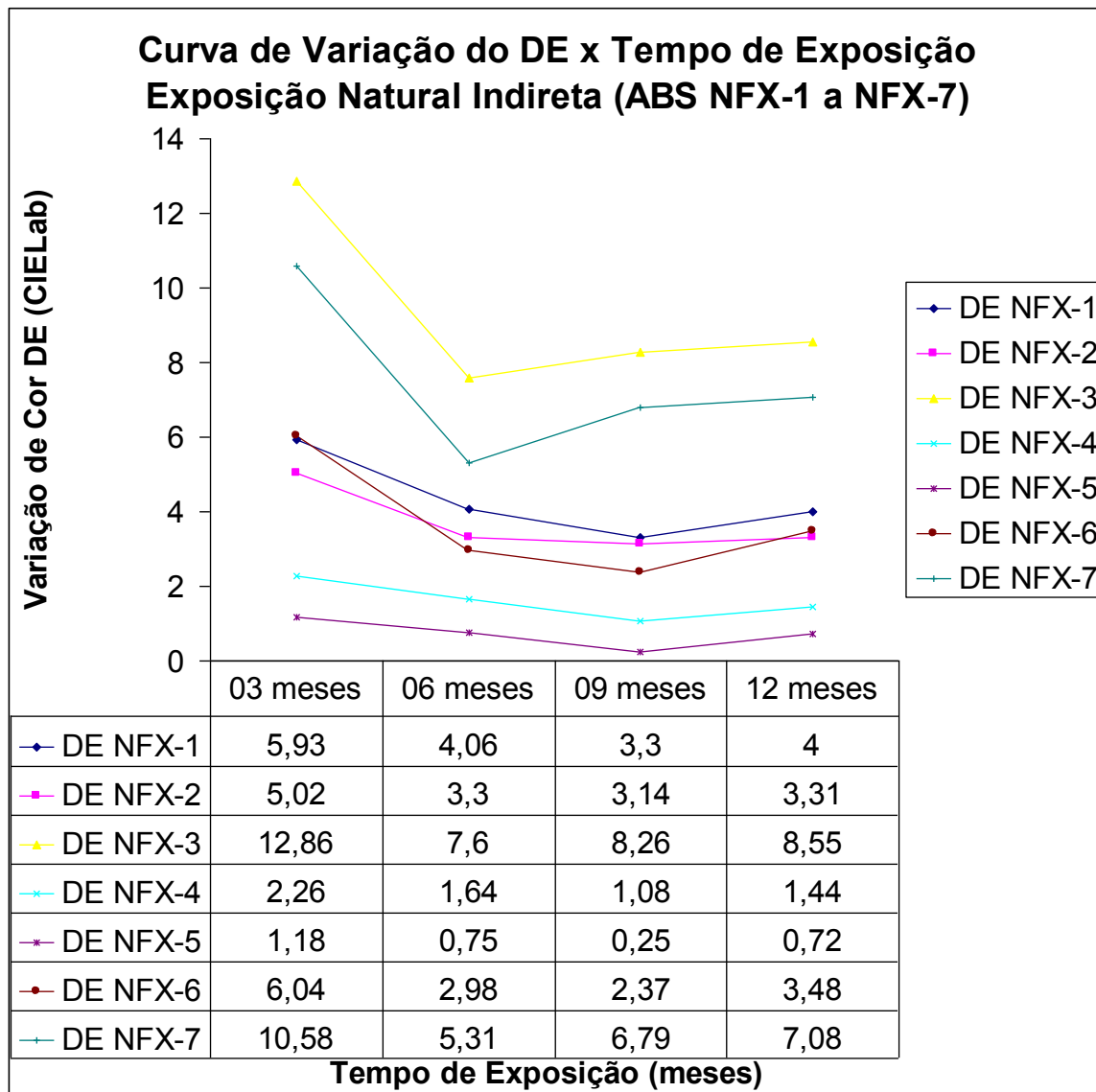


Tabela 4.3 Variação do DE x Tempo exposição natural dos compostos ABS+SAN comparativamente aos compostos em ABS (NFX-1 e NFX-6)

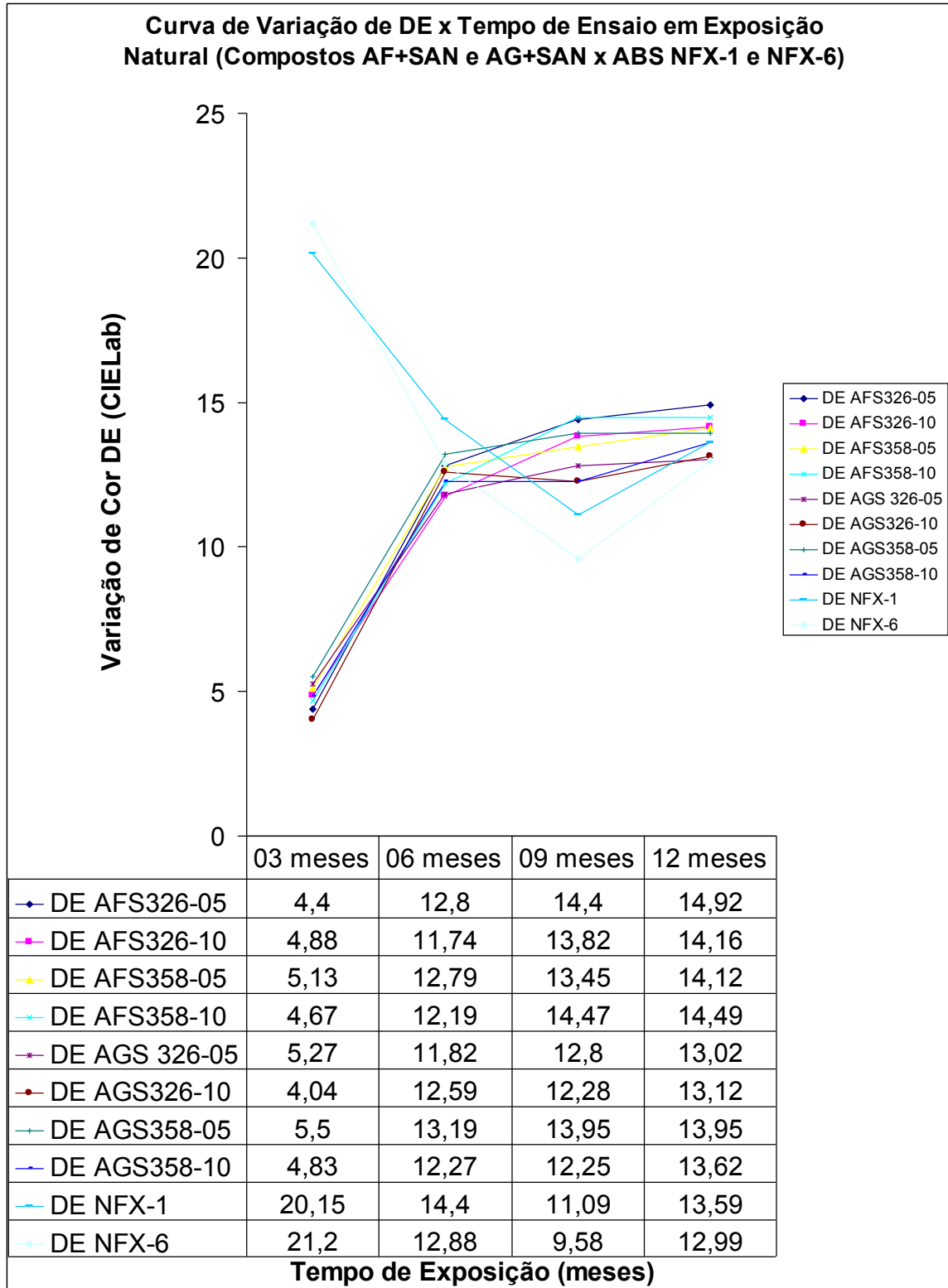


Tabela 4.4 Variação DE x Tempo exposição natural indireta dos compostos em ABS+SAN comparativamente aos compostos em ABS (NFX-1 e NFX-6)

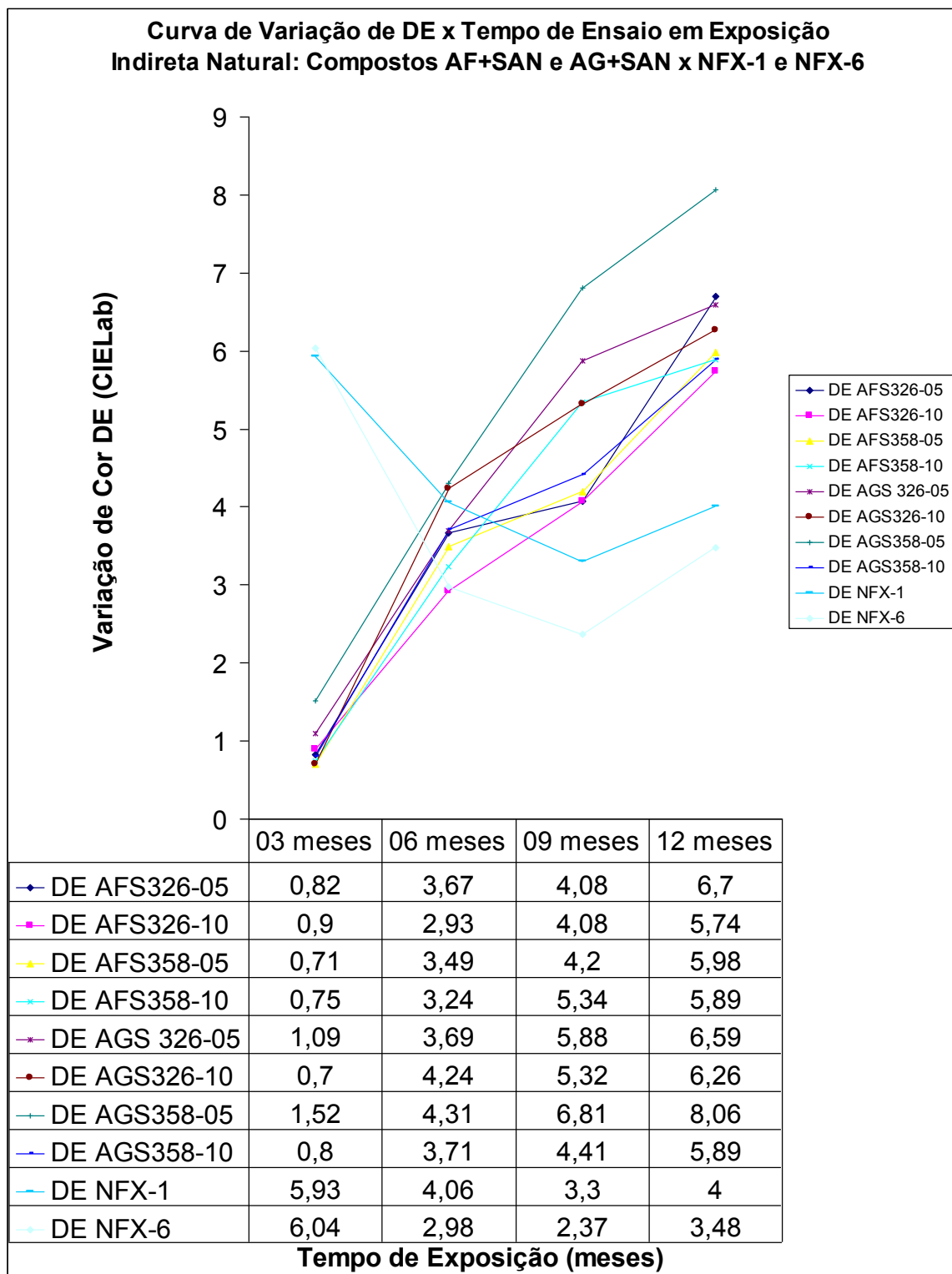
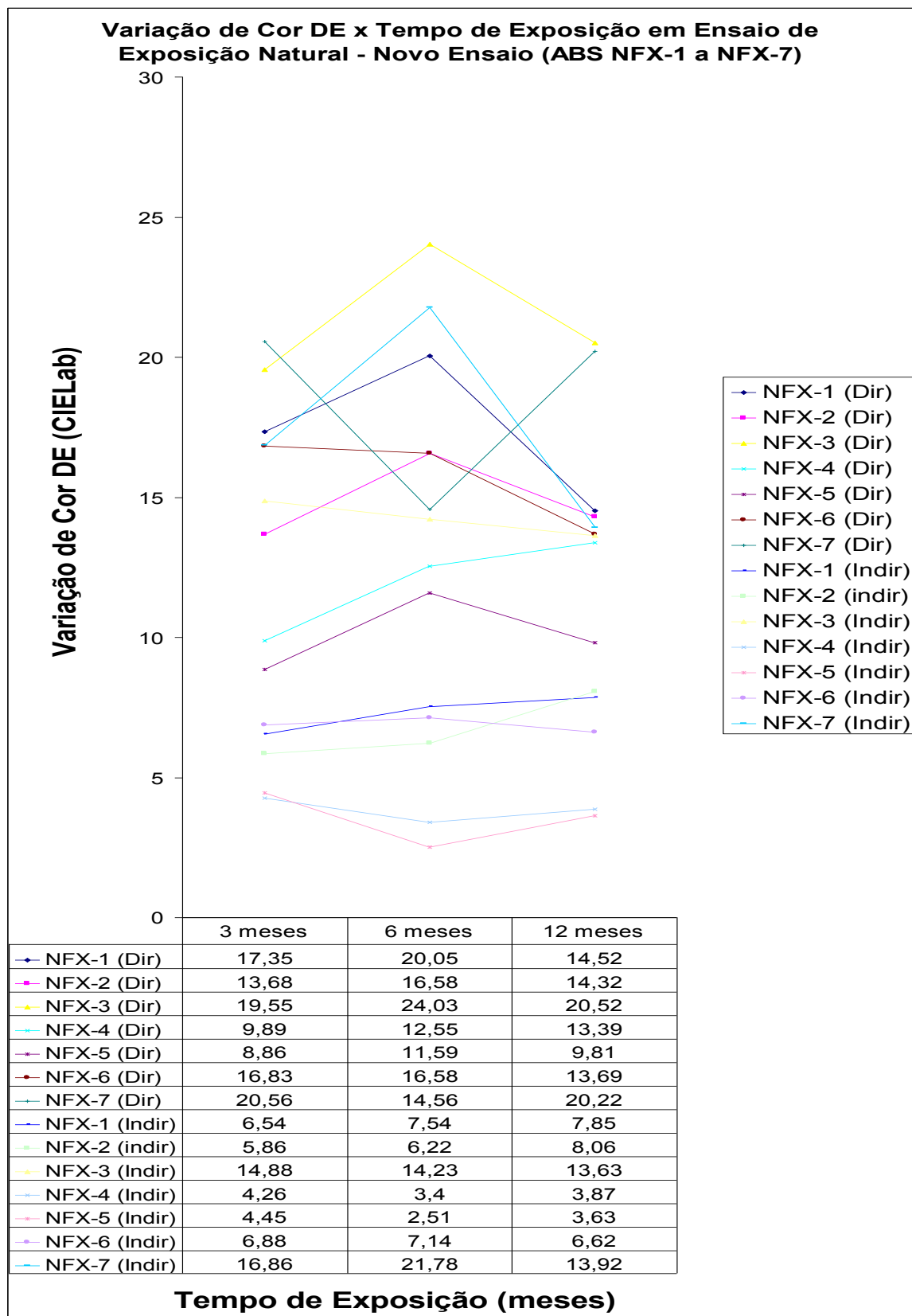


Tabela 4.5 Variação DE x Exposição natural direta e indireta dos compostos em ABS – Realização de nova exposição para comparação.



#### 4. 1. 2 Ensaios de Variaçãojn do Brilho 60° e do Índice de Amarelecimento (“Yellow Index”) da superfície das plaquetas dos Compostos em ensaios de exposição natural

As Tabelas 4.6 a 4.9 apresentam os dados e gráficos mostrando a variação do Índice de Amarelecimento no sistema CIELab de cor e do brilho à 60° após contínua exposição natural durante 3, 6, 9 e 12 meses, novamente analisando-se as faces que ficaram expostas de forma direta e indireta (face oposta) para avaliação do efeito da incidência direta das radiações e da ação indireta, apenas de claridade.

Tabela 4.6 Variação do “Yellow Index” e Brilho 60° x Tempo de exposição natural dos compostos em ABS

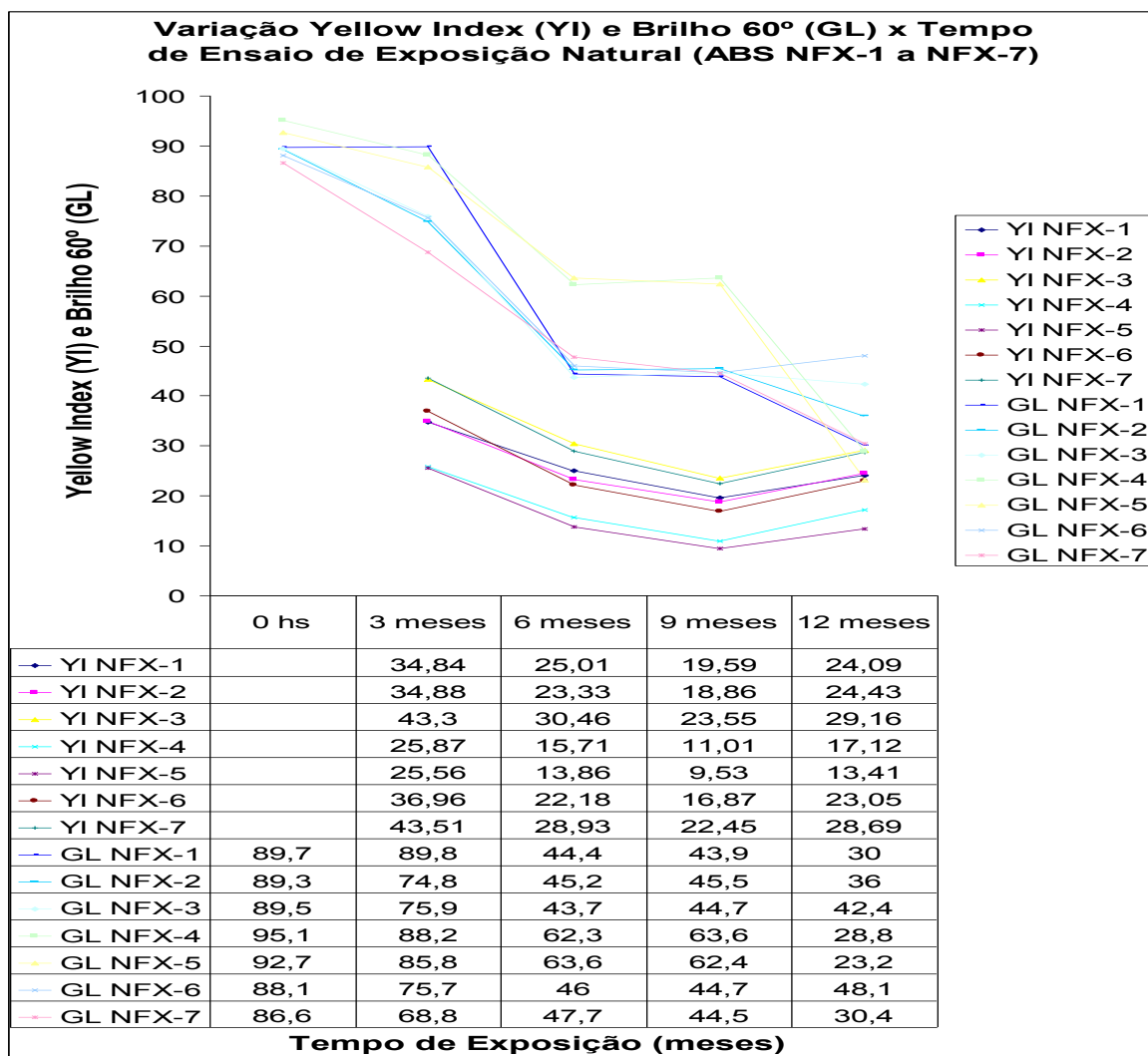


Tabela 4.7 Variação do “Yellow Index” e Brilho 60° x Tempo exposição natural indireta dos compostos em ABS

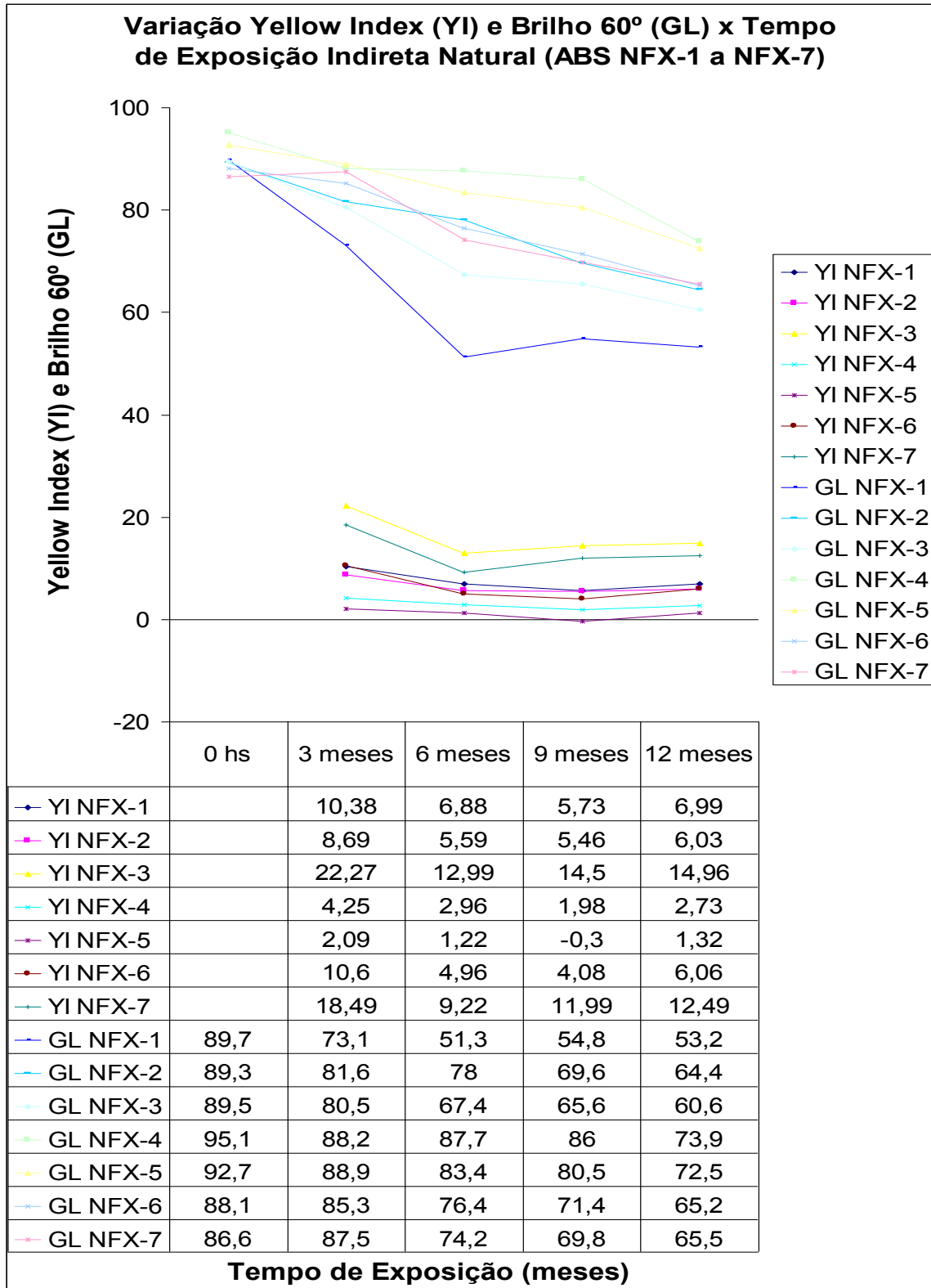


Tabela 4.8 Variação do “Yellow Index” e Brilho 60° x Tempo exposição natural dos compostos em ABS+SAN comparativamente aos compostos em ABS (NFX-1 e NFX-6)

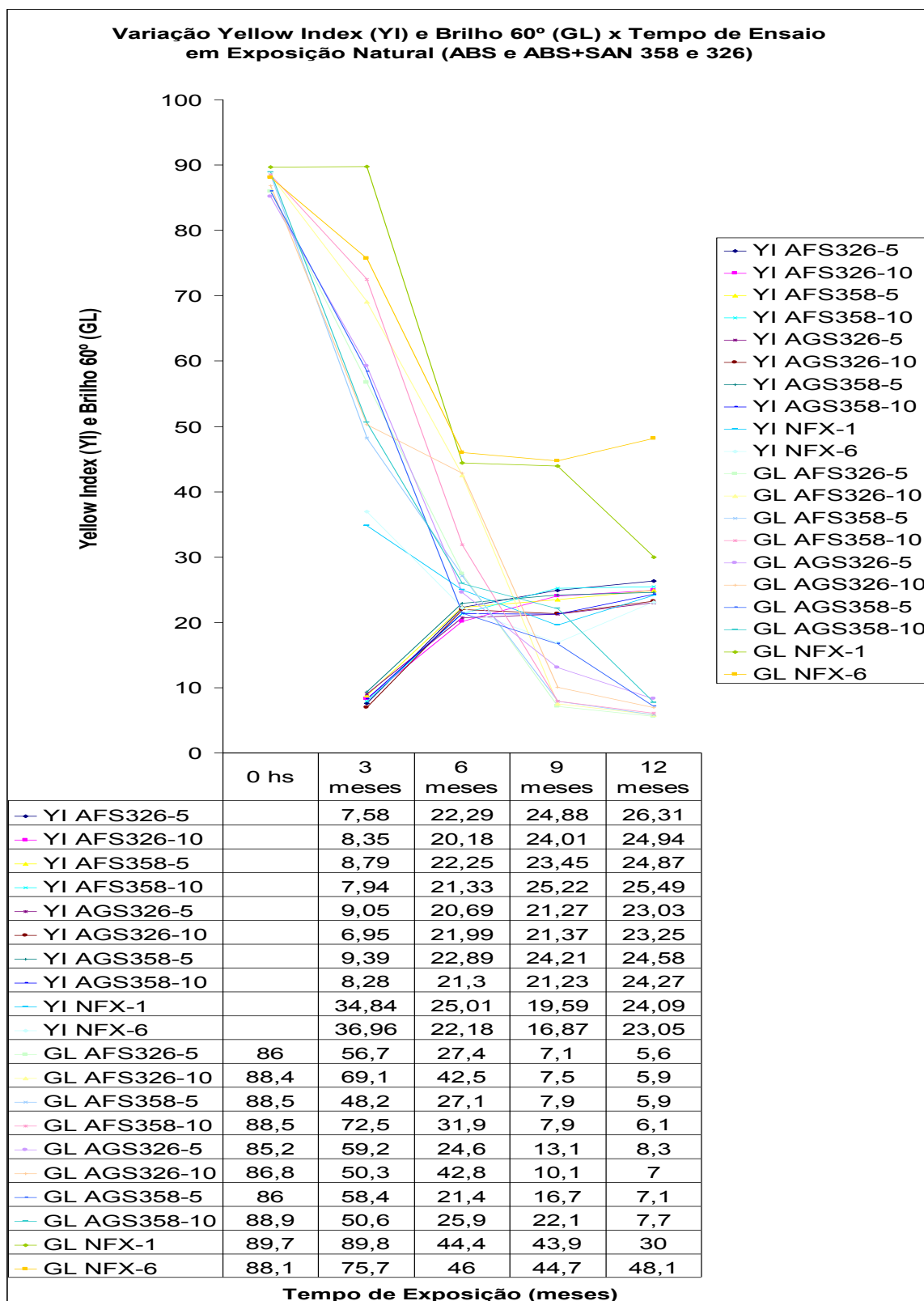
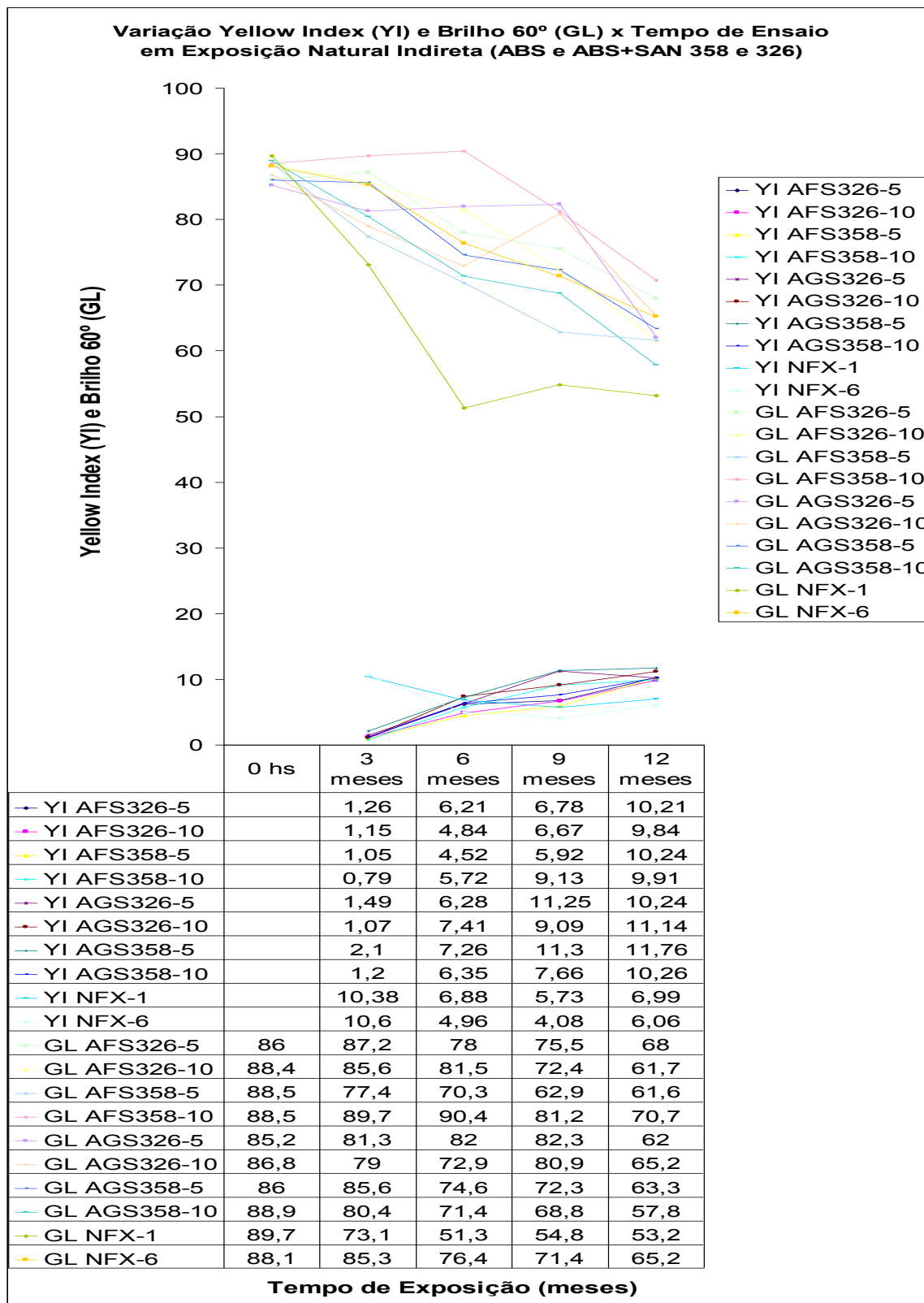


Tabela 4.9 Variação do “Yellow Index” e Brilho 60° x Tempo exposição natural indireta dos compostos em ABS+SAN comparativamente aos compostos em ABS (NFX-1 e NFX-6)



#### 4. 1. 3 Ensaios Mecânicos para avaliação das variações das propriedades antes e após exposição aos ensaios de Exposição Natural

As Tabelas 4.10 e 4.11 apresentam respectivamente os dados e gráficos representando a variação das propriedades mecânicas de resistência à tração e % alongamento, ambas no escoamento, e da resistência ao impacto Izod com entalhe, após contínua exposição natural direta durante 3, 6, 9 e 12 meses para avaliação do efeito da incidência direta das radiações sobre as amostras.

Todas as medidas realizadas nestes ensaios bem como a média e o desvio padrão para avaliação da dispersão estão apresentadas nos apêndices II, III e IV.

Tabela 4.10 Variação da Tensão(escoam) e %Alongamento (escoam) x Tempo exposição natural dos compostos em ABS

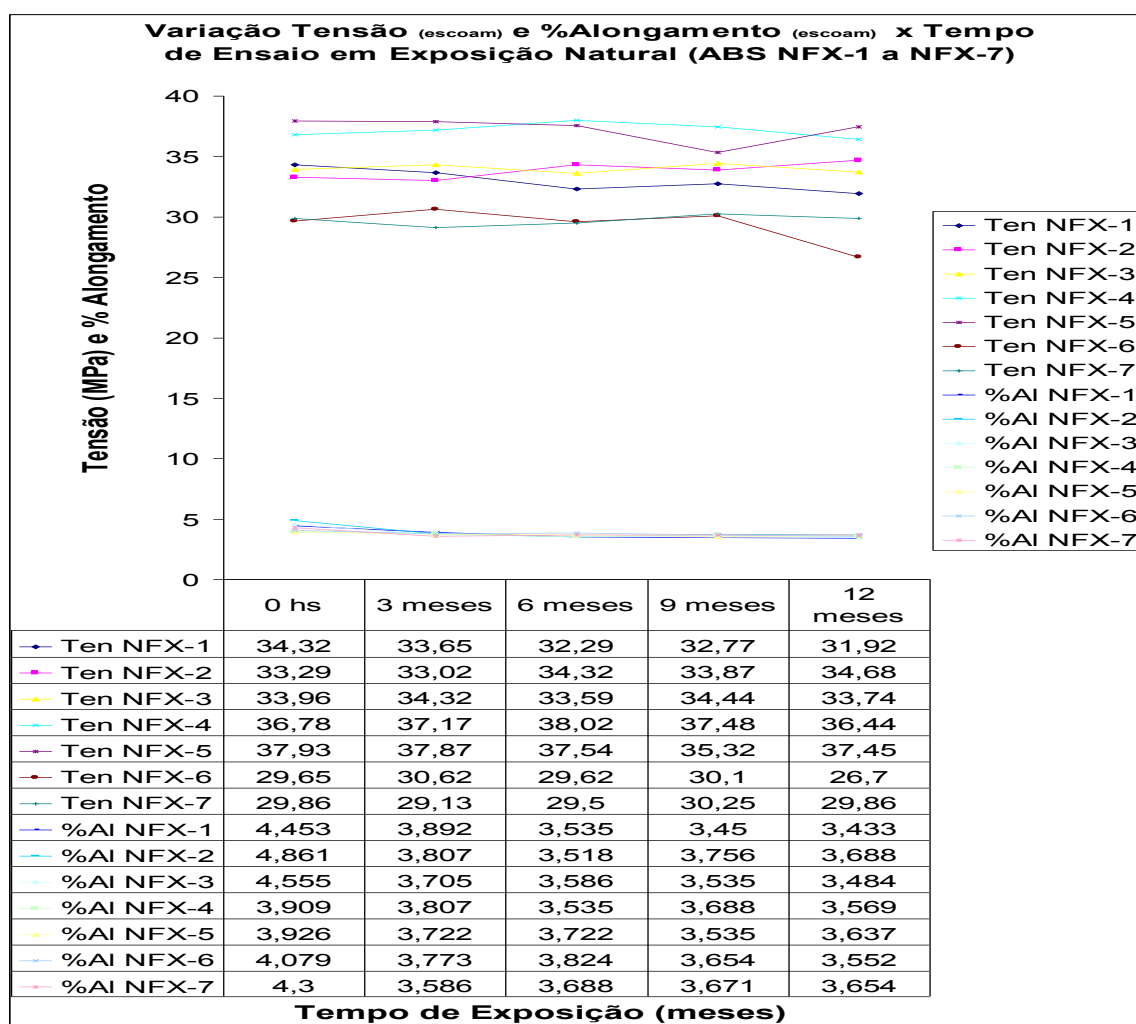
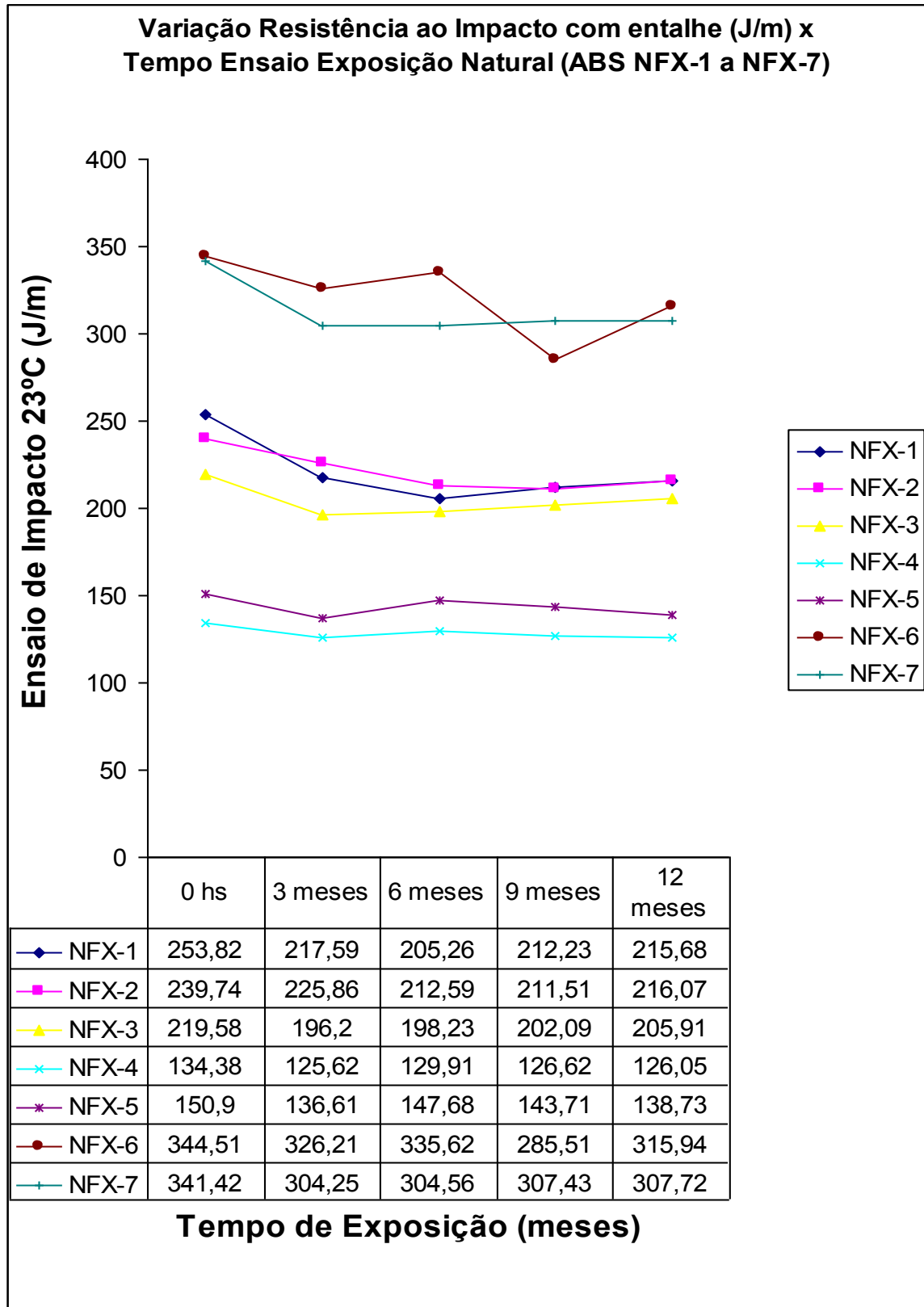


Tabela 4.11 Variação da Resistência ao Impacto Izod com entalhe (J/m) x Tempo exposição natural dos compostos em ABS



#### **4. 1. 4 Considerações sobre os resultados de Variação de Cor, Yellow Index e Brilho após Exposição Natural Direta e Indireta**

As avaliações foram feitas nas duas superfícies das mesmas plaquetas, sendo que uma das superfícies ficou diretamente exposta ao sol e às intempéries e a face oposta, recebeu principalmente claridade pois ficou posicionada de forma indireta ao sol. Esta comparação foi feita com o intuito de avaliar de forma mais próxima à condição real que estes materiais são utilizados, pois os eletrodomésticos não são expostos a ambientes tão agressivos como ocorre com alguns componentes plásticos usados na indústria automobilística.

##### **4. 1. 4. 1 Compostos em ABS após Exposição Natural Direta e Indireta [73,74]**

Em todos os compostos em ABS, observou-se uma intensa variação do DE e Yellow Index ("YI") logo nos primeiros 3 (três) meses iniciais de exposição, seguidos de uma diminuição gradual até 9 (nove) meses de testes e um novo aumento nestes parâmetros, mas de forma suave. Nos compostos que utilizaram o ABS AF3500 e AF3502, observou-se melhor resistência ao amarelecimento em NFX-4 e NFX-5, enquanto o composto NFX-3, com sistema de estabilizantes CIBA (BASF), apresentou as maiores variações.

Observou-se também na superfície destes compostos, uma perda gradual de brilho em todas as amostras em ABS, apresentando ao final dos 12 meses de exposição natural direta, a superfície bastante opaca, além de grande quantidade de partículas escuras de sujeira impregnadas que ao serem removidas, provavelmente interferiram nas medidas realizadas. Isto se deve principalmente porque durante a remoção das partículas impregnadas na da superfície para a realização das medidas, verificou-se o desprendimento de pó de polímero degradado da própria superfície da plaqueta de teste, indicando que houve uma intensa degradação do material na sua superfície. Em períodos mais longos de exposição natural e com possível ocorrência de lixiviação pela água de chuva, pode ter ocorrido na superfície das amostras o desprendimento bem

como a remoção destas partículas, deixando a camada logo abaixo em exposição, mas que por estar até então “protegida”, sofreu menor degradação e amarelecimento, evidenciados pelos menores valores de DE e “Yellow Index” observados nas amostras com maiores períodos de exposição.

Nas faces opostas destas plaquetas em ABS, que ficaram em exposição indireta, observou-se as mesmas tendências de aumento intenso do amarelecimento nos 3 (três) meses iniciais, seguidos de diminuição nos valores de DE e “Yellow Index”, e novo aumento após 12 meses de exposição. Porém, neste caso, observou-se uma intensificação nas diferenças entre os compostos de ABS em relação à exposição direta, que permitiu avaliar a eficiência dos compostos com maior teor de estabilizantes, bem como da maior eficácia do sistema de estabilização utilizando-se o HALS (JF-90) de baixa massa molar, quando comparado ao sistema CIBA (BASF) composto de um absorvedor UV (TINUVIN P) e um HALS do tipo oligômero (TINUVIN 622).

Os valores de brilho medidos nas superfícies em exposição indireta, apresentaram alterações bastante suaves com o tempo de exposição e mesmo ao final dos 12 meses de ensaios, apresentaram brilho significativo. Isto se deve provavelmente a degradação mais suave nestas condições, de forma que não se verificou a formação de partículas degradadas de polímeros e como consequência, não levou a formação de uma superfície opaca como no caso das superfícies em exposição direta.

O novo ensaio de exposição natural realizado em outro período do ano (março/2011 a março/2012), mostrou a interferência importante dos efeitos da incidência de luz, sobretudo das radiações do tipo UV, que em média são menos intensas no início deste período e da quantidade de chuvas, que normalmente apresentam-se em menor volume, fazendo com que o amarelecimento ocorresse de forma menos intensa que no período em que foram realizados os demais ensaios (setembro/2010 a setembro/2011). Outro fato observado foi que o amarelecimento mais intenso neste novo ensaio ocorreu apenas após o período de 06 meses de exposição direta e quase não se verificou a ocorrência da formação de pó devido à degradação superficial como foi observado nos demais ensaios. Devido ao início de exposição apresentar menores índices

pluviométricos e assim, com mais dias de sol e portanto, maior claridade, pode ter favorecido às maiores variações observadas nas plaquetas em exposição indireta em relação às plaquetas no período utilizado aos demais ensaios.

#### **4. 1. 4. 2 Compostos em ABS aditivados de SAN em Exposição Natural Direta e Indireta**

Para os compostos de ABS aditivados com SAN, observou-se um aumento gradual do amarelecimento expresso pela variação mais suave do DE e do Yellow Index até os 12 (doze) meses de exposição, quando comparado aos compostos em ABS. Observou-se também certa tendência à estabilização da cor após 6 (seis) meses de exposição à luz natural, visto que a partir deste período a variação foi pequena. O brilho mostrou severa diminuição e de forma contínua ao longo do ensaio, apresentando valores inferiores a 10 u.b. ao final dos 12 meses em exposição nas superfícies expostas diretamente ao sol, o que coincide com a ocorrência de liberação de finíssimas partículas na superfície em exposição direta devido à degradação. Comparativamente, pode-se notar que os compostos com a adição de teores de SAN livre, retardaram a ocorrência da degradação e formação destas partículas, que se formaram logo nos primeiros 03 (três) meses nos compostos de ABS.

Em exposição indireta, as superfícies dos compostos mostraram suave redução do brilho com o período de exposição, permanecendo com valores significativos mesmo após os 12 meses de exposição indireta.

#### **4. 1. 5 Considerações sobre os resultados dos Ensaio Mecânicos após Ensaio de Exposição Natural dos Compostos em ABS.[36,75]**

Devido ao efeito de degradação ter sido predominantemente superficial, envolvendo apenas finíssimas profundidades à partir da superfície, observou-se que os valores de tensão e % alongamento no escoamento mantiveram-se pouco alterados para todos os compostos em ABS, mesmo após os 12 (doze) meses de exposição, indicando que não houve significativo processo de

degradação nem a ocorrência de fissuras na superfície, que ocasionaria perdas significativas destas propriedades mecânicas [75], evidenciando a eficácia dos sistemas de estabilização utilizados. Comparativamente, os compostos que utilizaram o ABS AG1000, apresentaram menor tensão no escoamento, porém, % alongamento similar aos compostos utilizando-se os ABS AF 3500 e AF 3502.

Para os testes de Impacto IZOD, observou-se uma leve queda da resistência ao impacto após os primeiros 03 (três) meses de exposição, mantendo-se os valores à partir daí praticamente constantes até o final dos 12 meses de ensaios. As amostras NFX-6 e NFX-7 utilizando o ABS AG 1000, mostraram maior tenacidade, apresentando praticamente o dobro de resistência ao impacto dos compostos em ABS AF 3500. Já os compostos NFX-4 e NFX-5, apresentaram-se muito similares entre si e com características mecânicas diferentes dos demais, que podem estar relacionados às suas características microestruturais como distribuição e tamanho das partículas de borracha, levando a diferentes comportamentos do material, como a menor tenacidade apresentada.

Os resultados obtidos são coerentes, visto que o processo de degradação causado na superfície do entalhe pode ter potencializado sua fragilização pois seu efeito se assemelha a ocorrência de uma fina fissura inicial na superfície, o que favorece à sua propagação mais rapidamente. Como a degradação nestas amostras ocorreu apenas superficialmente, uma vez iniciada se mantém apenas em finas camadas mais externas e se estabiliza, mantendo os valores da resistência ao impacto sem alterações significativas à partir daí.

#### **4. 2 Ensaio de Exposição ao QUV-B (Norma ASTM G-154)**

As Tabelas 4.12 a 4.19, apresentadas em conjunto com as respectivas curvas, mostram os parâmetros obtidos dos compostos em ABS e de ABS com aditivação de 5 e 10% de SAN (326 e 358) após os respectivos períodos de exposição contínua em câmara QUV-B, utilizando-se as mesmas condições de ensaio para todas as amostras, que permite avaliar de forma comparativa, as variações e especificidades de cada um dos compostos ao longo do ensaio.

#### **4. 2. 1 Ensaio de Variação dos Aspectos Colorimétricos DE e Yellow Index (Sistema CIELab) e brilho 60° da Superfície dos Compostos após ensaio de QUV-B**

As Tabelas 4.12 e 4.13 apresentam os dados e gráficos mostrando a variação do DE no sistema CIELab de cor, enquanto as Tabelas 4.14 e 4.15 apresentam os dados e gráficos com a variação do Yellow Index no sistema CIELab de cor e do brilho 60°, após contínua exposição em QUV-B nos períodos de 25, 50, 100, 150 e 200hs. Foram expostas os compostos em ABS e os compostos utilizando a aditivação de 5 e 10% de SAN nas mesmas condições de ensaio, para avaliação comparativa do efeito da incidência direta das radiações UV-B nas superfícies dos diferentes compostos.

Através da espectrofotometria colorimétrica, mediu-se todos os componentes do Sistema CIELab: DL, Da e Db à partir do padrão pré-estabelecido, que originam os parâmetros para o cálculo do DE e do Yellow Index, às quais estão apresentados no Apêndice I. No Apêndice V estão apresentados alguns exemplos de curvas espectrométricas obtidas através destes ensaios, medidas estas que foram realizadas para todos os compostos.

Tabela 4.12 Variação de x Tempo exposição ao QUV-B dos compostos em ABS

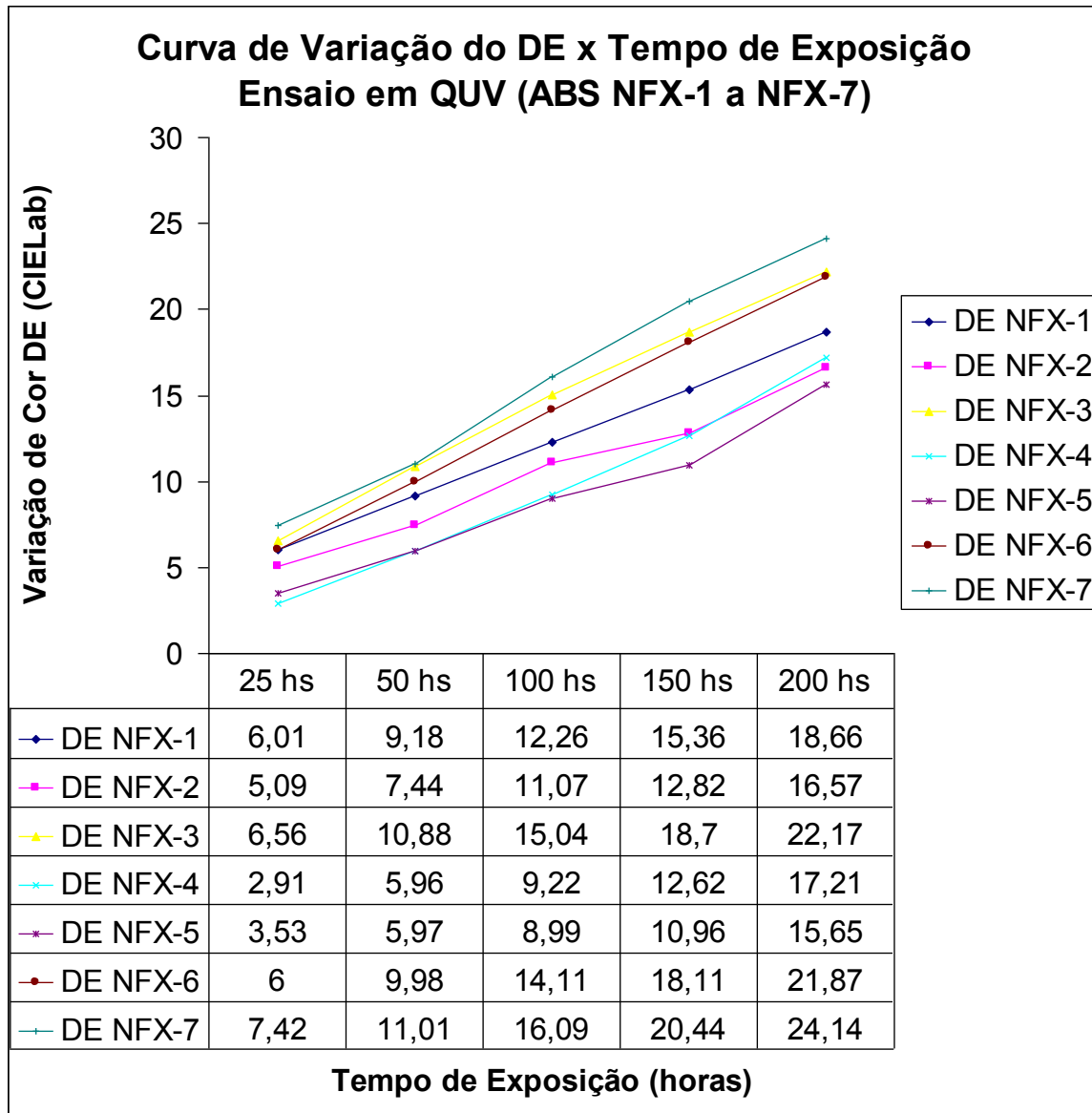


Tabela 4.13 Variação de x Tempo exposição ao QUV dos compostos ABS+SAN comparativamente aos compostos em ABS (NFX-1 e NFX-6)

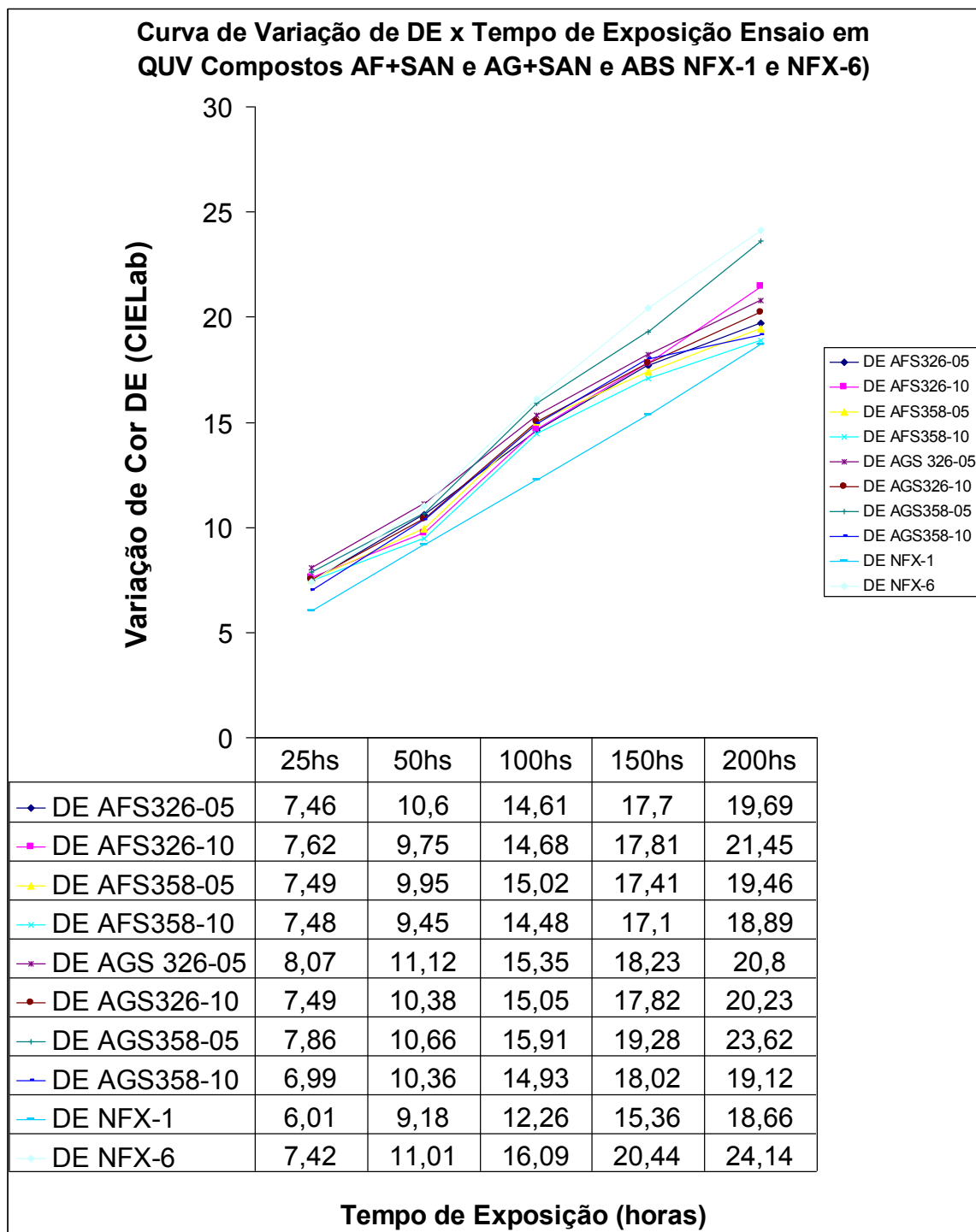


Tabela 4.14 Variação do “Yellow Index” e Brilho 60° x Tempo de exposição ao QUV em compostos de ABS

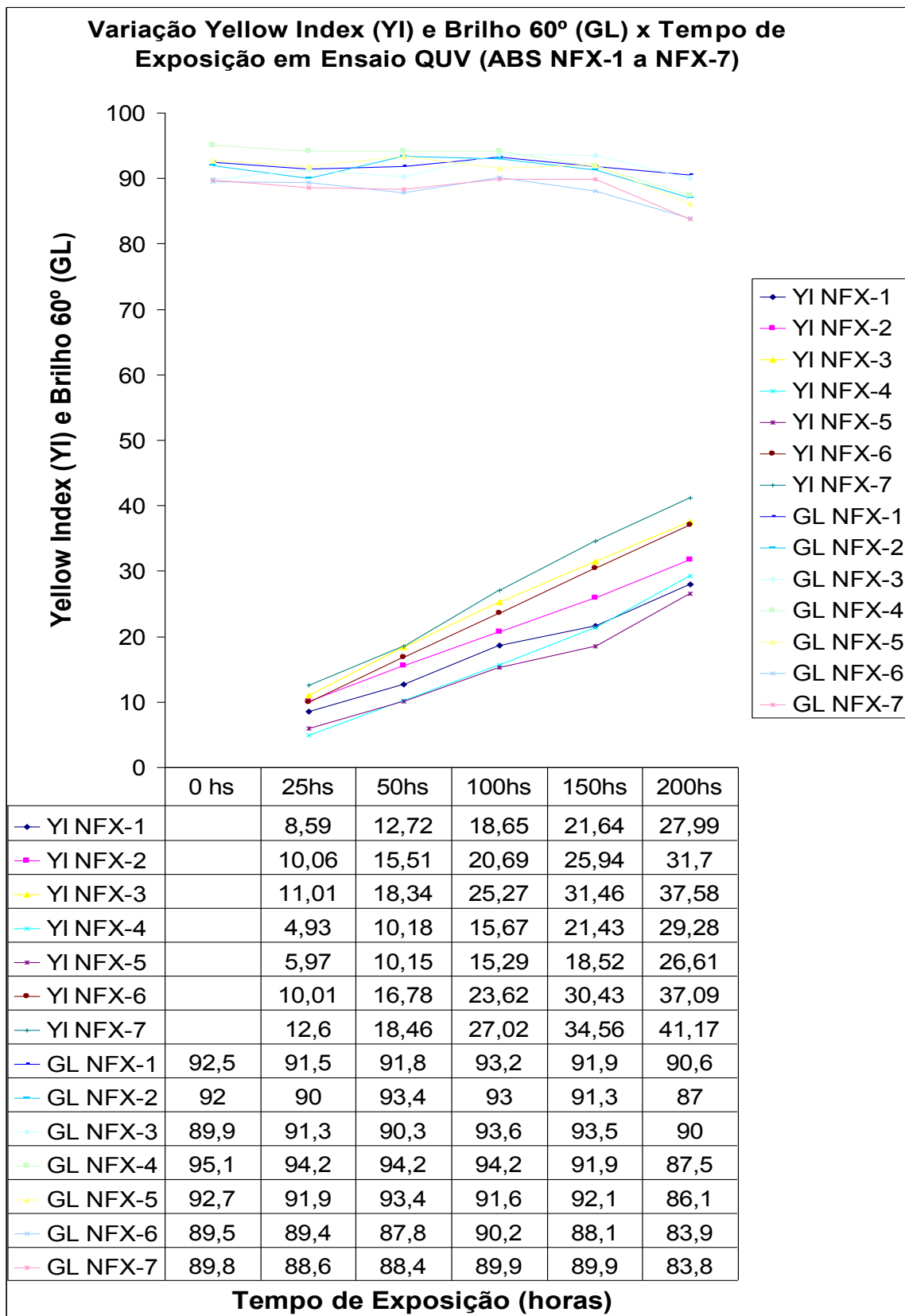
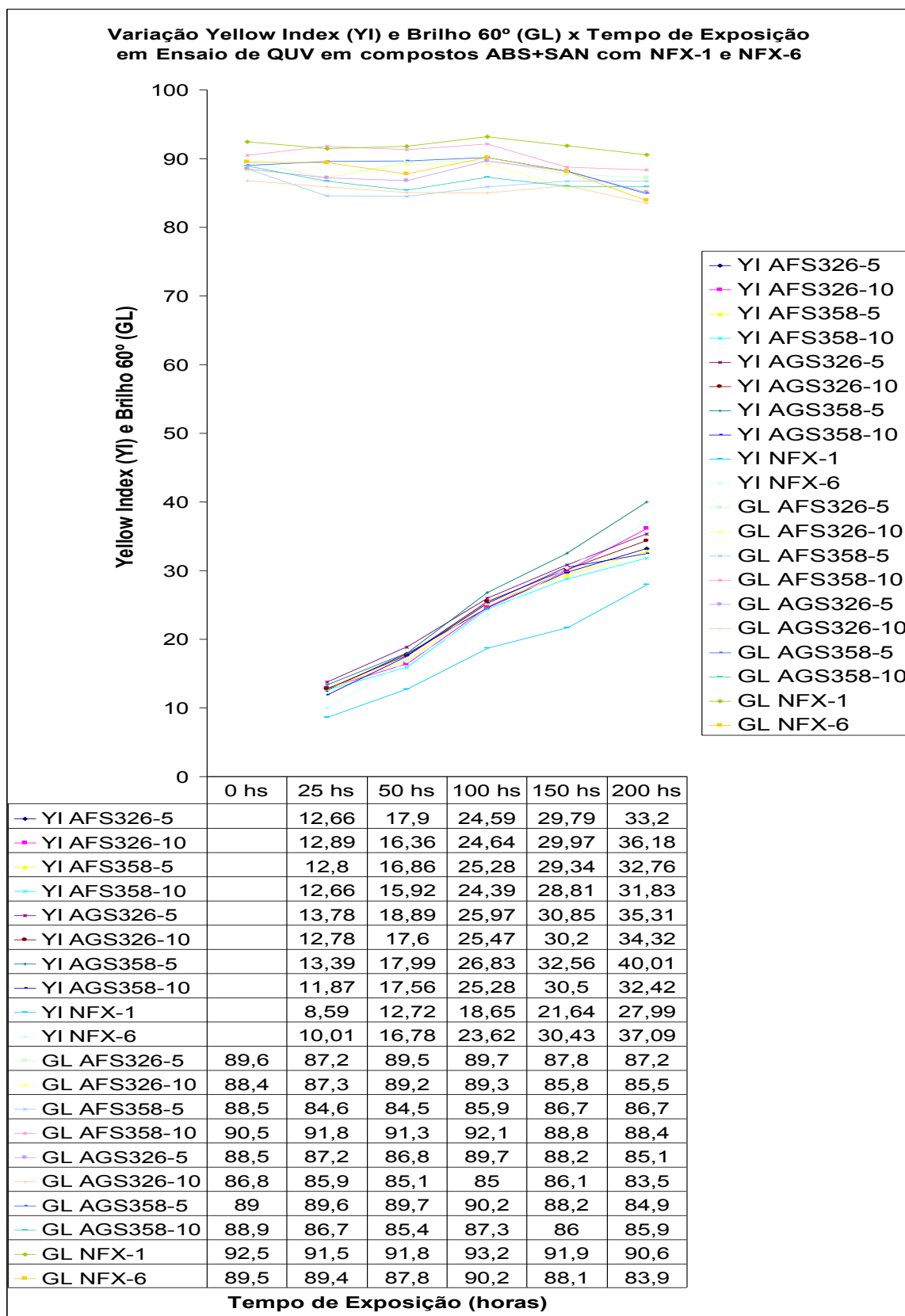


Tabela 4.15 Variação do “Yellow Index” e Brilho 60° x Tempo de exposição ao QUV em compostos de ABS+SAN e ABS (NFX-1 e NFX-6)



#### **4. 2. 2 Ensaio Mecânico para avaliação das variações das propriedades antes e após exposição aos ensaios em QUV-B [75]**

As Tabelas 4.16 e 4.17, apresentam dados e gráficos que mostram a variação das propriedades mecânicas de Resistência à Tração e % Alongamento ambos no escoamento, e as Tabelas 18 e 19 mostram a Resistência ao Impacto Izod, após contínua exposição ao QUV-B em 25, 50, 100, 150 e 200hs dos compostos estudados. Após retirada das amostras, fez-se a avaliação do efeito da incidência direta das radiações UV-B sobre as mesmas. Foram expostos os corpos de prova em ABS e os compostos em ABS com adição de SAN nas mesmas condições de ensaio, avaliando-se assim comparativamente suas variações e tendências, vislumbrando as especificidades de cada composto.

