

MATEUS DE LORENZI CANCELIER MAZZUCCO

"ESTUDO DE HÍBRIDOS DE MONTMORILONITAS ORGANICAMENTE MODIFICADAS E ABS COMPATIBILIZADOS COM COPOLÍMEROS SEBS OU SBS"

CAMPINAS 2012



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

MATEUS DE LORENZI CANCELIER MAZZUCCO

"ESTUDO DE HÍBRIDOS DE MONTMORILONITAS ORGANICAMENTE MODIFICADAS E ABS COMPATIBILIZADOS COM COPOLÍMEROS SEBS OU SBS"

Orientador/Supervisor: Prof. Dr. Julio Roberto Bartoli Co-Orientador/Co-Supervisor: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella.

> Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Unicamp para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, na área de Ciência e Tecnologia de Materiais.

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação defendida pelo aluno Mateus De Lorenzi Cancelier Mazzucco, e orientada pelo Prof. Dr. Julio Roberto Bartoli.

Juno Robb Baby.

Prof. Dr. Julio Roberto Bartoli

CAMPINAS 2012

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

Mazzucco, Mateus De Lorenzi Cancelier, 1981-M495e Estudo de híbridos de montmorilonitas organicamente modificadas e ABS compatibilizados com copolímeros SEBS ou SBS / Mateus De Lorenzi Cancelier Mazzucco. --Campinas, SP: [s.n.], 2012.

> Orientador: Julio Roberto Bartoli Coorientador: Humberto Gracher Riella. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Copolímetros. 2. Termoplásticos. 3. Nanocompósitos. 4. Misturas binarias. I. Bartoli, Julio Roberto, 1954-. II. Riella, Humberto Gracher. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Study of hybrids of organically modified montmorillonites and ABS compatibilized with copolymers SEBS or SBS.
Palavras-chave em Inglês: Copolymers, Thermoplastics, Nanocomposites, Binary mixture
Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais
Titulação: Mestre em Engenharia Química
Banca examinadora: Ana Rita Morales, Marcos Akira d'Ávila
Data da defesa: 26-07-2012
Programa de Pós Graduação: Engenharia Química Dissertação de Mestrado ou Tese de Doutorado defendida por Mateus De Lorenzi Cancelier Mazzucco e aprovada em 26 de julho de 2012 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

hero RAG Baby. Prof. Dr. Julio Roberto Bartoli 10 Profa. Dra. Ana Rita Morales

C

Prof. Dr. Marcos Akira D'Ávila

Dedico este trabalho

Aos meus pais Maria Helena e Orestes† Aos meus irmãos Bruno e Milene Aos meus sobrinhos Felipe e Carolina

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Julio Roberto Bartoli pela orientação e inúmeras oportunidades de aprendizado oferecidas em todas as etapas dessa dissertação.

A Prof^a Ana Rita Morales e ao Prof. Marcos Akira D'Ávila, pela participação na banca de defesa desta dissertação de mestrado.

A Prof^a Elisabeth Grillo Fernandes pela participação na banca de qualificação e pelos valiosos comentários, no qual enriqueceram muito este trabalho.

Aos professores do DEMBio/FEQ/Unicamp que contribuíram para a minha formação profissional.

A Fundação CAPES pelo apoio financeiro.

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

Ao Roberto Seiji Yamakawa e à empresa Basf, por disponibilizarem o compatibilizante Styroflex[®] 2G66 para a realização deste trabalho.

Ao Rafael Zangarini e à empresa Kraton, por disponibilizarem o compatibilizante Kraton® FG1901 G para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Rodrigo Magnabosco, Adelaide De Sá, Daniel Barduzi e em especial, ao Prof. Ricardo Aurélio da Costa e o Antônio Magalhães Mirom do DEMM/FEI, pelo processamento dos materiais no reômetro de torque, extrusora e injetora.

Ao SENAI-SP Mario Amato.

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

Aos alunos de Iniciação Científica (PIBIC) que participaram deste estudo, Viviane Barbosa Roso e Victor de Lima Bellia.

Ao Marcel Marchesin e ao Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) pelas análises de microscopia eletrônica de transmissão.

A Prof^a. Rosário Elida Suman Bretas e ao Juliano Marini, do Laboratório de Reologia do DEMa/UFSCar pelas análises reológicas.

Ao Prof. Elias Hage Junior e ao Fernando Passareli do Laboratório de Polímeros do DEMa/UFSCar pelos ensaios de tração. Ao Prof. Carlos Suzuki e ao Cláudio Roberto Silveira do Laboratório Ciclo Integrado de Quartzo da FEM/Unicamp pelas análises de difração de raios-X.

A Prof^a. Elisabete Maria Saraiva Sanchez do Laboratório de Caracterização de Biomassas e Resíduos da FEM/Unicamp pelas análises de resistência ao impacto.

A Prof^a. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia e ao Leonardo Rodrigues do LABIOMEC da FEM/Unicamp pelas análises em mufla.

A Cristina Schuch, ao Guilherme Lago e à empresa Rodhia pelas análises de FTIR.

Ao Gustavo Citrângulo e ao Geverson Amaral e à empresa Sabic pelas análises de flamabilidade.

Aos meus colegas da FEQ.

A todos os funcionários da FEQ/Unicamp.

<u>SUMÁRIO</u>

TABELAS x
FIGURAS xi
RESUMO xiii
ABSTRACT xv
1 - INTRODUÇÃO 1
2- OBJETIVO
3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 4
3.1 poli(acrilonitrila-butadieno-estireno) - ABS 4
3.2 Compatibilizantes 5
3.3 Argilas
3.4 Parâmetro de Solubilidade (δ) e Parâmetro de interação de Flory-Huggins (χ_{AB})
3.5 Nanocompósitos poliméricos11
3.5.1 Métodos de preparação de nanocompósitos poliméricos
3.5.2 Estrutura dos nanocompósitos13
3.6 Nanocompósitos a base de ABS14
3.6.1. Propriedades estruturais e morfológicas de nanocompósitos de ABS/MMT17
3.6.2. Propriedades reológicas de nanocompósitos de ABS/MMTO18
3.6.3. Propriedades térmicas de nanocompósitos de ABS/MMTO 23
3.6.4. Propriedades mecânicas de nanocompósitos de ABS/MMTO 29
4 – CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS
4.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) 33
4.2 Análise Termogravimétrica (TGA)
4.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)
4.4 Difração de Raios – X (DRX)
4.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)
4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)
4.7 Reometria Capilar
4.8 Reometria de Placas Paralelas
4.9 Reometria de Torque

5.0 Ensaio de Tensão – Deformação
5.1 Resistência ao Impacto 40
5.2 Ensaio de Flamabilidade
5 - MATERIAIS E MÉTODOS 42
5.1. Materiais
5.2 Pré-tratamento dos materiais
5.3 Planejamento experimental
5.4 Preparação dos concentrados (masterbatches)
5.5 Preparação dos compostos híbridos 46
5.6 Injeção dos corpos de prova 47
5.7 Caracterizações dos materiais
5.7.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) 47
5.7.2 Determinação da Concentração de Argila Organofílica
5.7.3 Análise Termogravimétrica (TGA)
5.7.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)
5.7.5 Difração de raios-x (DRX)
5.7.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) 50
5.7.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)
5.7.8 Reometria de Torque
5.7.9 Reometria Capilar
5.8.0 Reometria de placas paralelas51
5.8.1 Ensaio de Tração Uniaxial51
5.8.2 Ensaio de Resistência ao Impacto
5.8.3 Ensaio de Flamabilidade52
6 - RESULTADOS E DISCUSSÕES53
6.1 Reômetro de torque
6.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) 55
6.3 Análises termogravimétricas (TGA)
6.3.1 Estudo da cinética de degradação58
6.3.2 Tempo de vida65
6.4 Parâmetro de interação de Flory-Huggins

6.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	70
6.6 Artigo	72
7 - CONCLUSÕES	90
8 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	92
9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

TABELAS

Tabela 1 - Expoente lei de potência ²⁷	1
Tabela 2 - Dados do TGA para o SAN, ABS e seus nanocompósitos)
Tabela 3 - Dados dos componentes do ABS ⁴⁰)
Tabela 4 - Propriedades mecânicas do ABS e seus nanocompósitos ⁴¹ 29)
Tabela 5 - Propriedades Físicas das argilas Cloisite® 20A e Cloisite® 30B (Southern C	Clay
Products)	,
Tabela 6 - Planejamento experimental 2 ²	
Tabela 7 - Formulação dos concentrados de ABS/MMTO/SB.45	, I
Tabela 8 - Valores de torque máximo e torque de equilíbrio.54	
Tabela 9 - Comprimento de onda (λ), absorbância (A) e absortividade (Ka) relativos	aos
monômeros de acrilonitrila, butadieno e estireno 56)
Tabela 10- Valores de perda de massa para o ABS e seus híbridos)
Tabela 11 - Energia de ativação do ABS e seus híbridos	1
Tabela 12 - R ² do ABS e seus híbridos para cada porcentagem de conversão 64	
Tabela 13 - Parâmetros de solubilidade das argilas MMTO e do ABS 69)
Tabela 14 - Parâmetros de interação de Flory-Huggins 69)
Tabela 15 - Valores de Tg para o ABS e seus híbridos70)

FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do anidrido maleico6
Figura 2 - Microscopias: (a) e (b) do PEBD/PA6; (c) e (d) do PEBD/PA6/SEBS-g-AM; (e)
e (f) do PEBD/PA6/ PE-g-AM; e (g) e (h) do PEBD/PA6/ SEBS-g-AM/ PE-g-AM ¹⁴ 7
Figura 3 - Estrutura molecular da montmorilonita filossilicatos 2:1
Figura 4 – Esquema ilustrativo da diferença entre dispersão e distribuição das nanocargas ²² .
Figura 5 - Esquema de três distintas estruturas de nanocompósitos (Adaptado de AJAYAN
<i>et al</i> , 2003) ²²
Figura 6 - Morfologia do ABS e seus nanocompósitos de ABS-g-AM:(a) ABS0
(referência); (b) ABS4 (relação AM/estireno 1:1); (c) nanocompósito de ABS4/MMTO ²⁵ .
Figura 7 - 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% ⁹
Figura 8 - Diagrama esquemático do comportamento reológico com o aumento do número
de partículas por unidade de volume ²⁸
Figura 9 - Efeito do teor de argila organofílica em: (a) o módulo de armazenamento e (b)
módulo de perda do ABS medido a 225°C ²⁹
Figura 10 - (a) Efeito do teor de argila organofílica na dependência da temperatura
de viscosidade complexa em diferentes faixas de frequências. (b) Os mesmos resultados
sob a forma de relação de viscosidade complexa versus frequência
Figura 11 - Curvas de TGA dos nanocompósitos de ABS com 4% em massa de argila. a)
ABS1, com 10% de acrilonitrila e b) ABS2, com 19% de acrilonitrila
Figura 12 - Método de ATR de infravermelho ⁴⁶
Figura 13 - Curva de tensão-deformação típica de plásticos de engenharia 40
Figura 14 - Esquema representativo do teste de flamabilidade, segundo a norma ASTM
D653-10 ⁵²
Figura 15 - Estrutura química (a) Cloisite® 20A e (b) Cloisite® 30B
Figura 16 – Secagem do ABS em estufa
Figura 17 - misturador tipo Y 45

