UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCETRAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

Estudos de híbridos de ABS e mistura binária de argilas montmorilonita organofílicas

Autor: Danieli Galvan Orientador: Prof. Dr. Júlio Roberto Bartoli – Unicamp Co-orientador: Prof. Dr. Marcos Akira D'Ávila – Unicamp

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química – Área de Concentração em Ciência e Tecnologia de Materiais.

> Campinas – São Paulo Janeiro de 2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

.

G139e	Galvan, Danieli Estudos de híbridos de ABS e mistura binária de argilas montmorilonita organofílicas: G139e / Danieli GalvanCampinas, SP: [s.n.], 2012.
	Orientador: Julio Roberto Bartoli Coorientador: Marcos Akira d'Ávila. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.
	1. Nanocompositos. 2. Polímeros. 3. Montmorilonita. 4. Mistura binária. I. Bartoli, Julio Roberto. II. d'Ávila, Marcos Akira. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Study of hybrids of ABS and a binary mixture of montmorillonite organoclay:

Palavras-chave em Inglês: Nanocomposites, Polymer, Montmorillonite, Binary mixture Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais Titulação: Mestre em Engenharia Química Banca examinadora: Elizabeth Grillo Fernandes, Wang Shu Hui Data da defesa: 30-01-2012 Programa de Pós Graduação: Engenharia Química Dissertação de Mestrado ou Tese de Doutorado defendida por Danieli Galvan e aprovada em 30 de janeiro de 2012 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Julio Roberto Bartoli

Elizabeth Guillo Fir namales Profa. Dra. Elizabeth Grillo Fernandes

Profa. Drg. Wang Shu Hui

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE/DISSERTAÇÃO "ESTUDO DE HÍBRIDOS DE ABS E MISTURA BINÁRIA DE ARGILAS MONTMORILONITA ORGANOFÍLICAS" DEFENDIDA PELA ALUNA DANIELI GALVAN, E ORIENTADA PELO PROF. DR. JULIO ROBERTO BARTOLI.

June B46 Bastos.

Assinatura do Orientador Prof⁰. Dr⁰. Julio Roberto Bartoli Matrícula 28.292-6 DEMBio/FEQ/UNICAMP

CAMPINAS, 30 Marago DE 2012

AGRADECIMENTOS

A todas as pessoas que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho, em especial:

- Ao meu orientador, Prof. Dr. Julio Roberto Bartoli, pela intensa orientação, dedicação e compreensão.

- Ao meu co-orientador, Prof. Marcos Akira D'Ávila, pela participação na banca de qualificação e pelas sugestões e críticas feitas a esta dissertação de mestrado.

 - À Profa. Elisabeth Grillo Fernandes, pela participação na banca de qualificação e de defesa desta dissertação de mestrado. Por todo apoio científico e conversas dedicadas à realização deste trabalho.

- Às professoras Leila Peres, Wang Shu Hui e Elisabete Maria Saraiva Sanchez por terem aceitado o convite de integrar a banca examinadora desta dissertação.

- Aos professores do Departamento de Tecnologia de Polímeros da FEQ/Unicamp, que por meio das disciplinas ofertadas, contribuíram para a minha formação profissional;

- Ao Fábio Carneiro e à empresa Positron, por disponibilizarem o material para a realização deste trabalho.

- Ao apoio financeiro recebido da Fundação CAPES representado por meio da concessão de bolsa de mestrado; e à FAEPEX/Unicamp pelo suporte financeiro que possibilitou minha participação no European Polymer Congress 2011.

Gostaria de agradecer também a todos os laboratórios que abriram suas portas para realização deste trabalho, e a todos os técnicos e professores pela forma atenciosa com que fui recebida nestas instalações:

V

 - Ao Prof. Marco Aurélio de Paoli e ao técnico Renan Gadioli do Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem do Instituto de Química da Unicamp, pela disponibilização da extrusora (Projeto FAPESP 2004/15084-6) e injetora para o processamento dos materiais utilizados neste estudo, e pelas análises de resistência ao impacto.

- Ao Disney Ricardo Thomazelli e aos estagiários: Carlos, Flávia, Henrique e Thiago do Laboratório de Caracterização de Materiais da FEQ/Unicamp pelas análises termogravimétricas.

- À Profa. Rosário Elida Suman Bretas e ao Juliano Marini do Laboratório de Reologia do
 Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, pelas análises reológicas.

 Ao Prof. Elias Hage Junior e ao Henrique Finocchio do Laboratório de Polímeros do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar pelos ensaios de tração.

- Ao Prof. Carlos Suzuki e ao Cláudio Roberto Silveira do Laboratório Ciclo Integrado de Quartzo da Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp pelas análises de difração de raios-X.

- À Cristina Schuch, ao Guilherme Lago e à empresa Rodhia pelas análises FTIR.

- Ao Gustavo Citrangulo e à empresa Sabic pelas análises de flamabilidade.

- À Profa. Elisabete Maria Saraiva Sanchez do Laboratório de Caracterização de Biomassas e Resíduos da Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp pelas análises de resistência ao impacto.

A todos meus amigos sou grata pela companhia nas horas boas, pelo incentivo nas horas de desânimo, e pela amizade em todas as horas. Às amigas campineiras: Gisele, Marta, Cintia, Nayla, Silvinha e demais meninas da pensão, que escutaram as minhas lamúrias com paciência e me apontaram o caminho certo a seguir.

vi

Aos meus colegas de laboratório, Mateus Mazzuco, Fábio Carneiro, Felipe Massucato, Hildo Sena, Tatiane Pinto, Fernanda Zanata pela ajuda, pela troca de conhecimentos e pelo espírito de equipe.

Agradeço a meus sogros, Perci e Amélia, e a toda a família pelo apoio e pelas orações.

Enfim, agradeço aos meus pais Waldir Galvan e Ines Menegatti Galvan, a meu irmão Lucas Daniel Galvan, ao meu esposo Perci Fregadolli Junior, pelo suporte familiar, emocional e apoio incondicional. A vocês dedico este trabalho.

RESUMO

O presente trabalho estudou a preparação e caracterização de híbridos de polímero-argila, tendo a poli(acrilonitrila-butadieno-estireno) (ABS) como matriz polimérica e duas argilas montmorilonitas organofílicas (MMTO) distintas e sua mistura binária 1:1 como fases dispersas. O objetivo foi avaliar os efeitos das variáveis: tipo de argila e processo nas propriedades físicas dos híbridos de ABS/MMTO. A seleção das argilas MMTO comerciais (Cloisite 30B e Cloisite 20A) baseou-se nas possíveis afinidades químicas de cada uma delas com as distintas fases do terpolímero ABS. Na preparação dos híbridos através do processo de intercalação no estado fundido, em extrusora com rosca-dupla co-rotacional, foi investigado o efeito do torque da rosca (ou tempo de residência na extrusora), na dispersão das argilas na matriz ABS. Os compostos obtidos foram caracterizados através de análises de difração de raios-X, termogravimetria, ensaios de tração uniaxial e resistência ao impacto, flamabilidade e análises reológicas do fundido em regime permanente e oscilatório em altas e baixas taxas de cisalhamento. A difração de raios-X indicou que os híbridos obtidos apresentavam estruturas intercaladas, que proporcionaram aumento nos módulos de elasticidade por tração e por cisalhamento (armazenamento e perda). As análises reológicas dos híbridos ABS mostram o surgimento de um caráter pseudo-sólido, em especial para os híbridos contendo a MMTO com maior afinidade química (Cloisite 30B) à fase SAN do terpolímero. Este comportamento indicaria uma provável dispersão em escala nanométrica da Cloisite 30B nos híbridos ABS, seja como único componente na fase dispersa ou na sua mistura binária com a Cloisite 20A. Este resultado caracterizaria os materiais obtidos como nanocompósitos. Melhorias significativas nas propriedades mecânicas de tração também foram verificadas nos híbridos a base de Cloisite 30B. Já os ensaios de rigidez ao impacto e as análises de estabilidade térmica não apresentaram resultados satisfatórios. Entretanto a adição de MMTO eliminou o gotejamento de material incandescente apresentado pelo ABS durante a queima (norma UL 94 HB). A utilização de um menor torque na rosca, ou seja, maior tempo de residência dos híbridos na extrusora, parece favorecer a dispersão/intercalação das argilas na matriz de ABS. Entretanto, o efeito deste fator foi confundido com variações na concentração nominal de argila.

Palavras chave: nanocompósitos, híbridos de polímero-argila, poli(acrilonitrila-butadienoestireno), montmorilonita organofílica, mistura binária, intercalação no estado fundido.

ABSTRACT

This work studied the preparation and characterization of hybrids of polymer-clay, where the polymeric matrix was the poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) (ABS) and two different organically modified montmorillonite (OMMT) and their mixture (1:1) were used as dispersed phase. The aim was evaluate the effect of kind of clay and process parameters on physical properties of ABS/OMMT hybrids. Two grades of commercial OMMT organoclay (Cloisite 20A and Cloisite 30B) were investigated, with distinct chemical affinities according to terpolymer phases, and a binary mixture of these clays. The hybrids were prepared by melt intercalation process, on a co-rotating twin-screw extruder, the effect of screw torque (or residence time on extruder) on clay dispersion in the polymeric matrix was investigated.

The hybrids were characterized by analysis of X-ray diffraction, thermogravimetry, mechanical properties (uniaxial tensile and impact strength), flammability, and rheological analysis in steady and oscillatory states, at high and low shear rates.

The X-ray diffractions indicated that the ABS hybrids present an intercalated structure, which improved the tensile elastic modulus and shear modulus (storage and loss). The rheological analysis of ABS hybrids shows the emergence of a pseudo-solid character, especially to the hybrids containing the OMMT with higher chemical affinity (Cloisite 30B) to SAN phase of the terpolymer. This behavior would indicate a probable nanometric scale dispersion of the Cloisite 30B on the hybrids of ABS, even in the single form or in a binary mixture, likely characterizing them as nanocomposites.

Significant improvements in the tensile mechanical properties were also verified on the hybrids based on Cloisite 30B. Nevertheless the impact strength and thermal stability analysis did not show satisfactory results. The flammability test (UL 94 HB standard) of ABS hybrids showed

a non-dripping effect of incandescent material during burning. The use of a lower screw torque, higher residence time of the hybrids on extruder, seems to favor clay dispersion/intercalation on the ABS matrix, however, the effect of this factor was confounded with some variations in the organoclay nominal content.

Keywords: nanocomposites, hybrids of polymer-clay, poly(acrylonitrile-butadiene-styrene), montmorillonite organoclay, binary mixture, melt intercalation.

SUMÁRIO

RESUMO		viii
ABSTRACT		X
CAPÍTULO	1) INTRODUÇÃO	25
CAPÍTULO	2) FUNDAMENTOS TEÓRICOS	28
2.1. Po	oli(acrilonitrila-butadieno-estireno) - ABS	28
2.2. Na	anocompósitos poliméricos	29
2.2.1	. Argila montmorilonita (MMT)	29
2.2.2	2. Argilas organicamente modificadas	31
2.2.3	B. Estrutura dos nanocompósitos	32
2.2.4	 Preparação de nanocompósitos 	33
2.2.5	5. Método de intercalação no estado fundido	34
2.3. M	istura	37
2.4. Pr	ocesso de extrusão	39
2.4.1	. Extrusoras de Rosca-Dupla	39
2.4.2	2. Perfil e Elementos de Rosca	40
2.4.3	B. Parâmetros de processamento	43
2.5. M	oldagem por injeção	44
2.5.1	. Moldagem por injeção de ABS	45
2.6. Re	eologia de polímeros fundidos	46
2.7. Ca	aracterização de nanocompósitos poliméricos	48
2.7.1	. Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	48
2.7.2	2. Difratometria de Raios-X (DRX)	50
2.7.3	B. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	51
2.7.4	Análise Termogravimétrica (TGA)	52
2.7.5	5. Medidas de Índice de Fluidez (IF)	54
2.7.6	6. Reometria Capilar	55
2.7.7	7. Reometria de Placas Paralelas	55
2.7.8	8. Ensaio de Tensão-Deformação	56
2.7.9	D. Ensaio de Resistência ao Impacto	57

2	.7.10.	Ensaio de Flamabilidade	58
CAPÍTUI	LO 3)	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	60
3.1.	Nano	compósitos a base de ABS	60
3.2.	Prop	riedades estruturais e morfológicas de nanocompósitos ABS/MMT	63
3.3.	Prop	riedades reológicas de nanocompósitos ABS/MMT	65
3.4.	Prop	riedades térmicas de nanocompósitos ABS/MMT	69
3.5.	Prop	riedades mecânicas de nanocompósitos ABS/MMT	71
CAPÍTUI	LO 4)	JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS	74
CAPÍTUI	LO 5)	MATERIAIS E MÉTODOS	76
5.1.	Mate	riais	76
5.2.	Pré-ti	ratamento dos materiais	77
5.3.	Cond	lições de processamento por extrusão	77
5.4.	Prepa	aração dos concentrados de argila (masterbatches)	78
5.5.	Plane	ejamento experimental	79
5.6.	Prepa	aração dos compostos híbridos	81
5.7.	Injeç	ão dos corpos de prova	82
5.8.	Carao	cterização dos materiais	83
5	.8.1.	Análise Termogravimétrica (TGA)	83
5	.8.2.	Determinação da Concentração de Argila Organofílica	83
5	.8.3.	Cinética de degradação	83
5	.8.4.	Medida de índice de fluidez (IF)	84
5	.8.5.	Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	84
5	.8.6.	Difração de Raios-X (DRX)	84
5	.8.7.	Reometria Capilar	84
5	.8.8.	Reometria de Placas Paralelas	85
5	.8.9.	Ensaio de Tração Uniaxial	85
5	.8.10.	Ensaio de Resistência ao Impacto	85
5	.8.11.	Ensaio de Flamabilidade	85
CAPÍTUI	LO 6)	RESULTADOS E DISCUSSÕES	87
6.1.	Carao	cterização dos materiais	87

	6.1.1.	Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) das	
	matérias	s-primas	87
	6.1.2.	Análise termogravimétrica dos materiais	88
	6.1.3.	Determinação do índice de fluidez do ABS	93
	6.1.4.	Determinação do parâmetro de interação de Flory-Huggins (χ_{AB})	93
	6.1.5.	Difração de raios-X (DRX) das argilas organofílicas	94
6.2.	Pré-t	ratamento dos materiais	95
6.3.	Estuc	do preliminar das condições de processamento por extrusão	97
6.4.	Anál	ise dos concentrados de argila (masterbatches)	98
6.5.	Carae	cterização dos compostos híbridos de ABS/MMTO	101
	6.5.1.	Análise Estrutural e Morfológica	101
	6.5.2.	Análises Reológicas	107
	6.5.3.	Análises Térmicas	124
	6.5.4.	Análises mecânicas	137
6.6.	Discu	ussões gerais	145
CONCI	LUSÕES		150
SUGES	TÕES P	ARA TRABALHOS FUTUROS	152
ANEXO	DS		160
APÊND	ICES		162

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Representação molecular da montmorilonita
Figura 2.2 – Esquema de três distintas estruturas de nanocompósitos
Figura 2.3 – Esquema das três situações obtidas da relação entre compatibilidade química argila-
polímero e condições de processamento na intercalação no estado fundido
Figura 2.4 - Mecanismo de delaminação e dispersão das argilas organofílicas na matriz
polimérica durante o processamento por intercalação no estado fundido
Figura 2.5 – Esquema representativo dos tipos de mistura e possíveis rotas para obtenção de um
sistema bem misturado
Figura 2.6 - Representação esquemática de uma extrusora de dupla-rosca co-rotacional
interpenetrante, sequencia de elementos de rosca modulares e seções do barril
Figura 2.7 – Representação esquemática de um elemento de rosca de condução
Figura 2.8 - Representação esquemática de um elemento de rosca de malaxagem com discos bi
lobulares a 45° positivo
Figura 2.9 - Tempo de residência em função da taxa de alimentação e passo da rosca (W) a uma
rotação constante em uma extrusora dupla-rosca co-rotacional
Figura 2.10 - Tempo de residência em função da rotação e passo da rosca (W) a taxa de
alimentação constante em uma extrusora dupla-rosca co-rotacional
Figura 2.11 – Sequencia de operações que constituem o ciclo de injeção
Figura 2.12 – Curva típica de viscosidade versus taxa de cisalhamento para um polímero fundido
a uma dada temperatura
Figura 2.13 – Espectro de FTIR de PVC dissolvido em THF e precipitado com metanol
Figura 2.14 – a) Esquema representativo de um difratômetro de raios-X; e b) Espectro de difração
de raios-X característico de um material cristalino
Figura 2.15 – Curva de TGA (–) e DTG () de uma borracha vulcanizada
Figura 2.16 – a) Curvas de TGA de amostra polimérica a diferentes taxas de aquecimento (1, 2, 5
e 10 °C/min.) e b) Curva de Arrhenius
Figura 2.17 – Esquema representativo da geometria utilizada na reometria de placas paralelas 56
Figura 2.18 – Curva tensão-deformação típica de plásticos de engenharia

Figura 2.19 - Equipamentos de ensaio de resistência ao impacto: a esquerda o equipamento para
ensaio tipo Izod e a direita para o ensaio tipo Charpy
Figura 2.20 - Esquema representativo de montagem do teste de flamabilidade segundo a norma
ASTM D653-10
Figura 3.1 - Micrografias STEM e TEM dos nanocompósitos: (a) SAN/C20A a 2,1%; (b)
SAN/C30B a 1,9%
Figura 3.2 – Micrografias STEM e TEM do nanocompósito ABS/C30B a 3,0%65
Figura 3.3 - Diagrama esquemático do comportamento reológico com o aumento do número de
partículas por unidade de volume
Figura 5.1 - Esquema das estruturas moleculares dos modificadores orgânicos das argilas
organofílicas
Figura 5.2 - Perfil de rosca empregado no processamento por extrusão (simbologia descrita na
seção 2.4.2 da introdução teórica)
Figura 5.3 -Misturador de particulados e mistura ABS/MMTO utilizados na preparação dos
concentrados de argila
Figura 5.4 - Misturador de sólidos utilizado na mistura dos concentrados de argila com o ABS
antes do processamento dos híbridos
Figura 6.1 – Espectro de FTIR do ABS Terluran [®] GP-35
Figura 6.2 – Espectros de FTIR das argilas organofílicas: Cloisite 20A e Cloisite 30B 88
Figura 6.3 – TGA e DTG do ABS em atmosfera inerte e oxidativa
Figura 6.4 - Mecanismos de degradação das argilas MMTO, propostos por Cervantes et al.: 1)
Cloisite 30B e 2) Cloisite 20A
Figura 6.5 – TGA e DTG das MMTO em atmosfera inerte
Figura 6.6 – TGA e DTG das MMTO em atmosfera oxidativa
Figura 6.7-Curvas TGA da perda de massa relativa das argilas MMTO até 210 °C (escala
ampliada da Figura 6.6)
Figura 6.8 – Espectros de difração de raios-X das argilas MMTO: C20A e C30B95
Figura 6.9 – Curvas TGA e DTG da perda de massa relativa do ABS e argilas MMTO até 100 °C.
Figura 6.10 – Cinética de secagem das matérias-primas: (a) C20A, (b) C30B e (c) ABS96

Figura 6.11 – Curvas de TGA do ABS antes e após o processamento por extrusão e injeção 98
Figura 6.12 – Curvas de DRX dos concentrados de argila: MB-C20A e MB-C30B
Figura 6.13 - TGA e DTG dos concentrados de argila MB-C20A e MB-C30B em atmosfera
inerte
Figura 6.14 - Espectros de FTIR do ABS e seus híbridos: (a) ABS; (b) ABS/C20A-45%; (c)
ABS/C20A-70%; (d) ABS/C30B-45%; (e) ABS/C30B-70%; (f) ABS/(C20A+C30B)-45%; (g)
ABS/(C20A+C30B)-70%
Figura 6.15 – Espectros de FTIR do ABS e seus híbridos na região de 1200 a 800cm ⁻¹ 103
Figura 6.16 - Análises de DRX das MMTO: (a) Cloisite 20A, (b) Cloisite 30B; e híbridos
ABS/MMTO: (c) ABS/C20A-45%; (d) ABS/C20A-70%; (e) ABS/C30B-45%; (f) ABS/C30B-
70%; (g) ABS/(C20A+C30B)-45%; (h) ABS/(C20A+C30B)-70%
Figura 6.17 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o ABS e híbridos de
ABS/MMTO via de reometria de placas paralelas109
Figura 6.18 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o ABS e híbridos
ABS/MMTO via reometria capilar a 210 °C 111
Figura 6.19 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o ABS e híbridos
ABS/MMTO via reometria capilar a 230 °C 112
Figura 6.20 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento obtido por reometria de placas
paralelas e reometria capilar
Figura 6.21 - Modulo de armazenamento (G'), módulo de perda (G") e viscosidade complexa
(η^*) em função da frequência obtidos para o ABS 115
Figura 6.22 - (a) Módulo de armazenamento e (b) Módulo de perda em função da frequência
obtido para o ABS original e híbridos ABS/MMTO116
Figura 6.23 – Viscosidade complexa (η^*) em função da frequência (ω) para o ABS híbridos de
ABS/MMTO
Figura 6.24 – G', G" e η^* em função da frequência: (a) ABS/C20A-45%, (b) ABS/C20A-70%,
(c) ABS/C30B-45%, (d) ABS/C30B-70%, (e) ABS/(C20A+C30B)-45%, (f) ABS/(C20A+C30B)-
70%
Figura 6.25 – Curva TGA em atmosfera inerte do ABS e dos híbridos ABS/MMTO 125
Figura 6.26 – Curva TGA em atmosfera oxidativa do ABS e dos híbridos ABS/MMTO 125

Figura 6.27 - Curvas termogravimétricas do ABS a diferentes taxas de aquecimento: 5, 10 e 15
°C/min
Figura 6.28 – Gráfico do logaritmo da taxa de aquecimento versus o inverso da temperatura para
o ABS a várias conversões
Figura 6.29 - Taxa de queima do ABS e seus híbridos ABS/MMTO segundo o ensaio de
flamabilidade UL 94-HB
Figura 6.30 – Imagens do ensaio de flamabilidade UL 94-HB: (a) ABS e (b) ABS/C30B-45% 137
Figura 6.31 – Correlação entre a concentração de argila organofílica e o módulo de elasticidade.
Figura 6.32 – Resistência ao impacto dos compostos ABS e ABS/MMTO 143

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Condições de processamento de nanocompósitos de ABS/MMT, por intercalação no
estado fundido em extrusora dupla-rosca co-rotacional
Tabela 3.2 – Bandas características de argilas montmorilonita
Tabela 3.3 – Distâncias interlamelares (d ₀₀₁) para diferentes MMTOs e ABS/MMTOs e variação
da distância basal (Δd ₀₀₁) [,]
Tabela 5.1 – Perfil de temperatura empregado no processamento por extrusão
Tabela 5.2 – Formulação dos concentrados de argila79
Tabela 5.3 – Planejamento experimental 2x3
Tabela 5.4 – Formulações de mistura para preparação dos híbridos ABS/MMTO
Tabela 5.5 – Parâmetros utilizados na injeção dos corpos de prova
Tabela 6.1 – Resultado de índice de fluidez e densidade no estado fundido do ABS (3,8 kg e
230°C)
Tabela 6.2 – Parâmetros de interação de Flory-Huggins das argilas MMTO
Tabela 6.3 – Teor de argila organofílica nos híbridos (duas medidas) 106
Tabela 6.4 – Taxa de alimentação utilizada na obtenção do torque da rosca
Tabela 6.5 – Medidas de índice de fluidez dos híbridos de ABS/MMTO (duas repetições) 108
Tabela 6.6 - Viscosidade dos compostos a taxa de cisalhamento tendendo a zero (duas
repetições) 110
Tabela 6.7 – Índice de potência e consistência do ABS e híbridos de ABS/MMTO a 210 °C
(duas medidas)
Tabela 6.8 – Índice de potência e consistência do ABS e híbridos de ABS/MMTO a 230 °C
(duas medidas)
Tabela 6.9 – Valores de G' e G'' quando $\omega \rightarrow 0$, e valores da tangente delta (tan δ) para o ABS e
seus híbridos
Tabela 6.10 – Expoente n_{ω} para o ABS e híbridos ABS/MMTO 121
Tabela 6.11 - Dados termogravimétricos do ABS e seus híbridos ABS/MMTO, obtidos em
atmosfera inerte e oxidativa
Tabela 6.12 – Energia de ativação (Ea) para cada conversão ou perda de massa do ABS 130

Tabela 6.13 - Energias de ativação nas conversões de 20, 30 e 40% de perda de massa da termo-
oxidação do ABS e seus híbridos ABS/MMTO131
Tabela 6.14 – Taxa de queima do ensaio de flamabilidade UL 94-HB para o ABS e seus híbridos.
Tabela 6.15 - Propriedades mecânicas sob deformação tensil do ABS e seus híbridos
ABS/MMTO
Tabela 6.16 - Coeficiente angular da reta que correlaciona a concentração de MMTO com o
módulo de elasticidade
Tabela 6.17 – Resistência ao impacto do ABS e ABS/MMTO

NOMENCLATURA

Letras Latinas

Torque	%
Absorbância	-
Comprimento da trajetória da amostra	m
Aproximação empírica do modelo Ea = $\frac{-R}{b_{Ea}} \frac{d \log \beta}{d(1/T)}$	K ⁻¹
Concentração da espécie	g/mol
Diâmetro da rosca da extrusora	mm
Espaçamento do plano cristalográfico	nm
Espessura do disco de malaxagem	Mm
Módulo de elasticidade	GPa
Energia de ativação	kJ/mol
Constante de atração molar	J
Módulo de armazenamento	Pa
Módulo de perda	Pa
Altura	М
Sebo hidrogenado (~65% C18, ~30% C16, ~5% C14)	HT -
Constante	-
Absortividade	$M^{-1}.cm^{-1}$
Largura do filete da rosca	mm
Comprimento da rosca da extrusora	mm
Comprimento do capilar	m
Índice de consistência	-
Massa molar	kg/mol
Vazão mássica	kg/s
Rotação da rosca	rpm
Índice da lei de potências	-
Número de partículas por unidade de volume	-
	TorqueAbsorbânciaComprimento da trajetória da amostraAproximação empírica do modelo $Ea = \frac{-R}{b_{Ea}} \frac{dlog\beta}{d(^{1}/T)}$ Concentração da espécieDiâmetro da rosca da extrusoraEspaçamento do plano cristalográficoEspasura do disco de malaxagemMódulo de elasticidadeEnergia de ativaçãoConstante de atração molarMódulo de perdaAlturaSebo hidrogenado (~65% C18, ~30% C16, ~5% C14)ConstanteAbsortividadeLargura do filete da roscaComprimento do capilarÍndice de consistênciaMassa molarVazão mássicaRotação da roscaÍndice da lei de potênciasNúmero de partículas por unidade de volume

n _w -	Parâmetro do modelo $\eta^* = k. \omega^{n_w}$	-
P -	Pressão	N/m ²
Q -	Vazão	kg/s
R -	Constante dos gases	J/(mol.K)
r^2 -	Coeficiente de regressão do modelo matemático	-
r _c -	Raio do capilar	Μ
Ri -	Resistência ao impacto	J/m
t -	Tempo	S
T -	Temperatura	К
T [*] -	Sebo (~65% C18, ~30% C16, ~5% C14)	Τ-
tanδ -	Razão entre G'e G"	-
T _g -	Temperatura de transição vítrea	K
T _t -	Transmitância	-
V _r -	Volume de referência	m ³
W -	Passo da rosca	Mm

Letras Gregas

γ -	Taxa de cisalhamento	s ⁻¹
β -	Taxa de aquecimento	K/min.
γ-	Deformação	-
δ -	Parâmetro de solubilidade	$(J/m^3)^{1/2}$
- 3	Deformação	-
η -	Viscosidade	Pa.s
η* -	Viscosidade aparente	Pa.s
θ-	Ângulo	о
λ-	Comprimento de onda	cm ₋₁
ρ-	Densidade	kg/m ³
σ-	Tensão	N/m ²
φ _d -	Ângulo entre os discos de malaxagem	о

φ _f -	Ângulo do filete da rosca	0
χab -	Parâmetro de Flory-Huggins	-
ω -	Frequência	s ⁻¹

Subscritos

001 -	Plano cristalográfico 001 das argilas MMT
A -	Acrilonitrila
b -	Ruptura
в -	Butadieno
i -	Espécie qualquer
s -	Estireno
у -	Limite de escoamento

Siglas

ABS -	Poli(acrilonitrila-butadieno-estireno)
AN -	Acrilonitrila
ASTM -	American Society for Testing and Materials
C10A -	Cloisite 10A - MMT organicamente modificada, contendo 2-metil, um
	benzil e um sebo hidrogenado (HT), CTC 125 meq/100g
C15A -	Cloisite 15A – MMT organicamente modificada, contendo 2-metil e dois
	sebos hidrogenados (HT), CTC 125 meq/100g
C20A -	Cloisite 20A – montmorilonita organofílica, contendo 2-metil e dois sebos
	hidrogenados (HT), CTC 95 meq/100g
C25A -	Cloisite 25A – MMT organicamente modificada, contendo 2-metil, um 2-
	etilhexil e um sebo hidrogenado (HT), CTC 95 meq/100g
С30В -	Cloisite 30B – MMT organicamente modificada, contendo um metil, dois 2-
	hidroxietil e um sebo (T), CTC 90 meq/100g

C6A -	Cloisite 6A – MMT organicamente modificada, contendo 2-metil e dois
	sebos hidrogenados (HT), CTC 140 meq/100g
CMO -	Concentração de modificador orgânico na argila
CNa ⁺ -	Cloisite Na ⁺ – MMT sem modificador orgânico, CTC 92,6 meq/100g
CTC -	Capacidade de troca catiônica (meq/100g)
DRX -	Difração de raios-X
DTG -	Termogravimetria derivativa
FTIR -	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
ISO -	International Organization for Standardization
Laponita-RD	Hectorita sintética, sem modificador orgânico, CTC 73,3 meq/100g
MB-C20A -	Concentrado da argila C20A (20% em massa)
MB-C30B -	Concentrado da argila C30B (20% em massa)
MET -	Microscopia eletrônica de transmissão
IF -	Medida de índice de fluidez
MMT -	Montmorilonita, argila de origem natural pertencente ao grupo estrutural dos
	filossilicatos 2:1
MMTO -	Montmorilonita organofílica, apresenta substituição de cátions inorgânicos
	(em geral Na ⁺) por surfactantes orgânicos
PBT -	Polibutileno tereftalato
PC -	Policarbonato
PVC -	Policloretoeteno ou policloreto de vinila
SAN -	Poli(estireno-co-acrilonitrila)
SOAM -	Método de intercalação por solução seguido da fusão em reômetro de torque
TGA -	Análise termogravimétrica ou termogravimetria
THF -	Tetraidrofurano
u.a	Unidade arbitrária

CAPÍTULO 1) INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais tem destacada importância, tanto no âmbito científico quanto tecnológico, por objetivar a obtenção de materiais para novas aplicações, que apresentem desempenho elevado e custo reduzido. Dentre as diversas linhas de pesquisa de desenvolvimento de novos materiais, os nanocompósitos têm despertado especial interesse por se apresentarem como uma excelente alternativa no reforço de diversas propriedades mecânicas, térmicas, ópticas e de barreira em relação aos compósitos convencionais. Outro aspecto importante é o fato de empregarem quantidades reduzidas de cargas inorgânicas comparadas aos compósitos tradicionais^{1,2}.

Entretanto, tais vantagens somente são alcançadas quando se obtém uma boa dispersão da nanocarga na matriz polimérica, e isso se deve a boa interação entre as duas fases matriz-carga. Desta forma, dois importantes fatores devem ser levados em consideração: a compatibilidade entre os componentes polímero-argila e o processo de incorporação da nanocarga à matriz polimérica³.

Para tornar as nanoargilas (de caráter hidrofílico) compatíveis com os polímeros (em geral, de caráter organofílico) é feita a substituição de cátions inorgânicos por modificadores orgânicos nas galerias das argilas^{1,4}. Assim, diferentes tipos de modificadores orgânicos com diferentes graus de hidrofobicidade podem ser empregados. Desta forma, a escolha do modificador orgânico deve levar em consideração as características da matriz polimérica.

Quanto ao processamento, Dennis *et al.⁵* demonstraram a importância de duas variáveis de processamento na intercalação e/ou esfoliação de nanocompósitos poliméricos. Eles verificaram que o cisalhamento inicial é capaz de promover a quebra dos empilhamentos de

argila, e que o tempo de residência visa garantir uma boa difusão da matriz polimérica nas lamelas da nanoargila.

Devido à combinação de algumas propriedades, tais como elevada resistência ao impacto, rigidez, resistência mecânica, estabilidade térmica e fácil processabilidade, o poli(acrilonitrilabutadieno-estireno) (ABS) é um plástico de engenharia de grande importância comercial e muito desejado pelas indústrias automotiva, eletrodoméstica e eletroeletrônica^{2,6}. Estas características aliadas a custos próximos aos dos plásticos "commodities" tornam o ABS competitivo frente ao policarbonato (PC). Desta forma, diversos trabalhos sobre nanocompósitos de ABS e montmorilonita organofílica (MMTO) já foram desenvolvidos, dentre eles se destacam, os de Patiño-Soto *et al.*^{7,8}, o de Modesti *et al.*^{9,10}, o de Tiwari & Natarajan¹¹ entre outros.

O ABS é um terpolímero de fases bem distintas: uma fase termoplástica (poli(estireno-coacrilonitrila) (SAN)) representada pelas cadeias laterais e uma fase de natureza elastomérica (butadieno) conferida pela cadeia principal. Desta forma, encontramos na cadeia principal um caráter apolar e nas cadeias laterais um caráter mais polar (conferido pela acrilonitrila). Como consequência disto, pode-se esperar que o ABS seja compatível com argilas organofílicas que contenham tenso-ativos de diferentes polaridades ou afinidades físico-químicas. Nos trabalhos acima citados a influência do emprego de diferentes organoargilas nas propriedades termomecânicas do ABS foi estudada. Nestes estudos, pode-se observar que embora tenham sido empregadas argilas de graus de hidrofobicidade bastante distintos os desempenhos termomecânicos dos nanocompósitos obtidos foram similares.