Todas as medidas realizadas nestes ensaios bem como a média e o desvio padrão para avaliação da dispersão estão apresentadas nos apêndices II, III e IV.

Tabela 4.16 Variação da Tensão (escoam.) e da % Alongamento (escoam.) x Tempo exposição ao QUV dos compostos em ABS

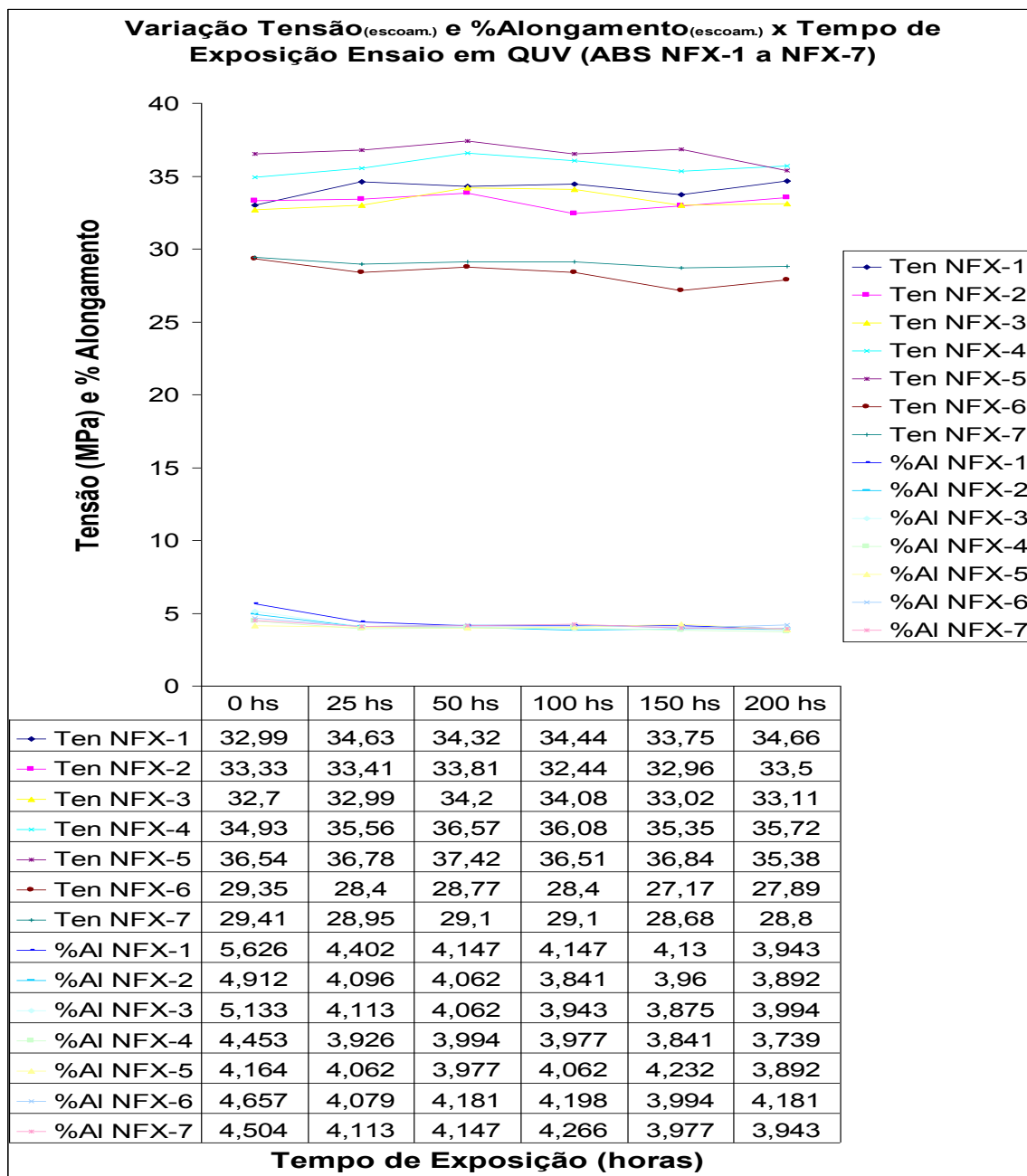


Tabela 4.17 Variação da Tensão(escoam.) e %Alongamento(escoam.) x Tempo de exposição ao QUV dos compostos em ABS + SAN e ABS (NFX-1 e NFX-6)

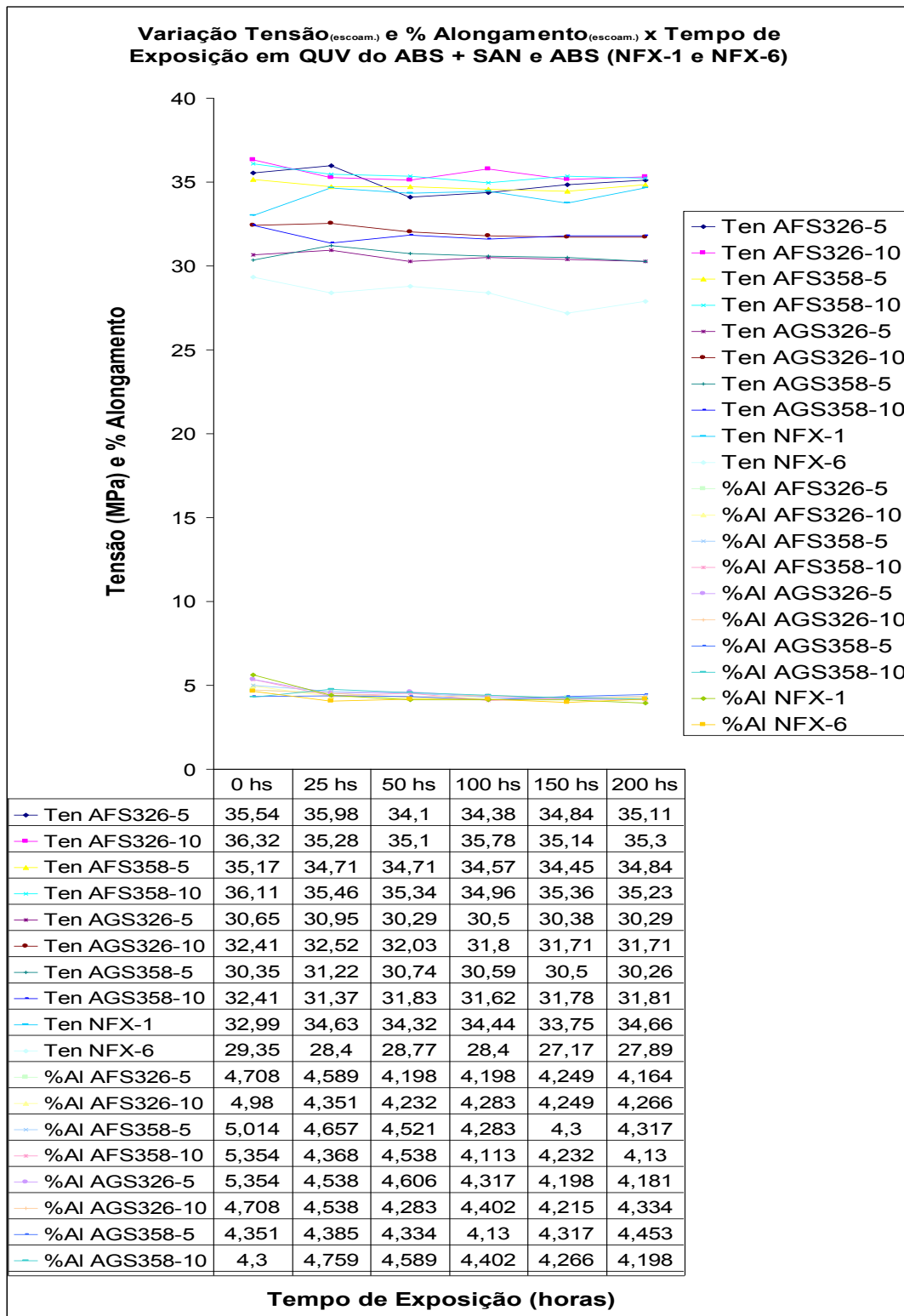


Tabela 4.18 Variação do Impacto IZOD com entalhe (J/m) x Tempo exposição ao QUV dos compostos em ABS

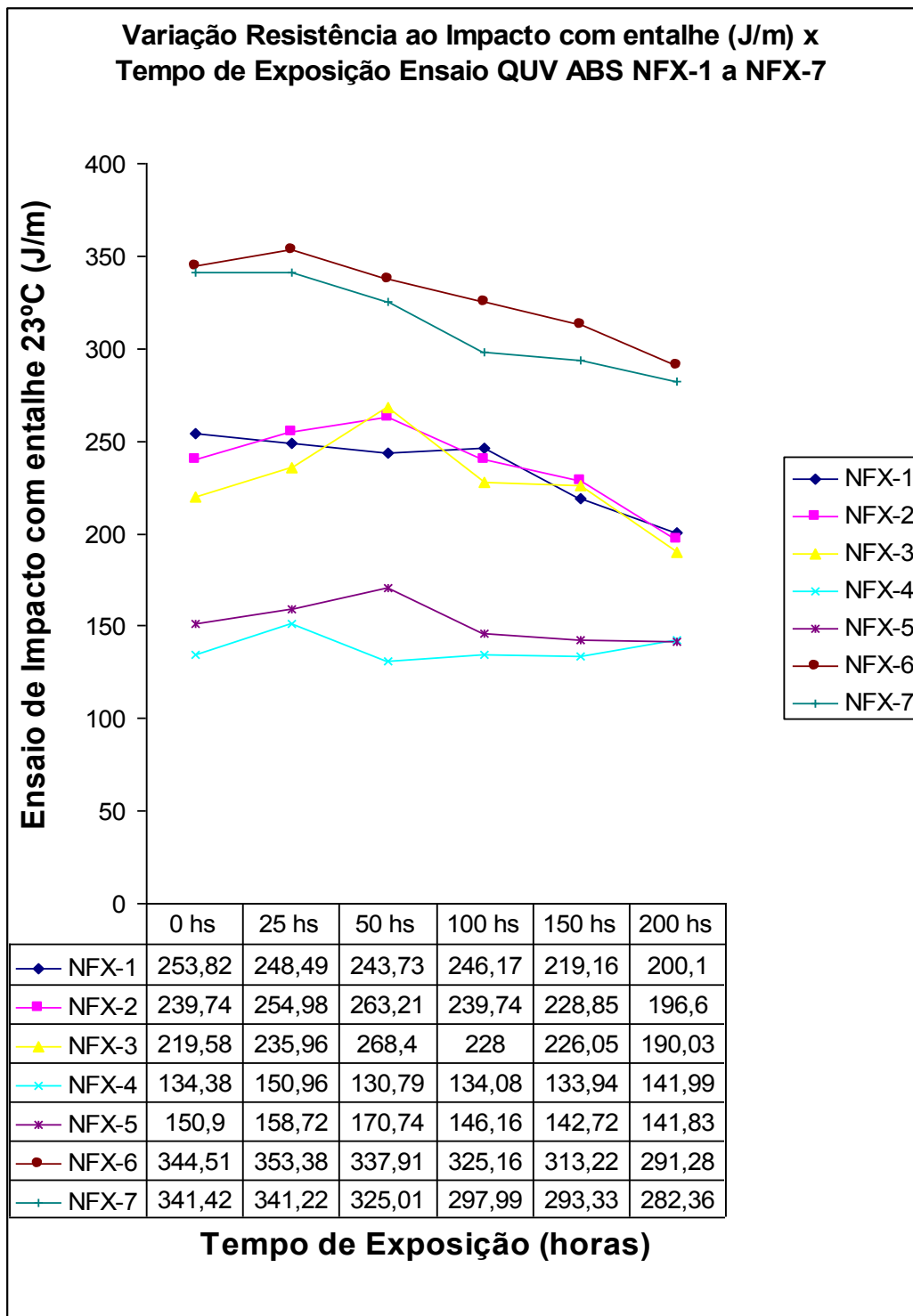
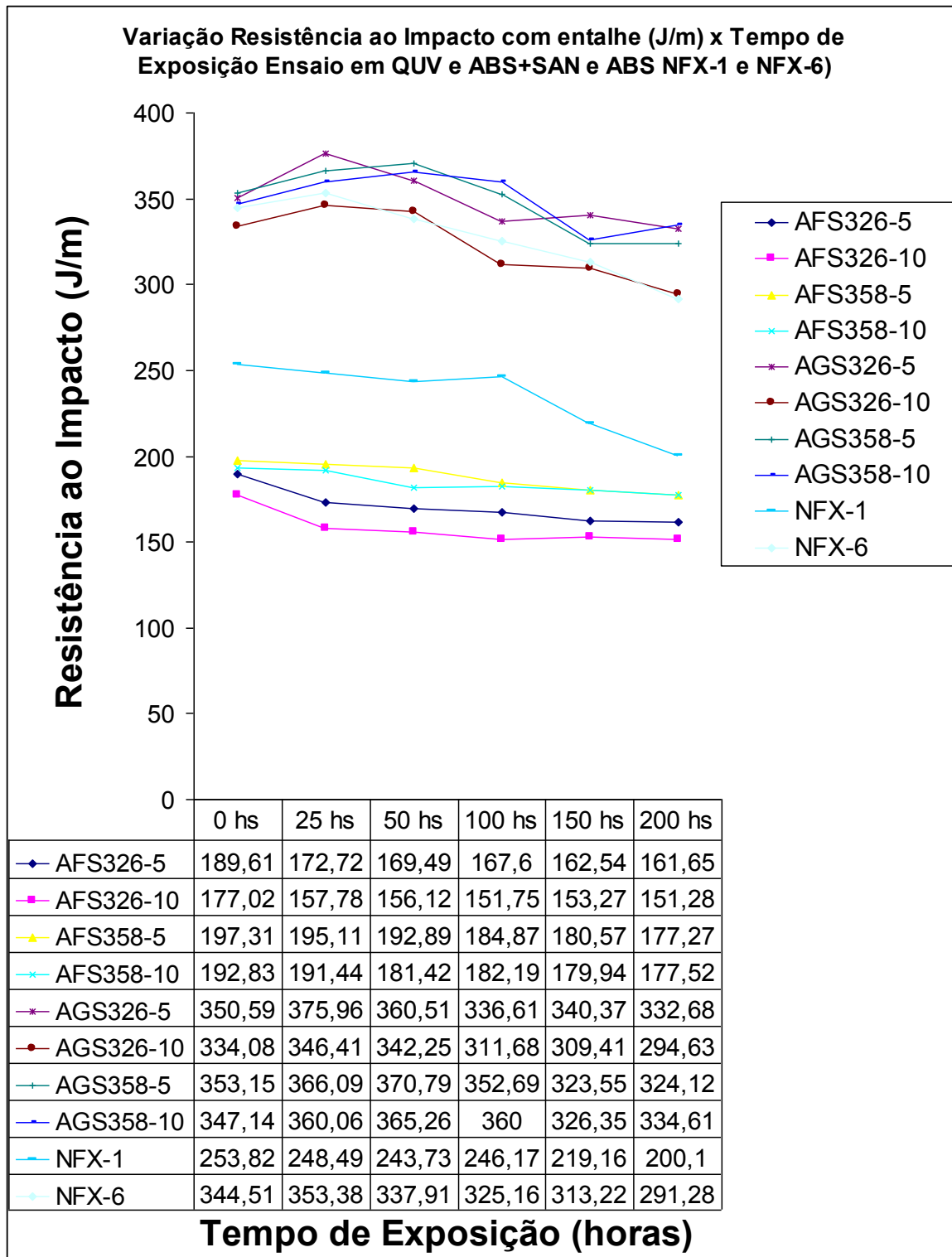


Tabela 4.19 Variação do Impacto IZOD com entalhe (J/m) x Tempo exposição ao QUV dos compostos em ABS+SAN e ABS (NFX-1 e NFX-6)



#### **4. 2. 3 Considerações sobre os Resultados de Variação de Cor e Brilho em Exposição ao QUV-B**

As medições foram feitas nas superfícies das plaquetas injetadas que ficaram expostas diretamente à radiação contínua de UV-B, com o intuito de avaliar comparativamente a resistência dos compostos nesta faixa de frequências de radiações, procurando observar a resistência à degradação dos compostos bem como a eficiência da ação dos fotoestabilizantes e antioxidantes. Os resultados mostraram que este ensaio foi muito agressivo para os compostos em ABS e ABS + SAN, porém, como estes compostos são utilizados em componentes de eletrodomésticos, que podem porventura, serem expostos a ambientes de exposição à radiações diretas com alguma incidência de faixas de frequências nestas regiões, avaliou-se de forma acelerada, o comportamento destes compostos nestas condições.

##### **4. 2. 3. 1 Compostos em ABS em Exposição ao QUV-B**

Em todos os compostos em ABS, observou-se um aumento intenso e linear nos valores de DE e Yellow Index ao longo de todo ensaio, ocasionando ao final das 200 horas de exposição, um intenso amarelecimento da superfície exposta da plaqueta. Isso se deve provavelmente à agressividade deste meio, no qual expõe os materiais poliméricos à frequências de UV-B que ocasionam reações de degradações do tipo radicalares que são muito severas. Assim, permitiu observar diferenças significativas em relação ao sistema de estabilização dos compostos em ABS de forma geral. Entre os compostos utilizando os ABS AF3500 e AF 3502, observou-se melhor resistência ao amarelecimento nos compostos NFX-4 e NFX-5, provavelmente devido ao maior teor de estabilizantes na formulação, visto apresentarem menores valores de DE e “Yellow Index” ao longo dos períodos de exposição, mas que visualmente, não se consegue observar diferenças significativas, pois ficam com aspecto muito amarelado.

Diferentemente dos resultados das amostras em exposição natural, no ensaio de QUV-B, por ter submetido às amostras apenas em ciclo contínuo de exposição à radiação e sem alternar com umidade, não se observou ocorrência de lixiviação nem a formação de partículas na superfície, que permaneceram lisas e com aspecto uniforme ao longo de todo período de exposição, o que favoreceu o brilho (Gloss 60°) se manter intenso durante todos os períodos de ensaios e intensidade similar às amostras antes da exposição. Foi possível observar desta forma, que os efeitos das intempéries como umidade e partículas sólidas como poeiras, modificam o mecanismo de degradação, levando à conseqüências diferentes conforme os tipos de agentes que atuam na degradação destes compostos.

#### **4. 2. 3. 2 Compostos em ABS aditivados com SAN em Exposição ao QUV-B**

De forma similar ao ocorrido nos compostos em ABS, nas formulações aditivadas com SAN, observou-se um intenso amarelecimento expresso pela intensa variação do DE e do Yellow Index até as 200hs de exposição, de forma crescente e contínua. Assim, através deste ensaio, não se pode fazer comparações quanto ao desempenho entre os compostos, nem se conseguiu analisar de forma eficaz, as alterações do desempenho com a aditivação de SAN, de forma que todos amarelaram intensamente e linearmente em relação aos períodos de exposição dos mesmos.

Como destaque, através deste ensaio, observou-se nos compostos utilizando-se o ABS AG1000 aditivados com SAN, um ligeiro decréscimo da variação do amarelecimento quando comparados aos compostos similares somente com ABS.

#### **4. 2. 4 Resultados dos Ensaios Mecânicos após Ensaios de Exposição ao QUV-B**

De forma similar ao ocorrido em exposição natural, e devido ao efeito de degradação ter sido apenas superficial, observou-se que os valores de tensão e % alongamento no escoamento mantiveram-se praticamente inalterados em todos os compostos em ABS e em ABS com SAN, mesmo após 200 horas de exposição. Esse fato reforça o fato do mecanismo de degradação ser restrito apenas à alguns micras de profundidade à partir da superfície, pois a não interferência no desempenho nestes ensaios com o tempo de exposição se deve ao fato destas grandezas estarem relacionadas à secção do corpo de prova e não se relacionam apenas à superfície.

Para os ensaios de Impacto IZOD, observou-se uma manutenção ou ligeiro aumento da resistência ao impacto após as primeiras 25 ou 50 horas de exposição, possivelmente devido a uma relaxação inicial das cadeias poliméricas, já que se atinge temperaturas de até 70°C na câmara durante o ensaio, seguido de diminuição considerável desta grandeza na continuidade da exposição até o final das 200 horas de ensaios, devido aos efeitos de degradação na superfície, favorecendo à propagação de trincas.

Observou-se ao longo dos testes, alterações significativas da tenacidade nos compostos NFX-1 a NFX-5, nos quais utilizou-se o ABS AF3500 e um efeito pouco perceptível nas amostras NFX-6 e NFX-7 que utilizaram o ABS AG 1000, que devido apresentarem maior tenacidade, não sofreram tanto o efeito da degradação superficial, que se torna mais importante em materiais com características mais frágeis.

No caso dos compostos em ABS com SAN, observou-se efeito inicial de melhoria na tenacidade, aumentando a resistência ao impacto nos compostos, principalmente os que usaram o ABS AG1000, mesmo com o decréscimo da % fase borrachosa nos compostos com a adição do SAN. Esse comportamento pode estar relacionado com a melhor distribuição de tamanhos das partículas de borracha destes compostos que dispersam melhor as tensões no material. Já para os compostos em ABS AF3500 e AF 3502, observou-se um decréscimo da

tenacidade com a adição da fase amorfa. Estes fatos evidenciam que as características da fase borrachosa, como a dispersão, a morfologia e o teor presente nos compostos, tem um efeito muito importante nesta propriedade.

#### **4. 3 Ensaio de Exposição ao Weather Ometer (Norma ASTM G-155)**

As Tabelas 4.20 a 4.27, mostram os parâmetros obtidos dos compostos em ABS e ABS com 5 e 10% de SAN após os respectivos períodos de exposição contínua em câmara Weather-Ometer, utilizando-se as mesmas condições de ensaio para todas as amostras, o que permite avaliar de forma comparativa, as variações e especificidades de cada uma dos compostos ao longo do ensaio.

##### **4. 3. 1 Ensaio de Variação dos Aspectos Colorimétricos DE e Yellow Index (Sistema CIELab) e brilho (Gloss 60°) da Superfície dos Compostos após ensaio em Weather-Ometer (WOM)**

As Tabelas 4.20 e 4.21, apresentam os dados e gráficos com a variação do DE no sistema CIELab de cor, enquanto as Tabelas 22 e 23 apresentam os dados e gráficos com a variação do Yellow Index e do brilho (Gloss 60°), após contínua exposição em WOM por 250, 500, 1000, 1500 e 2000hs. Foram expostos os compostos em ABS e ABS+SAN nas mesmas condições, para avaliação do efeito da incidência direta destas radiações sobre as superfícies.

Através da espectrofotometria colorimétrica, mediu-se todos os componentes do Sistema CIELab: DL, Da e Db à partir do padrão pré-estabelecido, que originam os parâmetros para o cálculo do DE e do Yellow Index, às quais estão apresentados no Apêndice I. No Apêndice V estão apresentados alguns exemplos de curvas espectrométricas obtidas através destes ensaios, medidas estas que foram realizadas para todos os compostos.

Tabela 4.20 Variação do de x Tempo exposição ao WOM dos compostos ABS

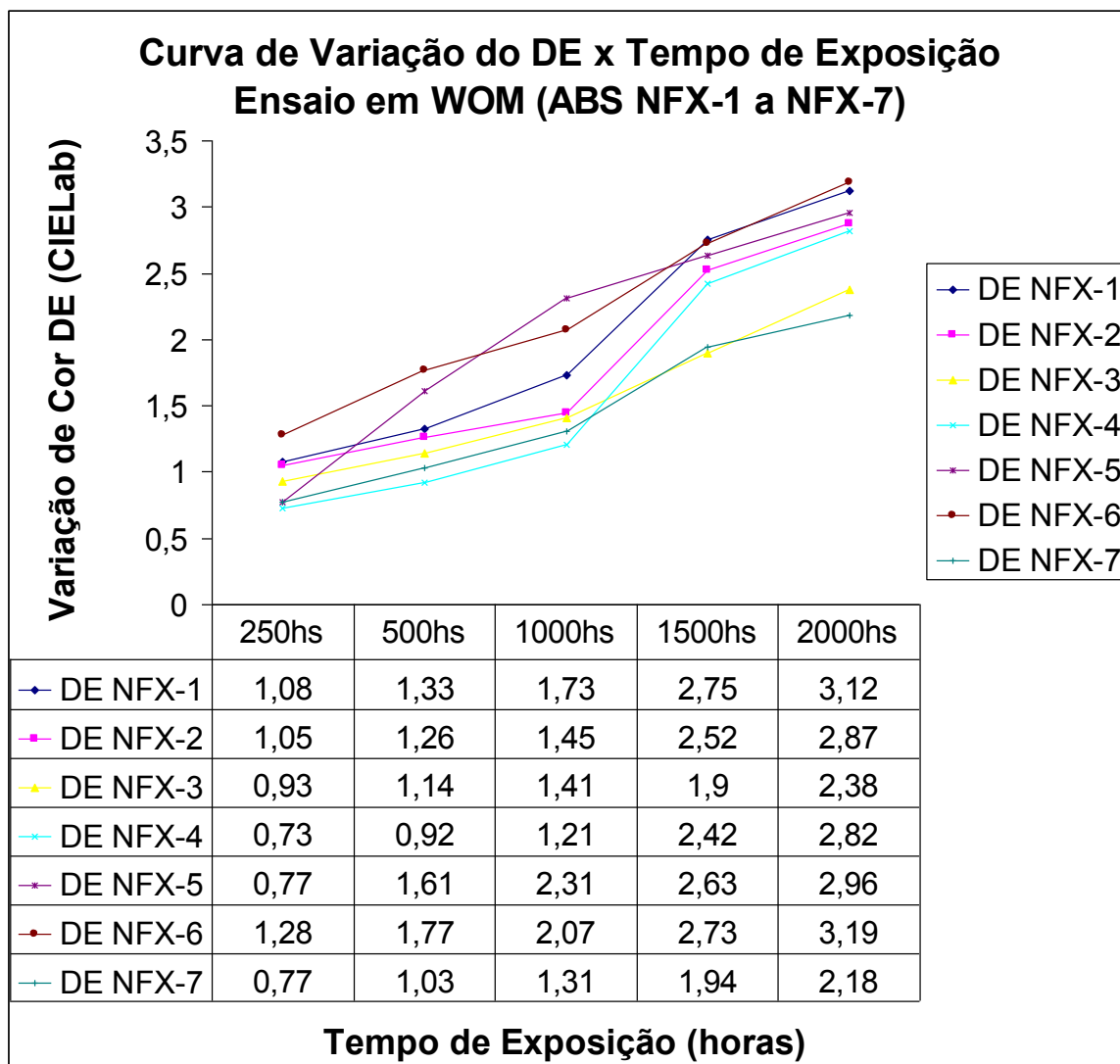


Tabela 4.21 Variação do de x Tempo exposição ao WOM dos compostos em ABS+SAN comparativamente aos ABS (NFX-1 e NFX-6)

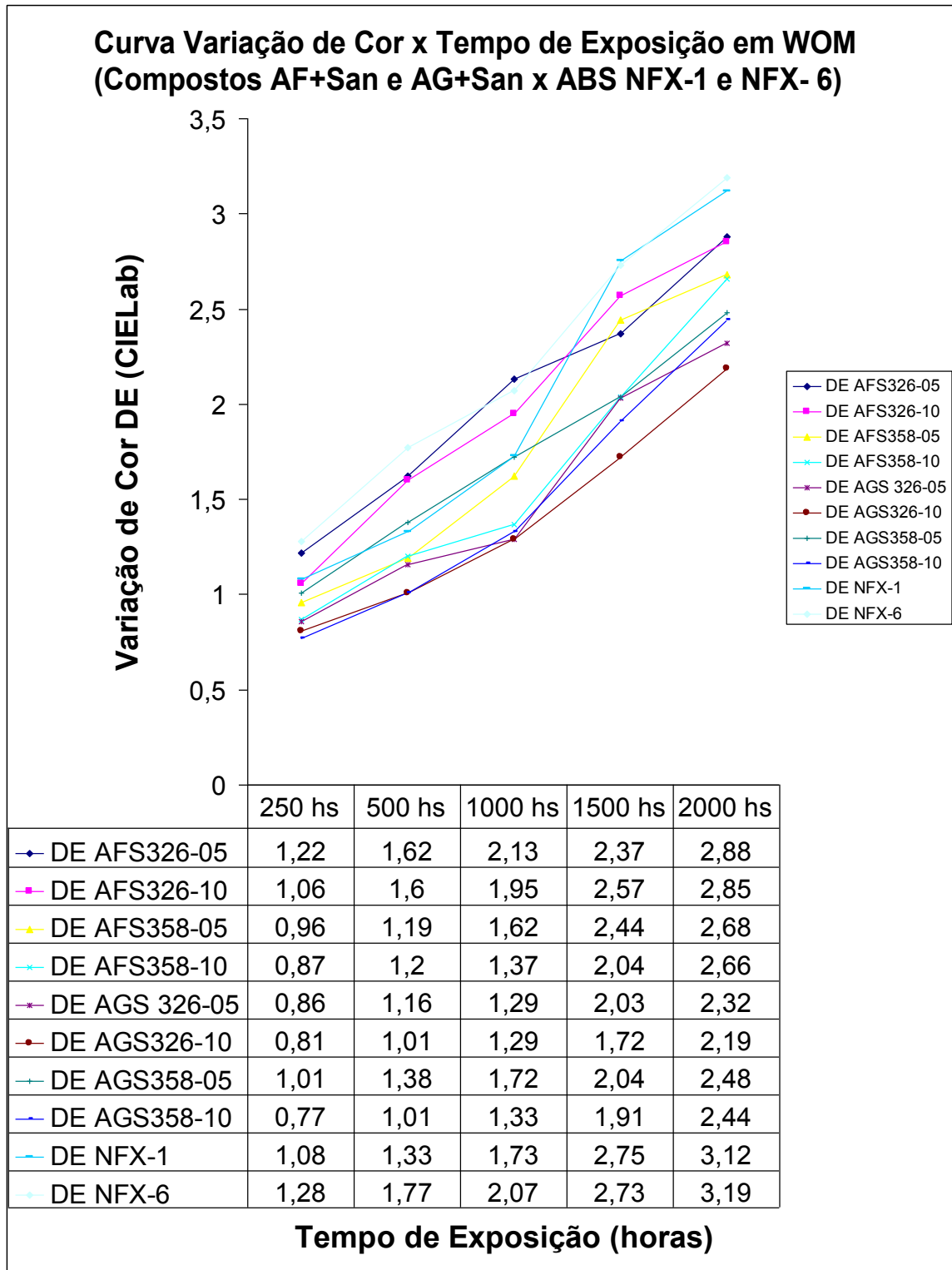


Tabela 4.22 Variação do “Yellow Index” e Brilho 60° x Tempo exposição em WOM dos compostos em ABS

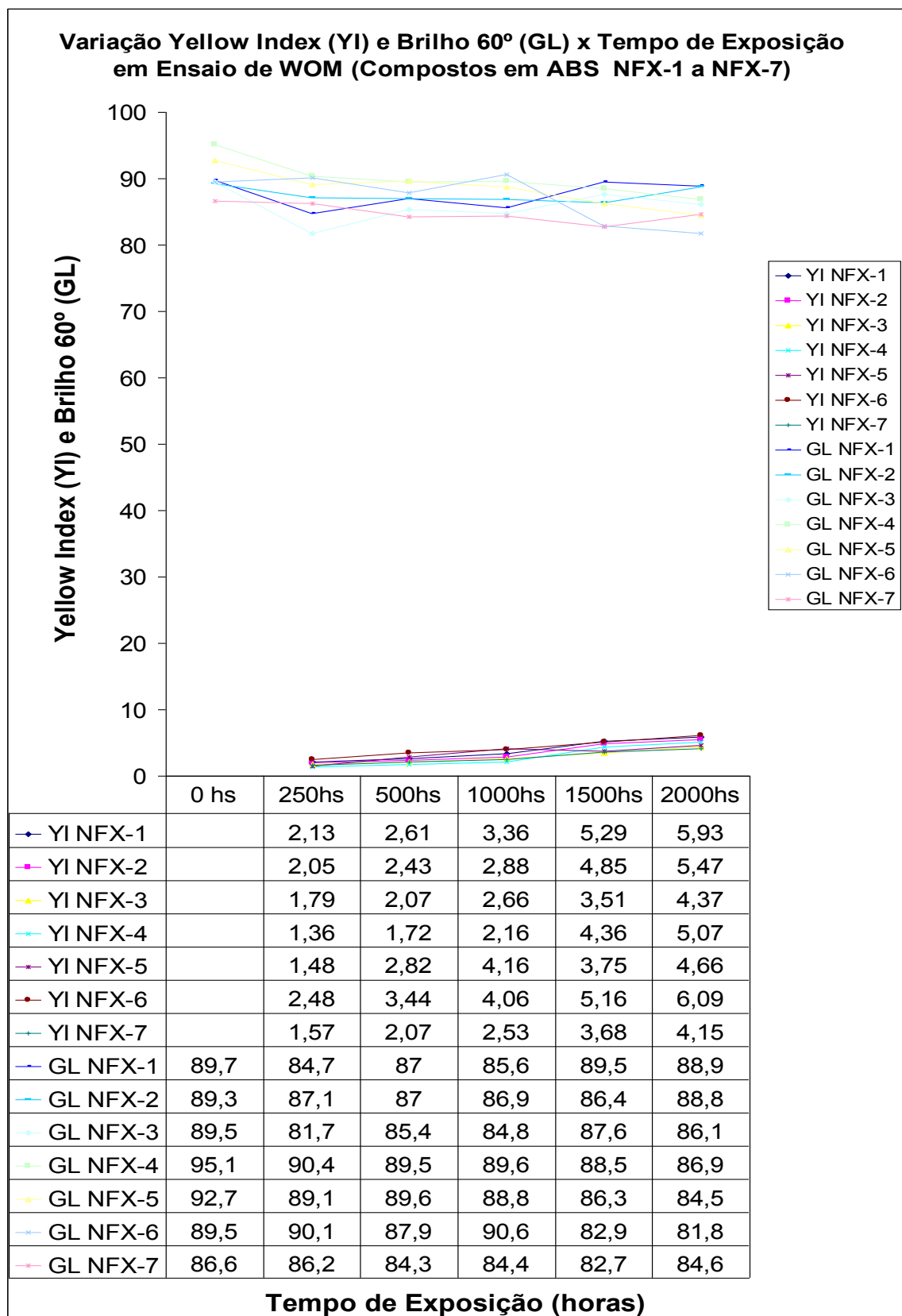
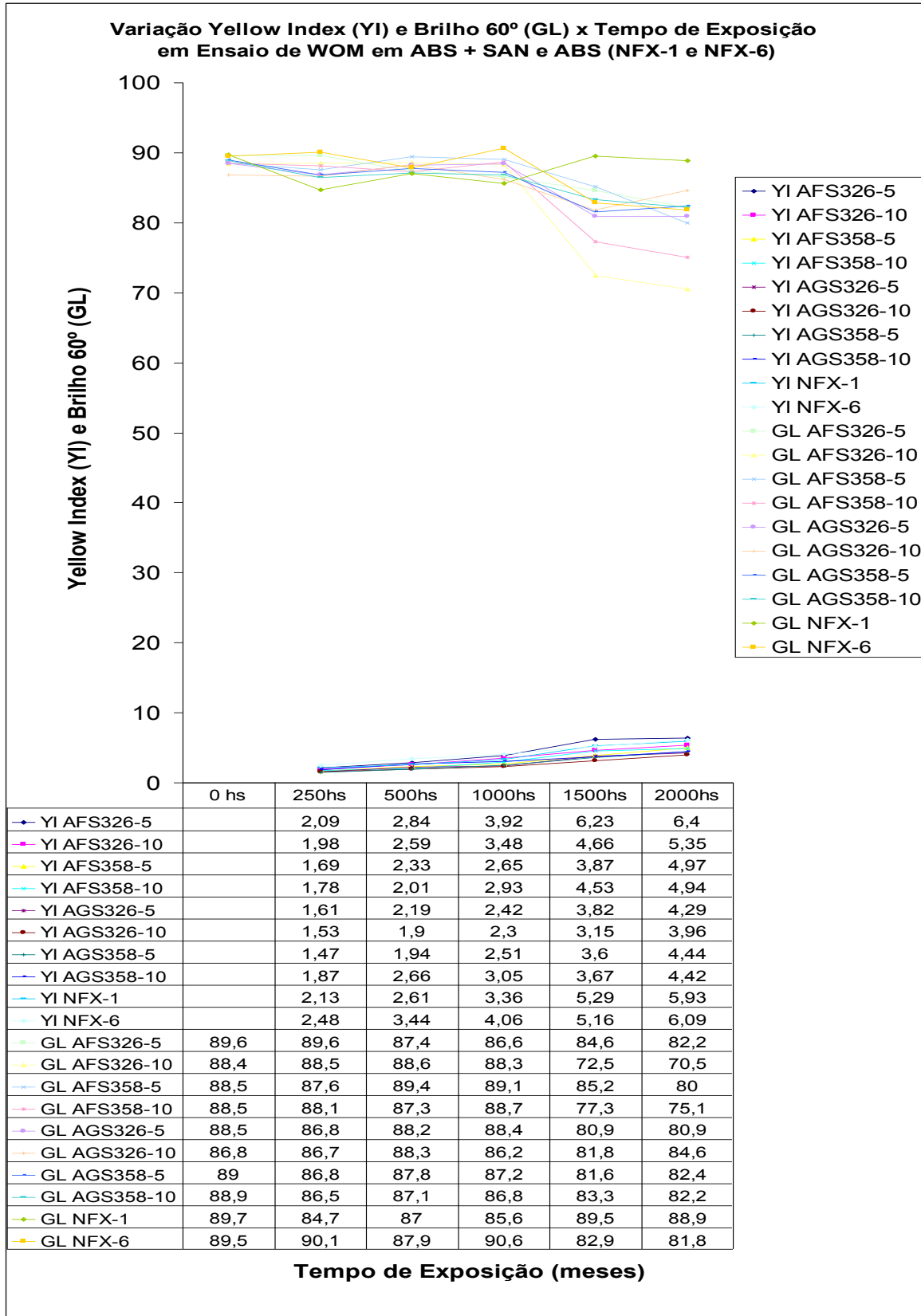


Tabela 4.23 Variação do “Yellow Index” e Brilho 60° x Tempo de exposição em WOM dos compostos em ABS+SAN e ABS (NFX-1 e NFX-6)



#### **4. 3. 2 Ensaio Mecânico para avaliação das variações das propriedades antes e após exposição aos ensaios de Weather-Ometer (WOM)**

As Tabelas 4.24 e 4.25 apresentam os dados e gráficos com a variação das propriedades mecânicas de Resistência à Tração e % Alongamento no escoamento, e as Tabelas 26 e 27 mostram a Resistência ao Impacto Izod, após contínua exposição aos ciclos de WOM nas condições citadas após 250, 500, 1000, 1500 e 2000hs para avaliação do efeito da incidência das radiações sobre as amostras. Foram expostas as formulações em ABS e ABS com adição de SAN nas mesmas condições de ensaio, avaliando-se assim suas variações e especificidades de cada uma das formulações.

Todas as medidas realizadas nestes ensaios bem como a média e o desvio padrão para avaliação da dispersão estão apresentadas nos apêndices II, III e IV.

Tabela 4.24 Variação da Tensão(escoam.) e %Alongamento(escoam.) x Tempo de exposição ao WOM dos compostos em ABS

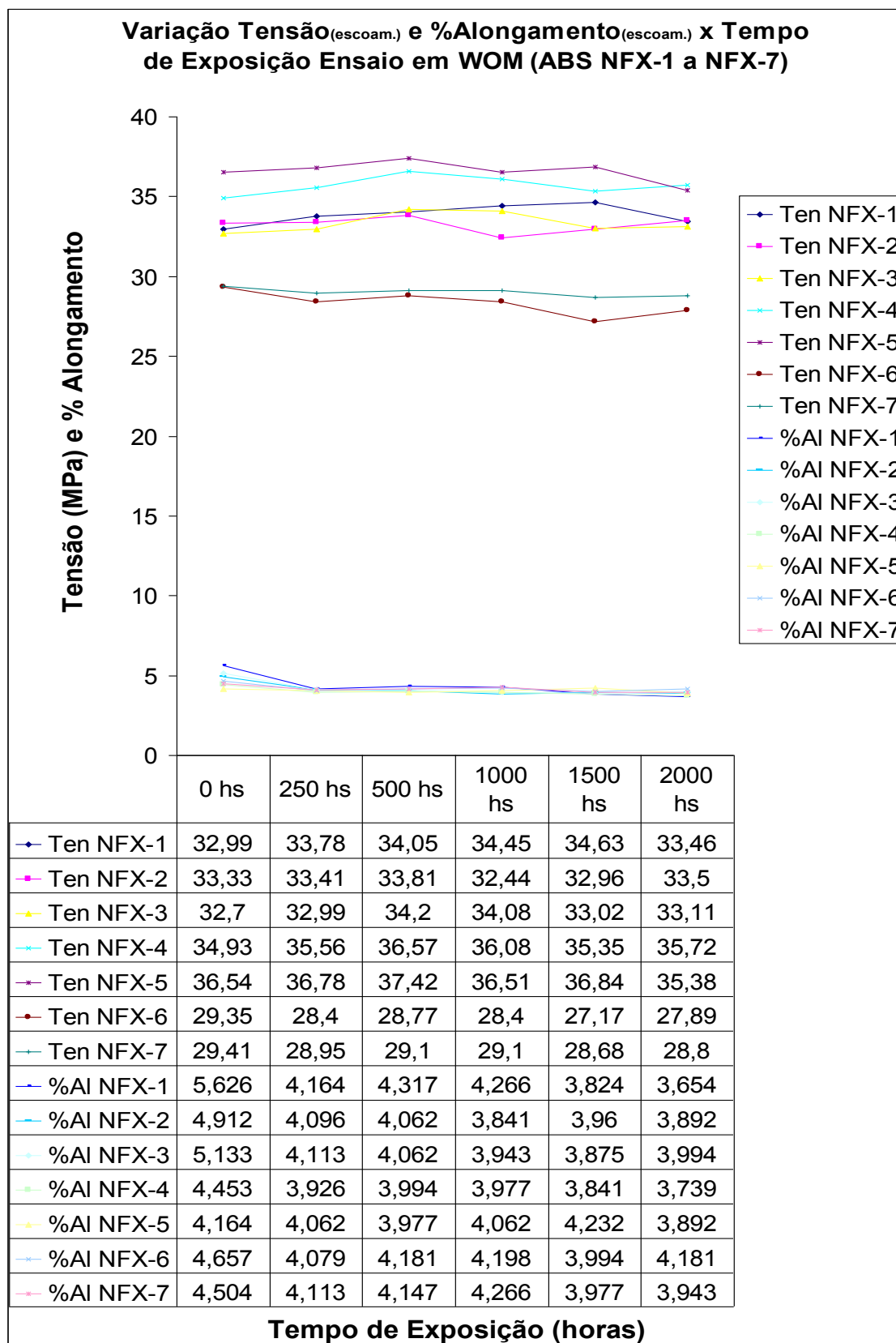


Tabela 4.25 Variação da Tensão (escoam.) e %Alongamento(escoam.) x Tempo exposição ao WOM dos compostos ABS + 10% SAN e ABS (NFX-1 e NFX-6)

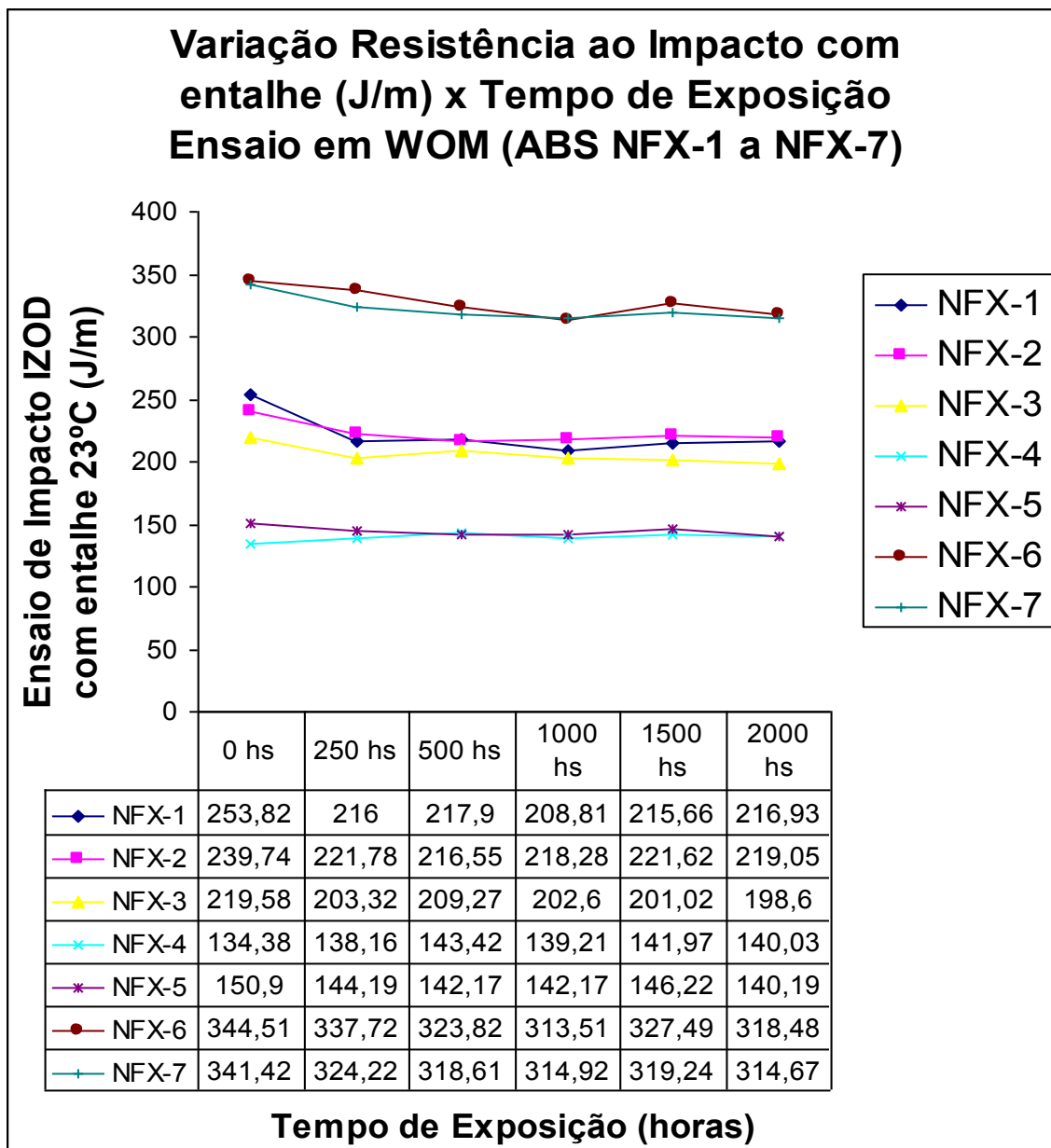


Tabela 4.26 Variação do Impacto IZOD com entalhe (J/m) x Tempo exposição ao WOM dos compostos em ABS

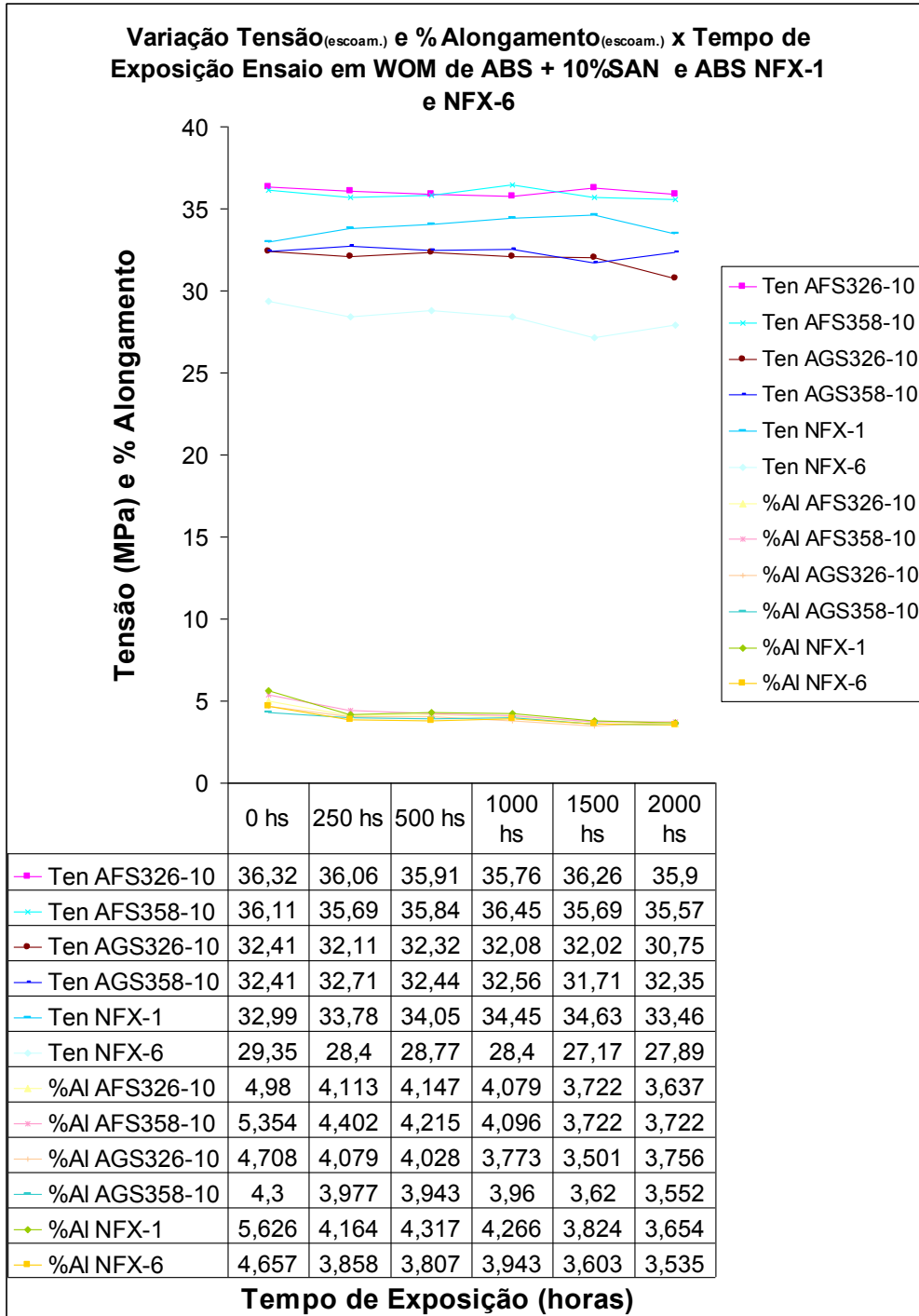
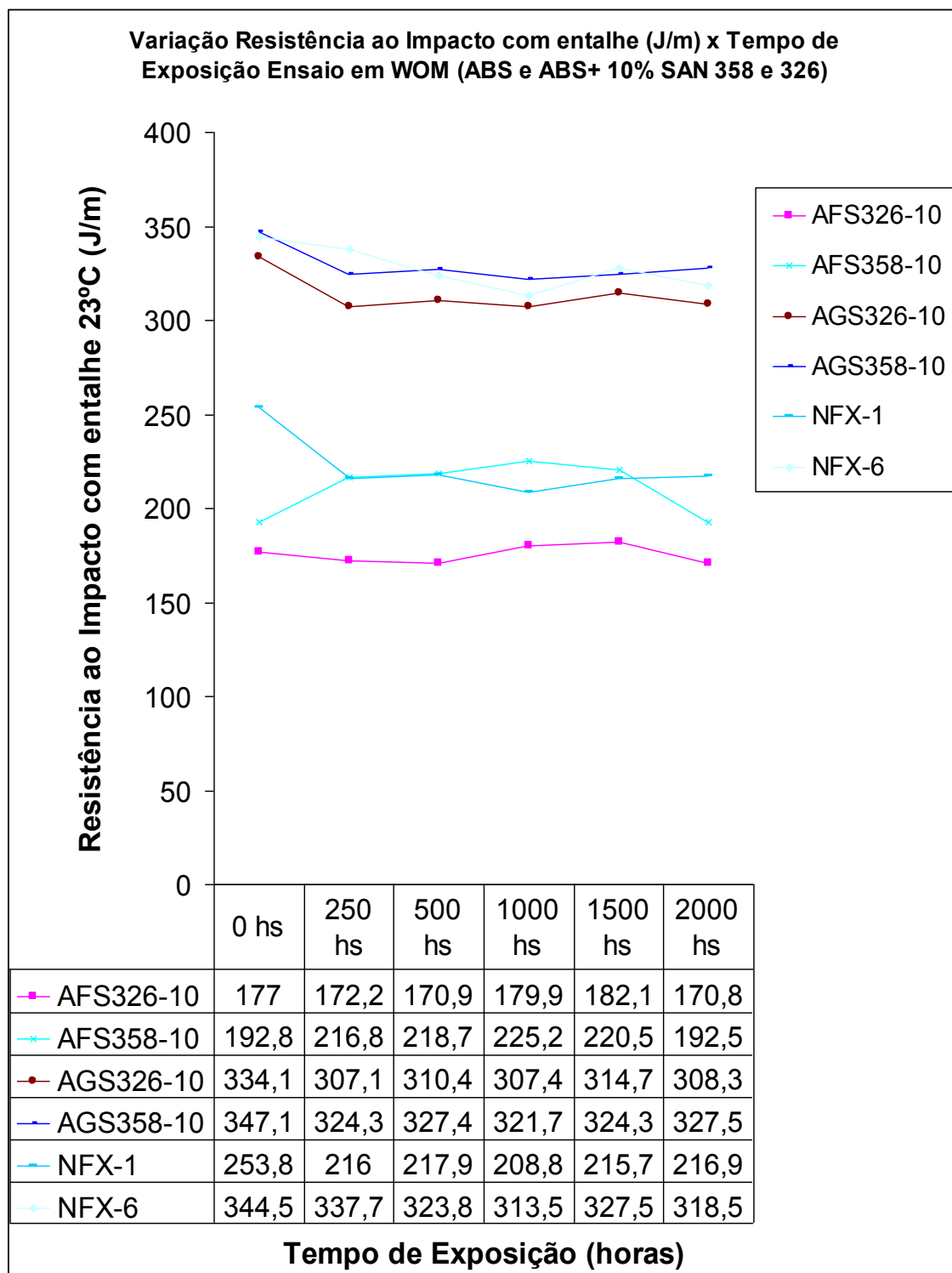


Tabela 4.27 Variação de Impacto IZOD com entalhe (J/m) x Tempo exposição ao WOM dos compostos em ABS e ABS+SAN 10% e ABS (NFX-1 e NFX-6)



### **4. 3. 3 Resultados de Variação de Cor e Brilho em Exposição ao Weather-Ometer (WOM)**

De forma similar às demais exposições, as avaliações foram feitas nas superfícies das plaquetas injetadas que ficaram diretamente expostas aos ciclos de WOM descritos no Ítem 3.16.1, com o intuito de avaliar comparativamente e de forma acelerada, a resistência dos diferentes compostos nestas condições que mescla o efeito de radiações solares alternadamente com ciclos de umidade, simulando ações de intempéries.

#### **4. 3. 3. 1 Compostos de ABS em Exposição ao Weather-Ometer**

Em todos os compostos de ABS, observou-se um aumento suave e gradual nos valores de DE e Yellow Index com o aumento do período de exposição das amostras. Nestas condições de ensaios, notou-se grande eficiência dos estabilizantes utilizados, visto sofrerem pequenas alterações de cor, mesmo após as 2000 horas de exposição. Para este ensaio, destacamos a eficácia do sistema de estabilização indicado pela CIBA, que ao contrário dos demais ensaios realizados (Natural, Xenotest e QUV), foi o que apresentou melhor desempenho, especialmente para o composto NFX-7, à base do ABS AG1000, que apresentou as menores variações dos parâmetros de cor ao longo de todo ensaio. A ação do absorvedor, específico para a faixa entre 340 a 380 nm de radiação UV, bastante emitida neste ensaio, pode ter sido a responsável pelo excelente desempenho deste sistema de estabilização apresentada pelos compostos NFX-3 e NFX-7 nos ensaios em WOM.

De forma similar ao ocorrido em ensaio em QUV-B, não se observou a ocorrência de lixiviação nem a formação de partículas nas superfícies das plaquetas, que permaneceram lisas e uniformes ao longo de todo período de exposição, mesmo neste caso os ensaios ocorrerem em ciclos alternados de exposição à radiação e condensação de umidade. Como consequência, o brilho permaneceu intenso e similar às amostras iniciais antes da exposição, de forma

que mesmo após as 2000 horas, o brilho das amostras não alterou mais que 10 unidades em relação às mesmas amostras antes do início dos testes.

Foi possível observar desta forma, que os efeitos das intempéries são complexos e que a umidade somente por si, não modifica o mecanismo de degradação, que é fundamentado pela ação degradante da radiação em faixas bastante agressivas e pela ação erosiva de partículas, sendo potencializada pela ação da umidade que auxilia no processo de remoção das partículas degradadas formadas, como foi observado em exposição natural. Em condições de exposição à radiações mais suaves e ausência de intempéries, como ocorre neste ensaio, esse efeito não foi verificado.