Figura 18 - Câmera de mistura aberta	Figura 19 - Vista frontal do misturador
com rotores tipo Banbury.	com tipo Banbury e reômetro de torque. 46
Figura 20 – Moinho de pontos	
Figura 21 - Peneira ABNT 18 com abertura	1mm tyler 16 e o porta amostra com área de 1
cm de diâmetro para colocação do material.	
Figura 22 - Variação do torque durante	a mistura para o ABS e os concentrados
(masterbatches) obtidos a partir de um mistu	rador interno 54
Figura 23 - Espectro de FTIR do ABS Terlu	ran® GP 35 55
Figura 24 – Termogramas do ABS e seus hít	pridos a 10°C/min57
Figura 25 - Gráfico do logaritmo da taxa de	e aquecimento versus o inverso da temperatura
para o ABS	
Figura 26 - Gráfico do logaritmo da taxa de	e aquecimento versus o inverso da temperatura
do híbrido ABS/30B/SBS	
Figura 27 - Gráfico do logaritmo da taxa de	e aquecimento versus o inverso da temperatura
do híbrido ABS/20A30B/SBS	
Figura 28 - Gráfico do logaritmo da taxa de	e aquecimento versus o inverso da temperatura
do híbrido ABS/30B/SEBS	
Figura 29 - Gráfico do logaritmo da taxa de	e aquecimento versus o inverso da temperatura
do híbrido ABS/20A30B/SEBS	
Figura 30 - Tempo de vida do ABS	
Figura 31 - Tempo de vida do híbrido ABS/2	20A30B/SBS66
Figura 32 - Tempo de vida do híbrido ABS/2	20A30B/SEBS67
Figura 33 - Tempo de vida do híbrido ABS/3	30B/SBS
Figura 34 - Tempo de vida do híbrido ABS/3	30B/SEBS 67

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo sobre a relação entre estrutura e propriedades de híbridos de montmorilonitas organicamente modificadas (MMTO) e terpolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), compatibilizados com o copolímero de estirenoetileno-butadieno-estireno (SEBS) ou de estireno-butadieno-estireno (SBS) preparados via intercalação no estado fundido em extrusora de rosca-dupla. Quatro formulações de híbridos foram propostas segundo um planejamento fatorial de experimentos 2^2 para estudar o efeito dos fatores compatibilizante (SEBS e SBS) e composição da MMTO (Cloisite 30B e mistura Cloisite 30B+Cloisite 20A (1:1)). A mistura binária de argilas foi proposta para verificar a viabilidade em balancear o caráter hidrofílico e hidrofóbico dos surfactantes destes dois tipos de argilas. As etapas de processamento foram: 1) Preparação quatro concentrados na proporção mássica de 40: de 49.5: 10: 0.5 de ABS/argila/compatibilizante/antioxidante em misturador interno; 2) Diluição para 4% em massa de MMTO; 3) extrusão do composto; 4) Granulação em moinho e moldagem por injeção dos corpos de prova. O efeito destes fatores e suas interações foram avaliados através de análises de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), termogravimetria (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC), ensaios de tração uniaxial, resistência ao impacto, flamabilidade e análises reológicas do fundido em regime permanente e oscilatório em altas e baixas taxas de cisalhamento. As análises de DRX e de MET indicaram que os híbridos apresentaram estruturas intercaladas (ABS/20A30B/SEBS) e parcialmente esfoliadas (ABS/30B/SBS), essencialmente na fase SAN dos híbridos. As análises por MEV mostraram morfologias distintas da superfície de fratura na tração para os híbridos com SBS e SEBS sendo o SEBS caracterizado por uma fratura dúctil. As análises reológicas dos híbridos mostraram o surgimento de um caráter pseudo-sólido, com aumento significativo nos módulos de armazenamento e na viscosidade complexa, em especial para os híbridos com SBS. Este comportamento revela uma provável dispersão em escala nanométrica das argilas nos híbridos ABS, seja na forma simples ou mistura binária de MMTO. A resistência ao impacto, de todos os híbridos, foi significativamente reduzida devido às micro ou nano partículas de argila que podem atuar como defeitos aumentando

aconcentração das tensões localizadas. Melhorias significativas nas propriedades mecânicas de tração quanto ao módulo de elasticidade foram verificadas nos híbridos com SBS em relação ao ABS de referência, por sua vez os híbridos com SEBS mostraram um expressivo comportamento dúctil. No ensaio de flamabilidade na horizontal (norma UL 94 HB) verificou-se uma supressão do gotejamento de material incandescente durante a queima dos híbridos contendo SBS, gotejamento observado nos híbridos com SEBS e no ABS de referência, este comportamento favorável é provavelmente devido à viscosidade do híbrido fundido SBS ser o dobro do SEBS.

O estudo da cinética de degradação termo-oxidativa dos híbridos mostrou que a energia de ativação dos híbridos compatibilizados com SEBS é significativamente maior do que os híbridos com SBS, provavelmente devido à hidrogenação do butadieno no SEBS que melhora a sua estabilidade térmica.

O grau de dispersão obtido pelas argilas permite designar estes híbridos como nanocompósitos de ABS

Palavras Chave: copolímeros, termoplásticos, nanocompósitos, mistura binária.

ABSTRACT

The present work, shows a study about the relationship between structure and properties of hybrids of organically modified montmorillonites (MMTO) and terpolymer of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS), compatibilized with styrene-ethylene-butadienestyrene (SEBS) or styrene-butadiene-styrene (SBS) prepared by melt blending process. Four formulations of hybrids were proposed in a 2^2 factorial design of experiments to study the effect of factors compatibilizer (SEBS and SBS) and composition of OMMT (Cloisite 30B and Cloisite 30B + Cloisite 20A mixture (1:1)). The binary mixture of clay was proposed to verify the feasibility of balancing the hydrophobic and hydrophilic character of surfactants these two types of clays. The processing steps were: 1) Preparation of four masterbatches in mass ratio of 49,5: 40: 10:0,5 of ABS/clay/compatibilizer/antioxidant in an internal mixer; 2) Dilution to 4% by weight of OMMT; 3) Extrusion of the compound; 4) Granulation in mill and injection molding of test specimens. The effect of these factors and their interactions were evaluated through analysis of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), thermogravimetry (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), uniaxial tensile tests, impact strength, flammability and rheological analysis at high and low shear rates. The analyses of XRD and TEM showed that hybrids had structures intercaled (ABS/20A30B/SEBS) and partially exfoliated (ABS/30B/SBS) essentially in the SAN phase of the hybrids. The analyses by SEM showed different morphologies of the fracture surface in tensile for hybrids with SBS and SEBS, being the SEBS characterized by a ductile fracture. The analyses rheological of hybrids showed the appearance of a pseudo-solid behavior, with a significant increase in storage modulus and complex viscosity, in particular for hybrids with SBS. This behavior reveals a probable dispersion in nano scale of clays in hybrids ABS, either as single or binary mixture of MMTO. The impact strength of all hybrids were significantly reduced due to micro or nano clay particles that can act as defects increasing the concentration of localized stresses. The mechanical properties showed positive results of tensile as so elastic modulus observed in hybrids with SBS in relation to pristine ABS, while hybrids with SEBS showed a significant ductile behavior. In horizontal flammability test (UL 94 HB) verified a suppression of dripping of incandescent material during the burning of hybrids containing SBS, drip observed in hybrids with SEBS and pristine ABS reference, this behavior is probably due to the viscosity of hybrid melted SBS be the double of SEBS.

The study of the kinetics of thermo-oxidative degradation of hybrids showed that the activation energy of the hybrid compatibilized with SEBS is significantly greater than the hybrids with SBS, probably due to hydrogenation of the butadiene on SEBS which improves their thermal stability.

The degree of dispersion obtained by clays allows to designate these hybrids how nanocomposites ABS.

Keywords: copolymers, thermoplastic nanocomposites, binary mixture.

1 - INTRODUÇÃO

O copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) compõe uma família versátil de resinas facilmente processáveis utilizado para produzir produtos que exibem excelente dureza, boa estabilidade dimensional e boa resistência química. O ABS é composto de partículas de borracha, geralmente polibutadieno ou um copolímero de butadieno disperso em uma matriz termoplástica de estireno e copolímero de acrilonitrila (SAN). A presença de SAN quimicamente ligados ou "enxertados" nas partículas elastoméricas compatibilizam a borracha com o componente de SAN¹.

Com a promessa de materiais novos e aprimorados, tem sido crescente o desenvolvimento e disponibilidade de nanomateriais, com isso uma ampla variedade de aplicações que incluem: eletrônicos, produtos farmacêuticos, medicina e ciência dos materiais têm sido desenvolvidos. Uma área de interesse particular é o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos. Estes materiais são formados a partir de uma combinação de nanomateriais inorgânicos e polímeros. A junção entre os materiais orgânicos e inorgânicos oferecem propriedades que são representativas de ambos os componentes. Desta forma, eles têm sido muitas vezes referidos como materiais híbridos. A dispersão uniforme de nanomateriais na matriz polimérica produz uma larga interação interfacial, sendo esta a característica peculiar do nanocompósito e que o diferencia dos compósitos convencionais².

Existem diferentes tipos de nanomateriais comercialmente disponíveis que podem ser incorporados na matriz polimérica para formar nanocompósitos poliméricos. A escolha vai depender da aplicação desejada. Os tipos mais comuns encontrados na literatura são: montmorilonita organicamente modificadas (MMTO), nanofibras de carbono (NFC), nanotubos de carbono (NTC), nanosílica (N-sílica), nanoóxido de alumínio (Al₂O₃) e nanoóxido de titânio (TiO₂)³. Neste trabalho, foi utilizada a MMTO.

