

Influência das Condições de Processamento na Obtenção de Blendas PBT/ABS

José D. Ambrósio, Luiz A. Pessan, Nelson M. Larocca, Elias Hage Jr.
Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar

Resumo: Foram desenvolvidos dispositivos para obtenção de fitas extrudadas de blendas poli(tereftalato de butileno)/terpolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (PBT/ABS), que serviram para correlacionar diretamente as condições de preparação destas blendas em extrusoras com rosca dupla corotacional e interpenetrante (ERDCI) com as suas propriedades. Quando compatibilizada com terpolímero reativo metacrilato de metila-co-metacrilato de glicidila-co-acrilato de etila (MGE), a blenda ternária PBT/ABS/MGE apresentou maior viscosidade, menor entalpia de fusão e menor temperatura de transição frágil dúctil (TTFD) que a blenda binária PBT/ABS, devido possivelmente à reação do grupo epóxi do MGE com os terminais de cadeias do PBT. A blenda compatibilizada e processada com velocidade de rotação das roscas de 120 rpm apresentou maior viscosidade, menor entalpia de fusão e melhores propriedades de resistência ao impacto que aquela processada a 240 rpm. A maior velocidade de rotação das roscas pode ter degradado os componentes da blenda. A taxa de alimentação foi a variável de processo que mais influenciou nas propriedades da blenda, pois a taxa de 3,5 kg/h deteriorou completamente as propriedades de impacto, reduziu a viscosidade e aumentou a entalpia de fusão, quando comparada com a taxa de 7,0 kg/h. A deterioração das propriedades de impacto foi atribuída ao maior tempo de residência da blenda na ERDCI, que submeteu a blenda ao cisalhamento e à temperatura por mais tempo, causando degradação dos componentes da blenda.

Palavras-chave: *Blenda PBT/ABS, extrusora com rosca dupla, processamento de polímeros.*

Influence of the Processing Parameters During Preparation of PBT/ABS Blends

Abstract: In order to correlate processing conditions in intermeshing co-rotational twin-screw extrusion (ICTSE) and properties of PBT/ABS blends, devices have been developed to obtain extruded strips from PBT/ABS blends. The PBT/ABS blend compatibilized with reactive copolymer methyl methacrylate- glycidyl methacrylate (MGE) has shown higher viscosity, lower heat of fusion and lower ductile-brittle transition temperature (DBTT) when compared to the non compatibilized PBT/ABS blend, possibly due to chemical reactions between MGE epoxy groups and the molecule end groups from PBT. Concerning the screw rotation, the compatibilized blend processed with 120 rpm has shown higher viscosity, lower heat of fusion and better impact strength properties than the one processed with 240 rpm. This could be a consequence of degradation of the blend components, caused by higher screw rotation. The feeding rate has presented itself as the processing parameter with the greater influence on blend properties. A feeding rate of 3.5 kg/h has severely compromised impact strength properties, reduced the viscosity and increased the heat of fusion, in contrast to a feeding rate of 7.0 kg/h. These observations can be attributed to a higher residence time, with the blend being submitted to higher temperature and shear for a long time, leading to the degradation of blend constituents.

Keywords: *PBT/ABS blend, twin screw extruder, polymer processing.*

Introdução

Em contraste com boas propriedades de um polímero de engenharia, o poli(tereftalato de butileno) (PBT) apresenta baixa resistência ao impacto quando ensaiado com entalhe. Hage et al.^[1] mostraram que o terpolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) é modificador de impacto para o PBT, tornando a blenda PBT/ABS super tenaz. A tenacidade foi alcançada sob certas condições de processo e concentrações específicas de borracha no terpolímero de ABS, assim Hale et al.^[2-4] compatibilizaram a blenda PBT/ABS para ampliar seu elevado nível de tenacidade em outras condições de processamento. O terpolímero acrílico MGE composto por metacrilato de metila (MMA), metacrilato de glicidila (GMA) e acrilato de etila (EA), foi usado para a compatibilização reativa durante a extrusão. Através do grupo epóxi do GMA, o MGE reagiu com o PBT e os segmentos ricos em MMA das moléculas enxertadas PBT-g-MGE tornaram-se miscíveis na fase estireno-acrilonitrila (SAN) do ABS. Utilizando reometria de torque, Mantovani^[5] verificou que ocorreu aumento acentuado do torque quando o MGE foi adicionado à blenda PBT/ABS, e ilustrou a reação de compatibilização da blenda PBT/ABS/MGE. A partir de então foram realizadas diversas pesquisas^[6-11] com a blenda PBT/ABS compatibilizada com o terpolímero MGE, porém as variáveis de

processamento investigadas se restringiram à comparação entre extrusoras com rosca simples e dupla, e perfil térmico na extrusão e na moldagem por injeção. Mais recentemente foram realizadas pesquisas para verificar a influência das condições de processamento em extrusora com rosca dupla corotacional e interpenetrante (ERDCI), sobre as características da blenda PBT/ABS^[12], cujos resultados serão em parte apresentados neste estudo.

A blenda PBT/ABS vem despertando o interesse de diversos pesquisadores na busca de compatibilizantes diferentes do MGE. Um destes estudos foi realizado por Yao et al.^[13] que compatibilizaram a blenda PBT/ABS com uma mistura do copolímero estireno-acrilonitrila-anidrido maleico (ASMA) e resina epóxi, e observaram com análises comparativas da morfologia e das propriedades reológicas que a resina epóxi pode ser um agente de acoplamento, que leva a formação do copolímero grafitizado ASMA-EP-PBT, e compatibiliza efetivamente a blenda PBT/ABS. Sun et al.^[14] compatibilizaram a blenda PBT/ABS com o copolímero estireno-acrilonitrila-glicidil metacrilato (SAG), e verificaram que o SAG era miscível no SAN e podia reagir com os grupos carboxilas e hidroxilas do PBT, sendo o efeito da compatibilização comprovado através de análises morfológica, reológica e nas propriedades mecânicas.