Stretz *et al.*¹², comparando o sistema ABS/MMTO com o sistema simplificado SAN/MMTO, evidenciaram que no nanocompósito de ABS/Cloisite 30B (que contém dois

26

grupos hidroxietil) a argila dispersou na fase SAN, porém apresentou uma orientação ao redor da fase butadieno.

Santos *et al.*¹³, em seu recente estudo, demonstraram que o uso de duas argilas organofílicas em mistura binária promoveu significativa melhora na resistência ao impacto de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica, sem grandes prejuízos às demais propriedades.

Partindo destes conceitos, o principal objetivo deste trabalho foi estudar a influência de dois fatores, o tipo de argila e o processamento, na preparação e nas propriedades de nanocompósitos a base de ABS e argilas montmorilonita organicamente modificadas. Na variável tipo de argila foram usadas duas argilas de características distintas e a mistura 1:1 entre elas. Ou seja, uma das argilas era com modificador orgânico a base de grupos alifáticos e a outra com grupos hidroxila e distintas distâncias interlamelares. O fator de processamento consiste no toque da rosca da extrusora, que permite obter diferentes taxas de cisalhamento e tempos de residência, a uma velocidade de rotação constante, variando-se apenas a taxa de alimentação.

CAPÍTULO 2) FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. Poli(acrilonitrila-butadieno-estireno) - ABS

O ABS é um terpolímero amorfo constituído por duas fases: uma contínua, vítrea, composta pelo copolímero estireno-acrilonitrila (SAN), e uma borrachosa, constituída predominantemente de poli(butadieno). Cada um dos monômeros da resina de ABS confere características únicas ao polímero; assim, o estireno (S) contribui com a fácil processabilidade e a rigidez, a acrilonitrila (AN) contribui com a resistência química, enquanto que o segmento butadienico (B) contribui com a resistência ao impacto^{2,6,14}.

Em geral, a resina ABS é composta por 20 a 30% de acrilonitrila, 20 a 30% de butadieno e 50 a 60% de estireno. Entretanto, a proporção de cada monômero pode ser ajustada para destacar propriedades desejadas em empregos específicos^{2,6,14}.

O ABS foi o plástico de engenharia de alto desempenho mais consumido no mundo em 2002, representando 43% do total de plásticos de engenharia consumidos. Suas principais aplicações são no setor automotivo, seguido do setor elétrico e eletrônico e de eletrodomésticos, além de outras diversas aplicações¹⁵.

Algumas das desvantagens do ABS são: baixa resistência ao intemperismo e baixa resistência à chama^{15,16}. As resinas de ABS, como a maioria dos polímeros, queimam com muita facilidade, apresentando uma chama de cor amarela não extinguível e com grande formação de fuligem¹⁴.

2.2. Nanocompósitos poliméricos

Os nanocompósitos poliméricos são sistemas compostos por uma matriz contínua na qual estão dispersas pequenas frações de partículas de reforço que possuem pelo menos uma dimensão em escala nanométrica – que é bastante próxima da escala dos fenômenos elementares em nível molecular².

Os nanocompósitos polímero/argila têm despertado grande interesse científico nos últimos anos, devido às excelentes propriedades conferidas a matriz polimérica pelo emprego de pequenas quantidades desta carga. São elas: alta estabilidade dimensional, alta temperatura de deflexão ao calor, melhora nas propriedades de barreira, aumento da transparência, ação retardante de chama, e principalmente, propriedades mecânicas reforçadas, quando comparados ao polímero original. A principal razão para essas propriedades melhoradas é a larga interação interfacial entre a matriz polimérica e as nanocargas^{1-3,17}.

A argila montmorilonita (MMT) tem sido extensivamente utilizada na obtenção de nanocompósitos poliméricos por apresentar algumas propriedades de interesse, tais como: elevada capacidade de troca catiônica (CTC), capacidade de inchamento em água, propriedades de adsorção e grande área superficial¹⁸.

2.2.1. Argila montmorilonita (MMT)

A montmorilonita é uma argila de origem natural, pertencente ao grupo estrutural dos filossilicatos 2:1, sendo composta por uma estrutura em camadas, conforme representado na Figura 2.1, constituída de duas lamelas tetraédricas de sílica e uma lamela central octaédrica de alumina, que se mantêm unidas por átomos de oxigênio comuns a ambas as lamelas^{1-3,17-19}. A MMT possui a fórmula $M_x(Al_{4-x} zMg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$, onde M é o cátion trocável e x o grau de substituição isomórfica entre 0,5 e $13^{1,19}$.

As camadas da montmorilonita são empilhadas face a face formando uma rede cristalina. A distância entre o plano de uma camada e o plano equivalente da camada sucessiva é chamada de espaçamento basal (d_{001}). O empilhamento dessas camadas é mantido por forças polares relativamente fracas, e entre essas camadas existem lacunas denominadas de galerias^{17,20}.

As camadas de filossilicato apresentam elevada razão de aspecto, apresentando dimensões laterais que podem variar de 300 Å a vários mícrons e espessura da lamela de aproximadamente 1,0 nm. Possuem também boa capacidade de delaminação, ou seja, separação entre as camadas da argila, apresentando uma distância interlamelar de 1,0 nm para o silicato em camadas na forma anidra e de 1,4 nm para o silicato em camadas na forma hidratada^{1,19}.



Figura 2.1 – Representação molecular da montmorilonita³.

Em geral, duas características particulares dos filossilicatos de argila são levadas em consideração no caso nanocompósitos polímero-argila. A primeira é a habilidade dos filossilicato se dispersarem em camadas individuais. A segunda é a habilidade dos filossilicatos mudarem a afinidade química de sua superfície através de reações de troca iônica com cátions orgânicos e inorgânicos, esta característica é chamada capacidade de troca catiônica (CTC) e no caso da montmorilonita varia de 80 a 150 meq/100 g. Estas duas características estão inter-relacionadas,

uma vez que o grau de dispersão das camadas de argila na matriz polimérica depende do cátion presente no interior da galeria^{1,2,17,19}.

2.2.2. Argilas organicamente modificadas

A montmorilonita, assim como outros filossilicatos de argila, em seu estado natural tem caráter hidrofílico, enquanto que os polímeros, em geral, são organofílicos, o que impede uma boa dispersão da argila na matriz polimérica. Assim, a substituição de cátions inorgânicos (geralmente Na⁺) nas galerias da argila por cátions amônio ou fosfônio presentes em surfactantes, pode permitir a compatibilização entre as superfícies da argila e do polímero. Esta nova estrutura é conhecida como argila organicamente modificada^{1,19}.

A adequada organofilização das argilas é a etapa chave para uma esfoliação bem sucedida na matriz polimérica. A natureza organofílica reduz a energia superficial e torna a argila mais compatível com polímeros orgânicos¹⁸. Além disso, promove o aumento da distância interlamelar inicial das camadas da argila. Desta forma, a organofilização facilita a difusão da matriz polimérica para o interior das camadas de argila, favorecendo a dispersão uniforme da carga e, consequentemente, promovendo uma larga interação interfacial entre as duas fases^{1,19}.

As argilas organofílicas são geralmente preparadas através de reação de troca catiônica em solução. Na estrutura da argila, os íons sódio são mais facilmente trocados por serem monovalentes. E os sais quaternários de alquilamônio são os compostos orgânicos mais usados no preparo de argilas organicamente modificadas¹⁸.

No caso de argilas organicamente modificadas para nanocompósitos poliméricos o tipo de sal quaternário de amônio utilizado influencia a afinidade entre a argila e o polímero. Para polímeros apolares, como polipropileno e polietileno, são utilizadas argilas com modificadores orgânicos de caráter apolar, tais como haletos de dialquil dimetil amônio. Enquanto que para polímeros polares, como a poliamida, modificadores orgânicos de caráter polar são utilizados, tais como haletos de alquil benzil dimetil amônio ou haletos de alquil dimetil hidroxietil amônio¹⁸.

2.2.3. Estrutura dos nanocompósitos

A mistura de filossilicatos de argila com polímeros não necessariamente forma um nanocompósito. Assim, dependendo do grau de penetração da matriz polimérica nas camadas interlamelares do filossilicato, três diferentes estruturas (Figura 2.2) podem ser encontradas: (a) estrutura de fases separadas, (b) estrutura intercalada; e, (c) estrutura esfoliadas^{1,2}.



Figura 2.2 – Esquema de três distintas estruturas de nanocompósitos¹.

Na estrutura de fases separadas, as argilas estão agregadas na forma de tactóides, não havendo penetração do polímero no interior das camadas de argila e tão pouco a separação em camadas individuais. Assim, esta estrutura apresenta propriedades similares às de um compósito convencional. Quando analisada por difração de raios-X esta estrutura deverá apresentar os mesmos ângulos de difração obtidos para a argila na forma de pó, ou seja, não há variação na distância interlamelar das camadas³.

Na estrutura intercalada há a penetração da matriz polimérica no interior das camadas do filossilicato de argila, porém a expansão das galerias de argila é finita. Desta forma, são formados nanocompósitos de multicamadas bem ordenadas, com alternância de polímero/camada de filossilicato^{1,19}. Esta estrutura, quando analisada através de difração de raios-X, apresenta uma redução do ângulo de difração, indicando que houve expansão da distância interlamelar das camadas de argila devido à penetração da matriz polimérica³.

Na estrutura esfoliada há a penetração extensiva do polímero no interior das camadas de argila, resultando em uma estrutura desordenada que apresenta camadas de filossilicato individualmente dispersas na matriz polimérica. Esta estrutura é desejada, pois reflete uma maior interação polímero-argila, promovendo uma maior dispersão e homogeneidade da carga na matriz polimérica, e como consequência disto, melhoras nas propriedades físicas e mecânicas¹. Para os nanocompósitos de estrutura esfoliada, nenhum pico de difração é esperado, uma vez que não há espaçamento regular entre as camadas, e a distância entre elas pode ser maior que a sensibilidade do equipamento³.

2.2.4. Preparação de nanocompósitos

Nanocompósitos polímero-argila podem ser preparados principalmente por três métodos distintos: i) intercalação em solução; ii) intercalação por polimerização *in situ;* e, iii) intercalação no estado fundido¹⁷.

- Intercalação por polimerização *in situ*: o filossilicato de argila é intumescido no monômero líquido ou em uma solução monomérica. Em seguida, ocorre a difusão do monômero para o interior das camadas de argila. Por fim, a polimerização ocorre no interior das camadas de argila¹⁷.

- Intercalação do polímero em solução: é baseado em um solvente no qual o polímero é solúvel. Primeiramente os filossilicatos de argila são intumescidos no solvente, onde ocorre a delaminação das camadas. Em seguida, as soluções de polímero e filossilicato de argila são misturadas, onde ocorre a difusão e intercalação das cadeias poliméricas para o interior das camadas de argila. Após a remoção do solvente, obtém-se o nanocompósito¹⁷.

- Intercalação no estado fundido: os grânulos de polímero e a argila organofílica são misturados a uma temperatura acima da temperatura de amolecimento do polímero, com ou sem cisalhamento. Durante o processo de mistura as cadeias poliméricas penetram no interior das camadas de argila formando os nanocompósitos. Este método tem sido preferido devido a algumas vantagens que apresenta, tais como: não causar riscos ao meio ambiente, pois dispensa o uso de solventes orgânicos, e ser compatível com os processos industriais de extrusão e moldagem por injeção, permitindo a produção em grande escala¹⁷.

2.2.5. Método de intercalação no estado fundido

A produção de nanocompósitos através do método de intercalação no estado fundido, geralmente, é feita por extrusão. Na intercalação no estado fundido, a esfoliação e a dispersão da nanoargila no polímero orgânico irão depender de vários fatores, entre eles: da distância interlamelar inicial da argila, da compatibilidade da matriz polimérica com a argila organofílica (tipo de modificador orgânico), da viscosidade do polímero e das condições de processamento⁷.

Avaliando a relação entre a compatibilidade química argila-polímero e as condições de processamento durante a intercalação no estado fundido, Dennis *et al.*⁵ definiram três possíveis estruturas finais (apresentadas na Figura 2.3):

34

- Caso 1) Há uma boa compatibilidade química entre a resina polimérica e a argila organofílica. Neste caso, praticamente todas as condições de processamento levarão à formação de nanocompósitos de estrutura esfoliada.

- Caso 2) A argila organofílica e a resina polimérica são quase compatíveis. Neste caso, as condições de processamento devem ser otimizadas para obter nanocompósitos de estrutura esfoliada.

- Caso 3) Não há compatibilidade química aparente entre a argila organicamente modificada e o polímero. As condições de processamento podem ser otimizadas para obter nanocompósitos de estrutura intercalada ou tactóides de tamanho reduzido, mas não há obtenção de estrutura esfoliada. Neste caso, o uso de compatibilizantes pode aumentar a afinidade química entre as fases e o sistema passa a exibir comportamento similar ao Caso 2.



Figura 2.3 – Esquema das três situações obtidas da relação entre compatibilidade química argila-polímero e condições de processamento na intercalação no estado fundido⁵.

Neste mesmo estudo, os autores propuseram um mecanismo para a delaminação e dispersão das argilas organofílicas no polímero durante o processamento por intercalação no estado fundido. Um esquema deste mecanismo, dividido em dois estágios, é apresentado na Figura 2.4. O primeiro estágio requer cisalhamento intenso para iniciar o processo de redução dos tactóides de argila, através do deslizamento das camadas e separação em empilhamentos menores. E o segundo estágio requer longo tempo de residência, combinado com médio ou baixo cisalhamento, para promover a difusão da matriz polimérica para o interior das galerias da argila e o completo desmembramento das lamelas^{3,5}.



Figura 2.4 – Mecanismo de delaminação e dispersão das argilas organofílicas na matriz polimérica durante o processamento por intercalação no estado fundido⁵.

Diante do exposto, fica evidente que há um limite para a dispersão das argilas apenas pelas forças mecânicas, e que o processo de difusão da matriz polimérica para o interior das camadas de argila é governado pelas forças termodinâmicas³.

Estas forças termodinâmicas foram estudadas por Vaia & Giannelis²¹, que observaram que o confinamento do polímero no interior das camadas de argila causa uma diminuição da
entropia do sistema. Porém, este impedimento entrópico é compensado com o aumento da entropia causado pela separação das camadas de argila, ou seja, a energia entrópica é aumentada através da liberação das cadeias do modificador orgânico ligadas à superfície do filossilicato. Desta forma, a variação da entropia do sistema é próxima de zero, e a intercalação do polímero no interior das camadas de argila passa a ser governada pela variação da entalpia do sistema.

Os autores também dividiram a entalpia da mistura em duas componentes: a entalpia das interações do polímero com as cadeias do modificador orgânico (governadas, geralmente, por forças de dispersão desfavoráveis); e a entalpia das interações do polímero com a superfície das argilas (de caráter polar). Desta forma, durante a escolha do sistema polímero-argila organofílica, deve-se maximizar as interações polímero-superfície, através do aumento do número potencial de sítios; e minimizar as interações apolares entre o polímero e as cadeias do modificador orgânico. Isto pode ser conseguido através do controle da densidade e do tipo de modificador orgânico²¹.

2.3. Mistura

Mistura pode ser definida como o processo de redução da não uniformidade de uma composição. Uma boa mistura depende de uma boa distribuição e uma boa dispersão. Distribuir significa uniformizar as partículas no espaço, enquanto que dispersar significa desaglomerar as partículas reduzindo-as de tamanho^{22,23,24}. A Figura 2.5 apresenta algumas rotas de mistura em função da viscosidade da matriz polimérica.

- Rota 1 - descreve o comportamento de polímeros de alta viscosidade, onde inicialmente se atinge uma boa dispersão (quebra dos tactóides) e má distribuição. Através de alto cisalhamento por um longo período pode-se alcançar uma boa distribuição²⁴.



Figura 2.5 – Esquema representativo dos tipos de mistura e possíveis rotas para obtenção de um sistema bem misturado²³.

- Rota 2 - descreve o comportamento de polímeros de baixa viscosidade, inicialmente ocorre uma boa distribuição dos aglomerados, porém o sistema não desenvolve tensões suficientes para promover a quebra dos tactóides. Após um longo tempo de residência é possível alcançar uma boa dispersão²⁴.

- Rota 3 – as rotas anteriores necessitam de um longo tempo de residência, o que pode gerar degradação do polímero. Assim, a rota 3 descreve um sistema em que as condições de processo são ajustadas visando reduzir o tempo necessário para a obtenção de uma boa mistura. Desta forma, inicialmente trabalha-se com uma alta viscosidade na matriz polimérica (baixa temperatura, por exemplo) promovendo a quebra dos tactóides, em seguida, reduz-se a viscosidade da matriz (através do aumento da temperatura) facilitando a distribuição das partículas²⁴.

2.4. Processo de extrusão

A extrusão é um processo contínuo, que consiste na plastificação do polímero através de aquecimento e cisalhamento, e posterior compressão do material por uma matriz a uma dada vazão e temperatura^{24,28}.

A extrusora é divida basicamente em três zonas: a zona de alimentação onde o material está no estado sólido e é transportado rapidamente; a zona de plastificação onde ocorre fusão ou amolecimento do polímero; e a zona de dosagem que homogeneíza e comprime o material através da matriz²².

2.4.1. Extrusoras de Rosca-Dupla

As extrusoras podem ser constituídas de uma, duas, ou até múltiplas roscas. Extrusoras de rosca-dupla apresentam como vantagens suas características de desempenho (mistura, transferência de calor, devolatilização, fusão) e vazões elevadas com baixa taxa de cisalhamento, comparadas com as extrusoras de roscas simples. O transporte do material é feito através de escoamentos cisalhantes e elongacionais, o que favorece a homogeneização e dispersão de pigmentos e aditivos, misturas reativas, polimerização, entre outros^{22,22}.

As extrusoras de rosca-dupla podem ser classificadas: quanto ao sentido de rotação das roscas, em co-rotacional ou contra-rotacional; e quanto ao grau de penetração dos filetes das roscas, em: completamente, parcialmente ou não interpenetrantes. Nas roscas co-rotacionais, ou seja, que possuem rotação no mesmo sentido, o material é transportado de uma rosca para outra, promovendo boa dispersão e alta velocidade (elevada taxa de cisalhamento radial)^{22,22}. Uma representação esquemática de uma extrusora de dupla-rosca co-rotacional interpenetrante é apresentada na Figura 2.6.



Figura 2.6 – Representação esquemática de uma extrusora de dupla-rosca co-rotacional interpenetrante, sequencia de elementos de rosca modulares e seções do barril²³.

Outra importante característica das extrusoras de dupla-rosca vem do fato delas serem modulares, ou seja, permitirem variação dos elementos de rosca quanto ao tipo, quantidade e posicionamento. Esta característica possibilita a utilização de perfis de rosca específicos para cada aplicação, desta forma, na preparação de compostos poliméricos, o uso de elementos de *malaxagem* pode favorecer a mistura dispersiva e distributiva dos componentes, como no caso das argilas montmorilonitas em escala nanométrica^{22,23,24}.

2.4.2. Perfil e Elementos de Rosca

O perfil de temperatura da extrusora, o desenho da rosca e a velocidade de rotação são variáveis que devem ser ajustadas levando-se em consideração o polímero a ser processado, pois permitem reduzir a degradação térmica por cisalhamento, melhorar a homogeneização e aumentar a produtividade²³.

O perfil de rosca de uma extrusora pode ser composto por elementos específicos para cada etapa, estes elementos são classificados em elementos de condução e de malaxagem^{22,24}.

As principais características dos elementos de condução (Figura 2.7) são: a largura do filete (ℓ), o passo da rosca (W) e o ângulo do filete (ϕ_f). O passo da rosca controla o grau de enchimento da rosca, enquanto que a largura e o ângulo determinam o comportamento do escoamento^{22,23}. A simbologia utilizada para descrever um elemento de condução é iniciada pela sigla SE ("screw extruder"), seguido do passo da rosca e do comprimento total do elemento, como por exemplo: SE 16/16.



Figura 2.7 – Representação esquemática de um elemento de rosca de condução²³.

Já os elementos de malaxagem (Figura 2.8) são caracterizados pelo tipo de disco (uni, bi tri ou tetra lobular), pela espessura do disco (e) e pelo ângulo formado entre os discos (ϕ_d). Os discos largos favorecem o cisalhamento elongacional e a mistura dispersiva, enquanto que os discos estreitos favorecem a mistura distributiva e impõem menor cisalhamento. Já o ângulo formado entre os discos determina o tipo de transporte: positivo, reverso ou neutro e influenciam diretamente no tempo de residência^{5,22,23}. Os discos de malaxagem são simbolizados pela sigla KB ("kneading block"), seguido do ângulo formado entre os discos, do número de discos e da espessura; em caso de ângulo reverso a letra L ("left") é utilizada no final da simbologia, como por exemplo: KB 45/5/46L.



Figura 2.8 – Representação esquemática de um elemento de rosca de *malaxagem* com discos bi lobulares a 45° positivo²³.

Um bloco de discos de malaxagem reverso ou neutro é, geralmente, precedido por um bloco de condução positiva, e tem a finalidade de aumentar o tempo de residência do polímero no bloco e aumentar a intensidade de cisalhamento da configuração de rosca⁵.

Com base nestes conhecimentos, espera-se que um bom perfil de rosca para a dispersão e distribuição das nanocargas na matriz polimérica possua:

- Zona de alimentação composta por elementos de condução direitos e largos que possuem alta capacidade de transporte e baixo tempo de residência;

- Zona de plastificação composta por elementos de condução e de *malaxagem* direitos e largos que favorecem a fusão e o transporte do polímero;

- Zona de mistura composta por conjuntos de elementos de *malaxagem* largos que promovem alto cisalhamento e mistura dispersiva; por conjuntos de elementos de *malaxagem* com ângulos de 90° (neutro) que aumentam o tempo de residência na zona; além de conjuntos de elementos de *malaxagem* de passo reverso;

- Zona de dosagem composta por elementos de condução de passo estreito aumentando o grau de enchimento da rosca e o tempo de residência.

2.4.3. Parâmetros de processamento

Além do perfil de rosca e do perfil de temperatura, outros parâmetros de processo também influenciam o tempo de residência e o cisalhamento imposto no processamento por extrusão, dentre eles destacam-se a taxa de alimentação e a velocidade de rotação da rosca²³.

As Figura 2.9 eFigura 2.10 apresentam o comportamento do tempo de residência em função da taxa de alimentação, do passo e da rotação da rosca. Pode-se observar que o aumento na taxa de alimentação, a uma rotação constante, ou o aumento da rotação da rosca, a uma taxa de alimentação constante, reduz o tempo de residência do polímero na extrusora.



Figura 2.9 - Tempo de residência em função da taxa de alimentação e passo da rosca
 (W) a uma rotação constante em uma extrusora dupla-rosca co-rotacional²⁵.



Figura 2.10 – Tempo de residência em função da rotação e passo da rosca (W) a taxa de alimentação constante em uma extrusora dupla-rosca co-rotacional²⁵.

2.5. Moldagem por injeção

No processo de moldagem por injeção o polímero é forçado para o interior de uma cavidade e reproduz o seu formato²³. O equipamento de moldagem por injeção consiste basicamente de duas unidades: a injetora e o molde. A injeção é um processo intermitente onde ocorre uma série de eventos sequenciais e interdependentes, que constituem o ciclo de injeção²⁴, apresentado na Figura 2.11.



Figura 2.11 – Sequencia de operações que constituem o ciclo de injeção²⁶.

Etapa A – o polímero é alimentado através do funil de alimentação, enquanto a rosca recíproca gira e se locomove para trás. Nesta etapa o polímero é homogeneizado, fundido e depositado no espaço vazio existente entre a rosca e o bico de injeção, que está fechado enquanto a massa fundida espera até que o ciclo do molde termine e ele esteja vazio e fechado^{24,26}.

Etapa B – abre-se o bico de injeção e a rosca recíproca atua como um pistão deslocandose para frente (sem rotação) e injetando o material fundido no interior da cavidade do molde a uma determinada pressão e velocidade. Durante algum tempo a rosca permanece exercendo pressão sobre o material dentro do molde – esta etapa é chamada de recalque. Enquanto isso o molde está sendo refrigerado pelo sistema de refrigeração^{24,26}.

Etapa C – o molde permanece fechado para o resfriamento da peça injetada, enquanto a rosca retorna para a etapa A se preparando para o próximo ciclo. Quando o material já estiver praticamente solidificado, o molde se abre e o sistema de ejeção atua para extrair a peça moldada^{24,26}.

Através do ciclo de injeção é possível observar que diversas variáveis atuam simultaneamente sobre o polímero e irão influenciar significativamente a qualidade da peça final, devendo ser otimizadas. Dentre elas destacam-se a temperatura do fundido, a pressão e a velocidade de injeção, a pressão e o tempo de recalque, a temperatura do molde e o tempo de resfriamento. Outras variáveis como o material a ser injetado e as características do molde também influenciam o processo de moldagem por injeção.

2.5.1. Moldagem por injeção de ABS

Ozcelik *et al.*²⁷ estudaram a influencia do material do molde e de quatro variáveis de injeção nas propriedades mecânicas de tração, flexão e impacto de ABS através da metodologia Taguchi L₉ (3^4). As variáveis e os respectivos níveis estudados foram: temperatura do fundido a 200, 240 e 280 °C; pressão de recalque a 28, 34 e 39 MPa; tempo de resfriamento a 16, 19 e 22 s; e pressão de injeção a 36, 43 e 50 MPa.

Considerando-se o molde de aço, os autores observaram que para o módulo de elasticidade, tensão e alongamento no limite de escoamento e alongamento na ruptura o parâmetro mais importante foi a temperatura do fundido; enquanto que para o módulo de flexão e impacto o parâmetro mais importante foi a pressão de injeção. As curvas de regressão linear foram obtidas para o módulo de elasticidade, tensão no limite de escoamento, módulo de flexão e

resistência ao impacto, as demais propriedades mecânicas resultaram em relações não lineares e não puderam ser obtidas pelo planejamento proposto (Taguchi L₉).

Os resultados obtidos por Ozcelik *et al.* serviram como ponto de partida para a definição dos parâmetros utilizados durante a moldagem por injeção dos nanocompósitos gerados neste estudo.

2.6. Reologia de polímeros fundidos

Reologia é a ciência que estuda o escoamento e a deformação da matéria, em resposta a uma tensão aplicada. Esta resposta pode ser um escoamento viscoso irreversível, uma deformação elástica reversível, ou uma combinação dos dois^{2,28}.

Os polímeros são materiais viscoelásticos, ou seja, apresentam comportamento viscoso e elástico simultaneamente. Assim, a energia requerida para a deformação de materiais poliméricos é parcialmente dissipada na forma de calor, não podendo ser recuperada; e parcialmente armazenada, podendo ser recuperada quando a tensão é removida^{2,28}.

Quando uma tensão é aplicada sobre um determinado material, este irá oferecer uma resistência ao escoamento ou à deformação. Estas resistências são propriedades características de cada material. Assim, a resistência que um material oferece ao escoamento é chamada de viscosidade, e a resistência que este material oferece à deformação é chamada de módulo².

Em geral, as propriedades viscoelásticas de materiais poliméricos são dependentes de diversos parâmetros, dentre eles estruturais, tais como: cristalinidade, grau de reticulação e peso molecular; e de processamento, como: taxa de deformação ou de cisalhamento, tensão de deformação ou de cisalhamento, tempo e temperatura²⁸. Por isso, o estudo do comportamento

reológico dos materiais é importante tanto para definir o tipo e as condições de processamento, bem como as aplicações destes materiais.

<u>Viscosidade</u>

A relação entre tensão e taxa de deformação é chamada de equação reológica de estado ou equação constitutiva. A equação constitutiva mais simples descreve o comportamento de líquidos puramente viscosos, onde a taxa de deformação ou taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) é proporcional à tensão de cisalhamento (τ) e a constante de proporcionalidade é a viscosidade (η). Neste caso a viscosidade independe da taxa de cisalhamento. Para a maioria dos polímeros fundidos este comportamento é observado apenas quando as taxas de cisalhamento a ele impostas são muito baixas ($\dot{\gamma} \rightarrow 0$) ou quando são muito elevadas ($\dot{\gamma} \rightarrow \infty$)^{2,28}.

O comportamento típico de polímeros fundidos é apresentado na Figura 2.12, onde a viscosidade decresce com a taxa de cisalhamento. A equação constitutiva que descreve este comportamento é chamada Lei de Potências (Equação 2.1)²⁸.

$$\tau = m(\dot{\gamma})^n \tag{2.1}$$

Onde *m* é o índice de consistência e *n* é o índice da lei de potências, que é uma medida da pseudoplasticidade do polímero. Assim, quanto mais próximo de zero é o valor de *n*, maior seu comportamento pseudoplástico²⁸.



Figura 2.12 – Curva típica de viscosidade *versus* taxa de cisalhamento para um polímero fundido a uma dada temperatura²⁸.

<u>Módulo</u>

Os três principais modos pelos quais os sistemas sofrem deformação são: tração, cisalhamento e compressão. A razão entre a tensão aplicada e a deformação ocorrida define o módulo do material, e quanto maior for este o módulo maior será a resistência à deformação²⁹.

A determinação do comportamento tensão *versus* deformação permite conhecer importantes propriedades mecânicas dos materiais poliméricos, como o módulo de elasticidade, que fornece informações sobre os limites de tensão suportada pelo material sem que haja deformação permanente^{2,24}.

2.7. Caracterização de nanocompósitos poliméricos

2.7.1. Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é baseada na interação entre matéria e radiação eletromagnética no comprimento de onda na região do infravermelho. A radiação eletromagnética no infravermelho quando absorvida produz variações do movimento vibracional e rotacional de moléculas distintas da estrutura química analisada.

Assim, cada grupo químico na cadeia polimérica tem uma absorção na região do infravermelho característica, que pode ser correlacionada com a estrutura molecular³⁰. Assim, varrendo-se vários comprimentos de onda (λ) obtém-se o espectro de FTIR (Figura 2.13), onde a intensidade das bandas é expressa como absorbância (A) ou transmitância (T_t). Sendo que, A e T_t estão correlacionadas pela relação: A = log(1/T_t)³⁰.



Figura 2.13 – Espectro de FTIR de PVC dissolvido em THF e precipitado com metanol³⁰.

Além da análise qualitativa da estrutura molecular do polímero, o FTIR também permite análises quantitativas, uma vez que de acordo com a lei de Beer-Bouguer-Lambert (Equação 2.2), a intensidade da banda de absorção é proporcional à concentração do componente que a gerou. Assim, a quantidade de um composto presente em uma amostra pode ser determinada através de uma curva de calibração (intensidade da banda versus concentração) construída a partir de amostras com concentrações conhecidas do composto em questão. A curva de calibração permitirá encontrar a absortividade (k_a) deste composto³¹.

$$A = k_a \cdot b_{Ea} \cdot c \tag{2.2}$$

Onde: "*A*" é a absorbância da amostra em um comprimento de onda específico, " k_a " é a absortividade do componente neste comprimento de onda, " b_{Ea} " é o comprimento da trajetória da amostra e "*c*" é a concentração do componente³⁰.

Mantovani G. L.³² em seu trabalho de doutorado determinou as absortividades de cada monômero de ABS e desenvolveu um método para análise de composição por FTIR. Este método baseia-se na normalização das absorbâncias das bandas em 2238 cm⁻¹, 1495 cm⁻¹ e 967 cm⁻¹ relativas à -C=N da acrilonitrila, -CH=CH- do estireno e =CH₂ do butadieno, respectivamente; e posterior cálculo das concentrações através da Equação 2.3.

$$c_{i} = \frac{\frac{A_{i}/k_{a_{i}}}{A_{A}/k_{a_{A}} + A_{B}/k_{a_{B}} + A_{S}/k_{a_{S}}}$$
[2.3]

Onde, c_i é a concentração da estrutura a ser determinada; Ai é a absorbância relativa à estrutura a ser determinada e k_{ai} é a absortividade relativa à estrutura a ser determinada. Enquanto que A_A , A_B e A_S são as absorbâncias e k_{aA} , k_{aB} e k_{aS} são as absortividades das unidades repetitivas acrilonitrila, butadieno e estireno, respectivamente.

2.7.2. Difratometria de Raios-X (DRX)

A técnica de difratometria de raios-X (DRX) consiste na emissão de radiação eletromagnética (raios-X) de comprimento de onda muito pequeno (0,5 a 2,5 Å) sobre uma amostra. De acordo com a lei de Bragg (Equação 2.4), a radiação de um único comprimento de onda é difratada pelos elétrons da amostra, sendo que o feixe incidente e o difratado são sempre coplanares e o ângulo formado entre o feixe difratado e o transmitido é sempre $2\theta^{33}$.

$$n.\lambda = 2.d.sen\theta$$
[2.4]

Experimentalmente, a lei de Bragg pode ser utilizada para determinar o espaçamento (d) entre os planos cristalográficos de uma amostra, conhecendo-se o comprimento de onda (λ)

incidente. Para a realização das medidas a amostra é girada em ângulo θ , enquanto que o detector é girado em um ângulo 2 θ , e a intensidade da radiação difratada é medida³³, como mostrado na Figura 2.14-a.



Figura 2.14 – a) Esquema representativo de um difratômetro de raios-X; e b) Espectro de difração de raios-X característico de um material cristalino³³.

Medindo-se a intensidade dos raios-X difratados em diferentes valores de θ , obtém-se um espectro de difração de raios-X (Figura 2.14-b), onde cada pico corresponde a um plano cristalino³³.

2.7.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) consiste na emissão de um feixe de elétrons de baixo comprimento de onda sobre uma amostra em uma câmara a vácuo. A luz refletida e transmitida pela amostra é então coletada por um sistema de lentes que irão aumentar a imagem e transmitir para um sistema de conversão que registra a imagem na forma de micrografia. Esta técnica se baseia basicamente em dois parâmetros: resolução e contraste³⁴.

A microscopia eletrônica de transmissão possui resolução de aproximadamente 0,2 nm a 0,2 mm, e o contraste é aumentado em baixas voltagens de aceleração e pequenos diâmetros de

abertura do objetivo. Entretanto, uma importante limitação desta técnica é a espessura da amostra que deve ser fina o suficiente para permitir que o elétron penetre na amostra sem perder muita energia. As regiões escuras nas micrografias são regiões de maior dispersão de radiação, enquanto que as regiões claras apresentam menor dispersão de radiação³⁴.