Devido os silicatos presentes nas MMTO serem materiais hidrófilos e os polímeros na sua maioria hidrofóbicos, para que ambos sejam compatíveis, é necessário fazer a troca iônica dos cátions alcalinos inorgânicos da argila com o cátion orgânico desejado. Esse tratamento orgânico na interface entre silicato e polímero é de vital importância nos nanocompósitos poliméricos³. Assim, a utilização de pequenas quantidades de nanoargilas

apresentam melhoras significativas nas propriedades termo-mecânicas, de barreira aos gases e de retardância à chama^{4,5}.

Diversos trabalhos sobre nanocompósitos a base de ABS e com reforço de montmorilonita organofílica (MMTO) já foram realizados. Patiño-Soto *et al*^{6,7} estudaram a preparação de nanocompósitos a base de duas classes de ABS com diferentes proporções de acrilonitrila (AN), 10 e 19%, e argilas comerciais modificadas quimicamente, Cloisite 20A e Cloisite 30B. Os nanocompósitos foram preparados através do método de intercalação do fundido em extrusora de rosca dupla. Os autores estudaram a flamabilidade destes materiais e verificaram que ambos nanocompósitos atenderam os critérios da norma UL 94HB quanto à taxa de queima com o corpo de prova na posição horizontal. Assumiu-se que a melhor retardância à chama dos nanocompósitos de ABS comparada com os ABS sem carga foi devido a uma parcial esfoliação e intercalação da nanoargila na matriz polimérica. Todavia o teor de AN não mostrou ser um fator significativo para esta propriedade, ao menos nos dois tipos de ABS investigados. A redução da flamabilidade também foi verificada por Ma *et al.* (2007)⁸ os quais utilizaram ABS-*g*-MA (anidrido maleico) com diferentes graus de enxertia, ABS/MMTO e nanocompósitos de ABS-g-MA/MMTO.

Galvan⁹, dentro do grupo de pesquisas deste trabalho, realizou um estudo de híbridos de ABS e dois tipos de argilas MMTO, Cloisite 30B e Cloisite 20A, e uma mistura binária destas argilas na proporção 1:1. O método de intercalação do fundido em extrusora de rosca dupla também foi usado no processamento dos materiais. Os resultados mais significativos como: propriedades mecânicas de tração, módulo de armazenamento por cisalhamento em reômetro de placas (G') e taxa de queima foram alcançados com a argila Cloisite 30B e a mistura binária.

Em continuidade aos trabalhos de Galvan⁹, a proposta deste estudo é verificar a hipótese de possíveis melhorias nas propriedades físicas de híbridos de ABS-MMTO ao serem incorporados compatibilizantes a base de copolímeros de estireno-butadieno (SEBS e SBS) na matriz de ABS reforçada com as argilas Cloisite 30B e a mistura Cloisite 30B + Cloisite 20A.

2- OBJETIVO

O objetivo geral deste trabalho foi verificar a eficiência de compatibilização de copolímeros em bloco de estireno, SBS ou SEBS-g-AM em nanocompósitos de ABS/MMT de mistura binária (Cloisite 30B + Cloisite 20A (1:1)) ou Cloisite 30B e estudar os efeitos sobre a morfologia, reologia, propriedades mecânicas e de flamabilidade em continuação ao trabalho realizado por Galvan (2012)⁹.

Os objetivos específicos são:

- (i) Estudar o efeito dos compatilizantes (SBS e SEBS) e das argilas e suas interações através de técnicas de caracterização de análises de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaios de tração uniaxial, flamabilidade e análises reológicas do fundido em regime permanente e oscilatório em altas e baixas taxas de cisalhamento.
- (ii) Estudar a degradação térmica de híbridos de montmorilonita organicamente modificadas e ABS compatibilizados com copolímeros SEBS ou SBS por TGA.

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 poli(acrilonitrila-butadieno-estireno) - ABS

No final do ano de 1940, o ABS foi intoduzido para competir com o poliestireno de impacto por oferecer aumento signicativo de impacto, resitência química e a mancha. A primeira patente designada como ABS, foi para L.E. Daley concebida nos Estados Unidos em 1948. A Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM) D-1788 define o ABS como um plástico contendo pelo menos 13% de acrilonitrila, 5% de butadieno e 15% de estieno.

Os monômeros que compõem o ABS são polimerizados tipicamente através de reações de radicais livres. No processo de fabricação, três reações distintas de polimerização ou estágios são envolvidos. A primeira, o polibutadieno (Tg= -80°C) ou o estireno-butadieno com variações de 5 a 30% e 70 a 95% de cada componente (Tg= -75°C a -60°C) ou um acrilonitrila-butadieno com 95 a 40 % e 60 a 95% de cada componente (Tg= -75°C a -35°C) é produzido. O segundo estágio, o estireno e a acrilonitrila com 50 a 90% e 10 a 50% de cada componente são copolimerizados com outros monômeros e enxertados na fase elastomérica para atingir o grau de compatibilidade desejado. O terceiro estágio, o estireno e a acrilonitrila (e opcionalmente outros monômeros) são copolimerizados ou simultaneamente com o estágio de enxertia ou separadamente em uma operação independente para formar a matriz rígida. Uma ampla família de diferentes tipos de ABS são resultados de muitas composições e variadas estruturas que podem ser selecionados para alcançar um equilíbrio de propriedades desejadas. Algumas dessas variadas estruturas são:

- i) Fase elastomérica
- Tipo e/ou composição da borracha
- Densidade das ligações cruzadas da borracha
- Tamanho e morfologia das partículas de borracha
- Distribuição relativa dos tamanho das partículas de borracha
- ii) Fase enxertada
- Quantidade de borracha
- Quantidade ou tamanho de enxertia sobre as pastículas de borracha
- Relação de estireno/acrilonitrila e/ou outro (s) monômero (s)

- Massa molecular e polidispersão de PSAN
- Escolha e nível de ligações cruzadas de monômeros
- Porcentagem de não enxertados presentes
- iii) Fase rígida
- Relação de estireno/acrilonitrila e/ou outro (s) monômero (s)
- Massa molecular e polidispersão de PSAN rígido.

Como pode ser visto, a química do ABS é muito versátil e tem uma flexibilidade no desenvolvimento de produtos¹⁰.

3.2 Compatibilizantes

A compatibilidade pode ser usada para descrever a obtenção de resultados desejados ou benéficos quando dois ou mais polímeros são misturados. A compatibilidade está relacionada à obtenção de uma melhor dispersão de uma fase em uma matriz, através da redução da tensão interfacial e do aumento da adesão interfacial, por meio de um terceiro componente que promove a formação de uma terceira interfase¹¹.

O compatibilizante pode ser adicionado ao sistema ou gerado *in situ* durante o processamento da blenda. Neste segundo método, conhecido como compatibilização reativa, mistura reativa ou processamento reativo, os componentes da blenda são passíveis de reações químicas no estado fundido, obtendo-se um copolímero que apresenta diferentes segmentos de cadeia, proveniente dos diferentes componentes da blenda. O agente compatibilizante gerado localiza-se preferencialmente na região interfacial, e seu papel é similar aos agentes emulsificantes de baixa massa molar utilizados em sistemas líquidos imiscíveis¹².

O anidrido maleico é um grupo funcional de alta polaridade, e além de ser utilizado como agente compatibilizante, outra aplicação importante é o de promover uma forte interação com as argilas utilizadas em nanocompósitos. O anidrido maleico tem uma eficiente atuação como agente compatibilizante porque as interações polares com a argila polar são favoráveis. Seu efeito tem sido amplamente relatado principalmente em nanocompósitos de polímeros apolares e argilas organofílicas¹³. A Figura 1 mostra a estrutura química do anidrido maleico.



Figura 1 - Estrutura química do anidrido maleico.

No trabalho de Coelho¹⁴, o autor desenvolve nanocompósitos de polietileno de baixa densidade, poliamida 6 e polietileno, enxertado com anidrido maleico e montmorilonita organofilicamente modificada com o objetivo de estudar o efeito de compatibilização da argila organofílica nas blendas de polietileno e poliamida. Os compostos foram preparados pelo método de intercalação do fundido em extrusora dupla-rosca e os corpos de prova foram caracterizados por diversas técnicas. A definição da escolha do compatibilizante foi realizada através de MEV, onde foi observado um comportamento muito parecido para os compatibilizantes puros isoladamente, SEBS-*g*-AM e PE-*g*-AM. O compatibilizante definido foi o PE-*g*-AM, a razão pelo qual morfologicamente apresenta maior tamanho de domínios, e estes estarem bem definidos além de poder averiguar com melhor precisão o efeito da argila na supressão das coalescências ou na indução da quebra dos domínios das fases dispersas. A Figura 2 mostra as micrografias das superfícies fraturadas transversalmente ao fluxo de moldagem, com aumento de 500 x e 2.000 x para as blendas de PEBD e PA6 virgens e na presença de compatibilizantes.



19µm |-| Hag- 5369 X PA/PE L

Nry-2009 Syn |-|

LEAC/FEQ/INICAMP 7-Kay-200



Figura 2 - Microscopias: (a) e (b) do PEBD/PA6; (c) e (d) do PEBD/PA6/SEBS-g-AM; (e) e (f) do PEBD/PA6/ PE-g-AM; e (g) e (h) do PEBD/PA6/ SEBS-g-AM/ PE-g-AM¹⁴.

Como conclusão do estudo, o autor revela que as análises morfológicas, através das micrografias dos nanocompósitos compatibilizados apresentaram dispersão e tamanho dos domínios das duas fases das blendas muito coerentes com os resultados encontrados nas blendas compatibilizadas sem a presença da argila. Porém, os nanocompósitos não compatibilizados apresentaram domínios maiores, distorcidos e menos dispersos, evidenciando a importância do papel do agente de compatibilização nestes sistemas. Nas propriedades mecânicas, o módulo elástico aumentou na ordem de 4 vezes o valor encontrado para a blenda compatibilizada. Este reforço também foi observado para tensão da força máxima e tensão de ruptura que aumentaram em aproximadamente 2 vezes o valor encontrado para a blenda. E por fim, o autor conclui que apesar da relevante influência nas propriedades, a argila não teve um papel eficiente na compatibilização das blendas, e que para uma possível aplicação prática há a necessidade da inclusão de um agente de compatibilização, com a função de minimizar a expressiva incompatibilidade entre os polímeros.