Autor para correspondência: José D. Ambrósio, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luis Km 235, CP 147, CEP: 13565-905, São Carlos, SP, Brasil. E-mail: donato@ccdm.ufscar.br

Durante a mistura de blendas em ERDCI é importante conhecer a influência das condições de processamento sobre a morfologia e propriedades da blenda, de modo que o processo de mistura se adeque às características dos componentes da blenda. A ERDCI é provavelmente a mais importante e complexa dentre todas as extrusoras com rosca dupla, sua montagem envolve diferentes tipos de discos misturadores interpenetrantes e auto-limpantes^[15]. Existe um número significativo de configurações e condições de operações em uma ERDCI, o que a torna muito versátil e proporcionam variáveis específicas de processamento, isto a distingue das demais técnicas para preparação de blendas poliméricas^[16].

Após a etapa de mistura as blendas poliméricas podem se tornar homogêneas com os componentes miscíveis formando uma única fase, ou heterogêneas com os componentes imiscíveis formando mais de uma fase. A morfologia e as propriedades de uma blenda imiscível dependem da uniformidade da mistura dos componentes e das fases presentes, sendo que as misturas podem ter caráter dispersivo ou distributivo^[17,18]. O processo de mistura de blendas imiscíveis não é simples devido à dificuldade do controle das variáveis de processo, que influenciam a dispersão e distribuição de suas fases, pois durante o processo de mistura a fase dispersa tende a quebrar e coalescer simultaneamente com o nível de cisalhamento e de alongação impostos no processamento^[14].

Uma das formas de entender e controlar o processamento em ERDCI é através de simulação numérica. Bravo e Hrymak^[19] simularam os perfis de velocidade e pressão em blocos com cinco discos misturadores, comparando os resultados com experimentos realizados por McCullough e Hilton^[20]. Foi verificado que as pressões mais elevadas da ordem de 300 psi ocorreram na região de interpenetração, ou seja, no encontro de dois lóbulos dos discos misturadores. Nos cálculos teóricos e no caso prático houve grande variação de pressão em diferentes pontos dos discos misturadores para um pequeno intervalo de tempo, e na maioria das simulações os valores de pressão teóricos ficaram próximos do caso prático.

Outra forma de estudar o comportamento de blendas poliméricas em ERDCI é através da coleta de amostras durante evolução morfológica ao longo das roscas. Yang^[21] estudou a blenda policarbonato (PC)/ABS para verificar a influência da razão de viscosidades (η_{ABS}/η_{PC}) e da temperatura sobre a morfologia. Em um gráfico do diâmetro médio das partículas de ABS vs. razão de viscosidades, foi obtida uma curva onde o mínimo da razão de viscosidades ficou próximo da unidade. A razão de viscosidades diminuiu com aumento da temperatura, pelo fato da viscosidade do PC ser mais sensível à temperatura que a viscosidade do ABS. Potente H. et al.^[22] estudaram a morfologia de blendas de polipropileno (PP)/poliamida 6 (PA6), na região de mistura dos discos misturadores em ERDCI. Analisando o desvio padrão da amostragem não foi observado uniformidade no tamanho das partículas, porém diâmetro médio das partículas diminuiu desde o início dos discos misturadores até o final na ponta das roscas, provavelmente porque a razão de viscosidades foi próxima a unidade, conforme foi previamente constatado na curva reométrica dos materiais.

González e Kee^[23] estudaram blendas de polietileno de alta densidade (PEAD)/PA6 nas proporções de 1 e 20%, compatibilizadas com um composto de polietileno, ácido metacrílico e acrilato de isobutila. A compatibilização da blenda com 20% de PA6 reduziu drasticamente o tamanho e estreitou a curva de distribuição do tamanho de partículas em relação à blenda não compatibilizada, após a extrusão na rosca dupla. A blenda com 20% de PA6 não compatibilizada apresentou coalescência da fase dispersa, após ser reprocessada em extrusora de rosca simples. Oosterlinck et al.^[24] estudaram a blenda poliestireno (PS)/poli(metacrilato de metila) (PMMA), e observaram que na região de entrada da matriz

de extrusão, as partículas da fase dispersa se transformaram inicialmente em fibrilas e posteriormente em gotas, dependendo da história cisalhante e da posição radial na matriz.

Dentre os métodos para coletar amostras de blendas durante a evolução morfológica em uma ERDCI, um que não revela com exatidão a morfologia é o resfriamento da camisa de extrusão e extração das roscas, pois o tempo de resfriamento e coleta de amostras é normalmente longo e altera a morfologia. Um método que evita este procedimento foi desenvolvido por Covas et al.^[25], onde um cilindro rotacional com duas cavidades é instalado na camisa de extrusão e permite retirada de amostras fundidas *in line*, porém o resultado pode também ser mascarado, pois o furo (*by pass*) na camisa da extrusora pode influenciar a morfologia devido a possíveis fluxos alongacionais, além da possibilidade de coletar material contido somente na superfície externa das roscas. Através de janelas inseridas em uma ERDCI, Huneault et al.^[26] pinçaram amostras de uma blenda poliestireno (PS)/PEAD com a extrusora em movimento, resfriando a amostra em água gelada. Para observar a fase dispersa de PEAD, as amostras foram imersas em tetrahidrofurano para solubilizar da matriz de PS, e em seguida filtradas para separar o HDPE.