#### **4. 3. 3. 2 Compostos em ABS aditivados com SAN em Exposição ao WOM**

Observou-se em exposição ao WOM que os compostos em ABS aditivados com SAN, apresentaram uma relação de aumento do DE de forma linear com o tempo de exposição das amostras, porém com uma tendência ao amarelecimento de forma mais discreta, que os compostos similares em ABS quando comparamos as curvas DE x Tempo de ensaio, sendo que esse mesmo efeito foi observado em relação ao Yellow Index.

Entre os compostos de ABS + SAN, observamos maior estabilidade ao amarelecimento dos compostos com adição de 10% de SAN se comparados aos compostos similares com 5% de SAN, mostrando que aparentemente, o maior teor de SAN “livre” no composto e conseqüentemente a diminuição do teor de borracha, traz melhorias quanto à resistência à degradação do material. Além disso, a menor dispersão e maior uniformidade de tamanho de partículas observadas nestes compostos, podem ser favoráveis à melhoria nos efeitos da degradação nestes compostos, mesmo após as 2000 horas de exposição em WOM.

Observou-se ainda, nos compostos utilizando-se o ABS AG1000 aditivados com SAN, um significativo decréscimo da variação do seu amarelecimento quando comparamos aos compostos similares em ABS, indicando que a adição do SAN potencializa este efeito de maior estabilização à

degradação devido à adição de SAN livre para os compostos com maior teor de borracha, evidenciando que a fase borrachosa é mesmo a mais susceptível à degradação.

O brilho também manteve-se pouco alterado ao longo do ensaio, sofrendo um pequeno decréscimo, menor que 10 u.b., mesmo após as 2000 h de exposição, também indicando a não ocorrência de efeitos como a formação de partículas de degradação e lixiviação como ocorrido nos ensaios de exposição natural.

#### **4. 3. 4 Resultados dos Ensaio Mecânicos após Ensaio de Exposição ao WOM**

Mantendo-se a tendência observada nos demais ensaios de exposição, onde observou-se apenas o efeito de degradação superficial, as amostras também permaneceram com os valores de tensão e % alongamento no escoamento praticamente inalterados para todos os compostos em ABS e ABS aditivados com SAN, com variações inferiores a 10% em relação aos valores iniciais, mesmo após as 2000 horas de exposição.

Para os ensaios de Impacto Izod, foi observada suave alteração para todos os compostos, porém apresentando redução mais acentuada na resistência ao impacto após 250 horas de exposição, seguido de manutenção ou leve diminuição desta grandeza na continuidade dos ensaios de exposição até o final das 2000 horas. Observou-se ao longo dos testes, um ligeiro aumento de resistência ao impacto apenas nos compostos utilizando-se o ABS AF3500 com 10% SAN (358 e 326) que pode estar relacionado com a distribuição da fase SAN adicionada, favorecendo à proteção da degradação e à melhor dispersão na fase borrachosa, melhorando sua tenacidade.

#### **4. 4 Ensaio de Exposição ao Xenotest (Norma ASTM G-155)**

As Tabelas 4.28 a 4.31, mostram os parâmetros obtidos dos compostos em ABS e ABS com adição de 5 e 10% de SAN após os respectivos períodos de

exposição contínua em câmara de Xenotest, utilizando-se as mesmas condições de ensaio para todas as amostras.

#### **4. 4. 1 Ensaio de Variação dos Aspectos Colorimétricos Db, DE e Yellow Index (Sistema CIELab) e do brilho 60° da Superfície dos Compostos após ensaios em Xenotest.**

As Tabelas 4.28 e 4.29, apresentam os dados e gráficos representando a variação dos parâmetros Db e DE no sistema CIELab de cor, enquanto as Tabelas 4.30 e 4.31 apresentam os dados e gráficos representando a variação do Yellow Index no sistema CIELab de cor e do brilho (Gloss 60°), após contínua exposição em Xenotest em 25, 50, 100, 150 e 300hs. Foram expostos os compostos em ABS e ABS + SAN nas mesmas condições de ensaio, para avaliação do efeito da incidência direta das radiações nas superfícies.

Através da espectrofotometria colorimétrica, mediu-se todos os componentes do Sistema CIELab: DL, Da e Db à partir do padrão pré-estabelecido, que originam os parâmetros para o cálculo do DE e do Yellow Index, às quais estão apresentados no Apêndice I. No Apêndice V estão apresentados alguns exemplos de curvas espectrométricas obtidas através destes ensaios, medidas estas que foram realizadas para todos os compostos.

Tabela 4.28 Curvas de Variação do DE e Db x Tempo exposição ao Xenotest dos compostos em ABS

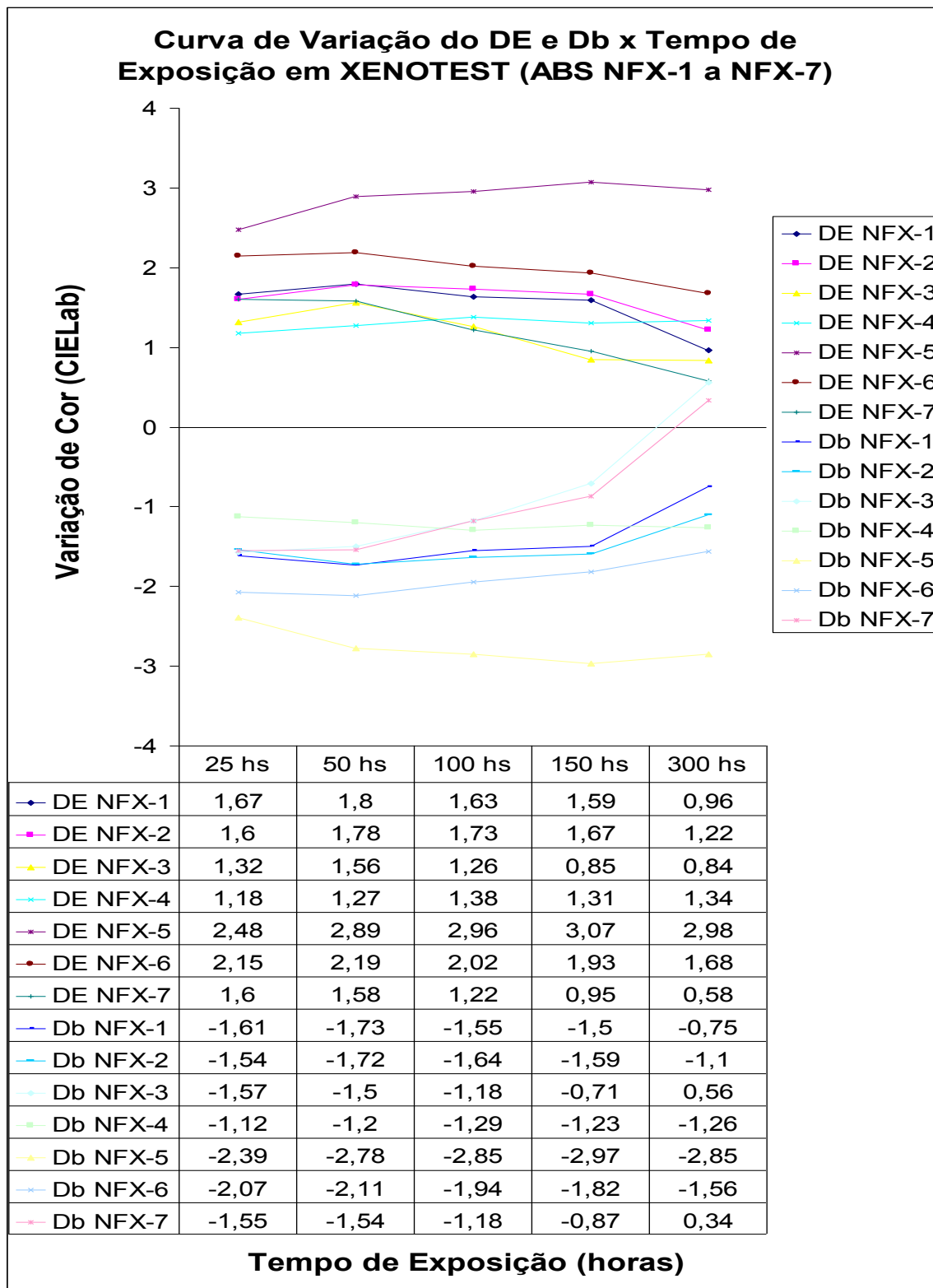


Tabela 4.29 Curva de Variação DE e Db x Tempo exposição ao XENOTEST dos compostos em ABS+SAN e ABS (NFX-1 e NFX-6)

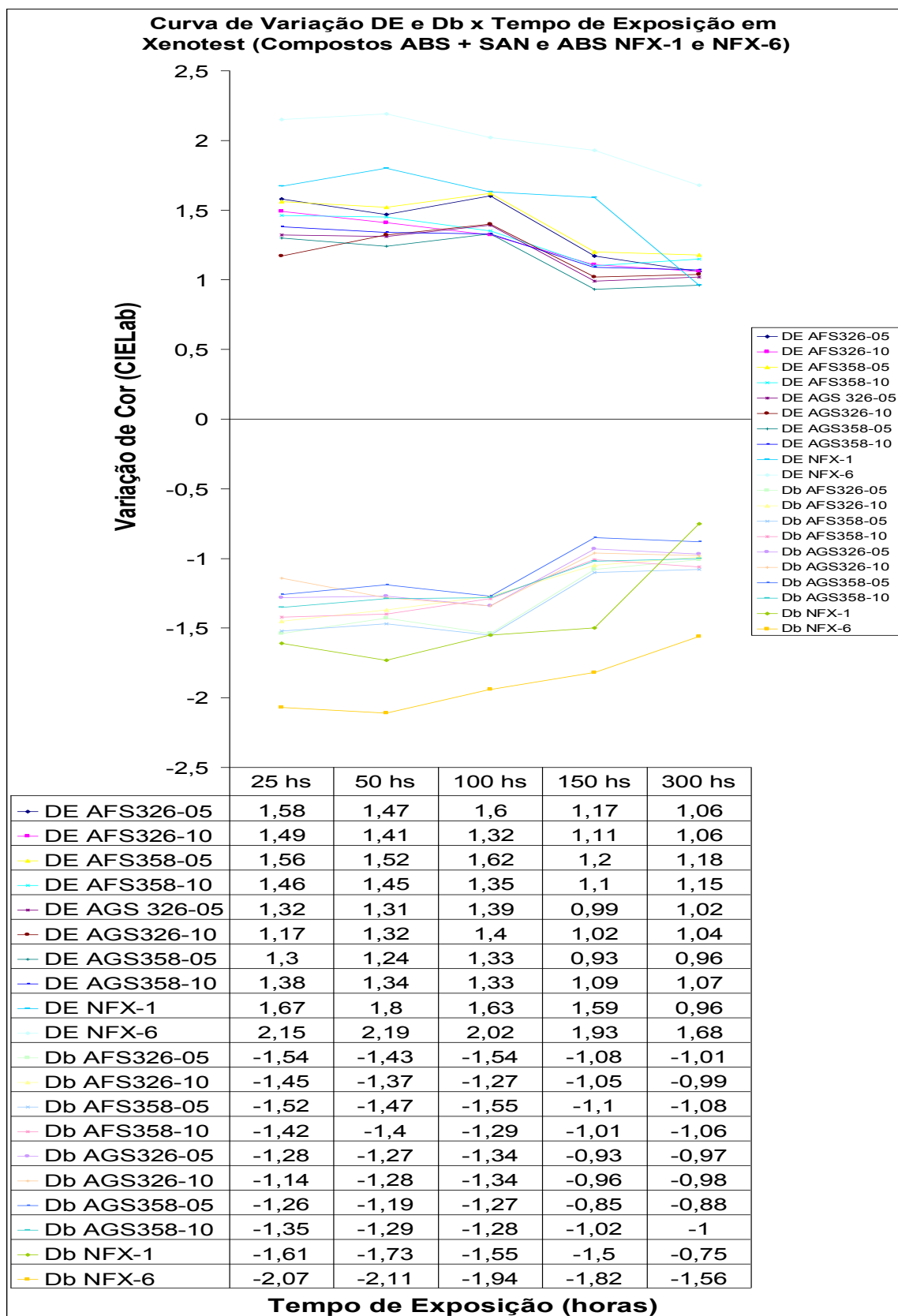


Tabela 4.30 Variação do Yellow Index e Brilho 60° x Tempo exposição ao XENOTEST dos compostos em ABS

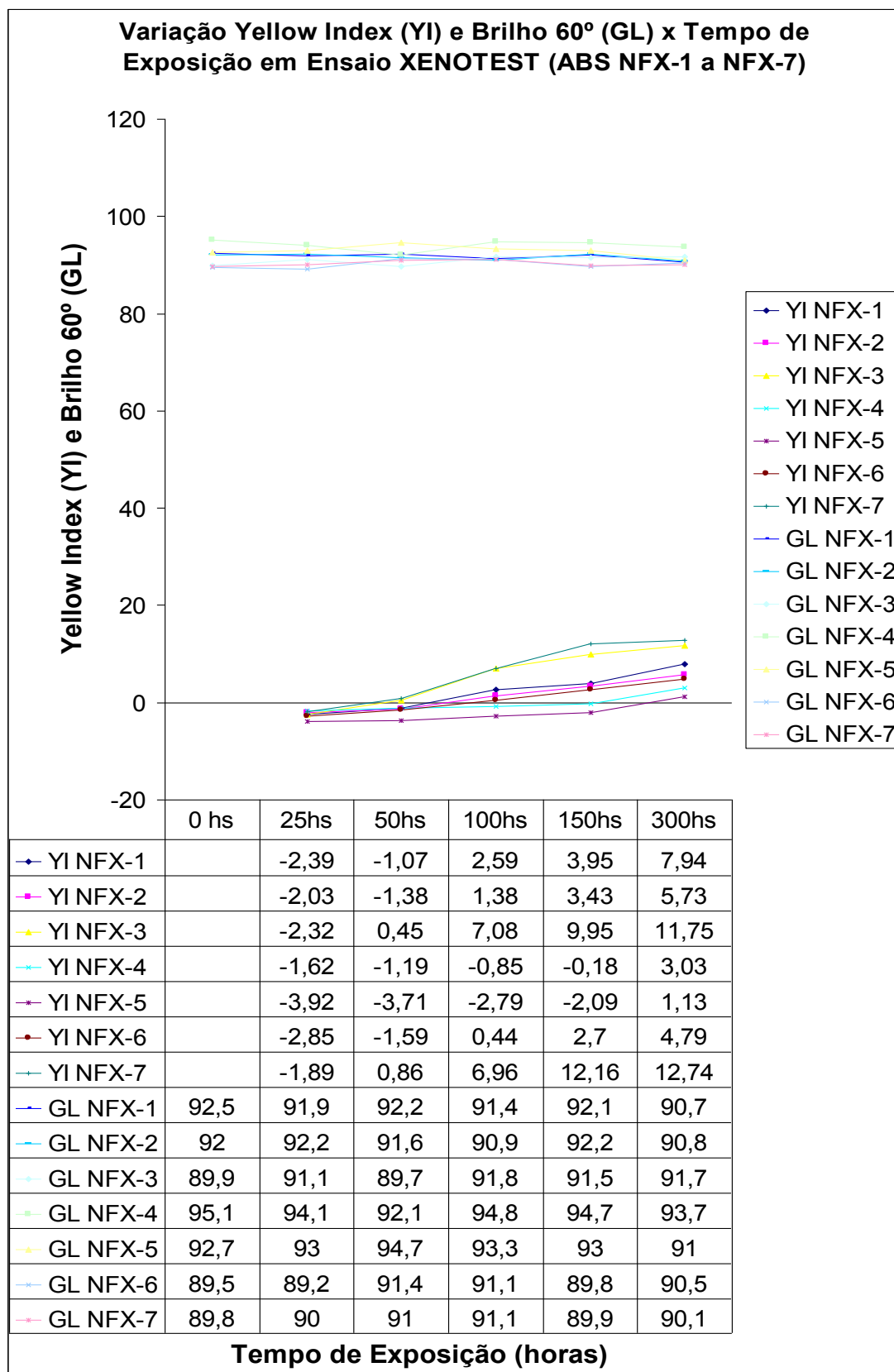
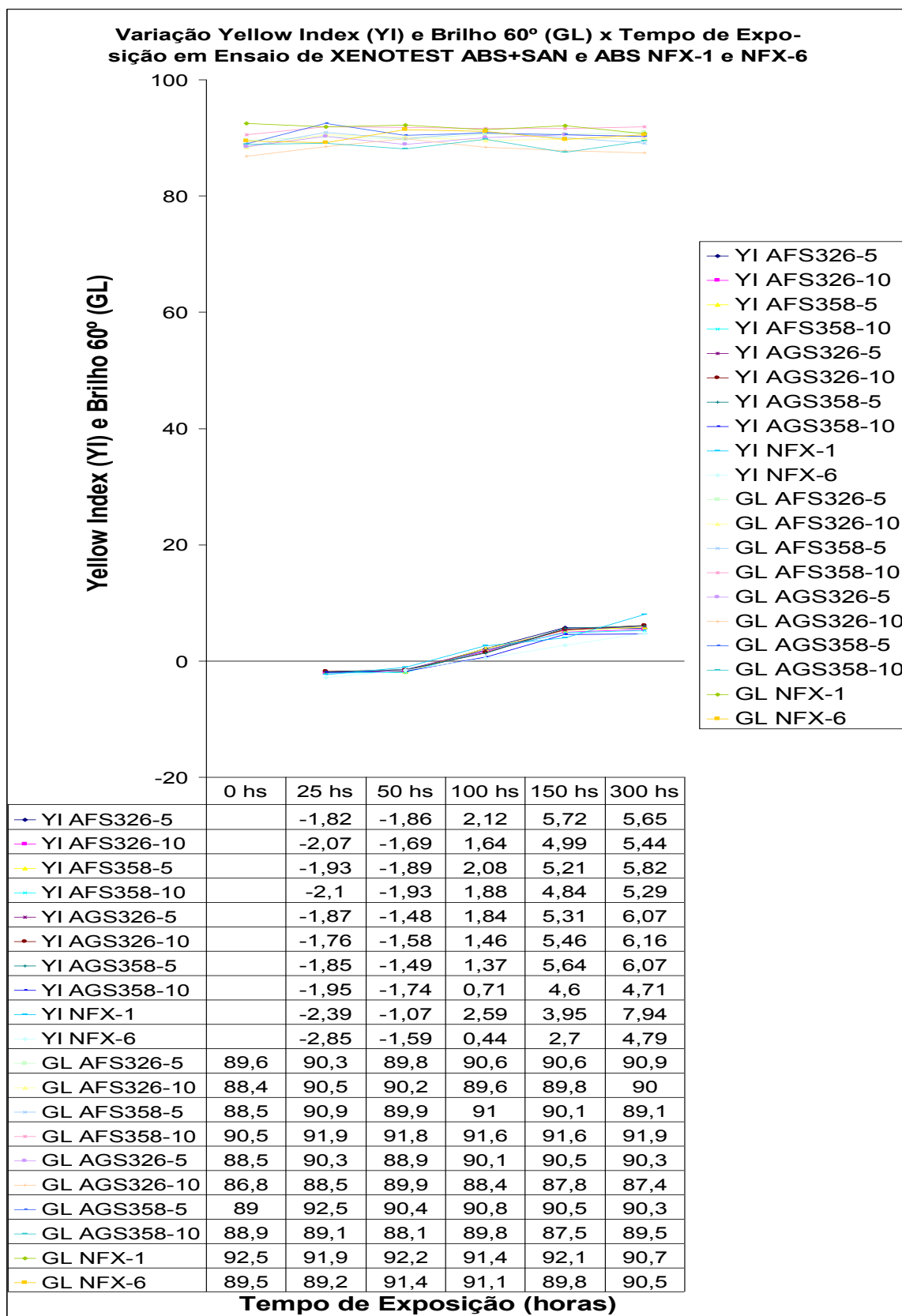


Tabela 4.31 Variação do Yellow Index e Brilho 60° x Tempo Exposição ao XENOTEST dos compostos em ABS + SAN e ABS (NFX-1 e NFX-6)



#### **4. 4. 2 Resultados de Variação de Cor, Yellow Index e Brilho (Gloss 60°) em Exposição ao Xenotest**

Similar às demais exposições, as avaliações foram feitas nas superfícies das plaquetas injetadas nas que ficaram diretamente expostas aos ciclos em Xenotest descritos no item 3.16.4, com o intuito de avaliar comparativamente de forma acelerada, a resistência dos diferentes materiais nestas condições que mescla o efeito de radiações com umidade, simulando ações de intempéries.

##### **4. 4. 2. 1 Compostos em ABS em Exposição ao Xenotest**

Este ensaio foi realizado em condições mais brandas de radiação alternando-se a ciclos de umidade, conforme as condições descritas em 3.16.4.. As avaliações foram realizadas em períodos mais curtos de exposição. Como resultados, de forma contrária às demais exposições, observou-se redução nos valores de DE logo nas primeiras horas de ensaios, acompanhadas por alterações para valores negativos no eixo de Db do sistema CIELab. Este fato promoveu a ocorrência de azulamento na tonalidade em relação à cor inicial, que foi visualmente perceptível, mas que após continuidade da exposição ao ensaio, inverteu na direção positiva no eixo Db, diminuindo a intensidade da tonalidade azulada e em alguns compostos, chegando a apresentar aspecto visual amarelado, como consequência do aumento no valor de DE e Yellow Index. Este efeito de “embranquecimento”, citado na literatura como efeito “bleaching”, pode ocorrer nos primeiros períodos de exposição à radiações brandas em sistemas poliméricos complexos como o ABS, e pode estar relacionado com o início do processo de degradação que envolve quebra de ligações duplas conjugadas da fase borrachosa.

De forma mais específica, observou-se que entre os compostos em ABS, as formulações NFX-3 e NFX-7, que utilizaram o sistema de estabilização CIBA (BASF), foram as únicas amostras que, ao final das 300 horas de ensaios, já apresentaram valores de Db positivos, ao contrário dos demais, evidenciando a menor eficiência deste sistema de estabilização para estes ensaios. Já os

compostos NFX-4 e NFX-5, apresentaram resultados significativos em relação à degradação, pois após a ocorrência do azulamento inicial, permaneceram com valores de Db bastante negativos e mantiveram-se nestas condições mesmo após as 300 horas de ensaios, mostrando a maior estabilidade destes compostos e da melhor eficiência do sistema de estabilização utilizado-se o HALS JF90 (Johoku).

Devido à ocorrência do azulamento inicial, observou-se somente nestes ensaios, a ocorrência de valores de Yellow Index negativos após períodos iniciais de exposição. Destacamos o aumento significativo deste parâmetro nos compostos NFX-3 e NFX-7, que utilizaram sistema CIBA com relação aos demais compostos que utilizaram o HALS JF-90, confirmando a maior eficácia deste estabilizante para compostos em ABS neste ensaio. A emissão de faixas de radiação diferentes do ensaio de WOM e maior faixa de frequências na região do UV, especialmente em algumas frequências específicas e a baixa fração de radiações na região do visível, podem ter ocasionado tal fato.

Novamente o brilho (Gloss 60°) manteve-se praticamente inalterado ao longo do ensaio para todas os compostos ao longo de todo período de exposição. Ao final dos ensaios, as amostras apresentaram-se sem formação de partículas degradadas, mantendo-se as superfícies expostas lisas e brilhantes.

#### **4. 4. 2. 2 Compostos em ABS aditivados de SAN em Exposição ao Xenotest.**

Nos compostos de ABS com adição de SAN, observou-se também a ocorrência do efeito de azulamento inicial, porém com menor intensidade que os compostos em ABS, mas por outro lado, apresentaram-se também menos susceptíveis à variação posterior da cor, sofrendo apenas uma redução de forma suave e gradual do azulamento somente após 150 horas de exposição. Como nestes compostos reduziu-se o teor da fase borrachosa, reforça-se que o mecanismo do azulamento ocorre devido à quebra das ligações duplas conjugadas, que neste caso aparecem em menor teor, sendo assim o efeito apresentou-se menos pronunciado.

As amostras de ABS + SAN tornaram-se mais azuladas, independentemente do tipo e quantidade de SAN utilizado. Desta forma, podemos considerar que o aumento do teor de SAN “livre” também ajudou a aumentar a resistência do sistema polimérico contra o amarelecimento causado pela interação com as radiações em condições suaves. De forma similar, o Yellow Index apresentou evolução gradual com o tempo de exposição, vindo a apresentar valores positivos somente à partir de 100 horas de exposição para todas as formulações e com variações menores que para os compostos em ABS.

O brilho, assim como nos demais ensaios de exposição realizados em câmaras artificiais, também manteve-se praticamente inalterado ao longo de toda exposição e sem ocorrência de formação e desprendimento de partículas degradadas.

#### **4. 5 Análise do Índice de Fluidez dos Compostos (MFI) [76]**

Com o intuito de se relacionar as variações na viscosidade do material fundido com as suaves alterações observadas das propriedades mecânicas dos compostos, mediu-se o Índice de fluidez (“Melt Flow Index”) dos mesmos, avaliando-se comparativamente as variações dos valores obtidos nas medidas dos compostos em condições normais e após os períodos de exposição nos ensaios.

Como resultados, observou-se que os valores de fluidez permaneceram praticamente inalterados para todas as amostras, independentemente do ensaio a que ficaram expostas e dos períodos de exposição, demonstrando a baixa interferência da degradação ocorrida, que foi apenas superficial, nesta grandeza, já que estas medidas foram realizadas a partir da fragmentação de plaquetas de cor injetadas de espessura de 0,4 cm.

A Tabela 4.32 apresenta os valores obtidos de Índice de fluidez (MFI) dos polímeros naturais utilizados neste trabalho.

Tabela 4.32 Índice de Fluidez medido dos polímeros utilizados

AMOSTRA	Índice de Fluidez - MFI (g/10min)
AF 3500 (lote 1)	3,53
AF 3500 (lote 2)	3,29
AF 3502	2,05
AG 1000	0,18
AF 3500 (lote com SAN)	3,48
AG 1000 (lote com SAN)	0,18
AFS 326-10	4,36
AFS 358-10	3,80
AGS 326-10	0,70
AGS 358-10	0,67
SAN 358	15,44
SAN 326	38,85

Obteve-se então os valores de Índice de fluidez das amostras em ABS (NFX-1 a NFX-7) e das amostras em ABS aditivadas de SAN (326 e 358) nas condições naturais e após envelhecimento em ensaios de exposição natural, QUV e Weather-Ometer.

#### 4. 5. 1 Análise de MFI após exposição natural

Amostras de plaquetas injetadas dos compostos em ABS e ABS + SAN foram submetidas em exposição natural à luz, obtendo-se os resultados que estão apresentados nas Tabelas 4.33 e 4.34.

Tabela 4.33 Variação do Índice de Fluidez (MFI) de compostos em ABS em exposição natural

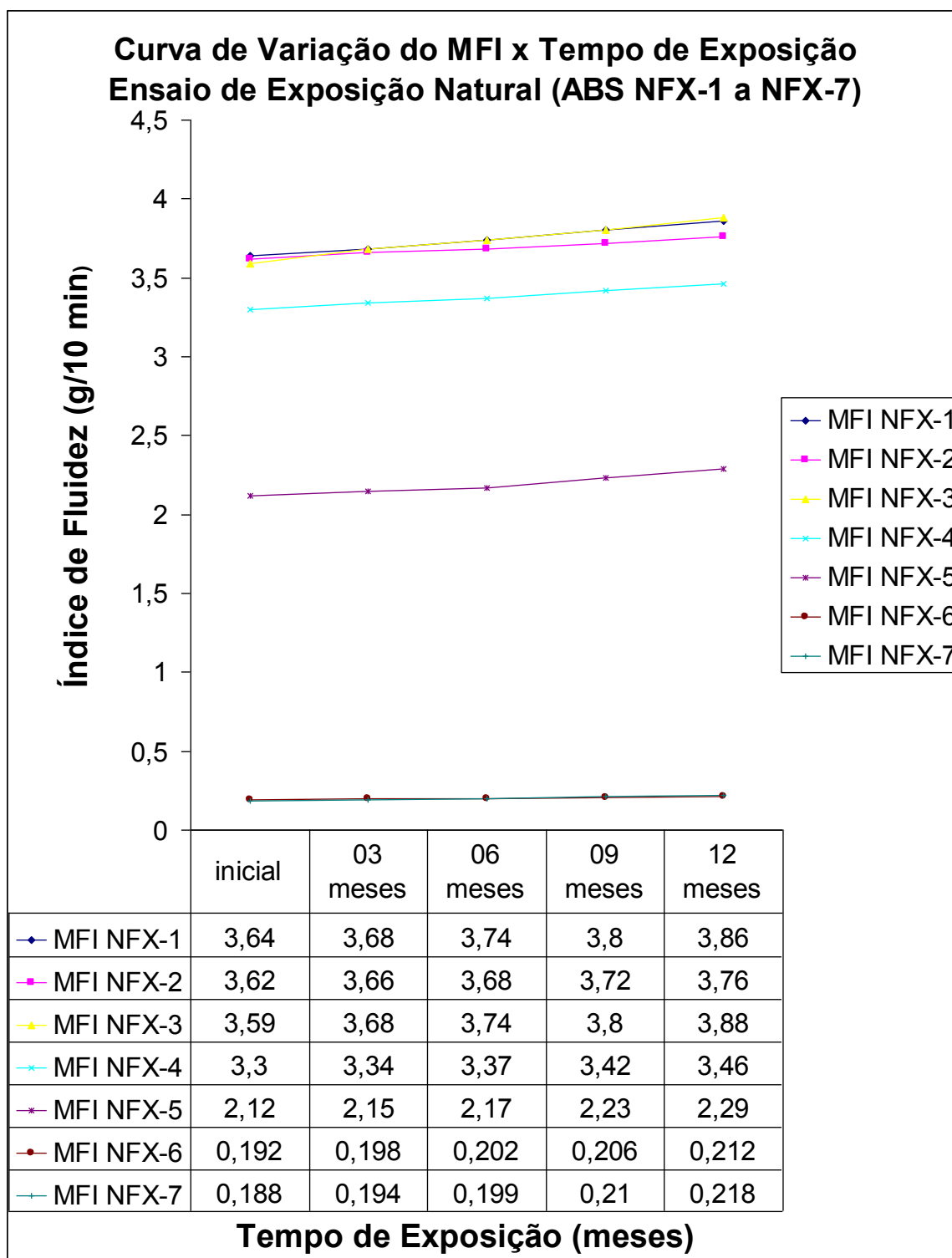
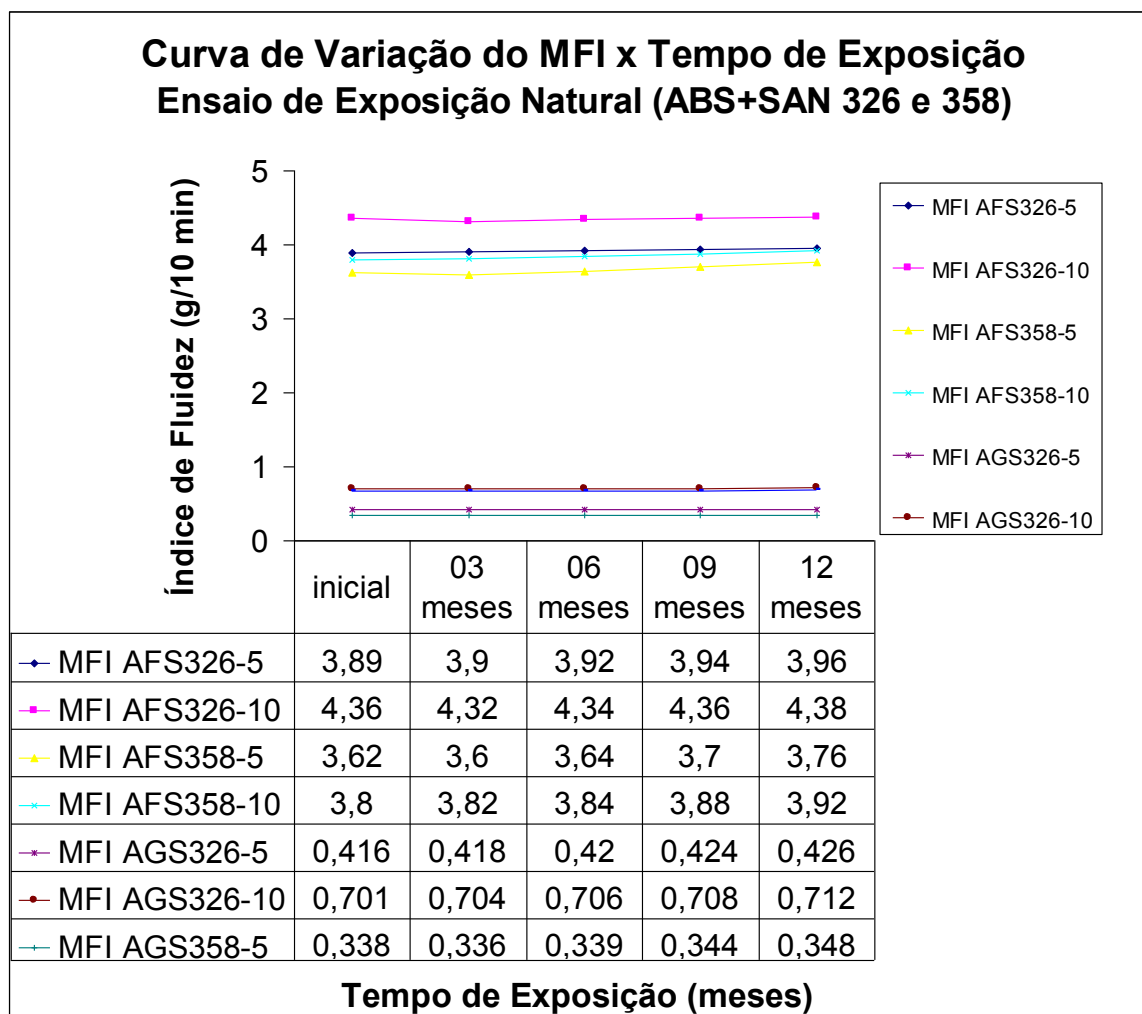


Tabela 4.34 Variação do Índice de Fluidez (MFI) de compostos em ABS aditivados de SAN em exposição natural



#### 4. 5. 2 Análise de MFI após exposição ao QUV-B

As amostras de plaquetas injetadas foram submetidas em exposição ao QUV-B, obtendo-se os seguintes resultados, conforme apresentados nas Tabelas 4.35 e 4.36.

Tabela 4.35 Variação do índice de Fluidez (MFI) em exposição ao QUV em compostos de ABS.

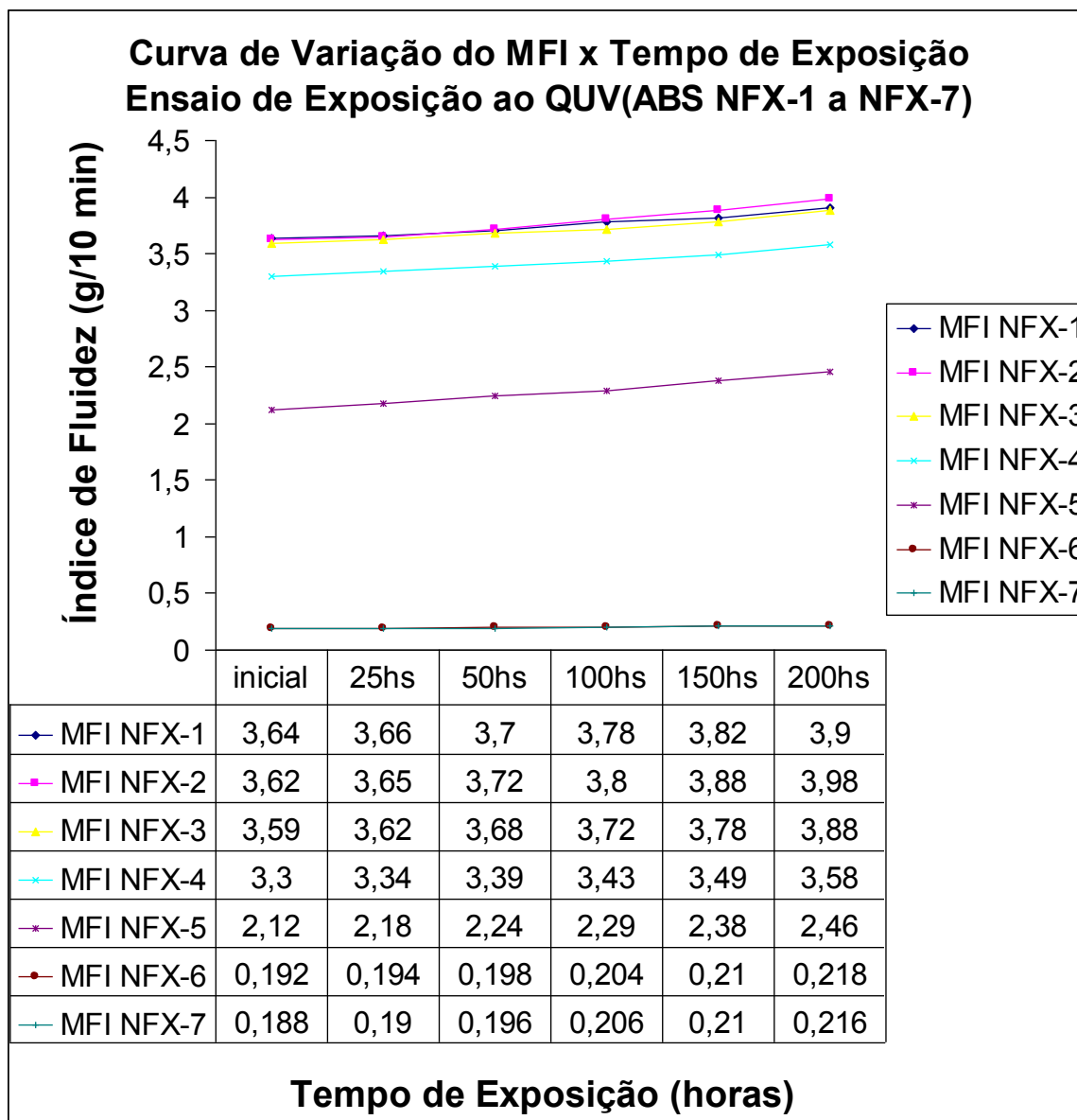
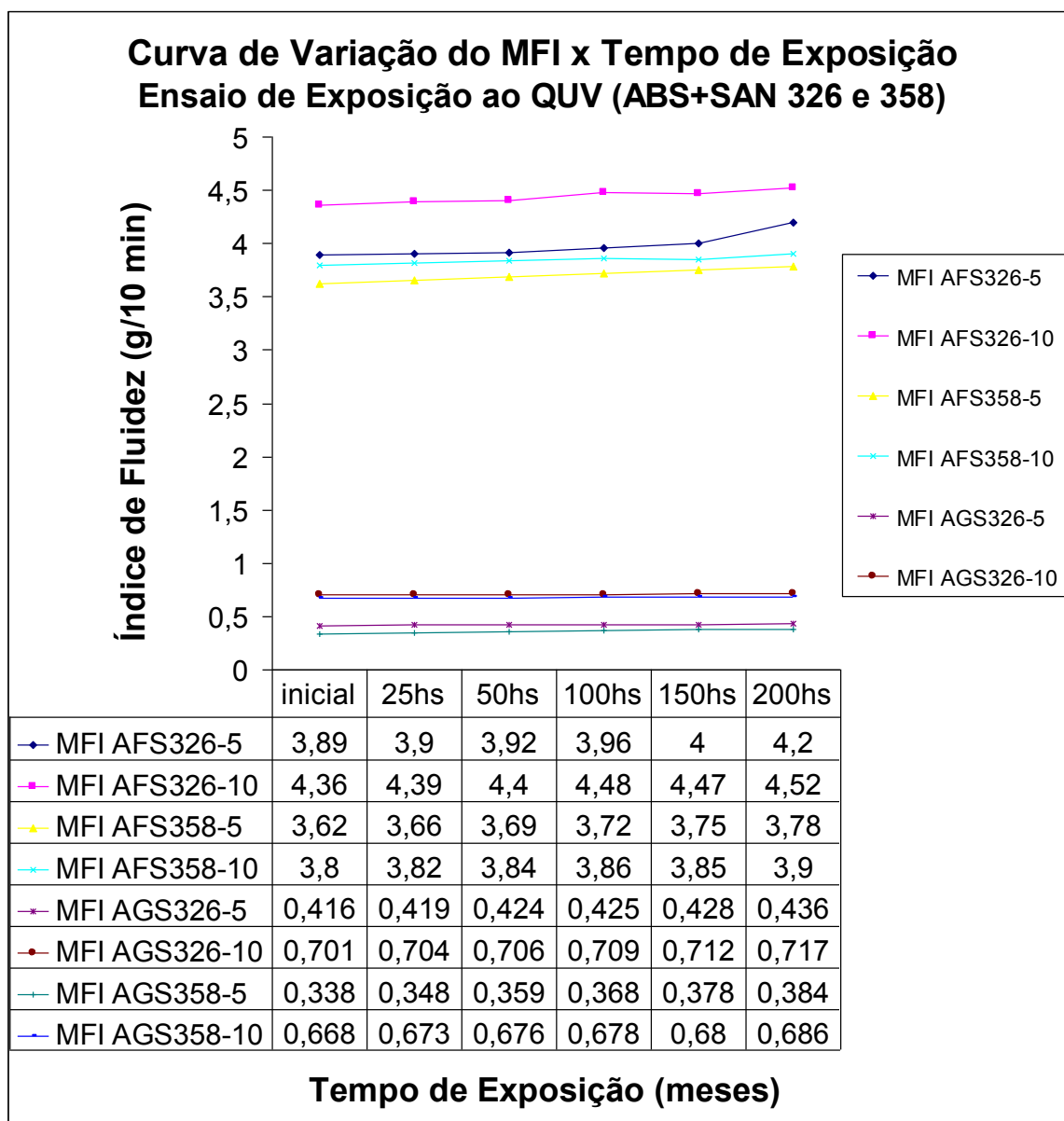


Tabela 4.36 Variação do índice de Fluidez (MFI) em exposição ao QUV em compostos de ABS aditivados com SAN



#### 4. 5. 3 Análise de MFI após exposição ao WOM

As amostras de plaquetas injetadas foram submetidas em exposição ao Weather-Ometer (WOM), obtendo-se os seguintes resultados, conforme apresentados nas Tabelas 4.37. e 4.38.

Tabela 4.37 Variação do Índice de Fluidez (MFI) em exposição ao WOM dos compostos em ABS

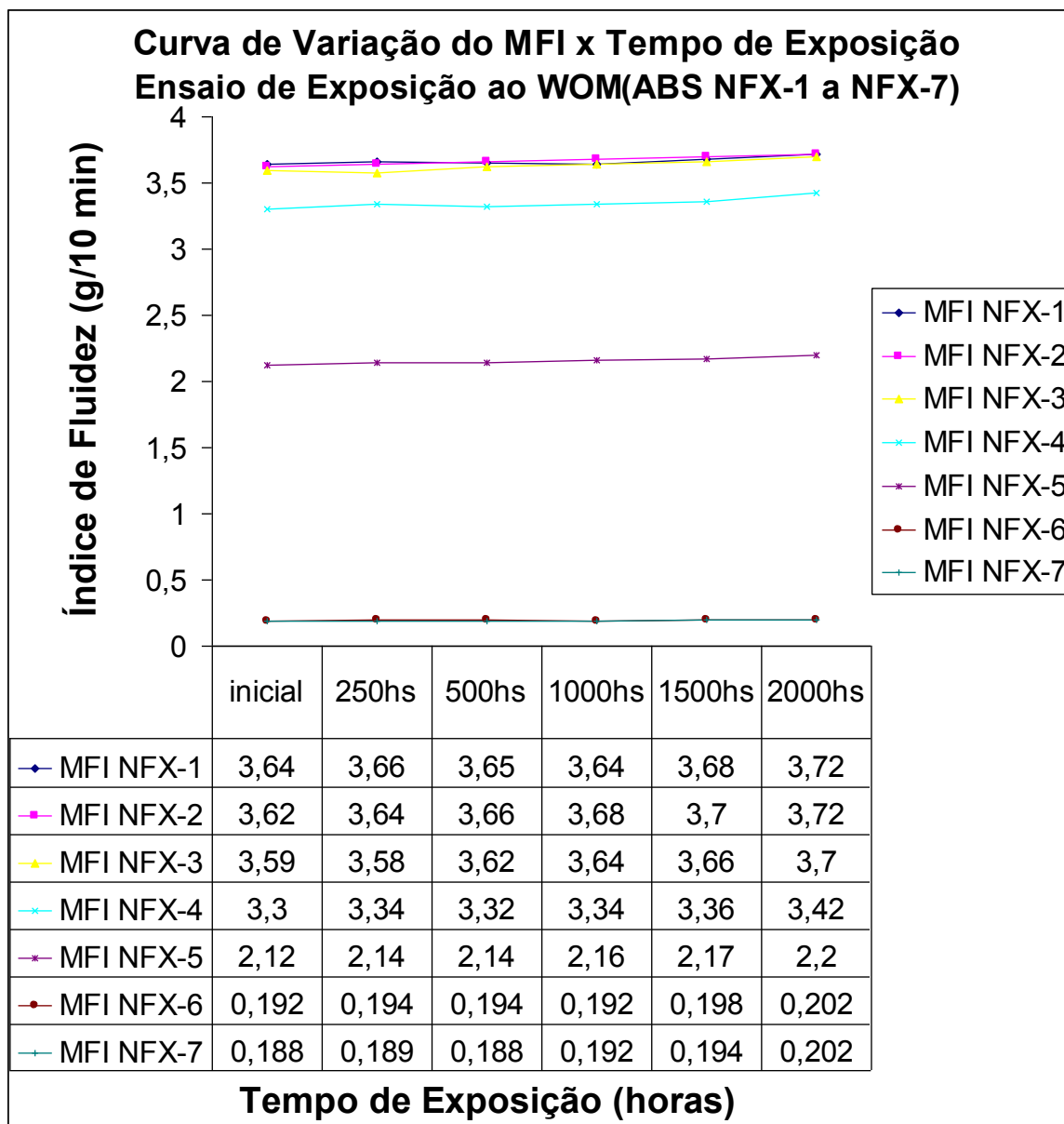
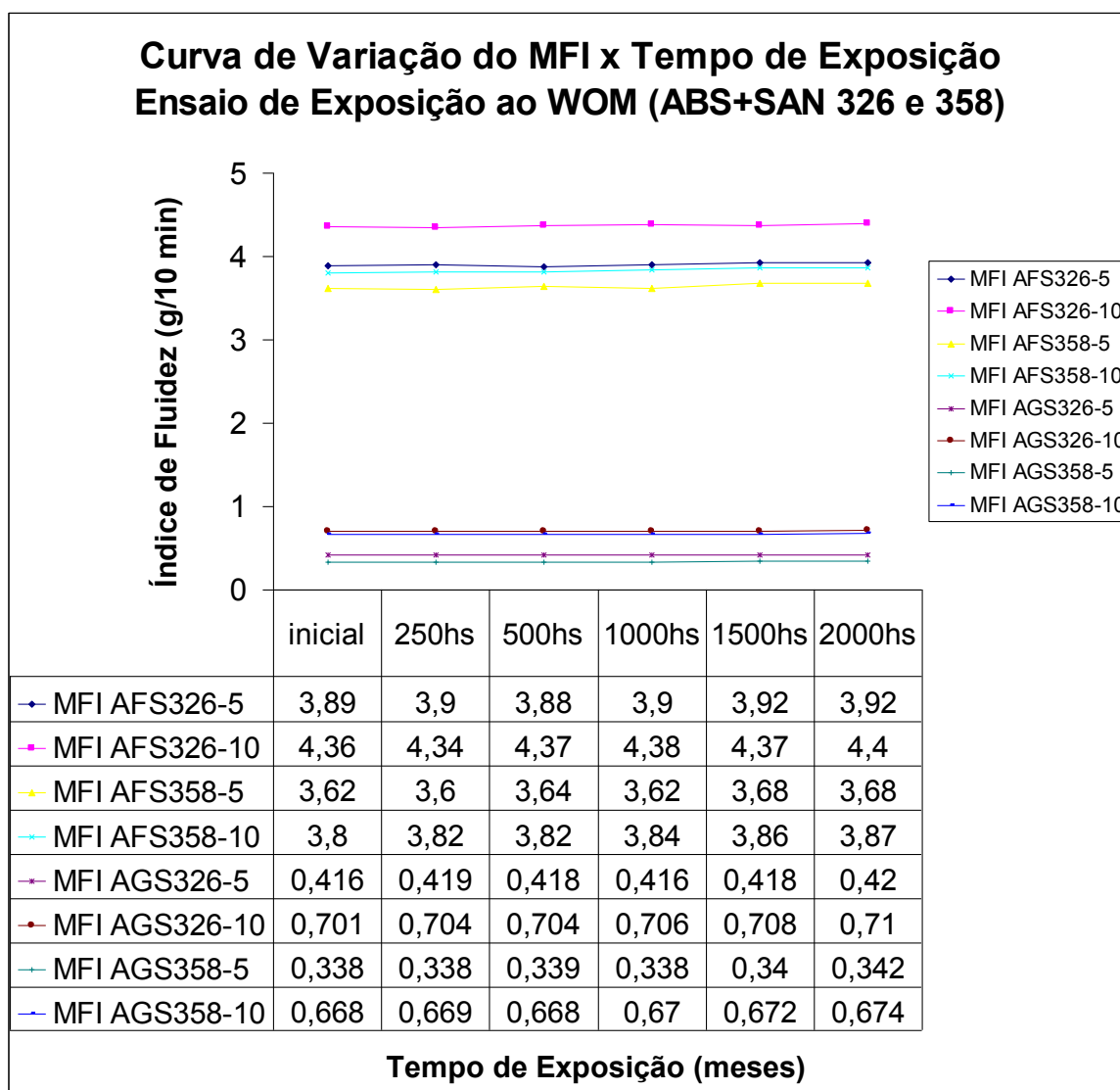


Tabela 4.38 Variação do índice de Fluidez (MFI) em exposição ao WOM em compostos de ABS aditivados com SAN



#### 4. 5. 4 Considerações das Análises do Índice de Fluidez dos compostos[74]

As medidas da fluidez dos compostos em ABS fornecem resultados importantes em relação aos compostos e sua degradação. Observou-se que, mesmo com os diferentes comportamentos apresentados, os compostos do tipo AF (AF3500 e AF3502) são similares em fluidez, enquanto o ABS do tipo AG1000, apresentou fluidez muito menor, o que é compatível com a maior porcentagem de fase borrachosa apresentada por estes.

Em relação às medidas de fluidez ao longo dos ensaios de exposição, foi observado que essa propriedade se manteve praticamente inalterada, indicando que a degradação ocorreram de forma significativa somente a nível superficial. As plaquetas que foram expostas aos ensaios, foram cortadas e submetidas ao ensaio de fluidez, e assim, sendo a degradação extremamente superficial, não alterou a estrutura da maior parte das cadeias dos polímeros e assim, não causou alterações significativas na fluidez dos compostos.

Observou-se ainda que, de forma geral, ocorreu menor variação do Índice de fluidez nos compostos aditivados de SAN em relação aos compostos somente em ABS, o que pode ser atribuído à diminuição do teor de butadieno, bem como pelo aumento do teor da fase amorfa de SAN livre, protegendo de forma mais eficaz as partículas de borracha.

A variação dos valores dos índices de fluidez dos compostos ao longo do tempo nos diferentes ensaios de exposição, apesar de serem baixos, também mostram o grau de agressividade de cada uma destas exposições aos compostos. Desta forma observou-se alterações mais significativas do MFI após exposição natural e principalmente ao QUV-B quando comparados aos ensaios realizados em Weather Ometer, onde os valores permaneceram praticamente inalterados nas amostras expostas em todos os períodos de ensaio.

#### **4. 6 Análise de Composição Química dos Compostos**

Neste trabalho procurou-se equalizar os parâmetros dos processos de extrusão e injeção dos compostos estudados, bem como utilizar os mesmos componentes e as mesmas condições de preparo e manuseio, além de fazer com que os tons dos brancos obtidos para cada formulação, atingisse certa característica de cor no sistema CIELab. Isto teve como objetivo, minimizar as variáveis e permitir comparações das propriedades dos compostos utilizando diferentes sistemas de estabilização bem como alterando-se as quantidades utilizadas destes. Permitiu também comparar o efeito causado pela adição de pequenas quantidades de SAN “livre” de alta fluidez em relação às amostras em ABS, verificando-se as melhorias na resistência ao amarelecimento dos

compostos obtidos, visto que este foi o principal objetivo do trabalho, já que a utilização destes compostos é em eletrodomésticos que podem apresentar esse efeito de amarelecimento que é negativo às expectativas dos consumidores.

#### 4. 6. 1 Análise de Monômeros Residuais

Através de extração com toluol e análise por cromatografia gasosa, fez-se a análise de composição de monômeros residuais presentes nos polímeros naturais utilizados neste trabalho sendo as amostras enviadas para a Formosa Polimers para a realização destas análises. Os teores presentes em cada uma das resinas em ABS utilizadas neste trabalho, estão descritos na Tabela 4.39:

Tabela 4.39 Teor monômeros residuais totais dos ABS utilizados nos compostos

AMOSTRA	Teor de Monômeros Residuais (ppm)
AF 3500 (lote 1)	25
AF 3500 (lote 2)	27
AF 3502	38
AG 1000	44
AF 3500 (SAN)	29
AG 1000 (SAN)	48

Os teores de monômeros residuais encontrados podem ser considerados baixos para todos os compostos, e aparecem em teores relativamente próximos entre si de forma que não devem interferir, de forma acentuada, nos mecanismos de degradação dos compostos estudados, permitindo-nos fazer correlações importantes à cerca dos comportamentos mecânicos e ópticos após os períodos de exposição às radiações.

#### 4. 6. 2 Análise da Composição relativa dos componentes monoméricos

Utilizando-se a espectroscopia no infravermelho, cujos espectros obtidos estão apresentados no apêndice VI e através das técnicas de análise elementar

para medida do teor de acrilonitrila e Índice de lodo para análise do teor de butadieno, fez-se a análise das proporções relativas dos monômeros de estireno, butadieno e acrilonitrila que compõe o terpolímero de ABS dos compostos, conforme descrito na Tabela 4.40 que segue:

Tabela 4.40 % Relativa dos teores dos meros que compõem os compostos estudados obtidos por Espectroscopia de FTIR comparativamente aos valores obtidos por métodos químicos (Índice de lodo / Análise Elementar)

<b>Amostra*</b>	<b>COMPOSTOS QUE FORAM UTILIZADOS</b>	<b>% ACRILONITRILA</b>	<b>% BUTADIENO</b>	<b>% ESTIRENO</b>
AF3500 Lt 01	NFX-1; NFX-2; NFX-3	22,5 (21,9)	22,3 (23,4)	55,2 (54,70)
AF 3500 utilizado p/ ABS+SAN	Todos os compostos ABS com 5 e 10% SAN	22,8 (22,6)	21,5 (22,0)	55,7 (55,4)
AF3500 Lt 02 (lote com aspecto amarelado)	NFX-4	21,8 (21,3)	15,0 (15,7)	63,2 (63,6)
AF3500 Lt 02 (amostra para confirmação)		23,0 (22,6)	15,3 (15,1)	61,7 (62,3)
AF3502	NFX-5	18,3 (18,5)	15,2 (15,6)	66,5 (65,9)
AF 3502 (amostra confirmação)		18,3 (17,9)	15,1 (15,8)	66,6 (66,3)
AG 1000	NFX-6 e NFX-7	19,6 (19,3)	25,9 (24,7)	54,5 (56,0)
AG 1000 utilizado p/ ABS+SAN	Todos compostos 5 e 10% de SAN	21,1 (20,5)	27,0 (25,9)	51,9 (53,6)
SAN KUMHO 326	Usados nos compostos ABS com 5 e 10%	21,5 (22,8)	-0,0000	78,6 (77,2)
SAN BASF 358	Usados nos compostos ABS com 5 e 10%	20,3 (21,2)	-0,0000	79,9 (78,8)
AF 3500 SAN 326/10	ABS AF 3500 com 10% de SAN 326 (Kumho) e SAN 358 (BASF)	24,0 (23,3)	19,6 (18,8)	56,4 (57,9)
AF 3500 SAN 358/10		23,6 (22,8)	19,6 (19,0)	56,8 (58,2)
AG 1000 SAN 326/10	ABS AG1000 com 10% de SAN 326 (Kumho) e SAN 358 (BASF)	20,9 (21,2)	23,5 (21,7)	55,6 (57,1)
AG 1000 SAN 358/10		19,1 (19,4)	21,8 (22,2)	59,1 (58,4)

\* Amostras referem-se às resinas puras, isto é, não pigmentadas nem aditivadas

Os resultados obtidos mostram que há uma boa correlação entre os métodos utilizados na determinação das quantidades relativas dos constituintes, de forma que permite a comparação entre os diferentes compostos utilizados, bem como permite correlacionar suas composições químicas com as propriedades dos compostos nos ensaios de exposição realizados.

Observa-se que a composição química do lote de ABS AF 3500 utilizado para preparar os compostos em ABS e o lote utilizado para o preparo dos compostos de ABS + SAN, apresentaram-se bastante similares de forma que nos permite correlacionar as propriedades obtidas entre estes compostos, atribuindo eventuais diferenças em aspectos como: teor e tipo de estabilizante utilizado, morfologia e quantidades relativas das fases e presença de SAN livre adicionado, o que é de grande importância para as comparações feitas entre os compostos neste trabalho.

Os compostos AF 3500 Lote-2 (lote mais amarelado) e o ABS AF 3502 (Abstron), apresentaram uma coloração inicial mais amarelada, que pode ser devido a variações de processamento na produção do ABS. Devido a esse fato é que foi sugerida a utilização de um maior teor de estabilizantes que os demais compostos. Porém, nestes mesmos compostos, observou-se um teor da fase borracha (butileno) menor que para os compostos em AF 3500, fato que pode juntamente com o maior teor de estabilizantes utilizados, ter colaborado para os melhores resultados obtidos em relação à resistência ao amarelecimento destes compostos.

Para o ABS AG 1000, também se utilizou diferentes lotes para o preparo dos compostos de ABS e de ABS + SAN, também observou-se composições químicas similares e que permitem correlações. Observou-se ainda, que ao comparar-se com os compostos de AF3500 e AF3502, apresentaram em sua composição química um teor mais elevado de borracha, acompanhada de menor teor de estireno na sua cadeia polimérica.

As análises das resinas de SAN utilizadas, mostraram serem similares em composição química, de forma que permitem relacionar o desempenho dos diferentes compostos de forma comparativa entre eles. Apesar de serem similares, no SAN 326 (Kumho) observou-se um teor ligeiramente maior de

acrilonitrila e menor teor de estireno comparado ao SAN 358 (BASF S.A.) utilizado.

Dos compostos obtidos utilizando-se ABS com aditivação de SAN, analisou-se as composições químicas dos compostos com 10% de SAN, que ocasionaram um aumento equivalente no teor de acrilonitrila e de estireno, e diminuíram proporcionalmente os teores de borracha nestes compostos.

#### **4. 6. 3 Análise de % SAN livre nos compostos**

Utilizando-se a técnica da ultracentrifugação descrita anteriormente, fez-se análise para a determinação da %SAN livre em relação aos compostos analisados, obtendo-se os resultados descritos na Tabela 4.41.

Tabela 4.41 Parâmetros para cálculo da % SAN total nos compostos utilizados

<b>Amostra</b>	<b>Massa (g) amostra</b>	<b>Massa (g) do Erlenmeyer 100 mL (P3)</b>	<b>Massa (g) Erlenmeyer 100mL + resíduo SAN (P4)</b>	<b>% de SAN total</b>
AF3500 Lt 01	0,7073	54,3733	54,8866	71,64
AF 3500 para ABS + SAN	0,7165	54,3742	54,8840	72,08
AF3500 Lt 02 (+ amarelado)	0,6975	53,2153	53,7580	77,81
AF3502	0,7008	53,1455	53,7605	87,76
AG1000	0,7136	59,7122	60,2183	70,92
AG1000 para ABS + SAN	0,7014	59,7096	60,1933	68,96
<b>Amostra</b>	<b>Massa (g) amostra</b>	<b>Massa (g) do Erlenmeyer 250mL (P3)</b>	<b>Massa (g) Erlenmeyer 250mL + resíduo SAN (P4)</b>	<b>% de SAN total</b>
AF 3500 SAN 326/10	0,7029	103,3655	103,9202	78,91
AF 3500 SAN 358/10	0,7135	107,3169	107,8946	80,97
AG 1000 SAN 326/10	0,7173	105,0316	105,5740	75,62
AG 1000 SAN 358/10	0,7007	99,6755	100,2061	75,72

Verificou-se que os compostos de ABS com menor teor de borracha, apresentaram maiores teores de SAN livre, como foi o caso dos compostos AF 3500 (lote 2) e o AF 3502, condição esta coerente com o esperado visto que o menor teor de borracha presente, conseqüentemente diminui a quantidade de SAN grafitizado na fase borrachosa. Esta condição de composição química é provavelmente, um dos fatores que ocasionam maior resistência ao amarelecimento destes compostos e que, ao mesmo tempo, ocasionam menor

tenacidade ao impacto que foram observadas nos mesmos quando comparados aos demais compostos em ABS.