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica que permite analisar qualitativamente a estrutura interna da amostra através da geração de imagens possibilitando observar a morfologia dos nanocompósitos através de visualização da dispersão das fases. Esta técnica complementa os resultados obtidos por difração de raios-X.

2.7.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica na qual a massa da amostra é medida em função da temperatura (aquecimento ou resfriamento) ou do tempo a uma temperatura constante (isoterma). A termogravimetria aplicada a polímeros fornece diversas informações, dentre elas: o comportamento degradativo (pirólise ou oxidação térmica) do material; determinação do teor de voláteis e/ou cinzas; estudo da higroscopicidade; estudo cinético de reações, entre outras²⁹.

A termogravimetria derivativa (DTG) mede a velocidade ou taxa de variação de massa (função da temperatura ou do tempo), este resultado é obtido simultaneamente a analise de TGA e auxilia a interpretação dos resultados²⁹.

Estas análises térmicas são realizadas sob taxa de aquecimento e atmosfera controlada e os resultados são fornecidos na forma de gráficos²⁹. Um exemplo das curvas de TGA e DTG obtidas para uma borracha vulcanizada é apresentado na Figura 2.15, nela pode-se observar que cada estágio de degradação na curva TGA apresenta uma faixa de temperatura bem definida e um pico cuja temperatura corresponde à taxa máxima de degradação na DTG². Em geral, a curva de

TGA é apresentada em percentagem (%) de perda de massa (podendo ser expressa apenas em massa como no exemplo apresentado); e a DTG é expressa em percentagem de perda de massa por graus Celsius (%/°C).



Figura 2.15 – Curva de TGA (–) e DTG (- - -) de uma borracha vulcanizada².

Muitos fatores podem afetar os resultados obtidos na TGA. Os principais deles são: a massa, o volume e a forma física da amostra; o tipo, a natureza e a pressão da atmosfera da câmara; e a velocidade de aquecimento ou resfriamento da amostra²⁹.

A análise de TGA também pode ser útil na determinação dos parâmetros cinéticos dos estágios de degradação. Para tal é necessário levantar a curva termogravimétrica da amostra a três ou mais taxas de aquecimento, em geral entre 1 e 20 °C/min. Em seguida, definem-se três ou mais conversões (recomenda-se abaixo de 20 % de perda de massa) e coleta-se a temperatura neste nível de conversão constante em cada curva de TGA (Figura 2.16-a)³⁵.



Figura 2.16 – a) Curvas de TGA de amostra polimérica a diferentes taxas de aquecimento (1, 2, 5 e 10 °C/min.) e b) Curva de Arrhenius³⁵.

A energia de ativação de Arrhenius é então determinada traçando-se a curva do logaritmo da taxa de aquecimento (K/min.) versus a temperatura absoluta (K) a um nível de conversão constante (Figura 2.16-b). O conhecimento dos parâmetros da cinética de degradação permite determinar a vida útil do material, bem como sua estabilidade térmica³⁵.

2.7.5. Medidas de Índice de Fluidez (IF)

O índice de fluidez mede a viscosidade do polímero fundido em um único ponto (a baixa taxa de cisalhamento); e é uma medida qualitativa da uniformidade e das características estruturais do material analisado³⁶. Uma vez que o peso molecular e o grau de reticulação do polímero afetam significativamente sua viscosidade, o IF é bastante utilizado na indústria como um indicativo de qualidade do material².

A prática de IF consiste em medir a quantidade de material que flui através de uma matriz padronizada por 10 min. em determinadas condições de temperatura, carga e posição do pistão³⁶, definidas pelas normas ASTM D1238 ou ISO 1133.

2.7.6. Reometria Capilar

A reometria capilar é uma das técnicas mais utilizadas para o estudo do comportamento reológico de polímeros fundidos, permitindo atingir taxas de cisalhamento acima de 10 s^{-1 28}.

Na análise de reometria capilar o polímero é empurrado por um pistão através de um tubo capilar de raio r_c e comprimento L_c . Quando o comprimento do capilar (L_c) é muito maior que raio (r_c), pode-se considerar que o fluxo gerado em seu interior está em regime permanente de cisalhamento. Nesta situação, a tensão de cisalhamento (τ_w) na parede está relacionada à pressão (P) segundo a Equação [2.5]; e a taxa de cisalhamento na parede (γ_w), para um fluido não-Newtoniano, está relacionada à velocidade ou vazão (Q) segundo a Equação [2.6]²⁸.

$$\tau_w = \frac{\Delta P.r_c}{2.L_c}$$
[2.5]

$$\gamma_w = \left(\frac{3.n+1}{4.n}\right) \left(\frac{4.Q}{\pi . r_c^3}\right)$$
[2.6]

Durante o esnaio, a pressão (ΔP) é variada permitindo assim levantar a curva viscosidade vs taxa de cisalhamento.

2.7.7. Reometria de Placas Paralelas

A reometria de placas paralelas é utilizada para medir o comportamento viscoelástico dos materiais a baixas taxas de cisalhamento. O equipamento é consituído de duas placas paralelas (Figura 2.17), onde uma delas gira a uma frequência (ω), promovendo uma ação de cisalhamento sobre o material. O cisalhamento imposto pode ser permanente ou oscilatório, e a tensão requerida para produzir uma dada velocidade angular (ou a velocidade angular requerida para conferir um dado torque) é a medida da viscosidade^{2,28}.



Figura 2.17 – Esquema representativo da geometria utilizada na reometria de placas paralelas²⁸.

Na reometria de placas paralelas em regime oscilatório é possível medir as contribuições elásticas dadas pelo módulo de armazenamento (G'), e as contribuições viscosas do material dadas pelo módulo de perda (G'')². Neste ensaio uma deformação oscilatória do tipo senoidal $(\gamma = \gamma_0 sen(\omega t))$ é aplicada à amostra, obtendo-se como resposta uma deformação (ou tensão) resultante, que para polímeros na região de viscoelasticidade linear e sob pequenas amplitudes de deformação, pode ser escrita sob duas componentes, conforme a Equação 2.7²:

$$\sigma(t) = \gamma_0 G'(\omega) \operatorname{sen}(\omega, t) + \gamma_0 G''(\omega) \cos(\omega, t)$$
[2.7]

2.7.8. Ensaio de Tensão-Deformação

O ensaio tensão-deformação é comumente realizado monitorando-se as forças desenvolvidas na amostra quando esta sofre deformação a uma taxa constante². A curva tensão-deformação típica de plásticos de engenharia é apresentada na Figura 2.18.

O módulo de elasticidade é medido na região elástica da curva (região linear), sendo definido pela equação constitutiva da Lei de Hooke (Equação 2.8), e é calculado a partir da tangente no ponto A da curva tensão-deformação (Figura 2.18)^{2,24}.

$$\sigma = E\varepsilon$$
[2.8]

Onde " σ " é a tensão ($\sigma = F/A$) e " ε " é a deformação ($\varepsilon = (L-L_0)/L_0$).



Figura 2.18 – Curva tensão-deformação típica de plásticos de engenharia².

Na Figura 2.18, o ponto C é o primeiro ponto onde ocorre um aumento na deformação do material sem o aumento na tensão, e é definido como limite de escoamento do material. O ponto D é o ponto onde ocorre a ruptura do material. Outra importante informação extraída da curva tensão-deformação é a área abaixo da curva, que é proporcional à energia requerida para quebrar o material e é uma medida da sua tenacidade^{2,24,37}.

2.7.9. Ensaio de Resistência ao Impacto

A resistência ao impacto é uma medida da capacidade de um material ou amostra, suportar uma carga dinâmica sem falhas. A resistência ao impacto de uma amostra é uma função complexa, não apenas de fatores intrínsecos como as propriedades mecânicas do material; mas também de fatores extrínsecos, tais como a geometria, o modo e a taxa de aplicação da carga, o ambiente e, também muito importante, a definição de falha².

O ensaio de resistência ao impacto pode ser realizado em amostras de diferentes tamanhos, com ou sem entalhe, suportado em engates (Izod) ou como uma barra apoiada em suas extremidades (Charpy)², como apresentado na Figura 2.19.



Figura 2.19 – Equipamentos de ensaio de resistência ao impacto: a esquerda o equipamento para ensaio tipo Izod e a direita para o ensaio tipo Charpy².

Durante o ensaio de resistência ao impacto o corpo de prova é fixado de forma padronizada na base do equipamento. O pêndulo, que está suspenso a certa altura, é então liberado e projetado na direção do corpo de prova. A energia absorvia pelo corpo de prova durante sua fratura é registrada na escala de leitura do equipamento em Joule e posteriormente divida pela espessura do corpo de prova²⁴.

2.7.10. Ensaio de Flamabilidade

O controle da flamabilidade de polímeros é uma questão fundamental em inúmeras aplicações dos materiais poliméricos. Os aditivos retardantes de chama fornecem soluções de baixo custo, mas geralmente à custa de algumas propriedades físicas e mecânicas, e também de

questões ambientais. Por estas razões, a melhora na propriedade de flamabilidade de nanocompósitos polímero-argila tem atraído a atenção dos pesquisadores².

O teste de flamabilidade consiste inicialmente em fazer duas marcas no corpo de prova (uma 25 mm e outra a 100 mm da extremidade de queima). Em seguida, fixa-se o corpo de prova horizontalmente na haste de teste, conforme apresentado na Figura 2.20. Sob condições controladas, a extremidade de queima do corpo de prova é então exposta a chama de um gás específico por um período de 30 s. O tempo e a extensão da queima são registrados e a taxa de queima (em mm/min) é relatada para fins comparativos³⁸.



Figura 2.20 – Esquema representativo de montagem do teste de flamabilidade segundo a norma ASTM D653-10³⁸.

CAPÍTULO 3) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Nanocompósitos a base de ABS

Diversos autores têm estudado nanocompósitos de ABS/MMT por intercalação no estado fundido em extrusora de dupla-rosca co-rotacional. Algumas condições de processamento que utilizadas na literatura são apresentadas na Tabela 3.1. A análise e avaliação dos resultados de cada autor foram consideradas para posterior definição das condições do processamento por extrusão do presente trabalho.

Tipos de MMT	Concentração de MMT (%)	Diâmetro (mm)	L/D	Rotação (rpm)	Perfil de temperatura (°C)	Referência
CNa ⁺ , C10A, C20A e C30B	2, 3, 4 e 6	30	29	35	200-210	[7] e [8]
CNa ⁺ , C6A, C10A, C20A, C25A e Laponita-RD	4	25	40	100	180-210	[11]
C10A, C20A, C25A e C30B	1 a 6	30,5	10	280	220	[12]
C20A	1, 2 e 3	-	-	75	245	[39]

Tabela 3.1 - Condições de processamento de nanocompósitos de ABS/MMT, por intercalação no estado fundido em extrusora dupla-rosca co-rotacional.

Patiño-Soto *et al.*^{7,8} avaliaram a influência dos fatores: teor de acrilonitrila (10 e 19%) na estrutura de ABS, tipos de modificadores orgânicos na MMT (Cloisite Na⁺, 10A, 20A e 30B) e proporções de MMT (2, 3, 4 e 6% em massa) no nanocompósito. Os autores observaram que a maior distância basal da nanoargila Cloisite 20A nas matrizes de ABS (10 e 19% de AN) foi obtida com a concentração de 4% em massa. Além disso, nesta composição todas as argilas organicamente modificadas formaram nanocompósitos de estrutura intercalada, melhorando as

propriedades de módulo de armazenamento e de perda, estabilidade térmica e flamabilidade das duas resinas de ABS. Embora tenham modificadores distintos, as Cloisite 20A e 30B apresentaram os melhores resultados nas propriedades termomecânicas, não apresentando diferenças significativas.

Tiwari & Natarajan¹¹ avaliaram o efeito de diferentes modificadores orgânicos na estrutura da argila MMT sobre as propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas dos nanocompósitos de ABS/MMT com 4% em massa. Microcompósitos foram obtidos com as Cloisite Na⁺ e 6A e com a Laponita-RD, enquanto que, nanocompósitos de estrutura intercalada foram obtidos com as argilas modificadas Cloisite 20A, 10A e 25A. Foram observadas melhoras na resistência térmica, alongamento e resistência à tração dos nanocompósitos em relação à resina virgem. O nanocompósito ABS/Cloisite 25A apresentou os melhores resultados, porém não foi observada diferença significativa em relação aos nanocompósitos com as Cloisite 10A e 20A.

Stretz *et al.*¹² compararam a incorporação de argila MMTO com diferentes modificadores orgânicos nas matrizes de ABS e SAN, avaliando a morfologia e as propriedades mecânicas dos compósitos obtidos. Foram preparados nanocompósitos com diferentes proporções de argilas Cloisite 10A, 20A, 25A e 30B. As análises de (DRX) indicaram uma forte semelhança na variação da distância basal das argilas estudadas nas matrizes de ABS e SAN, sendo a maior variação observada para a argila Cloisite 30B e a menor variação observada para a Cloisite 20A. Entretanto a maior distância interlamelar final no nanocompósito foi observada para a argila Cloisite 30B seguida da Cloisite 20A. Na comparação das propriedades mecânicas das matrizes reforçadas foram utilizados dois fatores: o fator de reforço e o índice de eficiência de esfoliação, ambos indicaram a mesma tendência nas matrizes estudadas para os diferentes modificadores

orgânicos, indicando que a matriz SAN é um bom sistema modelo para o estudo de compósitos mais complexos de ABS/MMT.

Saadat *et al.*³⁹ estudaram a morfologia e o comportamento reológico de nanocompósitos de ABS/Cloisite 20A em diferentes proporções 1, 2 e 3% em massa. As análises de DRX e MET mostraram que foram obtidos nanocompósitos de estrutura intercalada e com boa dispersão. Houve aumento dos módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') com o aumento da proporção de argila, bem como um decréscimo da dependência da viscosidade complexa em relação à temperatura de ensaio. A presença de argilas organofílicas também se apresentou eficiente na redução do inchamento do extrudado.

Lim *et al.*⁴⁰ prepararam nanocompósitos de ABS/MMT com diferentes proporções de argila (1, 2, 5 e 10% em massa) e diferentes modificadores orgânicos (Cloisite 10A, 25A e 30B) pelo método de intercalação por solução e pelo método SOAM (intercalação por solução seguida de fusão em reômetro de torque). Obtiveram nanocompósitos de estrutura intercalada através do método por solução e nanocompósitos de estrutura esfoliada pelo método SOAM. Melhoras nas propriedades viscoelásticas e termomecânicas dos nanocompósitos em relação ao ABS original foram observadas em ambos os métodos, sendo mais significativas para o método SOAM. Os autores também estimaram os parâmetros de interação entre cada uma das argilas organicamente modificadas e o ABS. Estes cálculos indicaram que a argila Cloisite 30B teria uma melhor afinidade com o ABS, seguido das argilas Cloisite 25A e 10A; esta diferença pôde ser sutilmente observada nas propriedades termomecânicas dos nanocompósitos obtidos.

Karahaliou & Tarantili⁴¹ avaliaram o efeito do reprocessamento por extrusão na degradação e propriedades de nanocompósitos ABS/MMTO com 1% e 2% em massa de Cloisite 30B. O processamento dos nanocompósitos foi feito em extrusora de rosca-dupla (D = 16 mm e

L/D = 25), sendo estudado o efeito do cisalhamento a três velocidades: 35, 100 e 200 rpm. Não foram observadas variações significativas quanto às taxas de cisalhamento investigadas e quanto à degradação térmica ou propriedades reológicas e mecânicas, após cinco ciclos de reprocessamento na maior taxa de cisalhamento.

3.2. Propriedades estruturais e morfológicas de nanocompósitos ABS/MMT

Cervantes *et al.*⁴ estudaram diferentes argilas (Cloisite Na+, 10A, 15A, 20A, 25A, 30B e 93A) através de análises de FTIR, destacando as bandas apresentadas na Tabela 3.2, onde as cinco primeiras bandas são características das argilas montmorilonitas e as últimas três bandas são características do modificador organofílico.

Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Estrutura química		
3636	estiramento de O-H do silicato		
3395	estiramento de O-H da água		
1639	ligação de O-H		
1040	estiramento das vibrações de silicato (Si-O-Si)		
917	deformação dos aluminatos (Al-O-Al)		
2924	estiramento assimétrico das vibrações de C-H		
2842	estiramento simétrico das vibrações de C-H		
1475	ligação de C-H		

Tabela 3.2 – Bandas características de argilas montmorilonita⁴.

Outras bandas características da matriz de ABS são observadas para os nanocompósitos ABS/MMT, as quais são: em 2238 cm⁻¹ correspondente à ligação -C=N da acrilonitrila; em 758, 698, 1446, 1495 e 3022 cm⁻¹ correspondentes às ligações do anel de estireno; e em 967 e 910 cm⁻¹ relativas à vibração das ligações trans -CH=CH- e =CH₂ do butadieno, respectivamente^{32,41,42}.

Analisando a difração de raios-X de diferentes fontes da literatura (Tabela 3.3), nas quais os compósitos foram preparados com 4% em massa de argila organofílica (MMTO), pode-se

observar que para diferentes matrizes de ABS e diferentes condições de processamento, a maior variação na distância basal foi obtida para a argila Cloisite 30B – indicando uma melhor afinidade química com a matriz de ABS. Porém, pode-se observar ainda que as distâncias interlamelares finais nos nanocompósitos ABS/Cloisite 30B e ABS/Cloisite 20A foram bastante próximas – indicando mesmo grau de intercalação^{8,11}. Este comportamento também pôde ser observado para outras concentrações de argila organofílica^{12,41}.

Tabela 3.3 – Distâncias interlamelares (d_{001}) para diferentes MMTOs e ABS/MMTOs e variação da distância basal (Δd_{001})^{8,11}.

MMTO	d ₀₀₁ MMTO (nm)	d ₀₀₁ ABS/MMTO (nm)	$\Delta d_{001} (nm)$
Cloisite 6A	3,54	3,60	0,06
Cloisite 10A	1,91 - 1,92	3,10 - 3,17	1,18 – 1,26
Cloisite 20A	2,42 - 2,44	3,27 – 3,47	0,85 - 1,03
Cloisite 25A	1,86	3,27	1,41
Cloisite 30B	1,79	3,44	1,65

Stretz *et al.*¹² verificaram nas micrografias da matriz de SAN com 2% de MMTO uma maior irregularidade da Cloisite 30B quando comparada a Cloisite 20A (Figura 3.1). Para a matriz de ABS apenas a micrografia com 3% de Cloisite 30B (Figura 3.2) foi apresentada, não foi observada a presença de argila na fase borrachosa do ABS, porém observou-se uma orientação das argilas em torno desta fase.



Figura 3.1 – Micrografias STEM e TEM dos nanocompósitos: (a) SAN/C20A a 2,1%; (b) SAN/C30B a 1,9%¹².



Figura 3.2 – Micrografias STEM e TEM do nanocompósito ABS/C30B a 3,0%¹².

3.3. Propriedades reológicas de nanocompósitos ABS/MMT

O grau de intercalação/esfoliação/dispersão de nanocompósitos tradicionalmente tem sido estudado através de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Ainda que sejam ferramentas efetivas, estas técnicas avaliam apenas uma pequena quantidade de amostra, sendo que sozinhas não são capazes de descrever o nível de dispersão das argilas e a estrutura dos nanocompósitos. Assim, as análises reológicas tem se demonstrado muito úteis na diferenciação (quantificação) do grau de esfoliação/dispersão de nanocompósitos, uma vez que as propriedades reológicas são altamente sensíveis a estrutura nanoescalar e mesoescalar dos materiais poliméricos⁴³.

Em geral, o comportamento reológico em regime oscilatório de polímeros puros na zona terminal (quando $\omega \rightarrow 0$) apresenta o módulo de armazenamento (G') maior que o módulo de perda (G''), e G' fortemente dependente da frequência (ω)⁴³. Dependendo da proporção de cada monômero e do grau de grafitização, o ABS pode apresentar baixa dependência de G' com a frequência na zona terminal, isto se deve a formação de uma rede tridimensional entre as partículas borrachosas, conforme relatado por Aoki, Y.⁴⁴, que estudou o comportamtento reológico em regime oscilatório de diferentes ABS: contendo 10, 20 e 30% de butadieno e com graus de grafitização de 0,2, 0,4, 0,7 e 1,1.

A Figura 3.3 apresenta um diagrama esquemático de como a incorporação de nanoargila afeta o comportamento reológico da matriz polimérica. Este modelo foi proposto por Zhao et al.⁴³, mediante estudo de nanocompósitos de PS com argilas montmorilonita organofílica e mica sintética fluorada. Os autores correlacionaram os resultados obtidos pelas técnicas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão e reometria de placas paralelas em regime oscilatório a baixas frequências. Com base neste estudo, concluíram que o número de partículas por unidade de volume na matriz polimércia é a chave que determina o comportamento reológico de nanocompósitos. Assim, híbridos que apresentam um mesmo espaçamento basal, ou seja, mesmo nível de intercalação, podem apresentar diferentes comportamentos reológicos devido ao aumento do número de partículas por unidade de volume (n^p). Este aumento em n^p pode estar relacionado ao aumento da concentração de argila organofílica ou a outros fatores que afetem a dispersão da argila na matriz, tais como: afinidade química argila-polímero e condições de processamento (utilização de ultrassom).

Através da Figura 3.3, pode-se observar que a medida que aumenta o número de partículas por unidade de volume (n^p) , a declividade de G' tende a zero (torna-se menos dependente da frequência) e passa a ser maior que G", exibindo um comportamento pseudo-sólido. Até que, o aumento da dispersão da argila produza uma resposta onde G' é maior que G" em todas as frequências, indicando a formação de uma estrutura em rede percolada (estrutura observada em sistemas esfoliados)⁴³.



Figura 3.3 – Diagrama esquemático do comportamento reológico com o aumento do número de partículas por unidade de volume⁴³.

Lim *et al.*⁴⁰ e Saadat *et al.*³⁹ avaliaram o comportamento viscoelástico em regime oscilatório de nanocompósitos de ABS/C30B e ABS/C20A, respectivamente. Verificaram que

com o aumento da concentração de argila houve um aumento no módulo de perda e no módulo de armazenamento dos nanocompósitos. O aumento da concetração de argila também tornou o módulo de armazenamento menos dependente da frequência, os autores atribuíram este comportamento à formação de uma estrutura tridimensional em rede das lamelas de argila, aumentando o comportamento pseudo-sólido dos nanocompósitos.

Saadat *et al.*³⁹ evidenciaram ainda a existência de dois tipos de confinamento na estrutura dos nanocompósitos ABS/Cloisite 20A: um envolvendo a formação de uma rede entre as partículas de argila na matriz SAN; e outro que participa na interligação das partículas de borracha, o que sugere a presença de tactóides e/ou lamelas de argila localizados na interface entre as fases poli(butadieno) e SAN.

A curva do logaritmo da viscosidade aparente (η^*) versus o logaritmo da frequência (ω) também fornece informações importantes sobre a estrutura dos nanocompósitos. Assim, ajustando-se a curva ao modelo da Equação 3.1 obtém-se o parâmetro n_{ω} que é uma medida semi-quantitativa da dispersão da argila na matriz polimérica^{45,46}.

$$\eta *= k.\,\omega^{n_{\omega}} \tag{3.1}$$

Sánchez & Ibarra⁴⁷ avaliaram o comportamento reológico em regime permanente de cisalhamento de nanocompósitos de ABS/C30B em diferentes proporções em massa, obtidos por intercalação no estado fundido em extrusora mono-rosca. Através de análise reológica a baixas taxas de cisalhamento, os autores observaram que existe uma relação direta entre a viscosidade (η_0) a taxas de cisalhamento tendendo a zero ($\dot{\gamma} \rightarrow 0$) e a concentração de MMTO, havendo um aumento em η_0 com o aumento da concentração de MMTO. Já os valores da taxa de cisalhamento crítica ($\dot{\gamma}_c$), ponto de início do comportamento pseudoplástico, é reduzida com a adição de argila organofílica sendo mais expressiva para concentrações acima de 2 % em massa. O

comportamento reológico a altas taxas de cisalhamento indica uma redução no índice de potências (*n*) com o aumento da concentração de MMTO. Os autores atribuíram o aumento da viscosidade (η_0) a baixas taxas de cisalhamento ao efeito hidrodinâmico das partículas de argila e às interações polímero-argila; já a redução no platô newtoniano e mudanças na pseudoplasticidade a altas taxas de cisalhamento, foram explicadas em função das altas tensões desenvolvidas na maior viscosidade, favorecendo a separação e orientação das lamelas de argila. Este comportamento também foi relatado por Wagener & Reisinger⁴⁶ e Vermant *et al.*⁴⁸ em seus trabalhos.

3.4. Propriedades térmicas de nanocompósitos ABS/MMT

Os resultados de TGA dos nanocompósitos ABS/MMT apresentaram melhoras de 3 a 8% na estabilidade térmica em relação ao ABS que os originaram, sofrendo influencia do tipo de ABS, dos modificadores orgânicos das argilas e das concentrações de argila estudadas. Observase que com a concentração de 4% em massa de MMT e com o uso de quaisquer das seguintes argilas organicamente modificadas: Cloisite 30B, 25A, 20A e 10A, é possível obter melhoras em torno de 8% na estabilidade térmica^{7,8,11,40}.

Entretanto, Modesti *et al.*^{9,10} em seu trabalho observaram redução da estabilidade térmica da matriz de ABS com adição de MMTO; e atribuíram este comportamento em parte à degradação dos modificadores orgânicos da argila; e em parte às moléculas geradas durante a decomposição do sal quaternário de amônio que seriam capazes de catalisar a degradação do polímero. Acierno & Scarfato⁴⁹ observaram reduções na temperatura inicial de degradação, na temperatura de máxima degradação e na energia de ativação da matriz de PBT com adição de

MMTO. Camino *et al.⁵⁰* também obtiveram reduções na estabilidade térmica do epóxi com adição de argilas organofílicas.

Yang *et al.*⁵¹ estudaram a energia de ativação do ABS pelo método de Flynn-Wall³⁵, a taxas de 5, 10, 20 e 40 °C/min. em atmosfera de nitrogênio, e obtiveram uma energia de ativação de 175 kJ/mol para as conversões de 20 a 80% de perda de massa. Avaliando a energia de ativação de nanocompósitos de PBT e argila Cloisite 25A em diferentes concentrações (3, 6 e 9% em massa), Acierno & Scarfato⁴⁹ verificaram reduções na energia de ativação do PBT, sendo que quanto maior a concentração de argila organofílica menor a é energia necessária para a decomposição termo-oxidativa do PBT.

Patiño-Soto *et al.*^{7,8} avaliaram a taxa de queima de nanocompósitos de ABS/MMT com diferentes teores de acrilonitrila (AN) na estrutura do ABS, diferentes tipos de argilas organofílicas (Cloisite Na⁺, 10A, 20A e 30B) e diferentes concentrações de argila Cloisite 20A. Os autores observaram que o ABS contendo 19% de AN apresenta maior taxa de queima comparado ao ABS contendo 10% de AN. Porém, com a incorporação de MMT o ABS contendo maior teor de AN apresenta maior redução na taxa de queima do que o ABS contendo um menor teor de AN. A menor taxa de queima foi obtida coma a Cloisite 20A, seguida da Cloisite 30B. Para estas argilas organofílicas os nanocompósitos de diferentes ABS apresentaram taxas de queima bastante próximas. Quanto ao teor de MMT, os melhores resultados foram obtidos com 4 e 6 % em massa de Cloisite 20A.

Deve-se destacar ainda a mudança de comportamento dos nanocompósitos durante a queima, enquanto que o ABS apresenta extensa taxa e extensão de queima com gotejamento da chama, o nanocompósito ABS/Cloisite 20A com 4% em massa apresenta redução da taxa e da

extensão de queima, bem como redução significativa do gotejamento da chama^{7,8}. Esta mudança de comportamento é importante, uma vez que reduz a probabilidade do fogo espalhar.

3.5. Propriedades mecânicas de nanocompósitos ABS/MMT

Avaliando o módulo de elasticidade de nanocompósitos ABS/MMT pode-se observar que com o aumento da concentração de argila (em até 10 % em massa) há um aumento no módulo de elasticidade dos nanocompósitos. Dentre as argilas organofílicas estudadas observa-se que as melhoras no módulo de elasticidade estão relacionadas com a variação da distância basal (Δd_{001}) dos nanocompósitos formados, seja devido à afinidade química entre o polímero e a argila, seja pelo método de preparação do nanocompósito. Foram observadas melhoras no módulo de elasticidade na ordem de: 25 a 45 % para a Cloisite 10A; 22 % para a Cloisite 20A; 30 a 50 % para a Cloisite 25A, e 30 a 80 % para a Cloisite 30B^{11,12,40}.

Os ensaios de tensão-deformação apresentaram melhoras na tensão de ruptura dos nanocompósitos em relação ao ABS, porém uma redução no alongamento à ruptura, indicando mudanças na tenacidade dos materiais obtidos. Não foram observadas diferenças significativas na tensão no limite de escoamento, nem na tensão e alongamento na ruptura dos nanocompósitos obtidos com as argilas Cloisite 10A, 20A, 25A e 30B^{11,12,40}.

Tiwari *et al.*¹¹ também estudaram a resistência ao impacto de diferentes nanocompósitos de ABS e argilas organofílicas verificando reduções de 38,5 a 45% na resistência ao impacto do ABS (135 J/m) em ensaio Izod com entalhe; e de 20,5 a 22% de redução em relação à matriz (324 J/m) em ensaio Izod sem entalhe. Enquanto que Stretz *et al.*¹² verificaram reduções bem maiores na resistência ao impacto do ABS (270 J/m) em ensaio Izod com entalhe de nanocompósitos de ABS/MMTO (em torno de 95%).

Santos *et al.*¹³ em seu trabalho sobre nanocompósitos de polipropileno e mistura binárias de argilas montmorilonita organofílicas obtiveram melhoras significativas (380 %) na resistência ao impacto da matriz de PP com a adição de 2% de uma mistura binária (1:1) das argilas Cloisite 20A e Cloisite 25A e 5% do compatibilizante PP-g-MA. Os autores atribuíram este comportamento ao aumento na razão de aspecto das nanopartículas, devido principalmente ao alinhamento das lamelas de argila ao longo da matriz de PP. As demais propriedades estudadas pelos autores também apresentaram resultados superiores quando comparados ao uso das argilas individualmente.

Chen & Evans⁵² discutiram a resistência ao impacto de diversos nanocompósitos poliméricos, e destacaram alguns fatores que influenciam a tenacidade:

 A dispersão das partículas de argila – combinados a outros fatores tanto as estruturas intercaladas quanto as esfoliadas podem apresentar pontos positivos e negativos à resistência ao impacto.

2) A mobilidade das lamelas – se o ensaio for realizado acima da temperatura de transição vítrea (T_g) do material há um aumento na resistência ao impacto devido à mobilidade das cadeias, enquanto que se realizado abaixo da T_g há a restrição das lamelas de argila que irão atuar como defeitos. Outra forma de restringir a mobilidade das cadeias poliméricas e das lamelas de argila ocorre quando existe forte interação entre polímero-argila associada à grande área superficial, formando uma estrutura em rede tridimensional;

 A formação de microvazios – a presença de tactóides intercalados pode favorecer a formação de microvazios capazes de induzir o cisalhamento das lamelas de argila, dissipando as tensões e aumentando a resistência ao impacto;
4) A intercalação ou esfoliação das lamelas de argila na matriz polimérica – as lamelas de argila podem atuar como defeitos na resistência ao impacto, por provavelmente não apresentar deformações microscópicas, como as altas deformações verificadas nos ensaios de resistência ao impacto;

5) Mudanças estruturais e morfológicas da matriz polimérica – em polímeros semicristalinos, a presença de nanopartículas esfoliadas é capaz de provocar mudanças na estrutura cristalina. Assim, o aumento do grau de cristalinidade reduz a resistência, enquanto que a redução do tamanho dos cristalitos aumenta a resistência;

Os autores destacam ainda a dificuldade de prever o comportamento de nanocompósitos polímero-argila quando submetidos ao ensaio de resistência ao impacto, e a importância de estudos mais detalhados para melhor compreender os mecanismos de propagação da fratura. Desta forma, desenvolveram outro estudo⁵³, no qual nanocompósitos de ABS, com 4 % em massa de montmorilonita organofílica (modificada com sal quaternário de amônio contendo 2-metil, benzil e sebo hidrogenado). O nanocompósito obtido apresentou pico de DRX em 3,1 nm e estrutura esfoliada (via TEM), apresentando reduções significativas na resistência ao impacto, com e sem entalhe, da matriz de ABS (90 e 95 %, respectivamente). Os autores atribuíram este comportamento à resistência das lamelas de argila sofrerem deformações microscópicas, impedindo a fase butadieno de desempenhar seu papel de absorção energia durante o impacto.

CAPÍTULO 4) JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

Analisando as referências bibliográficas estudadas, observa-se que o comportamento das diferentes argilas organicamente modificadas (Cloisite 10A, 20A, 25A e 30B) nas propriedades de nanocompósitos de ABS/MMT é bastante próximo e apresentam diferentes tendências. Isto pode ser devido ao uso de diferentes tipos de ABS, ou ainda, de diferentes processamentos dos nanocompósitos.

Nos diversos trabalhos, pode-se observar que a concentração de 4% em massa demonstrou-se favorável à obtenção de nanocompósitos de estrutura intercalada, e até mesmo esfoliada, melhorando significativamente grande parte das propriedades termomecânicas do ABS.

Diferentes condições de processamento por extrusão de nanocompósitos de ABS/MMT são encontradas na literatura, isto se deve aos diferentes tipos de ABS estudados e às diferentes extrusoras utilizadas. Desta forma, realizou-se um estudo preliminar das condições de processamento por extrusão com o ABS virgem, visando encontrar o perfil de temperatura, a velocidade de rotação das roscas e a taxa de alimentação adequadas, a fim de evitar a degradação da matriz polimérica e também dos modificadores orgânicos das argilas.