Desta forma as pesquisas avançam no sentido de entender como as condições de processamento influenciam na formação da morfologia de blendas poliméricas, porém poucas delas correlacionam as condições de processamento com propriedades de blendas logo após o processamento na ERDCI. Assim o objetivo deste trabalho foi desenvolver uma metodologia através do projeto e construção de dispositivos para ERDCI, que permitiram correlacionar de modo direto como as condições de processamento na ERDCI influenciaram a morfologia e as propriedades reológicas, térmicas e mecânicas da blenda PBT/ABS binária e compatibilizada.

Experimental

Materiais

Os polímeros utilizados foram o VALOX 315 (PBT) em grânulos, e o CYCOLAC 36360 (ABS) em pó com cerca de 50% de borracha, ambos fornecidos pela Sabic Innovative Plastics South America. O compatibilizante foi o terpolímero metacrilato de metila-co-metacrilato de glicidila-co-acrilato de etila (MGE), na proporção mássica monomérica de 88:10:2 respectivamente, obtido em laboratório por síntese em massa. A blenda binária foi preparada na proporção PBT/ABS (70/30) e a blenda compatibilizada na proporção PBT/ABS/MGE (65/30/5).

Preparação de amostras

As blendas foram preparadas em uma ERDCI da marca Werner-Pfleiderer 30,0 mm de diâmetro e L/D = 35, e o perfil das roscas é mostrado na Figura 1 onde se observa quatro blocos de discos misturadores tipo KB45/5/42 na região de mistura, e dois blocos KB45/5/42 antes da alimentação lateral do ABS e MGE no 5º barril da extrusora. Foram instalados dois transdutores de pressão na camisa da extrusora (DPe e DP_s) e um transdutor no cabeçote (DP_c).

Conforme apresentado na Figura 2, foram projetados e construídos um cabeçote e matrizes de extrusão para obtenção de fitas com seção retangular medindo 25,0 × 3,6 mm, uma mini calha para resfriamento da blenda logo na saída da matriz de extrusão e um puxador de perfis com velocidade constante. Optou-se por uma matriz com o menor comprimento possível, para minimizar seus efeitos sobre as propriedades. O perfil térmico da extrusora foi 260/270/240/240/240 e 240 °C no cabeçote. Para avaliar a influência da compatibilização, da velocidade de rotação das roscas e da taxa

de alimentação dos componentes da blenda, foram processadas as quatro amostras da Tabela 1.

Caracterização

As amostras da Tabela 1 foram submetidas a ensaios de reometria capilar, calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e resistência ao impacto Izod com entalhe. Os ensaios de reometria capilar foram realizados num reômetro capilar da marca INSTRON modelo 4467 na temperatura de 250 °C com capilar de 0,762 mm de diâmetro e L/D = 33. Os ensaios de DSC foram realizados num equipamento marca Mettler Toledo modelo 822e, na faixa de temperatura entre 25 e 250 °C e taxas de 10 °C/mim. A análise morfológica foi efetuada em um microscópio eletrônico de transmissão (MET) da marca Phillips modelo CM120, com 120 kV, com amostras retiradas do centro das fitas extrudadas na região perpendicular ao fluxo de polímero. As amostras com espessuras de cerca 50 nm foram seccionadas em um ultramicrotomo da marca Leica tipo Reichert Ultracut S, e tingidas em vapor de uma solução aquosa 0,5% (massa/volume) de tetróxido de ósmio durante 24 horas. Os ensaios de resistência ao impacto Izod com entalhe foram de acordo com a norma ASTM D256-2002^[27], em equipamento da marca CEAST modelo RESIL 25, com corpos de prova extraídos das fitas extrudadas.

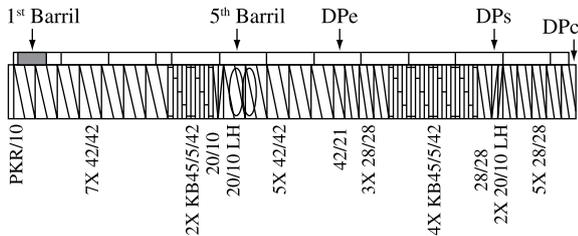


Figura 1. Perfil da rosca dupla utilizada para o processamento da blenda PBT/ABS.

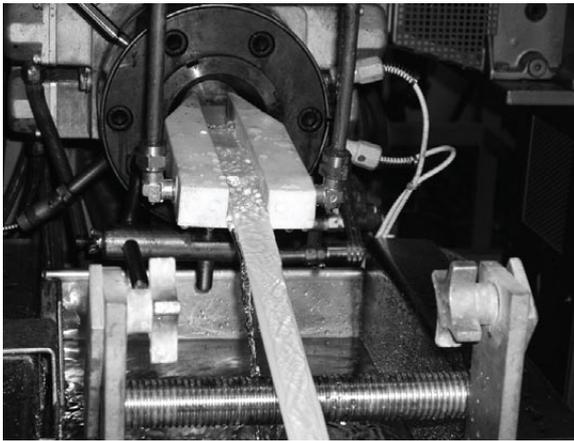


Figura 2. Fotografia do cabeçote de extrusão com matriz medindo 25,0 x 3,6 mm e mini calha de resfriamento, acoplados à ERDCI durante a extrusão da blenda PBT/ABS.

Tabela 1. Condições de processamento na ERDCI para amostras da blenda PBT/ABS.

Amostra	MGE (%)	Velocidade da rosca (rpm)	Taxa de alimentação (kg/h)
01	0	120	7,0
02	5	120	7,0
03	5	240	7,0
04	5	120	3,5

Resultados e Discussões

Propriedades reológicas

O comportamento reológico das blendas poliméricas preparadas por extrusão é apresentado na Figura 3. As curvas de viscosidade vs. taxa de cisalhamento são comparadas em função da composição da blenda PBT/ABS binária e compatibilizada com MGE, e das condições de processamento da blenda.