3.3 Argilas

As argilas empregadas na preparação dos nanocompósitos podem ser de origem natural ou sintética. As argilas de origem natural incluem a montmorilonita e outras esmectitas. Já as sintéticas são as fluorohectorita, fluoromica entre outras. A mais comumente usada é a montmorilonita (MMT), em sua forma original é denominada como bentonita. Os produtos de argilas comerciais da marca *Southern Clay Products* são provenientes de erupções vulcânicas no Oceano Pacífico e a oeste dos Estados Unidos durante o período Cretáceo (de 85 a 125 milhões de anos atrás)³.

A montmorilonita pertence ao grupo estrutural dos filossilicatos 2:1 que é composta por uma estrutura em camadas, onde cada camada é constituída de duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que se mantêm unidas por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas, conforme mostrado na

Figura 3.



Figura 3 - Estrutura molecular da montmorilonita filossilicatos 2:1¹⁵

As camadas de silicato apresentam dimensões laterais que podem variar de 300 Å a vários microns, uma espessura de aproximadamente 1,0 nm e um espaçamento interlamelar, ou seja, a distância interplanar basal (d001), que pode ser de 1,0 nanômetro para o silicato em camadas na forma anidra e de 1,4 nanômetro para o silicato em camadas na forma hidratada. As camadas se empilham devido às atrações de Van der Walls, e entre elas existem lacunas denominadas galerias ou camadas intermediárias. Os espaçamentos entre as camadas (galerias) são ocupados por cátions trocáveis, tipicamente Na⁺ e/ou Ca²⁺, os quais balanceiam a deficiência de carga resultante da substituição isomórfica parcial de Al³⁺ por íons metálicos de menor valência, como por exemplo, Fe^{2+ 16}.

A montmorilonita em seu estado natural tem caráter hidrofílico e os polímeros organofílicos, o que impede uma boa dispersão da argila na matriz polimérica. A compatibilização entre as superfícies da argila e do polímero pode ser feita através da modificação superficial da argila com surfactantes catiônicos, como alquilamônio ou

alquilfosfônio, onde ocorre a substituição dos cátions trocáveis, geralmente Na+ (por ser monovalente sua troca é mais fácil do que os cátions divalentes e os trivalentes) por cátions de sais quaternários de amônio de cadeias longas contendo acima de 12 carbonos, que proporcionam a expansão entre as galerias facilitando assim a incorporação das cadeias poliméricas¹⁶.

3.4 Parâmetro de Solubilidade (δ) e Parâmetro de interação de Flory-Huggins (χ_{AB})

Diversos artigos^{17,18,19,20,27} relatam que a dispersão das camadas de argila pode depender do parâmetro de solubilidade da matriz polimérica.

O parâmetro de solubilidade do polímero depende da polaridade dos solventes usados, da massa molecular do polímero, da densidade etc. Em muitos casos, os parâmetros de solubilidade dos polímeros específicos são dados não como um valor específico, mas ao longo de um intervalo. O parâmetro de solubilidade é uma função da pressão e temperatura, de modo que cada componente de interesse precisa ter o seu parâmetro de solubilidade próprio à temperatura desejada²¹.

Jang, *et al*²¹ prepararam nanocompósitos poliméricos, com diferentes matrizes (poliestireno (PS), poli(estireno-*co*-acrilonitrila) (SAN), poliamida 6 (PA6) e poliacrilonitrila (PAN)) por polimerização *in situ* e pelo método de intercalação no estado fundido com diferentes parâmetros de solubilidade e argila pura (sódica) ou modificadas organicamente (Cloisite 10A e Cloisite 30B e Np). Os parâmetros de solubilidade de ambos os polímeros e tensoativos de interesse foram calculados de acordo com o método de contribuição de grupo e correlacionados com a morfologia da argila. Para comparar os parâmetros de solubilidade de cada componente, foi utilizado a tabela de Hoy³⁰ para extrair os valores de atração molares de cada grupo funcional específico. Os parâmetros de solubilidade foram calculados segundo a Equação 1.

$$\delta = \frac{\rho \Sigma F}{M}$$
 Eq. [1]

Onde:

 δ = parâmetro de solubilidade das amostras;

 ρ = densidade das amostras;

ΣF= somatório das constantes de atração molares;

M= massa molar de cada unidade de repetição.

A máxima diferença do parâmetro de solubilidade para completa miscibilidade entre dois componentes A e B é mostrado através da Equação 2.

Onde:

 χ_{AB} parâmetro de Flory-Huggins;

R= constantes dos gases;

T= temperatura;

Vr= volume de referência (100 cm³/mol).

O objetivo do trabalho não foi correlacionar os valores absolutos do parâmetro de solubilidade com outras propriedades, mas sim classificar os polímeros em: baixo, médio ou alto parâmetro de solubilidade em temperatura ambiente. Desta forma, o PS foi classificado como baixo, o SAN como médio e a PA6 e PAN como alto parâmetro de solubilidade. Os autores concluíram que existe uma relação estreita entre o parâmetro de solubilidade do polímero e a morfologia da argila, ou seja, o aumento no espaçamento basal (d) da argila está fortemente relacionado com o parâmetro de solubilidade do polímero em vez do agente tensoativo. Uma vez que a argila é altamente polar, a dispersão da argila depende do parâmetro de solubilidade do polímero.

3.5 Nanocompósitos poliméricos

O que é nanotecnologia?

"A nanotecnologia é a compreensão e controle da matéria em dimensões com cerca de 1 a 100 nanômetros, onde os fenômenos únicos permitem novas aplicações. A nanotecnologia envolve a imagem, medição, modelagem e manipulação da matéria nessa escala de comprimento" ³.

Por que essa escala de comprimento é tão importante?

"As propriedades dos elétrons dentro da matéria e as interações atômicas são influenciadas por variações dos materiais na escala nanométrica. Ao criar estruturas

nanométricas é possível controlar propriedades fundamentais dos materiais, como a sua temperatura de fusão, propriedades magnéticas, capacidade de carga e até mesmo a sua cor, sem alterar a composição química dos materiais. Essas estruturas tais como, nanopartículas e nanocamadas têm uma elevada área superficial e razão de aspecto, sendo ideais para utilização em materiais poliméricos"³.

3.5.1 Métodos de preparação de nanocompósitos poliméricos

Os primeiros relatos de desenvolvimento de nanocompósitos foram no Japão na década de 1970. Pesquisadores dos laboratórios de pesquisa e desenvolvimento da Unitika Ltd. e Toyota observaram que as propriedades mecânicas e de barreira poderiam ser melhoradas com baixos níveis (5% ou menos) de nanoargilas em nanocompósitos de nylon- 6^2 .

Uma das limitações na comercialização de nanocompósitos é o processamento. A primeira dificuldade é a dispersão das cargas. Sem a dispersão e distribuição das cargas de forma homogênea, a área superficial é comprometida e são formados agregados resultando em compósito convencional, mas com pouco efeito da carga devido a pequena quantidade. A distribuição das nanocargas descreve a homogeneidade em toda parte da amostra, e a dispersão descreve o nível de aglomerização²². Na Figura 4 são ilustradas várias situações relativas à distribuição/dispersão: (a) uma boa distribuição, mas pobre dispersão; (b) pobre distribuição e pobre dispersão; (c) pobre distribuição, mas boa dispersão; e (d) boa distribuição e boa dispersão.

Há três maneiras gerais de preparar nanocompósitos poliméricos. A primeira é intercalação no estado fundido, a segunda é intercalação por polimerização *in situ* e a terceira por intercalação em solução²³.

- Intercalação no estado fundido: o 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.

- 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 argila.

- 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 nanocompósito.



Figura 4 – Esquema ilustrativo da diferença entre dispersão e distribuição das nanocargas 22 .

3.5.2 Estrutura dos nanocompósitos

Para o ponto de vista estrutural, compósitos de polímeros – argilas são classificados em compósitos convencionais e nanocompósitos. Em um compósito convencional as camadas das argilas são conservadas quando misturadas com o polímero, mas não há intercalação do polímero dentro da estrutura da argila (Figura 5a). Consequentemente, a fração de argila em compósitos convencionais tem um papel pouco funcional²². Dois tipos de nanocompósitos poliméricos são possíveis: Nanocompósitos intercalados (Figura 5b) são formados quando uma ou mais cadeias poliméricas são inseridas dentro das galerias das argilas e nanocompósitos esfoliados (Figura 5c) são formados quando as nanocamadas de

silicatos são individualmente dispersadas na matriz polimérica. A média da distância entre as camadas segregadas são dependentes da massa da argila²².



Figura 5 - Esquema de três distintas estruturas de nanocompósitos (Adaptado de AJAYAN *et al*, 2003)²².

3.6 Nanocompósitos a base de ABS

Diversos estudos com nanocompósitos a base de ABS têm sido desenvolvidos, em especial, pelo método de intercalação no estado fundido.

Nesta seção e nas seguintes serão apresentados os principais resultados como parte da pesquisa do grupo obtidos por Galvan⁹ junto com outros autores que trabalham com ABS/MMTO.

No trabalho de Galvan⁹, a autora estudou a preparação e a caracterização de híbridos de polímero-argila, tendo o ABS, *Terluran*® *GP35* como matriz polimérica e duas argilas MMTO comerciais distintas (Cloisite 30B e Cloisite 20A), denominadas de C30B e C20A e sua mistura binária 1:1 como fases dispersas. O objetivo foi avaliar os efeitos das variáveis: tipo de argila e processo (torque de 45 e 70%) nas propriedades físicas dos híbridos de ABS/MMTO. A seleção das argilas MMTO comerciais baseou-se nas possíveis afinidades químicas de cada uma delas com as distintas fases do terpolímero ABS através

da determinação do parâmetro de Flory-Huggins. Os parâmetros de interação de Flory-Huggins do ABS com as argilas foram $\chi(ABS-C20A)=1,35; \chi(ABS-(C20A+C30B))=0,96$ e $\chi(ABS-C30B)=0,64$.

Partiño-<u>S</u>oto *et al*^{6,7} estudaram as propriedades térmicas e morfológicas de nanocompósitos de ABS/MMT usando dois tipos de ABS contendo diferentes concentrações de AN (10 e 19%) com diferentes tipos de argilas (Cloisite Na⁺, Cloisite 15A, Cloisite 20A e Cloisite 30B) em concentrações de 2, 3, 4 e 6% em massa de argila pelo método de intercalação no estado fundido. Os autores observaram que a polaridade do ABS2 (19% de AN) produziu maior distância intralamelar que o ABS1 (10% de AN). Também foi observado que a maior distância basal da nanoargila Cloisite 20A com o ABS1 e o ABS2 foi à concentração de 4% em massa. O nanocompósito de ABS2 com a Cloisite 20A e Cloisite 30B tiveram o maior aumento no módulo de armazenamento e na Tg, como também na temperatura de degradação e na retardância à chama.