Diante do exposto acima, o presente trabalho tem como objetivos principais:

• A preparação e caracterização de híbridos de poli(acrilonitrila-butadieno-estireno) e duas argilas montmorilonita organicamente modificadas (na forma simples e em mistura binária (1:1), buscando afinidade química com as distintas fases do ABS.

• A avaliação do efeito do torque da rosca, ou tempo de residência na extrusora, no processamento de híbridos ABS/MMTO, quanto ao grau de intercalação/esfoliação dos nanocompósitos obtidos.

74

As argilas estudadas apresentam modificadores orgânicos de distintos graus de hidrofobicidade: uma contendo modificador orgânico apolar (Cloisite 20A), buscando maior compatibilidade com a fase poli(butadieno); e outra contendo modificador orgânico polar (Cloisite 30B), buscando maior compatibilidade com a fase SAN. As duas argilas organofílicas, bem como a mistura binária (1:1) entre elas, foram caracterizadas quantitativamente através da determinação do parâmetro de Flory-Huggins, permitindo assim, obter modelos matemáticos que descrevam o comportamento das diversas propriedades termomecânicas estudadas.

Para o estudo do torque da rosca nas condições de processamento de nanocompósitos de ABS/MMTO foi proposto manter a velocidade de rotação da rosca constante e variar a taxa de alimentação na extrusora, permitindo, desta forma, a variação tanto do tempo de residência como da taxa de cisalhamento imposta ao material.

CAPÍTULO 5) MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Materiais

Poli(acrilonitrila-butadieno-estireno) (ABS)

O poli(acrilonitrila-butadieno-estireno) (ABS), na cor preta, marca *Terluran*[®] *GP-35*, $Basf^{54}$, foi gentilmente fornecido pela empresa Positron (ficha técnica apresentada no Anexo 1, retirada do banco de dados CAMPUS^{®55}).

Argilas montmorilonitas (MMTO)

As argilas montmorilonitas organofílicas (MMTO) foram adquiridas da empresa *Southern Clay*, e são:

- Cloisite 20A (denominada C20A) – com o modificador orgânico cloreto de di-metil e disebos hidrogenados amônios (HT, contendo 65% C18, 30% C16 e 5% C14)⁵⁶.

 Cloisite 30B (denominada C30B) – com o modificador orgânico cloreto de metil, dihidroxietil, sebo (T, contendo 65% C18, 30% C16 e 5% C14) amônio ⁵⁶.

As estruturas químicas das duas argilas são apresentadas na Figura 5.1.

CH2CH2OH	CH,
	1
CH ₃ – N [*] – T	CH3 - N*- HT
1	1
CH ₂ CH ₂ OH	HT
Cloisite 30B	Cloisite 20A

Figura 5.1 – Esquema das estruturas moleculares dos modificadores orgânicos das argilas organofílicas⁵⁶.

Antioxidante

Foi utilizado o antioxidante Irganox 245 fornecido pela empresa Ciba Especialidades Químicas.

5.2. Pré-tratamento dos materiais

Antes de cada etapa de processamento (preparação dos concentrados de argila, preparação dos híbridos e injeção dos corpos de prova) foi feita a secagem dos materiais, em estufa *Fanem-315 SE*, a 80 °C por 4 h. As condições de secagem foram definidas através do levantamento da curva de secagem de cada material, levando-se em consideração as especificações técnicas dos fornecedores e as informações das análises de TGA realizadas.

5.3. Condições de processamento por extrusão

O processamento por extrusão foi realizado no Laboratório de Processamento de Polímeros Condutores e Reciclagem do Instituto de Química da Unicamp, utilizando-se uma extrusora de rosca-dupla co-rotacional modelo *Coperion ZSK 26Mc*, com diâmetro de 25 mm e L/D de 44 (perfil de rosca apresentado na Figura 5.2).



Figura 5.2 – Perfil de rosca empregado no processamento por extrusão⁵⁷ (simbologia descrita na seção 2.4.2 da introdução teórica)

As condições do processamento por extrusão foram definidas após um estudo preliminar realizado com o ABS virgem, determinando-se o índice de fluidez (IF) do material, antes e após o processamento; sendo que possíveis alterações no IF podem indicar uma provável degradação térmica da matriz polimérica.

Desta forma, a rotação da rosca foi mantida em 120 rpm, com taxa de alimentação de aproximadamente 4,0 \pm 0,3 kg/h para o torque de 45% e de 8,1 \pm 0,7 kg/h para o torque de 70%. O perfil de rosca utilizado é apresentado na Figura 5.2.

O perfil de temperatura inicia-se com temperaturas mais baixas (alta viscosidade), que devem favorecer a desagregação dos tactóides; e aumenta gradualmente, diminuindo a viscosidade de modo a facilitar a dispersão uniforme das lamelas²⁴, conforme apresentado na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Perfil de temperatura empregado no processamento por extrusão

Zona	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Temp. (°C)	amb.	170	180	180	190	190	200	200	210	210	210	210

O resfriamento do material foi feito sob imersão em água a temperatura ambiente, e na sequencia, o extrudado em forma de espaguete foi granulado em moinho de facas.

5.4. Preparação dos concentrados de argila (*masterbatches*)

Concentrados das argilas C20A e C30B foram preparados contendo 20% em peso de argila organofílica, conforme Tabela 5.2. Para tal, as quantidades de cada matéria-prima foram pesadas e levadas ao misturador de particulados (Figura 5.3) por 2 minutos, obtendo-se um aglomerado de ABS/MMTO, no qual a argila em pó ficou fortemente aderida à superfície dos grânulos de ABS virgem, conforme pode ser observado na Figura 5.3.

Em seguida, a mistura de ABS/MMTO foi alimentada manualmente no funil de alimentação da extrusora, evitando assim possíveis perdas de argila devido à agitação promovida durante a rotação da rosca dosadora da extrusora. Foram seguidas as condições de processamento por extrusão anteriormente descritas, buscando manter o torque em aproximadamente 50%.

Material		MB-C20A	MB-C30B
ABS		78%	78%
Argila organofílias	C20A	20%	0%
Argina organofilica	C30B	0%	20%
Antioxidante		2%	2%
Total		100%	100%

Tabela 5.2 – Formulação dos concentrados de argila.



Figura 5.3 –Misturador de particulados e mistura ABS/MMTO utilizados na preparação dos concentrados de argila.

5.5. Planejamento experimental

O planejamento experimental proposto é composto por um fatorial misto 2 x 3, onde a variável torque foi estudada em dois níveis (45% e 70%) e a variável tipo de argila em três níveis (C20A, C20A+C30B e C30B), totalizando 6 ensaios, conforme metodologia descrita por Barros

Neto *et al.*⁵⁸. A Tabela 5.3 apresenta as variáveis independentes e seus respectivos níveis de estudo.

Variáveis independentes	Torque (taxa de alimentação)	Tipo de argila (Parâmetro χ _{AB})	Nomenclatura dos híbridos ABS/MMTO
		C20A (1,35)	ABS/C20A-45%
Níveis —	45% (4 kg/h)	C20A+C30B (0,96)	ABS/(C20A+C30B)-45%
		C30B (0,64)	ABS/C30B-45%
		C20A (1,35)	ABS/C20A-70%
	70% (8 kg/h)	C20A+C30B (0,96)	ABS/(C20A+C30B)-70%
	-	C30B (0,64)	ABS/C30B-70%

Tabela 5.3 – Planejamento experimental 2x3

O tipo de argila por se tratar de uma variável qualitativa foi estudado utilizando-se o parâmetro de interação de Flory-Huggins (χ_{AB}) entre os modificadores orgânicos das argilas e a matriz de ABS, que foi calculado a partir do parâmetro de solubilidade conforme descrito por Lim *et al.*⁴⁰ e Jang *et al.*⁵⁹

O tratamento estatístico dos dados foi realizado utilizando o software *Statistica*, a 95% de nível de confiança. A análise fatorial foi realizada para estudar os efeitos e interações dos fatores nas variáveis de respostas:

i) Viscosidade a baixas taxas de cisalhamento em regime permanente de cisalhamento;

ii) Módulo de armazenamento e módulo de perda em regime de cisalhamento oscilatório;

iii) Módulo de elasticidade estático sob tração, tensão no limite de escoamento e na ruptura;

iv) Flamabilidade;

v) Energia de ativação da cinética de degradação térmica, e;

vi) Resistência ao impacto.

5.6. Preparação dos compostos híbridos

Foram preparados híbridos de ABS e MMTO com 4% em massa de MMTO através da diluição dos concentrados de argila, que continham 20% de nanoargila, conforme confirmado pelas análises de TGA. Assim, as três formulações (Tabela 5.4) dos híbridos de ABS/MMTO foram pesadas e levadas a um misturador de sólidos (Figura 5.4) por 5 minutos e 100 rpm.

	F1 ABS/C20A	F2 ABS/(C20A+C30B)	F3 ABS/C30B
ABS	80%	80%	80%
MB-C20A	20%	10%	0%
MB-C30B	0%	10%	20%
Total	100%	100%	100%

Tabela 5.4 – Formulações de mistura para preparação dos híbridos ABS/MMTO

A mistura foi alimentada no dosador da extrusora e processada segundo as condições e o

planejamento experimental, conforme previamente descrito nas seções 5.3 e 5.5, respectivamente.



Figura 5.4 – Misturador de sólidos utilizado na mistura dos concentrados de argila com o ABS antes do processamento dos híbridos.

5.7. Injeção dos corpos de prova

A injeção dos corpos de prova, para os ensaios de tração, impacto e flamabilidade foi realizada no Laboratório de Processamento de Polímeros do Instituto de Química da Unicamp, utilizando uma injetora *Arburg All Rounder* M250.

A moldagem por injeção dos corpos de prova de tração (ASTM D638³⁷), flamabilidade (UL-94HB⁶⁰) e impacto (ASTM D256⁶¹) foi previamente estudada através de simulação do processo de injeção, utilizando-se o software *MoldFlow*, como parte do estudo a ser realizado em outro projeto deste grupo de pesquisa. Como dados de entrada foram utilizados os dados do equipamento (injetora *Arburg All Rounder* M250), dentre eles: desenho do molde, coeficiente de transferência de calor do molde, máxima pressão de injeção, máxima força de fechamento e máxima velocidade de injeção; e dados do ABS utilizado (*Terluran*[®] GP-35 da Basf), oriundos do banco de dados do software: viscosidade a altas taxas de cisalhamento, calor específico, condutividade térmica e curvas pressão/volume/temperatura (PVT).

Posteriormente, os parâmetros de processamento obtidos foram comparados aos resultados obtidos pode Ozcelik *et al.*²⁷.

Os parâmetros utilizados no processo de injeção são apresentados na Tabela 5.5:

Parâmetro de processo	Valor	Unidade
Perfil de temperatura do fundido	200-220	°C
Velocidade de injeção	3	cm ³ /s
Pressão de injeção	100	MPa
Pressão de recalque	90	MPa
Tempo de recalque	1	S
Tempo de resfriamento	16	S
Temperatura do molde	50	°C

Tabela 5.5 – Parâmetros utilizados na injeção dos corpos de prova.

5.8. Caracterização dos materiais

5.8.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica das matérias-primas utilizadas, bem como dos híbridos obtidos foram determinados por análise termogravimétrica (TGA). Os ensaios foram realizados em um equipamento *TA Instruments SDT 2960*, partindo da temperatura ambiente até 730°C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min., sob atmosfera inerte (nitrogênio) e oxidativa (ar sintético).

5.8.2. Determinação da Concentração de Argila Organofílica

Os teores de argila organofílica dos híbridos ABS/MMTO foram determinados segundo metodologia apresentada por Stretz *et al.*⁶² e Fornes *et al.*⁶³. As amostras, previamente secas, foram aquecidas em um forno a 900 °C por 12 minutos. O teor residual de MMT (%MMT_{residual}) no híbrido foi determinado utilizando-se uma balança analítica (precisão de 0,01mg) e a concentração de argila organofílica (%MMTO) foi calculada a partir da relação dada pela Equação 5.1.

$$\% MMTO = \% MMT_{residual} \left[\frac{1}{(1 - CMO)} \right]$$
[5.1]

Onde: $%MMT_{residual}$ é percentagem de massa após a incineração em relação à massa inicial da amostra; %MMTO é a concentração de argila organofílica presente no híbrido; e CMO é a concentração de modificador orgânico presente na argila organofílica (fornecido na folha de dados do fabricante e constatado via TGA).

5.8.3. Cinética de degradação

Análise cinética do ABS e dos híbridos obtidos foi realizada com base em curvas de TGA a 5, 10 e 15 °C/min., partindo-se da temperatura ambiente até 600 °C, sob atmosfera de ar sintético. Para análise dos dados foi utilizado o software *Specialty Library*, disponível no Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Tecnologia de Polímeros da FEQ, o qual se baseia no método de Flynn-Wall³⁵.

5.8.4. Medida de índice de fluidez (IF)

As medidas de índice de fluidez (IF) e densidade no estado fundido do ABS tal qual recebido e após os processamentos foram obtidas em plastômetro *MI-3 da DSM Instrumentação Científica Ltda.*, segundo a norma ASTM D1238³⁶, a 230 °C e 3,8 kg.

5.8.5. Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização das matérias-primas e dos híbridos por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier foi gentilmente realizada nos laboratórios da empresa *Rodhia*, utilizando-se o espectrômetro *Equinox* 55 da Bruker, com acessório Pike, no modo de reflectância. Para as amostras de argila foram preparadas pastilhas de KBr (1%); enquanto que filmes das amostras poliméricas foram obtidos através de prensagem (10 toneladas) a temperatura ambiente. As amostras foram analisadas com acessório de ATR. Os espectros foram obtidos da média de 32 varreduras, na faixa de varredura de 400 a 4000 cm⁻¹ e resolução de 4 cm⁻¹.

5.8.6. Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-x (DRX) foi realizada em um difratômetro *Rigaku DMAX 2200*, no Laboratório do Ciclo Integrado de Quartzo da FEM-UNICAMP, no intervalo de 20: 1,5° a 10°, nas condições de radiação CuK α e 20/min. = 3.

5.8.7. Reometria Capilar

O comportamento reológico dos híbridos a altas taxas de cisalhamento foi estudado através de um reômetro capilar *Instron 4467* no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar, utilizando-se uma matriz de L/D = 33 e taxas de cisalhamento de 20 a 10.000 s^{-1} , nas temperaturas de 210 e 230°C, segundo a norma ASTM D3835⁶⁴.

5.8.8. Reometria de Placas Paralelas

O comportamento reológico do ABS e de seus híbridos, a baixas taxas de cisalhamento, em regime permanente e oscilatório, foi estudado em um reômetro de placas paralelas *AR-G2* no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar. Os ensaios foram realizados sob atmosfera de nitrogênio, utilizando-se placas de 25 mm de diâmetro e folga de 1 mm entre placas, na temperatura de 210°C.

5.8.9. Ensaio de Tração Uniaxial

Os ensaios de tração uniaxial foram realizados em um equipamento *Instron 5569* no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar, com célula de carga de 50 kN. Foi utilizada uma pré-carga de 0,5 N a 0,5 mm/min. antes de cada ensaio. A velocidade de ensaio foi de 25 mm/min., na temperatura de 23 °C e umidade relativa de 50%. Sendo que o tempo de ruptura médio para o ABS foi de 20 s e para os híbridos ABS/MMTO foi de 17 s.

5.8.10. Ensaio de Resistência ao Impacto

Os ensaios de impacto Izod com entalhe foram realizados em um equipamento EMIC -AIC1, segundo a norma ASTM D256⁶¹, no Laboratório de Processamento de Polímeros do IQ/UNICAMP, em corpos de prova de dimensões de 63,5 x 12,7 x 3,2 mm acondicionados a 23 °C e 50% UR, utilizando-se pêndulo de 2,7 J.

5.8.11. Ensaio de Flamabilidade

Os ensaios de flamabilidade foram realizados conforme UL94 HB, nos laboratórios da empresa Sabic. Foram ensaiados 3 corpos de prova na posição horizontal, com aplicação da

chama do bico de Bunsen na extremidade livre por 30 s. O tempo que a chama levou para percorrer a distância entre as marcas de 25 e 100 mm no corpo de prova foi registrado e calculouse a taxa de queima em mm/min.

6.1. Caracterização dos materiais

6.1.1. Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) das matérias-primas

Utilizando a metodologia desenvolvida por Mantovani J. L.³² foram realizadas análises de FTIR para determinação dos teores de cada mero no terpolímero ABS Terluran[®] GP 35 utilizado. A Figura 6.1 apresenta o espectro de FTIR obtido para o ABS, bem como as proporções calculadas (APÊNDICE I) de cada monômero e uma lista dos picos característicos a este polímero^{2,32,65}.



Figura 6.1 – Espectro de FTIR do ABS Terluran[®] GP-35.

Ainda que o ABS GP-35 (Basf) seja classificado como "general purpose", ou seja, para usos diversos, as concentrações de cada mero são bastante próximas das resinas ABS classificadas como de alta resistência térmica ($T_g = 125,6$ °C) por Polli *et al.*⁶⁵, devido à alta

concentração de acrilonitrila (cujo teor comumente encontrado nas resinas de ABS varia entre 20 e $30\%^2$).

A Figura 6.2 apresenta os espectros de FTIR das duas argilas organofílicas utilizadas (C20A e C30B), neles observa-se a presença de bandas características à argila montmorilonita e à estrutura organofílica. As estruturas químicas correspondentes aos picos observados também estão listados na Figura 6.2⁴.



Figura 6.2 – Espectros de FTIR das argilas organofílicas: Cloisite 20A e Cloisite 30B

6.1.2. Análise termogravimétrica dos materiais

A degradação do ABS em atmosfera inerte foi estudada pelos autores Suzuki & Wilkie⁶⁶, os quais compararam os voláteis produzidos durante a degradação térmica de um ABS contendo 15% de acrilonitrila, 40% de butadieno e 45% de estireno, com os voláteis produzidos durante a degradação de cada homopolímero dos monômeros que constituem o ABS. Estes autores observaram que a degradação térmica do ABS em atmosfera inerte ocorre em um único estágio,

que tem início em 340 °C com a degradação do polibutadieno, gerando monômeros de butadieno e compostos aromáticos. Com o aumento da temperatura, monômeros de estireno tornam-se mais evidentes igualando-se ao butadieno na temperatura de 420 °C; em 400 °C observa-se a evolução da acrilonitrila, que cessa em 450 °C.

A degradação termo-oxidativa foi estudada por Shimada & Kabuki⁶⁷, os quais estudaram de diferentes composições de ABS a 70, 80 e 90 °C, por 1600, 900 e 400h, respectivamente. E verificaram que, nas condições estudadas, ocorre apenas a degradação do butadieno, a qual se inicia através da oxidação da ligação carbono-hidrogênio na posição α e com a formação de hidroperóxidos, que posteriormente, sofrem auto-oxidação formando grupos hidroxila e carbonila.



Figura 6.3 – TGA e DTG do ABS em atmosfera inerte e oxidativa.

Desta forma, as análises termogravimétricas, em atmosfera inerte e oxidativa, do ABS são apresentadas na Figura 6.3. É possível verificar, através da curva da primeira derivada (DTG), que a degradação do polímero ocorre na região de 300 a 600 °C, tanto em atmosfera inerte quanto em atmosfera oxidativa. Sendo que, em atmosfera inerte, a degradação térmica do ABS em estudo ocorre em um único estágio (pirólise), ou seja, não é possível observar em estágios distintos a degradação de cada mero do ABS, este comportamento indica que há a sobreposição dos mecanismos de degradação de cada mero. Já em atmosfera oxidativa, o ABS em estudo apresenta dois estágios de degradação: o primeiro (entre 350 e 500 °C) ocorre a degradação das cadeias poliméricas com a formação de voláteis e resíduos carbônicos sólidos; o segundo (acima de 500°C) corresponde a queima dos resíduos carbônicos gerados no primeiro estágio de degradação.

Pode-se observar ainda a presença de um resíduo carbônico (de 2,9 %) em atmosfera inerte, que correspondente ao negro de fumo presente na resina de ABS (cor preta).

A degradação térmica das argilas organofílicas em atmosfera inerte foi estudada por Cervantes *et al.*⁴, os quais propuseram dois possíveis mecanismos de degradação (apresentados na Figura 6.4) para as argilas organicamente modificadas: 1) reação de eliminação de Hoffmann para o caso da Cloisite 30B que apresenta átomos de oxigênio na estrutura química do modificador orgânico; e 2) reação de substituição nucleofílica para o caso da Cloisite 20A.



Onde: VVVVVV são os sebos hidrogenado (HT^{*}ou T^{*})

Figura 6.4 – Mecanismos de degradação das argilas MMTO, propostos por Cervantes et al.⁴: 1) Cloisite 30B e 2) Cloisite 20A.

As análises termogravimétricas das argilas MMTO, Cloisite 30B e 20A, em atmosfera inerte e oxidativa, apresentadas nas Figura 6.5 eFigura 6.6, respectivamente, indicam basicamente três etapas de perda de massa: entre 50 e 80 °C a volatilização da umidade (I), entre 200 e 400 °C a decomposição dos componentes orgânicos do sal quaternário de amônio (II) e entre 350 e 500 °C a perda de hidroxilas estruturais das argilas (III)⁴. Na análise em atmosfera oxidativa verifica-se a presença de um quarto estágio de degradação correspondente a queima dos resíduos carbônicos gerados nas etapas anteriores.

Através das termogravimetrias apresentadas, pode-se observar que a Cloisite 20A apresenta 62% de material inorgânico e 38% de material orgânico correspondente às cadeias do modificador orgânico; enquanto que a Cloisite 30B apresenta 69% de material inorgânico e 31% de material orgânico. Estes resultados condizem com as informações fornecidas pelo fabricante na folha de dados destes materiais.



Figura 6.5 – TGA e DTG das MMTO em atmosfera inerte.



Salienta-se que na faixa de temperatura de processamento na extrusora ou injetora (150 a 210 °C), em atmosfera não inerte, as duas argilas apresentam comportamento degradativo semelhante, com perda de massa menor que 2%, conforme apresentado na Figura 6.7.



Figura 6.7–Curvas TGA da perda de massa relativa das argilas MMTO até 210 °C (escala ampliada da Figura 6.6).

6.1.3. Determinação do índice de fluidez do ABS

O índice de fluidez (IF) do ABS como recebido e a sua densidade no estado fundido foram medidos utilizando-se um plastômetro com 3,8 kg a 230°C (ASTM D1238³⁶) e são apresentadas na Tabela 6.1. O resultado de índice de fluidez obtido experimentalmente condiz com o fornecido na ficha técnica do fabricante (9,8 g/10 min. a 230 °C e 3,8 kg)⁵⁴. A densidade no estado fundido também está de acordo com o esperado, sendo menor que a densidade no estado sólido (1,04 g/cm³) fornecida pelo fabricante.

Tabela 6.1 – Resultado de índice de fluidez e densidade no estado fundido do ABS

	IF (g/10 min.)	Densidade no estado fundido (g/cm ³)
ABS	$10,5 \pm 0,2$	$0,96 \pm 0,01$

(3,8 kg e 230°C)

6.1.4. Determinação do parâmetro de interação de Flory-Huggins (χ_{AB})

O parâmetro de interação de Flory-Huggins é um indicativo da afinidade química entre o modificador orgânico da argila e a matriz de ABS e foi calculado para converter a variável qualitativa "tipo de argila MMTO" em uma variável quantitativa. Deste modo, é possível uma modelagem matemática das variáveis de resposta em função das duas variáveis independentes e suas interações, no planejamento fatorial em estudo.

A determinação do parâmetro de Flory-Huggins foi realizada através do método de contribuição de grupo⁶⁸. Primeiramente, calculou-se o parâmetro de solubilidade (δ) individual de cada unidade repetitiva, através da Equação 6.1. Para a obtenção das constantes de atração molares (*Fi*) e para o cálculo da densidade teórica (ρ) de cada espécie utilizou-se a tabela de Hoy's⁶⁸. No caso das argilas organofílicas, considerou-se que o modificador orgânico da argila

domina o parâmetro de solubilidade e os demais constituintes são partes de uma longa cadeia, excluindo-se o grupo de amônio do cálculo.

$$\delta = \frac{\rho \cdot \sum Fi}{M}$$
[6.1]

Sendo M a massa molecular da unidade repetitiva analisada.

Os valores do parâmetro de solubilidade calculados para o ABS, a Cloisite 20A e a Cloisite 30B foram 20,8 $J^{1/2}/m^{3/2}$, 15,1 $J^{1/2}/m^{3/2}$ e 16,9 $J^{1/2}/m^{3/2}$, respectivamente.

A partir destes valores, calculou-se o parâmetro de interação de Flory-Huggins (χ_{AB}) segundo a Equação 6.2.

$$(\delta_A - \delta_B)^2 = \frac{\chi_{AB}.R.T}{V_R}$$
[6.2]

Onde R é a constante dos gases ideais (8,13 J/(mol.K)), T é a temperatura absoluta (considerou-se temperatura ambiente, 298 K) e V_R é o volume de referência, convenientemente assumido como 100 cm³.

Os valores obtidos para o parâmetro de interação de Flory-Huggins entre as diferentes argilas organofílicas e a matriz de ABS são apresentadas na Tabela 6.2, quanto menor o valor do parâmetro de interação de Flory-Huggins, maior é a afinidade química entre as estruturas analisadas.

χ (ABS-C20A)	1,35
χ (ABS-(C20A+C30B))	0,96
χ (ABS-C30B)	0,64

Tabela 6.2 – Parâmetros de interação de Flory-Huggins das argilas MMTO.

6.1.5. Difração de raios-X (DRX) das argilas organofílicas

As análises de difração de raios-X das argilas MMTO são apresentadas na Figura 6.8. A Cloisite 20A apresenta pico de difração em 2θ igual a 3,45°, determinando-se uma distância interlamelar de 2,57 nm, de acordo com a lei de Bragg. Enquanto a Cloisite 30B apresenta pico de difração em 2θ igual a 4,65°, que corresponde a uma distância interlamelar de 1,91 nm. Estes resultados estão de acordo com as informações fornecidas na ficha técnica do fabricante.

Comparando-se os resultados de difração de raios-X com o volume teórico dos tensoativos de cada argila organofílica (utilizado para o cálculo do parâmetro de Flory-Huggins), observa-se que os tensoativos da Cloisite 20A apresentam um volume total de 649,5 cm³/mol, enquanto que os tensoativos da Cloisite 30B apresentam um volume total de 409,0 cm³/mol, o explica a maior distância interlamelar observada para a C20A em relação à C30B.



Figura 6.8 – Espectros de difração de raios-X das argilas MMTO: C20A e C30B.

6.2. Pré-tratamento dos materiais

As análises termogravimétricas das argilas organofílicas (Figura 6.9) indicam que a perda de umidade ocorre na faixa de temperatura de 50 a 80 °C.



Figura 6.9 – Curvas TGA e DTG da perda de massa relativa do ABS e argilas MMTO até 100 °C.

Desta forma, foi estabelecida a temperatura de 80 °C para a cinética de secagem (Figura 6.10). Esta temperatura também condiz com a especificação técnica fornecida pelo fabricante da resina polimérica⁵⁴.



Figura 6.10 – Cinética de secagem das matérias-primas: (a) C20A, (b) C30B e (c) ABS.

Observa-se que após 4 horas de secagem a massa das amostras torna-se praticamente constante e o ajuste dos dados aos modelos matemáticos exponenciais, apresentados nos gráficos da Figura 6.10, indicam que a umidade residual é menor do que 0,01%. O teor de umidade residual encontra-se, portanto, abaixo de 0,02%, valor limite indicado pelo fabricante da resina ABS para o processo de extrusão ou moldagem por injeção^{2,69}.

6.3. Estudo preliminar das condições de processamento por extrusão

Antes do processamento dos compostos híbridos, foram estudadas com a resina ABS as condições de processo na extrusora para uma variação do torque da rosca de 40 % a 75 %. A fim de observar possíveis degradações durante o processamento, foram realizadas análises de IF e TGA do ABS após o processamento por extrusão nos dois torques propostos.

O índice de fluidez (IF) do ABS após o processamento por extrusão

O IF do ABS processado a 40% de torque foi de 10,74 g/10min. e 10,92 g/10min. Por outro lado, o ABS processado a 75% de torque apresentou IF de 11,22 g/10min. e 11,04 g/10min. Comparando-se os resultados através do teste t de Student, com 95% de confiança, conclui-se que não há diferenças significativas entre as médias dos valores de IF dos dois ABS após o processamento. Confrontando estas médias com os valores de IF do ABS antes do processamento, usando o mesmo método estatístico, não foram verificadas diferenças significativas entre os resultados obtidos. Isso indica que as condições definidas para o processamento dos híbridos foi adequada.

Análise termogravimétrica do ABS após o processamento por extrusão e injeção

As análises de TGA do ABS antes e após cada etapa de processamento: extrusão a 40% e a 75% de torque da rosca e injeção de corpos de prova são apresentados na Figura 6.11. Verifica-

se que não houve mudança significativa na estabilidade térmica do ABS após as etapas de processamento, indicando que não houve degradação da matriz polimérica nos processamentos.



Figura 6.11 – Curvas de TGA do ABS antes e após o processamento por extrusão e injeção.

6.4. Análise dos concentrados de argila (*masterbatches*)

Após a preparação dos dois concentrados de argila, MB-C20A e MB-C30B, foram realizadas análises de DRX para verificar o grau de intercalação obtido nos concentrados de argila e também análises TGA, em triplicata, para averiguar o teor real de nanoargila em cada concentrado.

Difração de raios-X dos concentrados de argila

As difrações de raios-X dos dois concentrados de argila (Figura 6.12) apresentam pico de difração em 2 θ igual a 2,60 °, que corresponde a uma distância interlamelar de 3,41 nm. Observase um deslocamento significativo dos picos de difração das argilas nos concentrados em relação às argilas organofílicas originais, indicando que houve intercalação delas na matriz polimérica. Observa-se ainda que a variação na distância interlamelar do MB-C20A foi de 0,84 nm, enquanto que para o MB-C30B a variação foi de 1,50 nm, quase o dobro.



Figura 6.12 – Curvas de DRX dos concentrados de argila: MB-C20A e MB-C30B.

Determinação da concentração de argila organofílica nos concentrados de argila

Os traçados de TGA dos concentrados de argila em atmosfera inerte são apresentados na Figura 6.13. Considerando-se que a proporção de ABS/MMTO na formulação dos concentrados de argila era de 78% de ABS e 20% de argila organofílica, o teor residual de matéria inorgânica deverá ser igual à média ponderada dos teores residuais de cada componente: argila (62% para a C20A e 69% para a C30B) e polímero (2,9% para o ABS - referente à presença de negro de fumo e impurezas). Portanto, os teores residuais nominais de matéria inorgânica esperados para os concentrados MB-C20A e MB-C30B são de 14,7% e 16,1%, respectivamente.

O resultado da análise de TGA dos concentrados de argila MB-C20A e MB-C30B (obtidos de uma média de 3 amostras) é apresentado na Figura 6.13.



Figura 6.13 – TGA e DTG dos concentrados de argila MB-C20A e MB-C30B em atmosfera inerte.

Verifica-se um teor residual de material inorgânico de 14,7% e 16,4%, o que corresponde a 20,0% e 20,4% de argila organofílica para os concentrados de argila MB-C20A e MB-C30B, respectivamente. Desta forma, pode-se concluir que a preparação dos concentrados de argila foi bem sucedida. Contudo, um desvio de 1,2% e 1,7% de teor residual de material inorgânico foi observado para os concentrados MB-C20A e MB-C30B, respectivamente, o que corresponde a uma variação de 2,1% e 2,5% no teor de argila organofílica, respectivamente. Esta variação no teor de argila organofílica (cerca de 12% em relação ao teor nominal) pode ser explicada devido a não homogeneidade durante a alimentação manual da pré-mistura de ABS e MMTO (Figura 5.3, mistura entre grânulos poliméricos e argila em pó) ao longo do processo de extrusão.

6.5. Caracterização dos compostos híbridos de ABS/MMTO

6.5.1. Análise Estrutural e Morfológica

Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier

Os espectros de FTIR do ABS e dos híbridos obtidos são apresentados na Figura 6.14. As bandas características dos monômeros do terpolímero de ABS são observadas em: 2236 cm⁻¹ correspondente à acrilonitrila, em 1491, 1447, 758 e 698 cm⁻¹ relativo às ligações do anel de estireno e em 966 e 910 cm⁻¹ correspondentes ao butadieno. Enquanto que a presença do grupo silicato da argila é observada pelo aumento da intensidade das bandas em torno de 1028 e 1070 cm⁻¹ relativas ao ABS, devido à sobreposição com a banda em 1040 cm⁻¹ da ligação Si-O, conforme evidenciado na Figura 6.15.

Entre os números de onda de 1000 cm⁻¹ e 1100 cm⁻¹ observam-se tênues alterações entre duas bandas muito próximas, de baixa intensidade, ao comparar os espectros do ABS e seus respectivos híbridos (Figura 6.15). As bandas em 1028 cm⁻¹ e 1070 cm⁻¹ são características do ABS (Figura 6.1). Nos espectros dos compostos híbridos da Figura 6.15 elas se sobrepõem à banda de 1040 cm⁻¹, de alta intensidade (Figura 6.2), relativa à vibração Si-O-Si das argilas, diluídas a 4% em massa na matriz de ABS. As alterações no encontro das bandas de 1028 cm⁻¹ e 1070 cm⁻¹, deve-se ao efeito da contribuição da banda de 1040 cm⁻¹, sendo mais significativa para os híbridos de ABS que contém a argila Cloisite 30B, também ocorrendo com os híbridos de mistura binária. É provável que nos híbridos de ABS a vibração do grupo Si-O da argila organofílica C30B possa ser, relativamente, mais intensa do que da MMTO C20A devido a um aumento da distância interlamelar (entre as folhas tetraédricas de Si-O) pela intercalação das cadeias poliméricas do ABS. Isto é, deve haver uma melhor afinidade química da argila MMTO C30B, contendo grupos OH, com a matriz de ABS, também inferida pelo parâmetro de intercação

de Flory-Huggins polímero-argila (ABS-C30B) de 0,64 (Tabela 6.2). Este aumento da distância interlamelar foi confirmado nas análises de DRX que são apresentadas a seguir, verificando-se um maior deslocamento do espaçamento interlamelar para as argilas organofílicas Cloisite 30B.