Comparando a Amostra 01 que é a blenda PBT/ABS (70/30) com Amostra 02 que é uma blenda compatibilizada PBT/ABS/MGE (65/30/5), observa-se que a blenda binária apresentou menor viscosidade em toda faixa de taxas de cisalhamento. A viscosidade da blenda modificada com MGE se mostrou superior a blenda binária, para as mesmas condições de processamento na ERDCI. Durante a extrusão da blenda compatibilizada observou-se que a pressão na entrada do cabeçote foi maior para a blenda compatibilizada. Este aumento da viscosidade da blenda compatibilizada foi atribuído a dois fatores. O primeiro foi porque o MGE enxertado nos finais de cadeia do PBT e miscível na fase SAN do ABS, aumentou a massa molar da blenda e dificultou o fluxo do fundido. Além disso, pode também ter ocorrido ligações cruzadas entre as cadeias de PBT decorrente da presença das moléculas de MGE, que tornou a estrutura molecular da blenda mais complexa e com maior dificuldade ainda de fluxo. O segundo fator está relacionado ao tamanho das partículas da fase dispersa do ABS na matriz de PBT, pois, como o MGE se posicionou na interface entre as partículas de ABS e a matriz de PBT, resultou em partículas menores e melhor distribuídas na matriz. Com menores partículas e melhor distribuição da fase dispersa ocorreu aumento da área interfacial na blenda, criando maior dificuldade para o fluxo de ambas as fases em conjunto.

Analisando a influência da velocidade de rotação das roscas sobre o comportamento reológico, verifica-se que a Amostra 02 processada a 120 rpm apresentou valores mais elevados de viscosidade que a Amostra 03 processada a 240 rpm. Este fato pode ser devido à degradação dos componentes da blenda sob maior cisalhamento nas roscas, mesmo considerando que tempo de residência da blenda no interior da extrusora diminuiu com aumento da velocidade das roscas.

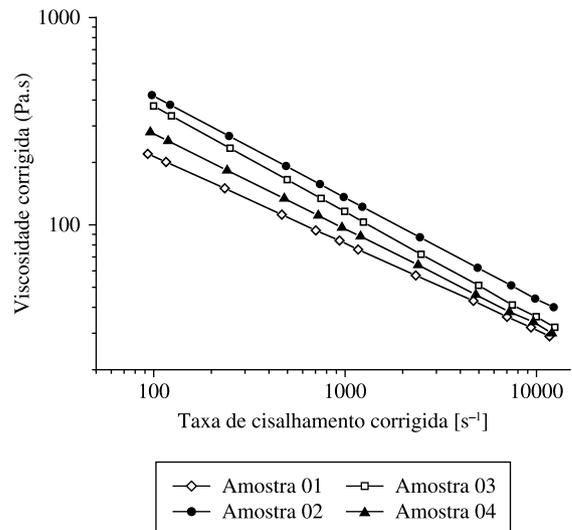


Figura 3. Curvas de viscosidade corrigida vs. taxa de cisalhamento corrigida para as amostras de blendas PBT/ABS.

Quanto à influência da taxa de alimentação sobre a viscosidade da blenda, observa-se que a viscosidade da Amostra 02 processada a 7,0 kg/h foi maior que a viscosidade da Amostra 04 processada a 3,5 kg/h. Ter imposto maior taxa de alimentação na ERDCI implicou em canais das roscas mais cheios e com maior gradiente de pressão, que proporcionaram menor tempo de residência devido ao maior volume de fundido, tornando o fluxo mais positivo no sentido do cabeçote de extrusão. Assim, a blenda processada a 3,5 kg/h permaneceu por um maior tempo no interior da extrusora sendo sujeita à temperatura e ao cisalhamento, que podem ter degradado seus componentes. A degradação termo-mecânica pode ter ocorrido na matriz de PBT, no compatibilizante MGE e no ABS cuja viscosidade é muito influenciada pela taxa de cisalhamento^[12]. Porém, quando se compara a curva de viscosidade da Amostra 04 que foi compatibilizada e processada a 3,5 kg/h, com a Amostra 01 que é blenda binária e foi processada a 7,0 kg/h, a Amostra 04 tem viscosidade superior mesmo tendo sido processada com menor taxa de alimentação. Isto é um indicativo que o MGE ainda estava presente na Amostra 04 e não se degradou totalmente, assim a hipótese é que degradação ocorreu principalmente no PBT.

Propriedades térmicas

O comportamento térmico avaliado por DSC das blendas preparadas por extrusão é apresentado na Tabela 2, onde constam as temperaturas de fusão e cristalização, e as entalpias dos picos de fusão e de cristalização. A fusão no primeiro aquecimento das amostras pós-extrusão é denominada por fus1, a sigla cr representa a solidificação da amostra no DSC, e a fusão da amostra solidificada no DSC é referida como fus2. O PBT é a fase sujeita a fusão e cristalização por ser o único componente semicristalino da blenda. Na Tabela 2 se observa pouca diferença entre as temperaturas de fusão e cristalização das quatro amostras, porém existe coerência entre Tfus1 e Tfus2 uma vez que ambas as temperaturas de fusão são, por exemplo, maiores na Amostra 02 e menores na Amostra 04. Destaca-se também que foi a Amostra 03 que apresentou a maior temperatura de cristalização.

Comparando a blenda binária da Amostra 01 com a blenda compatibilizada da Amostra 02, verifica-se que as entalpias de fusão (ΔH_{fus1} e ΔH_{fus2}) e de cristalização (ΔH_{cr}) da Amostra 02 são inferiores, mesmo tendo corrigido os cálculos para a menor quantidade de PBT nas blendas compatibilizadas. Esta redução nas entalpias e na cristalinidade do PBT foi atribuída à presença do MGE, que reagiu por meio de seus grupos epóxi com finais de cadeia do PBT durante a mistura no estado fundido, e criaram maior dificuldade para as cadeias de PBT se difundirem e ordenarem em estruturas cristalinas. Em estudos com DSC e difração de raio X, Tomar e Maiti^[28] também observaram redução na cristalinidade do PBT, quando ele foi compatibilizado com o terpolímero acrilonitrila-butil acrilato-estireno (ABAS), apesar disso a adição do ABAS melhorou a estabilidade térmica da blenda.