Para os compostos de ABS adicionados de SAN, observou-se aumento proporcional dos teores de SAN livre em comparação com os compostos em ABS, conforme esperado, o que reforça a eficiência do método empregado na extração do SAN (ultracentrifugação) e do processamento de incorporação e mistura dos mesmos. O aumento do teor de SAN livre também favorece ao melhor desempenho dos compostos e especialmente do sistema de estabilização (fotoestabilizantes e antioxidantes) utilizado, pois possuem características mais compatíveis com a fase amorfa e polar do SAN presente em maior teor nestes compostos.

#### **4. 6. 4 Análise de % de Gel nos compostos em ABS e ABS + SAN**

Utilizando-se a técnica da ultracentrifugação e dissolução seletiva, fez-se a extração para análise da % de Gel que nos permite o posterior cálculo de parâmetros importantes como os índices de graftização e eficiência de graftização do butadieno dos compostos estudados. Através desta análise, obteve-se os seguintes parâmetros e % de Gel, descritos na Tabela 4.42.

Tabela 4.42 Parâmetros e % de Gel dos compostos em ABS e ABS+SAN

<b>Amostra</b>	<b>Massa (g) tubo + solvente + amostra</b>	<b>Massa (g) da amostra</b>	<b>Massa (g) do cadinho (P1)</b>	<b>Massa (g) cadinho + gel seco (P2)</b>	<b>% de Gel</b>
AG1000 p/ ABS+SAN	48,4	0,7288	31,5602	31,8121	34,56
AG1000	48,6	0,7301	31,5636	31,8134	34,22
AF3500 p/ ABS+SAN	49,5	0,7045	32,4578	32,6742	30,71
AF3500 Lt 01	49,5	0,7020	32,4548	32,6708	30,77
AF3500 Lt 02 (+amarelo)	49,5	0,7120	31,4005	31,5718	24,06
AF3502	49,7	0,7063	32,6806	32,8691	26,69
AF 3500 SAN 326/10	49,6	0,7029	32,3136	32,4936	25,61
AF 3500 SAN 358/10	50,5	0,7292	34,1549	34,3475	26,41
AG 1000 SAN 326/10	49,5	0,7144	34,1743	34,3883	29,96
AG 1000 SAN 358/10	48,4	0,7102	33,4841	33,6972	30,01

A % de Gel nos fornece a relação de fase borrachosa (butadieno) e SAN graftizado a esta fase, que estão presentes nos compostos, o que nos permite ter uma relação de como a fase borracha está tenacificando a fase amorfa, mas que, ao mesmo tempo deixa-a mais “protegida” aos efeitos de degradação do meio em que ficam expostos e, desta forma, podem favorecer aos melhores desempenhos quanto ao amarelecimento.

Como resultados desta análise, encontramos maior % Gel em compostos que utilizaram o AG 1000, frente aos que utilizaram o ABS AF 3500 (lote 1). Encontrou-se teores ainda menores de Gel nos compostos que utilizaram o AF 3500 (lote 2) e o ABS AF 3502.

Para os compostos que utilizaram ABS aditivado com SAN, verificou-se uma redução de aproximadamente 10% no teor de Gel, conforme esperado pela introdução de 10% de SAN livre a estes compostos.

#### **4. 6. 5 Análise do Índice de Graftização e Eficiência de Graftização nos compostos**

Utilizando-se alguns dos dados obtidos nas análises anteriores, fez-se os cálculos para obtenção dos Índices de Graftização e a Eficiência de Graftização dos compostos estudados, obtendo-se os resultados descritos na Tabela 4.43:

Tabela 4.43 Parâmetros envolvidos e Cálculo do Índice de Graftização e Eficiência de Graftização das Cadeias Poliméricas

Amostra	% SAN total	% BUTADIENO	% Fase Gel	Índice de Graftização (%)	Eficiência Graftização (%)
AF3500 Lt 01	71,64	22,3000	30,7700	37,98	37,64
AF 3500 p/ ABS+SAN	72,08	21,5000	30,7100	42,84	40,39
AF3500 Lt 02 (+ amarelado)	77,81	15,0000	24,0600	60,40	41,56
AF3502	87,76	15,2000	26,6900	75,59	62,79
AG 1000	70,92	25,9000	34,2200	32,12	42,45
AG 1000 p/ ABS+SAN	68,96	27,0000	34,5600	28,00	35,83
AF 3500 SAN 326/10	77,92	19,6000	25,6100	30,66	25,04
AF 3500 SAN 358/10	80,97	19,6000	26,4100	34,74	28,86
AG 1000 SAN 326/10	72,83	23,5000	29,9600	27,49	30,91
AG 1000 SAN 358/10	75,72	21,8000	30,0100	37,66	42,98

Através da utilização das fórmulas descritas, calculou-se alguns dos parâmetros que envolvem a relação da interação química entre a fase borracha e a fase formada por SAN.

Os dados nos mostram que os materiais com os menores teores de borracha apresentaram os maiores índices de graftização, em que a fase borrachosa pode estar mais “protegida” de reações e assim, favorecem o melhor desempenho destes quando comparamos aos demais compostos estudados.

Já o parâmetro “eficiência de graftização”, apresentou valores similares entre os compostos em ABS e uma redução desta grandeza em relação aos compostos com adição de SAN (ABS+SAN), que como ficam “livres” e não se graftizam com a fase borrachosa, ocasionam uma queda em relação aos valores correspondentes dos compostos somente em ABS.

#### **4. 6. 6 Análise da Distribuição dos Tamanhos de Partículas por Difratometria de Laser dos compostos em ABS e ABS + 10% SAN.**

Aspectos muito interessantes foram observados com a análise de distribuição de tamanho de partículas dos compostos analisados, e que se relacionam com os resultados obtidos nos ensaios de exposição. A Tabela 4.44 apresenta as curvas de distribuição dos tamanhos de partículas dos compostos em ABS e ABS+SAN enquanto que as Tabelas 45 a 52 mostram os histogramas obtidos na análise utilizando o Equipamento de “Malvern” que geraram esses dados para os compostos.

Entre os compostos do tipo AF 3500, observamos que ambos os lotes (lote 1 e lote 2) apresentaram a distribuição de partículas de borracha em sua grande maioria com tamanhos entre 0,10 e 1,00 micras, correspondendo em torno de 30% do total de partículas. O composto AF 3500 (lote 2), apresentou uma distribuição mais dispersa, com partículas de tamanhos maiores, mas por outro lado, com uma grande porcentagem de partículas menores que 1,01  $\mu\text{m}$ . Já o composto AF 3500 (lote 1), mostrou uma distribuição mais concentrada em partículas menores, apresentando as partículas quase que totalmente em tamanhos de até 10  $\mu\text{m}$ . Este fato associado a outros fatores verificados como o menor teor de fase borrachosa presente e um maior índice de graftização, justificam por si só, a melhor eficiência deste material frente aos ensaios de exposição à radiações em relação ao AF 3500 lote 2.

Já a amostra do ABS AF 3502, apresentou partículas borrachosas com uma distribuição bastante dispersa em relação aos compostos utilizando-se o ABS AF 3500 e cujas partículas apresentaram-se com tamanhos médios distribuídos uniformemente até 20  $\mu\text{m}$ , distribuição esta que não favorece ao melhor desempenho quanto à resistência à degradação, que está relacionado a tamanhos de partículas menores. O baixo teor relativo de fase borrachosa frente aos outros compostos e o maior teor de estabilizantes utilizados, indicado pela especificação comercial da Nitriflex, deve colaborar para os melhores resultados obtidos deste material quando em exposição às radiações.

Para os compostos AF 3500 aditivados com SAN 10%, notou-se um aumento da quantidade de partículas menores, sendo 90% delas com tamanhos inferiores a 5  $\mu\text{m}$  e um aumento substancial das partículas menores que 1,01  $\mu\text{m}$ , que pode estar relacionado com uma melhor dispersão das partículas de borracha devido ao acréscimo de SAN aos compostos, evitando a formação de agregados, o que juntamente com o decréscimo da quantidade da fase borrachosa, contribuem para a melhoria da proteção da mesma e favorecem ao melhor desempenho destes compostos em relação à exposição às radiações. Outro efeito que pode estar relacionado à melhoria das propriedades ópticas é o ganho em termos de resistência química à intempéries devido ao aumento do teor de SAN, visto que é uma fase mais resistente a ataques químicos e assim, pode ter favorecido ao aumento da resistência, minimizando a ocorrência de reações de degradação que ocasionaram a formação de partículas soltas em exposição natural, o que não foi observado nestes compostos, enquanto observou-se largamente essa ocorrência nos compostos em ABS somente.

O efeito de adição de SAN apresentou características diferentes para os compostos em ABS AG 1000, que mostraram uma ligeira diminuição da quantidade de partículas menores que 1,01  $\mu\text{m}$ , aumentando a quantidade de partículas maiores até 10,01  $\mu\text{m}$ , inclusive apresentando pequena fração de partículas de tamanhos maiores que aquelas encontradas nos compostos similares de ABS. O efeito é visualizado como se deslocasse ligeiramente a curva de distribuição de tamanho para a direita, como visto nas curvas obtidas destes compostos em relação ao ABS AG 1000.

A associação do SAN livre às cadeias de SAN enxertadas na borracha, pode ser a causa do leve aumento do tamanho das partículas observadas nestes compostos e colabora para maior proteção das partículas de borracha o que está de acordo com o melhor desempenho destes compostos em relação à degradação por exposição aos ensaios acelerados e naturais, onde em todos eles, os compostos de ABS AG1000 aditivados de SAN apresentaram desempenho superior quanto à resistência ao amarelecimento.

A Distribuição dos Tamanhos de Partículas em cada um dos compostos de ABS e ABS+SAN obtidos por Difractometria de Laser, estão descritos na Tabela 4.44.

Os histogramas obtidos nas análises em equipamento de “Malvern” para todos os compostos analisados, estão apresentados nas Tabelas 4.45 a 4.52.

Tabela 4.44 Análise da Distribuição dos Tamanhos de Partículas por Difratomia de Laser dos compostos em ABS e ABS+SAN

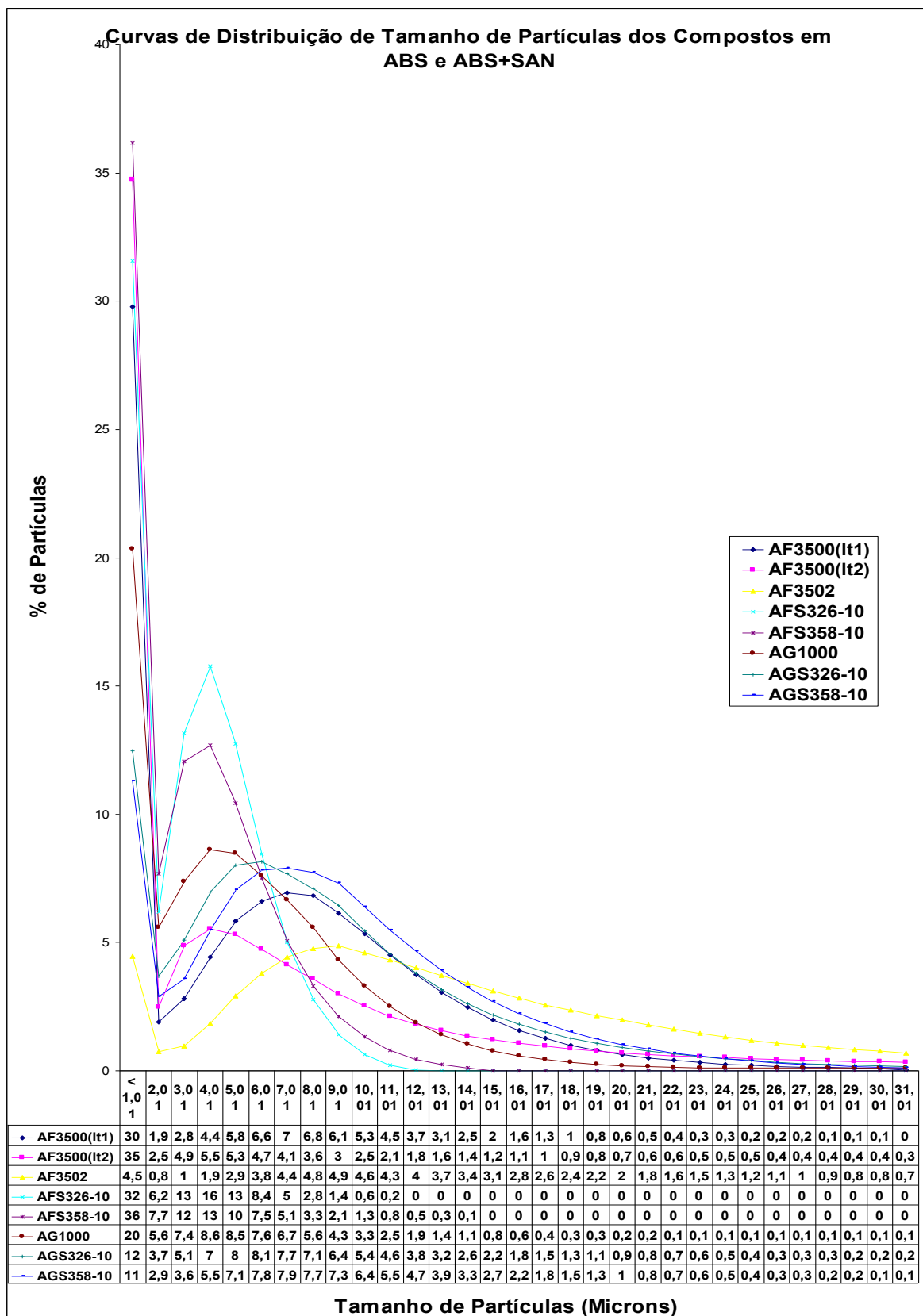


Tabela 4.45 Histograma da Distribuição dos Tamanhos de Partículas por Difractometria de Laser do composto em ABS AF 3500 Lt1

Result: Histogram Table							
ID: AF 3500 Lt 1		Run No: 27		Measured: 10/26/11 3:09PM			
File: OSSIG		Rec. No: 247		Analysed: 10/26/11 3:09PM			
Path: C:\SIZERMP\DATA\		Source: Analysed					
Sampler: MS1		Analysis: Poly disperse		Measured Beam Obscuration: 17.0 %		Residual: 1.513 %	
Presentation: 5OHD		Modifications: None					
Conc. = 0.0067 %Vol		Density = 1.000 g/cm <sup>3</sup>		S.S.A. = 6.2887 m <sup>2</sup> /g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 6.38 um		D[3, 2] = 0.95 um			
D(v, 0.1) = 0.29 um		D(v, 0.5) = 5.82 um		D(v, 0.9) = 13.87 um			
Span = 2.333E+00		Uniformity = 7.807E-01					
Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %
0.010	29.79	25.01	0.17	50.01	0.00	75.00	0.00
1.01	1.80	26.01	0.15	51.00	0.00	76.00	0.00
2.01	2.80	27.01	0.13	52.00	0.00	77.00	0.00
3.01	4.43	28.01	0.10	53.00	0.00	78.00	0.00
4.01	5.83	29.01	0.07	54.00	0.00	79.00	0.00
5.01	6.61	30.01	0.04	55.00	0.00	80.00	0.00
6.01	6.95	31.01	0.03	56.00	0.00	81.00	0.00
7.01	6.83	32.01	0.03	57.00	0.00	82.00	0.00
8.01	6.14	33.01	0.02	58.00	0.00	83.00	0.00
9.01	5.34	34.01	0.02	59.00	0.00	84.00	0.00
10.01	4.51	35.01	0.01	60.00	0.00	85.00	0.00
11.01	3.74	36.01	0.00	61.00	0.00	86.00	0.00
12.01	3.05	37.01	0.00	62.00	0.00	87.00	0.00
13.01	2.47	38.01	0.00	63.00	0.00	88.00	0.00
14.01	1.98	39.01	0.00	64.00	0.00	89.00	0.00
15.01	1.58	40.01	0.00	65.00	0.00	90.00	0.00
16.01	1.26	41.01	0.00	66.00	0.00	91.00	0.00
17.01	1.00	42.01	0.00	67.00	0.00	92.00	0.00
18.01	0.79	43.01	0.00	68.00	0.00	93.00	0.00
19.01	0.63	44.01	0.00	69.00	0.00	94.00	0.00
20.01	0.50	45.01	0.00	70.00	0.00	95.00	0.00
21.01	0.40	46.01	0.00	71.00	0.00	96.00	0.00
22.01	0.32	47.01	0.00	72.00	0.00	97.00	0.00
23.01	0.25	48.01	0.00	73.00	0.00	98.00	0.00
24.01	0.21	49.01	0.00	74.00	0.00	99.00	0.00
25.01		50.01	0.00	75.00	0.00	100.00	0.00

Tabela 4.46 Histograma da Distribuição dos Tamanhos de Partículas por Difractometria de Laser do composto em ABS AF 3500 Lt2

Result: Histogram Table							
ID: AF 3500 Lt 2		Run No: 32		Measured: 10/26/11 3:35PM			
File: OSSIG		Rec. No: 251		Analysed: 10/26/11 3:35PM			
Path: C:\SIZERMP\DATA\		Source: Analysed					
Sampler: MS1		Analysis: Poly disperse		Measured Beam Obscuration: 17.2 %		Residual: 0.989 %	
Presentation: 5OHD		Modifications: None					
Conc. = 0.0061 %Vol		Density = 1.000 g/cm <sup>3</sup>		S.S.A. = 6.7188 m <sup>2</sup> /g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 14.30 um		D[3, 2] = 0.89 um			
D(v, 0.1) = 0.30 um		D(v, 0.5) = 4.45 um		D(v, 0.9) = 36.86 um			
Span = 8.223E+00		Uniformity = 2.949E+00					
Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %
0.010	34.73	25.01	0.44	50.01	0.16	75.00	0.08
1.01	2.48	26.01	0.41	51.00	0.15	76.00	0.08
2.01	4.87	27.01	0.39	52.00	0.15	77.00	0.07
3.01	5.54	28.01	0.37	53.00	0.14	78.00	0.07
4.01	5.32	29.01	0.35	54.00	0.14	79.00	0.07
5.01	4.73	30.01	0.33	55.00	0.14	80.00	0.07
6.01	4.13	31.01	0.32	56.00	0.13	81.00	0.07
7.01	3.57	32.01	0.30	57.00	0.13	82.00	0.07
8.01	3.00	33.01	0.29	58.00	0.12	83.00	0.06
9.01	2.52	34.01	0.28	59.00	0.12	84.00	0.06
10.01	2.13	35.01	0.27	60.00	0.12	85.00	0.06
11.01	1.82	36.01	0.26	61.00	0.11	86.00	0.06
12.01	1.56	37.01	0.25	62.00	0.11	87.00	0.06
13.01	1.36	38.01	0.24	63.00	0.11	88.00	0.06
14.01	1.20	39.01	0.23	64.00	0.10	89.00	0.06
15.01	1.06	40.01	0.22	65.00	0.10	90.00	0.06
16.01	0.95	41.01	0.21	66.00	0.10	91.00	0.05
17.01	0.85	42.01	0.21	67.00	0.10	92.00	0.05
18.01	0.77	43.01	0.20	68.00	0.09	93.00	0.05
19.01	0.70	44.01	0.19	69.00	0.09	94.00	0.05
20.01	0.64	45.01	0.19	70.00	0.09	95.00	0.05
21.01	0.59	46.01	0.18	71.00	0.09	96.00	0.05
22.01	0.54	47.01	0.17	72.00	0.08	97.00	0.05
23.01	0.51	48.01	0.17	73.00	0.08	98.00	0.05
24.01	0.47	49.01	0.16	74.00	0.08	99.00	0.05
25.01		50.01	0.16	75.00	0.08	100.00	0.05

Tabela 4.47 Histograma da Distribuição dos Tamanhos de Partículas por Difratomia de Laser do composto em ABS AF 3502

Result: Histogram Table							
ID: AF 3502		Run No: 25		Measured: 10/26/11 2:41PM			
File: OSSIG		Rec. No: 245		Analysed: 10/26/11 2:41PM			
Path: C:\SIZERMP\DATA\		Source: Analy sed					
Sampler: MS1		Analysis: Poly disperse		Measured Beam Obscuration: 16.6 %		Residual: 0.560 %	
Presentation: 5OHD		Modifications: None					
Conc. = 0.0194 %Vol		Density = 1.000 g/cm <sup>3</sup>		S.S.A. = 1.3304 m <sup>2</sup> /g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 27.38 um		D[3, 2] = 4.51 um			
D(v, 0.1) = 4.72 um		D(v, 0.5) = 13.94 um		D(v, 0.9) = 58.36 um			
Span = 3.846E+00		Uniformity = 1.401E+00					
Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %
0.010	4.45	25.01	1.19	50.01	0.23	75.00	0.12
1.01	0.75	26.01	1.08	51.00	0.22	76.00	0.11
2.01	0.96	27.01	0.98	52.00	0.22	77.00	0.11
3.01	1.85	28.01	0.90	53.00	0.21	78.00	0.11
4.01	2.92	29.01	0.82	54.00	0.20	79.00	0.11
5.01	3.81	30.01	0.76	55.00	0.20	80.00	0.10
6.01	4.42	31.01	0.70	56.00	0.19	81.00	0.10
7.01	4.76	32.01	0.64	57.00	0.18	82.00	0.10
8.01	4.86	33.01	0.59	58.00	0.18	83.00	0.10
9.01	4.79	34.01	0.55	59.00	0.17	84.00	0.10
10.01	4.59	35.01	0.51	60.00	0.17	85.00	0.09
11.01	4.33	36.01	0.48	61.00	0.16	86.00	0.09
12.01	4.02	37.01	0.45	62.00	0.16	87.00	0.09
13.01	3.71	38.01	0.42	63.00	0.15	88.00	0.09
14.01	3.40	39.01	0.40	64.00	0.15	89.00	0.09
15.01	3.10	40.01	0.37	65.00	0.15	90.00	0.09
16.01	2.83	41.01	0.35	66.00	0.14	91.00	0.08
17.01	2.57	42.01	0.33	67.00	0.14	92.00	0.08
18.01	2.36	43.01	0.32	68.00	0.14	93.00	0.08
19.01	2.16	44.01	0.30	69.00	0.13	94.00	0.08
20.01	1.98	45.01	0.29	70.00	0.13	95.00	0.08
21.01	1.80	46.01	0.28	71.00	0.13	96.00	0.08
22.01	1.62	47.01	0.26	72.00	0.12	97.00	0.07
23.01	1.45	48.01	0.25	73.00	0.12	98.00	0.07
24.01	1.31	49.01	0.24	74.00	0.12	99.00	0.07
25.01		50.01		75.00	0.12	100.00	0.07

Tabela 4.48 Histograma da Distribuição dos Tamanhos de Partículas por Difratomia de Laser do composto em ABS AG 1000

Result: Histogram Table							
ID: AG 1000		Run No: 26		Measured: 10/26/11 2:58PM			
File: OSSIG		Rec. No: 246		Analysed: 10/26/11 2:58PM			
Path: C:\SIZERMP\DATA\		Source: Analy sed					
Sampler: MS1		Analysis: Poly disperse		Measured Beam Obscuration: 19.8 %		Residual: 0.851 %	
Presentation: 5OHD		Modifications: None					
Conc. = 0.0085 %Vol		Density = 1.000 g/cm <sup>3</sup>		S.S.A. = 4.8950 m <sup>2</sup> /g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 15.92 um		D[3, 2] = 1.23 um			
D(v, 0.1) = 0.35 um		D(v, 0.5) = 4.96 um		D(v, 0.9) = 41.77 um			
Span = 8.354E+00		Uniformity = 2.800E+00					
Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %
0.010	20.35	25.01	0.10	50.01	0.13	75.00	0.09
1.01	5.58	26.01	0.10	51.00	0.13	76.00	0.08
2.01	7.39	27.01	0.11	52.00	0.13	77.00	0.08
3.01	8.61	28.01	0.11	53.00	0.13	78.00	0.08
4.01	8.49	29.01	0.11	54.00	0.13	79.00	0.08
5.01	7.61	30.01	0.12	55.00	0.13	80.00	0.08
6.01	6.65	31.01	0.12	56.00	0.13	81.00	0.08
7.01	5.59	32.01	0.12	57.00	0.12	82.00	0.08
8.01	4.31	33.01	0.12	58.00	0.12	83.00	0.08
9.01	3.30	34.01	0.13	59.00	0.12	84.00	0.07
10.01	2.50	35.01	0.13	60.00	0.12	85.00	0.07
11.01	1.88	36.01	0.13	61.00	0.11	86.00	0.07
12.01	1.40	37.01	0.14	62.00	0.11	87.00	0.07
13.01	1.05	38.01	0.14	63.00	0.11	88.00	0.07
14.01	0.78	39.01	0.14	64.00	0.11	89.00	0.07
15.01	0.58	40.01	0.14	65.00	0.11	90.00	0.07
16.01	0.44	41.01	0.14	66.00	0.10	91.00	0.07
17.01	0.33	42.01	0.14	67.00	0.10	92.00	0.06
18.01	0.25	43.01	0.14	68.00	0.10	93.00	0.06
19.01	0.20	44.01	0.14	69.00	0.10	94.00	0.06
20.01	0.16	45.01	0.14	70.00	0.09	95.00	0.06
21.01	0.13	46.01	0.14	71.00	0.09	96.00	0.06
22.01	0.12	47.01	0.14	72.00	0.09	97.00	0.06
23.01	0.11	48.01	0.14	73.00	0.09	98.00	0.06
24.01	0.10	49.01	0.14	74.00	0.09	99.00	0.06
25.01		50.01		75.00	0.09	100.00	0.06

Tabela 4.49 Histograma da Distribuição dos Tamanhos de Partículas por Difratometria de Laser do composto ABS AF3500+10%SAN 326 (AFS326-10)

**Result: Histogram Table**

ID: AF3500 S326/10		Run No: 1		Measured: 10/28/11 10:39AM	
File: OSSIG		Rec. No: 252		Analysed: 10/28/11 10:39AM	
Path: C:\SIZERMP\DATA\		Source: Analysed			

Sampler: MS1		Measured Beam		Obscuration: 18.8 %	
Presentation: 5OHD		Analysis: Poly disperse		Residual: 0.617 %	
Modifications: None					

Conc. = 0.0057 %Vol		Density = 1.000 g/cm <sup>3</sup>		S.S.A. = 6.4372 m <sup>2</sup> /g	
Distribution: Volume		D[4, 3] = 6.70 um		D[3, 2] = 0.93 um	
D(v, 0.1) = 0.32 um		D(v, 0.5) = 2.95 um		D(v, 0.9) = 6.36 um	
Span = 2.052E+00		Uniformity = 1.911E+00			

Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %
0.010	31.58	25.01	0.00	50.01	0.00	75.00	0.00
1.01	6.20	26.01	0.00	51.00	0.00	76.00	0.00
2.01	13.17	27.01	0.00	52.00	0.00	77.00	0.00
3.01	15.77	28.01	0.00	53.00	0.00	78.00	0.00
4.01	12.74	29.01	0.00	54.00	0.00	79.00	0.00
5.01	8.44	30.01	0.00	55.00	0.00	80.00	0.00
6.01	5.01	31.01	0.00	56.00	0.00	81.00	0.00
7.01	2.77	32.01	0.00	57.00	0.00	82.00	0.00
8.01	1.41	33.01	0.00	58.00	0.00	83.00	0.00
9.01	0.64	34.01	0.00	59.00	0.00	84.00	0.00
10.01	0.22	35.01	0.00	60.00	0.00	85.00	0.00
11.01	0.03	36.01	0.00	61.00	0.00	86.00	0.00
12.01	0.00	37.01	0.00	62.00	0.00	87.00	0.00
13.01	0.00	38.01	0.00	63.00	0.00	88.00	0.00
14.01	0.00	39.01	0.00	64.00	0.00	89.00	0.00
15.01	0.00	40.01	0.00	65.00	0.00	90.00	0.00
16.01	0.00	41.01	0.00	66.00	0.00	91.00	0.00
17.01	0.00	42.01	0.00	67.00	0.00	92.00	0.00
18.01	0.00	43.01	0.00	68.00	0.00	93.00	0.00
19.01	0.00	44.01	0.00	69.00	0.00	94.00	0.00
20.01	0.00	45.01	0.00	70.00	0.00	95.00	0.00
21.01	0.00	46.01	0.00	71.00	0.00	96.00	0.00
22.01	0.00	47.01	0.00	72.00	0.00	97.00	0.01
23.01	0.00	48.01	0.00	73.00	0.00	98.00	0.01
24.01	0.00	49.01	0.00	74.00	0.00	99.00	0.01
25.01	0.00	50.01	0.00	75.00	0.00	100.00	0.01

Tabela 4.50 Histograma da Distribuição dos Tamanhos de Partículas por Difratometria de Laser do composto ABS AF3500+10%SAN 358 (AFS358-10)

**Result: Histogram Table**

ID: AF3500 S358/10		Run No: 1		Measured: 10/28/11 10:56AM	
File: OSSIG		Rec. No: 257		Analysed: 10/28/11 10:57AM	
Path: C:\SIZERMP\DATA\		Source: Analysed			

Sampler: MS1		Measured Beam		Obscuration: 18.5 %	
Presentation: 5OHD		Analysis: Poly disperse		Residual: 0.468 %	
Modifications: None					

Conc. = 0.0052 %Vol		Density = 1.000 g/cm <sup>3</sup>		S.S.A. = 7.0214 m <sup>2</sup> /g	
Distribution: Volume		D[4, 3] = 2.97 um		D[3, 2] = 0.85 um	
D(v, 0.1) = 0.31 um		D(v, 0.5) = 2.55 um		D(v, 0.9) = 6.64 um	
Span = 2.484E+00		Uniformity = 8.418E-01			

Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %
0.010	36.16	25.01	0.00	50.01	0.00	75.00	0.00
1.01	7.69	26.01	0.00	51.00	0.00	76.00	0.00
2.01	12.06	27.01	0.00	52.00	0.00	77.00	0.00
3.01	12.70	28.01	0.00	53.00	0.00	78.00	0.00
4.01	10.44	29.01	0.00	54.00	0.00	79.00	0.00
5.01	7.52	30.01	0.00	55.00	0.00	80.00	0.00
6.01	5.07	31.01	0.00	56.00	0.00	81.00	0.00
7.01	3.31	32.01	0.00	57.00	0.00	82.00	0.00
8.01	2.11	33.01	0.00	58.00	0.00	83.00	0.00
9.01	1.31	34.01	0.00	59.00	0.00	84.00	0.00
10.01	0.79	35.01	0.00	60.00	0.00	85.00	0.00
11.01	0.45	36.01	0.00	61.00	0.00	86.00	0.00
12.01	0.26	37.01	0.00	62.00	0.00	87.00	0.00
13.01	0.11	38.01	0.00	63.00	0.00	88.00	0.00
14.01	0.01	39.01	0.00	64.00	0.00	89.00	0.00
15.01	0.00	40.01	0.00	65.00	0.00	90.00	0.00
16.01	0.00	41.01	0.00	66.00	0.00	91.00	0.00
17.01	0.00	42.01	0.00	67.00	0.00	92.00	0.00
18.01	0.00	43.01	0.00	68.00	0.00	93.00	0.00
19.01	0.00	44.01	0.00	69.00	0.00	94.00	0.00
20.01	0.00	45.01	0.00	70.00	0.00	95.00	0.00
21.01	0.00	46.01	0.00	71.00	0.00	96.00	0.00
22.01	0.00	47.01	0.00	72.00	0.00	97.00	0.00
23.01	0.00	48.01	0.00	73.00	0.00	98.00	0.00
24.01	0.00	49.01	0.00	74.00	0.00	99.00	0.00
25.01	0.00	50.01	0.00	75.00	0.00	100.00	0.00

Tabela 4.51 Histograma da Distribuição dos Tamanhos de Partículas por Difractometria de Laser do composto ABS AG1000+10%SAN326 (AGS326-10)

Result: Histogram Table							
ID: AG1000 S326/10		Run No: 1		Measured: 10/28/11 10:45AM			
File: OSSIG		Rec. No: 253		Analysed: 10/28/11 10:45AM			
Path: C:\SIZERMP\DATA\		Source: Analysed					
Sampler: MS1		Analysis: Poly disperse		Measured Beam Obscuration: 20.0 %		Residual: 0.412 %	
Presentation: 5OHD		Modifications: None					
Conc. = 0.0110 %Vol		Density = 1.000 g/cm <sup>3</sup>		S.S.A. = 2.8999 m <sup>2</sup> /g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 8.21 um		D[3, 2] = 2.07 um			
D(v, 0.1) = 0.59 um		D(v, 0.5) = 6.74 um		D(v, 0.9) = 16.56 um			
Span = 2.370E+00		Uniformity = 7.286E-01					
Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %
0.010	12.47	25.01	0.36	50.01	0.02	75.00	0.00
1.01	3.70	26.01	0.32	51.00	0.02	76.00	0.00
2.01	5.08	27.01	0.28	52.00	0.02	77.00	0.00
3.01	6.96	28.01	0.25	53.00	0.02	78.00	0.00
4.01	8.02	29.01	0.22	54.00	0.01	79.00	0.00
5.01	8.14	30.01	0.19	55.00	0.01	80.00	0.00
6.01	7.67	31.01	0.17	56.00	0.00	81.00	0.00
7.01	7.11	32.01	0.15	57.00	0.00	82.00	0.00
8.01	6.43	33.01	0.14	58.00	0.00	83.00	0.00
9.01	5.44	34.01	0.12	59.00	0.00	84.00	0.00
10.01	4.55	35.01	0.11	60.00	0.00	85.00	0.00
11.01	3.80	36.01	0.10	61.00	0.00	86.00	0.00
12.01	3.16	37.01	0.09	62.00	0.00	87.00	0.00
13.01	2.62	38.01	0.08	63.00	0.00	88.00	0.00
14.01	2.18	39.01	0.08	64.00	0.00	89.00	0.00
15.01	1.81	40.01	0.07	65.00	0.00	90.00	0.00
16.01	1.52	41.01	0.07	66.00	0.00	91.00	0.00
17.01	1.27	42.01	0.06	67.00	0.00	92.00	0.00
18.01	1.07	43.01	0.06	68.00	0.00	93.00	0.00
19.01	0.90	44.01	0.05	69.00	0.00	94.00	0.00
20.01	0.77	45.01	0.05	70.00	0.00	95.00	0.00
21.01	0.65	46.01	0.04	71.00	0.00	96.00	0.00
22.01	0.56	47.01	0.04	72.00	0.00	97.00	0.00
23.01	0.48	48.01	0.03	73.00	0.00	98.00	0.00
24.01	0.42	49.01	0.02	74.00	0.00	99.00	0.00
25.01	0.42	50.01	0.02	75.00	0.00	100.00	0.00

Tabela 4.52 Histograma da Distribuição dos Tamanhos de Partículas por Difractometria de Laser do composto ABS AG1000+10%SAN358 (AGS358-10)

Result: Histogram Table							
ID: AG1000 S358/10		Run No: 1		Measured: 10/28/11 10:50AM			
File: OSSIG		Rec. No: 255		Analysed: 10/28/11 10:50AM			
Path: C:\SIZERMP\DATA\		Source: Analysed					
Sampler: MS1		Analysis: Poly disperse		Measured Beam Obscuration: 18.6 %		Residual: 0.425 %	
Presentation: 5OHD		Modifications: None					
Conc. = 0.0111 %Vol		Density = 1.000 g/cm <sup>3</sup>		S.S.A. = 2.6195 m <sup>2</sup> /g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 8.45 um		D[3, 2] = 2.29 um			
D(v, 0.1) = 0.74 um		D(v, 0.5) = 7.53 um		D(v, 0.9) = 16.19 um			
Span = 2.052E+00		Uniformity = 6.100E-01					
Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %
0.010	11.28	25.01	0.31	50.01	0.01	75.00	0.00
1.01	2.88	26.01	0.25	51.00	0.01	76.00	0.00
2.01	3.57	27.01	0.21	52.00	0.00	77.00	0.00
3.01	5.49	28.01	0.17	53.00	0.00	78.00	0.00
4.01	7.05	29.01	0.14	54.00	0.00	79.00	0.00
5.01	7.81	30.01	0.11	55.00	0.00	80.00	0.00
6.01	7.89	31.01	0.09	56.00	0.00	81.00	0.00
7.01	7.73	32.01	0.07	57.00	0.00	82.00	0.00
8.01	7.31	33.01	0.06	58.00	0.00	83.00	0.00
9.01	6.40	34.01	0.05	59.00	0.00	84.00	0.00
10.01	5.49	35.01	0.04	60.00	0.00	85.00	0.00
11.01	4.66	36.01	0.03	61.00	0.00	86.00	0.00
12.01	3.90	37.01	0.03	62.00	0.00	87.00	0.00
13.01	3.25	38.01	0.02	63.00	0.00	88.00	0.00
14.01	2.70	39.01	0.02	64.00	0.00	89.00	0.00
15.01	2.23	40.01	0.02	65.00	0.00	90.00	0.00
16.01	1.84	41.01	0.01	66.00	0.00	91.00	0.00
17.01	1.51	42.01	0.01	67.00	0.00	92.00	0.00
18.01	1.25	43.01	0.01	68.00	0.00	93.00	0.00
19.01	1.02	44.01	0.01	69.00	0.00	94.00	0.00
20.01	0.84	45.01	0.01	70.00	0.00	95.00	0.00
21.01	0.69	46.01	0.01	71.00	0.00	96.00	0.00
22.01	0.57	47.01	0.01	72.00	0.00	97.00	0.00
23.01	0.46	48.01	0.01	73.00	0.00	98.00	0.00
24.01	0.38	49.01	0.01	74.00	0.00	99.00	0.00
25.01	0.38	50.01	0.01	75.00	0.00	100.00	0.00



## 5 CONCLUSÕES

Os vários resultados obtidos e as correlações entre as propriedades dos compostos e seu comportamento após ensaios de exposição às radiações, conduziram às seguintes conclusões:

- As faixas de radiações às quais os compostos foram expostos, bem como a intensidade relativa das mesmas, interferem de forma decisiva no mecanismo de degradação fotoquímica que sofrem os compostos, de forma que o comportamento dos mesmos foram diferentes para cada ensaio de exposição, o que dificulta uma eficaz correlação destes ensaios acelerados com um período real de exposição nas condições de uso destes materiais.

- A intensidade dos efeitos causados entre as exposições naturais direta e indireta dos compostos em ABS, apresentaram-se bastante diferentes e desta forma, o sistema de estabilização a ser utilizado, deve seguir critérios muito estreitos relacionando com as condições reais do ambiente de exposição que estes compostos serão submetidos.

- De forma geral, os compostos utilizando-se o sistema de estabilização somente com o HALS JF-90 apresentaram melhores resultados quanto à estabilização do ABS frente ao uso de um sistema envolvendo um absorvedor de U.V., visto os menores valores de DE e Yellow Index apresentados em praticamente todos os períodos de exposição nos diversos ensaios acelerados e de exposição natural realizados.

- O teor de borracha bem como a morfologia destas partículas presentes nos compostos, interferem de forma significativa na sua resistência à degradação, visto que os compostos com os menores teores de borracha bem como com partículas borrachosas de tamanhos menores, foram as que apresentaram melhores resultados de resistência à degradação nos ensaios de exposição aos ensaios acelerados e à exposição natural.

- A adição de pequenas quantidades de SAN de alta fluidez, favoreceu ao aumento da solidez à luz dos compostos em ABS, apesar de causar algumas alterações nas propriedades mecânicas como diminuição da tenacidade à fratura, principalmente nos compostos de ABS AG1000. Estes resultados reforçam a característica de maior degradação da fase borrachosa frente à fase composta por SAN.

- O mecanismo de degradação fotoquímica ocorrida no ABS nestes compostos, nas condições estudadas, limitou-se nas camadas superficiais dos materiais, haja visto a pouca alteração das propriedades mecânicas em geral, exceto no ensaio de impacto, onde as finas camadas de degradação podem terem atuado como um entalhe propagador de trincas, tornando o material mais frágil, visto a queda deste parâmetro com o tempo de exposição aos ensaios. Por outro lado, os sistemas de estabilização evitaram a propagação de trincas superficiais como observado em outros trabalhos similares utilizando-se os compostos sem a adição de estabilizantes fotoquímicos.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os vários compostos bem como os sistemas de estabilização e a adição de SAN livre, nos permitiu uma série de perspectivas quanto a continuidades do estudo e aprofundamento do entendimento do processo de degradação do ABS.

Dando continuidade neste trabalho, seria importante o estudo de forma mais aprofundada dos subprodutos de degradação dos compostos em ABS estudados após os ensaios de exposição às radiações de forma a melhor compreender como são os mecanismos de fotodegradação bem como ajudaria a propor melhorias no sistema de estabilização utilizado. Para isso, também seria importante o estudo dos teores de estabilizantes ativos após cada período de exposição, o que favoreceria à quantificação mais precisa dos teores de estabilizantes em relação ao tempo de vida útil estimado para o componente, nos meios em que serão expostos.

A eficiência dos estabilizantes neste trabalho, foi apenas comparativa haja visto que todos os compostos foram devidamente estabilizados utilizando-se sistemas atualmente utilizados na fabricação destes compostos de ABS. Para o estudo aprofundado desta eficiência, poderia se fazer a utilização dos mesmos compostos isentos da adição dos sistemas de estabilização, de forma a elucidar o mecanismo de degradação bem como a avaliação da grandeza da atuação destes estabilizantes. O estudo poderia ainda avaliar o desempenho do sistema utilizando-se o HALS e o absorvedor de U.V. em diferentes proporções à utilizada, bem como a utilização deste absorvedor com o HALS do tipo JF-90, vislumbrando proporções que apresentem efeitos sinérgicos na proteção à degradação para os compostos de ABS utilizados.

A avaliação superficial utilizando-se microscopia de varredura, também poderia favorecer ao melhor esclarecimento dos valores de DE e Yellow Index obtidos no processo de degradação observado em exposição natural, haja visto uma diminuição dos valores deste parâmetros com o tempo de exposição, de forma a observar superficialmente a ocorrência desta degradação formando partículas que se soltam, expondo a camada subsequente que por estar protegida, apresentou valores inferiores conforme observado.

Ainda para complementar a avaliação da degradação e entendimento dos mecanismos de degradação destes compostos, o aprofundamento do estudo da estrutura das partículas borrachosas, através do estudo do tamanho, forma e da disposição das mesmas nos diferentes compostos, poderia ajudar na elucidação do desempenho dos diferentes compostos de ABS, visto apresentarem diferentes teores de fase borrachosa na sua composição. Este estudo poderia ser realizado por microscopia eletrônica de transmissão (MET), utilizando-se a reação com tetróxido de ósmio como revelador para diferenciar as fases borrachosas da fase formadas por SAN, método já conhecido e divulgado em vários trabalhos

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] **Light Stabilization of Stirenics Polymers for Automotive Applications**, Material Técnico, Ciba Specialty Chemicals Inc., 2007.
- [2] **Stabilization of ABS Compounds**, Material Técnico para Treinamento da Indústria dos Segmentos Automotivos e Eletrônicos, Ciba Specialty Chemicals Inc., 2000.
- [3] SANCHEZ, E. M. S., FERREIRA, M. M. C., FELISBERTI, M. I., **Avaliação da Degradação Térmica e Fotooxidativa do ABS automotivo**, Revista polímeros, vol. 9, nº4, São Carlos, 1999.
- [4] **Value Beyond Chemistry**, ABS, Material Técnico, Ciba Specialty Chemicals Inc., 2009.
- [5] BRYDSON, J., **Plastics Materials**, 7<sup>th</sup> edition, Oxford, Butterworth Heinemann, 1999.
- [6] DE PAOLI, M.-A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**, 2<sup>a</sup> versão on-line (revisada), Chemkeys, 2008.
- [7] CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**, São Paulo, Artliber Editora Ltda, 2002.
- [8] ARAÚJO, E. M., **Tenacificação da P.A.6 com ABS por meio da técnica de compatibilização “in situ” com o uso de Copolímeros Acrílicos Reativos**, Tese de Doutorado, PPG-CEM UFSCar, 2001.
- [9] **Light Stabilization of Stirenics Polymers**, Material Técnico, Ciba Specialty Chemicals Inc., 2008
- [10] MANO, E. B., **Polímeros de ABS – Propriedades mais Importantes**, Revista Plástico Moderno, Editora QD Ltda, 1999
- [11] KUKALEVA, N., WEGMANN, A., XANTHOPOULOS, P. **Additives for Stirenics**, Material Técnico, Ciba Specialty Chemicals Inc., 2007.
- [12] MANTOVANI, G. L., **Compatibilização por Extrusão Reativa de Blendas Poliméricas PBT/ABS**, Tese de Doutorado, PPG-CEM UFSCar, 2002.
- [13] KIM, S, ZHOU, J., **The effect of Additives on ABS**, Material Técnico, 5<sup>a</sup> adition, Technical Conference for ABS in China, Ciba Spacialty Chemicals Inc., 2006.

- [14] YAMAKAWA, R. S. **Estudos de Tenacificação de terpolímeros de ABS através da Mistura com Copolímeros SAN**, Dissertação de Mestrado, PPG-CEM UFSCar, 2000.
- [15] PAGLIARUSSI, M. S., **Estudo do Reprocessamento de Terpolímeros de ABS**, Dissertação de Mestrado, PPG-CEM UFSCar, 1997.
- [16] PORCEL, F. S. **Influência dos Parâmetros de Processamento e da Composição na Morfologia de resinas ABS**, Dissertação de Mestrado, PPG-CEM UFSCar, 2004.
- [17] ITO, E. N. **Análise do Desenvolvimento Morfológico da Blenda polimérica PBT/ABS durante as Etapas de mistura por Extrusão e Moldagem**, Tese de Doutorado, PPG-CEM UFSCar, 2006.
- [18] PIRES, N. M. T., COSTA, M. A. S., COUTINHO, F. M. B., **Polimerização 1,4-cis de butadieno com o sistema catalítico tetracloreto de titânio/triisobutilalumínio/iodo**, Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 10, nº 4, pg. 230-237, 2000.
- [19] RAVERE, J., CORREA, C. A., GRASSI, V. G., PIZZOL, M. F. D., **Caracterização Morfológica do Poliestireno de Alto Impacto (HIPS)**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 18, nº 1, pg. 12-19, 2008.
- [20] GRASSI, V.G., FORTE, M. M. C., **Aspectos Morfológicos e Relação Estrutura-Propriedade de Poliestireno de Alto Impacto**, Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 11, nº 3, pg. 158-168, 2001.
- [21] ROSSONI, R. C., **Modificações de Blendas PBT / ABS através de sua diluição com o copolímero SAN**, Dissertação de Mestrado, PPG-CEM UFSCar, 2003.
- [22] CHANG, M. C. O., NEMETH, R. L., **Rubber Particle Agglomeration Phenomena in Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) Polymers**, Journal of Applied Polymer Science, v. 61, n. 6, pg 1003 – 1010, 1996.
- [23] BERNAL, C. R., FRONTINI, P. M., SFORZA, M., BIBBÓ, M. A., **Microestrutura, Deformation and Fracture behavior of Commercial Resins**, Journal of Applied Polymer Science, v. 58, n. 1, pg 1 – 10, 1995
- [24] AOKI, Y., **Dynamic Viscoelastic Properties of ABS Polymers in the Molten State**. 5. Effect of Grafting Degree. Macromolecules, v.20, pg. 2208-2213, 1987.
- [25] RABELLO, M. S. **Aditivção de Polímeros**, São Paulo, Artliber Editora Ltda, 2000.

- [26] ALLEN, N. S.; EDGE, M. **Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilization**, London, Elsevier Applied Science LTD, 1992.
- [27] KELEN, T. **Polymer Degradation**. New York, Van Nostrand Reinhold Company, 1983.
- [28] REICH, L.; STIVALA, S. S. **Elements of Polymer Degradation**, New York, McGraw – Hill Company, 1971.
- [29] GEUSKENS, G., **Degradation and Stabilization of Polymers**, John Wiley & Sons, 1975.
- [30] PETERSON, J. D., VYAZOVKIN, S., WIGHT, C. A., **Kinetics of the Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polystyrene, Polyethylene and Poly(propylene)**, Macromol. Chem. Phys. 202, 775 - 784, 2001.
- [31] ROSARIO, F, **A Influência de Novos Estabilizantes à Luz tipo HALS na Degradação de Filmes de PEBD para aplicação na Plasticultura**, Dissertação de mestrado, PPG-CEM UFSCar, 2000.
- [32] EMANUEL, N. M, BUCHACHENKO, A. L. **Chemical Physics of Polymer Degradation and Stabilization**, Utrecht, VNU Science Press, 1987.
- [33] ADAMS, K., BANKSTON, J., BARLOW, A., HOLDREN, M. W., MEYER, J., MARCHESANI, V. J. **Development of Emission Factors for Polypropylene Processing**, J. Air & Waste Manage. Assoc, 49, 49 – 56, 1999.
- [34] MURPHY, J., **Additives for Plastics Handbook**, 2<sup>nd</sup> edition, Oxford, Elsevier Advanced Technology, 2001.
- [35] ZBOROWSKI, L. S., **Consumo de Estabilizantes m Polipropileno sob Múltiplas extrusões**, dissertação de mestrado, PPG-CEM UFSCar, 2007.
- [36] SANTOS, R. M., BOTELHO, G, MACHADO, A.V., **Avaliação da Fotodegradação de ABS exposto às condições naturais**, Ciência & Tecnologia dos Materiais, v. 22, nº 1/2, pg. 87-90, 2010.
- [37] GUZEL, A., **Photo-oxidative degradation of ABS Copolymer**, Tese de Doutorado, Middle East Technical University, 2009
- [38] ADENIYI, J. B., KOLANOLE, E. G., **Thermal and Photodegradation of Unstabilized ABS**, European Polymer Journal, v. 20, n. 1, pg 43 – 47, 1984.

- [39] NERI, C., COSTANZI, S., RIVA, R. M., FARRIS, R., COLOMBO, R. **Mechanism of action of phosphites in polyolefin stabilization**, Polym. Degrad. Stab, 49, 65 - 69, 1995.
- [40] SCHWETLICK, K., HABICHER, W. D., **Antioxidant action mechanisms of hindered amine stabilizers**, Polym. Degrad. Stab, 78, 35 - 40, 2002
- [41] GUGUMUS, F., **Aspects of the Impact of Stabilizer Mass on Performance in Polymers: 2. Effect of Increasing Mass of polymeric HALS in PP**, Polym. Degrad. Stab., 67, 299 – 311, 2000.
- [42] GÄTCHER, R., MÜLLER, H., **Plastics Additives Handbook: stabilizers, processing aids, plasticizers, fillers, reinforcements, colorants for thermoplastics**, 3<sup>rd</sup> edition, München, Hanser Publishers, 1990.
- [43] CHINELATTO, M. A., **Síntese e Desempenho de HALS Poliméricos**, Tese de Doutorado, PPG-CEM UFSCar, 1999.
- [44] PAOLINO, P. R. **Antioxidants**, in **Thermoplastics Polymer Additives: Theory and Practice**, New York, Marcel Dekker Inc, 1989, 1 - 35.
- [45] BAUER, I., HABICHER, W. D., RAUTENBERG, C., AL-MALAIKA, S. **Antioxidant interaction between organic phosphites and hindered amine light stabilizers during processing and thermoxidation of polypropylene**, Polym. Degrad. Stab, 48, 427 - 440, 1995.
- [46] ZEYLANOV, E. B., ALLEN, **Simultaneous determination of the content and activity of sterically hindered phenolic and amine stabilizers by means of an oxidative model reaction**, Polym. Degrad. Stab, 85, 847 - 853, 2004.
- [47] AL-MALAIKA, **Effects of Antioxidants and Stabilizers**, in: **Comprehensive Polymer Science: the synthesis, characterization, reaction & applications of Polymers**. Oxford, Pergamon Press, v. 6, p. 539 - 578, 1989.
- [48] GUGUMUS, F., **Possibilities and Limits of Synergism with Light Stabilizers in Polyolefins: 1. HALS in Polyolefins**, Polym. Degrad. Stab, 75, 295 – 308, 2002.
- [49] BOERSMA, A. **Predicting the efficiency of antioxidants in polymers**. Polym. Degrad. Stab, 91, 472 - 478, 2006.
- [50] BAI, X, STEIN, B. K., **Effects of Reprocessing on Additives in ABS plastics, Detected by Gas Chromatography / Mass**

**Spectrometry**, Progress in Rubber Plastics and Recycling Technology, vol. 28, nº 1, pg. 1-14.

- [51] ROSA, D. dos S., **Correlação entre Envelhecimento Acelerado e Natural do Polipropileno Isotático**, Tese de doutorado, PPG-CEM UFSCar, 1996
- [52] BART, J. C. J. **Polymer Additives Analysis at the Limits**, Polym. Degrad. Stab, 82, 197 - 205, 2003.
- [53] BOKRIA, J. G., SCHLICK, S., **Spatial Effects in the Photodegradation of poly(acrilonitrile-butadiene-styrene): a Study by ATR-FT-IR**, Polymer, 42, 3239 – 3246, 2002.
- [54] RITTER, A., MICHEL, E., SCHMID, M., AFFOLTER, S. **Interlaboratory test on polymers: determination of antioxidants in polyolefins**, Polymer Testing, 1 - 9, 2005.
- [55] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **ASTM D 3593** Molecular Weight Averages and Molecular Weight Distribution of Certain Polymers by Liquid Size-Exclusion Chromatography (Gel Permeation Chromatography - GPC) Using Universal Calibration, 1991.
- [56] BARROS, C. B., **Estudo do Comportamento Físico e Morfológico da Blenda P.A. 6.6 e ABS**, Dissertação de Mestrado, PPG-CEM UFSCar, 1998.
- [57] VANDENBURG, H. J., CLIFFORD, A. A., BARTLE, K. D., CARROLL, J., NEWTON, I., GARDEN, L. M., DEAN, J. R., COSTLEY, C. T., **Analytical Extraction of Additives from Polymers**, Analyst, 122, 101R-115R, 1997.
- [58] COLLINS, C. H., BRAGA, G. L., **Introdução a Métodos Cromatográficos**, 3ª edição, Editora da Unicamp, Campinas, 1988.
- [59] CANEVAROLO, S.V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**, São Paulo, Artliber Editora Ltda, 2004.
- [60] AKADÉMIAI, K., et all, **Degradation behavior and Kinetic Study of ABS polymer**, vol. 95, nº 1, pg. 131-134, 2009.
- [61] MATUŠKA, R., PREILER, L., SEDLÁŘ, **Determination of the polymeric light stabilizer Chimassorb 944 in polyolefins by isocratic high-performance liquid chromatography**, Journal of Chromatography, 606, 136 - 140, 1992
- [62] ROCHA, M. C. G., COUTINHO, F. M. B., BALKE, S., **Índice de Fluidez: Uma variável de controle de processo de degradação**

**controlada de polipropileno por extrusão reativa**, Polímeros: Ciência e Tecnologia, Jul./Set. 1994.

- [63] SANTOS, R. M., BOTELHO, G, MACHADO, A.V., Journal of Applied Polymer Science, v. 116, pg. 2005-2014, 2010.
- [64] COULIER, L., KAAL, E. R., TIENSTRA, M., HANKEMEIER, TH. **Identification and quantification of (polymeric) hindered-amine light stabilizers in polymers using pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-ultraviolet absorbance detection-evaporative light scattering detection**, Journal of Chromatography A, 1062, 227 - 238, 2005
- [65] LOUDEN, D., HANDLEY, A., LENS, E., SINCLAIR, I., TAYLOR, S., WILSON, I. D., **Reversed-Phase HPLC of Polymer Additives with Multiple Online Spectroscopic Analysis**, Anal. Bioanal. Chem, 373, 508 - 515, 2002.
- [66] CÁCERES, A., YSAMBERT, F., LOPES, J., MARQUEZ. **Analysis of Photostabilizer in High Density Polyethylene by reverse- and Normal-Phase HPLC**. Separation Science and Technology, 31, 2287-2298, 1996.
- [67] LOUGH, W. J., WAINER, I. W., **High Performance Liquid Chromatography: fundamental principles and practice**, London, Blackie Academic & Professional, 1996.
- [68] SILVERTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MERRIL, T. C., **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 5<sup>a</sup> edition, Nohin Wiley, CA., 1991
- [69] **Fundamentos da Cor** – Material para Treinamento DATACOLOR, São Paulo, 2002.
- [70] FAZENDA, J. M. R., **Tintas e Vernizes – Ciência e Tecnologia**, Volume 1, 1<sup>a</sup> Edição, ABRAFATI, 1993
- [71] **Curso sobre Aplicações em Colorimetria e Aparência na Indústria**, Material Técnico, TECNOCOR, 2003
- [72] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **ASTM D1925** – Test Method for Yellowness Index of Plastics, 1988.
- [73] RABELLO, M. S., WHITE, J. R., **Fotodegradação do polipropileno. Um processo essencialmente heterogêneo**, Polímeros: Ciência e Tecnologia, Abr./Jun. 1997.

- [74] AL-MALAIKA, S. **Mechanisms of Antioxidant Action and Stabilization Technology – The Aston Experience**, Polym. Degrad. Stab, 4, 1 – 36, 1991.
- [75] DULCINI, S. L., **Estudo do Comportamento Mecânico e morfológico de Blendas Poliméricas Constituídas de PC / ABS**, Tese de Doutorado, UFSCar, 1999.
- [76] ROCHA, M. C. G., COUTINHO, F. M. B.; BALKE, S. **Índice de Fluidez: Uma Variável de Controle de Processos de Degradação Controlada de Polipropileno por Extrusão Reativa**, Polímeros: Ciência e Tecnologia, Jul./ Set 1994, 33 – 37



## APÊNDICE A

### **Resultados Obtidos na avaliação de cor no sistema CIELab (DL, Da, Db, DE) nos Compostos em ABS e ABS+SAN estudados neste trabalho.**

Devido à grande quantidade de resultados experimentais obtidos durante a realização deste trabalho, alguns destes, com importância secundária mas fundamental para a obtenção dos resultados principais, estão apresentados neste apêndice. Aqui apresentamos a seqüência de dados obtidos para os compostos em ABS e composto em ABS+SAN para os Ensaios de Medida de Cor dos parâmetros DL, Da, Db e DE do Sistema CIELab, utilizando-se o Iluminante D65/10°. Destacamos ainda que estas medidas e cálculos, foram realizados para todas as formulações estudadas, às quais estão apresentadas a seguir:

1) Ensaios de Variação de Cor (CIELab) da Superfície dos Materiais após Ensaio de Exposição Natural:

As Tabelas 1 a 15 , apresentam os dados e gráficos representando a variação dos principais parâmetros obtidos utilizando-se o sistema CIELab de cor, entre eles: DL, Da, Db e DE. Foram feitas estas medidas para cada um dos compostos após ensaios de Exposição Natural, em cada um dos períodos de exposição previamente determinados.