Yibing et al^{24} compararam estruturas e propriedades de nanocompósitos de ABS derivados de dois tipos diferentes de montmorilonita organicamente modificada. O brometo de trifenil fosfônio hexadecil (P16) e o cloreto de cetil piridina (CPC) foram usados como os modificadores orgânicos, com base nas características estruturais do ABS e no princípio "semelhante dissolve semelhante". A preparação dos nanocompósitos de ABS/MMTO foi feita em um moinho de rolos duplos por 10 minutos, em temperatura de 180°C a 100 rpm com 4% em massa para o ABS/MMTO-P16 e ABS/MMTO-CPC. Foi observado um aumento do espaçamento basal para ambas as formulações, indicando a intercalação do ABS nas camadas da argila. A esfoliação parcial da argila foi vantajosa para aumentar as propriedades de estabilidade térmica e melhorar as propriedades mecânicas dos nanocompósitos. Em relação à propriedade térmica, a taxa de liberação de calor para os nanocompósitos ABS/MMTO-P16 e ABS/MMTO-CPC diminuíram em relação ao ABS de referência. A temperatura inicial de degradação e de resíduos carbonizados dos de ABS considerável nanocompósitos teve aumento em relação um ao ABS de referência.

Ma *et al*²⁵ prepararam ABS-*g*-AM com diferentes graus de enxertia nanocompósitos de ABS/MMTO e ABS-*g*-AM/MMTO por fusão utilizando argila sódica com o objetivo de avaliar as propriedades de flamabilidade, estabilidade térmica e morfologia dos compostos.

Os autores verificaram que a adição do co-monômero estireno pode aumentar significativamente o grau de enxertia do AM, devido a uma complexa transferência de carga entre estireno e AM e uma maior reatividade destas espécies em relação ao AM (ou estireno) e que a enxertia alcança um máximo quando a razão molar de AM/estireno for aproximadamente 1:1. Neste estudo, imagens de MET, mostrados na Figura 6 indicaram que o tamanho dos domínios dispersos de ABS-*g*-AM aumentaram e a dispersão foi mais uniforme do que o ABS sozinho.



Figura 6 - Morfologia do ABS e seus nanocompósitos de ABS-*g*-AM:(a) ABS0 (referência); (b) ABS4 (relação AM/estireno 1:1); (c) nanocompósito de ABS4/MMTO²⁵.

Também foi observado através de resultados de DRX e MET que a houve a formação de uma estrutura intercalada/esfoliada nos nanocompósitos de ABS-g-AM/MMTO e a intercalação da fase borrachosa entre as camadas de argilas. As propriedades de barreira,

estabilidade térmica e flamabilidade tiveram resultados melhores nos nanocompósitos de ABS-g-AM/MMTO em relação ao nanocompósito de ABS/MMTO.

3.6.1. Propriedades estruturais e morfológicas de nanocompósitos de ABS/MMT

No trabalho de Galvan⁹, 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. Entre os números de onda de 1000 cm⁻¹ e 1100 cm⁻¹ observou-se tênues alterações entre duas bandas muito próximas, de baixa intensidade, ao comparar os espectros do ABS e seus respectivos híbridos. Segundo a autora, é provável que nos híbridos de ABS/C30B, a vibração do grupo Si-O da MMTO C30B seja mais intensa do que da MMTO C20A devido a um aumento da distância interlamelar pela intercalação das cadeias poliméricas do ABS. A hipótese de haver uma melhor afinidade química da argila MMTO C30B, contendo grupos OH, com a matriz de ABS, foi fortalecida pelo parâmetro de interação de Flory-Huggins polímero-argila ABS-C30B e ABS-C20A de 0,64 e 1,35 respectivamente. A Figura 7 confirma este aumento da distância interlamelar nas análises de DRX, verificando-se um maior deslocamento do espaçamento interlamelar para as argilas organofílicas Cloisite 30B.



Figura 7 - 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%⁹.

Através do FTIR também foi possível determinar as proporções de cada monômero. O método utilizado foi o mesmo proposto por Mantovani²⁶. 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 3.

$$ci = \frac{Ai/Kai}{A_A/Ka_A + A_B/Ka_B + A_S/Ka_S}$$
Eq. [3]

Onde, *ci* é a concentração da estrutura a ser determinada; *Ai* é a absorbância relativa à estrutura a ser determinada e *kai* é a absortividade relativa à estrutura a ser determinada. Enquanto que A_A , A_B e A_S são as absorbâncias e ka_A , ka_B e ka_S são as absortividades das unidades repetitivas acrilonitrila, butadieno e estireno, respectivamente.

3.6.2. Propriedades reológicas de nanocompósitos de ABS/MMTO

O ABS pode apresentar uma variação muito grande na sua estrutura, levando a ter um efeito complexo dependente da taxa de cisalhamento. Estes efeitos de variações estruturais nas funções de viscosidade são mais evidentes em baixas taxas de cisalhamento (<10s⁻¹) *versus* altas taxas de cisalhamento. Em altas taxas de cisalhamento, a viscosidade do fundido é controlada principalmente pela composição e massa molecular da fase SAN não enxertada e pela porcentagem da fase borrachosa enxertada. A baixas taxas de cisalhamento, as partículas de borracha apresentam um comportamento semelhante a uma borracha reticulada, uma estrutura em rede, no entanto, é desfeita por forças de cisalhamento1.

O comportamento reológico de compósitos poliméricos no estado fundido é muito importante para compreender a processabilidade e as relações das propriedades estruturais destes materiais²⁷.

Zhao *et al*²⁸ propuseram um modelo através de um diagrama esquemático de como a incorporação de nanoargila afeta o comportamento reológico da matriz polimérica. Este estudo foi realizado com nanocompósitos de PS com argilas montmorilonita organofílicas 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 polimérica 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 volu a outros fatores que afetem a dispersão da argila na matriz, tais como: afinidade química argila-polímero e condições de processamento (utilização de ultrassom).

A Figura 8 apresenta um diagrama esquemático de como a incorporação de nanoargila afeta o comportamento reológico da matriz polimérica. À medida que np aumenta, a declividade de G' tende a zero (torna-se menos dependente da frequência) e passa a ser maior que G", exibindo um comportamento pseudosólido (Figura 8). 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).



Figura 8 - Diagrama esquemático do comportamento reológico com o aumento do número de partículas por unidade de volume²⁸.

Galvan⁹ em seu estudo reológico, através da viscosidade a baixas taxas de cisalhamento verificou 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. 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). O menor índice de pseudo-plasticidade foi verificado para o composto ABS/C30B com 45% de torque, uma vez que a possível melhor dispersão (desagregação) das lamelas deve facilitar sua mobilidade a altas taxas de cisalhamento. O comportamento das curvas G' e G'' 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 (45%).

Saadat *et al*²⁹ avaliaram o comportamento reológico do ABS e de nanocompósito de ABS/C20A com 1, 2 e 3% em massa. A Figura 9, mostra o módulo de armazenamento (G') e o módulo de perda (G") em função da frequência. Observa-se que o valor de G' a baixa frequência aumenta com o aumento do teor de argila. Segundo os autores, o comportamento não terminal a baixa frequência pode estar atribuído à formação de uma nova estrutura tridimensional em rede formada entre os tactóides e/ou lamelas da argila organofílica e a fase SAN. No entanto, para a matriz ABS esse mecanismo pode ser trocado, devido à presença de uma estrutura especial causado pelas partículas de borracha.



Figura 9 - Efeito do teor de argila organofílica em: (a) o módulo de armazenamento e (b) módulo de perda do ABS medido a $225^{\circ}C^{29}$.

Através da Figura 10 (a) é possível ver os resultados de viscosidade complexa a duas temperaturas diferentes *versus* frequência, obtidos para amostras de ABS/C20A a 1, 2 e 3 % em massa de argila organofílica e (b) mostra os mesmos resultados sob a forma de relação de viscosidade complexa a duas temperaturas diferentes ($|\eta*225^{\circ}C|/|\eta*270^{\circ}C|$).



Figura 10 - (a) Efeito do teor de argila organofílica na dependência da temperatura de viscosidade complexa em diferentes faixas de frequências. (b) Os mesmos resultados sob a forma de relação de viscosidade complexa *versus* frequência.

Como pode ser verificado na Figura 10, a dependência da temperatura é mais evidenciada a baixa frequência o que pode levar a indicação da existência de dois tipos de confinamento de cadeias: um está envolvido com a estrutura em rede da argila e o outro com a interligação das partículas de borracha.

Diversos autores têm utilizado a curva de viscosidade aparente (η^*) *versus* frequência (ω) para determinar os parâmetros da lei de potência e explicar o comportamento pseudoplástico dos nanocompósitos^{27,30}. A Equação 4, mostra como é escrita a lei de potência.

$$\eta^* = K\omega^n$$
 Eq.[4]

Onde, η^* é a viscosidade aparente, K é um fator específico da amostra pré exponencial, ω é a frequência e n é o expoente de pseuplasticidade. K e n podem ser determinados diretamente a partir do gráfico logaritmo de η^* *versus* logaritmo da frequência (ω). Assim, ajustando a curva ao modelo da Equação 2, obtém-se o parâmetro (n) que é uma medida semi-quantitativa da dispersão da argila na matriz polimérica.

Durmus²⁷, compara os valores de n para os diferentes nanocompósitos preparados nas mesmas condições de composição e processamento de modo a compreender como a dispersão da argila difere dependendo da estrutura do compatibilizante. O autor refere-se

às	siglas	MA-5	e	OxPE-5	para	dois	tipos	de	compatibilizantes.	A	Tabela	1	mostra	os
val	lores de	e n para	a os	materia	is estı	ıdado	os.							

1		1
Amostra	-n	r^2
PELBD	0,032	0,9845
C5	0,030	0,9875
MA-5	0,825	0,9979
OxPE-5	0,432	0,9929

Tabela 1 - Expoente lei de potência²⁷.

Quanto mais próximo de 1 o valor de n estiver, maior será a dispersão da argila na atriz polimérica. Desta forma, pode-se esperar que o PE-*g*-MA produza uma melhor dispersão da argila na matriz polimérica.