Figura 6.14 – Espectros de FTIR do ABS e seus híbridos: (a) ABS; (b) ABS/C20A-45%; (c) ABS/C20A-70%; (d) ABS/C30B-45%; (e) ABS/C30B-70%; (f) ABS/(C20A+C30B)-45%; (g) ABS/(C20A+C30B)-70%.



Figura 6.15 – Espectros de FTIR do ABS e seus híbridos na região de 1200 a 800cm⁻¹

Difração de raios-X dos híbridos

Na Figura 6.16 são apresentados os resultados das análises de difração de raios-X dos híbridos ABS/MMTO, pode-se observar que houve um significativo deslocamento no pico de difração dos híbridos em relação aos picos originais das argilas organofílicas, indicando aumento na distância interlamelar dos híbridos. Contudo, observa-se que a distância interlamelar final dos híbridos é a mesma e igual a 3,41 nm, indicando um mesmo nível de intercalação para as diferentes composições. Observa-se ainda que não houve aumento na intercalação dos híbridos em relação aos concentrados de argila. Sendo que também não foi possível verificar correlação entre a intensidade dos picos de DRX e o grau de intercalação dos híbridos de ABS/MMTO.

Através das análises de DRX dos híbridos de ABS/MMTO observa-se também a presença de um segundo pico em torno de 5,20° (1,70 nm), referente ao deslocamento do plano d_{020} da argila montmorilonita.

Levando-se em consideração a variação da distância interlamelar, poder-se-ia supor que a argila C30B apresenta maior afinidade com a matriz de ABS do que a argila C20A uma vez que a variação da distância basal nos compostos ABS/C30B é de 1,50 nm, enquanto que para os compostos ABS/C20A a variação é de apenas 0,84 nm, mesmo apresentando uma distância interlamelar inicial maior que a Cloisite 30B. Esta maior afinidade química da argila C30B deve estar associada ao alto teor de estireno-acrilonitrila no ABS em estudo; e o baixo teor de butadieno justificaria a baixa afinidade química da argila C20A.



Figura 6.16 – Análises de DRX das MMTO: (a) Cloisite 20A, (b) Cloisite 30B; e híbridos ABS/MMTO: (c) ABS/C20A-45%; (d) ABS/C20A-70%; (e) ABS/C30B-45%; (f) ABS/C30B-70%; (g) ABS/(C20A+C30B)-45%; (h) ABS/(C20A+C30B)-70%

Com a utilização da mistura binária das argilas organofílicas esperava-se que a combinação de afinidades químicas entre fase SAN e os grupos OH da Cloisite 30B e do butadieno com as cadeias alifáticas da Cloisite 20A promovesse um aumento no grau de intercalação/esfoliação dos híbridos ABS/MMTO. Entretanto, as análises de DRX não evidenciaram diferenças na intercalação das argilas.

Comparando os resultados obtidos neste trabalho com outras referências bibliográficas de ABS/MMTO, observa-se que as análises de DRX indicam que os híbridos obtidos apresentam grau de intercalação similar aos apresentados por Patiño-Soto *et al.*^{7,8}, Tiwari *et al.*¹¹, e Stretz *et al.*¹² que obtiveram nanocompósitos de estrutura intercalada tanto com a Cloisite 20A, quanto com a Cloisite 30B; sendo que a argila C30B apresentou melhor dispersão e parcial esfoliação no estudo de Stretz *et al.*¹².

Determinação da concentração de argila organofílica dos híbridos

Os teores de argila organofílica nos híbridos (apresentados na Tabela 6.3) foram calculados através da Equação 5.1, a partir do teor residual de material inorgânico obtido através da queima de aproximadamente 10 mg do composto em forno a 900 °C por 12 minutos no forno do equipamento de TGA. As amostras foram obtidas da seção de fratura do ensaio mecânico de tração. Os ensaios foram realizados em duplicata, que correspondem a os corpos-de-prova que apresentaram o maior (+) e menor (-) módulo de elasticidade. Desta forma, pretende-se posteriormente correlacionar a variação no teor de argila organofílica com o módulo de elasticidade dos híbridos de ABS/MMTO.

Amostro	MMT	0 (%)
Amostra	(-)	(+)
ABS/C20A-45%	3,7	4,8
ABS/C20A-70%	5,0	6,4
ABS/C30B-45%	3,7	5,0
ABS/C30B-70%	3,2	4,5
ABS/(C20A+C30B)-45%	4,0	5,0
ABS/(C20A+C30B)-70%	3,3	4,6

Tabela 6.3 – Teor de argila organofílica nos híbridos (duas medidas).

Observa-se que a dispersão do teor real de argila organofílica em relação ao teor nominal vai de -20% para a amostra ABS/C3B-70%, a 60% para o composto ABS/C20A-70%. Considerando que não houve erros durante as etapas de formulação, pesagem e mistura, esta variação no teor de argila organofílica pode estar relacionada a um ou mais fatores apresentados abaixo:

- à variação de concentração de argila organofílica nos concentrados de argila (variação de cerca de 12,4% em relação ao nominal);

- ao número de repetições reduzido (duplicatas);

- à pré-seleção da amostragem (maior e menor módulo de elasticidade);

- à variação na taxa de alimentação para obtenção do torque da rosca (conforme apresentado na Tabela 6.4), a qual afeta o tempo de residência. Assim, o aumento da taxa de alimentação, e consequente redução do tempo de residência pode ter um efeito desfavorável na dispersão das argilas, em especial com a C20A de menor afinidade química. Entretanto, a análise estatística comparativa (teste t de Student) não acusou diferenças significativas entre as médias dos diferentes níveis de torque e/ou tipos de argila.

Porém, a conjuntura dos dados não permite uma análise sistemática destes fatores e sua possível classificação em significativos ou não. De qualquer forma, esta dispersão no teor de argila organofílica foi levada em consideração durante as análises das propriedades dos híbridos.

Amostra	Taxa de alimentação (kg/h)
ABS/C20A-45%	4,0
ABS/C20A-70%	8,8
ABS/C30B-45%	4,3
ABS/C30B-70%	8,0
ABS/(C20A+C30B)-45%	3,7
ABS/(C20A+C30B)-70%	7,5

Tabela 6.4 – Taxa de alimentação utilizada na obtenção do torque da rosca.

6.5.2. Análises Reológicas

Medida do índice de fluidez dos híbridos

Os resultados de índice de fluidez dos híbridos de ABS/MMTO (Tabela 6.5) apresentam valores inferiores ao do ABS sem cargas, indicando um aumento da viscosidade do sistema a baixas taxas de cisalhamento. O mesmo comportamento foi verificado nos resultados obtidos por Karahaliou & Tarantili⁴¹, os quais observaram reduções no IF de híbridos de ABS/MMTO, e atribuíram este comportamento ao confinamento das cadeias poliméricas na presença de argila organofílica e, também, devido às interações polímero-argila, em especial, com a argila C30B.

Apesar de ser uma técnica bastante simples, os resultados de IF apresentaram-se bastante coerentes com os resultados de viscosidade a baixas taxas de cisalhamento (apresentados na seção a seguir). A análise estatística do IF (Apêndice II), com 95% de confiança, indica que as variáveis estudadas: tipo de argila e torque da rosca, bem como a interação entre elas são significativas sobre o IF dos híbridos de ABS/MMTO. Os resultados indicam ainda que o uso da

argila C30B, em especial com o torque de 45% promove maior restrição das cadeias poliméricas, reduzindo o IF.

Amostra	Indice de Fluidez (g/10 min.)		
ABS original	10,2	10,5	
ABS/C20A - 45%	6,9	7,1	
ABS/C20A - 70%	6,7	6,8	
ABS/C30B - 45%	6,5	6,4	
ABS/C30B - 70%	6,9	6,7	
ABS/(C20A+C30B) - 45%	6,4	6,7	
ABS/(C20A+C30B) - 70%	7,9	7,8	

Tabela 6.5 – Medidas de índice de fluidez dos híbridos de ABS/MMTO (duas repetições)

Reometria de placas paralelas em regime permanente de cisalhamento

O comportamento reológico dos híbridos a baixas taxas de cisalhamento também foi estudado através de reometria de placas paralelas em regime permanente de cisalhamento a 210°C.

A Figura 6.17 mostra os resultados da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o ABS e híbridos de ABS/MMTO. Observa-se que o ABS apresenta um platô newtoniano a baixas taxas de cisalhamento, comportamento típico de polímeros fundidos. Com a adição de argila organofílica ao ABS, observa-se um aumento expressivo na viscosidade a baixas taxas de cisalhamento, não sendo observado o platô newtoniano nas taxas de cisalhamento estudadas. Este aumento na viscosidade dos híbridos a baixas taxas de cisalhamento está relacionado ao efeito hidrodinâmico das partículas de argila e às interações polímero-argila, conforme relatado por Sánchez & Ibarra⁴⁷ e Wagener & Reisinger⁴⁶. Estes autores estudaram o efeito da concentração de argila organofílica sobre a viscosidade a baixas taxas de cisalhamento, e encontraram uma relação direta da viscosidade (η_0 quando $\dot{\gamma} \rightarrow 0$) e da taxa de cisalhamento crítica ($\dot{\gamma}_c$) com o teor
de MMTO, ou seja, quanto maior a concentração de MMTO há um aumento da viscosidade do sistema e redução do comportamento newtoniano, devido às interações polímero-argila.



Figura 6.17 – Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o ABS e híbridos de ABS/MMTO via de reometria de placas paralelas

A Tabela 6.6 apresenta os valores da viscosidade (η_0) à taxa de cisalhamento tendendo a 0 s⁻¹.

Observa-se aumento da viscosidade de todos os híbridos de ABS/MMTO em relação ao ABS original. A análise fatorial 2x3, com 95% de confiança, da variável de resposta viscosidade (η_0) é apresentada no Apêndice III. O tratamento estatístico indicou que as duas variáveis estudadas (torque e tipo de argila), bem como a interação entre elas, são significativas sobre a viscosidade a baixas taxas.

_			
Amostra	η ₀ (Pa.s)		
ABS	1,36 x 10 ⁴	1,55 x 10 ⁴	
ABS/C20A-45%	1,23 x 10 ⁵	1,27 x 10 ⁵	
ABS/C20A-70%	1,45 x 10 ⁵	1,49 x 10 ⁵	
ABS/C30B-45%	1,94 x 10 ⁵	1,98 x 10 ⁵	
ABS/C30B-70%	1,41 x 10 ⁵	1,44 x 10 ⁵	
ABS/(C20A+C30B)-45%	1,30 x 10 ⁵	1,34 x 10 ⁵	
ABS/(C20A+C30B)-70%	1,30 x 10 ⁵	1,33 x 10 ⁵	

Tabela 6.6 – Viscosidade dos compostos a taxa de cisalhamento tendendo a zero (duas

repetições)

O modelo matemático que descreve o comportamento da viscosidade (η_0) é apresentado na Equação 6.3 e possui coeficiente de regressão de 0,994, indicando que o modelo apresenta bom ajuste aos pontos experimentais.

$$\eta_0(\chi_{AB}, \dot{T}) = 1,46.\,10^5 - 1,67.\,10^4.\,\chi_{AB} - 1,06.\,10^4.\,\chi_{AB}^2 - 5,13.\,10^3.\,\dot{T} + 1,90.\,10^4.\,\chi_{AB}.\,\dot{T} + 3,64.\,10^3.\,\chi_{AB}^2.\,\dot{T}$$
[6.3]

Onde: χ_{AB} é o parâmetro de interação de Flory-Huggins e \dot{T} é o torque.

A superfície de resposta (Apêndice III) demonstra que há um aumento de η_0 com o uso da argila C30B, sendo mais significativo quando se reduz o torque da rosca para 45%. Já a argila C20A, além de conferir menor aumento na viscosidade (η_0), o efeito do torque praticamente não é observado (levando-se em consideração que o composto ABS/C20A-70% apresenta teor de argila organofílica 42,5% maior que o nominal). Estes resultados indicam uma melhor afinidade química da argila Cloisite 30B com a matriz de ABS.

<u>Reometria capilar</u>

O comportamento reológico a altas taxas de cisalhamento foi estudado através de reometria capilar com L/D = 33 a 210 e 230 °C, os resultados obtidos são apresentados na Figura 6.18 eFigura 6.19, respectivamente.

Observa-se, como era de se esperar, a redução da viscosidade do ABS e seus híbridos com o aumento da temperatura de 210 °C para 230 °C, devido ao aumento dos movimentos intermoleculares e o aumento do volume livre entre as moléculas com o aumento da temperatura²⁸.



Figura 6.18 – Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o ABS e híbridos ABS/MMTO via reometria capilar a 210 °C



Figura 6.19 – Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o ABS e híbridos ABS/MMTO via reometria capilar a 230 °C

Na região de altas taxas de cisalhamento (> 100 s⁻¹) tanto os híbridos quanto o ABS original apresentaram um comportamento seguindo a lei de potências. Desta forma, o índice de pseudoplasticidade (*n*) foi calculado e é apresentado nas Tabela 6.7 e Tabela 6.8.

(duas medidas)					
	n (21	0 °C)	<i>m</i> (21	0°C)	
ABS	0,39	0,41	6916,2	5728,9	
ABS/C20A-45%	0,37	0,36	7794,4	7845,0	
ABS/C20A-70%	0,37	0,36	8167,2	8048,9	
ABS/C30B-45%	0,31	0,35	14383,0	8831,1	
ABS/C30B-70%	0,36	0,37	9211,8	7960,2	
ABS/(C20A+C30B)-45%	0,36	0,36	8959,2	8460,3	
ABS/(C20A+C30B)-70%	0,35	0,34	9037,9	9739,3	

Tabela 6.7 – Índice de potência e consistência do ABS e híbridos de ABS/MMTO a 210 °C

· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		<i>,</i>		
	n (23	60 °C)	<i>m</i> (23	80 °C)
ABS	0,39	0,44	4785,4	3319,2
ABS/C20A-45%	0,37	0,41	5563,0	4381,0
ABS/C20A-70%	0,36	0,41	5999,7	4357,8
ABS/C30B-45%	0,39	0,41	4916,2	4187,8
ABS/C30B-70%	0,39	0,40	4961,4	4359,8
ABS/(C20A+C30B)-45%	0,39	0,40	4971,2	4732,7
ABS/(C20A+C30B)-70%	0,37	0,42	5707,7	3945,8

Tabela 6.8 – Índice de potência e consistência do ABS e híbridos de ABS/MMTO a 230 °C (duas medidas)

Verifica-se uma redução no índice de consistência "*m*" dos materiais com o aumento da temperatura, como era esperado. Verifica-se, também, uma pequena redução no índice de pseudoplasticidade dos híbridos em relação ao ABS, o que promove uma inversão da viscosidade em torno de $3.000 \text{ a} 4.000 \text{ s}^{-1}$. Esta inversão tende a facilitar o processamento por injeção, e devese devido à orientação das lamelas de argila sob altas taxas de cisalhamento.

A análise estatística 2x3 das variáveis: tipo de argila e torque da rosca não indicou diferenças significativas (com 95% de confiança) entre os índices de pseudoplasticidade dos híbridos de ABS/MMTO, nas duas temperaturas estudadas, conforme pode ser observado no Apêndice IV.A e IV.B.

A Figura 6.20 apresenta o comportamento reológico do ABS e dos híbridos ABS/MMTO em toda a faixa de taxas de cisalhamento estudadas, mostrando boa concordância entre os resultados obtidos através de reometria de placas paralelas e de reometria capilar. Pode-se verificar que para os híbridos de ABS/MMTO há a continuidade do regime não-newtoniano a baixas taxas de cisalhamento, e desaparecimento do platô característico dos materiais plásticos, conforme descrito anteriormente.



Figura 6.20 – Viscosidade em função da taxa de cisalhamento obtido por reometria de placas paralelas e reometria capilar.

Reometria de placas paralelas em regime oscilatório

A Figura 6.21 mostra a viscosidade complexa (η^*), o módulo de armazenamento (G') e o módulo de perda (G'') em função da frequência obtidos por reometria de placas paralelas em regime oscilatório para o ABS a 210 °C.

O módulo de armazenamento do ABS apresenta um comportamento típico de polímeros, onde G' tem forte dependência da frequência. Aoki, Y.⁴⁴, estudou o comportamento reológico a baixas taxas de cisalhamento de ABS com diferentes teores de butadieno e diferentes graus de grafitização; e observou que o aumento no teor de butadieno reduz a dependência de G' e G" com a frequência. Este comportamento está associado à formação de uma estrutura em rede das

partículas de butadieno, a qual se deve às interações físicas repulsivas entre as cadeias grafitizadas.

Comparando os resultados da Figura 6.21 com os obtidos por Aoki, Y.⁴⁴, pode-se observar que o comportamento reológico do ABS em estudo é bastante similar ao comportamento observado por este autor para um ABS contendo o mesmo teor de butadieno. Sendo que, em frequências de oscilação de 10^{-2} a 10^{-4} s⁻¹, Aoki, Y.⁴⁴ observou que G' apresenta uma tendência de tornar-se menos dependente da frequência atingido um módulo de pseudo-equilíbrio (G_e). Este comportamento se deve às interações físicas e a dispersão da fase poli(butadieno), que restringem a mobilidade da fase poli(estireno-acrilonitrila).

Pode-se observar ainda que, a baixas frequências, G" é maior que G', indicando que o caráter viscoso predomina sobre o caráter elástico no caso do ABS.



Figura 6.21 – Modulo de armazenamento (G'), módulo de perda (G") e viscosidade complexa (η^{*}) em função da frequência obtidos para o ABS.

A Figura 6.22 apresenta o módulo de armazenamento (G') e o módulo de perda (G") em função da frequência para o ABS e híbridos ABS/MMTO.



Figura 6.22 – (a) Módulo de armazenamento e (b) Módulo de perda em função da frequência obtido para o ABS original e híbridos ABS/MMTO.

Pode-se observar que, a baixas frequências, os valores de G' dos híbridos são consideravelmente maiores do que G' do ABS. Este aumento no módulo de armazenamento a baixas frequências tem sido atribuído à interação entre as cadeias poliméricas e as nanocamadas de argila⁴⁵. O maior valor de G' foi obtido para o híbrido ABS/C30B-45%.

Observa-se também que a declividade das curvas de G' dos híbridos tende a zero, tornando-se menos dependente da frequência, o que indica que os híbridos apresentam um comportamento pseudo-sólido.

Mudanças na declividade das curvas e os aumentos no valor dos módulos são, também, verificados para o G" dos híbridos, porém em menor intensidade que os verificados para G'.

O mesmo comportamento foi verificado por Lim *et al.*⁴⁰ e Saadat *et al.*³⁹ que estudaram o efeito da concentração de argilas organofílicas (C20A e C30B) em nanocompósitos de ABS/MMTO, e observaram que com a adição e aumento do teor de argila MMTO houve um aumento nos módulos de G' e G", tornando-os menos dependentes da frequência.

Os valores de G', G" e tanô são apresentados na Tabela 6.9, onde é possível observar o predomínio do caráter elástico nos híbridos, uma vez que G' é maior que G". Esta diferença de comportamento dos híbridos em relação ao ABS original também pode ser visualizada pelos valores de tanô (G"/G'); para os híbridos os resultados foram menores que 1, enquanto que para o ABS original foi maior que 1.

Pode-se observar que para o mesmo teor de argila organofílica o valor de G' para os híbridos ABS/C30B-45% é 2,7 vezes maior que do ABS/C20A-45%, e 1,4 vezes maior que do ABS/(C20A+C30B)-45%. Isto indica que a matriz de ABS deve apresentar maior interação com a argila C30B e o mesmo também parece ocorrer para a mistura binária C20A+C30B.

Analisando os compostos ABS/C30B e ABS/(C20A+C30B) também se verifica um maior aumento em G' para os híbridos preparados a 45% de torque da rosca em relação aos preparados a 70% de torque. Esta diferença, provavelmente, está associada ao aumento do tempo de residência durante o processamento a 45% torque. O mesmo não foi verificado para os compostos de ABS/C20A, uma vez que o composto processado a 70% de torque apresenta 33% a mais de argila que o composto processado a 45% de torque.

Tabela 6.9 – Valores de G' e G" quando ω→0, e valores da tangente delta (tanδ) para o ABS e seus híbridos.

Amostra	% OMMT (%)	$G'_{\omega = 0,013 \text{ s-1}}$ (Pa)	$G''_{\omega = 0,013 \text{ s-1}}$ (Pa)	tanð (G"/G')
ABS	0,0	145	250	1,72
ABS/C20A-45%	4,3	3134	896	0,29
ABS/C20A-70%	5,7	5586	1326	0,24
ABS/C30B-45%	4,4	8547	2378	0,28
ABS/C30B-70%	3,9	4916	1679	0,34
ABS/(C20A+C30B)-45%	4,5	6163	1762	0,29
ABS/(C20A+C30B)-70%	4,0	3141	1068	0,34

Tendo em vista que as análises em placas paralelas, em regime oscilatório, não foram realizadas em duplicatas; foi realizada uma aproximação a fim de se obter um erro experimental na análise estatística. Para isso, os valores de G' e G" nas frequências de 0,013 e 0,016 s⁻¹ foram considerados medidas de um mesmo ponto experimental, ou seja, duplicatas. Esta aproximação pode ser justificada levando-se em consideração que G' e G" dos híbridos apresentam tendência de formação de um platô a baixas taxas de cisalhamento.

A análise fatorial 2x3 de $G'_{(\omega \to 0)}$ e $G''_{(\omega \to 0)}$, com 95% de confiança, indicaram que os fatores torque da rosca e tipo de argila, e a interação entre eles, apresentaram diferenças significativas sobre estas duas variáveis de resposta. Os modelos matemáticos (Equações 6.4 e

6.5) obtidos para G' e G" quando $\omega \rightarrow 0$ apresentam coeficientes de regressão de 0,977 e 0,968, respectivamente.

$$G'_{\omega \to 0}(\chi_{AB}, \dot{T}) = 5518 - 1298. \chi_{AB} - 546.0. \chi_{AB}^{2} - 736.5. \dot{T} + 1613. \chi_{AB}. \dot{T} - 629.1. \chi_{AB}^{2}. \dot{T}$$

$$G''_{\omega \to 0}(\chi_{AB}, \dot{T}) = 1554 - 431.7. \chi_{AB} - 111.1. \dot{T} + 225.4. \chi_{AB}. \dot{T} - 142.8. \chi_{AB}^{2}. \dot{T}$$
[6.5]

Onde: χ_{AB} é o parâmetro de interação de Flory-Huggins e \dot{T} é o torque.

As análises estatísticas sugerem que a Cloisite 30B tem maior afinidade com o ABS do que a C20A. Além disso, o maior tempo de residência na extrusora (torque da rosca de 45%) deve favorecer a dispersão/intercalação das lamelas de argila na matriz polimérica.

De maneira similar ao observado em (η_0) , as superfícies de resposta de G' e G", apresentadas no Apêndice V e Apêndice VI, respectivamente, indicam que o aumento do valor do G' e do G" com o torque é maior para os híbridos com a argila C30B do que com a argila C20A.

Este comportamento também foi relatado por Dennis *et al.*⁵, o qual demonstrou que quando há afinidade química entre argila e matriz polimérica, as condições de processamento podem ser otimizadas, favorecendo a dispersão/esfoliação. Este parece ser o caso da argila C30B, que é favorecida pelo aumento do tempo de residência na extrusora (torque da rosca de 45%). Já a argila C20A, devido á baixa concentração de butadieno, apresenta baixa afinidade química com a matriz de ABS. Desta forma, a sua dispersão e intercalação são menos favorecida pelas condições de processamento. A afinidade química entre o ABS e a argila C20A possivelmente poderia ser aumentada com o uso de um compatibilizante.

É importante destacar ainda que, como relatado por Stretz *et al.*¹² *e* Saadat *et al.*³⁹, nanocompósitos de ABS/MMTO podem apresentar dois tipos de confinamento: o primeiro envolve a formação de uma estrutura em rede das argilas organofílicas na matriz SAN; enquanto

que o segundo está relacionado à presença de lamelas de argila concentradas ao redor da fase poli(butadieno), a qual interfere diretamente na interligação das partículas de borracha.

A Figura 6.23 mostra o gráfico da viscosidade complexa (η^*) em função da frequência para o ABS e híbridos ABS/MMTO. O comportamento da matriz polimérica indica uma tendência newtoniana a baixas frequências, devido a sua leve variabilidade (quase platô). Por outro lado, nos traçados dos híbridos verifica-se um aumento de η^* a baixas frequências e desaparecimentos do platô a baixa frequência de oscilação.



Figura 6.23 – Viscosidade complexa (η^*) em função da frequência (ω) para o ABS híbridos de ABS/MMTO.

Vários autores^{43,45,46} têm demonstrado que o ajuste da curva $\log(\eta^*)$ versus $\log(\omega)$ pelo modelo da lei de potências ($\eta^* = k.\omega^{n\omega}$) pode ser utilizado para determinar o parâmetro $-n_{\omega}$, que é uma medida semi-quantitativa da dispersão das lamelas de argila na matriz polimérica. O expoente $-n_{\omega}$ para os híbridos ABS/MMTO é apresentado na Tabela 6.10. Observa-se que os valores de $-n_{\omega}$ dos compostos ABS/C30B-45% e ABS/(C20A+C30B)-45% são ligeiramente maiores que os compostos ABS/C30B-70% e ABS/(C20A+C30B)-70%, respectivamente. Apesar dos primeiros híbridos apresentarem teor de argila um pouco maior que o dos últimos, é provável que houve um aumento na dispersão dos compostos obtidos a 45% de torque devido ao maior tempo de residência na extrusora.

Considerando os compostos de ABS/C20A, o valor de $-n_{\omega}$ igual a 0,79 foi obtido para o híbrido processado com menor tempo de residência na extrusora (70% de torque da rosca). Em contrapartida, obteve-se um valor de $-n_{\omega}$ igual a 0,73 para o híbrido processado com maior tempo de residência (45% de torque da rosca). Neste caso, o comportamento foi inverso ao observado para os híbridos contendo a argila C30B. Uma provável explicação para tal comportamento estaria relacionada ao teor de argila nestes materiais. Assim, os dois compostos apresentariam um nível de dispersão similar devido ao maior teor de argila organofílica (5,7%) presente no composto a 70% de torque, isto é 42,5% acima do teor nominal. Este resultado estaria de acordo com o estudado anteriormente por Zhao *et al.*⁴³, os quais verificaram que compostos com diferentes níveis de dispersão/intercalação podem apresentar comportamento reológico similar devido às diferenças de concentração de argila organofílica.

Amostra	% OMMT	-n _w	r^2
ABS	0,0%	0,26	0,9976
ABS/C20A-45%	4,3%	0,73	0,9994
ABS/C20A-70%	5,7%	0,79	0,9991
ABS/C30B-45%	4,4%	0,78	0,9972
ABS/C30B-70%	3,9%	0,69	0,9957
ABS/(C20A+C30B)-45%	4,5%	0,78	0,9996
ABS/(C20A+C30B)-70%	4,0%	0,71	0,9989

Tabela 6.10 – Expoente n_{ω} para o ABS e híbridos ABS/MMTO.

A Figura 6.24 apresenta as curvas G', G" e η^* em função da frequência para cada nanocompósito. A frequência em que ocorre o cruzamento das curvas de G' e G" foi definida como sendo ω_x . O ABS apresenta um único ponto de cruzamento em torno de 20 s⁻¹ (Figura 6.21). Conforme detalhado por Zhao *et al.*⁴³, para híbridos de polímero-argila podem-se definir três regiões distintas com base nos cruzamentos entre G' e G": 1) a altas frequências ($\omega > \omega_{x1}$) onde há predomínio da reposta das cadeias poliméricas; 2) em frequências intermediarias ($\omega_{x2} < \omega < \omega_{x1}$) observa-se a interação das argilas com as cadeias poliméricas exibindo um comportamento dissipativo; e, 3) a baixas frequências ($\omega < \omega_{x2}$), o valor de G' se torna maior que o valor de G" e menos dependente da frequência, que é característico de um comportamento sólido.

Dois cruzamentos são observados para os híbridos ABS/C20A e ABS/(C20A+C30B) processados a 45 e 70% de torque da rosca. Este comportamento é característico de sistemas cujo número de partículas por unidade de volume (n^P) está próximo ao limiar de percolação (n'). Correlacionando os resultados obtidos com o estudo realizado por Zhao *et al.*⁴³, pode-se supor que o composto ABS/C20A-70%, por apresentar maior teor de argila organofílica em relação ao composto ABS/C20A-45%, possui um maior número de partículas por unidade de volume, aproximando-se do limite de percolação do sistema e, por isso, a distância entre os cruzamentos ω_{x2} e ω_{x1} é menor. A distância entre os cruzamentos ω_{x2} e ω_{x1} também é menor para o composto ABS/(C20A+C30B)-45%, quando comparado ao composto ABS/(C20A+C30B)-70%, o que sugere um favorecimento da dispersão do sistema, e consequente, aumento no número de partículas por unidade de volume com o aumento do tempo de residência (torque da rosca de 45%).



Figura 6.24 – G', G" e η^{*} em função da frequência: (a) ABS/C20A-45%, (b) ABS/C20A-70%, (c) ABS/C30B-45%, (d) ABS/C30B-70%, (e) ABS/(C20A+C30B)-45%, (f) ABS/(C20A+C30B)-70%.

Já os híbridos ABS/C30B a 45 e 70% de torque exibem um comportamento de estrutura em rede percolada, característico de sistemas esfoliados. Onde o número de partículas por

unidade de volume excede o limite de percolação do sistema, apresentando apenas um pseudocruzamento (ω_x) obtido por extrapolação. Entre estes dois híbridos, também é possível verificar diferenças entre as duas condições de processamento (45% e 70% de torque da rosca), uma vez que o híbrido ABS/C30B-45% apresenta valores de G', G'' e η^* (8,55 MPa, 2,38 MPa e 7,05.10⁵ Pa.s, respectivamente) maiores que os valores de G', G'' e η^* (4,92 MPa, 1,68 MPa e 4,13.10⁵ Pa.s, respectivamente) verificados para o híbrido ABS/C30B-70%.

6.5.3. Análises Térmicas

Análise termogravimétrica do ABS e dos híbridos de ABS/MMTO

As análises termogravimétricas em atmosfera inerte (nitrogênio) e oxidativa (ar sintético) da resina ABS e seus híbridos são apresentadas nos Apêndices VII.A até VII.G. As Figura 6.25Figura 6.26 apresentam o comparativo da degradação destes materiais, em atmosfera inerte e oxidativa, respectivamente. A Tabela 6.11, apresenta os valores da temperatura inicial de degradação, definida como sendo a temperatura em que ocorre 5% de conversão ou perda de massa ($T_{5\%}$); e da temperatura de degradação (T_{deg}), definida como a temperatura em que ocorre a máxima degradação para o 1° e 2° estágios de perda de massa, segundo a curva de DTG.



Figura 6.25 - Curva TGA em atmosfera inerte do ABS e dos híbridos ABS/MMTO.



Figura 6.26 - Curva TGA em atmosfera oxidativa do ABS e dos híbridos ABS/MMTO.

Amostro	Inerte			Oxidativa		
Amostra	T _{5%} (°C)	T _{deg} (°C)	T _{5%} (°C)	T_{deg1} (°C)	T _{deg2} (°C)	
ABS	381,1	419,8	372,8	416,2	562,9	
ABS/C20A-45%	362,7	420,5	351,9	412,8	547,9	
ABS/C20A-70%	365,3	420,3	354,4	413,7	541,8	
ABS/C30B-45%	366,4	420,7	359,2	414,1	546,3	
ABS/C30B-70%	352,7	420,5	350,3	413,5	543,0	
ABS/(C20A+C30B)-45%	357,9	421,0	361,6	416,7	544,3	
ABS/(C20A+C30B)-70%	375,6	420,9	352,1	414,0	535,6	

Tabela 6.11 – Dados termogravimétricos do ABS e seus híbridos ABS/MMTO, obtidos em atmosfera inerte e oxidativa.

Observa-se que houve uma diminuição na temperatura inicial de degradação para os híbridos em relação ao ABS, tanto em atmosfera oxidativa como inerte. Provavelmente este comportamento pode estar associado à degradação do material orgânico do modificador das argilas organofílicas.

Não são observadas diferenças na temperatura de degradação (T_{deg}), em atmosfera inerte, entre os híbridos e o ABS. Nas análises em atmosfera oxidativa, observa-se que os híbridos de ABS apresentam uma pequena redução (2 a 3 °C) nas temperaturas do 1° estágio de degradação da matriz polimérica com a adição de argila organofílica, e uma significativa redução (15 a 20 °C) nas temperaturas do 2° estágio de degradação.

Conforme apresentado na revisão bibliográfica, resultados similares foram obtidos por Modesti *et al.*^{9,10}. Entretanto, outros autores^{7,8,11} verificaram melhoras na estabilidade térmica da matriz de ABS com a adição de MMTO tanto em atmosfera inerte quanto em atmosfera oxidativa. Entre as temperaturas de degradação (T_{deg}) dos híbridos de ABS/MMTO não foram verificadas diferenças significativas.

O trabalho de Modesti *et al.*^{9,10} mostra que a redução na estabilidade térmica da matriz de ABS é devido a dois fatores: a degradação do modificador orgânico das argilas organofílicas e às

moléculas geradas durante a degradação do sal de amônio que são capazes de catalisar a degradação das cadeias poliméricas. Mas, por que outros autores obtiveram melhoras na estabilidade térmica dos seus híbridos de ABS? Analisando a composição do ABS utilizado por Patiño-Soto *et al.*^{7,8} e Tiwari & Natarajan¹¹ verificou-se que ambos apresentam entre 10 a 23% de acrilonitrila, enquanto que o ABS utilizado por Modesti et al.^{9,10} apresenta em torno de 40% de acrilonitrila, muito próximo ao ABS Terluran[®] GP-35 (46% de acrilonitrila) do presente estudo.