Tabela A.1 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição Natural Direta do composto NFX-1

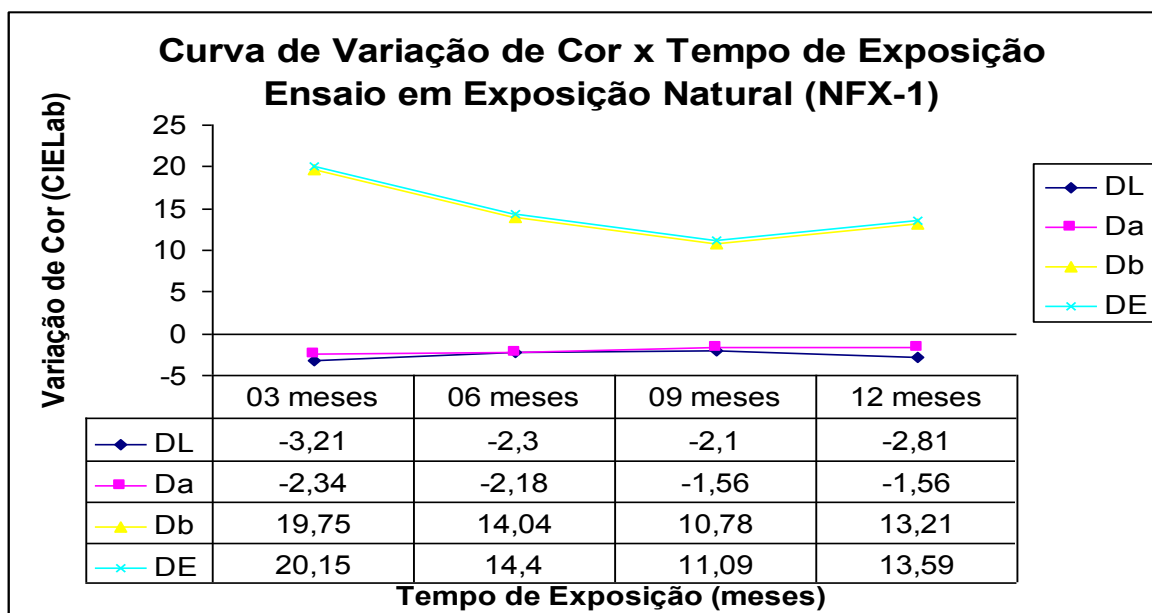


Tabela A.2 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição Natural Direta do composto NFX-2

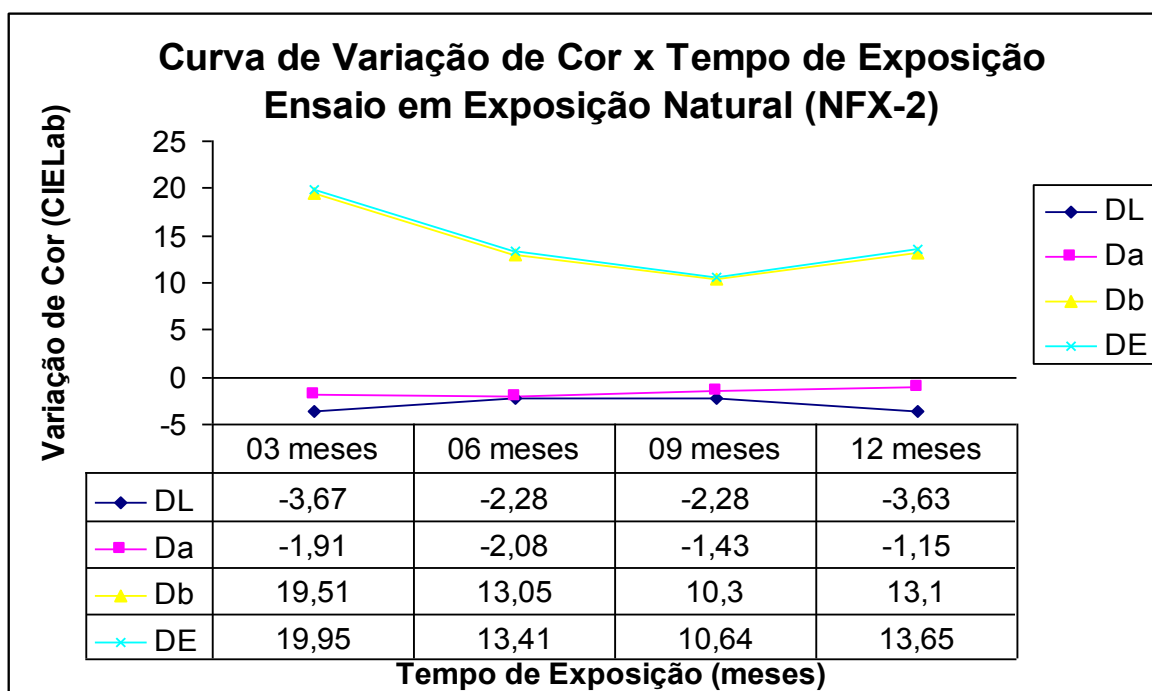


Tabela A.3 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição Natural Direta do composto NFX-3

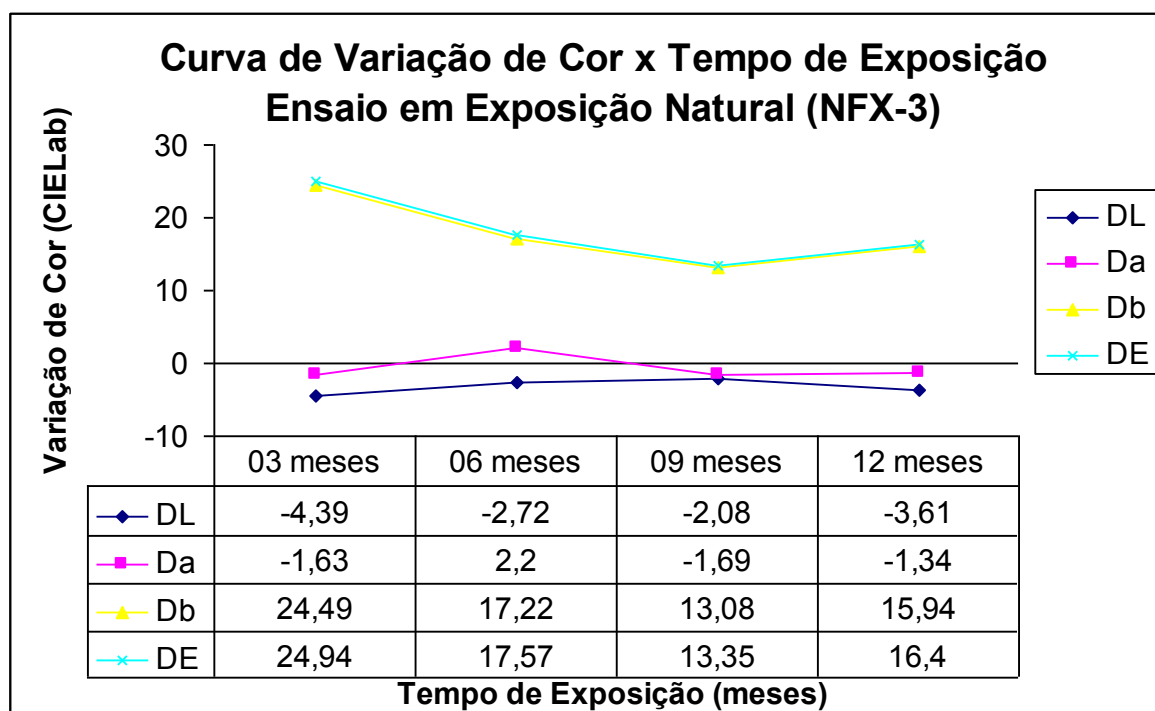


Tabela A.4 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição Natural Direta do composto NFX-4

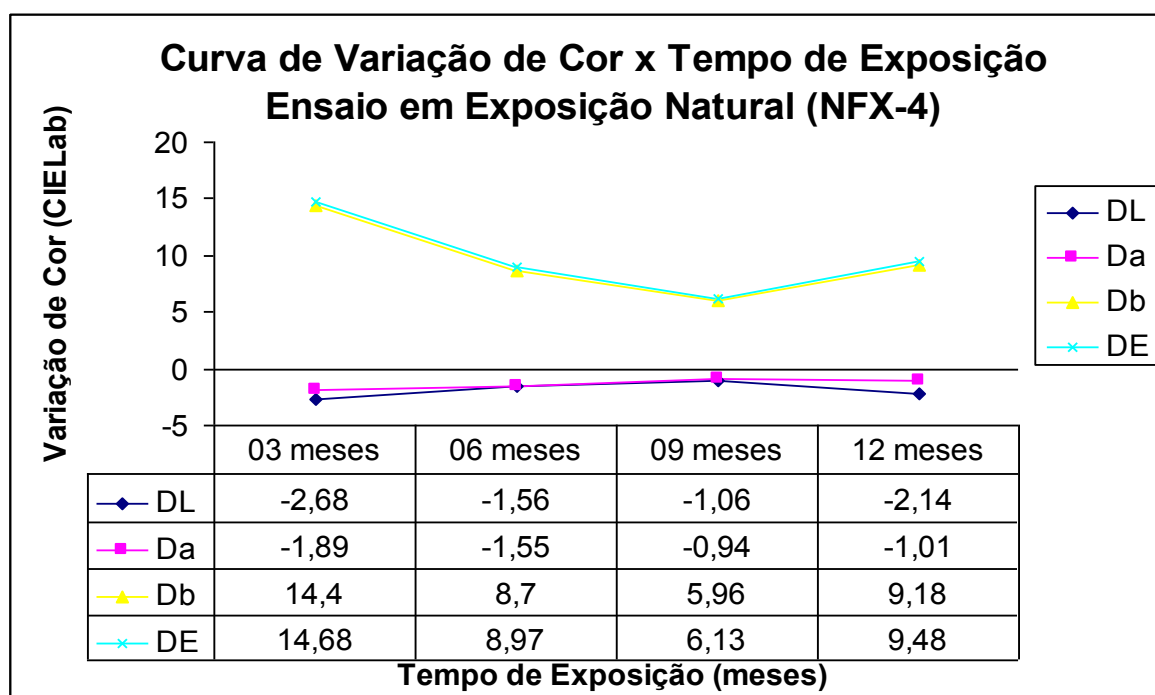


Tabela A.5 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição Natural Direta do composto NFX-5

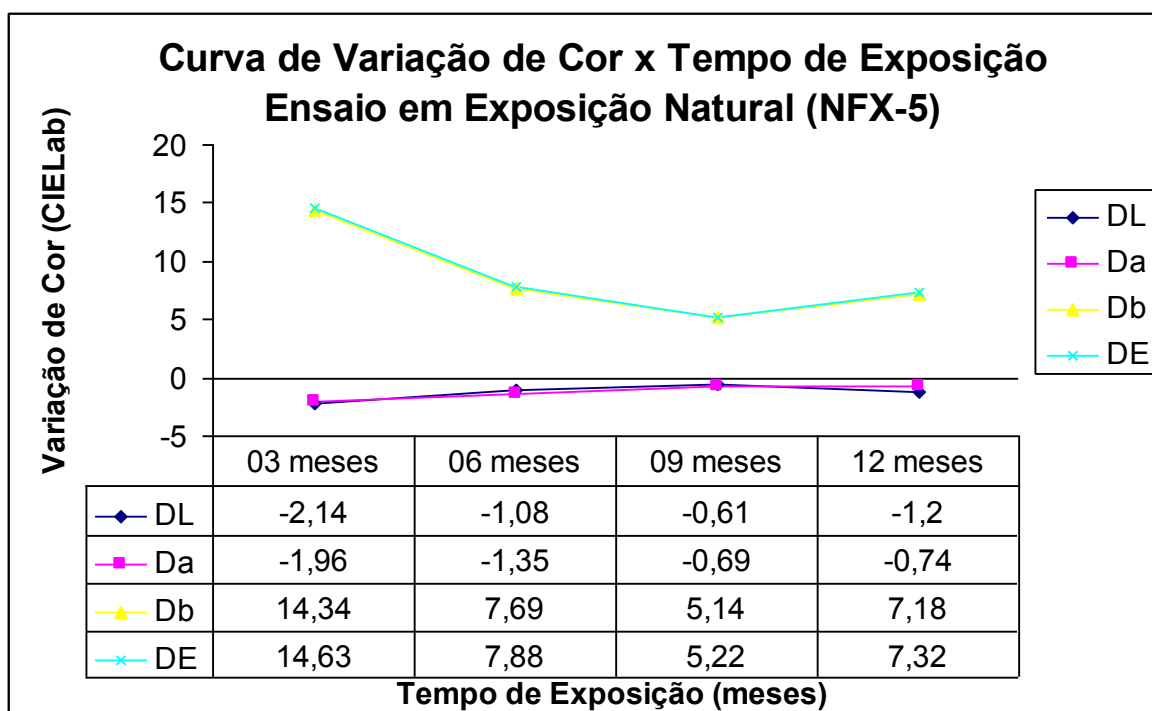


Tabela A.6 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição Natural Direta do composto NFX-6

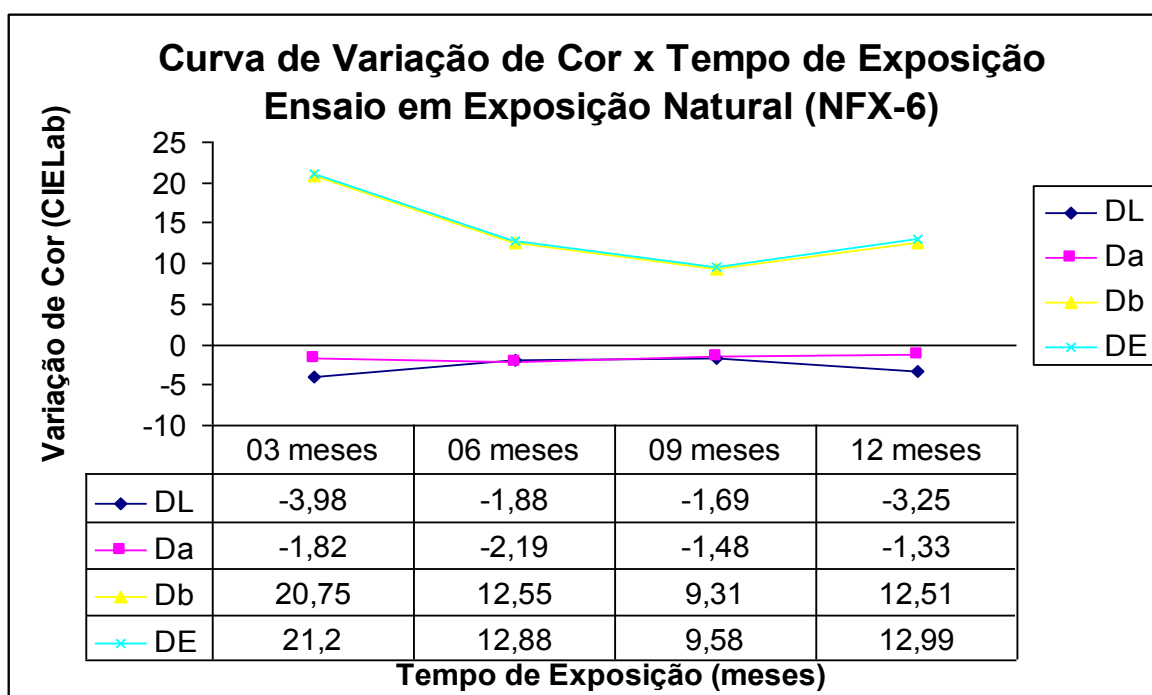


Tabela A.7 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição Natural Direta do composto NFX-7

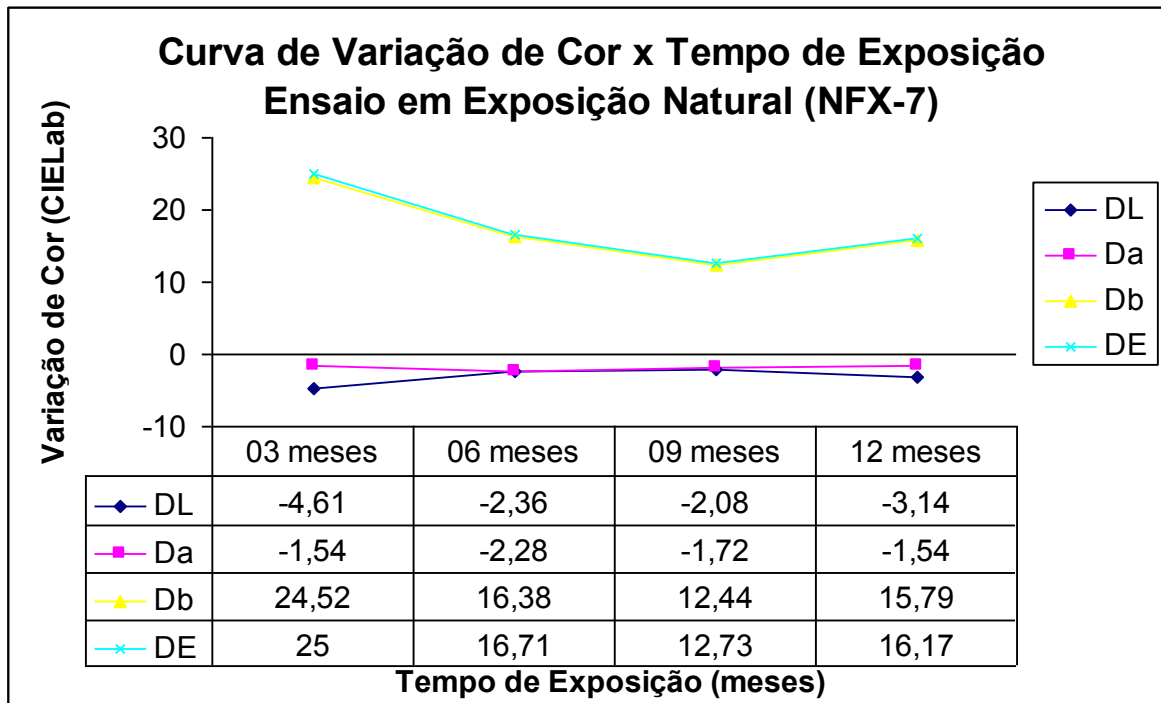


Tabela A.8 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição Natural Direta do composto ABS+SAN AFS326-5

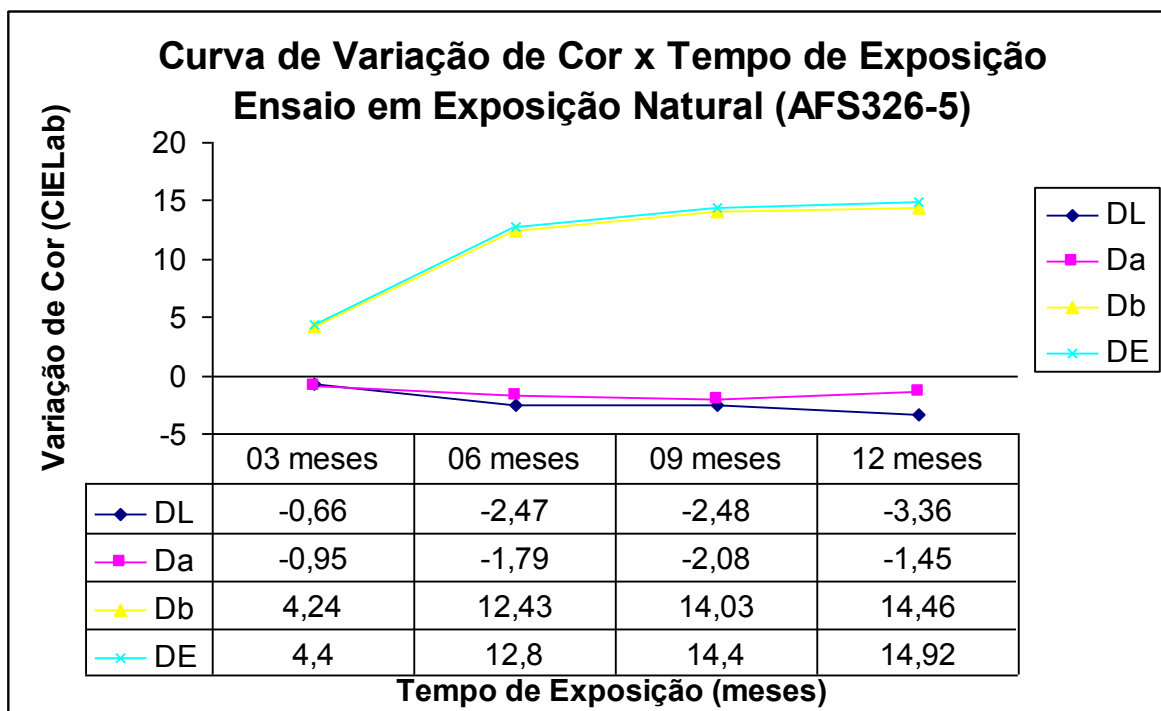


Tabela A.9 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição Natural Direta do composto ABS+SAN AFS326-10

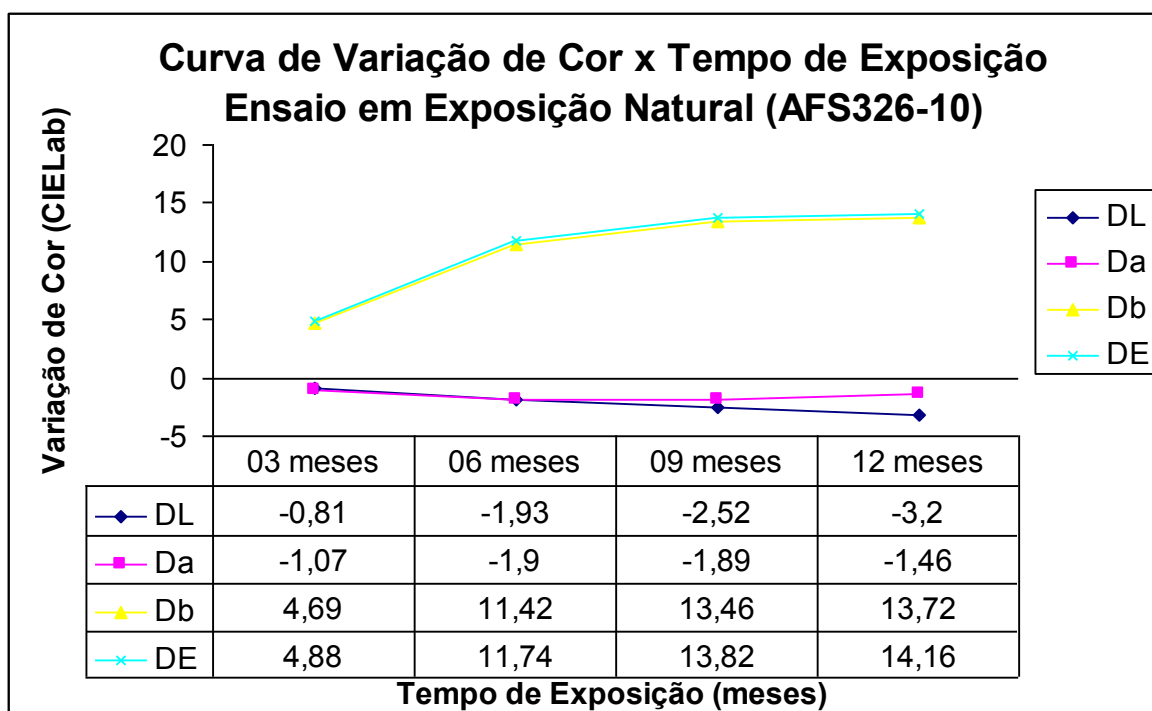


Tabela A.10 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição Natural Direta do composto ABS+SAN AFS358-5

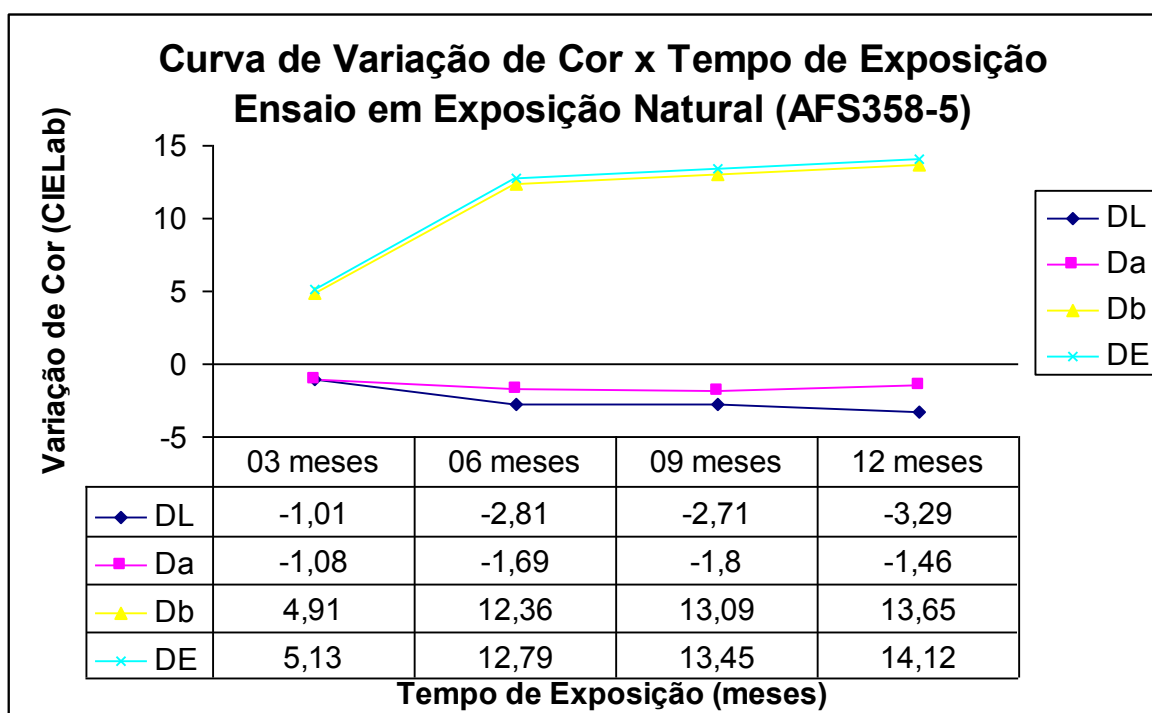


Tabela A.11 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição Natural Direta do composto ABS+SAN AFS358-10

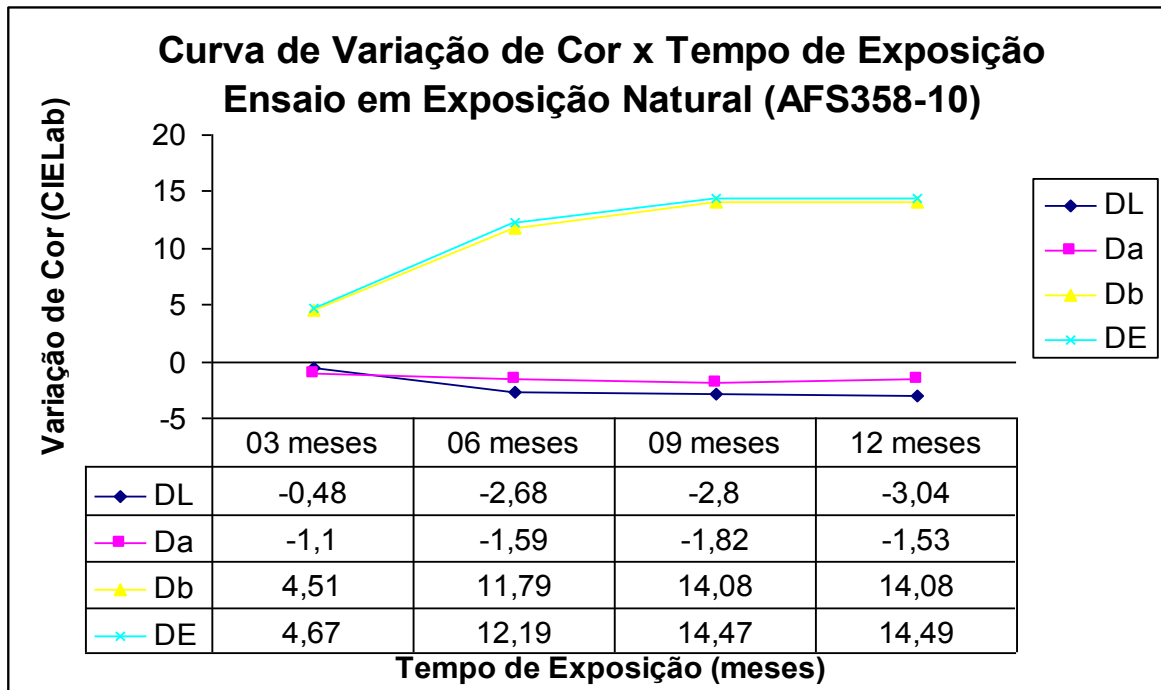


Tabela A.12 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição Natural Direta do composto ABS+SAN AGS326-5

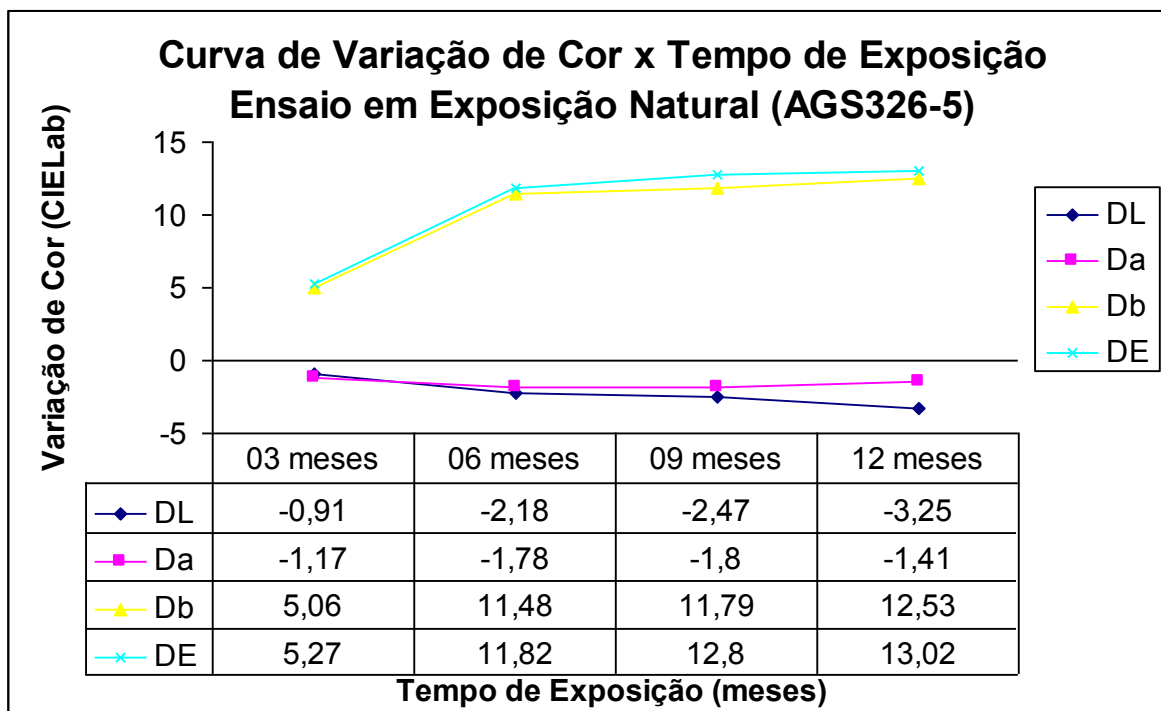


Tabela A.13 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição Natural Direta do composto ABS+SAN AGS326-10

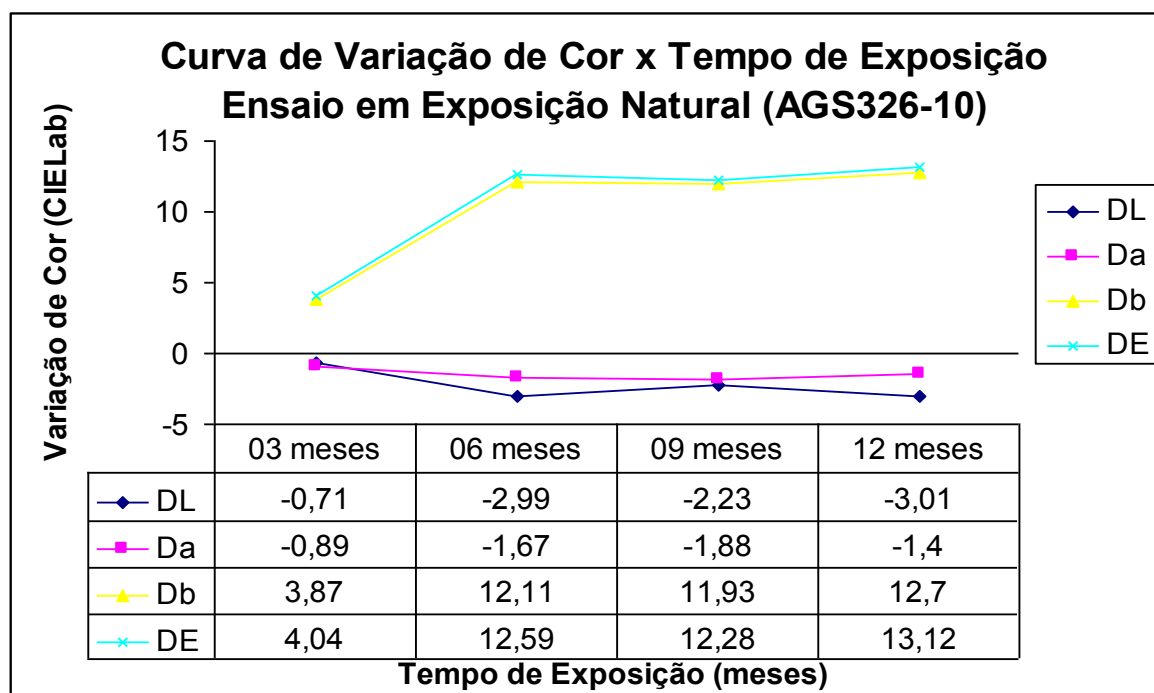


Tabela A.14 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição Natural Direta do composto ABS+SAN AGS358-5

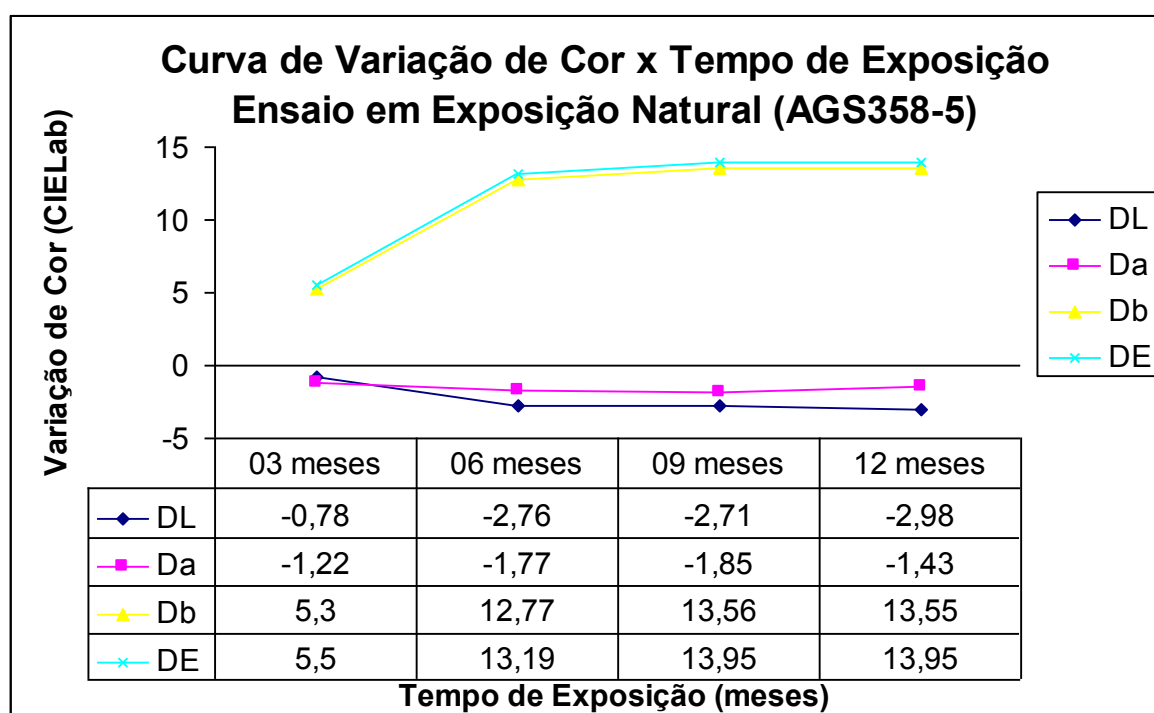
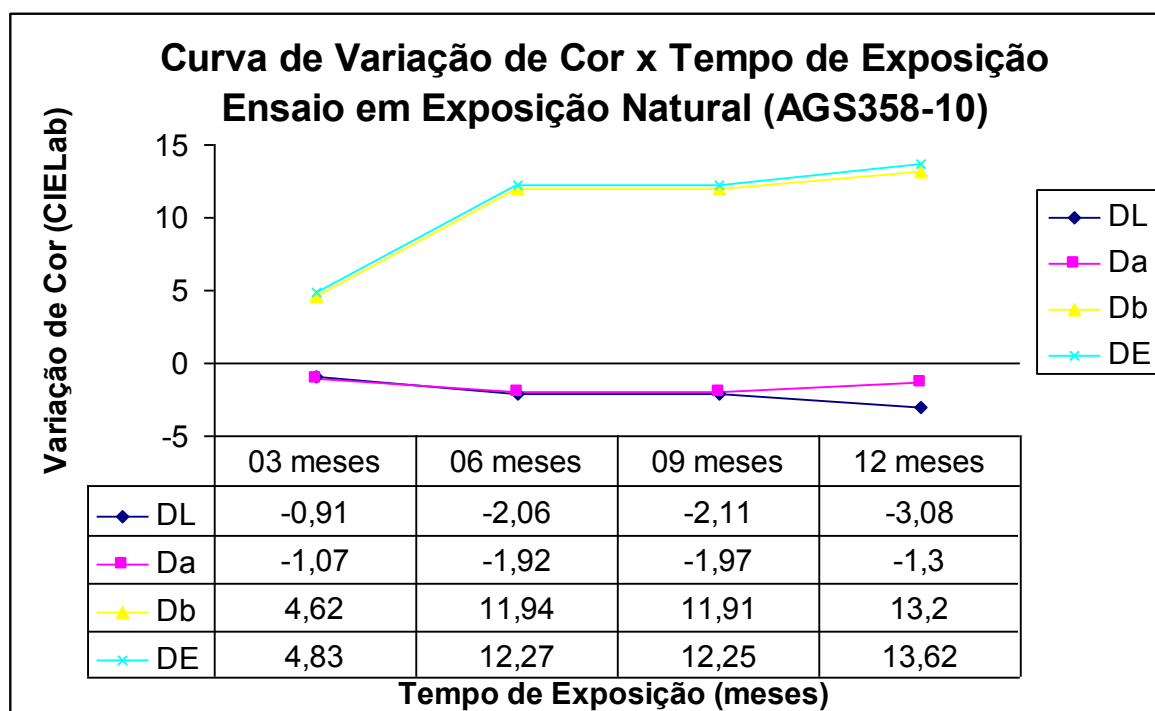


Tabela A.15 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição Natural Direta do composto ABS+SAN AGS358-10



2) Ensaio de Variação de Cor (CIELab) da Superfície dos Materiais após Ensaio de Exposição ao QUV-B:

As Tabelas 16 a 30, apresentam os dados e gráficos representando a variação dos principais parâmetros obtidos utilizando-se o sistema CIELab de cor, entre eles: DL, Da, Db e DE. Foram feitas estas medidas para cada um dos compostos após ensaios de Exposição Natural, em cada um dos períodos de exposição previamente determinados.

Tabela A.16 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição em Ensaio de QUV-B do composto NFX-1

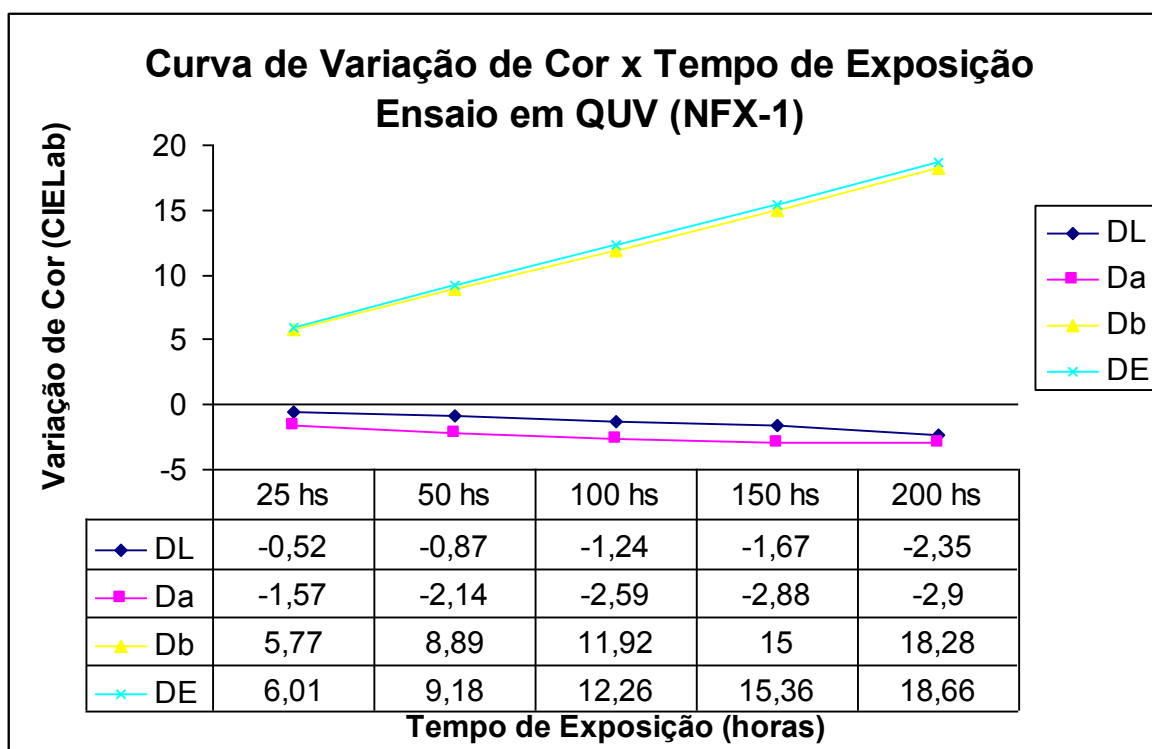


Tabela A.17 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição em Ensaio de QUV-B do composto NFX-2

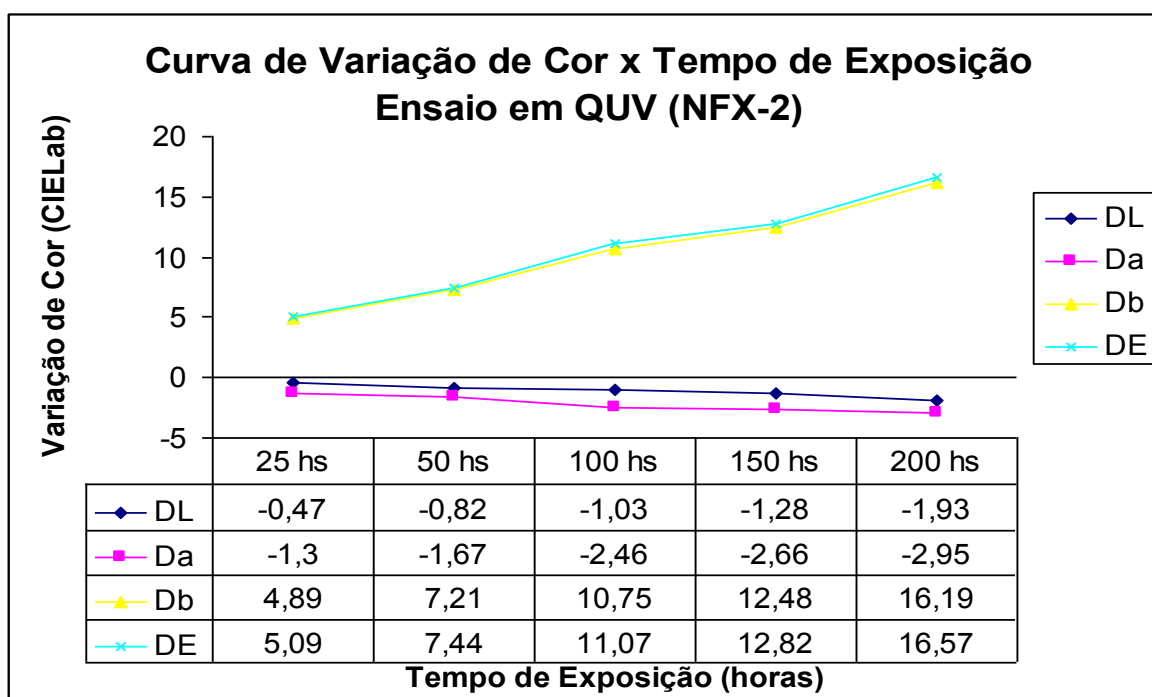


Tabela A.18 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição em Ensaio de QUV-B do composto NFX-3

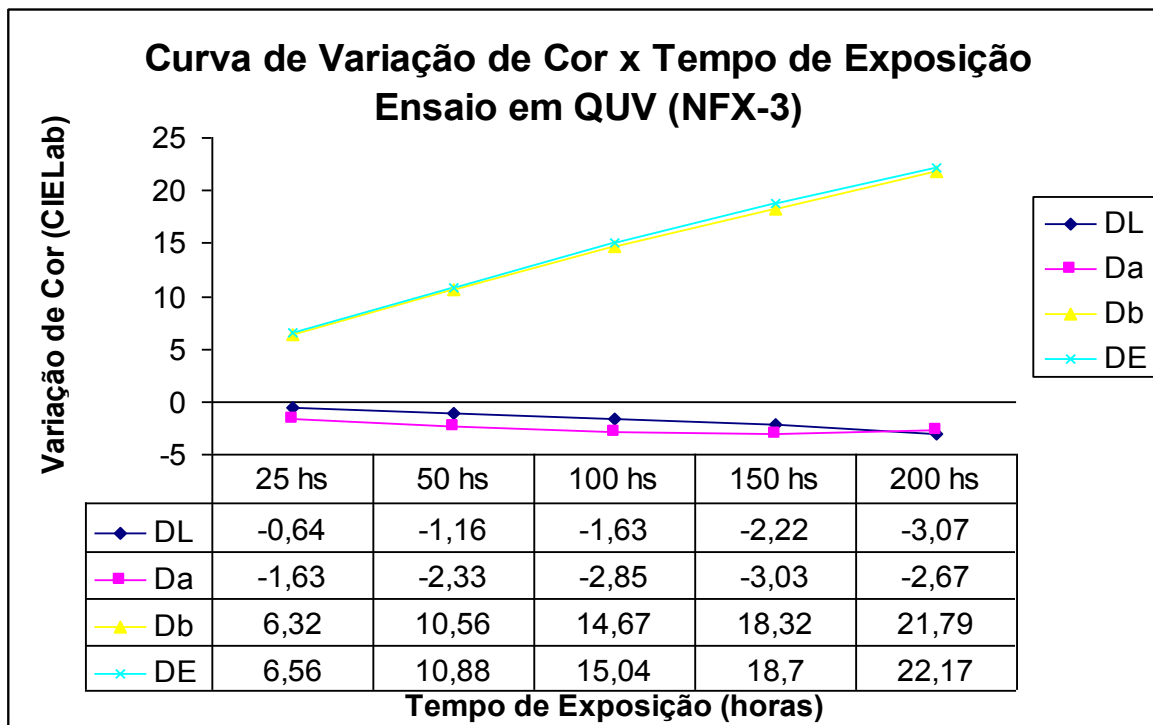


Tabela A.19 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição em Ensaio de QUV-B do composto NFX-4

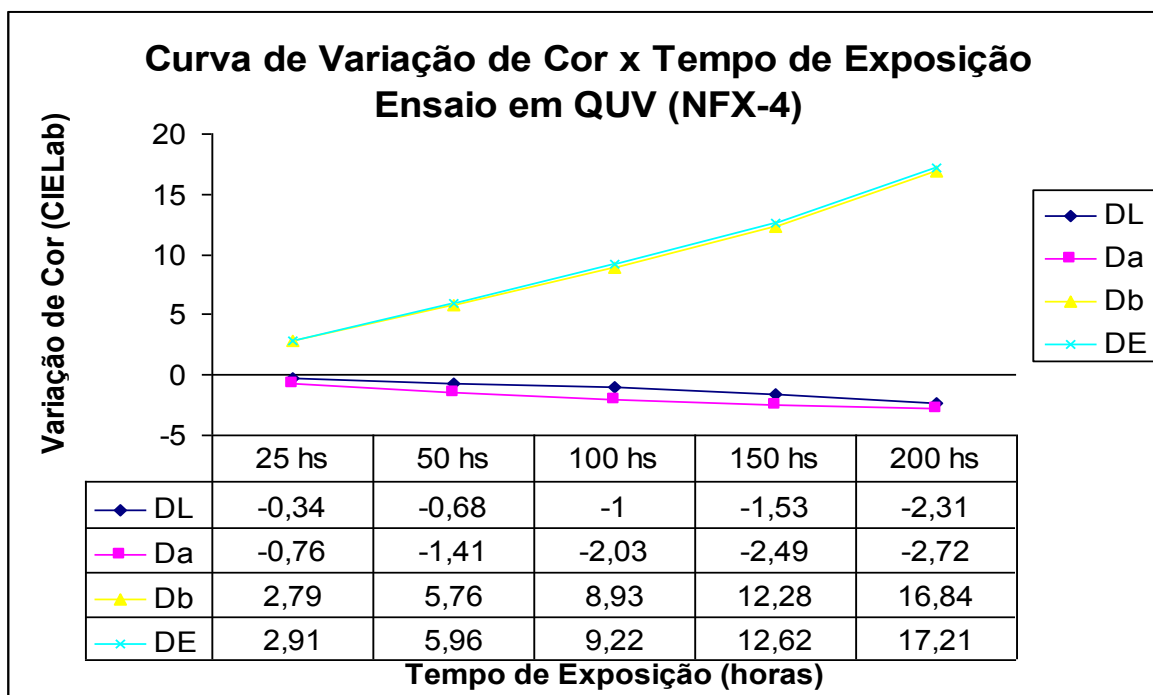


Tabela A.20 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição em Ensaio de QUV-B do composto NFX-5

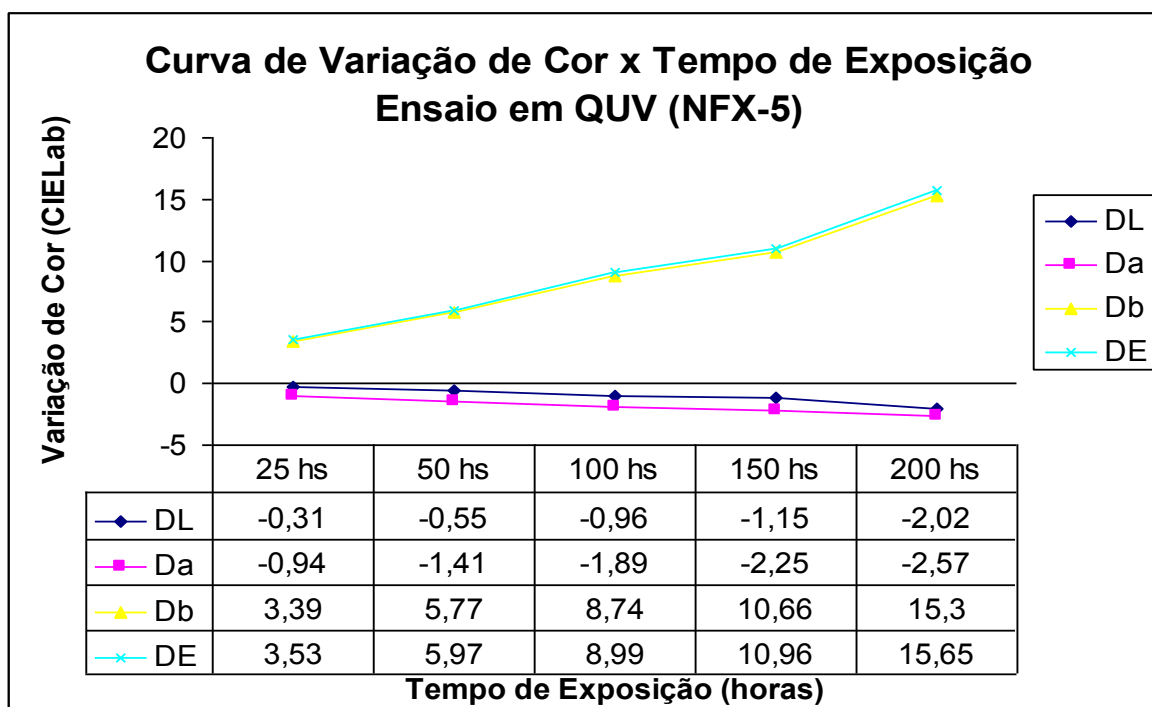


Tabela A.21 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição em Ensaio de QUV-B do composto NFX-6

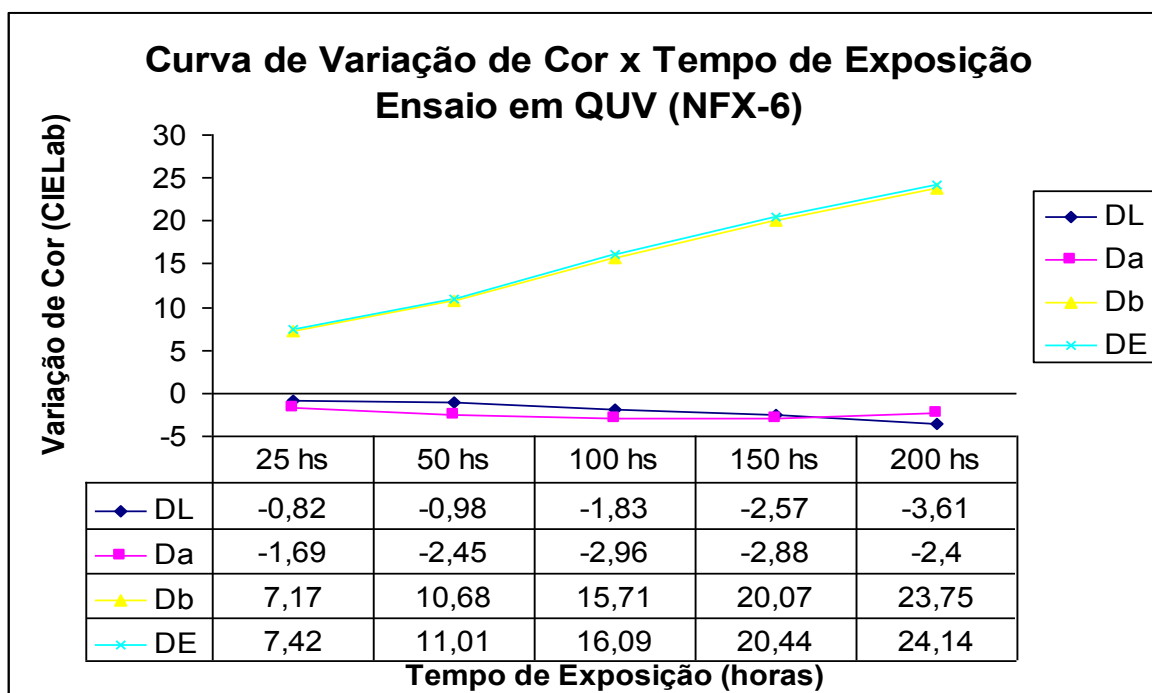


Tabela A.22 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição em Ensaio de QUV-B do composto NFX-7

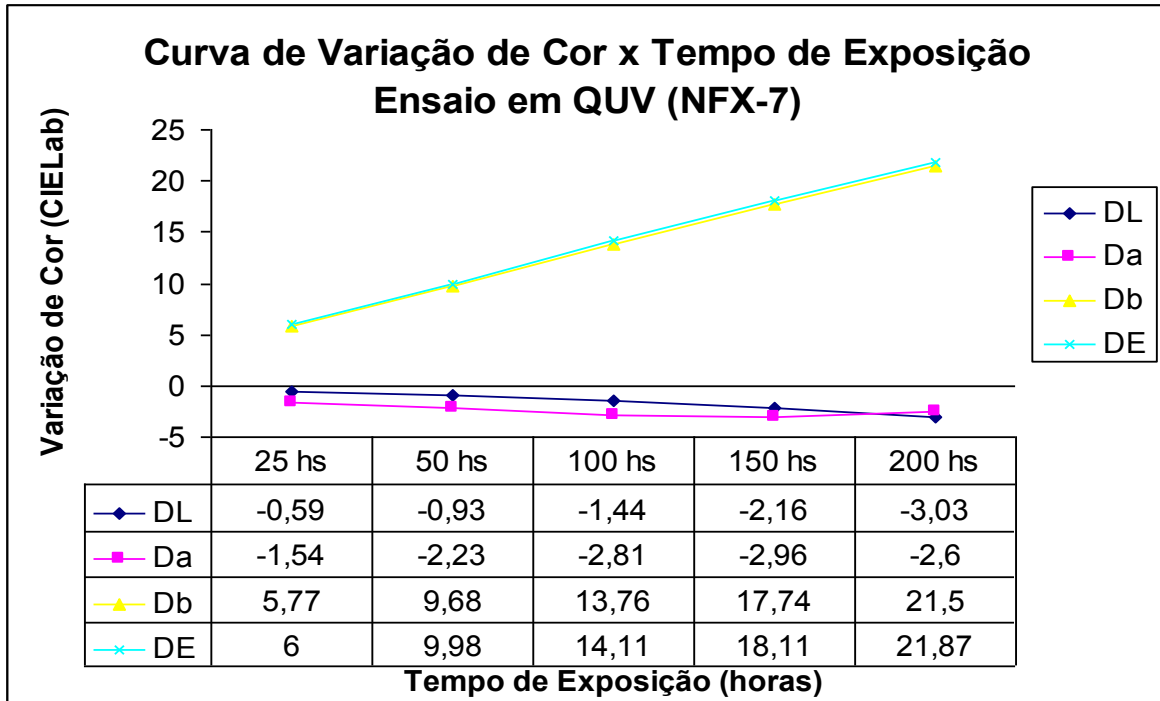


Tabela A.23 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição em Ensaio de QUV-B do composto AFS326-5

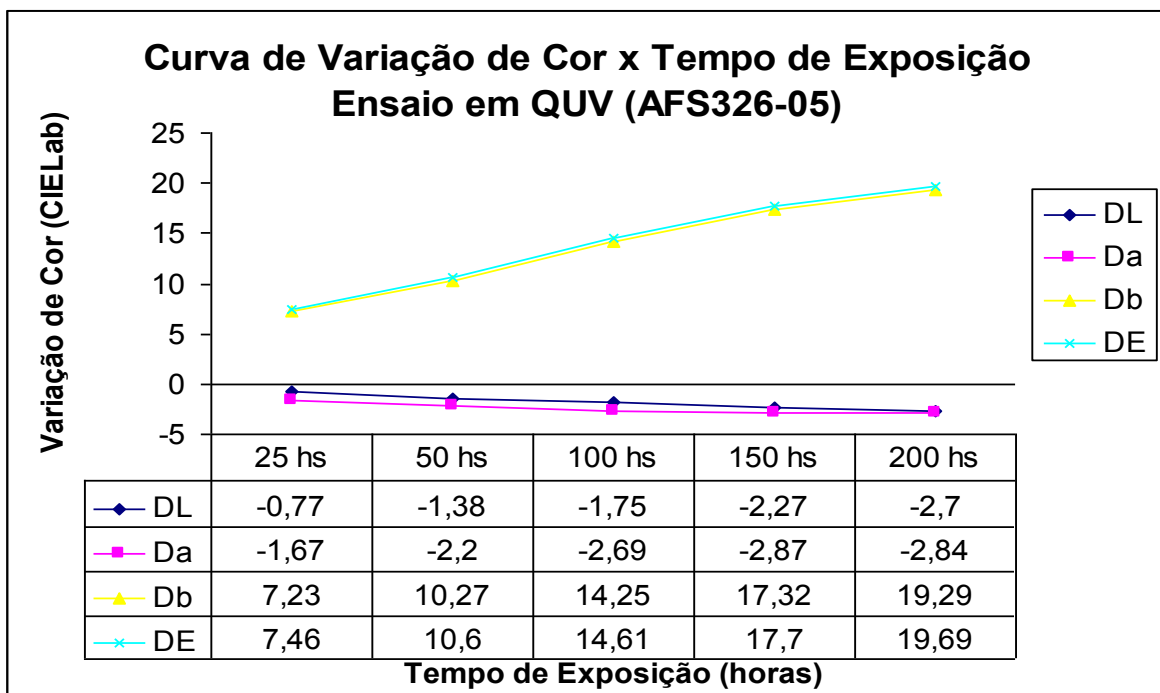


Tabela A.24 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição em Ensaio de QUV-B do composto AFS326-10

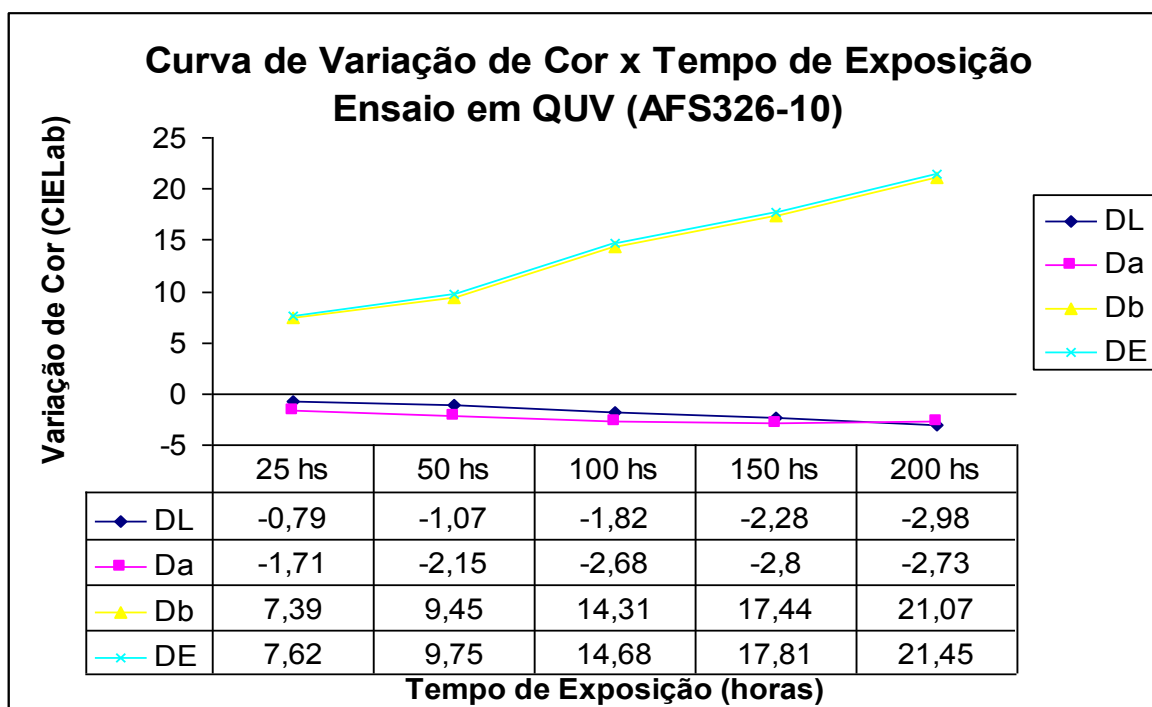


Tabela A.25 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição em Ensaio de QUV-B do composto AFS358-5