3.6.3. Propriedades térmicas de nanocompósitos de ABS/MMTO

A literatura cita várias explicações para a degradação do ABS, devido ao calor de envelhecimento. Vários pesquisadores^{31,32} afirmam que degradação termo-oxidativa do ABS está confinada à fase polibutadieno, enquanto outros propõem que a degradação é devido a uma combinação de envelhecimento físico na fase SAN e oxidação da fase de polibutadieno.

Shimada e Kabuki³¹ propuseram que a degradação termo-oxidativa ocorre na fase borrachosa no ABS, levando à formação de radicais hidroperóxidos. A taxa da reação foi feita segundo a cinética de Arrhenius, com taxas constantes e ordens de reação determinadas com base na taxa de formação de produtos de carbonilas e hidroxilas, monitorizada por FTIR.

Tiganis *et al*³³ estudaram a degradação térmica acelerada do ABS devido ao envelhecimento com temperaturas elevadas, acima de 80°C sobre as propriedades mecânicas. Neste estudo, os efeitos ambientais, tais como a migração e lixiviação não foram levadas em consideração. Os autores verificaram que a degradação térmica da fase borrachosa no ABS é iniciada pela captação de hidrogênio a partir de átomos de carbono na posição α das ligações insaturadas. A captação gera radicais que, na presença de oxigênio,

levam à formação de produtos como carbonilas e hidroxilas. Estes produtos de degradação formam inconsistências microestruturais, que podem atuar como sítios de concentração de tensões. A degradação termo-oxidativa da fase borrachosa, também pode aumentar a densidade do polímero por reticulação. A reticulação no polibutadieno também pode ser esperada, uma vez que reduz a mobilidade da cadeia e diminui o volume livre.

Através da técnica de espectroscopia de aniquilação de pósitrons (PALS), foi possível observar um decréscimo na intensidade (I₃) e tempo de vida (τ_3) como também uma redução no volume livre, devido a reações de ligação cruzada na fase polibutadieno. A Tg permaneceu inalterada após o envelhecimento a 90 °C, enquanto que em 120 °C houve um aumento devido à reticulação na fase polibutadieno. Segundo os autores, o envelhecimento e a reticulação na fase butadieno aumenta o módulo de Young resultando em um tipo falha dúctil-frágil. A resistência ao impacto com a amostra sem entalhe diminui com o aumento da temperatura de envelhecimento.

Já a degradação térmica da fase SAN do ABS depende do tipo e extensão da temperatura de envelhecimento para a temperatura de transição vítrea do SAN (Tg~113°C). Após o envelhecimento a 105°C durante 672 horas , a resistência ao impacto do copolímero SAN diminui, passando de 27 kJ/m² para 14 kJ/m². Em resumo, as temperaturas de envelhecimento abaixo de Tg causam envelhecimento físico e temperaturas acima da Tg é observada a degradação termo-oxidativa, embora juntas possam ocorrer.

Patiño-Soto *et al*^{6,7} estudaram as propriedades térmicas de dois tipos de ABS com diferentes tipos de argilas montimorilonitas (Cloisite 10A, Cloisite 20A, Cloisite 30B e a sódica). A Figura 11 mostra os resultados da análise de TGA para os nanocompósitos de ABS.



Figura 11 - Curvas de TGA dos nanocompósitos de ABS com 4% em massa de argila. a) ABS1, com 10% de acrilonitrila e b) ABS2, com 19% de acrilonitrila.

A degradação do ABS1 e do ABS2 e seus nanocompósitos começa aproximadamente em 350°C e vai até 475°C. Observa-se que houve um aumento da temperatura de inicio da degradação térmica para os nanocompósitos de ABS, sendo o maior aumento para os nanocompósitos com a argila C30B. O aumento da temperatura de degradação foi maior no caso dos nanocompósitos com o ABS2 ($\Delta T = 30°C$) do que nos nanocompósitos com o ABS1 ($\Delta T = 20°C$). Os autores atribuem este acréscimo como uma indicação da ocorrência de intercalação/esfoliação da argila. Uma vez que a argila intercalada ou esfoliada atua como uma barreira para a difusão do oxigênio para dentro do material, inibindo o polímero de se degradar. Outra possível explicação dada pelos autores, é que quanto maior o teor de AN, maior é o aumento da temperatura de degradação. Neste caso, a maior polaridade, resulta num aumento da viscosidade, isto é, dificultaria a difusão de oxigênio para dentro da amostra e a difusão de subprodutos da degradação para fora^{6,7}.

Em relação a flamabilidade, os autores verificaram comportamentos diferentes entre o ABS e os nanocompósitos. O ABS começou a gotejar logo no início da queima e continuou até a perda total de material, enquanto que os nanocompósitos mantiveram uma chama constante, com menos gotejamento e as amostras completamente carbonizadas mantendo a sua forma ao final do teste. O ABS com maior teor de AN aumentou a retardância à chama. Assumiu-se que esse efeito foi devido a uma maior esfoliação e intercalação da nanoargila promovido pelo maior teor de AN no ABS^{6,7}.

Jang e Wilkie³⁴ analisaram os efeitos da argila no comportamento da degradação térmica do poli(estireno-co-acrilonitrila). A Tabela 2 mostra os valores da temperatura de degradação a 10%, 50% e o resíduo a 600° C.

Amostra	$T_{10}(^{o}C)$	$T_{50}(^{o}C)$	Resíduo a 600 °C (%)
SAN	419	442	1
SAN/argila	427	456	6
ABS-5% B*	424	447	1
ABS-5% B/argila	423	454	6
ABS-10% B	426	453	1
ABS-10% B/argila	429	461	7
ABS-17% B	420	454	3
ABS-17% B/argila	429	463	6

Tabela 2 - Dados do TGA para o SAN, ABS e seus nanocompósitos.

B* butadieno.

Em geral, a formação de um nanocompósito aumenta a estabilidade térmica da amostra. O estudo mostrou que a estabilidade térmica do ABS e de seus nanocompósitos aumentou devido à argila estar bem dispersa e a presença de butadieno. No caso da T_{50} , a adição da borracha e a formação de nanocompósitos em relação a fase SAN virgem, houve um aumento de 21°C. Neste estudo, os autores utilizaram a temperatura de T_{10} como a temperatura de início de degradação³⁴.

Modesti *et al*³⁵ observaram dois principais passos na degradação do ABS e seus compostos. No primeiro passo entre 300°C e 450°C. Segundo os autores, esta perda de massa está atribuída a produtos voláteis derivados do polibutadieno seguido pelos compostos aromáticos da fração de estireno, que levam à formação de um resíduo carbonizado. O segundo passo ocorre acima de 450°C e que está atribuída à degradação dos produtos carbonizados formados durante o primeiro passo. Observou-se também uma redução da estabilidade térmica da matriz de ABS utilizando MMTO. Eles atribuíram está redução não apenas a degradação parcial dos modificadores orgânicos da argila, mas também pelo efeito catalítico que estes modificadores orgânicos atuam sobre a degradação do polímero.

Suzuki e Wilkie³⁶ estudaram a degradação do ABS por TGA/FTIR. Onde a fração de butadieno é de 40%, estireno 45% e acrilonitrila 15%. A degradação começa em 340°C com a formação do monômero butadieno. Compostos aromáticos são observados pela primeira vez em 350°C, temperatura na qual o butadieno ainda está evidente. À medida que a temperatura é aumentada, o estireno torna-se mais relevante e em 420°C, as intensidades das bandas C-H alifáticas do butadieno e aromáticas do estireno são praticamente iguais. Em temperaturas mais elevadas, as bandas relativas aos aromáticos diminuem de intensidade, enquanto o butadieno permanece ainda muito forte. A acrilonitrila começa aparecer em 400°C e termina em 450°C. Os autores indicam um aumento de 50 °C na temperatura de decomposição do polibutadieno no terpolímero ABS quando comparado ao polibutadieno homopolímero, nas mesmas condições de análise TGA/FTIR. Concluem, portanto, que no caso do terpolímero ABS o polibutadieno é mais estável termicamente quando está enxertado no SAN e, por sua vez, este é desestabilizado na presença do polibutadieno.

3.6.3.1. Cinética de degradação térmica

Flynn e Wall³⁷ apresentam um método rápido e simples para determinar a energia de ativação (Ea) diretamente da perda de massa *versus* temperatura em várias taxas de aquecimento. A Equação 5 mostra como calcular a Energia de ativação.

Ea=
$$\frac{-R}{b} \frac{d \log \beta}{d (1/T)}$$
 Eq. [5]

Onde: Ea= energia de ativação;

R= constante universal dos gases;

T(K) = temperatura de conversão e

 β (°C/min.) = taxa de aquecimento.

O *b* é uma constante que para $Ea/RT \ge 20$, é igual a 0,457. Recomenda-se que seja utilizado este valor na equação na primeira interação e calcule-se o valor de Ea/RT. Usando o valor de Ea/RT, obtém-se uma nova estimativa de *b*, a partir da tabela fornecida por

Doyle³⁸. Repete-se esse procedimento, até que a diferença entre as energias calculadas seja menor que 1%. A partir dos dados experimentais do logaritmo da taxa de aquecimento $(\log\beta)$ em função do inverso da temperatura absoluta (1/T), é calculada a Ea.

Yang³⁹ estudou a degradação térmica do ABS sob várias condições de gás (oxigênio, ambiente e nitogênio) por termogravimetria. O autor utilizou o método de Flynn-Wall, taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 40 °C/min. e atmosfera de nitrogênio para determinar a energia de ativação do ABS obtendo um valor de 176 kJ/mol para as conversões de 20, 40, 60 e 80% de perda de massa.

Polli, *et al*⁴⁰ investigaram a cinética de degradação do ABS por meio de análise termogravimétrica. As amostras foram aquecidas de 30 a 900°C em N_2 a três taxas de aquecimento diferentes: 5, 10 e 20°C/min. A Tabela 3 mostra os componentes de cada monômero nos diferentes tipos de ABS estudados.

	ABS para uso	ABS de alto	ABS de alta resistência
	geral	impacto	térmica
Acrilonitrila %	22	25,4	50
Butadieno %	17	22,2	10
Estireno %	61	52,4	40
Total %	100	100	100

Tabela 3 - Dados dos componentes do ABS^{40} .