Desta forma, os resultados apresentados na Tabela 6.11 estão de acordo com os resultados obtidos por Modesti *et al.*^{9,10}, Acierno & Scarfato⁴⁹ e Camino *et al.*⁵⁰. Desta forma, podem-se propor duas hipóteses para justificar a redução na estabilidade térmica dos híbridos de ABS GP-35:

i) maior estabilidade térmica do ABS GP-35 devido à alta concentração de acrilonitrila; e,

ii) possíveis degradações da matriz polimérica durante as etapas de processamento dos híbridos (extrusão, granulação, injeção), uma vez que a amostra de ABS utilizada como referência no TGA não passou pelas etapas de processamento, isto é, foi retirada de um grão de ABS tal como fornecido pelo fabricante.

Estudo da cinética de degradação

Análises da cinética de degradação termo-oxidativa foram realizadas para o ABS e híbridos: ABS/C20A e ABS/C30B ambos a 45 e 70% de torque. Os resultados foram obtidos a partir das curvas termogravimétricas (Figura 6.27) a três taxas de aquecimento: 5, 10 e 15 °C/min., em atmosfera de ar sintético, avaliando-se diferentes conversões de perda de massa: 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60%.



Figura 6.27 – Curvas termogravimétricas do ABS a diferentes taxas de aquecimento: 5, 10 e 15 °C/min.

A partir destes dados experimentais, foi gerado o gráfico (Figura 6.28) do logaritmo da taxa de aquecimento $(\log\beta)$ em função do inverso da temperatura absoluta (1/T), a partir do qual é calculada a energia de ativação (Ea) utilizando-se a equação de Flynn-Wall³⁵ (Equação 6.6).

$$Ea = \frac{-R}{b} \frac{d\log\beta}{d(1/T)}$$
[6.6]

Onde, R é constante universal dos gases em J/mol.K; β é taxa de aquecimento em K/min.; T é a temperatura em K; e b é uma aproximação empírica cujo valor depende de Ea (é obtido através de cálculos iterativos e possui valor inicial igual a 0,457 K⁻¹).



Figura 6.28 – Gráfico do logaritmo da taxa de aquecimento versus o inverso da temperatura para o ABS a várias conversões.

Analisando as conversões entre 2 e 10% de perda de massa são verificados diferentes coeficientes angulares entre elas, e as regressões lineares não apresentam um grau de correlação tão bom quanto às regressões a altas conversões (o software utilizado Specialty Library não fornece o coeficiente de correlação). Provavelmente, este comportamento pode ser devido a dois fatores: a cinética de degradação não é de primeira ordem (condição necessária para utilização do método de Flynn-Wall³⁵); ou de que existe mais de um mecanismo de decomposição ocorrendo simultaneamente, nas conversões ou perdas de massa iniciais, condição observada durante a degradação térmica do ABS, uma vez que os mecanismos de degradação dos três monômeros se sobrepõem parcialmente durante a degradação termo-oxidativa.

Vale ressaltar ainda que na região até 2% de perda de massa, para o caso dos híbridos, pode haver também a degradação dos modificadores orgânicos da argila organofílica.

Os valores da energia de ativação (Ea) para cada percentual de degradação termooxidativa do ABS são apresentados na Tabela 6.12. Os resultados indicam dois conjuntos de valores de Ea, um com valor médio de 134,1 \pm 0,7 kJ/mol (entre 2 e 5% de conversão) e outro com valor médio de 173,7 \pm 1,7 kJ/mol (entre 20 e 60% de conversão). Yang M-H⁵¹ em seu trabalho, utilizando a mesma metodologia obteve valores similares para o ABS (175 kJ/mol) nas conversões de 20 a 80% de perda de massa, contudo em atmosfera inerte.

% de perda de	Ea
massa	(kJ/mol)
2%	134,1
3%	133,3
4%	133,6
5%	135,2
10%	158,8
20%	170,4
30%	174,7
40%	175,0
50%	174,6
60%	173,7

Tabela 6.12 – Energia de ativação (Ea) para cada conversão ou perda de massa do ABS.

Como mencionado anteriormente na seção 6.1, a degradação do monômero de butadieno ocorre primeiramente, seguida do monômero de estireno, e por fim da acrilonitrila. Devido à sobreposição dos mecanismos de degradação não é possível identificar, através das curvas de TGA, etapas separadas para cada monômero do ABS. O ABS em estudo apresenta aproximadamente 13% de butadieno, e a degradação da acrilonitrila inicia-se acima de 400°C, em atmosfera oxidativa. Assim, estudou-se a energia de ativação da região de 20 a 40% de perda de massa, que corresponde principalmente à degradação do monômero estireno (que ocorre em torno

de 420 °C). Esta faixa de conversões também foi escolhida levando-se em consideração a menor variância da média das medidas de energia de ativação em cada um dos quatro híbridos de ABS nessas três conversões; e, desta forma, serem, provavelmente, de uma mesma população. Isto permitiu assumir as energias de ativação a cada conversão (20, 30 e 40%) como sendo três repetições deste intervalo de conversão e fazer o tratamento estatístico dos dados com fatorial 2^2 em triplicata.

Os gráficos das curvas termogravimétricas nas três taxas de aquecimento estudadas e os gráficos do logaritmo da taxa de aquecimento versus a temperatura absoluta para os híbridos ABS/C20A e ABS/C30B a 45 e 70% de torque são apresentados nos Apêndice VIII.A até VIII.D. Os valores da energia de ativação obtidos para o ABS e híbridos ABS/MMTO nas conversões de 20, 30 e 40% de perda de massa são apresentados na Tabela 6.13.

Amostra	Energia de ativação (kJ/mol)		Média	Desvio padrão	
	20%	30%	40%	(KJ/MOI)	(KJ/MOI)
ABS	170,4	174,7	175	173,4	2,6
ABS/C20A-45%	133,8	129,9	127,1	130,3	3,4
ABS/C20A-70%	80,2	82,5	85,5	82,7	2,7
ABS/C30B-45%	139,7	146,1	153,1	146,3	6,7
ABS/C30B-70%	117,4	121,6	131,3	123,4	7,1

Tabela 6.13 – Energias de ativação nas conversões de 20, 30 e 40% de perda de massa da termo-oxidação do ABS e seus híbridos ABS/MMTO.

Em relação ao ABS, os híbridos ABS/MMTO apresentaram redução na energia de ativação da degradação termo-oxidativa, resultados similares foram obtidos por Acierno e Scarfato⁴⁹ para a matriz de PBT, mas em atmosfera inerte.

Analisando os resultados obtidos, é provável que possíveis compostos gerados durante a degradação dos modificadores orgânicos das argilas organofílicas estejam catalisando a

degradação da matriz de ABS, o qual possui em sua composição um alto teor de acrilonitrila, que deve favorecer a estabilidade térmica. Esta hipótese pode ser corroborada pelo resultado do composto ABS/C20A-70% que contém um teor de MMTO 42,5% maior que o nominal e apresenta a maior redução na energia de ativação (metade ou mais) em relação aos demais híbridos.

Entre os híbridos também foram verificadas diferenças significativas, as quais foram avaliadas através de um planejamento fatorial 2^2 , com 95% de confiança, apresentado no Apêndice IX.

A análise estatística mostra que as duas variáveis estudadas (tipo de argila e torque da rosca) e a interação entre elas são significativas para a resposta energia de ativação. Sendo que a argila com maior interação com a matriz polimérica (Cloisite 30B), devido ao seu parâmetro de solubilidade de 0,64, conferiu maior estabilidade térmica aos híbridos em relação à argila menos organofílica (Cloisite 20A), que apresenta parâmetro de solubilidade de 1,35. Os resultados também indicam que um torque da rosca menor (45%), ou maior tempo de residência na extrusora com o tipo de perfil de rosca empregado, favorece a estabilidade térmica dos compostos de ABS/MMTO, provavelmente por conferir melhor dispersão/intercalação das argilas na matriz de ABS. O modelo matemático obtido para a energia de ativação é apresentado na Equação 6.7 e apresenta coeficiente de regressão de 0,966.

$$Ea(\chi_{AB}, \dot{T}) = 120,7 - 14,2, \chi_{AB} - 17,6, \dot{T} - 6,2, \chi_{AB}, \dot{T}$$
[6.7]

Ensaio de flamabilidade do ABS e híbridos de ABS/MMTO

De um modo geral, a combustão de um material polimérico depende diretamente de seu mecanismo de decomposição térmica. Assim, a ignição está relacionada à temperatura inicial de decomposição. Por outro lado, que a capacidade de extinção da chama está diretamente ligada à formação de resíduos carbônicos. Este tipo de resíduo atua como uma barreira física ao fluxo de calor da chama para a superfície do polímero, além disso, forma uma barreira à difusão dos gases produzidos durante a queima para a chama⁷⁰.

Os materiais poliméricos apresentam, em geral, a combinação de dois ou mais mecanismos de degradação, dentre eles⁷⁰: i) cisão aleatória da cadeia principal e divisão em fragmentos de cadeia menores; ii) despolimerização da cadeia a partir dos grupos finais da cadeia; iii) eliminação de cadeias laterais sem a quebra da cadeia principal; iv) formação de ligações cruzadas.

No caso do ABS, o monômero de estireno tende a sofrer despolimerização, já a acrilonitrila tende a formar ligações cruzadas, enquanto que o butadieno sofre cisão aleatória da cadeia. Em termos de flamabilidade, os polímeros com mecanismo de degradação aleatória e/ou de despolimerização tendem a ser mais inflamáveis que aqueles que formam ligações cruzadas⁷⁰.

Os efeitos da adição de argilas organofílicas em híbridos de polímero-argila variam de acordo com a matriz polimérica utilizada; e podem: i) causar alterações nos produtos gerados durante a decomposição da matriz; ii) ajudar na formação de ligações cruzadas; ou ainda, iii) catalisar a formação de resíduos carbônicos. Contudo a homogeneidade da dispersão das lamelas de argila na matriz é fundamental para a redução da taxa de liberação de gases e prevenção do gotejamento de material incandescente durante a queima. Outro importante fator para a redução do gotejamento de material incandescente é a viscosidade do fundido na região de queima do composto, a qual é favorecida pela forte interação interfacial polímero-argila e pela elevada razão de aspecto da argila⁷⁰.

Os resultados dos ensaios de flamabilidade com amostras de ABS e ABS/MMTO segundo a norma UL 94-HB são apresentados Tabela 6.14 e na forma de diagrama de colunas na Figura 6.29.

		mornuo	3.			
Amostra	Tax	Taxa de queima (mm/min.)			Desvio padrão	
	CP1	CP2	CP3	- (mm/min.)	(mm/min.)	
ABS	40,50	36,17	33,99	36,89	± 3,32	
ABS/C20A-45%	38,49	39,90	45,30	41,23	± 3,59	
ABS/C20A-70%	38,49	41,85	33,49	37,94	±4,21	
ABS/C30B-45%	27,61	35,40	29,14	30,72	±4,13	
ABS/C30B-70%	37,41	34,43	41,01	37,62	$\pm 3,30$	
ABS/(C20A+C30B)-45%	28,79	30,44	41,37	33,53	$\pm 6,84$	
ABS/(C20A+C30B)-70%	34,38	34,99	35,87	35,08	$\pm 0,75$	

Tabela 6.14 – Taxa de queima do ensaio de flamabilidade UL 94-HB para o ABS e seus híbridos

Os testes foram realizados com 3 corpos de prova por formulação, sendo que nenhuma delas foi classificada como HB, pois a queima não cessou antes da marca de 100 mm no corpo de prova (CP). Além disto, apenas as amostras ABS/C30-45% e ABS/(C20B+C30B)-70% apresentaram, para todos os corpos de prova testados, taxa de queima inferior a 40 mm/min. Quando somente um CP testado apresenta taxa de queima acima de 40 mm/min., a norma UL 94-HB permite a repetição do ensaio, ou seja, dos 3 CPs. Entretanto, este procedimento não foi adotado neste estudo.



Figura 6.29 – Taxa de queima do ABS e seus híbridos ABS/MMTO segundo o ensaio de flamabilidade UL 94-HB.

A análise estatística dos resultados obtidos para o ensaio de flamabilidade dos híbridos é apresentada no Apêndice X.A e indicou que apenas o tipo de argila mostrou-se significativo sobre a taxa de queima. Porém, a análise apresenta um baixo coeficiente de correlação no modelo da regressão ($r^2 = 0,493$), provavelmente devido às variâncias de algumas médias das taxas de queima. Esta variação pode ser observada para os dois híbridos de ABS com mistura binária de argilas, os quais apresentam desvios das médias iguais a ±6,84 e ±0,75, enquanto que os demais híbridos ABS/MMTO apresentaram desvios por volta de ±3,71 (Tabela 6.14). Diante disto, propôs-se realizar uma análise estatística com fatorial 2^2 (excluindo os híbridos de mistura binária). Desta forma, tentou-se avaliar a influência dos fatores tipo de argila e torque da rosca sobre a taxa de queima dos híbridos ABS/MMTO. O resultado desta análise é apresentado no

Apêndice X.B, e apresenta coeficiente de correlação de regressão de 0,600. A análise estatística indica ainda que o tipo de argila e sua interação com o torque da rosca são significativos sobre a taxa de queima.

Os resultados indicam que a Cloisite 30B foi mais favorável à redução na taxa de queima entre os híbridos analisados, em especial quando processado a 45% de torque da rosca. Patiño-Soto *et al.*^{7,8}, haviam encontrado as menores taxas de queima para os híbridos contendo a Cloisite 20A, para os dois ABS estudados (contendo 10% e 19% de acrilonitrila). Esta diferença de comportamento do ABS Terluran[®] GP-35, em relação ao ABS estudado pelos autores acima, deve estar relacionada à maior concentração de AN (em torno de 46%), que favorece a interação da matriz com a argila Cloisite 30B, que contém grupos OH em sua estrutura. Enquanto que, a argila Cloisite 20A é desfavorecida pelo baixo teor de butadieno (em torno de 14% em massa).

Quando há afinidade química entre matriz e carga, a utilização de um maior tempo de residência (oferecido na condição de menor torque da rosca) é favorável para a dispersão das argilas na matriz, e consequentemente redução da taxa de queima.

As Figura 6.30-a e Figura 6.30-b mostram o comportamento da queima do ABS e do nanocompósito ABS/C30B-45%, respectivamente. Pode-se observar que o ABS apresentou gotejamento de material incandescente durante a queima, enquanto que os corpos de prova do ABS/C30B-45% não apresentaram tal comportamento. Todos os demais híbridos também cessaram o gotejamento da matriz de ABS durante o ensaio, este comportamento pode ser explicado pela formação de estrutura carbonizada (originada tanto pelo modificador orgânico da argila, quanto pelos compostos carbônicos gerados na degradação do ABS), pela redução da viscosidade da matriz durante a queima, bem como, pela homogeneidade da dispersão das lamelas da argila na matriz polimérica. Esta característica é de grande interesse nos materiais

poliméricos de alta flamabilidade, uma vez que diminui as chances do fogo se alastrar sobre outras superfícies inflamáveis.



Figura 6.30 – Imagens do ensaio de flamabilidade UL 94-HB: (a) ABS e (b) ABS/C30B-

45%

6.5.4. Análises mecânicas

Ensaio de tração dos híbridos

Os relatórios de ensaio e as curvas de tensão-deformação do ABS e híbridos ABS/MMTO são encontrados nos Apêndices XI.A até XI.G. Na Tabela 6.15 são apresentadas as médias e desvios padrão – amostragem de 12 corpos de prova – do módulo de elasticidade (E), tensão (σ_y) e deformação (ε_y) no limite de escoamento, e tensão (σ_b) e deformação (ε_b) na ruptura.

	E (GPa)	σ_{y} (MPa)	$\epsilon_y(\%)$	σ_b (MPa)	$\epsilon_b(\%)$
ABS	$2,49 \pm 0,10$	$46,62 \pm 0,25$	$2,41 \pm 0,05$	$39,05 \pm 1,30$	$6,93 \pm 1,56$
ABS/C20A-45%	$2,80 \pm 0,03$	$46,05 \pm 0,35$	$2,41 \pm 0,04$	$40,25 \pm 0,56$	$5,33 \pm 1,15$
ABS/C20A-70%	$3,07 \pm 0,05$	$46,15 \pm 0,28$	$2,32 \pm 0,03$	$39,36 \pm 0,85$	$5,60 \pm 0,80$
ABS/C30B-45%	$3,25 \pm 0,04$	$49,79 \pm 0,64$	$2,23 \pm 0,08$	$42,66 \pm 0,98$	$4,72 \pm 0,55$
ABS/C30B-70%	$3,05 \pm 0,08$	$48,16 \pm 0,41$	$2,\!42\pm0,\!07$	$40,18 \pm 0,62$	$6,01 \pm 0,79$
ABS/(C20A+C30B)-45%	$3,14 \pm 0,04$	$48,44 \pm 0,25$	$2,\!43 \pm 0,\!05$	$40,93 \pm 0,80$	$5,61 \pm 0,68$
ABS/(C20A+C30B)-70%	$2,77 \pm 0,07$	$46,92 \pm 0,32$	$2,47 \pm 0,19$	$38,96 \pm 0,87$	$7,27 \pm 1,04$

Tabela 6.15 – Propriedades mecânicas sob deformação tensil do ABS e seus híbridos ABS/MMTO.

E = Módulo de elasticidade sob tração, $\sigma_y = tensão$ no escoamento, $\varepsilon_y = deformação no escoamento, \sigma_b = tensão na ruptura, <math>\varepsilon_b = deformação na ruptura.$

Observa-se que todos os híbridos apresentaram aumento no módulo de elasticidade em relação ao ABS. Esses aumentos foram de 12 e 22% para os híbridos de ABS/C20A, de 30 a 21% para os híbridos de ABS/C30B e de 27 e 15% para os híbridos de ABS/(C20A+C30B) a 45 e 70% de torque. Aumentos no módulo de elasticidade de híbridos ABS/MMTO também foram verificados por outros autores, com mesmo teor de argila organofílica, dentre eles:

i) Tiwari *et al.*¹¹ verificaram em torno de 22% de aumento no módulo de elasticidade de híbridos ABS/C20A, processado por intercalação no estado fundido em extrusora dupla rosca co-rotacional. O ABS estudado por estes autores continha aproximadamente 23% de acrilonitrila em sua composição;

ii) Stretz *et al.*¹² também verificaram aumentos em torno de 22% para híbridos de ABS/C20A, com ABS contendo em torno de 25% de acrilonitrila em sua composição. Para os híbridos de ABS/C30B estes autores encontraram aumentos por volta de 30% no módulo de elasticidade do ABS. Neste estudo, os híbridos de ABS/MMTO também foram obtidos por intercalação no estado fundido em extrusora dupla rosca co-rotacional;

iii) Lim *et al.*⁴⁰ utilizando o método de intercalação por solução, seguido de fusão em reômetro de torque, obtiveram melhoras de até 80% no módulo de elasticidade de híbridos de ABS/C30B; sendo que a dispersão observada por estes autores se aproxima bastante de uma estrutura esfoliada.

Os autores observaram, também, aumentos na tensão no limite de escoamento (de até 58%) e reduções no alongamento na ruptura (de até 85%) dos híbridos obtidos em relação ao ABS. No presente trabalho, foram verificados aumentos de 3 a 6,4% no limite de escoamento e reduções de 15 a 31% no alongamento na ruptura dos híbridos em relação ao ABS.

A fim de melhorar o grau de correlação dos modelos estatísticos aplicados às respostas obtidas através do ensaio de tração uniaxial, foram avaliadas as curvas de probabilidade normal dos módulos de elasticidade dos híbridos de ABS/MMTO. Desta forma, foi possível eliminar alguns pontos experimentais que se descaracterizam de uma população normal, conforme apresentado no Apêndice XII.

As análises estatísticas para o modulo de elasticidade e tensão no limite de escoamento são apresentadas nos Apêndices XIII.A até XIII.B. Para o modulo de elasticidade e para a tensão no limite de escoamento, o torque, o tipo de argila e a interação entre eles foram significativos, sendo que a utilização da argila C30B e do torque de 45% foram mais favoráveis às respostas estudadas. Os modelos matemáticos obtidos para E e σ_y são apresentadas nas Equações 6.8 e 6.9, e apresentam coeficiente de regressão de 0,919 e 0,927, respectivamente. Já a análise estatística do alongamento na ruptura (Apêndice XIII.C) apresentou baixo coeficiente de correlação da regressão ($r^2 = 0,474$), ou seja, o modelo matemático estudado não permite descrever o comportamento do alongamento na ruptura.

$$E^{\prime(\chi_{AB},\dot{T})} = 3,01 - 0,11.\,\chi_{AB} - 0,05.\,\chi_{AB}^{2} - 0,05.\,\dot{T} + 0,12.\,\chi_{AB}.\,\dot{T} - 0,10.\,\chi_{AB}^{2}.\,\dot{T}$$
[6.8]

$$\sigma_{y}(\chi_{AB}, \dot{T}) = 47,54 - 1,44, \chi_{AB} - 0,49, \dot{T} + 0,43, \chi_{AB}, \dot{T} - 0,17, \chi_{AB}^{2}, \dot{T}$$
[6.9]

Os resultados demonstram que a adequada afinidade química da argila C30B com o terpolímero favorece a propriedade mecânica de resistência à tração uniaxial, em especial quando é aumentado do tempo de residência no processamento (45% de torque da rosca).

Na tentativa de correlacionar o efeito da concentração de argila organofílica com o módulo de elasticidade foram determinados os teores de MMTO para os corpos de prova de maior e menor módulo (conforme descrito anteriormente). O resultado desta análise é encontrado na Figura 6.31, através do qual se observa uma forte tendência de aumento no módulo de elasticidade com o aumento da concentração de argila organofílica; com exceção do composto ABS/(C20A+C30B)-45% (para o qual se propõe repetir a medida de concentração).

Entretanto, ainda que haja influência da concentração de argila sobre o módulo de elasticidade, é possível observar a influência do tipo de argila sobre esta propriedade através do deslocamento ascendente das regressões lineares da Figura 6.31 (partindo-se dos híbridos com a argila C20A para os híbridos com a argila C30B), o que evidencia que a maior afinidade química da argila Cloisite 30B é favorável ao módulo de elasticidade, como confirmado pela análise estatística.



Figura 6.31 – Correlação entre a concentração de argila organofílica e o módulo de elasticidade.

A influência do fator torque da rosca também pode ser evidenciada através do coeficiente angular das regressões lineares (apresentado na Tabela 6.16) obtido da Figura 6.31. Observa-se, que o coeficiente angular dos ajustes aumenta com a utilização do maior tempo de residência na extrusora (torque da rosca de 45%). Estes resultados sugerem que esta condição também é favorável ao módulo de elasticidade dos híbridos de ABS/MMTO, como indicado pela análise estatística (Apêndices XIII.A) dos resultados. Este comportamento é corroborado pelo composto ABS/C20A-70% que apesar do alto teor de argila organofílica apresenta menor coeficiente angular em relação ao mesmo composto processado a 45% de torque. Este comportamento se deve provavelmente à qualidade da interação polímero-argila.

Coeficiente angular
24.6
16.8
40.2
28.8
20,0
,0

Tabela 6.16 – Coeficiente angular da reta que correlaciona a concentração de MMTO com o módulo de elasticidade.

Ensaio de impacto Izod dos híbridos de ABS/MMTO

A resistência ao impacto do ABS e híbridos ABS/MMTO, com uma amostragem de 7 corpos de prova, é apresentada na Tabela 6.17 e Figura 6.32. Observa-se que o ABS em estudo apresenta alta resistência ao impacto, e que a adição de montmorilonita organofílica promoveu uma redução significativa, em torno de 72 e 84%, na resistência ao impacto da matriz de ABS. Reduções na resistência ao impacto do ABS também foram verificadas nos trabalhos de Tiwari & Natarajan¹¹ e Stretz *et al.*¹².

	Resistência ao impacto	Desvio Padrão
	(J/m)	(J /m)
ABS	183,4	± 6,0
ABS/C20A-45%	49,0	± 3,1
ABS/C20A-70%	44,9	± 1,5
ABS/C30B-45%	29,9	± 5,7
ABS/C30B-70%	38,7	± 5,2
ABS/(C20A+C30B)-45%	37,3	± 3,5
ABS/(C20A+C30B)-70%	51,0	± 4,5

Tabela 6.17 – Resistência ao impacto do ABS e ABS/MMTO



Figura 6.32 - Resistência ao impacto dos compostos ABS e ABS/MMTO

Entre os híbridos também foram verificadas diferenças significativas, as quais foram estudadas através de análise estatística a 95% de confiança, conforme apresentado no Apêndice XV. A fim de melhorar o grau de correlação do modelo estatístico aplicado às respostas obtidas através do ensaio de resistência ao impacto, foram avaliadas as curvas de probabilidade normal de Ri dos híbridos de ABS/MMTO. Desta forma, foi possível eliminar alguns pontos experimentais que se descaracterizam de uma população normal, conforme apresentado no Apêndice XIV.

A análise estatística indica que as duas variáveis, torque da rosca e tipo de argila, foram significativas para a resistência ao impacto (Ri), bem como a interação entre elas. O modelo

matemático que melhor se ajusta aos pontos experimentais é apresentado na Equação 6.10 e apresenta coeficiente de regressão de 0,846.

$$Ri(\chi_{AB}, \dot{T}) = 41,57 + 7,01. \chi_{AB} + 2,45. \chi_{AB}^{2} + 3,40. \dot{T} - 3,91. \chi_{AB}. \dot{T} + 2,32. \chi_{AB}^{2}. \dot{T}$$
[6.10]

Contrário ao que foi verificado para as demais propriedades mecânicas, térmicas e reológicas, a argila C30B e o torque de 45% são desfavoráveis à resistência ao impacto.

Levando-se em consideração os fatores apresentados por Chen & Evans⁵², pode-se tentar explicar o comportamento do sistema ABS/MMTO quando submetido a forças de impacto. Primeiramente, descartam-se os efeitos sobre a cristalinidade da matriz, pois o ABS é amorfo. Avaliando-se a temperatura de transição vítrea, a fase SAN apresenta T_g em torno 120 °C e a fase butadieno em torno de -90 °C⁹; sendo que o ensaio foi realizado a 21 °C, ou seja, abaixo da T_g da fase polar (em maior proporção), e acima da T_g da fase borrachosa que atua como modificador de impacto.

Como a fase polar polimérica apresenta maior afinidade química com a MMTO, e levando-se em consideração as demais propriedades estudadas, é provável que as argilas possam estar preferencialmente dispersas na fase SAN, talvez apresentando tactóides e estruturas intercaladas/esfoliadas (aqui ainda não estabelecidas).

Dasari et al.⁷¹ reportam que estruturas intercaladas são mais propensas à formação de microvazios do que as esfoliadas. Estes microvazios podem liberar restrições às deformações das cadeias poliméricas e induzir deformações por cisalhamento localizadas que podem favorecer a resistência ao impacto e dissipar as tensões, quando a T_g da matriz polimérica for abaixo da temperatura ambiente. Todavia, nanocompósitos poliméricos que apresentam T_g acima da ambiente, como o ABS, mostram uma redução significativa na sua tenacidade. Chen & Evans53
consideram que a perda de tenacidade do ABS é provavelmente devida às argilas dispersas na matriz que resistem a deformações microscópicas, impedindo que as regiões elastoméricas (butadieno) desempenhem a função de absorver energia na zona de propagação da falha em corpos de prova entalhados (como os estudados aqui).

Chen & Evans53, observaram uma redução na energia da tensão à ruptura ou tenacidade de nanocompósitos de ABS/MMTO. Os híbridos de ABS em estudo aqui, também, apresentam uma redução na energia da tensão à ruptura, inferida pela redução na deformação à ruptura (Tabela 6.15 e Anexos XI.A a XI.G) nos ensaios de tração e nos ensaios de impacto (Tabela 6.17).

Isto explicaria, em parte, as diferenças observadas entre os híbridos de ABS/MMTO contendo a argila C30B, especialmente quando processados a 45% de torque da rosca, daqueles contendo argila C20A e/ou quando processados a 70% de torque da rosca. À medida que a dispersão/intercalação das argilas organofílicas é favorecida na matriz polimérica há uma redução dos microvazios e deve prevalecer a estrutura em rede tridimensional formada pelas lamelas de argila, restringindo ainda mais a mobilidade da fase butadieno.

A verificação da intercalação/esfoliação da MMTO na matriz de ABS através de microscopia eletrônica de transmissão poderia auxiliar a interpretação destes resultados.

6.6. Discussões gerais

Através do planejamento experimental proposto e das propriedades estudadas neste trabalho, foi possível verificar uma maior afinidade química da argila Cloisite 30B com a matriz de ABS quando comparada a Cloisite 20A e/ou a mistura binária destas duas argilas. Esta maior afinidade química da argila C30B pode estar relacionada ao alto teor de acrilonitrila (46%) do

ABS Terluran[®] GP-35, que possivelmente apresenta adequada afinidade com os grupos hidroxietil presentes no modificador orgânico desta argila, observada também no cálculo do parâmetro de interação Flory-Huggins, melhor para a interação ABS-MMTO C30B. Enquanto que a argila C20A foi desfavorecida pelo baixo teor de butadieno (14%).

Também foi verificado que, quando há afinidade química polímero-argila, o uso do torque em níveis mais baixos (45%) contribui significativamente para a dispersão/intercalação das lamelas de argila, à medida que aumenta o tempo de residência dos híbridos na extrusora de dupla rosca. O perfil de rosca utilizado apresenta características específicas que favorecem a dispersão e cisalhamento necessários para obtenção de nanocompósitos poliméricos.

A influência da melhor dispersão/intercalação das lamelas de argila verificada para os híbridos contendo argila C30B e processadas com menor torque da rosca (45%) pôde ser observada nas diversas propriedades estudadas, conforme apresentado na Tabela 6.18 (Apêndice XIII), onde os híbridos ABS/MMTO estão dispostos na ordem da provável melhor dispersão/intercalação das argilas.

Através dos dados apresentados na Tabela 6.18 é pode-se observar que os resultados de difração de raios-X foram pouco conclusivos sobre a morfologia dos híbridos preparados neste estudo. Enquanto que as análises reológicas foram uma ferramenta bastante útil neste sentido, indicando diferenças significativas nas estruturas obtidas.

Através do índice de fluidez e da viscosidade a baixas taxas de cisalhamento verifica-se que o confinamento das cadeias poliméricas no interior das lamelas de argila é favorecido pelo uso da argila C30B e do torque da rosca de 45%, indicando uma provável melhoria da dispersão e interação polímero-argila. Da mesma forma, os valores de tanδ confirmam o aumento do caráter

pseudo-sólido nos híbridos contendo a argila de maior afinidade química (C30B) processados no maior tempo de residência (45% de torque da rosca).

Com o aumento da viscosidade observa-se uma mudança no comportamento reológico dos híbridos ABS/MMTO, causado pelo alinhamento das lamelas de argila no interior da matriz que favorecem a fluidez destes compostos nas taxas de cisalhamento usualmente observada no processamento industrial. O menor índice de pseudo-plasticidade foi verificado para o composto ABS/C30B-45%, uma vez que a possível melhor dispersão (desagregação) das lamelas deve facilitar sua mobilidade a altas taxas de cisalhamento.

O parâmetro n_{ω} , obtido através do ajuste do logaritmo da viscosidade complexa em função do logaritmo da frequência de oscilação, também se mostrou eficiente em indicar diferenças entre os híbridos obtidos. Sendo que, o comportamento das curvas G' e G'' (observado na Figura 6.24) indicam que os compostos contendo a argila C30B apresentam comportamento similar ao observado para sistemas esfoliados, indicando a possível formação de uma estrutura em rede; a qual foi beneficiada com o aumento de residência no menor torque da rosca.

Assume-se que as propriedades de módulo sob tração e sob cisalhamento (elasticidade, armazenamento e perda) dos híbridos foram favorecidas por uma possível melhoria na dispersão/intercalação das argilas na matriz polimérica, inferida principalmente pelas medidas reológicas e em especial com os híbridos contendo a MMTO C30B. Entretanto, o aumento da tensão na ruptura, combinada a reduções na deformação à ruptura e na resistência ao impacto, indicando redução da tenacidade dos híbridos de ABS, pode estar relacionado ao provável confinamento da fase butadieno na estrutura em rede formada pela dispersão das argilas na matriz de ABS. De acordo com Chen & Evans, a formação de microvazios, observado em híbridos de estrutura intercalada, tendem a oferecer menor restrição ao movimento das cadeias poliméricas,

se a temperatura do ensaio for acima da T_g do polímero, e induzem seu cisalhamento sob tensões de deformação. O ABS tem T_g acima da temperatura ambiente, as cadeias poliméricas têm mobilidade restrita e as argilas dispersas resistem às deformações microscópicas nas altas taxas de deformação dos ensaios de impacto, reduzindo drasticamente a tenacidade do ABS ou sua rigidez ao impacto. Esta combinação de resultados também sugere a possível presença de estruturas parcialmente esfoliadas, em especial as argilas MMTO C30B, que provavelmente estariam preferencialmente dispersas na fase SAN devido à afinidade química dos grupos OH destas MMTO, apresentando certa orientação ao redor da fase butadieno. A hipótese é que as lamelas de argila devam atuar como defeitos, pela provável resistência a deformações microscópicas das lamelas de argila, impedindo o butadieno de exercer o seu papel de absorver o impacto. Assim, a suposta melhoria na dispersão/intercalação dos híbridos contendo a Cloisite 30B, quando processados a 45% de torque da rosca, desfavoreceu a resistência ao impacto deste híbrido (Tabela 6.17).

A composição do ABS Terluran[®] GP-35 demonstrou influência sobre a afinidade química das argilas estudadas, bem como sobre as propriedades destes materiais, em especial sobre as propriedades térmicas, as quais foram influenciadas também pelas concentrações de argila nos híbridos ABS/MMTO. Desta forma, observa-se que o ABS em estudo por apresentar alto teor de acrilonitrila, possui boa estabilidade térmica, a qual foi reduzida com a adição de argila organofílica. Este comportamento foi atribuído à degradação inicial dos modificadores orgânicos das argilas, que possivelmente geraram compostos capazes de catalisar a degradação das cadeias poliméricas do ABS. Isso justificaria a maior redução na energia de ativação do composto ABS/C20A-70% que apresenta o maior teor de argila organofílica.