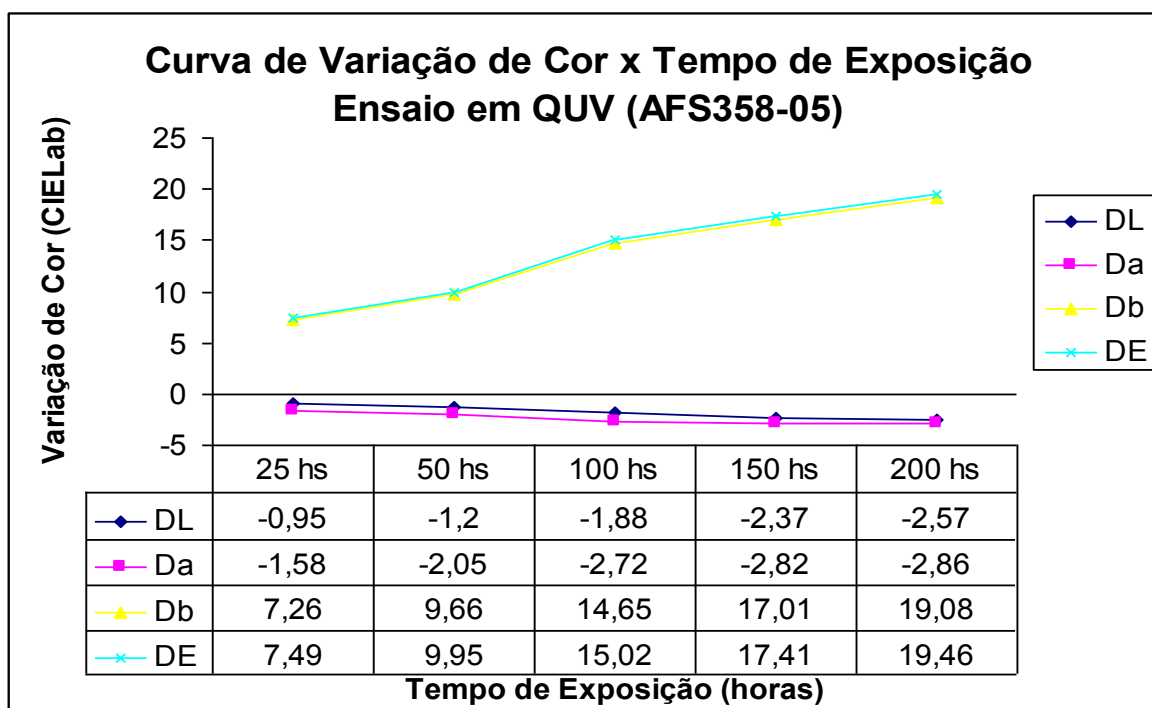


Tabela A.26 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição em Ensaio de QUV-B do composto AFS358-10

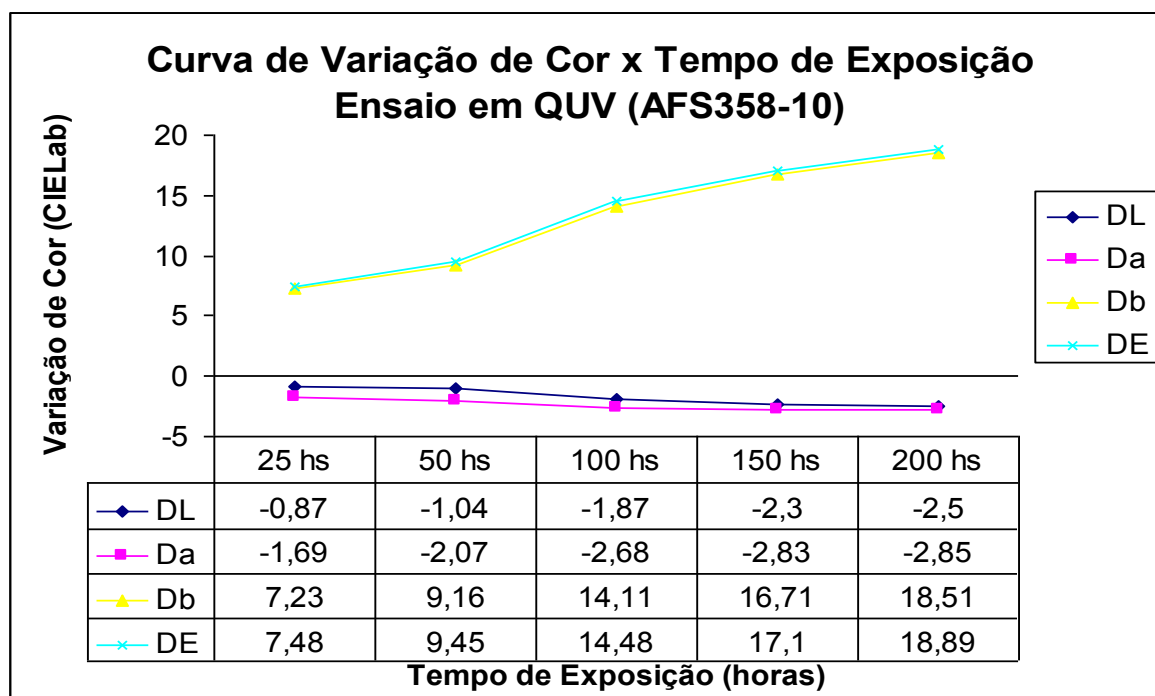


Tabela A.27 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição em Ensaio de QUV-B do composto AGS326-5

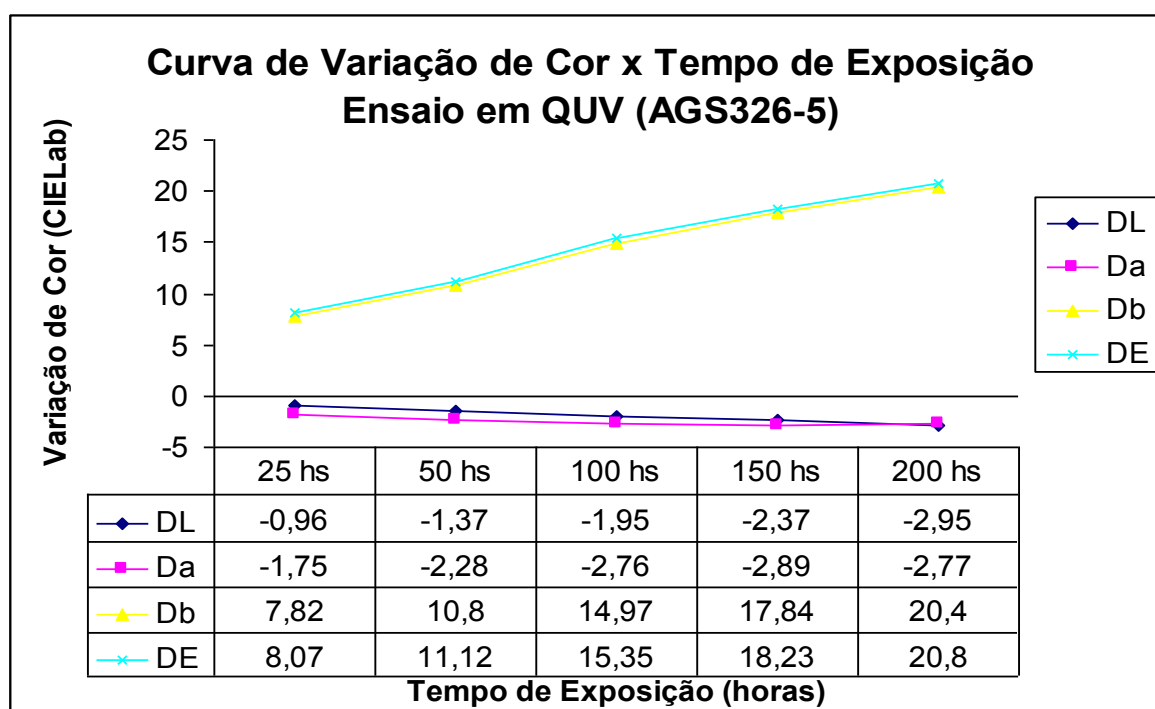


Tabela A.28 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição em Ensaio de QUV-B do composto AGS326-10

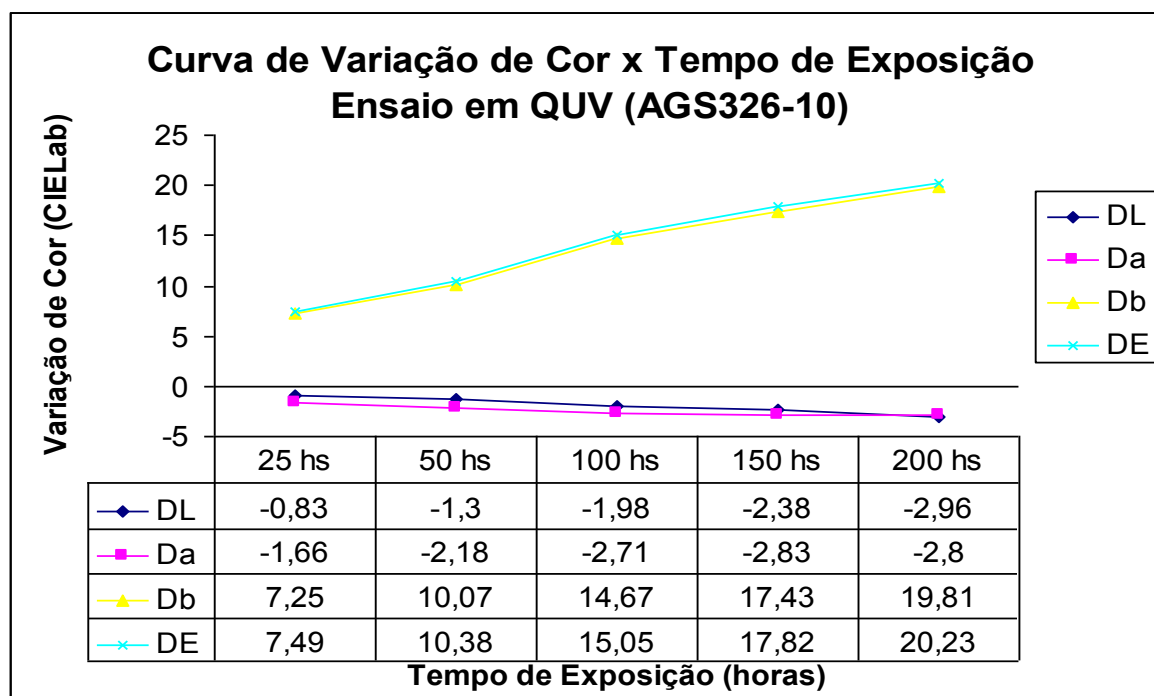


Tabela A.29 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição em Ensaio de QUV-B do composto AGS358-5

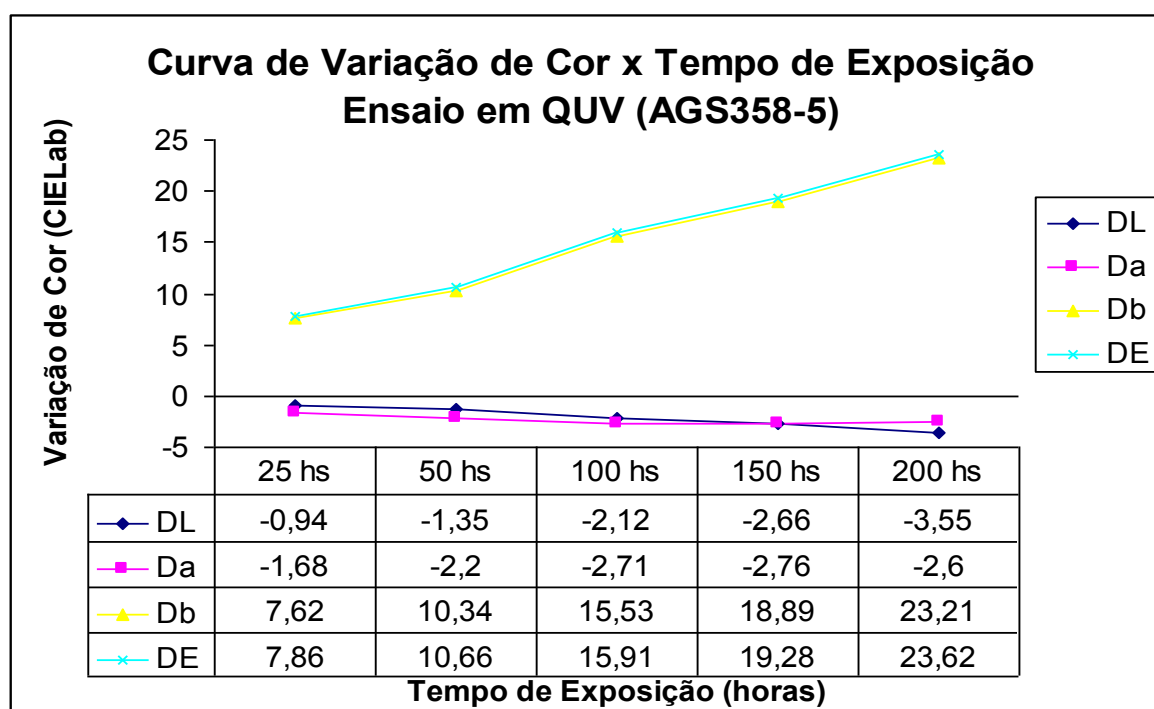
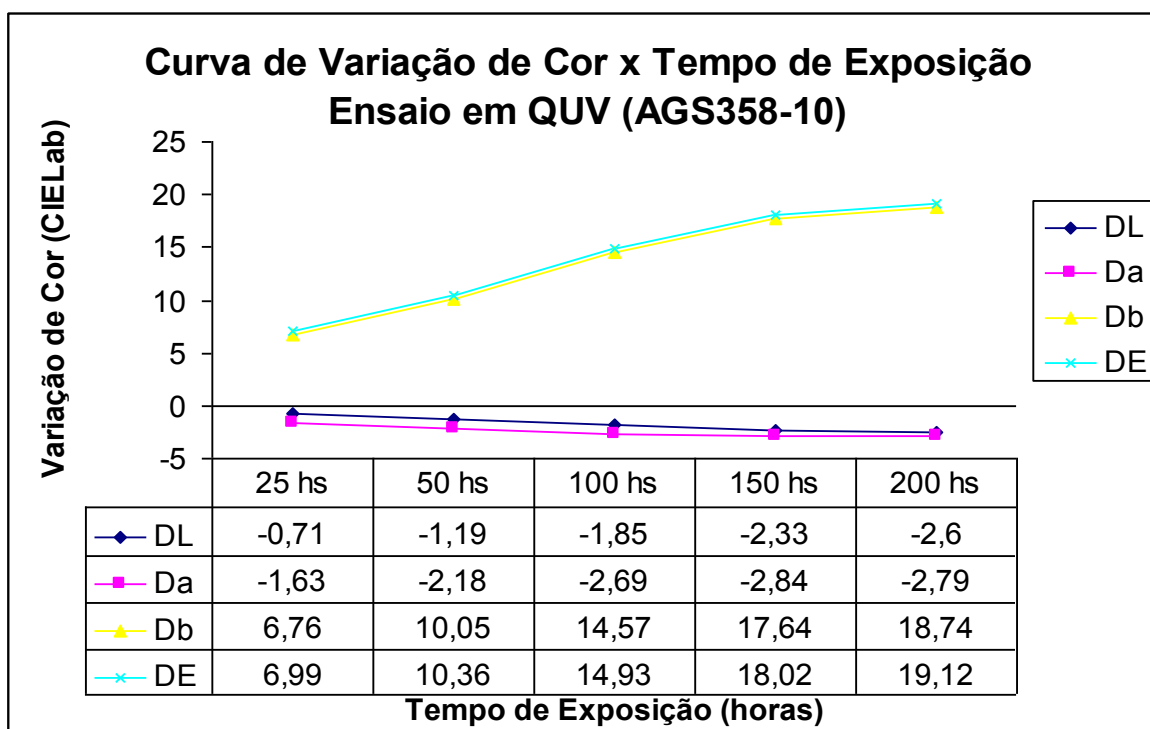


Tabela A.30 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição em Ensaio de QUV-B do composto AGS358-10



3) Ensaio de Variação de Cor (CIELab) da Superfície dos Materiais após Ensaio de Exposição ao Weather-Ometer (WOM):

As Tabelas 31 a 45, apresentam os dados e gráficos representando a variação dos principais parâmetros obtidos utilizando-se o sistema CIELab de cor, entre eles: DL, Da, Db e DE. Foram feitas estas medidas para cada um dos compostos após ensaios de Exposição ao Weather-Ometer (WOM), em cada um dos períodos de exposição previamente determinados.

Tabela A.31 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Weather Ometer (WOM) do composto NFX-1

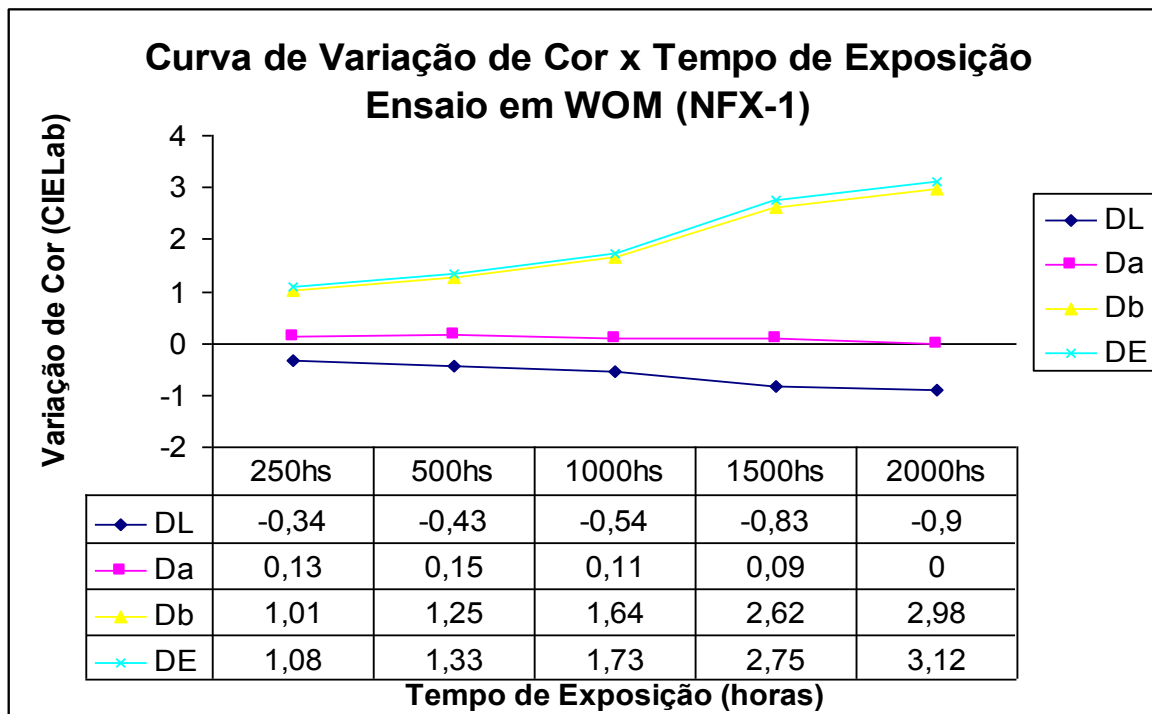


Tabela A.32 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Weather-Ometer (WOM) do composto NFX-2

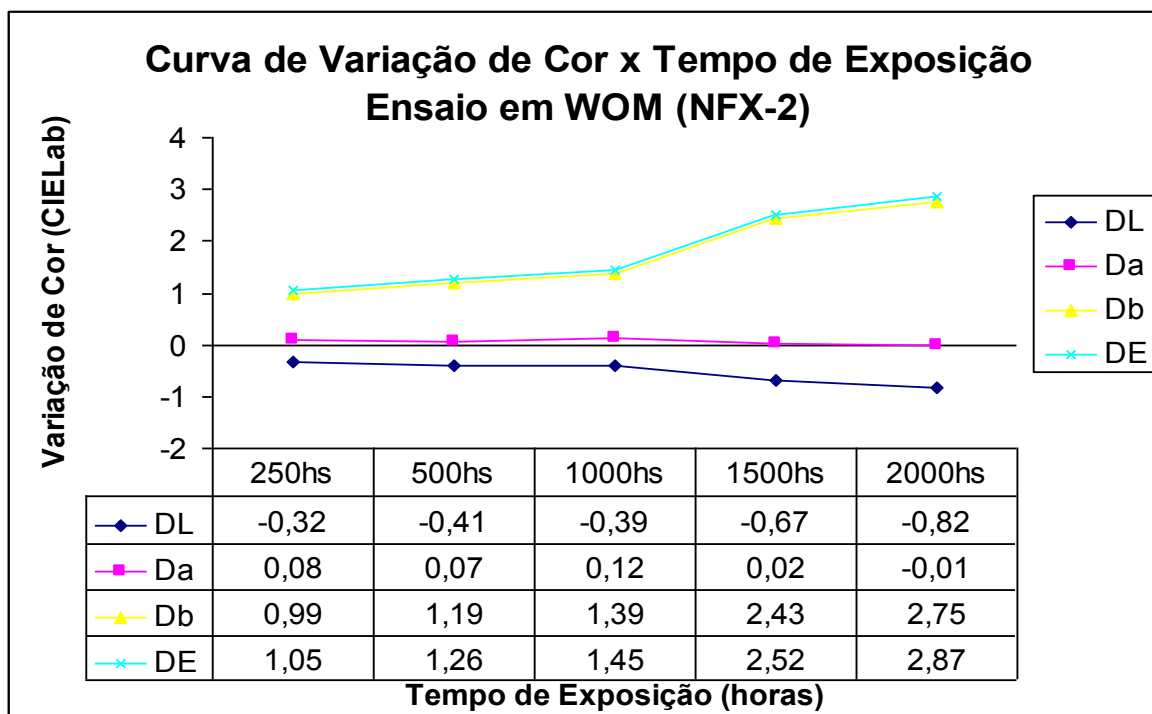


Tabela A.33 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Weather-Ometer (WOM) do composto NFX-3

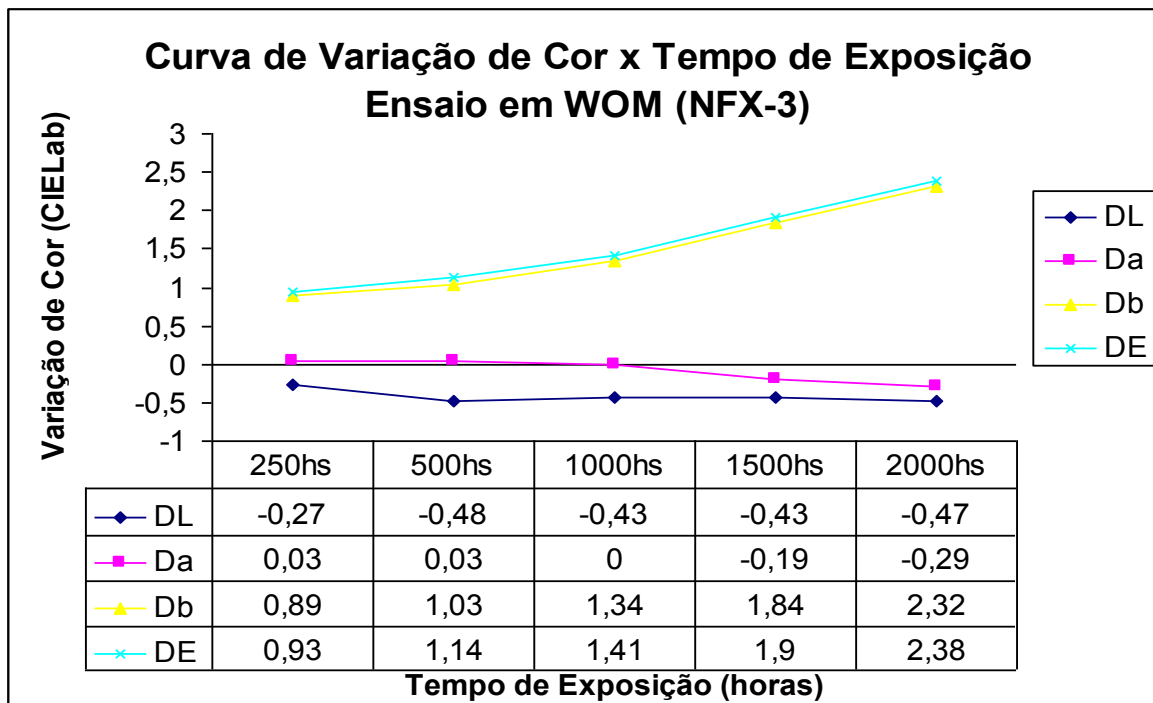


Tabela A.34 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Weather Ometer (WOM) do composto NFX-4

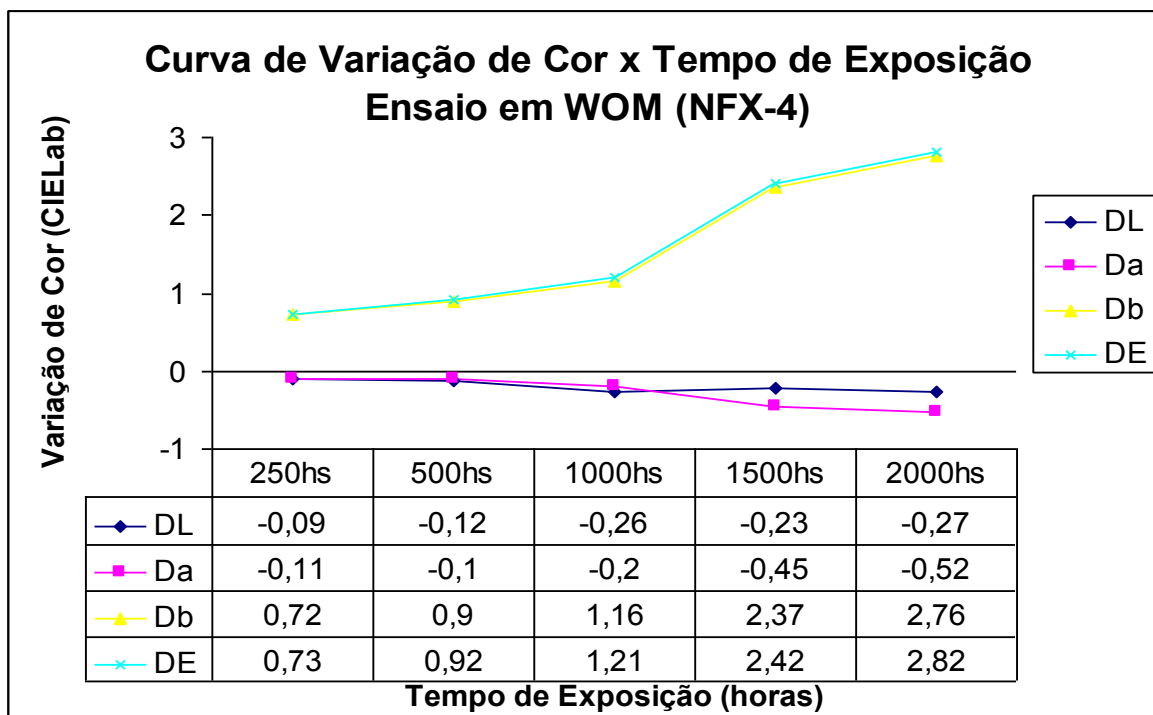


Tabela A.35 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Weather-Ometer (WOM) do composto NFX-5

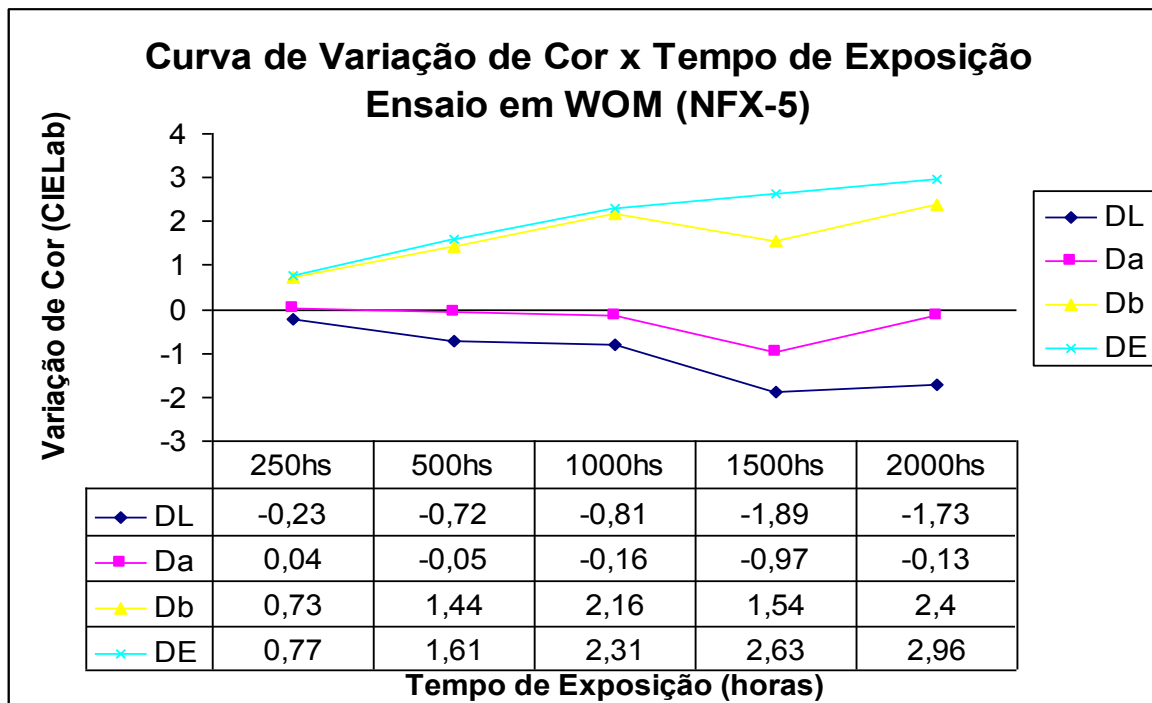


Tabela A.36 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Weather-Ometer (WOM) do composto NFX-6

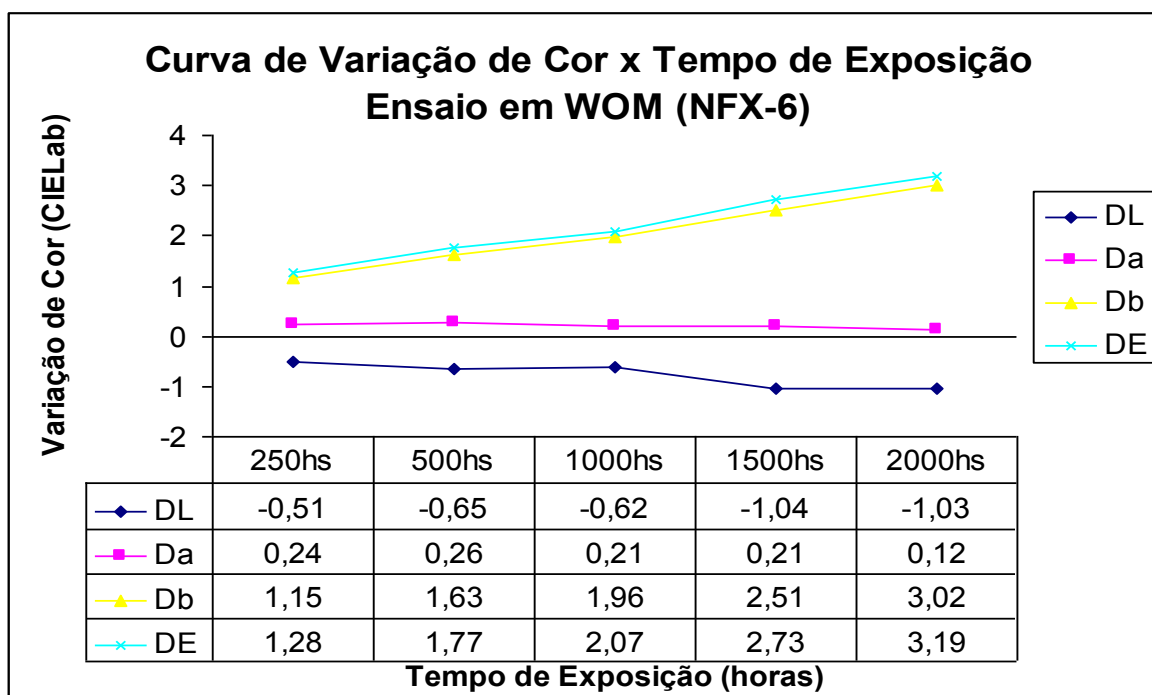


Tabela A.37 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Weather Ometer (WOM) do composto NFX-7

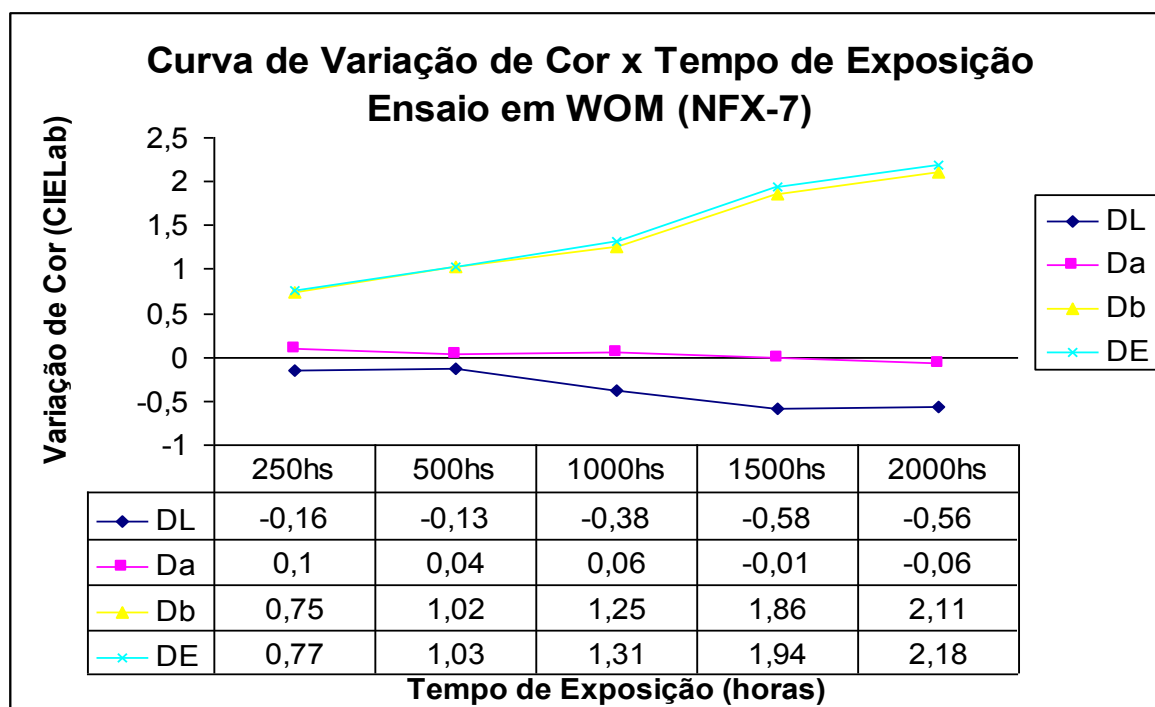


Tabela A.38 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Weather Ometer (WOM) do composto AFS326-5

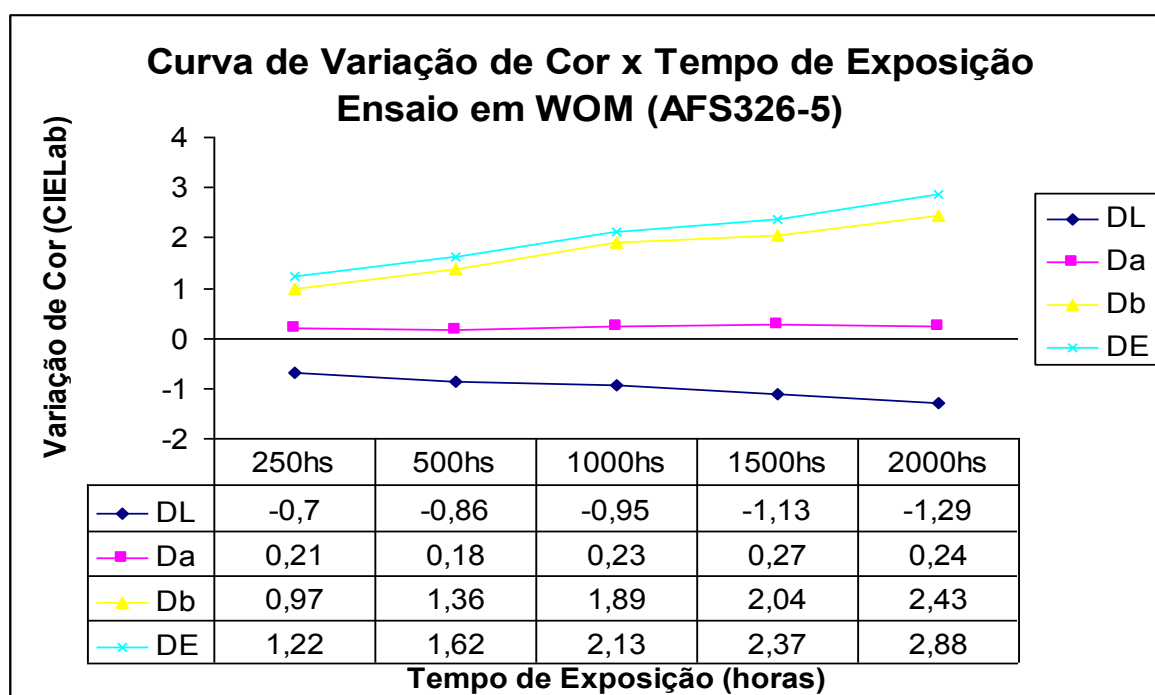


Tabela A.39 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Weather Ometer (WOM) do composto AFS326-10

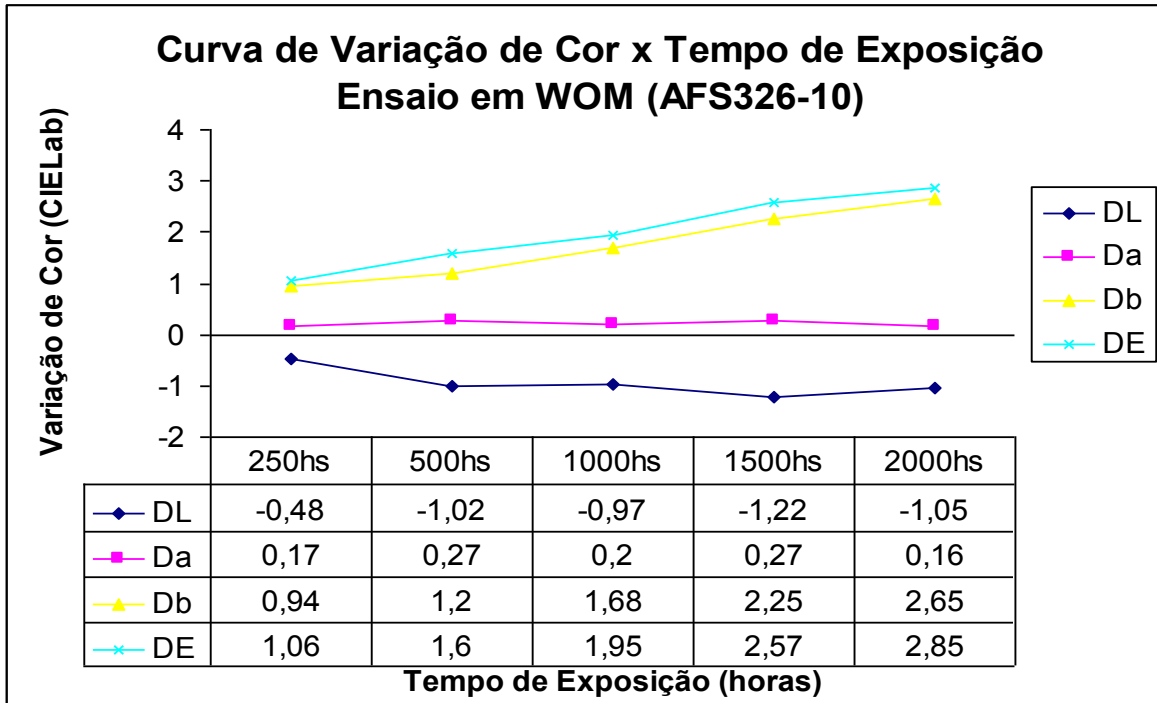


Tabela A.40 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Weather Ometer (WOM) do composto AFS358-5

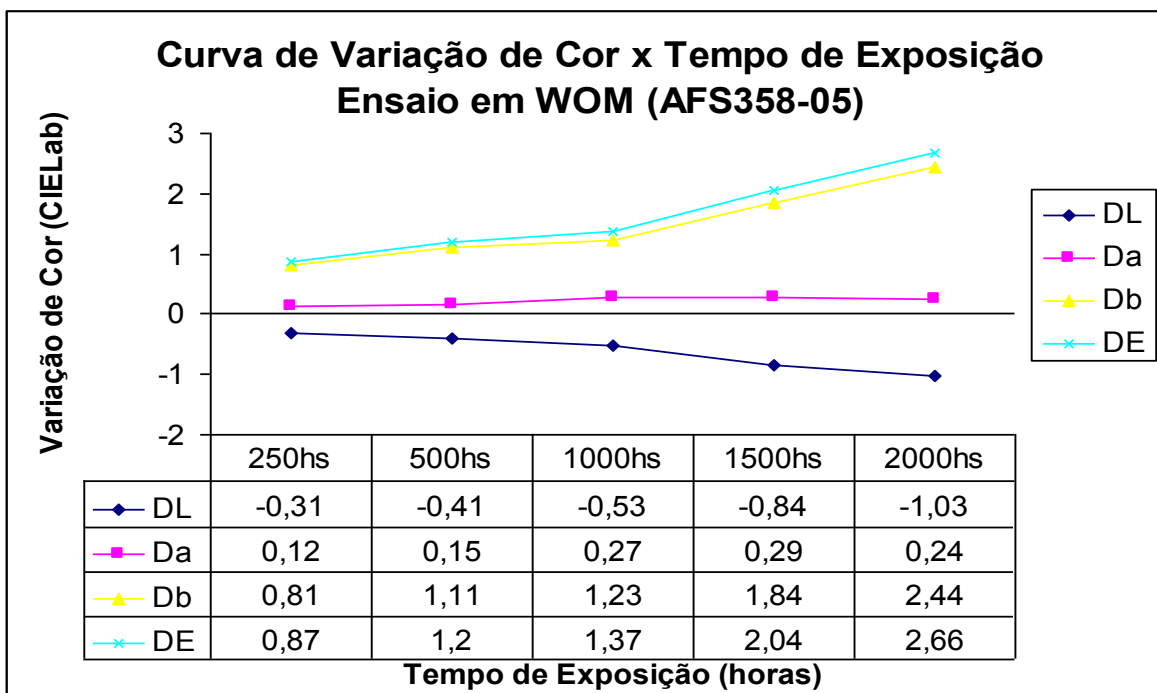


Tabela A.41 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Weather Ometer (WOM) do composto AFS358-10

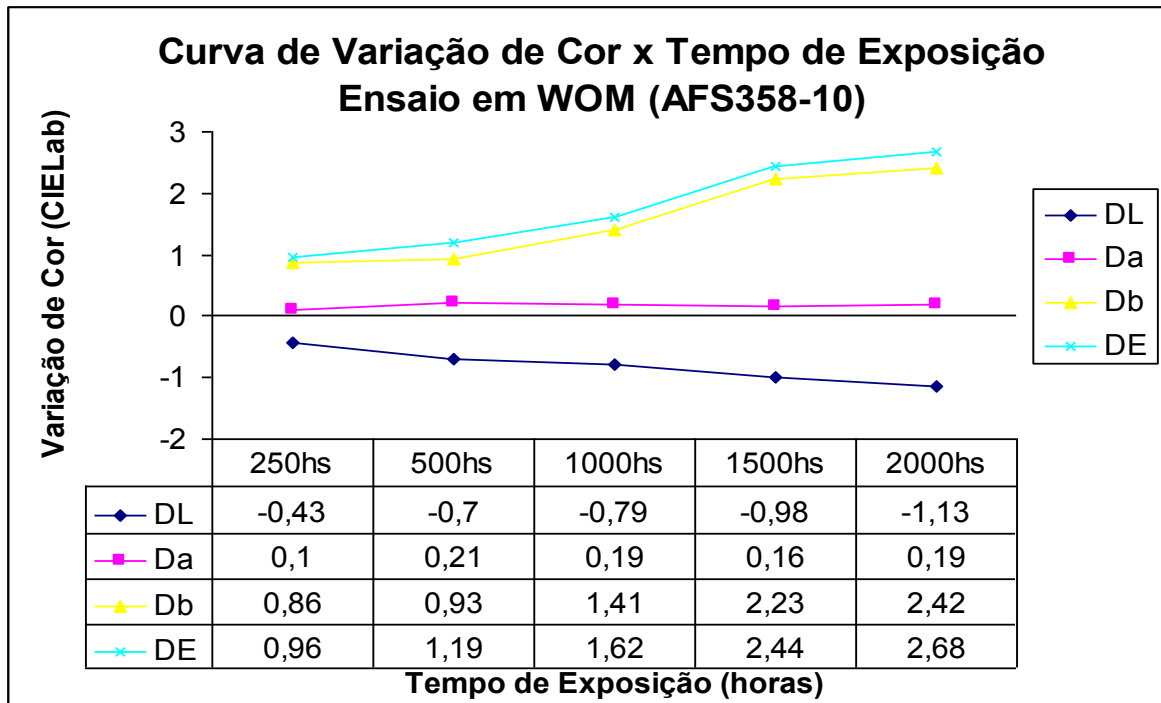


Tabela A.42 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Weather-Ometer (WOM) do composto AGS326-5

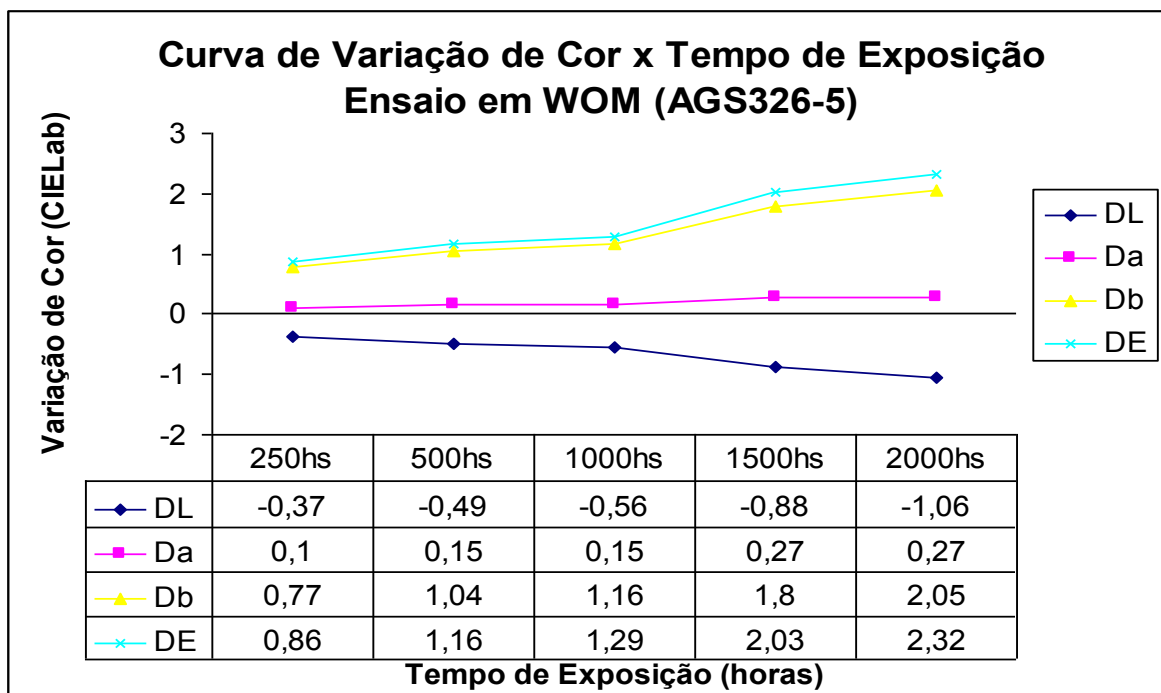


Tabela A.43 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Weather-Ometer (WOM) do composto AGS326-10

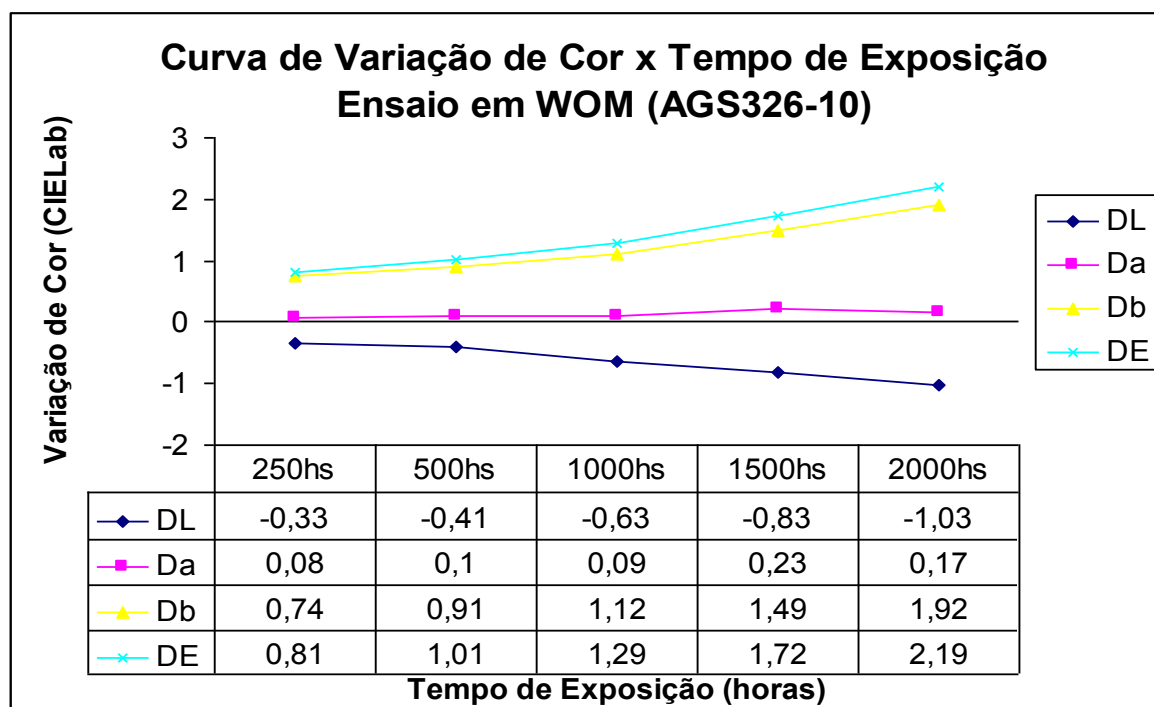


Tabela A.44 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Weather Ometer (WOM) do composto AGS358-5

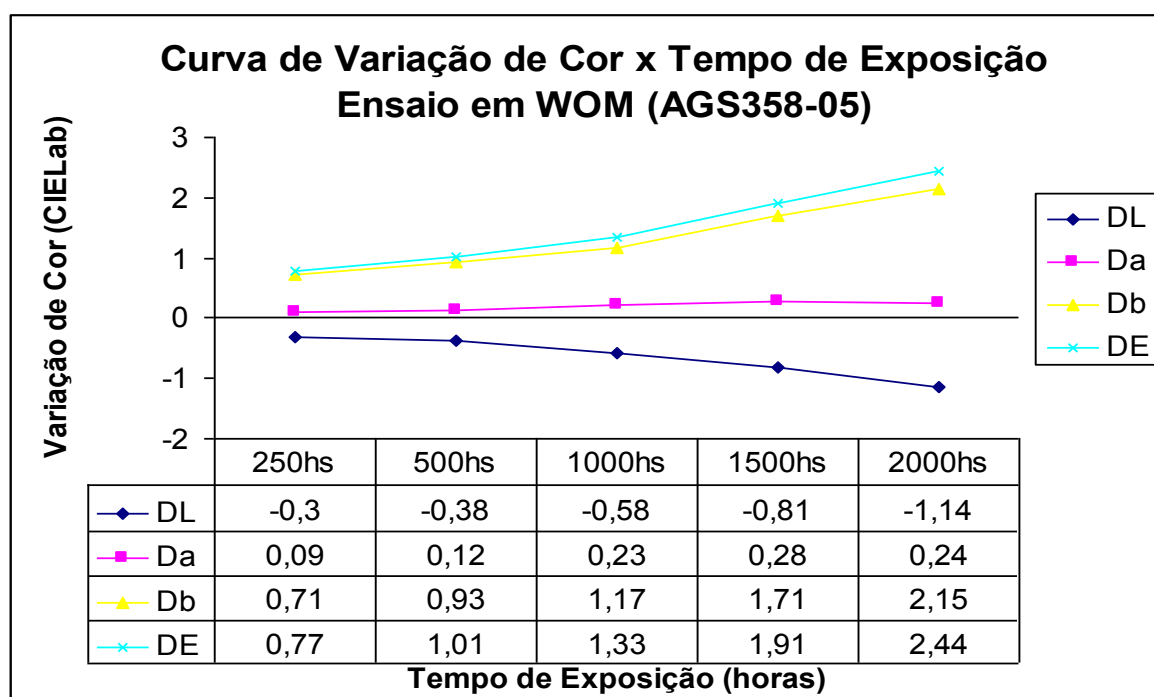
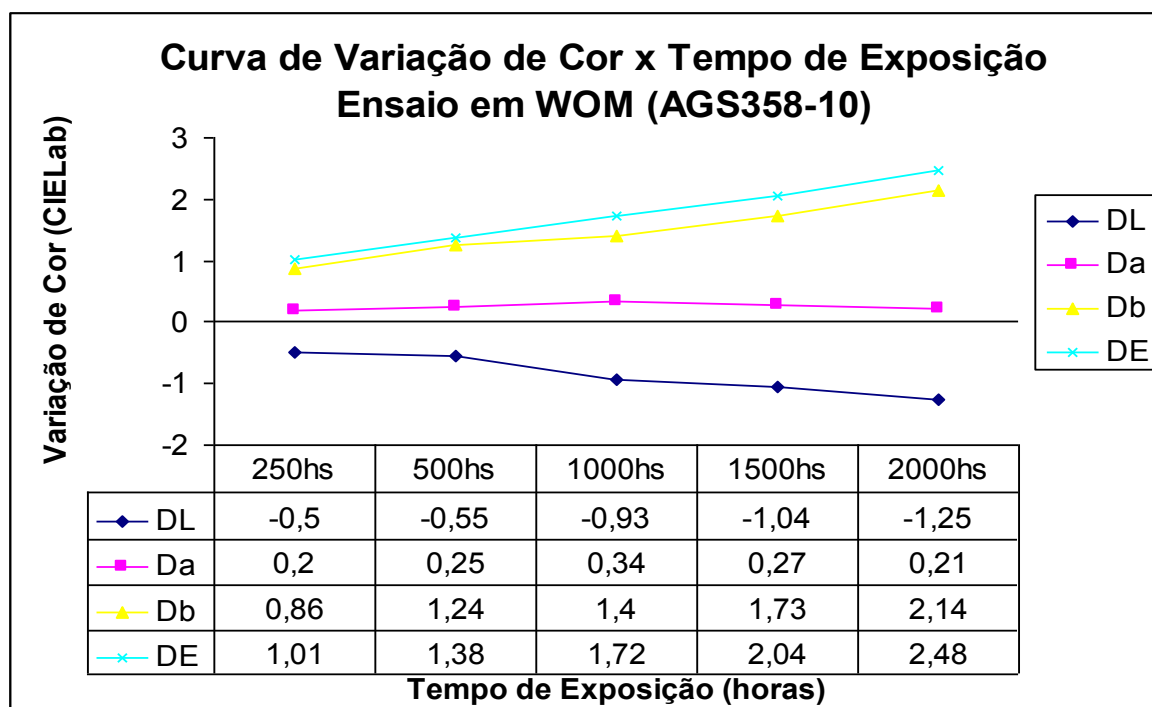


Tabela A.45 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Weather Ometer (WOM) do composto AGS358-10



4) Ensaio de Variação de Cor (CIELab) da Superfície dos Materiais após Ensaio de Exposição ao Xenotest:

As Tabelas 46 a 60, apresentam os dados e gráficos representando a variação dos principais parâmetros obtidos utilizando-se o sistema CIELab de cor, entre eles: DL, Da, Db e DE. Foram feitas estas medidas para cada um dos compostos após ensaios de Exposição ao Xenotest, em cada um dos períodos de exposição previamente determinados.