Os autores utilizaram o método de Vyazovkin para calcular a energia de ativação no processo de degradação. As conversões de perda de massa utilizadas foram entre 20 e 80% obtendo valores de Ea= 204,5 kJ/mol ± 11,5 kJ/mol (para o ABS de uso geral), 239,0 kJ/mol ± 9,8 kJ/mol (para o ABS de alto impacto) e 242,4 kJ/mol ± 5,4 kJ/mol (para o ABS de alta resistência térmica). A Ea para o ABS de alto impacto na conversão de 10% de perda de massa é 6% mais elevada do que para o ABS de alta resistência térmica. Os autores supõem que é devido à fase SAN estar diretamente ligado ao butadieno, dificultando a liberação da fase borrachosa, uma vez que este ABS contem mais butadieno do que nas outras amostras. Depois de 30% de conversão de perda de massa, a Ea para o ABS de alta resistência térmica é maior do que o ABS de alto impacto o que torna evidente,

devido ao ABS de alta resistência térmica conter uma quantidade maior de acrilonitrila, no que implica numa maior resistência térmica.

3.6.4. Propriedades mecânicas de nanocompósitos de ABS/MMTO

O ABS possui uma grande variedade de propriedades mecânicas e de impacto. Estas variações de propriedades são obtidas através de comonômeros, aditivos ou fazendo alterações estruturais, tais como: teor de borracha, tamanho da ligações cruzadas de borracha, o tamanho da partícula e distribuição de borracha, o nível de enxertia e composição da fase SAN e a composição e massa molecular da matriz. Devido à capacidade de variar tais parâmetros estruturais e de composição, o ABS é um termoplástico de engenharia versátil¹.

Ambre *et al*⁴¹ estudaram as propriedades mecânicas de tensão - deformação, flexão e impacto de nanocompósitos de ABS com 1, 3 e 5% em massa de argila sódica. O ensaio de tração e flexão foi realizado a uma velocidade de 50 mm/min. e 2,8 mm/min., respectivamente. O teste de impacto com entalhe foi realizado a uma velocidade de 3,46 m/s com um pendulo de 5 J. A Tabela **4** mostra os valores de tensão, flexão e impacto paro o ABS e seus nanocompósitos.

	Propriedades	s de Tensão	Propriedades		
Argila (%)	Resistência à tração (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Resistência a flexão (MPa)	Módulo de flexão (MPa)	Resistência ao impacto (J/m)
0	36,4	8,66	64,9	2.519	190
1	48,5	53,2	64,2	2.705	172
3	47,8	39,8	64,2	2.162	96
5	48,7	27,9	62,3	2.241	58

Tabela 4 - Propriedades mecânicas do ABS e seus nanocompósitos⁴¹.

A resistência à tração do nanocompósitos de ABS com 1% de argila teve um aumento significativo em relação ao ABS virgem, mas o aumento até 5% do teor de argila não alterou essa propriedade entre os nanocompósitos. Segundo os autores, o aumento da resistência à tração nos nanocompósitos esta relacionado com as interações da fase SAN

com a parte polar da argila, no qual restringe a mobilidade das cadeias. Há um grande número de grupos hidroxilas presentes na superfície das camadas de argila, sendo que estes grupos podem estar interagindo com os grupos nitrila da fase SAN, presentes no ABS, levando a uma intercalação das cadeias de SAN para dentro das galerias da argila. Outra possibilidade, porém pequena é das pontes de hidrogênio entre os grupos nitrilas do SAN presentes no ABS e o cátion amônio do modificador orgânico, obtido pela reação do radical amina com HCl e, em seguida, a troca do sal resultante com íons de Na⁺ na galeria da argila⁴¹.

A deformação na ruptura teve uma aumento de aproximadamente 6 vezes com o ABS contendo 1% de argila em relação ao ABS virgem tendo uma queda para as demais formulações. Este aumento pode ser atribuído ao polibutadieno disperso no ABS. No estado fundido, o SAN é menos viscoso do que o polibutadieno e, portanto, intercala no interior das galerias da argila facilmente. O polibutadieno sendo emaranhado e mais viscoso do que o SAN não intercala no interior das galerias da argila, permanecendo em um estado livre e enovelado. Assim, o número de cadeias de SAN disponíveis para responder a qualquer tipo de tensão é reduzido uma vez que estas cadeias estão confinadas dentro das galerias de argila. Quando uma tensão é aplicada, a maior parte é absorvida pelo polibutadieno que está livre e enovelado, no qual faz desenrolar as cadeias aumentando a deformação do compósito. Além disso, o efeito plastificante do modificador orgânico, a possível ponte de hidrogênio entre os grupos nitrilas de SAN presentes no ABS e o cátion amônio do modificador orgânico podem estar ajudando a aumentar a deformação na ruptura⁴¹.

O módulo de flexão do nanocompósito de ABS contendo 1% em massa de argila teve um aumento em relação ao ABS virgem. Em 3 e 5% em massa de argila, há uma queda no módulo de flexão. Esta queda, segundo os autores é devido a aumento da heterogeneidade do sistema ABS/MMTO causado pela aglomeração e dispersão não uniforme das lamelas de argilas na fase SAN do ABS, adicionada à heterogeneidade já existente no ABS devido à presença de duas fases (estireno-acrilonitrila e polibutadieno)⁴¹.Por fim, a resistência ao impacto do nanocompósitos de ABS diminui com a adição de argila devido ao aumento da fragilidade da fase SAN do ABS como resultado da dispersão preferencial das plaquetas de argila organofílica na fase SAN. No caso do ABS/MMTO com 1% de argila organofílica,

os autores atribuíram a diminuição da resistência ao impacto devido à pobre transferência de tensão na interface polímero - argila organofílica (neste caso, o SAN) resultante de uma interação dos grupos nitrilas presente no SAN com os grupos hidroxilas presentes na superfície da argila organofílica e ponte de hidrogênio dos grupos nitrilas de SAN presente no ABS com o cátion amônio do modificador orgânico. As interações das cadeias de SAN no ABS tornam o sistema polímero- argila organofílica rígido e, assim, reduz a capacidade desta interface para resistir à tensão de impacto. A 3% e 5% de MMTO, a tendência de aglomeração das lamelas de argila aumenta a heterogeneidade do nanocompósito, no qual pode atuar como pontos de concentração de tensões. Isto resulta numa transferência de tensão pobre e, consequentemente, uma diminuição na resistência ao impacto. Outro agravante na diminuição do impacto relatado no estudo é que o número de cadeias poliméricas que participam na dissipação de energia nestes nanocompósitos é reduzida devido ao confinamento das cadeias de SAN presentes no ABS estarem no interior das galerias da argila.

Tiwari e Natarajan⁴² também estudaram a resistência ao impacto Izod e a tensãodeformação de diferentes nanocompósitos de ABS e argilas organofílicas com 4% em massa. Os autores verificaram uma diminuição de 38,5 a 45% nos valores de impacto com entalhe nos nanocompósitos em comparação ao ABS virgem (135 J/m) e uma redução de 20,5 a 22,7% nos valores de impacto dos nanocompósitos sem entalhe em comparação ao ABS virgem (324 J/m). Esta redução ocorreu utilizando as argilas Cloisite 10A, Cloisite 20A, Cloisite 25A e a laponite.

No trabalho de Stretz *et al*⁴³ os autores encontram uma brusca redução nos valores de impacto em nanocompósitos de ABS/MMTO utilizando as argilas Cloisite 30B, Cloisite 20A, Cloisite 25A e uma argila cujo nome foi dado como "experimental" no ensaio Izod. O ABS virgem apresentou uma resistência ao impacto de 270 J/m, enquanto que para os nanocompósitos ABS/MMTO foi de aproximadamente esta redução 95%. Experimentalmente, a resistência ao impacto de nanocompósitos de polímero/MMTO diminui, mesmo para os níveis mais elevados de esfoliação⁴³. Os autores sugerem como possíveis melhorias para futuros trabalhos, mudar o teor e a morfologia de borracha e o teor de acrilonitrila para fornecer um melhor equilíbrio nas propriedades mecânicas.

Chen e Evans⁴⁴ revisaram trabalhos sobre a resistência ao impacto de diversos nanocompósitos poliméricos. Os autores destacam 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. Eles discutem quatro fatores que acreditam ser influentes na tenacidade de nanocompósitos poliméricos, baseados nos trabalhos de outros autores apresentados no estudo de revisão:

1) A dispersão das partículas de argila – se as lamelas de argilas estiverem bem dispersas, livres de aglomeração, a tenacidade pode manter-se ou até mesmo aumentar;

2) A mobilidade das lamelas – afirma-se que as plaquetas da argila são capazes de moverem-se, deformarem-se e orientarem-se sob tensão, o que contribui para um novo mecanismo de dissipação de energia, desde que a temperatura de teste esteja acima da Tg do polímero.

3) Delaminação das lamelas – a delaminação das lamelas a partir de tactóides de argila intercaladas, ocorrendo durante o teste, podendo resultar na formação de microvazios, estes liberam restrições a deformações e induzem o polímero a deformações por cisalhamento localizadas, promovendo a absorção de energia.

4) Mudanças estruturais e morfológicas da matriz polimérica – ocasionadas pelas argilas podendo também alterar as propriedades intrínsecas do polímero, como a cristalinidade e a Tg, influenciando assim a tenacidade.

4.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O FTIR é uma técnica muito utilizada para saber informações sobre a estrutura das moléculas. As moléculas são excitadas por um alto estado de energia e absorvidas pela radiação infravermelha. A radiação nesta faixa de energia corresponde a faixa que abrange a frequencias vibracionais e rotacionais na maioria das moléculas com ligações covalentes. Desta forma, nem todas as moléculas são capazes de absorver energia infravermelha, somente as ligações que tiverem um momento dipolo⁴⁷. Alternativamente, um dos métodos de reflectância pode ser usado. Em polímeros e revestimentos de polímeros, o uso da técnica do modo ATR (*Attenuated Total Reflectance*) é geralmente utilizada. Este método funciona bem com espessuras de filmes finas e médias. Filmes muito espessos causa problemas por causa dos efeitos ópticos anómalos na superfície, resultando em distorções espectrais⁴⁶. A intensidade das bandas é expressa como absorbância (A) ou transmitância (T). A absorbância e a transmitância pode ser expressa, respectivamente por:

$$\%$$
T= I/Io Eq.[6]

$$A = \log(Io/I)$$
 Eq.[7]

Onde, Io é a intensidade original da fonte e I é a intensidade após passar pela amostra.