Quanto à influência da velocidade de rotação das roscas, observa-se que as entalpias de fusão e cristalização foram maiores na

Amostra 03 processada a 240 rpm, do que na Amostra 02 processada a 120 rpm. O maior cisalhamento e temperatura que a blenda foi submetida na velocidade de rotação mais alta, causaram degradação e/ou modificação da fase rica em PBT. De fato, a temperatura da blenda fundida medida com termopar manual na saída da matriz de extrusão para Amostra 02 foi de 256 °C, e para a Amostra 03 foi de 270 °C. Werner e Andersen^[29] abordaram de modo simplificado a variação da taxa de cisalhamento média em função da velocidade de rotação das roscas, para ERDCI com diferentes relações entre diâmetro externo e diâmetro interno (D_o/D_i) dos discos misturadores. A ERDCI deste estudo tem $D_o/D_i = 1,44$, quando a velocidade das roscas aumentou de 120 rpm para 240 rpm a taxa de cisalhamento média dobrou, e aumentou o calor gerado por atrito viscoso. Assim a possível degradação do PBT e de outros componentes na blenda processada a 240 rpm em relação à blenda processada a 120 rpm, facilitou a difusão e organização das cadeias de PBT na formação e crescimento dos cristalitos.

As entalpias de fusão e cristalização foram maiores na Amostra 04 processada com taxa de alimentação de 3,5 kg/h, do que na Amostra 02 processada com taxa de alimentação de 7,0 kg/h. Estas diferenças nas entalpias foram significativas, indicando que a taxa de alimentação influenciou o grau de cristalinidade da blenda compatibilizada após a extrusão, e persistiu depois de ser submetida aos ciclos de resfriamento e reaquecimento controlados no DSC. O processamento da blenda com menor taxa de alimentação (3,5 kg/h) implicou em canais das roscas não totalmente preenchidos, e com menos pressão para transportar a blenda fundida para frente, isto aumentou o tempo de residência da blenda no interior da extrusora, causando degradação e modificações moleculares dos seus componentes. Assim o aumento no grau de cristalinidade com menores taxas de alimentação, foi atribuído ao fato que as cadeias de PBT se difundiram e acomodaram mais facilmente em estruturas ordenadas.

Uma característica importante para as quatro amostras da blenda observada na Tabela 2, é que a entalpia de fusão do segundo aquecimento foi sempre maior que a entalpia de fusão do primeiro aquecimento, demonstrando que o grau de cristalinidade do PBT no segundo aquecimento foi superior ao primeiro. O primeiro aquecimento no DSC foi função das histórias térmica e cisalhante que a blenda foi submetida durante o processamento por extrusão. A temperatura da blenda fundida medida na saída da matriz foi em média 265 °C, e aproximadamente um minuto depois ela atingiu a temperatura ambiente que era 35 °C. Assim após a extrusão, a taxa de resfriamento da blenda foi de cerca -230 °C/min contra os -10 °C/min no segundo resfriamento controlado no DSC. O resfriamento rápido com água na saída da extrusora não permitiu a formação regular dos cristalitos, impedindo o crescimento dos mesmos e inibindo o aparecimento de mais cristais.

Caracterização morfológica

As morfologias das blendas foram obtidas através de MET, utilizando a região central das fitas extrudadas para garantir que a morfologia fosse a mais próxima daquela gerada no interior da extrusora, pois as regiões próximas da borda de uma matriz retangular têm tempo de residência maior devido ao efeito de frenagem que as paredes laterais exercem sobre o fluxo.

Conforme observado na Figura 4, as partículas da fase ABS rica em borracha tem uma distribuição de tamanho de partículas próximas ao padrão bimodal, ou seja, existe uma grande quantidade de partículas com tamanho entre 50 e 70 nm, e uma pequena quantidade de partículas com tamanho entre 300 e 600 nm. O tamanho das partículas foi analisado em escala real, sendo as amostras inicialmente pintadas manualmente na cor preta com

Tabela 2. Resultados das análises de DSC das amostras da blenda PBT/ABS.

Amostra	Tfus1 (°C)	ΔH_{fus1} (J/g)	Tcr (°C)	ΔH_{cr} (J/g)	Tfus2 (°C)	ΔH_{fus2} (J/g)
1	226,0	48,5	189,6	-55,3	225,9	54,7
2	228,8	36,2	187,5	-42,3	228,7	43,6
3	225,8	43,6	191,1	-49,2	225,9	49,2
4	225,2	51,2	187,9	-58,2	225,1	58,6

Obs.: Os valores de ΔH relativos à presença de PBT nas blendas foram devidamente corrigidos.