Observa-se ainda que os resultados obtidos para os híbridos ABS/MMTO deste trabalho foram similares aos obtidos em trabalhos anteriores realizados por outros autores. Entretanto, a comparação dos híbridos aqui preparados com as referências bibliográficas utilizadas deve ser feita com especial atenção, uma vez que o sistema ABS/MMTO apresenta maior complexidade em relação a outros híbridos polímero-argila. Uma vez que, como mencionado anteriormente, a proporção dos monômeros na matriz de ABS possibilita uma vasta combinação de propriedades, presença de fases distintas (estireno-acrilonitrila e butadieno) dificulta е а dispersão/intercalação das argilas nesta matriz.

O objetivo inicial do presente trabalho era encontrar um sistema com maior afinidade química da argila montmorilonita com o ABS, através do uso de uma mistura binária de argilas com diferentes modificadores orgânicos e da otimização das condições de processamento, na tentativa de se obter nanocompósitos de estrutura esfoliada e assim melhorar as propriedades termomecânicas da matriz de ABS. Porém, a caracterização dos híbridos indica a formação de estrutura intercalada e/ou parcialmente esfoliadas, com baixa afinidade química com a fase butadieno, assim algumas propriedades foram prejudicadas, entre elas a resistência ao impacto que é uma das propriedades de maior interesse no ABS.

Outro importante fator que pôde ser verificado no presente trabalho (através do composto ABS/C20A-70%) é a influência da concentração de argila sobre praticamente todas as propriedades estudadas, destacando a importância do controle de processo no preparo de híbridos poliméricos.

CONCLUSÕES

Dois concentrados de argilas montmorilonita organofílicas comerciais (Cloisite 20A e Cloisite 30B), com 20% em massa, e terpolímero ABS foram produzidos através de pré-mistura e processamento no estado fundido em extrusora dupla-rosca co-rotacional. As análises termogravimétricas confirmaram a presença das argilas organofílicas no teor de 20% em massa, e as análises de difração de raios-X indicaram intercalação da matriz de ABS nas lamelas de argilas.

Os híbridos de ABS/MMTO foram preparados a partir da diluição dos concentrados de argila (individuais e em mistura binária) para uma formulação contendo 4% em massa, através de intercalação no estado fundido em diferentes condições de processamento (45 e 70% de torque da rosca). A determinação da concentração de MMTO nos híbridos indicou certa variação do teor efetivo de MMTO em relação ao teor nominal, exigindo, desta forma, atenção especial durante as interpretações dos resultados. As análises de difração de raios-X indicaram que não houve aumento significativo na intercalação dos híbridos em relação à obtida para os concentrados de argila.

As análises reológicas mostraram diferenças significativas no comportamento dos híbridos de ABS/MMTO (caráter pseudo-sólido) frente ao comportamento plástico do ABS. Indicando que os melhores resultados para o módulo de armazenamento em regime oscilatório (G') foram obtidos pelos híbridos com argila Cloisite 30B, de maior afinidade química com a fase SAN, quando processados no maior tempo de residência na extrusora, no torque de 45%, apresentando-se favorável à formação de uma estrutura percolada em rede.

As análises termogravimétricas apresentaram redução na estabilidade térmica da matriz polimérica com a adição de argilas organofílicas. Este comportamento foi atribuído à combinação

dos seguintes fatores: degradação dos modificadores orgânicos das argilas, alta estabilidade térmica da matriz de ABS, e a possíveis degradações térmicas durante as etapas de processamento. Nos ensaios de flamabilidade (UL 94-HB) verificou-se um importante comportamento dos híbridos de ABS/MMTO em não apresentar gotejamento de material incandescente durante a queima, ao contrário do que ocorre com o ABS sem argila.

As propriedade mecânicas sob esforço de tração dos híbridos ABS/MMTO apresentaram melhorias significativas para o módulo de elasticidade e às tensões de escoamento e ruptura. A utilização da argila Cloisite 30B, simples ou mistura binária, apresentou uma tendência de melhores resultados, em especial, quando processados com maior tempo de residência, a 45% de torque da rosca, em extrusora dupla-rosca. Contudo, drásticas reduções na resistência ao impacto do ABS foram verificadas para os híbridos. Provavelmente, as lamelas de argila dispersas na matriz polimérica (intercaladas e/ou parcialmente esfoliadas) resistem às deformações microscópicas e impedem a fase butadieno de desempenhar seu papel de absorver a energia nas altas taxas de deformação sob impacto.

A hipótese de se usar uma mistura binária de MMTO, Cloisite 30B + Cloisite 20A, para favorecer interações da argila com a fase SAN e com o butadieno nos híbridos do terpolímero ABS, não apresentou resultados mais favoráveis nas propriedades físicas estudadas, quando comparado aos híbridos de ABS e Cloisite 30B (com modificador orgânico contendo grupos OH). Provavelmente, devido ao menor teor de butadieno (13%) do ABS estudado, que provavelmente teria melhor afinidade com a Cloisite 20A (modificador orgânico com dois grupos metil e dois sebos hidrogenados) e às condições de processamento aqui estudadas.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando os resultados obtidos nesta dissertação e em trabalhos realizados por outros grupos de pesquisa citados nas referências bibliográficas, pode-se sugerir para trabalhos futuros:

- Estudar o uso de compatibilizante (tipo, proporção, modo de preparo, etc.) para favorecer a afinidade química das argilas com a fase butadieno da matriz de ABS;

- Avaliar a afinidade química de diferentes argilas organofílicas com diferentes composições de ABS.

- O estudo comparativo entre híbridos de diferentes composições de ABS, que apresentem um mesmo grau de intercalação/esfoliação, sobre as propriedades termomecânicas;

- Otimização de outras variáveis de processamento buscando favorecer a dispersão/ esfoliação das argilas na matriz polimérica.

- Estudar efeitos da razão de aspecto, delaminação das argilas e formação de microvazios nos híbridos de ABS, seja com morfologias intercaladas ou esfoliadas, para testar hipóteses sobre as respostas das propriedades mecânicas, em especial na resistência ao impacto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹ OKAMOTO, M. **Polymer/clay nanocomposites**. In: Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, v. 8, p. 791–843, 2004

² MARK, H. F. Encyclopedia of polymer science and technology. New York: John Wiley & Sons, v. 1, p. 174-203 e v. 3, p. 336-352, 2003.

³ PAUL, D. R; ROBESON, L. M; **Polymer nanotechnology: Nanocomposites.** In: Polymer, v. 49, p. 3187-3204, 2008.

⁴ CERVANTES-Uc, J. M; CAUICH-RODRÍGUEZ, J. V; VÁZQUEZ-TORRES, H. GARFIAS-MESÍAS, L. F; PAUL, D. R. Thermal degradation of commercially available organoclays studied by TGA-FTIR. In: Thermochimica Acta. v. 457, p. 92-102, 2007.

⁵ DENNIS, H.R; HUNTER, D.L; CHANG, D; KIM, S; WHITE, J.L; CHO, JW; PAUL, D.R. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. In: Polymer. v. 42, p. 9513-9522, 2001.

⁶ MARGOLIS, J. M. Engineering plastics handbook. 1^a ed., Montreal: McGraw-Hill Companies, p. 101-130, 2005.

⁷ PATIÑO-SOTO, A. P; SÁNCHEZ-VALDES, S; RAMOS-DEVALLE, L. F. **Morphological and thermal properties of ABS/montmorillonite nanocomposites using ABS** with different AN contents. In: Macromolecular Materials Engineering, v. 292, p. 302–309, 2007.

⁸ PATIÑO-SOTO, A. P; SÁNCHEZ-VALDES, S; RAMOS-DEVALLE, L. F. **Morphological and thermal properties of ABS/montmorillonite nanocomposites using two different ABS polymers and four different montmorillonite clays**. In: Journal of Polymer Science, v. 46, p. 190-200, 2008.

⁹ MODESTI, M; BESCO, S; LORENZETTI, A; CAUSIN, V; MAREGA, C; GILMAR, J.W; FOX, D.M; TRULOVE, P.C; DE LONG, H.C; ZAMMARANO, M. **ABS/clay nanocomposites obtained by solution technique: Influence of clay organic modifiers**, In: Polymer degradation and Stability, v. 92, p. 2206-2213, 2007.

¹⁰ MODESTI, M; BESCO, S; LORENZETTI, A; ZAMMARANO, M; CAUSIN, V; MAREGA, C; GILMAR, J.W; FOX, D.M; TRULOVE, P.C; DE LONG, H.C; MAUPIN, P.H;

Imidazolium-modified Clay-based ABS nanocomposites: a comparison between meltblending and solution-sonication processes. In: Polymers for Advanced Technologies, v. 19, p. 1576-1583, 2008.

¹¹ TIWARI, R. R; NATARAJAN, U. Effect of organic modifiers and silicate type on filler dispersion, thermal, and mechanical properties of ABS-Clay nanocomposites. Journal of Applied Polymer Science, v. 110, p. 2374-2383, 2008.

¹² STRETZ, H. A; PAUL, D. R; CASSIDY, P. E. Poly(styrene-coacrylonitrile)/montmorillonite organoclay mixtures: a model system for ABS nanocomposites. Polymer, v. 46, p 3818-3830, 2005.

¹³ SANTOS, K. S; LIBERMAN, S. A; OVIEDO, M. A. S; MAULER, R. S. **Optimization of the mechanical properties of polypropylene-based nanocomposite via the addition of a combination of organoclays.** In: Composites, v. 40, p. 1199-1209, 2009.

¹⁴ WIEBECK, H; HARADA, J. Plásticos de engenharia. São Paulo: Artliber, 2005.

¹⁵ PLATT, D. K. **Engineering and high performance plastics**. Shawbury: Rapra Technology Limited, 2003.

¹⁶ BRYDSON, J. A. **Plastics materials**. 7^a ed., Oxford: Butterworth-Heinemann, p. 441-449, 1999.

¹⁷ RAY, S. S; OKAMOTO, M. **Polymer/layered silicate nanocompósitos: a review from preparation to processing**. In: Progress Polymer Science, v. 28, p. 1539-1641, 2003.

¹⁸ PAIVA, L. B; MORALES, A. R; DÍAZ, F. R. V. Organoclays: Properties, preparation and applications. In: Applied Clay Science, v. 42, p. 8-24, 2008.

¹⁹ KE, Y. C; STROEVE, P. **Polymer-layered silicate and silica nanocomposites**. 1^a ed., Amsterdam: Elsevier B.V., 2005.

²⁰ LUCKHAM, P. F; ROSSI, S. **The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions**. In: Advanced in Colloid and Interface Science, v.82, p 43-92, 1999.

²¹ VAIA, R. A; GIANNELIS, E. P. Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates. In: Macromolecules, v. 30, p. 7990-7999, 1997.

²² RAUWENDAAL, C. Polymer Extrusion. 4a ed., Cincinnati: Hanser, p. 576-631, 2001. ²³ TADMOR, Z; GOGOS, C. G. **Principles of polymer processing**. 2a ed., New York: J. Wiley, p. 322-599, 2001.

²⁴ MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos**. São Paulo: Artliber, 2005.

²⁵ KLEMENS, K. Co-rotating twin-screw extruders – Fundamentals, technology and applications. 1^a ed., Hanser: Cincinnati, 2007.

²⁶ ROSATO, D. V; ROSATO, D. V. Injection molding handbook: the complete molding operation technology, performance, economics. 2^a ed., New York: Chapman and Hall, 1995.

²⁷ OZCELIK, B; AZBAY, A; DEMIRBAS, E. Influence of injection parameters and mold materials on mechanical properties of ABS in plastic injection molding. In: International Communication in Heat and Mass Transfer, v. 37, p. 1359-1365, 2010.

²⁸ BRETAS, R. E. S; DAVILA, M. D. Reologia de polímeros fundidos. 2^a ed., São Carlos: EdUFSCar, 2005.

²⁹ LUCAS, E. F; SOARES, B. G; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e analise térmica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2001.

³⁰ NARANJO, A; NORIEGA, M. P; OSSWALD, T; ROLDÁN-ALZATE, A; SIERRA, J.
D. Plastics testing and characterization: industrial applications. 1^a ed., Cincinnati: Hanser, p. 7-53, 2008.

³¹ AMERICA SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. E168-06. Standard Practices for General Techniques of Infrared Quantitative Analysis, 2006. 17p.

³² MANTOVANI, GERSON LUIZ. Compatibilização por Extrusão Reativa de Blendas Poliméricas PBT/ABS e Estudo da Estabilização da Morfologia de Fases. São Carlos: Departamento de Engenharia de Materiais - Universidade Federal de São Carlos, 2002. 239 p. Tese (Doutorado)

³³ CULLITY, B. D. Elements of X-ray diffraction. 2^a ed., Addison-Wesley: Massachusetts, 1978.

³⁴ SAWYER, L. C; GRUBB, D. T; MEYERS, G. T. **Polymer microscopy.** 3^a ed. Springer: New York, 2008.

³⁵ AMERICA SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. E1641-07. Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry, 2007. 6p. ³⁶ AMERICA SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D1238-04c. Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer, 2004. 14p.

³⁷ AMERICA SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D638-10. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, 2010. 16p.

³⁸ AMERICA SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D635-10. Standard Test Method for Rate Burning and/or Extent and Time of Burning of Plastics in a Horizontal Position, 2010. 7p.

³⁹ SAADAT, A; NAZOCKDAST, H; SEPEHR, F; MEHRANPOUR, M. Linear and nonlinear melt rheology and extrudate swell of acrylonitrile-butadiene-styrene and organoclay-filled acrylonitrile-butadiene-styrene nanocomposite. In: Polymer Engineering Science, p. 2340-2349, 2010.

⁴⁰ LIM, S. –K; HONG, E. –P; SONG, Y. –H; PARK, B. J; CHOI, H. J; CHIN, I. –J. **Preparation and interaction characteristics of exfoliated ABS/organoclay nanocomposites**. In: Polymer Engineering and Science, p. 504-512, 2010.

⁴¹ KARAHALIOU, E. –K; TARANTILI, P. A. Preparation of Poly(acrylonitrilebutadiene-styrene)/Montmorillonite nanocomposites and degradation studies during extrusion reprocessing. In: Journal of applied Polymer Science, v. 113, p. 2271-2281, 2009.

⁴² CHEN, G; LIU, S; CHEN, S; QI, Z. **FTIR Spectra, Thermal Properties, and Dispersibility of a Polystyrene/Montmorillonite Nanocomposite.** In: Macromolecular Chemistry and Physics. v. 202, p. 1189-1193, 2001.

⁴³ ZHAO, J; MORGAN, A. B; HARRIS, J. D. Rheological characterization of polystyrene-clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion. In: Polymer, v. 46, p. 8641-8660, 2005.

⁴⁴ AOKI, Y. Dynamic properties of ABS polymer in the molten state. 5. Effect of grafting degree. In: Macromolecules, v. 20, p. 2208-2213, 1987.

⁴⁵ DURMUS, A; KASGOZ, A; MACOSKO, C. W. Linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites. Part I: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology. In: Polymer, v. 48, p. 4492-4502, 2007.

⁴⁶ WAGENER, R; REISINGER, T. J. G. A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites. In: Polymer, v. 44, p. 7513-7518, 2008.

⁴⁷ SÁNCHEZ, S. E; IBARRA, R. **Processing and rheological behavior of ABS/montmorillonite nanocomposites via single screw capillary extrusion.** In: Polymer Engineering and Science, p. 1-8, 2011.

⁴⁸ VERMANT, J; CECCIA, S; DOLGOVSKIJ, M. K; MAFFETTONE, P. L; MACOSKO, C. W. **Quantifying dispersion of layered nanocomposites via melt rheology.** In: Journal of Rheology, v. 51, p. 429-450, 2007.

⁴⁹ ACIERNO, D; SCARFATO, P. **Preparation and Characterization of PBT nanocomposites compounded with different montmorillonites.** In: Polymer Engineering and Science, v. 44, p. 1012-1018, 2004.

⁵⁰ CAMINO, G; TARTAGLIONE, G; FRACHE, A; MANFERTI, C; COSTA, G. **Thermal and combustion behavior of layered silicate-epoxy nanocomposites**. In Polymer Degradation and Stability, v. 90, p. 354-362, 2005.

⁵¹ YANG, M-H. The thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer under various gas conditions. In: Polymer testing, v. 19, p. 105-110, 2000.

⁵² CHEN, B; EVANS, J. R. G. **Impact strength of polymer-clay nanocomposites**. In: Soft Matter, v. 5, p. 3562-3584, 2009.

⁵³ CHEN, B; EVANS, J. R. G. Impact and tensile energies of fracture in polymer-clay nanocomposites. In: Polymer, v. 49, p. 5113-5118, 2008.

⁵⁴ BASF. **Product information** *Terluran*® **GP-35**; acessado em 14/06/2010: http://www.basf.com.br/default.asp?id=1309

⁵⁵ CAMPUS. **CAMPUS® datasheet** | *Terluran*[®] **GP-35**. Disponível em: http://www.campusplastics.com/campus/pt/datasheet/Terluran%C2%AE+GP-35/BASF/20/d4a7a7cd. Acessado em 19/01/2010.

⁵⁶ SOUTHERN CLAY. **Product Bulletin/Cloisite**[®]. Disponível em: http://www.scprod.com/product bulletins.asp. Acessado em 15/06/2010.

⁵⁷ COPERION WERNER & PFLEIDERER. Manual de Equipamento – ZSK 26Mc: part list. 2006.

⁵⁸ BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como Fazer Experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 3^a ed., Campinas: Editora Unicamp, 480 p., 2007. ⁵⁹ JANG, B. N; WANG, D; WILIE, C. A. Relationship between the solubility parameter of polymers and the clay dispersion in polymer/clay nanocomposites and the role of the surfactant. In: Macromolecules, v. 38, p. 6533-6543, 2005.

⁶⁰ UNDERWRITERS LABORATORIES INC. UL 94HB. Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances, 1998. 44p.

⁶¹ AMERICA SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D256-10. Standard Test Method for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics, 2010. 20p.

⁶² STRETZ, H. A; PAUL, D. R; LI, R; KESKKULA, H; CASSIDY, P. E. Intercalation and exfoliation relationships in melt processed poly(styrene-coacrylonitrile)/montmorillonite nanocomposites. In: Polymer, v. 46, p. 2621-2637, 2005.

⁶³ FORNES, T. D; YOON, P. J; KESKKULA, H; PAUL, D. R. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. In: Polymer, v. 42, p. 9929-9940, 2001.

⁶⁴ AMERICA SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D3835-02. Standard Test Method for Determination of Properties of polymeric Materials by Means of Capillary Rheometer, 2002. 11p.

⁶⁵ POLLI, H; PONTES, L. A. M; ARAUJO, A. S; BARROS, J. M. F; FERNANDES Jr., V. J. **Degradation behavior and kinetic study of ABS polymer**. In: Journal of Thermal analysis and Calorimetry, v. 95, p. 131-134, 2009.

⁶⁶ SUZUKI, M; WILKIE, C. A. **The thermal degradation of acrilonitrila-butadienestyrene terpolymer as studied by TGA/FTIR**. In Polymer Degradation and Stability, v. 47, p. 217-221, 1995.

⁶⁷ SHIMADA, J; KABUKI, K. **The mechanism of oxidative degradation of ABS resin. Part I. The mechanism of thermooxidative degradation.** In: Journal of Applied Polymer and Science, v. 12, p. 655-669, 1968.

⁶⁸ VAN KREVELEN, D.W. **Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions.** 3^a ed., p. 189-227, Amsterdam: Elsevier, 1992.

⁶⁹ FRITCH, L. W. **Proper drying of ABS: Don't take it casually.** In: Plastics Technology. 1980.

⁷⁰ MORGAN, A. B; WILKIE, C. A. **Flame retardant polymer nanocomposites.** 4^a ed., p. 1-87, New Jersey: John Wiley & Sons. 2007.

⁷¹ DASARI, A; YU, Z. Z; MAI, Y. W. In: Macromolecules, v. 40, p. 123-130, 2007 como apud CHEN, B; EVANS, J. R. G. **Impact and tensile energies of fracture in polymer-clay nanocomposites.** In: Polymer, v. 49, p. 5113-5118, 2008.

ANEXOS

ANEXO I – Ficha técnica *Terluran*[®] GP-35 – Base de dados CAMPUS[®]

Informação do produto

Produto de escoamento fácil para moldagem por injeção, com boa ductilidade, destinado para moldes com paredes finas e/ou comprimentos de fluxo adversos.

Propriedades reológicas	Valor	Unidade	Metodologia de teste
Índice de fluidez volumétrico	34	cm ³ /10min	ISO 1133
Temperatura	220	°C	ISO 1133
Carga	10	Kg	ISO 1133
Propriedades mecânicas	Valor	Unidade	Metodologia de teste
Módulo de tração	2300	MPa	ISO 527-1/-2
Tensão no escoamento	44	MPa	ISO 527-1/-2
Deformação no escoamento	2,4	%	ISO 527-1/-2
Deformação nominal na ruptura	12	%	ISO 527-1/-2
Resistência ao impacto Charpy (+23°C)	125	kJ/m²	ISO 179/1eU
Resistência ao impacto Charpy (-30°C)	90	kJ/m²	ISO 179/1eU
Res. impacto Charpy c/entalhe (+23°C)	19	kJ/m²	ISO 179/1eA
Res. impacto Charpy c/entalhe (-30°C)	7	kJ/m²	ISO 179/1eA
Propriedades térmicas	Valor	Unidade	Metodologia de teste
Temperatura de deflexão térmica (1.80 MPa)	78	°C	ISO 75-1/-2
Temperatura de deflexão térmica (0.45 MPa)	89	°C	ISO 75-1/-2
Temperatura de amolecimento Vicat (50°C/h 50N)	95	°C	ISO 306
Coef. de expansão térmica linear (parallel)	95	E-6/K	ISO 11359-1/-2
Flamabilidade UL94 a 1.5mm esp. nom.	HB	class	IEC 60695-11-10
Espessuras do tubo de teste	1,5	mm	IEC 60695-11-10
Cartão Amarelo (yellow card)	UL	-	-
Flamabilidade UL94 a espessura h	HB	class	IEC 60695-11-10
Espessuras do tubo de teste	0,8	mm	IEC 60695-11-10
Propriedades elétricas	Valor	Unidade	Metodologia de teste
Resistividade volumétrica específica	1,00E+13	Ohm*m	IEC 60093
Resistência elétrica	41	kV/mm	IEC 60243-1
Outras propriedades	Valor	Unidade	Metodologia de teste
Absorção de água	0,95	%	Sim. to ISO 62
Absorção de umidade	0,24	%	Sim. to ISO 62

Densidade	1040	kg/m³	ISO 1183
Propriedades para cálculos reológicos	Valor	Unidade	Metodologia de teste
Densidade do fundido	930	kg/m³	-
Condutividade térmica do fundido	0,16	W/(m K)	-
Capacidade térmica específica do fundido	2300	J/(kg K)	-
Tomporatura de giação	81	°C	
Temperatura de ejeção.	04	U	=
Produção de amostra para teste	Valor	Unidade	- Metodologia de teste
Produção de amostra para teste Moldagem por injeção - temperatura da	Valor	Unidade	- Metodologia de teste
Produção de amostra para teste Moldagem por injeção - temperatura da massa.	250	Unidade °C	- Metodologia de teste ISO 294
Produção de amostra para teste Moldagem por injeção - temperatura da massa. Temperatura do molde	Valor 250 60	Unidade °C °C	- Metodologia de teste ISO 294 ISO 10724
Produção de amostra para teste Moldagem por injeção - temperatura da massa. Temperatura do molde Velocidade de injeção	84 Valor 250 60 100	°C °C °C mm/s	Metodologia de testeISO 294ISO 10724ISO 294

Diagrama





APÊNDICES

APÊNCICE I – Determinação da composição do ABS Terluran[®] GP 35

Conforme descrito previamente na seção 2.7.1, a metodologia utilizada baseia-se na normalização das absorbâncias das bandas em 2238 cm⁻¹, 1495 cm⁻¹ e 967 cm⁻¹ relativas à acrilonitrila, estireno e butadieno, respectivamente.

Sendo a concentração da estrutura a ser determinada (c_i) definida pela Equação 2.3.

$$c_{i} = \frac{\frac{A_{i}}{k_{a_{i}}}}{\frac{A_{A}}{k_{a_{A}}} + \frac{A_{B}}{k_{a_{B}}} + \frac{A_{S}}{k_{a_{S}}}}$$
[2.3]

Onde, Ai é a absorbância relativa à estrutura a ser determinada e k_{ai} é a absortividade relativa à estrutura a ser determinada.

Sendo *A* as absorbâncias obtidas do espectro de FTIR e k_a , as absortividades determinadas por Mantovani G. L.³¹. Os sufixos A, B e S referem-se aos monômeros acrilonitrila, butadieno e estireno, respectivamente.

A Tabela I-1 apresenta os dados utilizados no cálculo das concentrações de cada monômero.

Tabela I-1 – Comprimento de onda (λ), absorbância (A) e absortividade (k_a) relativos aos monômeros de acrilonitrila, butadieno e estireno.

	λ (cm ⁻¹)	Α	k_a
Acrilonitrila	2236	1,3536	0,7602
Butadieno	966	0,9315	1,6453
Estireno	1492	1,3249	0,7968

Com os dados da Tabela I-1, foi possível calcular as concentrações de cada monômero conforme apresentado abaixo:

$$c_A(\%) = \frac{\frac{1,3536}{0,7602}}{\frac{1,3536}{0,7602} + \frac{0,9315}{1,6453} + \frac{1,3249}{0,7968}} \times 100 = 44\%$$

$$c_B(\%) = \frac{\frac{0,9315}{1,3536}}{\frac{1,3536}{0,7602} + \frac{0,9315}{1,6453} + \frac{1,3249}{0,7968}} \times 100 = 14\%$$

$$c_S(\%) = \frac{\frac{1,3249}{0,7968}}{\frac{1,3536}{0,7602} + \frac{0,9315}{1,6453} + \frac{1,3249}{0,7968}} \times 100 = 41\%$$

APÊNDICE II – Análise estatística do índice de fluidez (IF).

Fatorial 3.2 (duplicata) = 12 medidas

Erro puro da média quadrática = 0,016; r² = 0,96091; Ajuste = 0,92833

Estores	Efaitor	Erro puro	t(6)	n .	Intervalo de confiança	
ratores	Eleitos	Ello pulo	ι(0)	р	-95%	95%
Média	6,895500	0,036564	188,5857	0,000000	6,806030	6,984970
(1) χ_{AB} (Linear)	0,230000	0,089489	2,5701	0,042327	0,011028	0,448972
χ _{AB} (Quadrático)	0,466500	0,077629	6,0093	0,000957	0,276549	0,656451
(2) \dot{T} (Linear)	0,450667	0,073129	6,1627	0,000838	0,271728	0,629606
1L x 2L	-0,280000	0,089489	-3,1289	0,020354	-0,498972	-0,061028
1Q x 2L	0,571000	0,077629	7,3555	0,000323	0,381049	0,760951

Tabela II-1: Coeficiente de regressão para IF ($\alpha = 0.95$).

O modelo matemático que descreve o comportamento do índice de fluidez (IF) é apresentado na Equação I.

$$IF(\chi_{AB}, \dot{T}) = 6.9 + 0.1.\chi_{AB} + 0.2.\chi_{AB}^{2} + 0.2.\dot{T} - 0.1.\chi_{AB}.\dot{T} + 0.3.\chi_{AB}^{2}.\dot{T}$$

[I]

Onde: χAB é o parâmetro de interação de Flory-Huggins e Τ é o torque.

Fatores	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F	р
(1) χ_{AB} (Linear)	0,105800	1	0,105800	6,60562	0,042327
χ _{AB} (Quadrático)	0,578398	1	0,578398	36,11226	0,000957
(2) \dot{T} (Linear)	0,608288	1	0,608288	37,97841	0,000838
1L x 2L	0,156800	1	0,156800	9,78980	0,020354
1Q x 2L	0,866554	1	0,866554	54,10328	0,000323
Erro puro	0,096100	6	0,016017		
Total	2,458167	11			

Tabela II-2: Análise de variância	(ANOVA)	para IF	$(\alpha = 0.95)$).
-----------------------------------	---------	---------	-------------------	----



Figura II-1: Gráfico de paretos dos efeitos padronizados para IF.



Figura II-2: Curvas de nível descritas pelo modelo da Equação I.



Figura II-3: Gráfico da interação entre $\chi_{AB} e \dot{T}$ para IF.

APÊNDICE III – Análise estatística da viscosidade (η_0) à taxa de cisalhamento tendendo a 0 s⁻¹.

Fatorial 3.2 (duplicata) = 12 medidas

Erro puro da média quadrática = 6920000; $r^2 = 0,9939$; Ajuste = 0,98882

Estares	Efeites	Eme auro	h (f)		Intervalo de confiança	
Fatores	Elettos	Erro puro	l(b)	р	-95%	95%
Média	145092,9	760,018	190,9071	0,000000	143233,2	146952,6
(1) χ_{AB} (Linear)	-33425,0	1860,108	-17,9694	0,000002	-37976,5	-28873,5
χ_{AB} (Quadrático)	-22783,8	1613,583	-14,1200	0,000008	-26732,0	-18835,5
(2) \dot{T} (Linear)	-9000,8	1520,037	-5,9215	0,001033	-12720,2	-5281,4
1L x 2L	37975,0	1860,108	20,4155	0,000001	33423,5	42526,5
1Q x 2L	9186,2	1613,583	5,6931	0,001268	5238,0	13134,5

Tabela III-1: Coeficiente de regressão para η_0 ($\alpha = 0.95$).

Tabela III-2: Análise de variância (ANOVA) para η_0 ($\alpha = 0.95$).

Fatores	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F	р
(1) χ_{AB} (Linear)	2,234461E+09	1	2,234461E+09	322,8990	0,000002
χ_{AB} (Quadrático)	1,379666E+09	1	1,379666E+09	199,3737	0,000008
(2) \dot{T} (Linear)	2,426406E+08	1	2,426406E+08	35,0637	0,001033
1L x 2L	2,884201E+09	1	2,884201E+09	416,7921	0,000001
1Q x 2L	2,242849E+08	1	2,242849E+08	32,4111	0,001268
Erro puro	4,152000E+07	6	6,920000E+06		
Total	6,806650E+09	11			



Figura III-1: Gráfico de paretos dos efeitos padronizados para η_0 .



Figura III-2: Curvas de nível descritas pelo modelo da Equação 6.3.



Figura III-3: Gráfico da interação entre $\chi_{AB} e \dot{T}$ para η_0 .

APÊNDICE IV.A – Análise estatística do índice de pseudoplasticidade (*n*) a 210°C.

Fatorial 3.2 (duplicata) = 12 medidas

Erro puro da média quadrática =0,00019 ; $r^2 = 0,57036$; Ajuste = 0,39566

	Efaitas		+(6)	р	Intervalo de	e confiança
Fatores	Elettos	Erro puro	ι(0)	r	-95%	95%
Média	0,355668	0,003943	90,20758	0,000000	0,346020	0,365316
(1) χ_{AB} (Linear)	0,021075	0,009650	2,18400	0,071665	-0,002537	0,044687
χ_{AB} (Quadrático)	0,000466	0,008371	0,05570	0,957390	-0,020016	0,020949
(2) \dot{T} (Linear)	0,005381	0,007886	0,68237	0,520466	-0,013914	0,024676
1L x 2L	-0,018575	0,009650	-1,92492	0,102564	-0,042187	0,005037
1Q x 2L	-0,015741	0,008371	-1,88049	0,109081	-0,036224	0,004741

Tabela IV.A-1: Coeficiente de regressão para *n* a 210 °C ($\alpha = 0.95$).

Tabela IV.A-2: Análise de variância (ANOVA) para *n* a 210 °C ($\alpha = 0,95$).

	Soma	Graus de	Média	E	n
Fatores	Quadrática	liberdade	Quadrática	1,	р
(1) χ_{AB} (Linear)	0,000888	1	0,000888	4,769841	0,071665
χ_{AB} (Quadrático)	0,000001	1	0,000001	0,003102	0,957390
(2) \dot{T} (Linear)	0,000087	1	0,000087	0,465624	0,520466
1L x 2L	0,000690	1	0,000690	3,705325	0,102564
1Q x 2L	0,000659	1	0,000659	3,536231	0,109081
Erro puro	0,001117	6	0,000186		
Total	0,003390	11			

APÊNDICE IV.B – Análise estatística do índice de pseudoplasticidade (*n*) a 230°C.

Fatorial 3.2 (duplicata) = 12 medidas

Erro puro da média quadrática = 0,00050; r² = 0,7893; Ajuste = 0,0000

	Efaitas		+(6)		Intervalo de	e confiança
Fatores	Elettos	Erro puro	l(0)	р	-95%	95%
Média	0,392188	0,006464	60,67037	0,000000	0,376370	0,408005
(1) χ_{AB} (Linear)	-0,009750	0,015821	-0,61627	0,560352	-0,048462	0,028962
χ _{AB} (Quadrático)	-0,000038	0,013724	-0,00273	0,997908	-0,033619	0,033544
(2) \dot{T} (Linear)	-0,003717	0,012928	-0,28748	0,783416	-0,035351	0,027918
1L x 2L	0,000500	0,015821	0,03160	0,975813	-0,038212	0,039212
1Q x 2L	0,003050	0,013724	0,22224	0,831501	-0,030532	0,036632

Tabela IV.B-1: Coeficiente de regressão para *n* a 230 °C ($\alpha = 0.95$).

Tabela IV.B-2: Análise de variância (ANOVA) para *n* a 230 °C ($\alpha = 0,95$).

	Soma	Graus de	Média	F	n
Fatores	Quadrática	liberdade	Quadrática	1	Р
(1) χ_{AB} (Linear)	0,000190	1	0,000190	0,379793	0,560352
χ_{AB} (Quadrático)	0,000000	1	0,000000	0,000007	0,997908
(2) \dot{T} (Linear)	0,000041	1	0,000041	0,082644	0,783416
1L x 2L	0,000001	1	0,000001	0,000999	0,975813
1Q x 2L	0,000025	1	0,000025	0,049389	0,831501
Erro puro	0,003004	6	0,000501		
Total	0,003261	11			

APÊNDICE V – Análise estatística do módulo de armazenamento (G') quando $\omega \rightarrow 0$.