Tabela A.46 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Xenotest do composto NFX-1

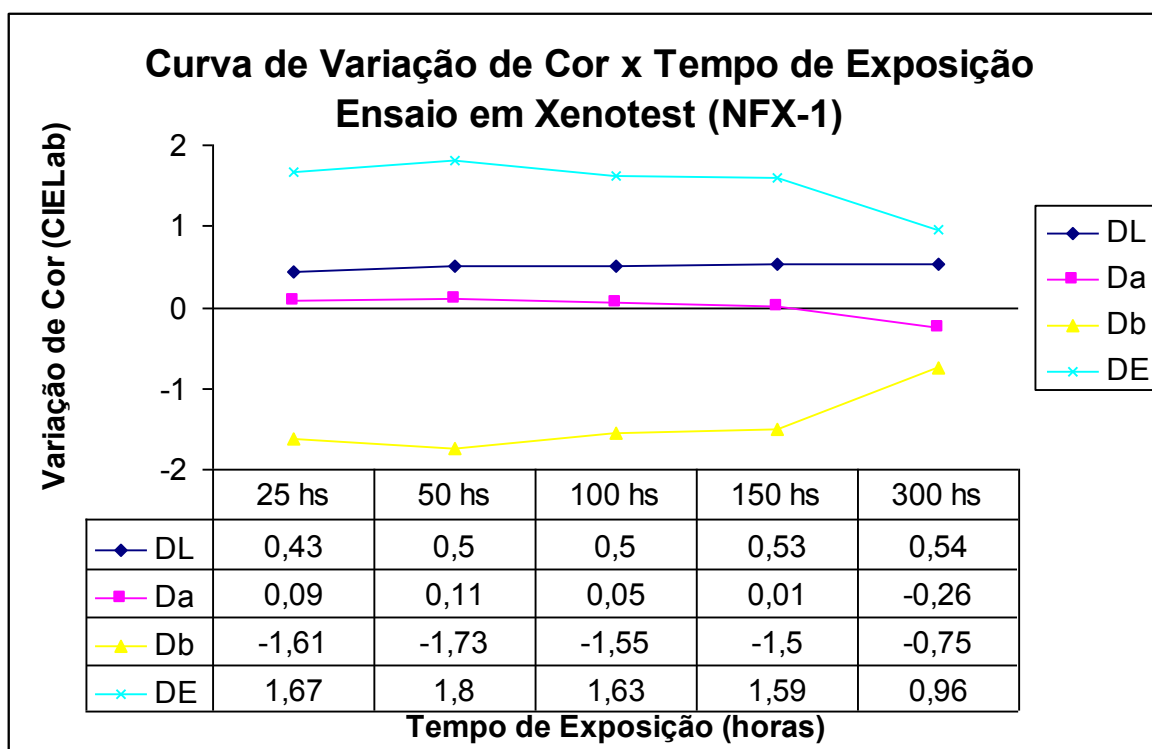


Tabela A.47 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Xenotest do composto NFX-2

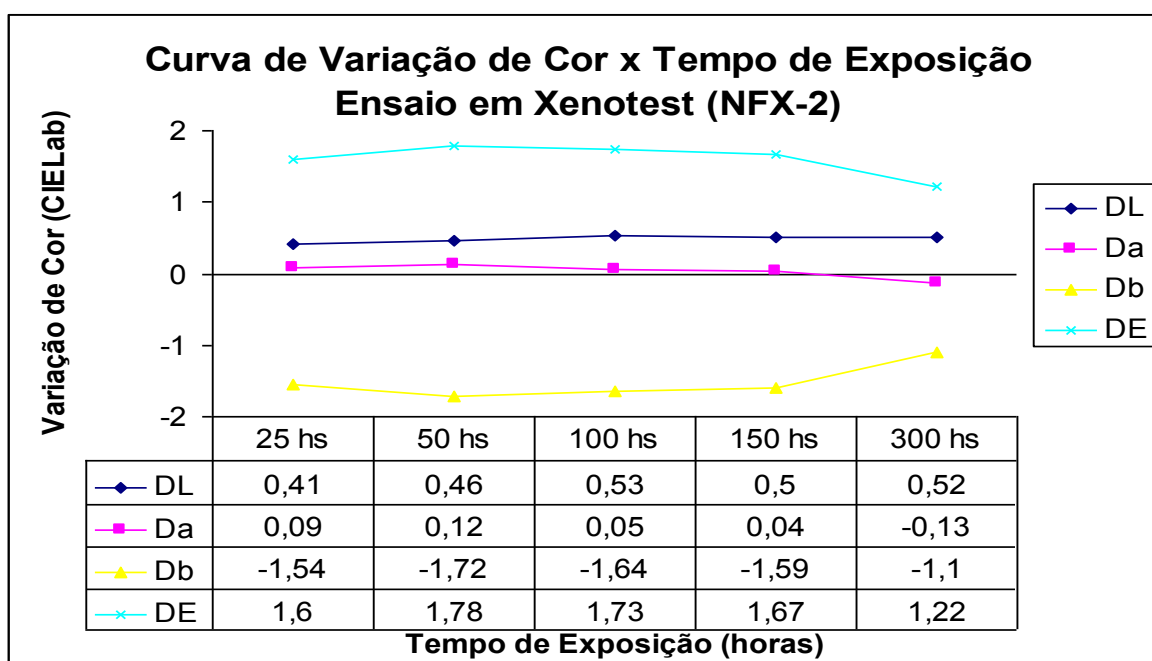


Tabela A.48 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Xenotest do composto NFX-3

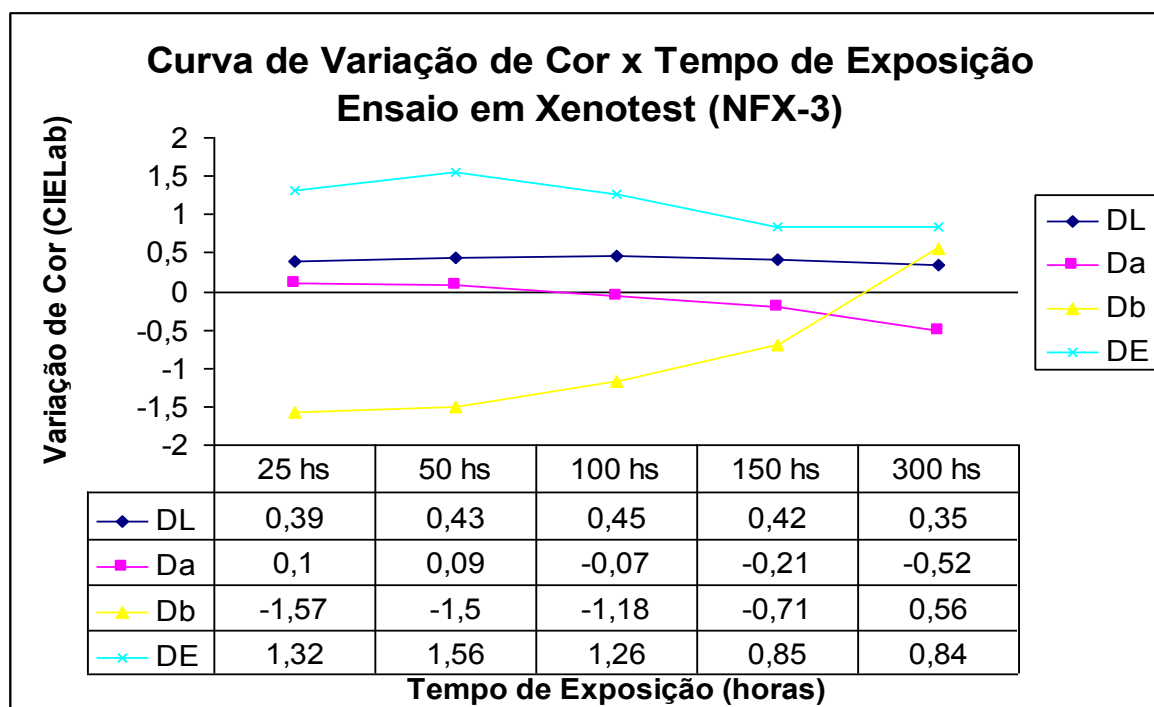


Tabela A.49 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Xenotest do composto NFX-4

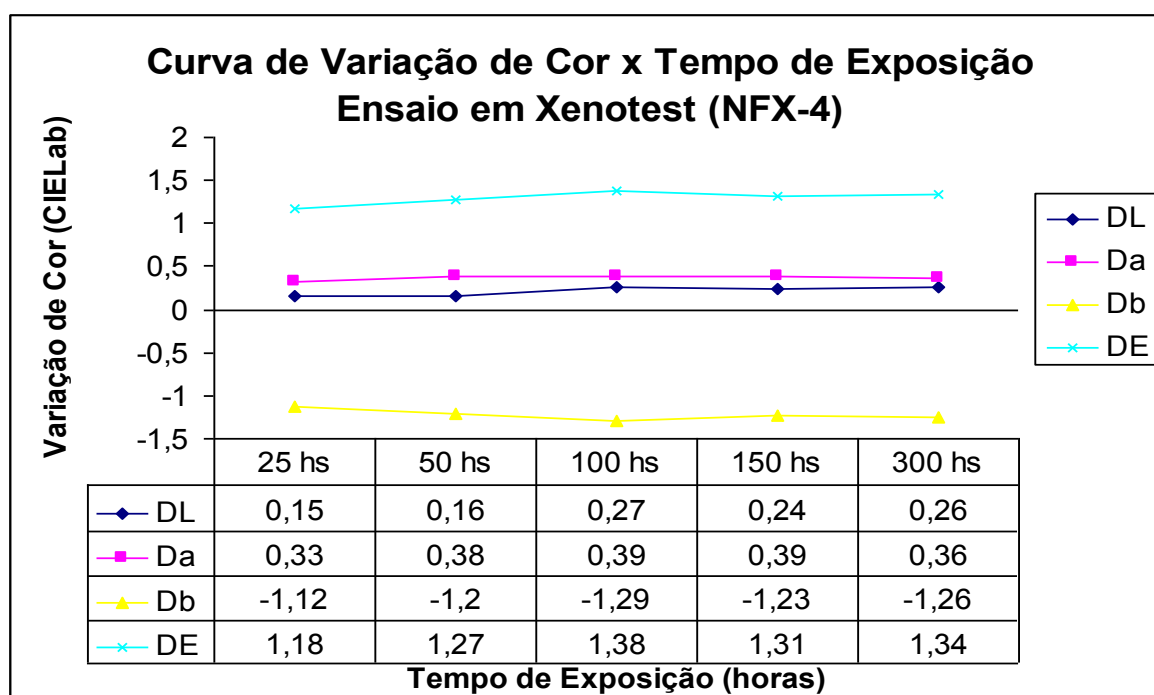


Tabela A.50 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Xenotest do composto NFX-5

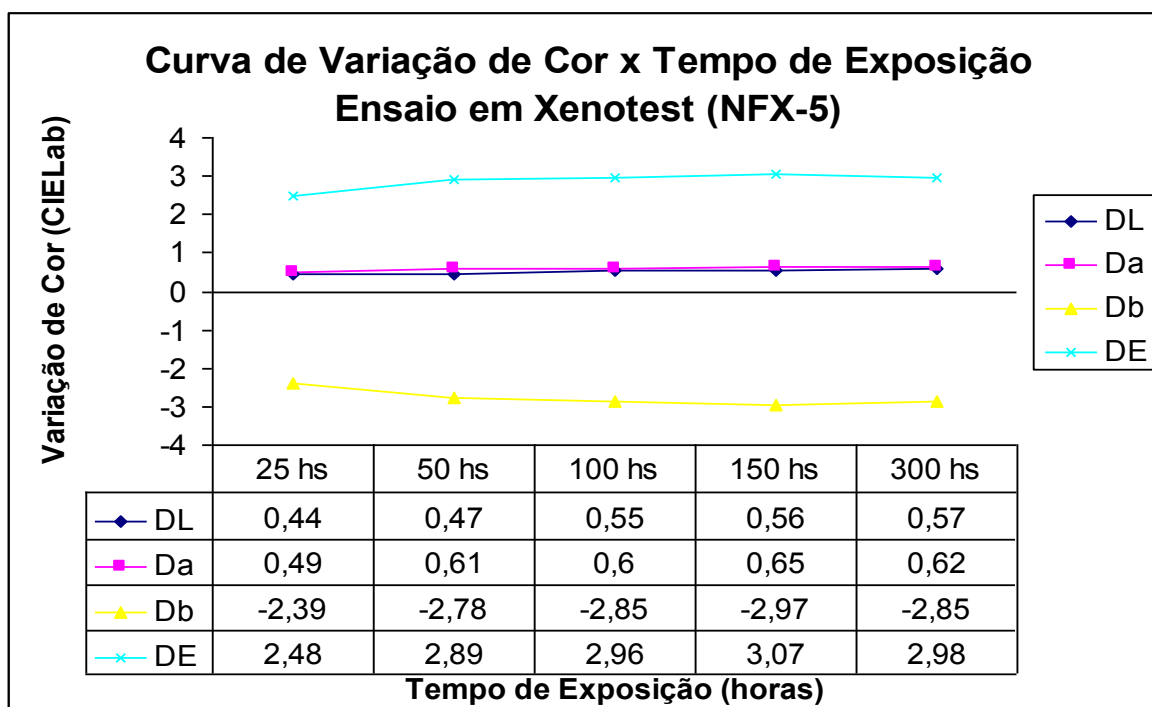


Tabela A.51 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Xenotest do composto NFX-6

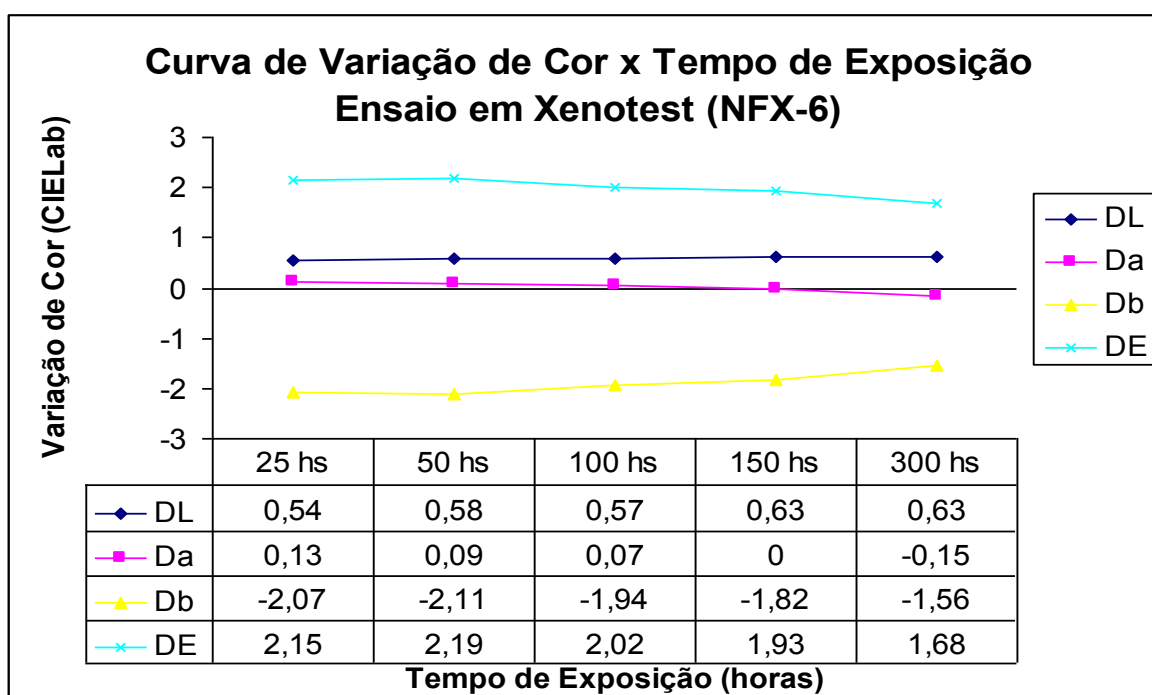


Tabela A.52 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Xenotest do composto NFX-7

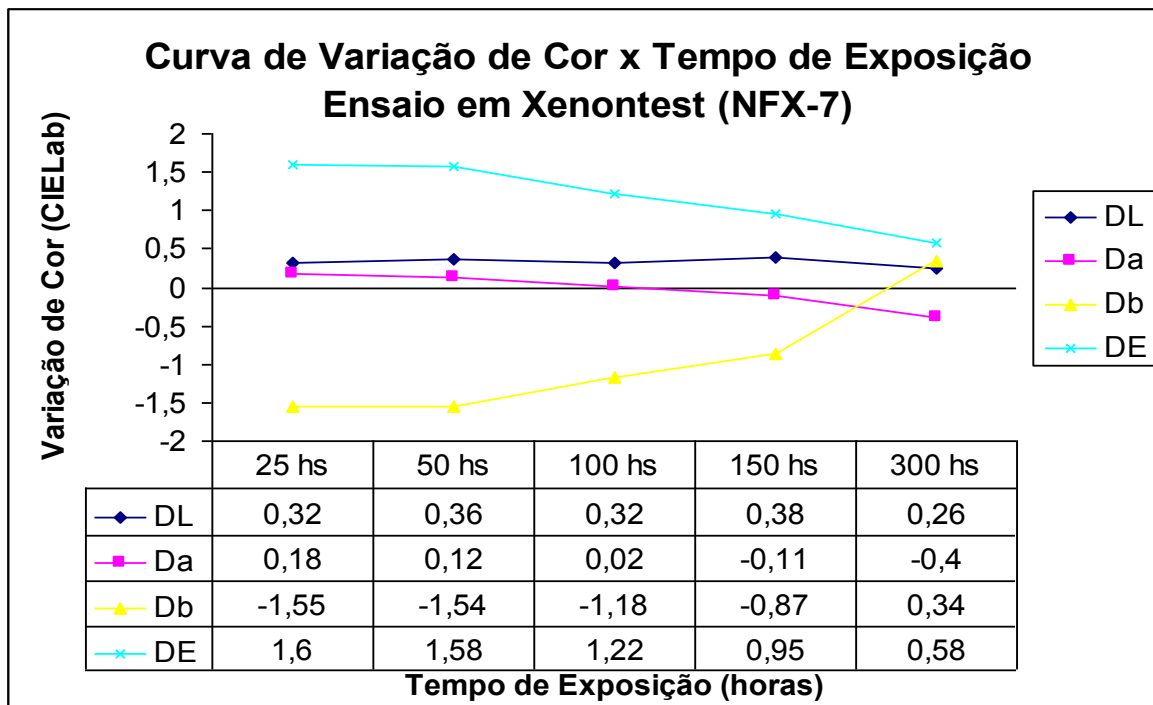


Tabela A.53 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Xenotest do composto AFS326-5

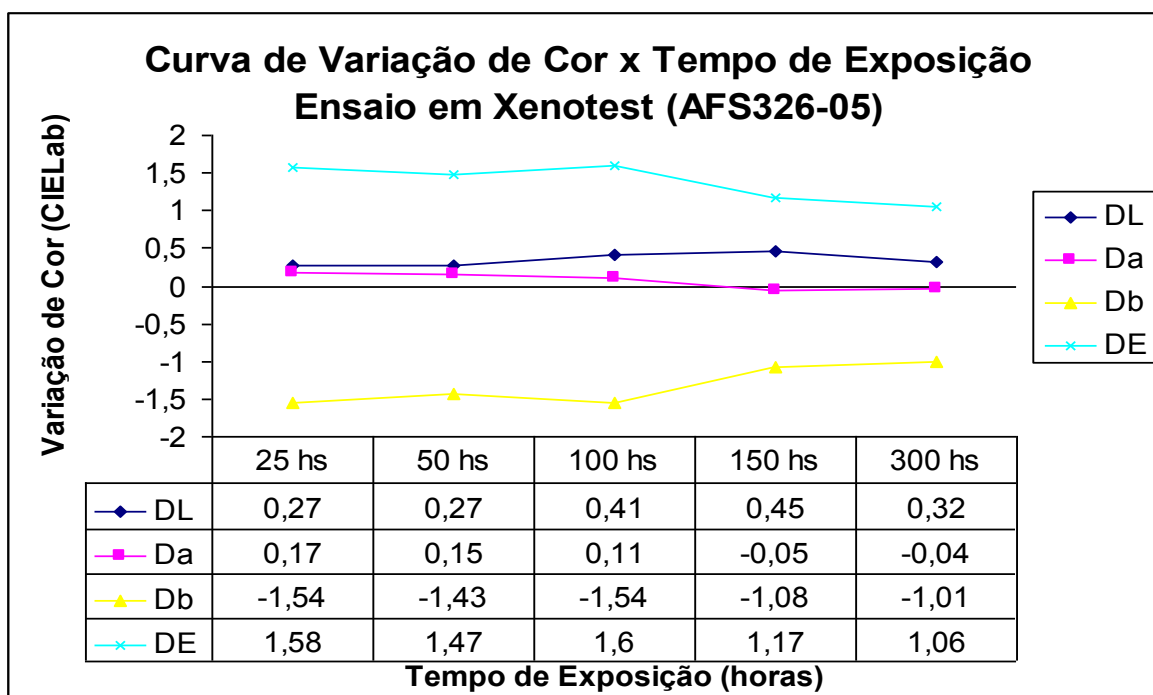


Tabela A.54 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Xenotest do composto AFS326-10

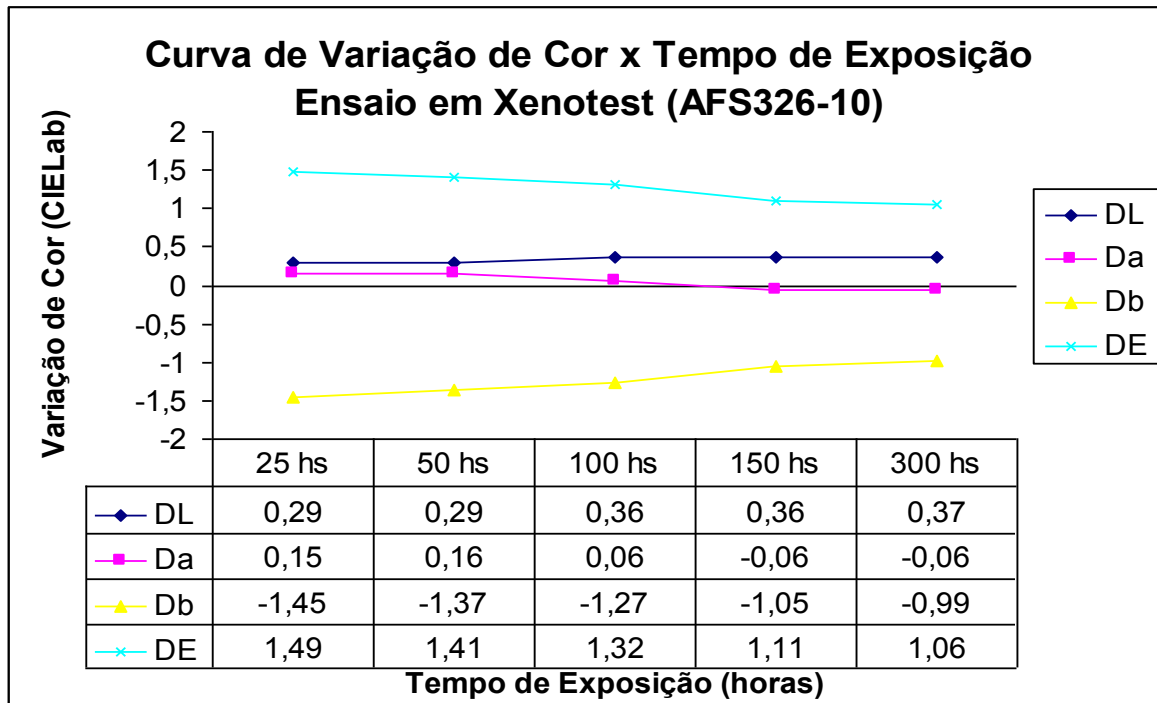


Tabela A.55 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Xenotest do composto AFS358-5

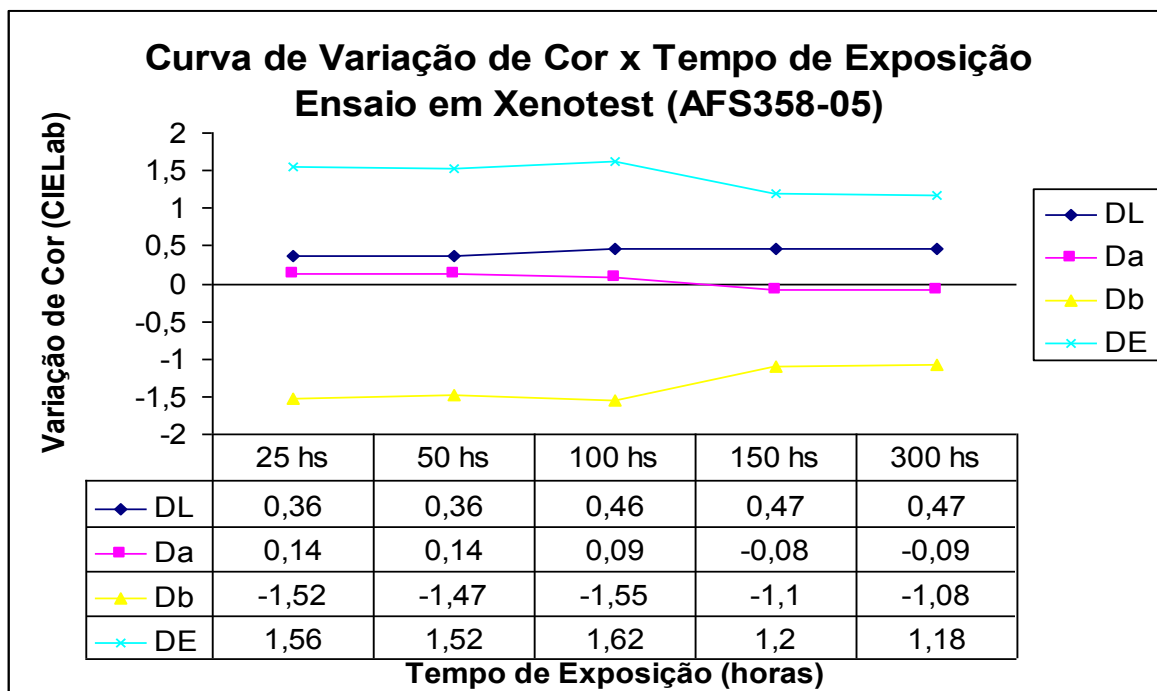


Tabela A.56 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Xenotest do composto AFS358-10

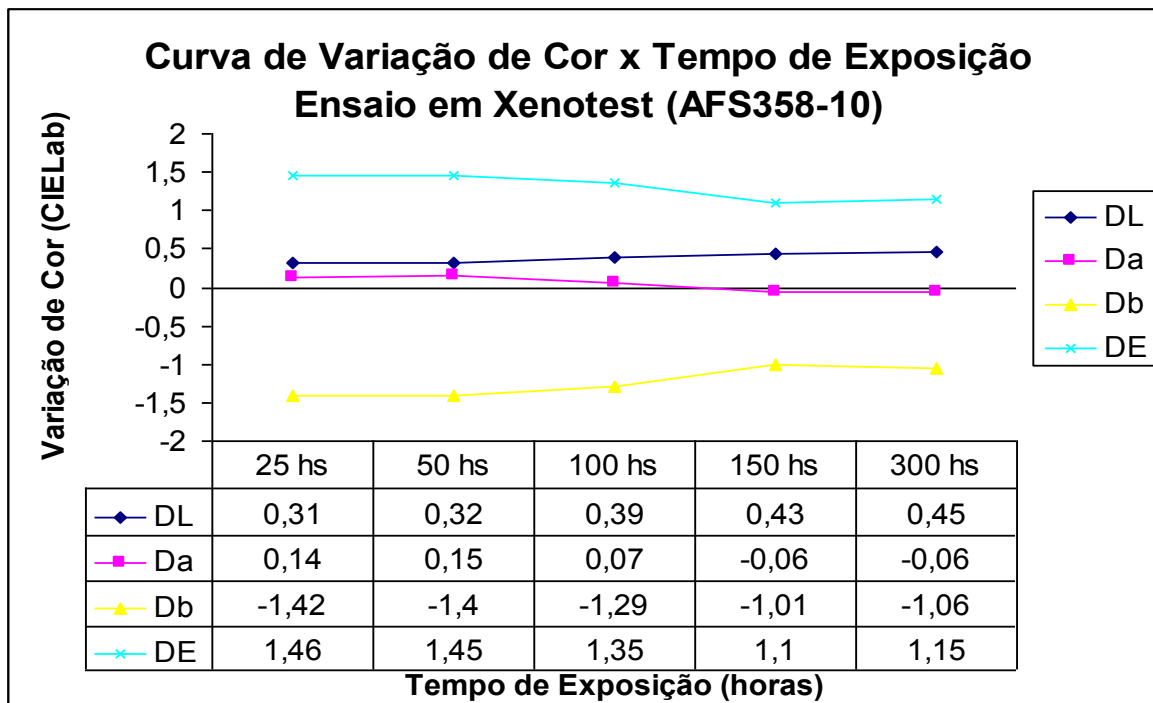


Tabela A.57 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Xenotest do composto AGS326-5

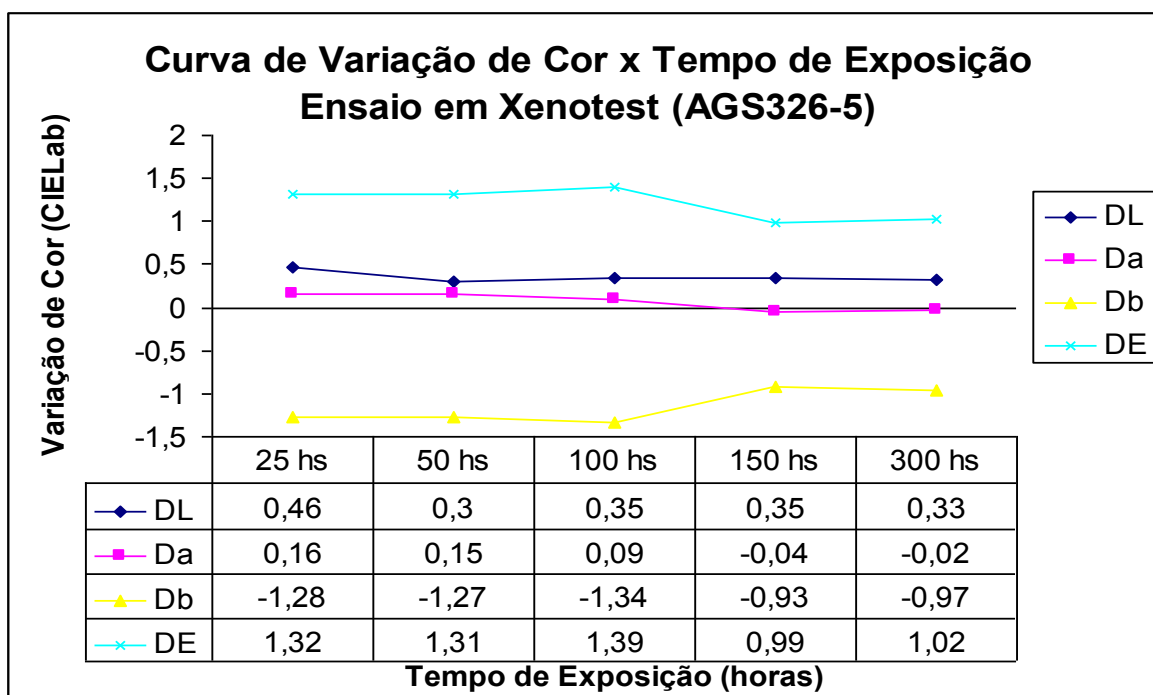


Tabela A.58 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Xenotest do composto AGS326-10

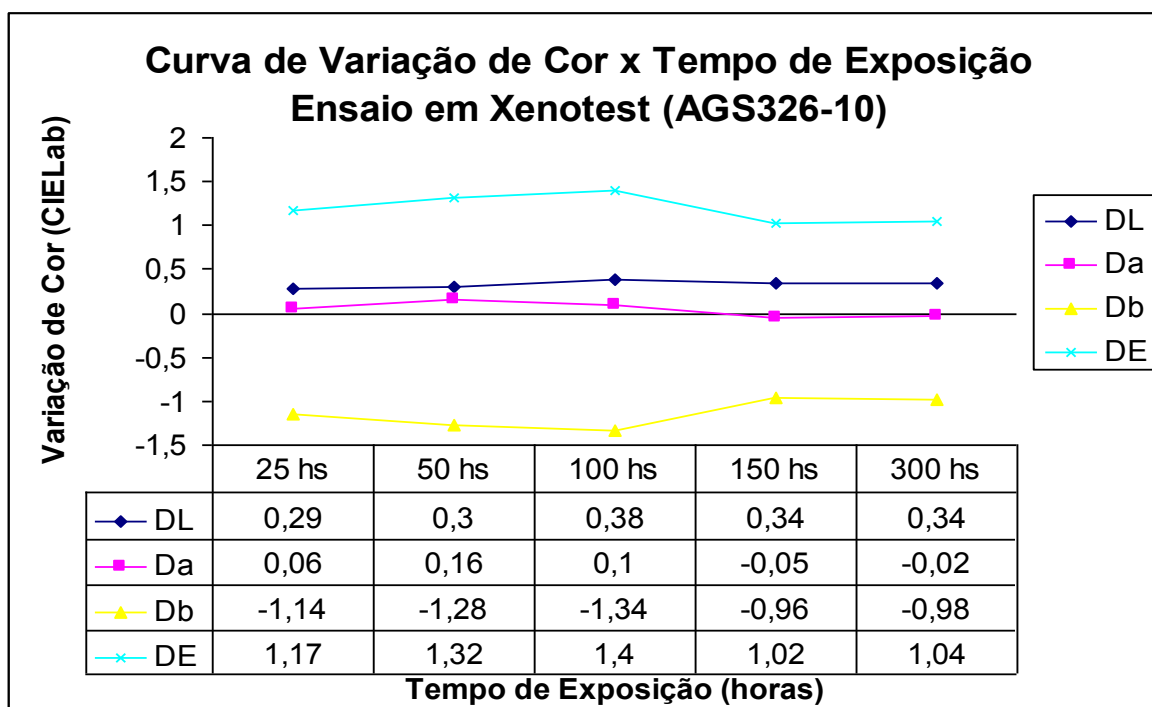


Tabela A.59 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Xenotest do composto AGS358-5

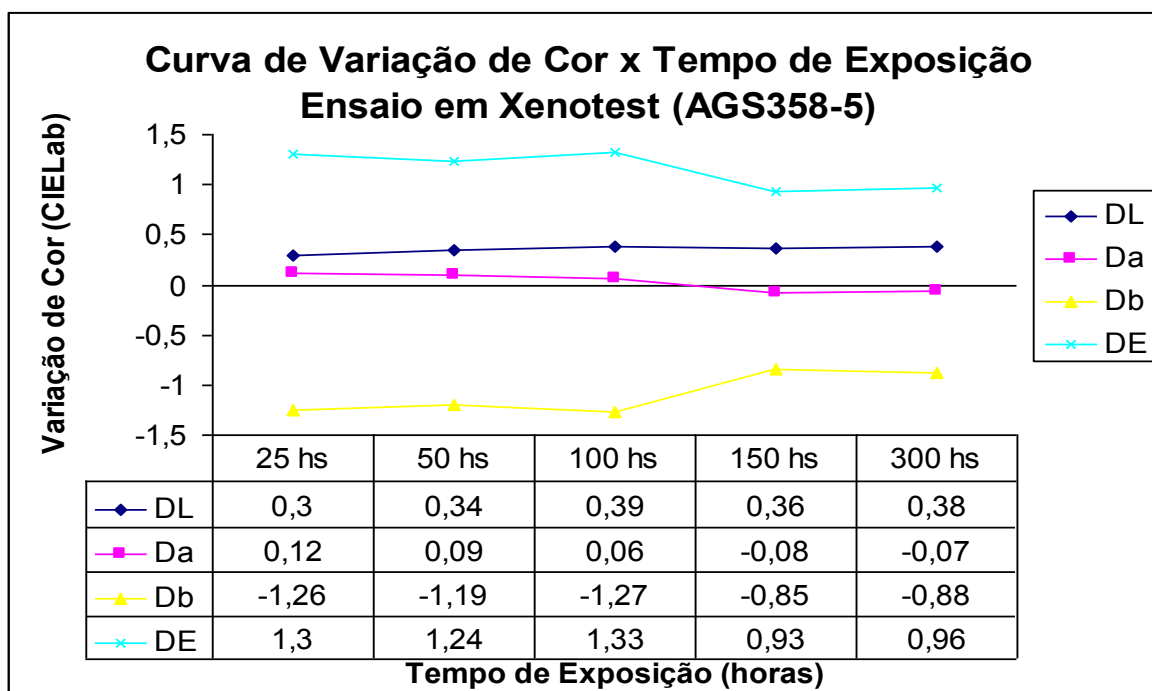
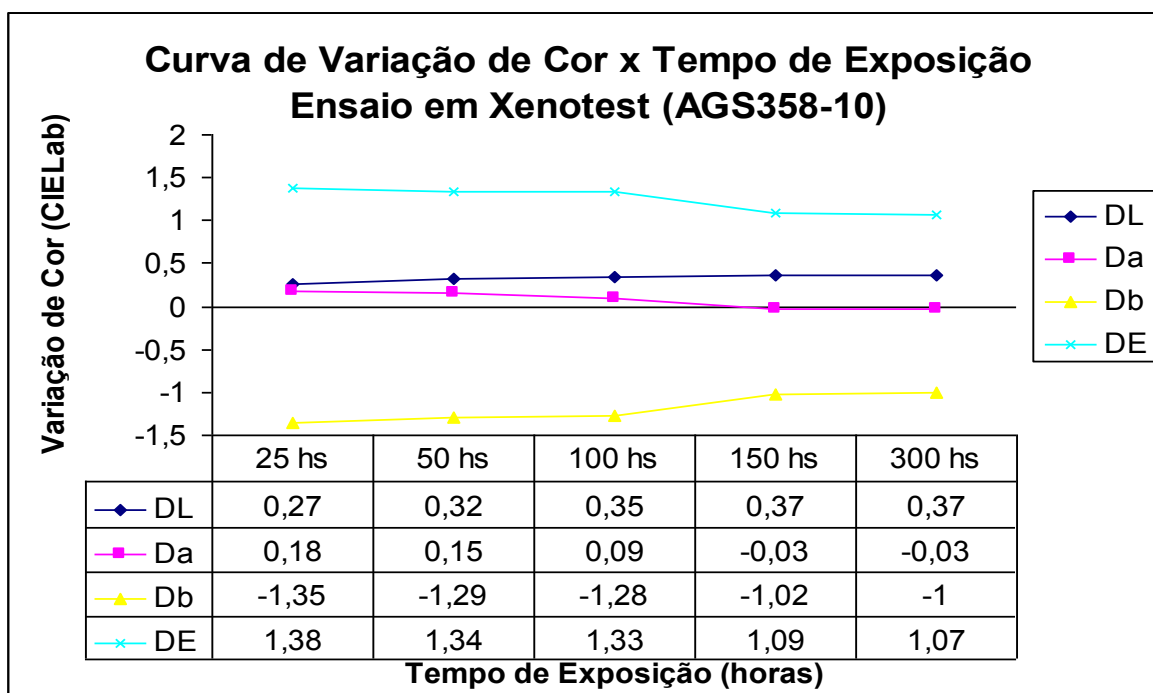


Tabela A.60 Variação dos parâmetros CIELab DL, Da, Db e DE x Tempo exposição ao Xenotest do composto AGS358-10





## APÊNDICE B

### **Resultados Obtidos na avaliação dos Ensaios Mecânicos de Tração (Tensão no escoamento e % Alongamento no escoamento) nos Compostos em ABS e ABS+SAN estudados neste trabalho.**

Devido à grande quantidade de resultados experimentais obtidos durante a realização deste trabalho, alguns destes, julgados com importância secundária, porém fundamentais para a obtenção dos resultados principais, sendo apresentados neste adendo a seqüência de dados obtidos para os compostos em ABS e compostos em ABS+SAN bem como os cálculos de média e desvio padrão.

Destacamos ainda que todas estas os valores médios e cálculos de desvio padrão, foram realizados para todas as formulações estudadas, sendo apresentados a seguir:

1) Ensaios de Tração dos Compostos realizados nos corpos de prova antes e após Ensaio de Exposição Natural:

As Tabelas 1 a 7, apresentam as tabelas dos dados representando a variação dos parâmetros obtidos em ensaio de tração, obtendo-se os parâmetros de Tensão no escoamento e % Alongamento no escoamento. Foram feitas estas medidas para cada um dos compostos após ensaios de Exposição Natural, em cada um dos períodos de exposição previamente determinados.

Tabela B.1 Variação da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição Natural Direta do composto NFX-1.

<b>Média (5 CPs)</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	34,32	4,453
3 meses	33,65	3,892
6 meses	32,29	3,535
9 meses	32,77	3,450
12 meses	31,92	3,433
<b>Desvio Padrão</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	0,6375	0,1031
3 meses	2,3500	0,4247
6 meses	0,4906	0,2248
9 meses	2,4980	0,2586
12 meses	0,3219	0,2103

Tabela B.2 Variação da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição Natural Direta do composto NFX-2.

<b>Média (5 CPs)</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	33,29	4,861
3 meses	33,02	3,807
6 meses	34,32	3,518
9 meses	33,87	3,756
12 meses	34,68	3,688
<b>Desvio Padrão</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	0,3692	0,1711
3 meses	0,0764	0,1206
6 meses	1,7180	0,1446
9 meses	0,9012	0,0000
12 meses	0,1717	0,2283

Tabela B.3 Variação da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição Natural Direta do composto NFX-3.

<b>Média (5 CPs)</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	33,96	4,555
3 meses	34,32	3,705
6 meses	33,59	3,586
9 meses	34,44	3,535
12 meses	33,74	3,484
<b>Desvio Padrão</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	0,3994	0,2300
3 meses	0,4186	0,0597
6 meses	1,1690	0,0445
9 meses	0,3356	0,0260
12 meses	2,905	0,2984

Tabela B.4 Variação da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição Natural Direta do composto NFX-4.

<b>Média (5 CPs)</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	36,78	3,909
3 meses	37,17	3,807
6 meses	38,02	3,535
9 meses	37,48	3,688
12 meses	36,44	3,569
<b>Desvio Padrão</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	0,5157	0,1052
3 meses	0,5340	0,1875
6 meses	1,4200	0,2593
9 meses	2,2100	0,0962
12 meses	1,0940	0,1374

Tabela B.5 Variação da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição Natural Direta do composto NFX-5.

<b>Média (5 CPs)</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	37,93	3,926
3 meses	37,87	3,722
6 meses	37,54	3,722
9 meses	35,32	3,535
12 meses	37,45	3,637
<b>Desvio Padrão</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	0,9125	0,0783
3 meses	1,4550	0,1213
6 meses	0,6347	0,0886
9 meses	0,0215	0,2163
12 meses	0,6616	0,0699

Tabela B.6 Variação da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição Natural Direta do composto NFX-6.

<b>Média (5 CPs)</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	29,65	4,079
3 meses	30,62	3,773
6 meses	29,62	3,824
9 meses	30,10	3,654
12 meses	26,70	3,552
<b>Desvio Padrão</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	1,3040	0,3965
3 meses	1,3670	0,4433
6 meses	1,0200	0,1363
9 meses	0,3862	0,1322
12 meses	0,7542	0,1543

Tabela B.7 Variação da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição Natural Direta do composto NFX-7.

<b>Média (5 CPs)</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	36,78	3,909
3 meses	37,17	3,807
6 meses	38,02	3,535
9 meses	37,48	3,688
12 meses	36,44	3,569
<b>Desvio Padrão</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	0,5157	0,1052
3 meses	0,5340	0,1875
6 meses	1,4200	0,2593
9 meses	2,2100	0,0962
12 meses	1,0940	0,1374

2) Ensaio de Tração e Alongamento dos Compostos realizados nos corpos de prova antes e após Ensaio de Exposição ao QUV-B:

As Tabelas 8 a 22, apresentam as tabelas dos dados representando a variação dos parâmetros obtidos em ensaio de tração, obtendo-se os parâmetros de Tensão no escoamento e % Alongamento no escoamento. Foram feitas estas medidas para cada um dos compostos após ensaios de QUV-B, em cada um dos períodos de exposição previamente determinados.

Tabela B.8 Variação da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao QUV-B do composto NFX-1.

<b>Média (5 CPs)</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	32,99	5,626
25 h	34,63	4,402
50 h	34,32	4,147
100 h	34,44	4,147
150 h	33,75	4,130
200 h	34,66	3,943
<b>Desvio Padrão</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	0,4421	0,6117
25 h	0,9392	0,1498
50 h	0,8106	0,6905
100 h	0,5960	0,2211
150 h	0,5675	0,1346
200 h	0,7585	0,2508

Tabela B.9 Variação da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao QUV-B do composto NFX-2.

<b>Média (5 CPs)</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	33,33	4,912
25 h	33,41	4,096
50 h	33,81	4,062
100 h	32,44	3,841
150 h	32,96	3,96
200 h	33,5	3,892
<b>Desvio Padrão</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	0,3437	0,4301
25 h	0,3361	0,1444
50 h	0,7434	0,0751
100 h	1,0100	0,2499
150 h	0,7282	0,2059
200 h	0,5256	0,2534

Tabela B.10 Variação da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao QUV-B do composto NFX-3.

<b>Média (5 CPs)</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	32,70	5,133
25 h	32,99	4,113
50 h	34,20	4,062
100 h	34,08	3,943
150 h	33,02	3,875
200 h	33,11	3,994
<b>Desvio Padrão</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	0,7166	0,5354
25 h	0,8725	0,1095
50 h	0,9391	0,0751
100 h	1,0440	0,0584
150 h	0,9504	0,2090
200 h	0,6486	0,1378

Tabela B.11 Variação da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao QUV-B do composto NFX-4.

<b>Média (5 CPs)</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	34,93	4,453
25 h	35,56	3,926
50 h	36,57	3,994
100 h	36,08	3,977
150 h	35,35	3,841
200 h	35,72	3,739
<b>Desvio Padrão</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	0,5173	0,5721
25 h	1,3460	0,1274
50 h	0,7221	0,1936
100 h	1,1780	0,0896
150 h	1,5850	0,1144
200 h	1,1670	0,0872

Tabela B.12 Variação da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao QUV-B do composto NFX-5.

<b>Média (5 CPs)</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	36,54	4,164
25 h	36,78	4,062
50 h	37,42	3,977
100 h	36,51	4,062
150 h	36,84	4,232
200 h	35,38	3,892
<b>Desvio Padrão</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	0,4212	0,1289
25 h	0,3931	0,1055
50 h	0,9122	0,1715
100 h	0,9777	0,1342
150 h	0,2694	0,2891
200 h	1,8540	0,2447

Tabela B.13 Variação da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao QUV-B do composto NFX-6.

<b>Média (5 CPs)</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	29,35	4,657
25 h	28,4	4,079
50 h	28,77	4,181
100 h	28,4	4,198
150 h	27,17	3,994
200 h	27,89	4,181
<b>Desvio Padrão</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	1,1080	0,2978
25 h	1,0520	0,1959
50 h	1,6220	0,1437
100 h	0,3383	0,1298
150 h	1,3290	0,1856
200 h	0,8820	0,2435

Tabela B.14 Variação da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao QUV-B do composto NFX-7.

<b>Média (5 CPs)</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	29,41	4,504
25 h	28,95	4,113
50 h	29,10	4,147
100 h	29,10	4,266
150 h	28,68	3,977
200 h	28,80	3,943
<b>Desvio Padrão</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	0,2393	0,2178
25 h	0,4277	0,1799
50 h	0,5260	0,1744
100 h	0,4299	0,1746
150 h	0,3493	0,07917
200 h	0,4915	0,2372

Tabela B.15 Variação da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao QUV-B do composto AFS326-5.

<b>Média (5 CPs)</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	35,54	4,708
25 h	35,98	4,589
50 h	34,1	4,198
100 h	34,38	4,198
150 h	34,84	4,249
200 h	35,11	4,164
<b>Desvio Padrão</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	0,2615	0,2829
25 h	0,6143	0,3190
50 h	1,3030	0,0686
100 h	1,2600	0,1144
150 h	0,8302	0,1196
200 h	0,9243	0,1270

Tabela B.16 Variação da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao QUV-B do composto AFS326-10.

<b>Média (5 CPs)</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	36,32	4,980
25 h	35,28	4,351
50 h	35,10	4,232
100 h	35,78	4,283
150 h	35,14	4,249
200 h	35,30	4,266
<b>Desvio Padrão</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	0,8731	0,5632
25 h	1,1720	0,5483
50 h	1,4800	0,2604
100 h	0,5535	0,1611
150 h	0,6358	0,1484
200 h	0,9939	0,2851

Tabela B.17 Variação da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao QUV-B do composto AFS358-5.

<b>Média (5 CPs)</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	35,17	5,014
25 h	34,71	4,657
50 h	34,71	4,521
100 h	34,57	4,283
150 h	34,45	4,300
200 h	34,84	4,317
<b>Desvio Padrão</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	0,4958	0,4353
25 h	0,8192	0,1601
50 h	0,7609	0,1489
100 h	0,5099	0,1659
150 h	0,3258	0,3757
200 h	0,8356	0,0858

Tabela B.18 Variação da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao QUV-B do composto AFS358-10.

<b>Média (5 CPs)</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	36,11	5,354
25 h	35,46	4,368
50 h	35,34	4,538
100 h	34,96	4,113
150 h	35,36	4,232
200 h	35,23	4,130
<b>Desvio Padrão</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	0,3336	0,4887
25 h	0,5707	0,2525
50 h	0,8473	0,1232
100 h	1,104	0,1663
150 h	0,8467	0,0797
200 h	0,4938	0,2832

Tabela B.19 Variação da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao QUV-B do composto AGS326-5.

<b>Média (5 CPs)</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	30,65	5,354
25 h	30,95	4,538
50 h	30,29	4,606
100 h	30,50	4,317
150 h	30,38	4,198
200 h	30,29	4,181
<b>Desvio Padrão</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	0,4632	0,9078
25 h	0,2389	0,2441
50 h	0,1597	0,1862
100 h	0,5174	0,2247
150 h	0,3502	0,2505
200 h	0,3497	0,1555

Tabela B.20 Variação da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao QUV-B do composto AGS326-10.

<b>Média (5 CPs)</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	32,41	4,708
25 h	32,52	4,538
50 h	32,03	4,283
100 h	31,80	4,402
150 h	31,71	4,215
200 h	31,71	4,334
<b>Desvio Padrão</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	0,4496	0,6332
25 h	0,3389	0,2469
50 h	0,2822	0,0450
100 h	0,0858	0,3478
150 h	0,2903	0,2861
200 h	0,3900	0,1777

Tabela B.21 Variação da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao QUV-B do composto AGS358-5.

<b>Média (5 CPs)</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	30,35	4,351
25 h	31,22	4,385
50 h	30,74	4,334
100 h	30,59	4,130
150 h	30,50	4,317
200 h	30,26	4,453
<b>Desvio Padrão</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	0,3134	0,3049
25 h	0,2475	0,1340
50 h	0,2502	0,3436
100 h	0,2694	0,1257
150 h	0,5108	0,3612
200 h	0,3233	0,2545

Tabela B.22 Variação da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao QUV-B do composto AGS358-10.

<b>Média (5 CPs)</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	32,41	4,300
25 h	31,37	4,759
50 h	31,83	4,589
100 h	31,62	4,402
150 h	31,78	4,266
200 h	31,81	4,198
<b>Desvio Padrão</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	0,3649	0,3954
25 h	0,3129	0,1270
50 h	0,4629	0,2995
100 h	0,1439	0,2845
150 h	0,3698	0,2002
200 h	0,5380	0,2881

2) Ensaio de Tração e Alongamento dos Compostos realizados nos corpos de prova antes e após Ensaio de Exposição ao Weather Ometer (WOM):

As Tabelas 23 a 33, apresentam as tabelas apresentando a variação dos parâmetros obtidos em ensaio de tração de Tensão e % Alongamento ambos no escoamento. Foram feitas medidas para cada um dos compostos após ensaios de Weather Ometer (WOM), em cada período de exposição determinado.

Tabela B.23 Variação da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao WOM do composto NFX-1.

<b>Média (5 CPs)</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	32,99	5,626
250 h	33,78	4,164
500 h	34,05	4,317
1000 h	34,45	4,266
1500 h	34,63	3,824
2000 h	33,46	3,654
<b>Desvio Padrão</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	0,4421	0,6117
250 h	0,5707	0,2525
500 h	0,8473	0,1232
1000 h	1,1040	0,1663
1500 h	0,8467	0,0797
2000 h	0,4938	0,2832

Tabela B.24 Variação da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao WOM do composto NFX-2.

<b>Média (5 CPs)</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	33,33	4,912
250 h	32,90	4,130
500 h	32,60	4,062
100 h	32,51	3,756
1500 h	32,89	3,637
2000 h	33,07	3,671
<b>Desvio Padrão</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	0,3437	0,4301
250 h	0,5556	0,2198
500 h	1,2040	0,2830
100 h	0,6067	0,0820
1500 h	0,8391	0,1608
2000 h	0,1707	0,1828

Tabela B.25 Variação da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao WOM do composto NFX-3.

<b>Média (5 CPs)</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	32,70	5,133
250 h	33,14	3,994
500 h	32,11	4,011
100 h	32,42	3,909
1500 h	32,98	3,654
2000 h	33,28	3,569
<b>Desvio Padrão</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	0,7166	0,5354
250 h	0,6044	0,1736
500 h	0,5399	0,3222
1000 h	0,2827	0,0810
1500 h	0,3836	0,0654
2000 h	0,2989	0,0867

Tabela B.26 Variação da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao WOM do composto NFX-4.

<b>Média (5 CPs)</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	34,93	4,453
250 h	35,39	3,841
500 h	34,78	3,943
1000 h	34,90	3,926
1500 h	35,69	3,875
2000 h	35,84	3,535
<b>Desvio Padrão</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	0,5173	0,5721
250 h	0,8757	0,2713
500 h	0,2523	0,2237
1000 h	0,5089	0,2657
1500 h	0,8573	0,2264
2000 h	0,9044	0,4457

Tabela B.27 Variação da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao WOM do composto NFX-5.

<b>Média (5 CPs)</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	36,54	4,164
250 h	35,96	4,045
500 h	34,87	4,249
1000 h	33,69	4,232
1500 h	34,12	4,130
2000 h	34,99	3,909
<b>Desvio Padrão</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	0,4212	0,1289
250 h	1,3050	0,1781
500 h	0,9718	0,3006
1000 h	1,6320	0,2519
1500 h	0,7798	0,2505
2000 h	0,5591	0,7750

Tabela B.28 Variação da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao WOM do composto NFX-6.

<b>Média (5 CPs)</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	29,35	4,657
250 h	26,31	3,858
500 h	27,13	3,807
1000 h	26,19	3,943
1500 h	27,23	3,603
2000 h	26,87	3,535
<b>Desvio Padrão</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	1,1080	0,2978
250 h	0,6305	0,08864
500 h	1,7300	0,1895
1000 h	0,3936	0,4041
1500 h	1,4050	0,2774
2000 h	0,8841	0,1205

Tabela B.29 Variação da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao WOM do composto NFX-7.

<b>Média (5 CPs)</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	29,41	4,504
250 h	27,92	4,181
500 h	27,83	4,113
1000 h	28,19	3,892
1500 h	28,68	3,671
2000 h	28,74	3,603
<b>Desvio Padrão</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	0,2393	0,2178
250 h	0,2335	0,2285
500 h	0,3275	0,2812
1000 h	0,1777	0,1776
1500 h	0,1252	0,0618
2000 h	0,4165	0,1079

Tabela B.30 Variação da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao WOM do composto AFS326-10.

<b>Média (5 CPs)</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	36,32	4,980
250 h	36,06	4,113
500 h	35,91	4,147
1000 h	35,76	4,079
1500 h	36,26	3,722
2000 h	35,90	3,637
<b>Desvio Padrão</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	0,8731	0,5632
250 h	0,7329	0,2082
500 h	0,4965	0,2050
1000 h	0,3836	0,0973
1500 h	0,8932	0,0501
2000 h	0,3080	0,0727

Tabela B.31 Variação da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao WOM do composto AFS358-10.

<b>Média (5 CPs)</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	36,11	5,354
250 h	35,69	4,402
500 h	35,84	4,215
1000 h	36,45	4,096
1500 h	35,69	3,722
2000 h	35,57	3,722
<b>Desvio Padrão</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	0,3336	0,4887
250 h	0,4923	0,1929
500 h	0,4972	0,2610
1000 h	0,3838	0,1275
1500 h	0,4296	0,1470
2000 h	0,21970	0,0699

Tabela B.32 Variação da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao WOM do composto AGS326-10.

<b>Média (5 CPs)</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	32,41	4,708
250 h	32,11	4,079
500 h	32,32	4,028
1000 h	32,08	3,773
1500 h	32,02	3,501
2000 h	30,75	3,756
<b>Desvio Padrão</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	0,4496	0,6332
250 h	0,3287	0,0880
500 h	0,4790	0,2499
1000 h	0,1600	0,1340
1500 h	0,3799	0,0569
2000 h	0,5570	0,1866

Tabela B.33 Variação da Tensão e % Alongamento no escoamento x Tempo de exposição ao WOM do composto AGS358-10.

<b>Média (5 CPs)</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	32,41	4,3
250 h	32,71	3,977
500 h	32,44	3,943
1000 h	32,56	3,96
1500 h	31,71	3,62
2000 h	32,35	3,552
<b>Desvio Padrão</b>	<b>Tensão (esc.)</b>	<b>% Alongamento</b>
0 h	0,3649	0,3954
250 h	0,6056	0,1860
500 h	0,4465	0,1013
1000 h	0,3397	0,0705
1500 h	0,2007	0,0684
2000 h	0,3583	0,0581



## APÊNDICE C

### **Curvas de Tração obtidas na avaliação dos Ensaios Mecânicos para a obtenção dos parâmetros (Tensão no escoamento e % Alongamento no escoamento) nos Compostos em ABS e ABS+SAN.**

Os corpos de prova dos compostos foram submetidos aos ensaios de tração antes e após a exposição aos ensaios de envelhecimento obtendo-se as curvas de ensaios.

As Figuras 1 a 7 na seqüência, mostram as curvas obtidas na realização destes ensaios para os compostos NFX-1 a NFX-7 após a exposição dos corpos de prova ao ensaio de QUV-B.

Para os outros ensaios bem como para todos os demais compostos estudados, obteve-se também as curvas relativas aos ensaios, mas que não foram anexadas devido à quantidade excessiva de curvas obtidas.















## APÊNDICE D

### **Resultados Obtidos na avaliação dos Ensaios Mecânicos de Resistência ao Impacto nos Compostos em ABS e ABS+SAN estudados neste trabalho.**

Devido à grande quantidade de resultados experimentais obtidos durante a realização deste trabalho, alguns destes, com importância secundária, porém fundamental para a obtenção dos resultados principais estão apresentados neste apêndice. A seqüência de dados obtidos para os compostos em ABS e composto em ABS+SAN para os Ensaios de Resistência ao Impacto IZOD.

Destaca-se ainda que todos os valores médios e cálculos de desvio padrão, foram realizados para todas as formulações estudadas, que são apresentadas a seguir:

1) Ensaios de Resistência ao Impacto (J/m) realizados nos corpos de prova antes dos Ensaio de Exposição:

As Tabelas 1 e 2, apresentam as tabelas dos dados representando a variação dos parâmetros obtidos em ensaio de Resistência ao Impacto. Foram feitas estas medidas para cada um dos compostos antes de submetê-los aos ensaios de exposição, representando a condição inicial das amostras.

Tabela D.1 Variação da Resistência ao Impacto (J/m) x Tempo de exposição Natural Direta dos compostos NFX-1 a NFX-7.

Amostra	NFX-1	NFX-2	NFX-3	NFX-4	NFX-5	NFX-6	NFX-7
CP-1	1,680	1,540	1,320	0,896	0,992	2,448	2,072
CP-2	1,656	1,528	1,456	0,864	0,988	2,224	2,096
CP-3	1,648	1,528	1,376	0,832	0,976	2,160	2,136
CP-4	1,628	1,504	1,384	0,868	1,004	2,192	2,176
CP-5	1,732	1,504	1,448	0,900	0,928	2,168	2,224
CP-6	1,660	1,520	1,492	0,852	0,960	2,192	2,088
CP-7	1,528	1,524	1,400	0,928	0,960	2,136	2,152
CP-8	1,544	1,568	1,416	0,864	0,988	2,176	2,184
CP-9	1,536	1,504	1,360	0,863	0,940	2,144	2,184
CP-10	1,572	1,464	1,392	0,852	0,940	2,104	2,096
Desvio Padrão	0,028129	0,027338	0,050401	0,028129	0,025885	0,095185	0,051183
Média	1,6184	1,5184	1,4044	0,8719	0,9676	2,1944	2,1408
Média-Branco	1,5864	1,4864	1,3724	0,8399	0,9356	2,1704	2,1168
Espessura	0,00625	0,00620	0,00625	0,00625	0,00620	0,00630	0,00620
Resistência ao Impacto (J/m)	253,8240	239,7419	219,5840	134,3840	150,9032	344,50794	341,4194

Tabela D.2 Variação da Resistência ao Impacto (J/m) x Tempo de exposição Natural Direta dos compostos ABS + SAN.

Amostra	AFS3 58-5	AFS3 58-10	AFS32 6-5	AFS3 26-10	AGS35 8-5	AGS 358-10	AGS 326-5	AGS32 6-10
CP-1	1,276	1,232	1,240	1,152	2,304	2,16	2,192	2,128
CP-2	1,288	1,276	1,224	1,176	2,192	2,16	2,152	2,048
CP-3	1,232	1,232	1,176	1,152	2,304	2,136	2,216	2,128
CP-4	1,244	1,260	1,248	1,068	2,176	2,184	2,232	2,088
CP-5	1,236	1,240	1,156	1,176	2,104	2,232	2,2	2,136
CP-6	1,236	1,228	1,244	1,112	2,216	2,216	2,192	2,088
CP-7	1,272	1,228	1,220	1,104	2,248	2,192	2,2	2,128
CP-8	1,304	1,216	1,216	1,116	2,288	2,24	2,24	2,128
CP-9	1,240	1,228	1,216	1,176	2,208	2,224	2,24	2
CP-10	1,324	1,232	1,136	1,152	2,272	2,192	2,288	2,032
Desvio Padrão	0,032554	0,017694	0,038526	0,036719	0,064382	0,034523	0,037037	0,048450
Média	1,2652	1,2372	1,2076	1,1384	2,2312	2,1936	2,2152	2,0904
Média - Branco	1,2332	1,2052	1,1756	1,1064	2,2072	2,1696	2,1912	2,0880
Espessura	0,00625	0,00625	0,00620	0,00625	0,00625	0,00625	0,00625	0,00625
Resistência ao Impacto (J/m)	197,312	192,832	189,6129	177,024	353,152	347,136	350,592	334,080

2) Ensaios de Resistência ao Impacto (J/m) realizados nos corpos de prova após os Ensaios de Exposição Natural Direta:

As Tabelas 3 a 9, apresentam os parâmetros obtidos em ensaio de tração, obtendo-se a Resistência ao Impacto. Foram feitas estas medidas para todos os compostos após submetê-los aos períodos de exposição determinados.

Tabela D.3 Variação da Resistência ao Impacto (J/m) x Tempo de exposição Natural Direta dos compostos NFX-1.

Amostra / Tempo de Exposição	NFX-1 3meses	NFX-1 6meses	NFX-1 9meses	NFX-1 12meses
CP-1	1,332	1,320	1,36	1,520
CP-2	1,616	1,264	1,156	1,328
CP-3	1,420	1,448	1,628	1,532
CP-4	1,448	1,184	1,100	1,588
CP-5	1,416	1,368	1,664	1,160
CP-6	1,404	1,364	1,272	1,312
CP-7	1,360	1,192	1,416	1,360
CP-8	1,240	1,576	1,216	1,260
CP-9	1,484	1,152	1,336	1,296
CP-10	1,108	1,204	1,364	1,352
Desvio Padrão	0,137767	0,135079	0,184056	0,134779
Média	1,3828	1,3072	1,3512	1,3708
Média - Branco	1,3708	1,2952	1,3392	1,3588
Espessura	0,00630	0,00631	0,00631	0,00630
Resist. Impacto (J/m)	217,5873	205,2615	212,2345	215,6825

Tabela D.4 Variação da Resistência ao Impacto (J/m) x Tempo de exposição Natural Direta dos compostos NFX-2.

Amostra / Tempo de Exposição	NFX-2 3meses	NFX-2 6meses	NFX-2 9meses	NFX-2 12meses
CP-1	1,368	1,460	1,360	1,416
CP-2	1,384	1,464	1,368	1,384
CP-3	1,388	1,352	1,284	1,280
CP-4	1,452	1,332	1,352	1,420
CP-5	1,372	1,312	1,432	1,448
CP-6	1,492	1,332	1,340	1,372
CP-7	1,472	1,320	1,328	1,436
CP-8	1,340	1,380	1,312	1,296
CP-9	1,464	1,292	1,328	1,332
CP-10	1,640	1,312	1,384	1,392
Desvio Padrão	0,088203	0,060998	0,041044	0,057910
Média	1,4372	1,3556	1,3488	1,3776
Média - Branco	1,4252	1,3436	1,3368	1,3656
Espessura	0,00631	0,00632	0,00632	0,00632
Resist. Impacto (J/m)	225,8637	212,5949	211,5190	216,0759

Tabela D.5 Variação da Resistência ao Impacto (J/m) x Tempo de exposição Natural Direta dos compostos NFX-3.