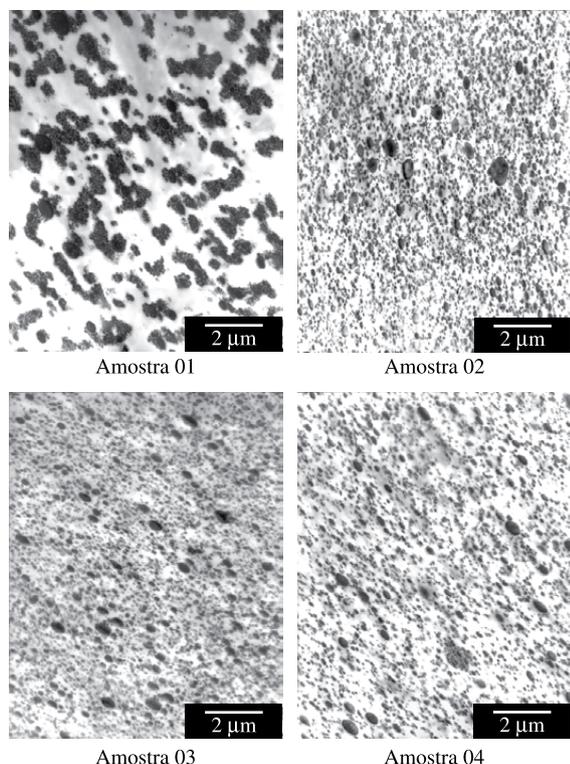


Figura 4. Morfologias da blenda PBT/ABS obtidas por MET, sendo a Amostra 01 a blenda PBT/ABS (70/30) e as Amostras 02, 03 e 04 a blenda PBT/ABS/MGE (65/30/5).

o *software* ImageJ, e em seguida foram feitas as medidas do tamanho de partículas em uma área que cobria aproximadamente 2.000 partículas de borracha. Esta característica morfológica das blendas utilizando ABS com elevado conteúdo de borracha também foi observado por Mantovani^[5].

A micrografia da blenda binária da Amostra 01 contém grandes aglomerados que parecem cachos de partículas da fase ABS, enquanto nas outras três amostras as partículas da fase ABS não estão aglomeradas, e encontram-se bem distribuídas na matriz de PBT. Com isso pode-se considerar que a reação de enxertia do compatibilizante MGE com o PBT, reduziu a tensão interfacial promovendo estabilização estérica e conseqüente redução da taxa de coalescência observada na blenda binária. Quando se obtém melhor dispersão e distribuição das partículas de borracha, a morfologia se torna refinada e tende melhorar a dispersão da energia sob solitação mecânica na matriz de PBT, principalmente em temperaturas abaixo da ambiente^[30]. Como as partículas dispersas na blenda compatibilizada foram separadas uma das outras, e a maioria delas apresentou dimensões inferiores a 100 nm, considera-se que ela seja uma nanoblenda.

Comparando-se as morfologias da Amostra 02 processada a 120 rpm com a Amostra 03 processada a 240 rpm, não se observa diferenças visuais, e ambas apresentam bom refinamento da fase dispersa de ABS na matriz de PBT. Apesar de não ter sido observado diferenças visuais entre as morfologias, segundo Hongfei e Manas-Zloczower^[31] quando se duplica a velocidade de rotação das roscas, pode-se aumentar em cerca de 50% a dispersão das partículas, além do aumento da tensão de cisalhamento devido à maior diferença de pressão nos canais das roscas.

Na comparação visual da influência da taxa de alimentação sobre a morfologia da blenda PBT/ABS compatibilizada, parece que as partículas de borracha da amostra processada a 7,0 kg/h estão

mais próximas uma das outras que aquelas da amostra processada a 3,5 kg/h. Caso esta hipótese seja verdadeira, será de se esperar que a amostra processada a 3,5 kg/h apresentará propriedades de impacto inferiores à amostra processada a 7,0 kg/h, se não houver uma degradação significativa da matriz de PBT na blenda.

Resistência ao impacto

A seguir na Figura 5 são apresentados os resultados das propriedades mecânicas de resistência ao impacto Izod com entalhe da blenda PBT/ABS binária e compatibilizada com MGE. Os corpos de prova foram extraídos diretamente das fitas extrudadas, para se verificar a influência do processo de mistura na ERDCI sobre as propriedades de impacto.

Para materiais poliméricos define-se uma temperatura de transição frágil dúctil (TTFD) como sendo a temperatura acima da qual as moléculas adquirem mobilidade suficiente para absorver grande energia sob impacto. Geralmente esta temperatura é próxima ou coincide com a temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero. Para os polímeros tenacificados com fase modificadora sob impacto, a TTFD ocorrerá quando existir um tamanho de partículas ótimo, e principalmente uma distância entre partículas ótima, para uma dada temperatura. Na blenda PBT/ABS quem comanda as características de impacto no processo de tenacificação é a matriz de PBT, sendo a fase dispersa do ABS aquela que desperta a matriz para aumentar a tenacidade. Assim quando a blenda PBT/ABS for submetida a uma solitação sob impacto, as partículas de borracha concentrarão tensão e distribuirão o campo de tensão igualmente por toda amostra, aumentando a resistência ao impacto da amostra como um todo. Para os resultados dos ensaios de resistência ao impacto discutidos a seguir, a TTFD foi determinada segundo critério estabelecido por Correa et al.^[32].

A influência do MGE sobre a resistência ao impacto da blenda PBT/ABS pode ser observada comparando-se a Amostra 01 com a Amostra 02 na Figura 5, e nesta comparação verifica-se que o MGE reduziu a TTFD em cerca 40 °C (de 5 para -35 °C). A TTFD típica do PBT utilizado neste estudo é 70 °C, e do ABS com 50% de polibutadieno obtido por emulsão é cerca -70 °C^[5] para a fase elastomérica. A presença do MGE proporcionou refinamento da morfologia através da distribuição das partículas de ABS na matriz de PBT, conforme foi observado na comparação das morfologias obtidas por MET, e verificado anteriormente por outros pesquisadores^[1-4]. Outra observação importante foi a redução da ordem de 300 J/m no valor da resistência ao impacto a 20 °C, quando se adicionou 5% do MGE na blenda PBT/ABS. Segundo Hale et al.^[3] esta redução na resistência ao impacto ocorre devido a reações de entrecruzamento entre as moléculas do PBT com o MGE, e do MGE com resíduos de surfactantes e ácidos que são característicos do ABS obtido através de síntese por emulsão. Ou seja, além das ligações dos grupos carboxílicos nos finais de cadeias do PBT com os grupos epóxi do MGE, haveria também ligações entre o MGE e os resíduos da síntese do ABS, que formariam géis e reduziriam a resistência ao impacto a 20 °C.