Como a análise não foi realizada em duplicata, considerou-se que as medidas em $\omega = 0,013 \text{ e } 0,016 \text{ s}^{-1}$ são medidas de um mesmo ponto experimental, possibilitando assim a obtenção do erro experimental. Esta aproximação é possível devido à existência de um pseudo-platô em G' dos nanocompósitos quando $\omega \rightarrow 0 \text{ s}^{-1}$.

Fatorial 3.2 (duplicata) = 12 medidas

Erro puro da média quadrática = 194727; $r^2 = 0.97633$; Ajuste = 0.9566

	Efaitos	Erro puro	t(6)		Intervalo de confiança	
Fatores	Elettos	Ello pulo	ι(0)	р	-95%	95%
Média	5474,57	127,4923	42,94039	0,000000	5162,61	5786,53
(1) χ_{AB} (Linear)	-2595,75	312,0312	-8,31888	0,000164	-3359,26	-1832,24
χ _{AB} (Quadrático)	-1221,91	270,6770	-4,51428	0,004042	-1884,24	-559,59
(2) \dot{T} (Linear)	-1365,49	254,9847	-5,35519	0,001736	-1989,42	-741,57
1L x 2L	3225,25	312,0312	10,33630	0,000048	2461,74	3988,76
1Q x 2L	-1096,86	270,6770	-4,05229	0,006709	-1759,19	-434,54

Tabela V-1: Coeficiente de regressão para G' ($\alpha = 0.95$).

Tabela V-2: Análise de variância (ANOVA) para G' ($\alpha = 0.95$).

Fatores	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F	р
(1) χ_{AB} (Linear)	13475836	1	13475836	69,2037	0,000164
χ_{AB} (Quadrático)	3968293	1	3968293	20,3787	0,004042
(2) \dot{T} (Linear)	5584395	1	5584395	28,6781	0,001736
1L x 2L	20804475	1	20804475	106,8392	0,000048
1Q x 2L	3197627	1	3197627	16,4211	0,006709
Erro puro	1168362	6	194727		
Total	49359502	11			



Figura V-1: Gráfico de paretos dos efeitos padronizados para G'.



Figura V-2: Superfície de resposta e curvas de nível descritas pelo modelo da Equação 6.4.



Figura V-3: Gráfico da interação entre $\chi_{AB} e \dot{T}$ para G'.

APÊNDICE VI – Análise estatística do módulo de perda (G") quando $\omega \rightarrow 0$.

Como a análise não foi realizada em duplicata, considerou-se que as medidas em $\omega = 0,013 \text{ e } 0,016 \text{ s}^{-1}$ são medidas de um mesmo ponto experimental, possibilitando assim a obtenção do erro experimental. Esta aproximação é possível devido à existência de um pseudo-platô em G" dos nanocompósitos quando $\omega \rightarrow 0 \text{ s}^{-1}$.

Fatorial 3.2 (duplicata) = 12 medidas

Erro puro da média quadrática = 12906,64; r² = 0,96783; Ajuste = 0,94101

	Efaitos	Erro puro	t(6)	~	Intervalo de confiança	
Fatores	Elettos	Ello pulo	1(0)	р	-95%	95%
Média	1540,503	32,82295	46,9337	0,000000	1460,19	1620,818
(1) χ_{AB} (Linear)	-863,325	80,33256	-10,7469	0,000038	-1059,89	-666,758
χ _{AB} (Quadrático)	-201,254	69,68589	-2,8880	0,027766	-371,77	-30,739
(2) \dot{T} (Linear)	-207,089	65,64590	-3,1546	0,019698	-367,72	-46,459
1L x 2L	450,825	80,33256	5,6120	0,001366	254,26	647,392
1Q x 2L	-263,121	69,68589	-3,7758	0,009226	-433,64	-92,606

Tabela VI-1: Coeficiente de regressão para G" ($\alpha = 0.95$).

Tabela VI-2: Análise de variância (ANOVA) para G" ($\alpha = 0.95$).

Fatores	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F	р
(1) χ_{AB} (Linear)	1490660	1	1490660	115,4956	0,000038
χ_{AB} (Quadrático)	107649	1	107649	8,3406	0,027766
(2) \dot{T} (Linear)	128444	1	128444	9,9518	0,019698
1L x 2L	406486	1	406486	31,4944	0,001366
1Q x 2L	184007	1	184007	14,2568	0,009226
Erro puro	77440	6	12907		
Total	2406846	11			



Figura VI-1: Gráfico de paretos dos efeitos padronizados para G".



Figura VI-2: Superfície de resposta e curvas de nível descritas pelo modelo da Equação 6.5.



Figura VI-3: Gráfico da interação entre $\chi_{AB} e \dot{T}$ para G".



APÊNDICE VII.A – Curvas de TGA e DTG do ABS em atmosfera inerte e oxidativa a 10°C/min.

Figura VII.A-1: Curva TGA e DTG do ABS em atmosfera inerte a10°C/min.



Figura VII.A-2: Curva TGA e DTG do ABS em atmosfera oxidativa a10°C/min.



APÊNDICE VII.B – Curvas de TGA e DTG do ABS/C20A-45% em atmosfera inerte e oxidativa a 10°C/min.

Figura VII.B-1: Curva TGA e DTG do ABS/C20A-45% em atmosfera inerte a10°C/min.



Figura VII.B-2: Curva TGA e DTG do ABS/C20A-45% em atmosfera oxidativa a10°C/min.



APÊNDICE VII.C – Curvas de TGA e DTG do ABS/C20A-70% em atmosfera inerte e oxidativa a 10°C/min.

Figura VII.C-1: Curva TGA e DTG do ABS/C20A-70% em atmosfera inerte a10°C/min.



Figura VII.C-2: Curva TGA e DTG do ABS/C20A-70% em atmosfera oxidativa a10°C/min.



APÊNDICE VII.D – Curvas de TGA e DTG do ABS/C30B-45% em atmosfera inerte e oxidativa a 10°C/min.

Figura VII.D-1: Curva TGA e DTG do ABS/C30B-45% em atmosfera inerte a10°C/min.



Figura VII.D-2: Curva TGA e DTG do ABS/C30B-45% em atmosfera oxidativa a10°C/min.


APÊNDICE VII.E – Curvas de TGA e DTG do ABS/C30B-70% em atmosfera inerte e oxidativa a 10°C/min.

Figura VII.E-1: Curva TGA e DTG do ABS/C30B-70% em atmosfera inerte a10°C/min.



Figura VII.E-2: Curva TGA e DTG do ABS/C30B-70% em atmosfera oxidativa a10°C/min.

APÊNDICE VII.F – Curvas de TGA e DTG do ABS/(C20A+C30B)-45% em atmosfera inerte e oxidativa a 10°C/min.



Figura VII.F-1: Curva TGA e DTG do ABS/(C20A+C30B)-45% em atmosfera inerte a10°C/min.



Figura VII.F-2: Curva TGA e DTG do ABS/(C20A+C30B)-45% em atmosfera oxidativa a10°C/min.

APÊNDICE VII.G – Curvas de TGA e DTG do ABS/(C20A+C30B)-70% em atmosfera inerte e oxidativa a 10°C/min.



Figura VII.G-1: Curva TGA e DTG do ABS/(C20A+C30B)-70% em atmosfera inerte a10°C/min.



Figura VII.G-2: Curva TGA e DTG do ABS/(C20A+C30B)-70% em atmosfera oxidativa

a10°C/min. 183 APÊNDICE VIII.A – Curvas termogravimétricas a três taxas de aquecimento e gráficos do logaritmo da taxa de aquecimento versus a temperatura absoluta para os nanocompósitos ABS/C20A-45%.



Figura VIII.A-1: Curvas termogravimétricas do ABS/C20A-45% a taxas de aquecimento: 5, 10 e 15 °C/min.



Figura VIII.A-2: Gráfico do logaritmo da taxa de aquecimento versus o inverso da temperatura para o ABS/C20A-45% a várias frações de perda de massa.

APÊNDICE VIII.B – Curvas termogravimétricas a três taxas de aquecimento e gráficos do logaritmo da taxa de aquecimento versus a temperatura absoluta para os nanocompósitos ABS/C20A-70%.



Figura VIII.B-1: Curvas termogravimétricas do ABS/C20A-70% a diferentes taxas de aquecimento: 5, 10 e 15 °C/min.



Figura VIII.B-2: Gráfico do logaritmo da taxa de aquecimento versus o inverso da temperatura para o ABS/C20A-70% a várias frações de perda de massa.

APÊNDICE VIII.C – Curvas termogravimétricas a três taxas de aquecimento e gráficos do logaritmo da taxa de aquecimento versus a temperatura absoluta para os nanocompósitos ABS/C30B-45%.



Figura VIII.C-1: Curvas termogravimétricas do ABS/C30B-45% a diferentes taxas de aquecimento: 5, 10 e 15 °C/min.



Figura VIII.C-2: Gráfico do logaritmo da taxa de aquecimento versus o inverso da temperatura para o ABS/C30B-45% a várias frações de perda de massa.

APÊNDICE VIII.D – Curvas termogravimétricas a três taxas de aquecimento e gráficos do logaritmo da taxa de aquecimento versus a temperatura absoluta para os nanocompósitos ABS/C30B-70%.



Figura VIII.D-1: Curvas termogravimétricas do ABS/C30B-70% a diferentes taxas de aquecimento: 5, 10 e 15 °C/min.



Figura VIII.D-2: Gráfico do logaritmo da taxa de aquecimento versus o inverso da temperatura para o ABS/C30B-70% a várias frações de perda de massa. 187

APÊNDICE IX – Análise estatística da energia de ativação (Ea).

Como a análise não foi realizada em duplicata, considerou-se os valores de Ea das conversões 20, 30 e 40% como sendo medidas de um mesmo ponto experimental, possibilitando assim a obtenção do erro experimental, conforme descrito nos resultados e discussões.

Fatorial 3.2 (triplicata) = 18 medidas

Erro puro da média quadrática = 28,5325; $r^2 = 0,96651$; Ajuste = 0,95395

	Efaitos		t(6)	2	Intervalo d	e confiança
Fatores	Elettos	Ello pulo	ι(0)	р	-95%	95%
Média	120,6833	1,541982	78,2651	0,000000	117,1275	124,2392
(1) χ _{AB}	-28,3667	3,083964	-9,1981	0,000016	-35,4783	-21,2550
(2) <i>Ť</i>	-35,2000	3,083964	-11,4139	0,000003	-42,3116	-28,0884
1 X 2	-12,3333	3,083964	-3,9992	0,003954	-19,4450	-5,2217

Tabela IX-1: Coeficiente de regressão para Ea ($\alpha = 0.95$).

Tabela IX-2: Análise de variância (ANOVA) para Ea ($\alpha = 0.95$).

Fatores	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F	р
(1) χ _{AB}	2414,003	1	2414,003	84,6054	0,000016
(2) <i>Ť</i>	3717,120	1	3717,120	130,2767	0,000003
1 x 2	456,333	1	456,333	15,9935	0,003954
Erro puro	228,260	8	28,533		
Total	6815,717	11			



Figura IX-1: Gráfico de paretos dos efeitos padronizados para Ea.



Figura IX-2: Superfície de resposta e curvas de nível descritas pelo modelo da Equação 6.7.



Figura IX-3: Gráfico da interação entre $\chi_{AB} e \dot{T}$ para Ea.

APÊNDICE X.A – Análise estatística (Fatorial 3.2) da taxa de queima.

Fatorial 3.2 (3 corpos de prova) = 18 medidas

Erro puro da média quadrática = 17,63509; $r^2 = 0,49297$; Ajuste = 0,28171

	Efaitas	Efeitos Erro puro	t(6)		Intervalo de confiança	
Fatores	Elettos	Erro puro	l(0)	р	-95%	95%
Média	36,11033	0,990636	36,45166	0,000000	33,9519	38,26874
(1) χ_{AB} (Linear)	5,42000	2,424534	2,23548	0,045163	0,1374	10,70260
χ _{AB} (Quadrático)	-2,29900	2,103204	-1,09309	0,295811	-6,8815	2,28349
(2) \dot{T} (Linear)	1,55022	1,981272	0,78244	0,449122	-2,7666	5,86704
1L x 2L	-5,09333	2,424534	-2,10075	0,057469	-10,3759	0,18927
1Q x 2L	-0,38467	2,103204	-0,18290	0,857934	-4,9672	4,19782

Tabela X.A-1: Coeficiente de regressão do fatorial 3.2 para taxa de queima ($\alpha = 0.95$).

Tabela X.A-2: Análise de variância (ANOVA) do fatorial 3.2 para taxa de queima (α=0,95).

Fatores	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F	р
(1) χ_{AB} (Linear)	88,1292	1	88,12920	4,997378	0,045163
χ_{AB} (Quadrático)	21,0714	1	21,07137	1,194855	0,295811
(2) \dot{T} (Linear)	10,7964	1	10,79636	0,612209	0,449122
1L x 2L	77,8261	1	77,82613	4,413141	0,057469
1Q x 2L	0,5899	1	0,58991	0,033451	0,857934
Erro puro	211,6211	12	17,63509		
Total	417,3764	17			



Figura X.A-1: Gráfico de paretos dos efeitos padronizados para taxa de queima.

APÊNDICE X.B – Análise estatística (Fatorial 2^2) da taxa de queima.

Fatorial 2^2 (3 corpos de prova) = 12 medidas

Erro puro da média quadrática = 14,6272; $r^2 = 0,6003$; Ajuste = 0,45042

Tabela X.B-1: Coeficiente de regressão do fatorial 2^2 para taxa de queima ($\alpha = 0.95$).

	Efaitos	Erro puro	t(6)	2	Intervalo de confiança	
Fatores	Elettos	Ello pulo	u(0)	р	-95%	95%
Média	36,87667	1,104053	33,40117	0,000000	34,3307	39,42262
(1) χ_{AB} (Linear)	5,42000	2,208106	2,45459	0,039652	0,3281	10,51190
(2) \dot{T} (Linear)	1,80667	2,208106	0,81820	0,436935	-3,2852	6,89857
1L x 2L	-5,09333	2,208106	-2,30665	0,049949	-10,1852	-0,00143

Tabela X.B-2: Análise de variância (ANOVA) do fatorial 2^2 para taxa de queima ($\alpha = 0.95$).

Fatores	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F	р
(1) χ_{AB} (Linear)	88,1292	1	88,12920	6,025022	0,039652
(2) \dot{T} (Linear)	9,7921	1	9,79213	0,669447	0,436935
1L x 2L	77,8261	1	77,82613	5,320645	0,049949
Erro puro	117,0176	8	14,62720		
Total	292,7651	11			



Figura X.B-1: Gráfico de paretos (fatorial 2^2) dos efeitos padronizados para taxa de queima.

		ABS			
	E (GPa)	σ _y (MPa)	ε _y (%)	σ_b (MPa)	ε _b (%)
CP1	2,41	46,06	2,45	37,44	7,11
CP2	2,41	46,74	2,45	37,31	9,28
CP3	2,55	46,65	2,41	38,76	7,78
CP4	2,41	46,67	2,45	40,98	4,92
CP5	2,52	46,79	2,33	36,78	9,59
CP6	2,40	46,63	2,43	38,71	8,22
CP7	2,61	46,81	2,40	39,57	4,86
CP8	2,55	46,33	2,43	39,75	6,01
CP9	2,56	46,38	2,42	39,39	6,35
CP10	2,67	46,93	2,28	39,44	7,10
CP11	2,38	46,70	2,43	39,94	6,34
CP12	2,38	46,79	2,43	40,50	5,61
Média	2,49	46,62	2,41	39,05	6,93
Desvio padrão	0,10	0,25	0,05	1,30	1,56

APÊNDICE XI.A – Relatórios de ensaio e curvas de tensão-deformação do ABS.





	ABS/C20A-45%								
	E (GPa)	σ _y (MPa)	ε _y (%)	σ_b (MPa)	ε _b (%)				
CP1	2,82	45,66	2,42	40,11	3,56				
CP2	2,78	46,28	2,43	39,99	6,42				
CP3	2,76	46,08	2,46	39,98	6,06				
CP4	2,67	46,12	2,43	38,58	8,24				
CP5	2,82	46,49	2,36	40,10	6,15				
CP6	2,81	45,84	2,45	41,45	3,89				
CP7	2,75	45,62	2,43	39,95	5,05				
CP8	2,68	45,71	2,56	38,70	7,11				
CP9	2,80	46,60	2,35	40,11	6,54				
CP10	2,84	46,04	2,37	39,63	6,00				
CP11	2,94	46,53	2,21	42,7	2,56				
CP12	2,81	45,83	2,46	40,90	4,34				
Média	2,79	46,07	2,41	40,18	5,49				
Desvio padrão	0,07	0,35	0,09	1,12	1,64				

APÊNDICE XI.B – Relatórios de ensaio e curvas de tensão-deformação do ABS/C20A-45%.

ABS/C20A-45%



	ABS/C20A-70%							
	E (GPa)	σ _y (MPa)	Ey (%)	σ _b (MPa)	ε _b (%)			
CP1	3,05	45,50	2,35	39,27	4,87			
CP2	3,10	46,40	2,30	38,09	6,04			
CP3	3,00	46,48	2,28	40,27	4,91			
CP4	3,02	46,01	2,29	38,69	5,92			
CP5	3,07	46,11	2,33	40,34	5,07			
CP6	3,05	46,24	2,33	39,53	6,39			
CP7	2,96	46,17	2,27	40,40	3,01			
CP8	3,05	46,32	2,33	39,43	6,08			
CP9	3,14	46,13	2,35	38,24	6,80			
CP10	2,92	46,15	2,39	39,07	6,04			
CP11	3,13	46,31	2,27	40,50	4,24			
CP12	3,10	45,96	2,32	39,20	5,69			
Média	3,05	46,15	2,32	39,42	5,42			
Desvio padrão	0,07	0,25	0,04	0,83	1,06			

APÊNDICE XI.C – Relatórios de ensaio e curvas de tensão-deformação do ABS/C20A-70%.

ABS/C20A-70%



	ABS/C30B-45%								
	E (GPa)	σ _y (MPa)	ε _y (%)	σ_b (MPa)	ε _b (%)				
CP1	3,22	49,55	2,23	40,80	5,39				
CP2	3,19	49,08	2,28	43,06	4,21				
CP3	3,45	49,32	2,17	41,78	4,55				
CP4	3,40	49,35	2,15	42,37	4,95				
CP5	3,27	49,66	2,26	41,80	5,37				
CP6	3,31	49,70	2,16	43,19	3,79				
CP7	3,21	49,67	2,18	42,87	4,98				
CP8	3,23	49,87	2,18	42,58	4,55				
CP9	2,94	49,73	2,25	44,50	4,05				
CP10	3,11	48,69	2,35	40,18	5,79				
CP11	3,28	49,51	2,17	42,93	4,56				
CP12	3,27	51,28	2,39	44,05	4,87				
Média	3,24	49,62	2,23	42,51	4,76				
Desvio padrão	0,13	0,62	0,08	1,24	0,59				

APÊNDICE XI.D – Relatórios de ensaio e curvas de tensão-deformação do ABS/C30B-45%.

ABS/C30B-45%



	ABS/C30B-70%								
	E (GPa)	σ _y (MPa)	Ey (%)	σ _b (MPa)	ε _b (%)				
CP1	3,05	48,49	2,39	40,80	6,41				
CP2	2,98	47,84	2,38	39,38	5,24				
CP3	3,07	47,59	2,34	39,49	4,53				
CP4	3,02	47,82	2,58	40,77	6,47				
CP5	3,18	48,01	2,38	39,85	5,59				
CP6	3,15	48,67	2,33	40,49	6,81				
CP7	3,02	48,09	2,47	40,93	5,80				
CP8	2,93	48,05	2,45	39,38	6,43				
CP9	2,99	48,89	2,44	40,56	5,70				
CP10	3,11	48,17	2,42	40,10	7,16				
CP11	2,82	47,96	2,43	42,02	3,83				
CP12	2,82	46,91	2,13	39,09	7,13				
Média	3,01	48,04	2,39	40,24	5,92				
Desvio padrão	0,11	0,51	0,11	0,85	1,02				

APÊNDICE XI.E – Relatórios de ensaio e curvas de tensão-deformação do ABS/C30B-70%.

ABS/C30B-70%



APÊNDICE XI.F – Relatórios de ensaio e curvas de tensão-deformação do ABS/(C20A+C30B)-45%.

	ABS/(C20A+C30B)-45%								
	E (GPa)	σ _y (MPa)	Ey (%)	σ _b (MPa)	ε ₀(%)				
CP1	3,12	48,27	2,44	41,12	5,23				
CP2	3,13	48,58	2,36	41,82	4,90				
CP3	3,15	48,71	2,42	41,20	5,58				
CP4	3,04	48,71	2,49	42,08	4,92				
CP5	3,07	48,74	2,39	40,27	6,30				
CP6	3,32	48,45	2,25	40,19	3,39				
CP7	3,17	48,79	2,50	41,64	5,81				
CP8	3,15	48,45	2,50	40,64	6,12				
CP9	3,16	48,29	2,42	41,47	5,25				
CP10	3,19	48,09	2,41	40,39	5,60				
CP11	3,20	48,26	2,44	39,24	6,79				
CP12	3,10	48,23	2,39	41,54	4,49				
Média	3,15	48,46	2,42	40,97	5,36				
Desvio padrão	0,07	0,24	0,07	0,83	0,90				

ABS/(C20A+C30B)-45%



	APÊNDICE	XI.G	-	Relatórios	de	ensaio	e	curvas	de	tensão-deformação	do
ABS/	(C20A+C30B)-	-70%.									

	ABS/(C20A+C30B)-70%											
	E (GPa)	σ _y (MPa)	ε _y (%)	σ _b (MPa)	ε _b (%)							
CP1	2,80	47,00	2,46	38,10	6,72							
CP2	2,80	46,65	2,47	39,43	5,94							
CP3	2,76	47,07	2,30	38,69	7,88							
CP4	2,97	47,07	2,45	39,24	7,86							
CP5	3,03	46,84	2,32	38,70	5,59							
CP6	2,86	46,72	2,28	39,39	7,09							
CP7	2,81	46,62	2,24	39,25	7,06							
CP8	2,74	46,68	2,64	39,54	6,75							
CP9	2,72	46,61	2,29	39,80	6,37							
CP10	2,84	47,04	2,74	37,40	9,54							
CP11	2,69	47,61	2,66	37,99	8,26							
CP12	2,65	47,19	2,66	40,01	7,12							
CP13	2,97	46,33	2,27	38,51	8,93							
CP14	2,98	46,78	2,27	38,46	9,06							
Média	2,83	46,87	2,43	38,89	7,44							
Desvio padrão	0,12	0,32	0,18	0,75	1,19							



APÊNDICE XII – Curvas de probabilidade normal dos módulos de elasticidade (E).

A fim de melhorar o grau de correlação dos modelos estatísticos aplicados às respostas obtidas através do ensaio de tração uniaxial, foram avaliada as curvas de probabilidade normal dos módulos de elasticidade dos híbridos de ABS/MMTO. Desta forma, foi possível eliminar alguns pontos experimentais que se descaracterizam de uma população normal.



Figura XII: Gráfico de probabilidade normal dos módulos de elasticidade: a) ABS/C20A-45%;
b) ABS/C20A-70%; c) ABS/C30B-70%; d) ABS-C30B-70%; e) ABS/(C20A+C30B)-45%; f) ABS/(C20A+C30B)-70%.

APÊNDICE XIII.A – Análise estatística do módulo de elasticidade (E).

Fatorial 3.2 (8 a 10 corpos de prova) = 57 medidas

Erro puro da média quadrática = 0,0029094; r² = 0,919; Ajuste = 0,911

	Efaitos	Erro puro	t(6)	n	Intervalo de confiança		
Fatores	Elettos	Erro puro	u(0)	р	-95%	95%	
Média	3,009501	0,007168	419,8366	0,000000	2,995110	3,023892	
(1) χ_{AB} (Linear)	-0,213806	0,017810	-12,0046	0,000000	-0,249561	-0,178050	
χ_{AB} (Quadrático)	-0,097037	0,015036	-6,4539	0,000000	-0,127223	-0,066852	
(2) \dot{T} (Linear)	-0,092969	0,014337	-6,4848	0,000000	-0,121751	-0,064188	
1L x 2L	0,234806	0,017810	13,1837	0,000000	0,199050	0,270561	
1Q x 2L	-0,195413	0,015036	-12,9967	0,000000	-0,225598	-0,165227	

Tabela XIII.A-1: Coeficiente de regressão para E ($\alpha = 0.95$).

Tabela XIII.A-2: Análise de variância (ANOVA) para E ($\alpha = 0.95$).

Fatores	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F	р
(1) χ_{AB} (Linear)	0,419277	1	0,419277	144,1116	0,000000
χ _{AB} (Quadrático)	0,121183	1	0,121183	41,6523	0,000000
(2) \dot{T} (Linear)	0,122347	1	0,122347	42,0525	0,000000
1L x 2L	0,505684	1	0,505684	173,8112	0,000000
1Q x 2L	0,491435	1	0,491435	168,9135	0,000000
Erro puro	0,148379	51	0,002909		
Total	1,823888	56			



Figura XIII.A-1: Gráfico de paretos dos efeitos padronizados para E.



Figura XIII.A-2: Superfície de resposta e curvas de nível descritas pelo modelo da Equação 6.8.



Figura XIII.A-3: Gráfico da interação entre $\chi_{AB} e \dot{T}$ para E.

APÊNDICE XIII.B – Análise estatística da tensão no limite de escoamento (σ_y).

Fatorial 3.2 (8 a 10 corpos de prova) = 57 medidas

Erro puro da média quadrática = 0,1487896; r² = 0,927; Ajuste = 0,919

	Efaitos	Erro puro	t(6)	n	Intervalo de confiança		
Fatores	Elettos	Erro puro	l(0)	р	-95%	95%	
Média	47,53651	0,051262	927,3159	0,000000	47,43359	47,63942	
(1) χ_{AB} (Linear)	-2,87856	0,127366	-22,6006	0,000000	-3,13425	-2,62286	
χ_{AB} (Quadrático)	-0,00065	0,107524	-0,0060	0,995200	-0,21651	0,21521	
(2) \dot{T} (Linear)	-0,98888	0,102525	-9,6452	0,000000	-1,19471	-0,78305	
1L x 2L	0,86256	0,127366	6,7722	0,000000	0,60686	1,11825	
1Q x 2L	-0,33515	0,107524	-3,1170	0,003000	-0,55101	-0,11929	

Tabela XIII.B-1: Coeficiente de regressão para σ_y ($\alpha = 0.95$).

Tabela XIII.B-2: Análise de variância (ANOVA) para σ_y ($\alpha = 0.95$).

Fatores	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F	р
(1) χ_{AB} (Linear)	75,9997	1	75,99973	510,7866	0,000000
χ_{AB} (Quadrático)	0,0000	1	0,00001	0,0000	0,995200
(2) \dot{T} (Linear)	13,8420	1	13,84199	93,0307	0,000000
1L x 2L	6,8240	1	6,82397	45,8632	0,000000
1Q x 2L	1,4456	1	1,44557	9,7156	0,003000
Erro puro	7,5883	51	0,14879		
Total	103,3726	56			



Figura XIII.B-1: Gráfico de paretos dos efeitos padronizados para σ_y .



Figura XIII.B-2: Superfície de resposta e curvas de nível descritas pelo modelo da Equação 6.9.



Figura XIII.B-3: Gráfico da interação entre $\chi_{AB} e \dot{T}$ para σ_y .

APÊNDICE XIII.C – Análise estatística da elongação na ruptura (ε_b).

Fatorial 3.2 (8 a 10 corpos de prova) = 57 medidas

Erro puro da média quadrática = 0,7454544; r² = 0,474; Ajuste = 0,423

	Efaitas		+(6)		Intervalo de confiança		
Fatores	Elettos	Erro puro	u(0)	р	-95%	95%	
Média	5,759128	0,114742	50,19182	0,000000	5,52877	5,989483	
(1) χ_{AB} (Linear)	0,103222	0,285088	0,36207	0,718795	-0,46912	0,675560	
χ_{AB} (Quadrático)	1,029050	0,240674	4,27569	0,000084	0,54588	1,512224	
(2) \dot{T} (Linear)	1,059978	0,229485	4,61895	0,000026	0,59927	1,520688	
1L x 2L	-0,516222	0,285088	-1,81075	0,076072	-1,08856	0,056116	
1Q x 2L	0,415800	0,240674	1,72765	0,090104	-0,06737	0,898974	

Tabela XIII.C-1: Coeficiente de regressão para ε_b ($\alpha = 0.95$).

Tabela XIII.C-2: Análise de variância (ANOVA) para ε_b ($\alpha = 0.95$).

Fatores	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F	р
(1) χ_{AB} (Linear)	0,09773	1	0,09773	0,13110	0,718795
χ _{AB} (Quadrático)	13,62807	1	13,62807	18,28157	0,000084
(2) \dot{T} (Linear)	15,90402	1	15,90402	21,33467	0,000026
1L x 2L	2,44420	1	2,44420	3,27880	0,076072
1Q x 2L	2,22500	1	2,22500	2,98476	0,090104
Erro puro	38,01817	51	0,74545		
Total	72,31029	56			



Figura XIII.C-1: Gráfico de paretos dos efeitos padronizados para ε_b .



Figura XIII.C-2: Superfície de resposta e curvas de nível descritas pelo modelo da Equação 6.10.



Figura XIII.C-3: Gráfico da interação entre $\chi_{AB} e \dot{T}$ para ε_b .

APÊNDICE XIV – Curvas de probabilidade normal da resistência ao impacto (Ri).

A fim de melhorar o grau de correlação do modelo estatístico aplicado às respostas obtidas através do ensaio de resistência ao impacto, foram avaliadas as curvas de probabilidade normal de Ri dos híbridos de ABS/MMTO. Desta forma, foi possível eliminar alguns pontos experimentais que se descaracterizam de uma população normal.



Figura XIV: Gráfico de probabilidade normal da resistência ao impacto: a) ABS/C20A-45%; b) ABS/C20A-70%; c) ABS/C30B-70%; d) ABS-C30B-70%; e) ABS/(C20A+C30B)-45%; f) ABS/(C20A+C30B)-70%.

APÊNDICE XV - Análise estatística da resistência ao impacto (Ri).

Fatorial 3.2 (6 a 7 corpos de prova) = 39 medidas

Erro puro da média quadrática = 13,75876; $r^2 = 0,846$; Ajuste = 0,823

	Efaitas		+(6)	р	Intervalo de confiança		
Fatores	Elettos	Erro puro	u(0)	P	-95%	95%	
Média	41,57534	0,596222	69,73137	0,000000	40,3623	42,78837	
(1) χ_{AB} (Linear)	14,01587	1,459223	9,60502	0,000000	11,0471	16,98468	
χ _{AB} (Quadrático)	4,91518	1,265829	3,88298	0,000468	2,3398	7,49053	
(2) \dot{T} (Linear)	6,79729	1,192443	5,70030	0,000002	4,3712	9,22333	
1L x 2L	-7,82920	1,459223	-5,36532	0,000006	-10,7980	-4,86039	
1Q x 2L	4,64470	1,265829	3,66930	0,000851	2,0694	7,22005	

Tabela XV-1: Coeficiente de regressão para Ri ($\alpha = 0.95$).

Tabela XV-2: Análise de variância (ANOVA) para Ri ($\alpha = 0.95$).

Fatores	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F	р
(1) χ_{AB} (Linear)	1269,335	1	1269,335	92,25650	0,000000
χ_{AB} (Quadrático)	207,448	1	207,448	15,07750	0,000468
(2) \dot{T} (Linear)	447,070	1	447,070	32,49346	0,000002
1L x 2L	396,069	1	396,069	28,78665	0,000006
1Q x 2L	185,244	1	185,244	13,46373	0,000851
Erro puro	454,039	33	13,759		
Total	2948,109	38			



Figura XV-1: Gráfico de paretos dos efeitos padronizados para Ri.



Figura XV-2: Superfície de resposta e curvas de nível descritas pelo modelo da Equação 6.11.



Figura XV-3: Gráfico da interação entre $\chi_{AB} e \dot{T}$ para Ri.

Híbrido ABS/MMTO	d001 (nm)	IF (g/10 min.)	η ₀ (Pa.s)	n (a 210 °C)	$G'_{\omega = 0,013 \text{ s-1}}$ (Pa)	$G''_{\omega = 0,013 \text{ s-1}}$ (Pa)	tanδ (G"/G')	- n _w
ABS/C30B-45%	3,41	6,5	1,96 x 10 ⁵	0,33	8547	2378	0,28	0,78
ABS/(C20A+C30B)-45%	3,34	6,6	1,32 x 10 ⁵	0,36	6163	1762	0,29	0,78
ABS/C20A-70%	3,47	6,8	1,47 x 10 ⁵	0,37	5586	1326	0,24	0,79
ABS/C30B-70%	3,34	6,8	1,43 x 10 ⁵	0,37	4916	1679	0,34	0,69
ABS/(C20A+C30B)-70%	3,47	7,9	1,32 x 10 ⁵	0,35	3141	1068	0,34	0,71
ABS/C20A-45%	3,41	7,0	1,25 x 10 ⁵	0,37	3134	896	0,29	0,73

Tabela 6.18.a – Tabela comparativa entre as propriedades dos híbridos de ABS/MMTO.

Tabela 6.18.b – Tabela comparativa entre as propriedades dos híbridos de ABS/MMTO.

Híbrido ABS/MMTO	% MMTO (%)	T5% (oxidativa) (°C)	T _{deg1} (oxidativa) (°C)	Ea (kJ/mol)	Taxa de queima (mm/min.)	E (GPa)	σ _b (MPa)	Resistência ao impacto (J/m)
ABS/C30B-45%	4,4	359,2	414,1	146,3	30,72	3,24	42,51	29,9
ABS/(C20A+C30B)-45%	4,5	361,6	416,7	-	33,53	3,15	40,97	38,9
ABS/C20A-70%	5,7	354,4	413,7	82,7	37,94	3,05	39,42	47,7
ABS/C30B-70%	3,9	350,3	413,5	123,4	37,62	3,01	40,24	40,2
ABS/(C20A+C30B)-70%	4,0	352,1	414,0	-	35,08	2,86	38,88	52,5
ABS/C20A-45%	4,3	351,9	412,8	130,3	41,23	2,79	40,45	47,6