Amostra / Tempo de Exposição	NFX-3 3meses	NFX-3 6meses	NFX-3 9meses	NFX-3 12meses
CP-1	1,280	1,304	1,272	1,328
CP-2	1,248	1,360	1,312	1,220
CP-3	1,268	1,244	1,204	1,352
CP-4	1,336	1,160	1,332	1,312
CP-5	1,208	1,236	1,172	1,228
CP-6	1,272	1,240	1,464	1,276
CP-7	1,288	1,224	1,364	1,328
CP-8	1,228	1,300	1,360	1,220
CP-9	1,168	1,264	1,152	1,284
CP-10	1,224	1,336	1,260	1,524
Desvio Padrão	0,047329	0,059061	0,096886	0,089994
Média	1,2520	1,2668	1,2892	1,3072
Média - Branco	1,2400	1,2548	1,2772	1,2952
Espessura	0,00632	0,00633	0,00632	0,00629
Resist. Impacto (J/m)	196,2025	198,2306	202,0886	205,9141

Tabela D.6 Variação da Resistência ao Impacto (J/m) x Tempo de exposição Natural Direta dos compostos NFX-4.

Amostra / Tempo de Exposição	NFX-4 3meses	NFX-4 6meses	NFX-4 9meses	NFX-4 12meses
CP-1	0,828	0,832	0,856	0,788
CP-2	0,780	0,768	0,876	0,808
CP-3	0,792	0,864	0,808	0,776
CP-4	0,788	0,920	0,832	0,812
CP-5	0,808	0,816	0,840	0,852
CP-6	0,772	0,816	0,756	0,796
CP-7	0,792	0,800	0,784	0,864
CP-8	0,840	0,804	0,784	0,808
CP-9	0,824	0,888	0,776	0,808
CP-10	0,860	0,848	0,836	0,812
Desvio Padrão	0,028625	0,045273	0,039058	0,026829
Média	0,8084	0,8356	0,8148	0,8124
Média - Branco	0,7964	0,8236	0,8028	0,8004
Espessura	0,00634	0,00634	0,00634	0,00635
Resist. Impacto (J/m)	125,6151	129,9054	126,6246	126,0472

Tabela D.7 Variação da Resistência ao Impacto (J/m) x Tempo de exposição Natural Direta dos compostos NFX-5.

Amostra / Tempo de Exposição	NFX-5 3meses	NFX-5 6meses	NFX-5 9meses	NFX-5 12meses
CP-1	0,856	0,848	0,948	0,88
CP-2	0,936	0,936	0,912	0,924
CP-3	0,872	0,92	0,972	0,888
CP-4	0,916	0,936	0,892	0,864
CP-5	0,864	0,948	0,912	0,84
CP-6	0,872	0,916	0,852	0,856
CP-7	0,880	0,968	0,892	0,896
CP-8	0,892	1,112	0,984	0,856
CP-9	0,816	0,944	0,912	0,936
CP-10	0,836	0,896	0,912	0,92
Desvio Padrão	0,035289	0,068149	0,039465	0,032728
Média	0,8740	0,9424	0,9188	0,8860
Média - Branco	0,8620	0,9304	0,9068	0,8740
Espessura	0,00631	0,00630	0,00631	0,00630
Resist. Impacto (J/m)	136,6086	147,6825	143,7084	138,7302

Tabela D.8 Variação da Resistência ao Impacto (J/m) x Tempo de exposição Natural Direta dos compostos NFX-6.

Amostra / Tempo de Exposição	NFX-6 3meses	NFX-6 6meses	NFX-6 9meses	NFX-6 12meses
CP-1	2,120	2,176	1,744	1,944
CP-2	2,016	2,224	1,952	2,000
CP-3	1,968	2,160	1,920	1,960
CP-4	2,136	1,992	1,744	2,096
CP-5	1,992	2,160	1,696	1,792
CP-6	2,048	2,104	1,728	2,016
CP-7	2,144	2,128	1,816	1,936
CP-8	2,096	2,240	1,992	2,160
CP-9	2,176	2,152	1,920	2,128
CP-10	2,128	2,128	1,824	2,192
Desvio Padrão	0,071460	0,068617	0,105716	0,122655
Média	2,0824	2,1464	1,8336	2,0224
Média - Branco	2,0584	2,1144	1,8016	1,9904
Espessura	0,00631	0,00630	0,00631	0,00630
Resist. Impacto (J/m)	326,2124	335,6190	285,51506	315,93651

Tabela D.9 Variação da Resistência ao Impacto (J/m) x Tempo de exposição Natural Direta dos compostos NFX-7.

Amostra / Tempo de Exposição	NFX-7 3meses	NFX-7 6meses	NFX-7 9meses	NFX-7 12meses
CP-1	2,008	1,984	1,720	1,984
imCP-2	2,128	1,984	2,208	2,024
CP-3	1,808	1,792	1,832	2,128
CP-4	1,872	1,768	2,048	1,968
CP-5	1,824	1,824	1,944	2,016
CP-6	1,960	2,016	1,920	2,032
CP-7	1,904	1,880	1,984	1,904
CP-8	1,928	2,032	1,856	1,904
CP-9	1,848	2,048	2,112	1,920
CP-10	2,208	2,240	2,064	1,888
Desvio Padrão	0,132004	0,143565	0,145153	0,075655
Média	1,9488	1,9568	1,9688	1,9768
Média - Branco	1,9168	1,9248	1,9368	1,9448
Espessura	0,00630	0,00632	0,00630	0,00632
Resist. Impacto (J/m)	304,2540	304,5570	307,4286	307,7215

## APÊNDICE E

### **Curvas Espectrométricas de Cor no sistema CIELab das medidas das plaquetas para a obtenção dos parâmetros (DL, Da, Db e DE e Yellow Index) nos Compostos em ABS e ABS+SAN.**

Os corpos de prova dos compostos foram submetidos aos ensaios de espectrometria colorimétrica utilizando-se o sistema CIELab com iluminante D65/10°, obtendo-se os parâmetros de DL, Da, Db e DE antes e após a exposição aos ensaios de envelhecimento obtendo-se as curvas espectrométricas das medidas, bem como as variações em relação ao padrão utilizado.

As Figuras 1 a 5 na seqüência, mostram as curvas obtidas na realização destes ensaios para os compostos NFX-1 após os períodos de exposição de 25, 50, 100, 150 e 300h dos corpos de prova ao ensaio de Xenotest.

Para os outros ensaios acelerados e para o ensaio natural, bem como para os demais compostos estudados, obteve-se também as curvas similares relativas à estas medidas, mas que não foram anexadas devido à quantidade excessiva de curvas.

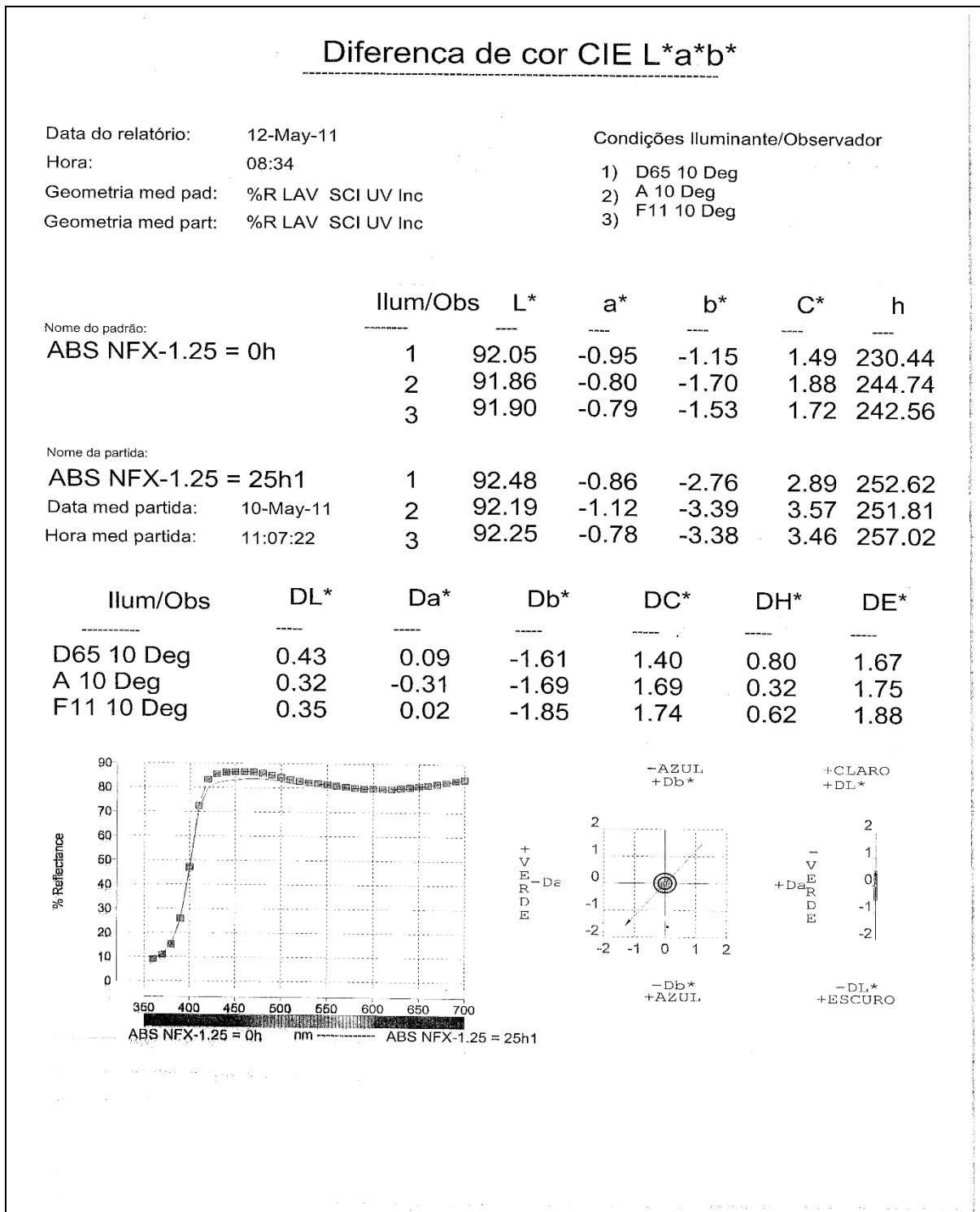


Figura E.1 Espectrometria de Cor CIELab composto NFX-1 após 25h de ensaio de exposição em Xenotest.

## Diferença de cor CIE L\*a\*b\*

Data do relatório: 06-May-11

Condições Iluminante/Observador

Hora: 16:14

1) D65 10 Deg

Geometria med pad: %R LAV SCI UV Inc

2) A 10 Deg

Geometria med part: %R LAV SCI UV Inc

3) F11 10 Deg

	Ilum/Obs	L*	a*	b*	C*	h
Nome do padrão:						
ABS NFX-1.50 = 0h	1	92.05	-0.99	-1.00	1.41	225.15
	2	91.87	-0.80	-1.55	1.75	242.74
	3	91.91	-0.83	-1.34	1.58	238.28
Nome da partida:						
ABS NFX-1.50 = 50h1	1	92.53	-0.89	-2.73	2.87	252.03
Data med partida: 13-Apr-11	2	92.24	-1.12	-3.38	3.56	251.60
Hora med partida: 15:31:36	3	92.31	-0.79	-3.35	3.45	256.70

Ilum/Obs	DL*	Da*	Db*	DC*	DH*	DE*
D65 10 Deg	0.48	0.11	-1.73	1.46	0.93	1.80
A 10 Deg	0.36	-0.32	-1.82	1.81	0.39	1.89
F11 10 Deg	0.39	0.04	-2.01	1.87	0.75	2.05

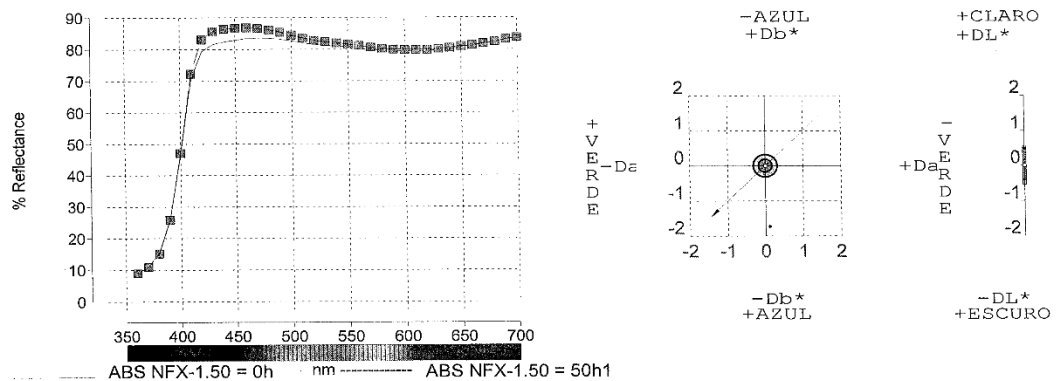


Figura E.2 Espectrometria de Cor CIELab composto NFX-1 após 50h de ensaio de exposição em Xenotest.

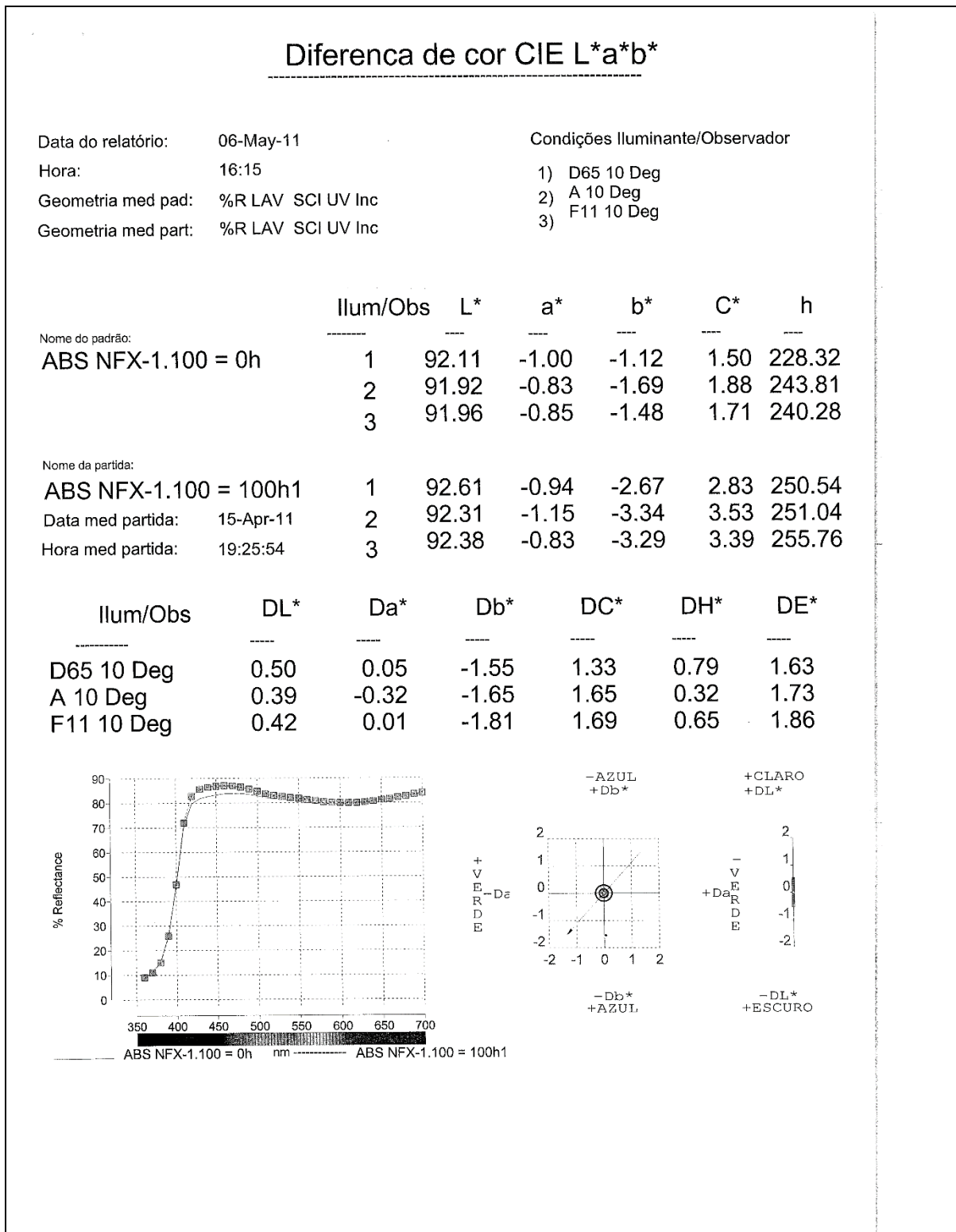


Figura E.3 Espectrometria de Cor CIELab composto NFX-1 após 100h de ensaio de exposição em Xenotest.

### Diferença de cor CIE L\*a\*b\*

Data do relatório:	06-May-11	Condições Iluminante/Observador
Hora:	16:15	1) D65 10 Deg
Geometria med pad:	%R LAV SCI UV Inc	2) A 10 Deg
Geometria med part:	%R LAV SCI UV Inc	3) F11 10 Deg

	Ilum/Obs	L*	a*	b*	C*	h
Nome do padrão:						
<b>ABS NFX-1.150 = 0h</b>	1	92.14	-0.99	-1.12	1.49	228.62
	2	91.95	-0.82	-1.68	1.87	244.05
	3	91.99	-0.83	-1.48	1.70	240.57
Nome da partida:						
<b>ABS NFX-1.150 = 150h1</b>	1	92.66	-0.98	-2.62	2.79	249.46
Data med partida:	2	92.37	-1.16	-3.30	3.50	250.65
Hora med partida:	3	92.44	-0.87	-3.23	3.34	254.95

Ilum/Obs	DL*	Da*	Db*	DC*	DH*	DE*
D65 10 Deg	0.53	0.01	-1.50	1.30	0.74	1.59
A 10 Deg	0.42	-0.34	-1.62	1.63	0.29	1.71
F11 10 Deg	0.45	-0.03	-1.75	1.64	0.60	1.81

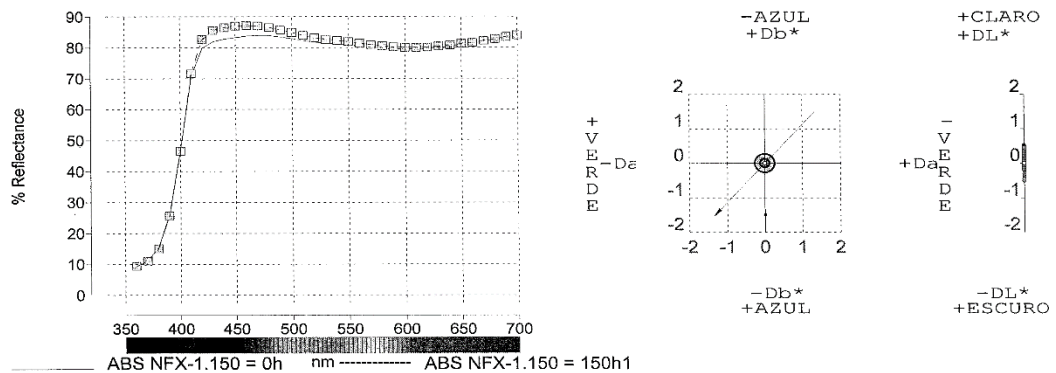


Figura E.4 Espectrometria de Cor CIELab composto NFX-1 após 150h de ensaio de exposição em Xenotest.

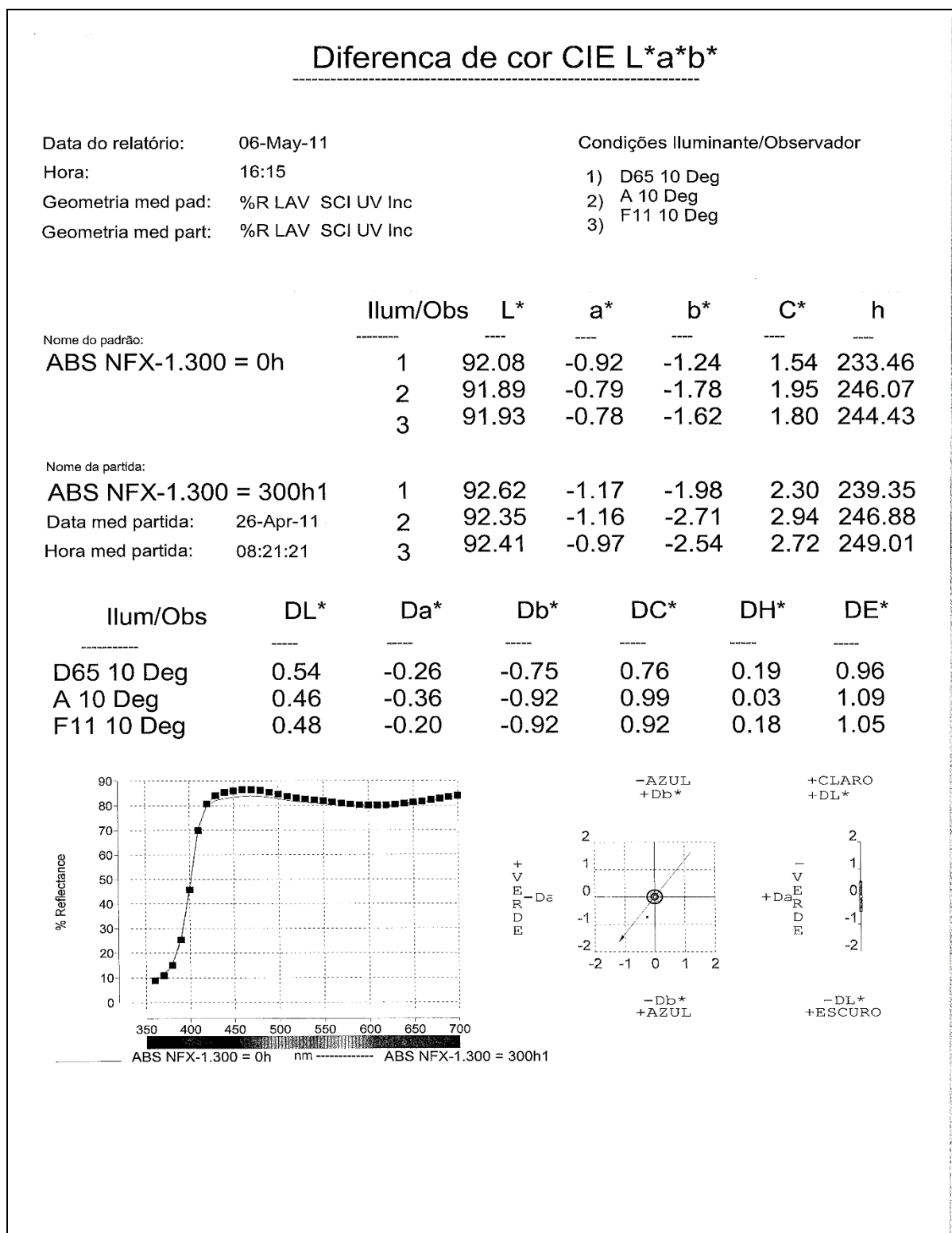


Figura E.5 Espectrometria de Cor CIELab composto NFX-1 após 300h de ensaio de exposição em Xenotest.

## APÊNDICE F

### **Curvas obtidas por FT-IR das medidas das plaquetas para a análise quantitativa da % relativa dos monômeros nos materiais em ABS e ABS+SAN e SAN.**

Amostras de pellets dos compostos estudados foram submetidos em prensa para obtenção de filmes de 0,08mm de espessura para análise por FT-IR utilizando-se as curvas padrão do ABS AF3500 e do ABS AG1000 de teores conhecidos dos monômeros, para análise dos materiais em ABS (ABS AF3500 lote 1 e lote 2, ABS AF3502 Abstron e ABS AG1000) e dos compostos em ABS + 10% SAN (SAN 326 Kumho e SAN 358 Basf) para a quantificação do teor de monômeros das amostras.

As bandas de absorção relativas a cada um dos meros são:

Acrilonitrila: Banda de estiramento da ligação  $C \equiv N$  por volta de 2250  $cm^{-1}$ ;

Butadieno: Banda de estiramento da ligação  $C - H$  por volta de 960 $cm^{-1}$

Estireno: Banda de estiramento da ligação  $C - H$  aromát. Por volta de 1480  $cm^{-1}$

As Figuras 1 a 10 na seqüência, mostram as curvas obtidas na realização destes ensaios para estes compostos.

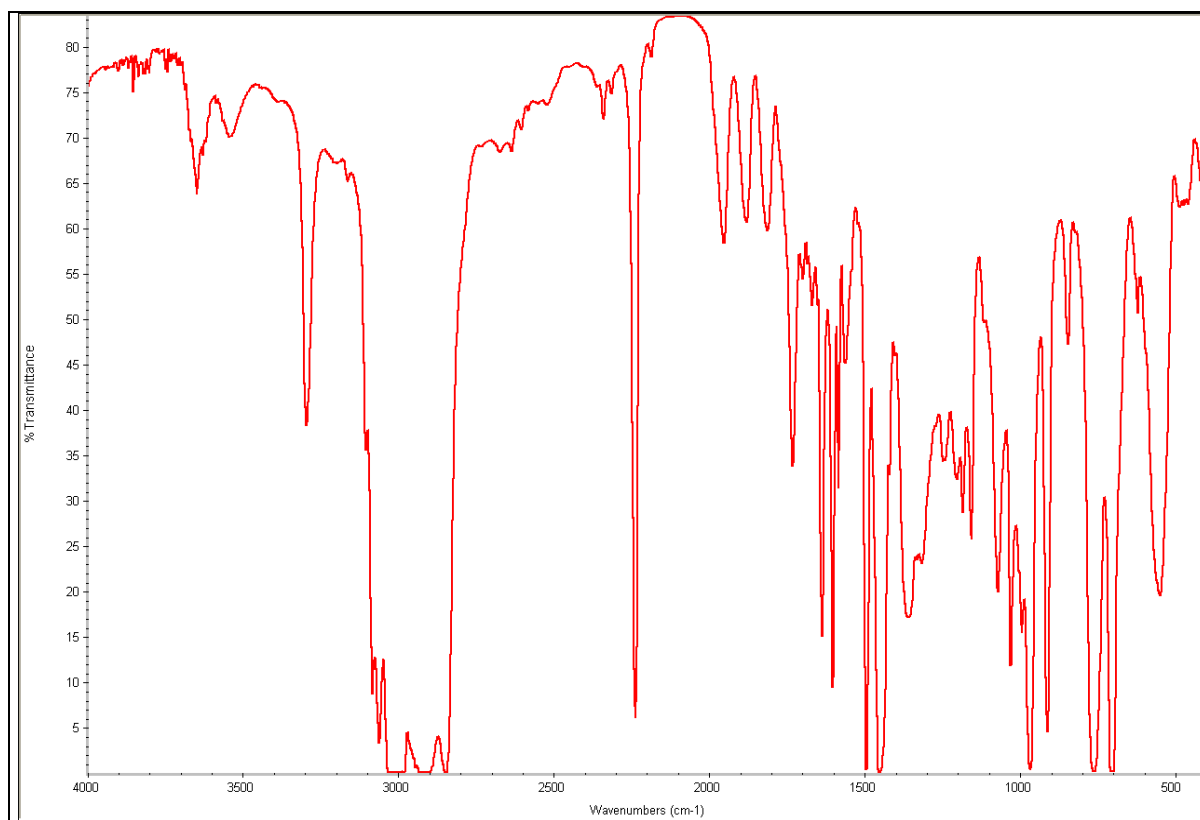


Figura F.1 Curva de Transmitância obtida por FTIR do ABS AF3500 lote-1

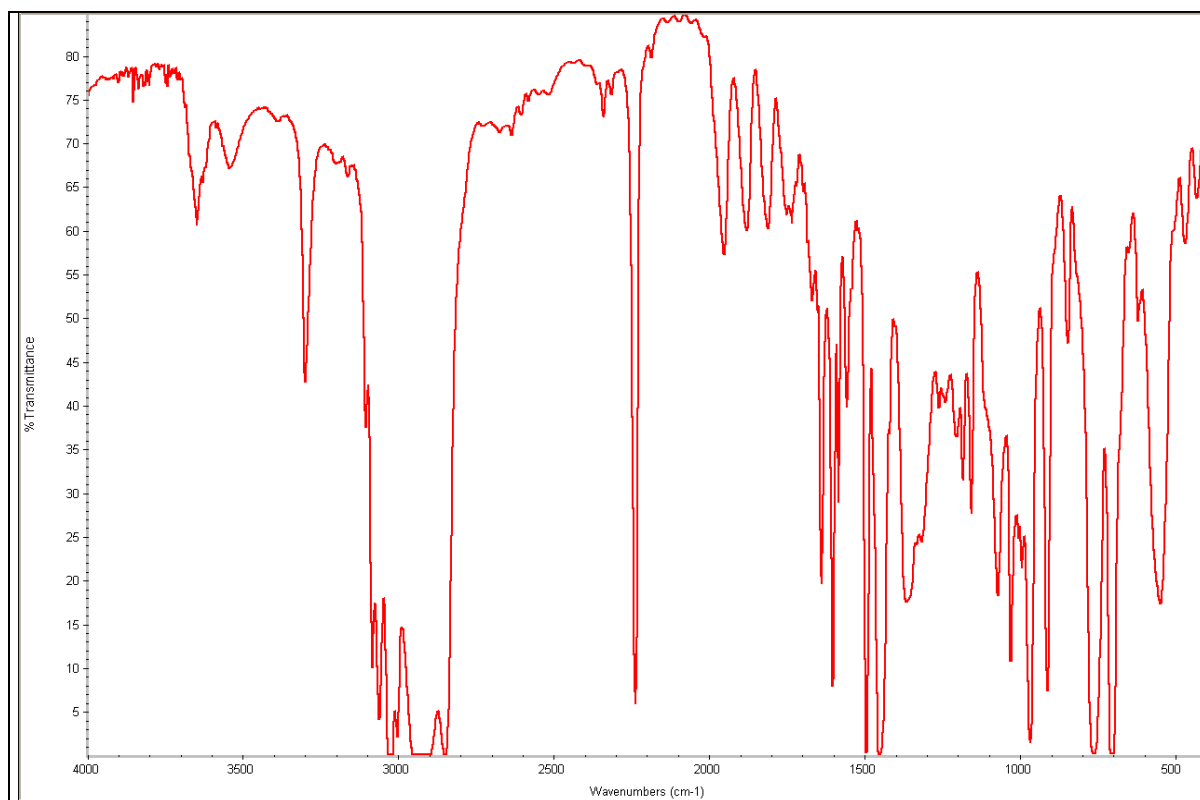


Figura F.2 Curva de Transmitância obtida por FTIR do ABS AF3500 lote-2

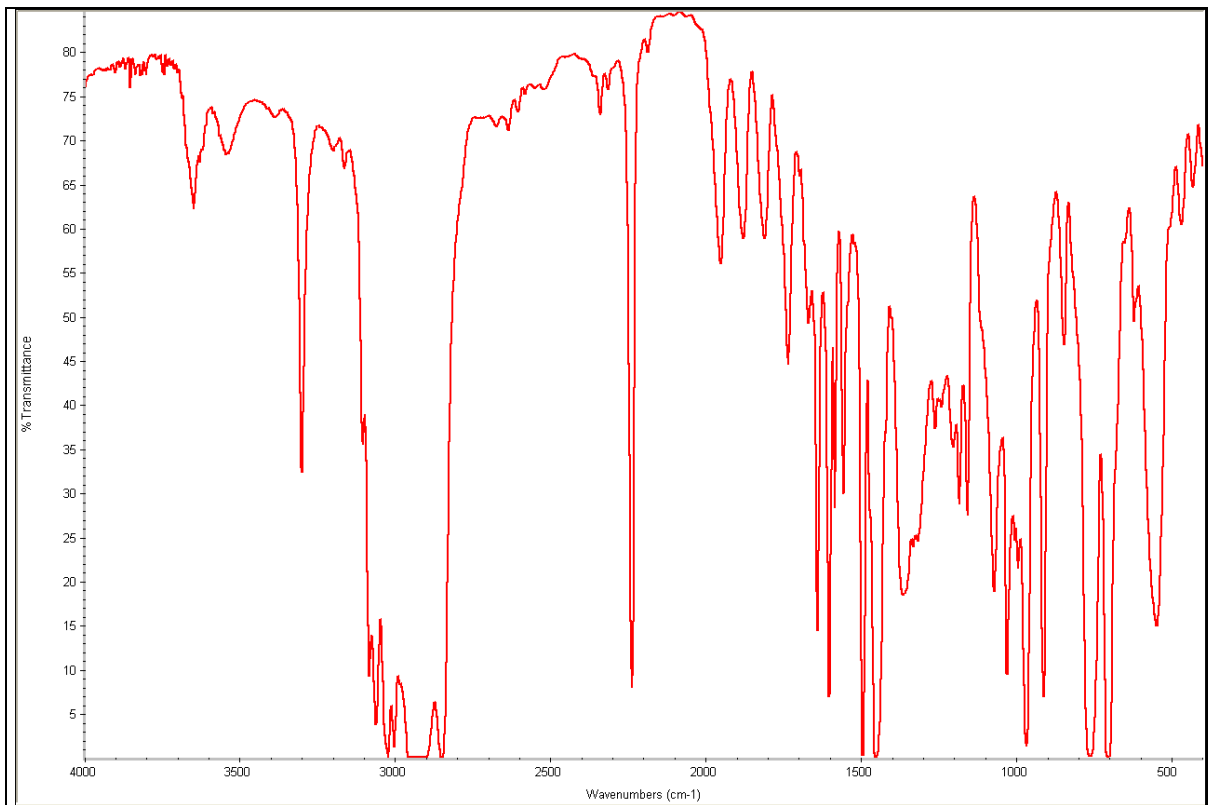


Figura F.3 Curva de Transmitância obtida por FTIR do ABS AF3502

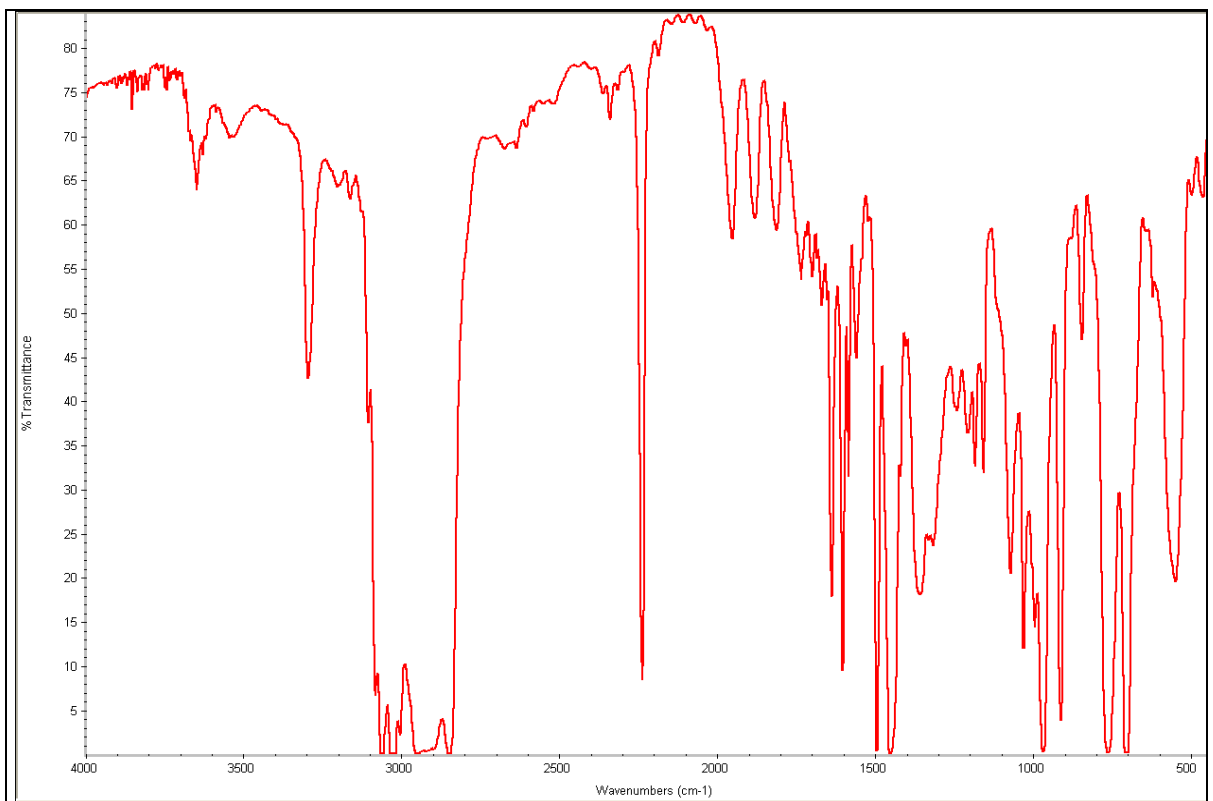


Figura F.4 Curva de Transmitância de FTIR do ABS AG1000

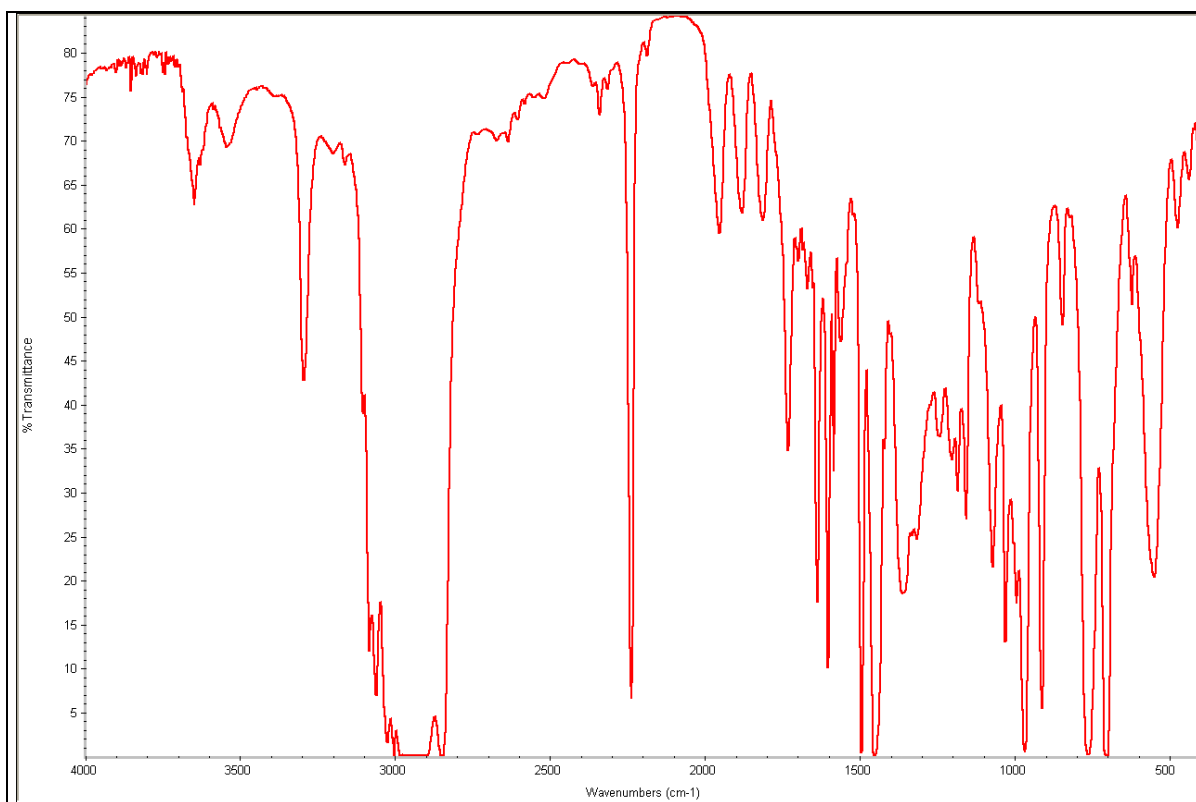


Figura F.5 Curva de Transmitância por FTIR do lote ABS AF3500 utilizado com SAN

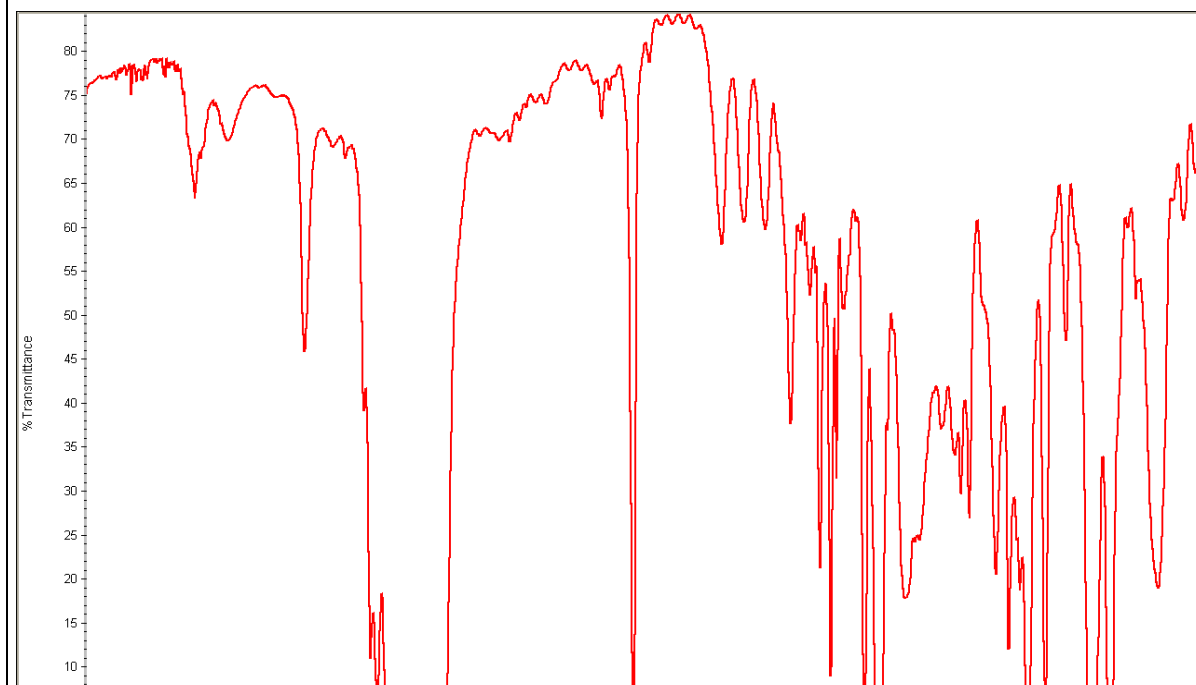


Figura F.6 Curva de Transmitância obtida por FTIR do ABS AF3500 10% SAN

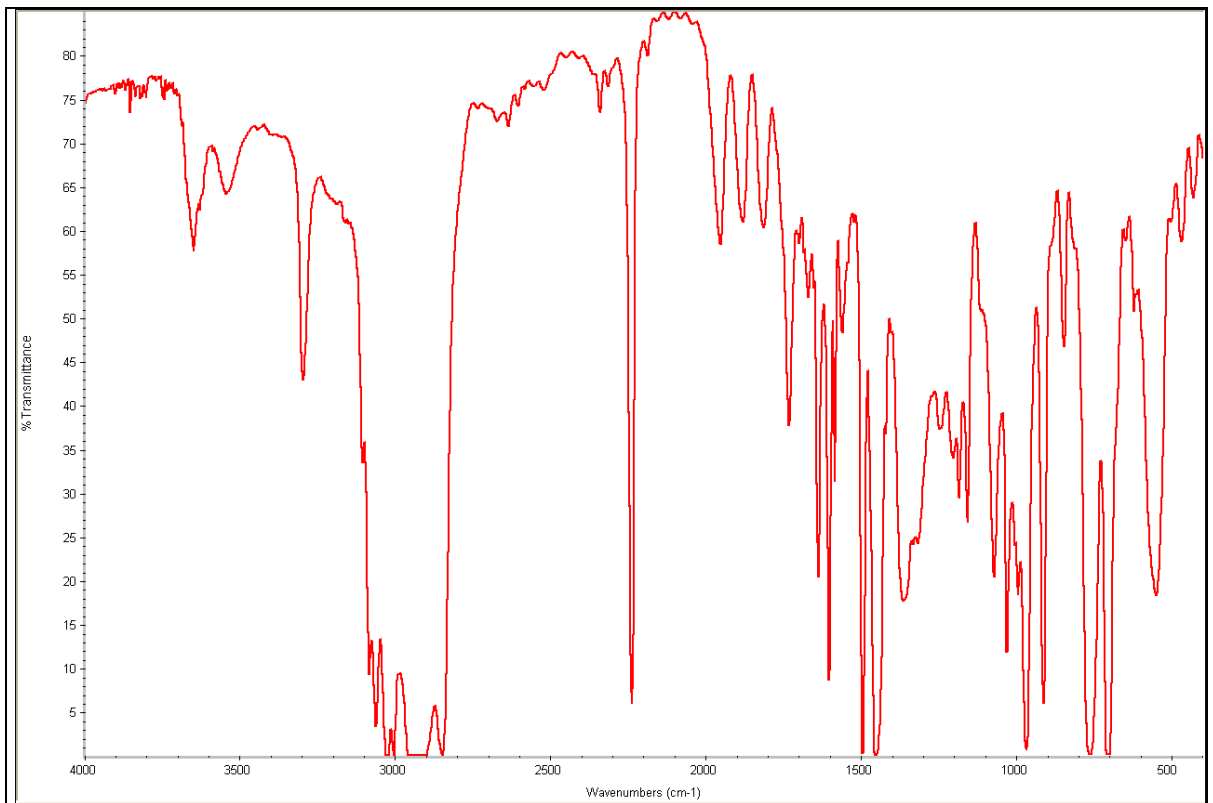


Figura F.7 Curva de Transmitância obtida por FTIR do ABS AF3500 10% SAN 358

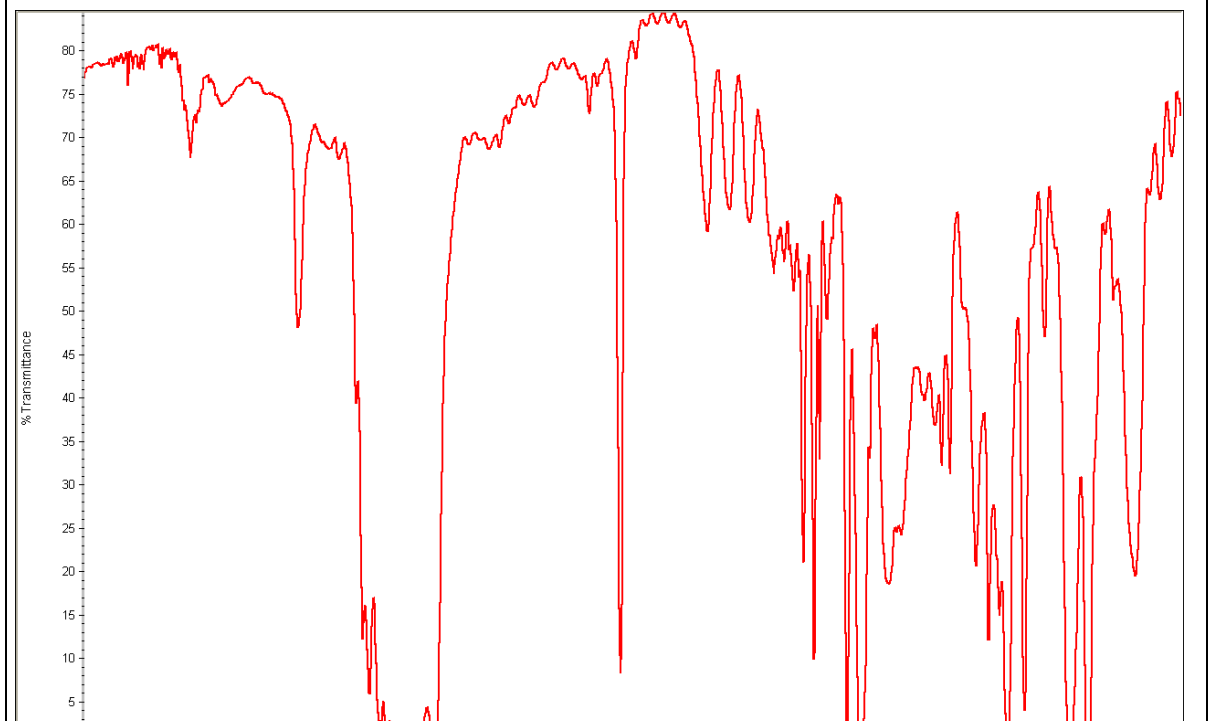


Figura F.8 Curva de Transmitância por FTIR do lote ABS AG1000 utilizado com SAN

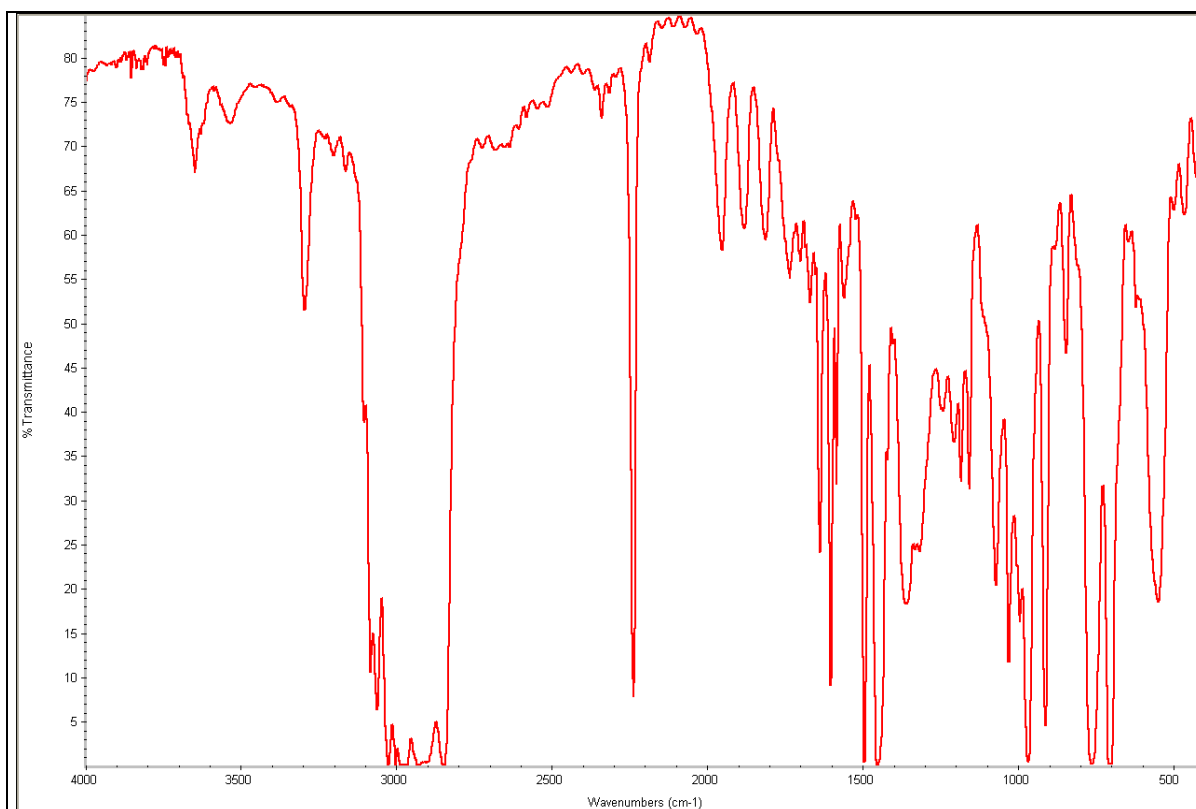


Figura F.9 Curva de Transmitância obtida por FTIR - ABS AG1000 10% SAN 326

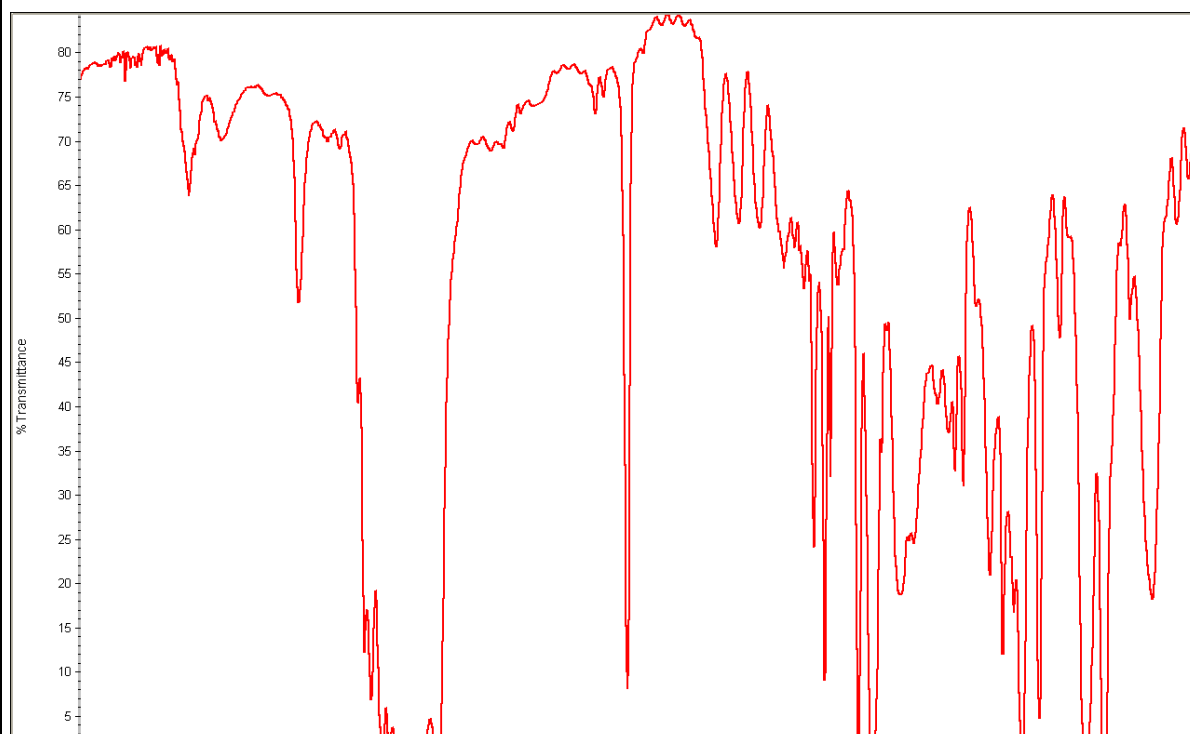


Figura F.10 Curva de Transmitância obtida por FTIR - ABS AG1000 10% SAN

De forma similar, fez-se análise dos materiais em SAN (SAN 326 Kumho e SAN 358 Basf) para a quantificação relativa dos monômeros destas amostras. Comparou-se a um padrão de SAN Formosa de composição relativa dos monômeros conhecida.

As Figuras 11 e 12, mostram as curvas obtidas na realização destes ensaios para estes materiais.

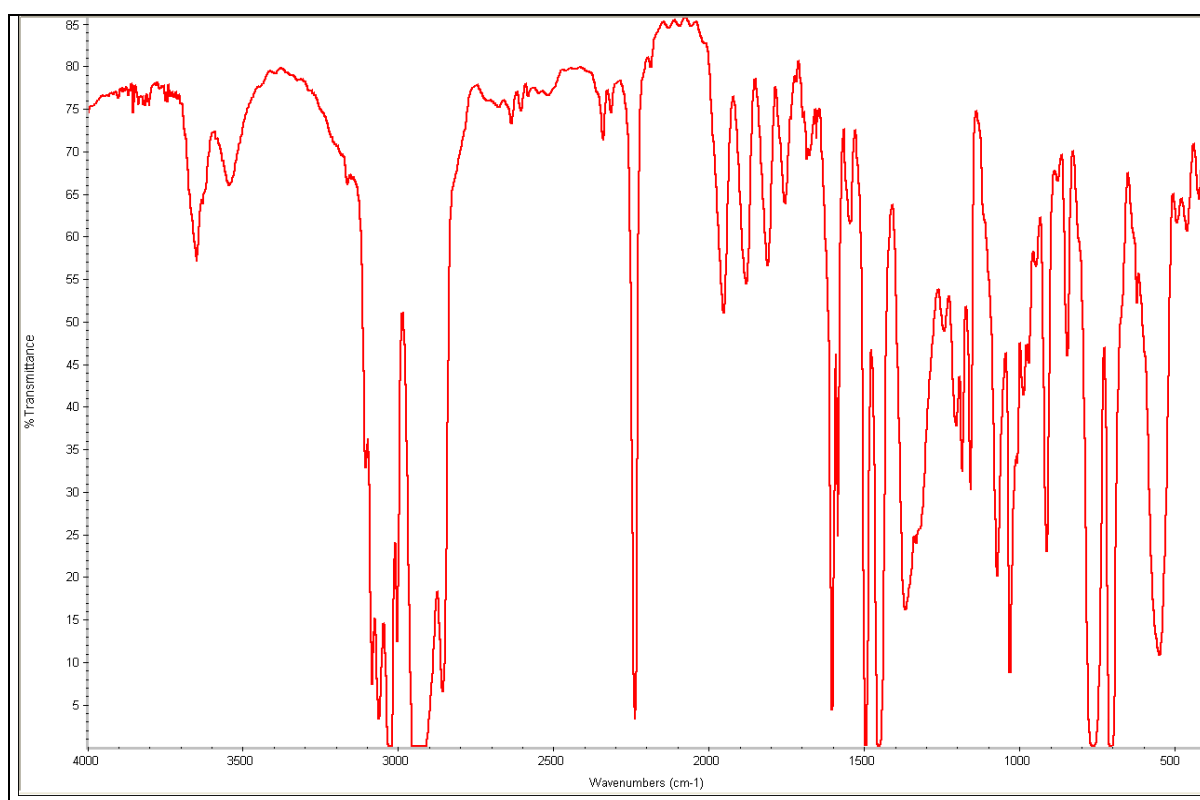


Figura F.11 Curva de Transmitância obtida por FTIR do SAN 326 Kumho

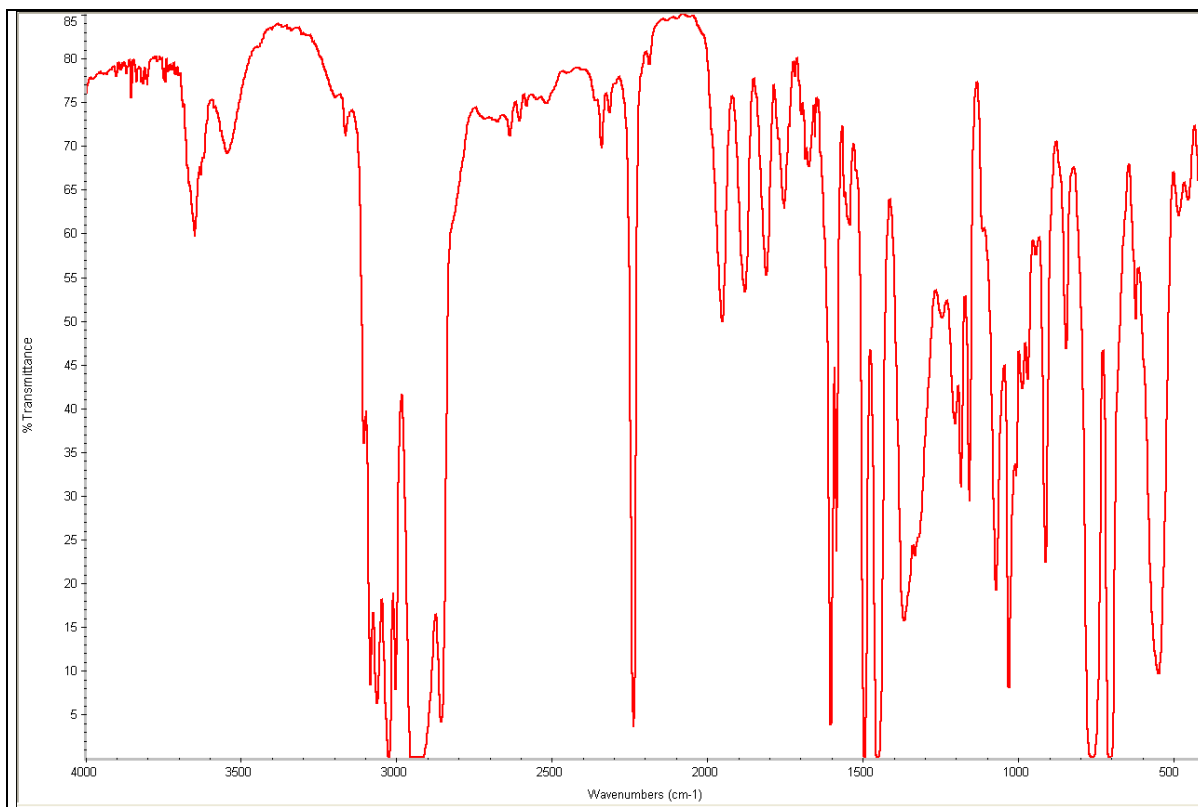


Figura F.12 Curva de Transmitância obtida por FTIR do SAN 358 Basf