Todas as curvas da Figura 5 apresentaram maior desvio padrão nas vizinhanças da TTFD, este comportamento pode ser considerado normal, pois pequenas alterações da temperatura no momento do ensaio, quando a temperatura de ensaio esta próxima da TTFD da blenda, podem influenciar o resultado para cima ou para baixo, aumentando assim a dispersão. Fora do intervalo onde ocorre a TTFD, o desvio padrão é pequeno, uma vez que a ERDCI é um misturador contínuo que opera com baixa pressão de extrusão, o que poderia ter ocasionado bolhas de ar nas fitas extrudadas, aumentando o desvio padrão e reduzindo a resistência ao impacto. A mini calha na saída da matriz de extrusão e o puxador de perfis

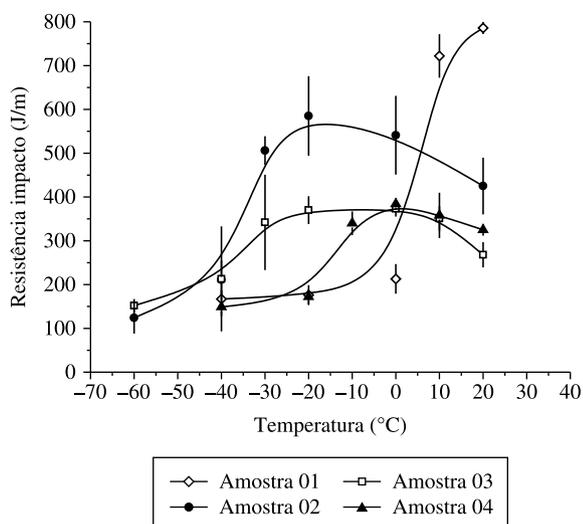


Figura 5. Gráfico da resistência ao impacto Izod com entalhe vs. temperatura para quatro amostras da blenda PBT/ABS obtidas com diferentes condições de processo.

foram dispositivos fundamentais, para obtenção de fitas extrudadas sem estiramento e com mesma seção transversal da matriz de extrusão.

A influência da velocidade de rotação das roscas sobre as propriedades de resistência ao impacto da blenda PBT/ABS/MGE é obtida na comparação da Amostra 02 com a Amostra 03, sendo que a blenda processada com menor velocidade de rotação das roscas apresentou resistência ao impacto Izod superior em qualquer temperatura e menor TTFD. O aumento na velocidade de rotação das roscas implicou no aumento da temperatura e do cisalhamento impostos à blenda, podendo ter levado à degradação dos componentes com redução na resistência ao impacto e aumento da TTFD. Conforme foi observado na reometria capilar das blendas, a Amostra 03 processada a 240 rpm apresentou menor viscosidade que a Amostra 02 processada à 120 rpm, e nas análises térmicas no DSC a Amostra 03 apresentou maior grau de cristalinidade que a Amostra 02, assim considera-se que a maior cristalinidade da Amostra 03 proporcionou maior fragilidade na matriz de PBT. Hage et al.^[1] já haviam mostrado que o PBT é extremamente sensível a degradação termo-mecânica, que provocou redução drástica da resistência ao impacto com entalhe de blendas PBT/ABS.

Na Figura 5 observa-se uma drástica redução da resistência ao impacto e aumento acentuado de cerca 30 °C na TTFD, quando a taxa de alimentação foi reduzida de 7,0 para 3,5 kg/h. Considera-se que o maior tempo de residência da blenda na extrusora foi o responsável, pois conforme já comentado os canais das roscas não estavam totalmente preenchidos durante a extrusão, e a pressão para transportar a blenda polimérica era baixa. Isto foi observado por Shearer e Tzoganakis^[33] que efetuaram medidas do tempo de residência local em extrusoras com rosca dupla, e segundo eles baixas taxas de alimentação causaram estagnação de material nos canais das roscas. Ou seja, a blenda ficou sujeita ao cisalhamento e temperatura elevados por um longo tempo e seus componentes se degradaram. Os maiores volumes de oxigênio e umidade nos canais das roscas com menor taxa de alimentação também podem ter contribuído para a degradação, pois os canais não estavam totalmente preenchidos pela blenda fundida. Considera-se que a degradação do PBT foi a responsável pela deterioração das propriedades de impacto da blenda, uma vez que é a matriz quem comanda o processo de tenacificação. Com a degradação do PBT, a razão de viscosidades e a distância entre as partículas de ABS também foram modificadas.

Quando se comparou visualmente as morfologias das blendas processadas a 3,5 e 7,0 kg/h, a distância entre as partículas de ABS pareceu ser maior na blenda processada a 3,5 kg/h, este fator pode ter aumentado a TTFD na blenda processada com a menor taxa de alimentação.

Conclusões

A metodologia desenvolvida para obtenção e caracterização de blendas PBT/ABS a partir de fitas extrudadas, com um cabeçote especialmente desenvolvido para extrusora com rosca dupla corrotacional e interpenetrante (ERDCI), apresentou resultados bastante satisfatórios. Os ensaios de reometria capilar mostraram-se sensíveis tanto para detectar a compatibilização da blenda com o MGE pelo aumento de viscosidade, como para detectar sua degradação pela redução na viscosidade. O caso mais crítico de redução da viscosidade pela degradação foi na amostra processada com baixa taxa de alimentação, cuja viscosidade foi reduzida em cerca 40%. Os ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) revelaram que a entalpia de fusão, e consequentemente o grau de cristalinidade da blenda compatibilizada, diminuiu em relação à blenda PBT/ABS binária. Verificou-se também nos ensaios de DSC que, as taxas de cisalhamento mais altas obtidas com maior velocidade das roscas, e o cisalhamento por mais tempo devido ao aumento do tempo de residência na menor taxa de alimentação, provocaram degradação do PBT e aumento da entalpia de fusão das blendas processadas nestas condições. Os ensaios de resistência ao impacto Izod com entalhe mostraram que o compatibilizante MGE foi muito efetivo na tenacificação da blenda PBT/ABS, reduzindo sua TTFD de 5 para -35 °C. Nas condições de processamento fixadas, foi constatado que o aumento da velocidade de rotação das roscas, e principalmente a redução da taxa de alimentação dos componentes da blenda, foram prejudiciais para as propriedades de resistência ao Izod com entalhe da blenda PBT/ABS.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP pela concessão de recursos financeiros, e à Sabic Innovative Plastics South America pelo fornecimento do PBT e do ABS.

Referências Bibliográficas

- Hage Jr., E.; Hale, W.; Keskula, H. & Paul, D. R. - *Polymer*, **38**, p.3237 (1997).
- Hale, W.; Keskula, H. & Paul, D. R. - *Polymer*, **40**, p.365 (1999).
- Hale, W.; Keskula, H. & Paul, D. R. - *Polymer*, **40**, p.3665 (1999).
- Hale, W.; Pessan L. A.; Keskula, H. & Paul, D. R. - *Polymer*, **40**, p.4237 (1999).
- Mantovani, G. L. - "Compatibilização por extrusão reativa de blendas poliméricas PBT/ABS" - Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, Brasil (2002).
- Mantovani, G. L.; Canto, L. B.; Hage Jr., E. & Pessan, L. A. - *Macromol. Symp.*, **176**, p.167 (2001).
- Ito, E. N.; Pessan, L. A.; Covas, J. A. & Hage Jr., E. - *Intern. Polym. Process.*, **18**, p.376 (2003).
- Ito, E.N.; Pessan, L.A.; Hage Jr., E. & Covas, J.A. - *Polímeros*, **14-2**, p.83 (2004).
- Larocca, N. M.; Hage Jr., E. & Pessan, L. A. - *J. Polym. Sci. - Polym. Phys.*, **43**, p. 5265 (2005).
- Canto, L. B.; Hage Jr., E. & Pessan, L. A. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, p. 5795 (2006).

11. Canto, L. B.; Mantovani, G. L.; Covas, J. A.; Hage Jr. E. & Pessan, L. A. - J. Appl. Polym. Sci., **104**, p.102 (2007).
12. Ambrósio, J. D. - “*Análise da influência das condições de processamento sobre as características da blenda PBT/ABS preparada por extrusão em rosca dupla*”, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, Brasil (2007).
13. Yao, Z.; Lin, M.; Zhou, J.; Wang, H.; Zhong, W. & Du, Q. - Polymer Eng. Sci., **47**, p.1943 (2007).
14. Sun, S.; Tan, Z.; Zhou, C.; Zhang, M. & Zhang, H. - Polym. Compos., **28**, p.484 (2007).
15. White, J. L. - “Twin Screw Extruder”, Oxford Univ. Press, New York (1991).
16. Todd, D. B. - “Plastics Compounding – Equipment and Processing”, Hanser Publishers, Munich (1998).
17. Rauwendaal, C. - “Polymer Extrusion”, Hanser Publishers, New York (1986).
18. Meijer, H. E. H. - “Material Science and Technology - A comprehensive Treatment”, Wiley Publishers, New York (1997).
19. Bravo, V. L. & Hrymak, N. - Polymer Eng. Sci., **40**, p.525 (2000).
20. McCullough, T. W. & Hilton, B. T. - “*The extrusion performance of co-rotating intermeshing twin-screw extruder screw elements*”, in: Anais SPE-ANTEC technical papers, p. 3772 (1993).
21. Yang, K. - Polym. Eng. Sci., **39**, p.1667 (1999).
22. Potente, H.; Bastian, M.; Bergemann, K.; Senge, M.; Scheel, G. & Winckelmann, T. - Polym. Eng. Sci., **41**, p.222 (2001).
23. Gonzáles, R.N.; De Kee D. – Polymer, **37**, p.4689 (1996).
24. Oosterlinck, F.; Vinckier, I.; Mours, M.; Laun, H. M. & Moldenaers, P. - Rheol. Acta, **44**, p.631 (2005).
25. Machado, A. V.; Covas, J. A. & Duin, M. V. - J. Appl. Polym. Sci., **71**, p.135 (1999).
26. Huneault, M. A.; Champagne, M. F. & Luciani, A. - Polym. Eng. Sci., **36**, p.1694 (1996).
27. ASTM D256 - Determination the Izod impact resistance of plastics (2002).
28. Tomar, N. & Maiti, S. N. - J. Appl. Polym. Sci., **113**, p.1657 (2009).
29. Werner, W. & Andersen, P. - “*Application of co-rotating twin screw extruders based on torque, volume and rpm*”, in: Anais SPE-ANTEC technical papers, p.342 (2005).
30. Utracki, L. A. & Shi, Z. H. - Polym. Eng. Sci., **32**, p.1824 (1992).
31. Hongfei, C. & Manas-Zloczower, I. - Polym. Eng., Sci. **37**, p.1082 (1997).
32. Correa, C. A.; Yamakawa, R. S. & Hage Jr., E - Polímeros, **9-1**, p.76 (1999).
33. Shearer, G. & Tzoganakis, C. - Polym. Eng. Sci., **41**, p.2206 (2001).

Enviado: 27/01/10
Reenviado: 24/05/10
Aceito: 12/06/10

DOI: 10.1590/S0104-14282010005000051