Através da lei de Beer-Bouguer-Lambert Equação 8, é possível obter informações quantitativas da amostra.

$$A = \alpha.b.c$$
 Eq.[8]

Onde: A é a absorbância da amostra em um comprimento de onda específico, α é a absortividade do componente neste comprimento de onda, *b* é o comprimento da trajetória da amostra e c é a concentração do componente. A Figura 12 representa a uma medição de ATR.



Figura 12 - Método de ATR de infravermelho⁴⁶.

4.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é definida como um processo contínuo, onde a variação de massa de uma amostra é medida em função da temperatura ou do tempo. A amostra pode ser aquecida ou resfriada em uma determinada velocidade, ou pode ser mantida numa temperatura fixa⁴⁵. A termogravimetria é muito utilizada em diversas áreas e a sua aplicação específica pode ser em: decomposição térmica de substâncias inorgânicas e orgânicas: determinação da temperatura de decomposição; pirólise; determinação de umidade, teor de voláteis e de cinzas; estudo cinético de reações; curvas de adsorção e dessorção e estudo de degradação e higroscopicidade. Para sistemas poliméricos é mais comum utilizar o programa de aquecimento com taxas de 5 a 10°C/min.. Através das curvas é possível obter a derivada, onde a velocidade de variação de massa em função da temperatura (dm/dT) ou do tempo (dm/dt) é denominada DTG (termogravimetria derivativa). O uso da curva de DTG é bastante útil quando as curvas de TG apresenta sobreposições.

4.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Calorimetria Diferencial de Varredura é uma técnica analítica que mede o fluxo de calor para ou a partir de uma amostra quando ela é submetida a um programa de temperatura e atmosfera controlada. Em outras palavras, o DSC aquece ou resfria um material e a energia é absorvida ou libertada. Atualmente, existem dois tipos de DSC que são usados para caracterizar plásticos, um por compensação de energia e o outro por fluxo de calor. O DSC por compensação de energia mede o fluxo de calor diretamente para ou a partir da amostra, enquanto que o DSC por fluxo de calor mede a mudança na temperatura

entre a amostra e uma panela de referência vazia e, em seguida, utiliza algoritmos para calcular o fluxo de calor⁴⁶.

4.4 Difração de Raios – X (DRX)

Esta técnica utiliza-se de raios-x, que são radiações eletromagnéticas com comprimento de onda aproximadamente entre 0,5 a 2,5 Å. Os raios-x ocupam a região entre os raios gama e os raios ultravioletas no espectro eletromagnético. Os raios-x são produzidos quando os elétrons em alta velocidade colidem com um alvo de metal. Todo tubo de raios-x deve conter uma fonte de elétrons, uma alta aceleração de voltagem e um alvo de metal⁴⁷.

A lei de Bragg, Equação 9, experimentalmente, 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 medida⁴⁷.

$$n.\lambda = 2.d.sen\Theta$$
 Eq.[9]

4.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica para determinar deslocamentos e outros defeitos cristalográficos em materiais e para realização de análises químicas e cristalográficas micrométricas, pequenos precipitados e outras microestruturas. O equipamento possui um conjunto complexo de lentes magnéticas, diversas aberturas, um porta-amostras e sistema de gravação/visualização de imagem. O MET tradicional tem no modo de ajuste, duas lentes do condensador para iluminar a amostra com um feixe paralelo⁴⁷.

4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV é similar ao MET, no qual ambos utilizam um feixe de elétrons direto na amostra. O MEV fornece informações sobre a estutura superficial da amostra, ou perto da superfície. O feixe de elétrons varre a superfície da amostra, e em seguida, os elétrons refletidos são coletados por detectores e a imagem se forma sequencialmente na medida em que ocorre a varredura do feixe⁴⁸.

4.7 Reometria Capilar

A medida da vazão em um tubo em função da pressão é a técnica mais utilizada e mais fácil de se obter em laboratório para o estudo das propriedades reológicas de polímeros, o qual é denominado fluxo capilar. Geralmente as medidas são feitas com reômetros capilares e estão limitadas a taxas de cisalhamento médias e altas (acima de 10s⁻¹). Esta técnica é bem utilizada para avaliar a viscosidade do material, uma vez que as taxas de cisalhamento desenvolvidas no processamento são elevadas⁴⁹.

O polímero é empurrado por um pistão através de um tubo capilar de raio Rc e comprimento Lc. Quando Lc>>Rc, pode-se considerar que o fluxo está em regime permanente de cisalhamento. Então, o valor absoluto da tensão de cisalhamento na parede, τ_w está relacionado à pressão P, ao longo do comprimento do capilar, como mostra a Equação 10^{49} .

Onde ΔP é representado pela Equação 11:

$$\Delta P = P(z = 0) - P(z = Lc) = P_B - P_{LC}$$
Eq. [11]

em que P_B é a pressão no reservatório e P_{LC} é a pressão na saída do capilar. Assumindo-se que a viscosidade segue a Lei das Potências, a taxa de cisalhamento na parede pode ser descrita através da Equação 12^{49} :

$$\gamma_{\rm w} = \left(\frac{3n+1}{4n}\right) \left(\frac{4Q}{\pi Rc^3}\right)$$
 Eq. [12]

A viscosidade η é definida como:

Quando experimentos em reômetros capilares com fluido não-Newtonianos são realizados, a taxa de cisalhamento na parede é dada como:

$$\gamma_{w, \text{ corrigida}} = \left(\frac{4Q}{\pi Rc^3}\right) \left(\frac{3+b}{4}\right) \qquad \text{Eq. [14]}$$
$$b = \frac{dln \left(4Q/\pi Rc^3\right)}{dln \left(\Delta PRc \ 2Lc\right)} \qquad \text{Eq. [15]}$$

A Equação 15 é conhecida como equação de Rabinowitsch e o termo (3 + b)/4, como correção de Rabinowitsch.

Na prática, quando as propriedades reológicas de polímeros são medidas, é obervado uma queda na pressão na entrada do capilar. Desta maneira é necessário corrigir essa diferença na pressão de entrada. A Equação 16, conhecida como correção de Bagley, fornece esta correção.

$$\tau_{\rm w} = \left(\frac{\Delta PRc}{2(Lc + eRc)}\right)$$
[Eq.16]

O produro eRc representa o comprimento do tubo capilar necessário para obter um fluxo plenamente desenvolvido, como uma queda de pressão igual a queda de pressão extra resultante dos efeitos de entrada do capilar⁴⁹.

4.8 Reometria de Placas Paralelas

A reometria de placas paralelas é utilizado para medir viscosidade a baixas taxas de cisalhamento (abaixo de $100s^{-1}$), diferenças de tensões normais, propriedades em regime transiente, entre outras coisas. A medida das propriedades reológicas é feita a partir da imposição de um fluxo de arraste. O fluxo de arraste é imposto pela rotação (no caso de fluxo permanente de cisalhamento) ou oscilação (no caso de fluxo oscilatório) da placa superior a uma velocidade W₀. A amostra polimérica fica entre as duas superfícies (placa superior e placa inferior)⁴⁹.

A Equação 17, mostra como calcular a viscosidade, $\eta(\gamma)$ quando a geometria for de placas ou discos paralelos⁴⁹.

$$\eta(\gamma) = -\frac{T_{q}/2\pi R^{3}}{\gamma_{w}} \left(\frac{3 + dln(T_{q}/2\pi R^{3})}{dln\gamma_{w}} \right)$$
Eq.[17]

Onde:

T_q = torque necessário para girar o disco superior

 W_0 = velocidade angular do disco superior

R = raio dos discos

H = separação entre os discos

F = força necessária para manter constante a distância H entre os discos

 $\pi_{zz}(0), \pi_{zz}(R)$ = pressão normal medida no disco no centro em r=R, respectivamente

P_a = pressão atmosférica

Em fluxo oscilatório, G' é chamado de módulo de armazenamento e está associado à componente em fase com a deformação, ou seja, está associado à contribuição elástica ou ao armazenamento de energia em cada ciclo e G" é chamado de módulo de perda em cisalhamento está associado à componente fora da fase com a deformação, ou seja, está associado à contribuição viscosa ou dissipação de energia em casa ciclo. A relação entre G' e G" é chamada de tangente do ângulo de fase δ ou:

$$G''/G' = \tan \delta$$
 Eq. [18]

A relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, é conhecida como viscosidade complexa, η^* . As medidas de G', G" e η^* devem ser feitas dentro do regime de viscoelasticidade linear, com a tensão ou deformação aplicada possuindo baixas amplitudes. Desta forma, antes de realizar as medidas é importante realizar uma varredura de G'e G" com a deformação ou com a tensão para a escolha das amplitudes corretas.

4.9 Reometria de Torque

O reômetro de torque, por possuir geometrias complexas, é um equipamento que reproduz, em menor escala, as geometrias dos equipamentos convencionais utilizados industrialmente como misturadores e extrusoras. Os sistemas podem ser: um misturador interno com pás ou rotores giratórios (giram em direção contrária) em miniatura; extrusora de rosa simples em miniatura, com matriz capilar e extrusora de rosca dupla⁴⁹. No tipo de câmara com rotores, em cada ponto da superfície dos rotores o polímero terá uma viscosidade diferente, não sendo possível, então calcular uma única viscosidade a uma dada taxa. Essa é uma desvantagem no misturador interno. Um gráfico de torque *versus* tempo é obtido ou então temperatura dentro da câmera *versus* tempo também são obtidos. O primeiro pico da curva torque *versus* tempo representa o torque necessário para a compactação ou o carregamento do material que está no estado sólido. Após esse pico, aparece um vale, no qual representa o torque necessário para fundir o polímero. No caso de blendas, observam-se dois picos de fusão pelo fato de cada componente da blenda irá fundir de forma e temperaturas diferentes, ou pode ser também devido à fusão de um lubrificante ou aditivo. Além das situações descritas acima, mais duas podem ocorrer: queda do torque, que pode caracterizar degradação do material e aumento do torque, que pode caracterizar formação de ligações cruzadas ou cura⁴⁹.

5.0 Ensaio de Tensão – Deformação

A determinação da tensão-deformação é um dos métodos de ensaio mais importantes para as propriedades mecânicas dos plásticos de engenharia. O ensaio é realizado geralmente monitorando-se as forças desenvolvidas na amostra quando esta sofre deformação a uma taxa constante. A Figura 13 representa uma curva típica de tensão – deformação. Na Figura 13 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^{2,24,3}.



Figura 13 - Curva de tensão-deformação típica de plásticos de engenharia⁵⁰.

O módulo de elasticidade é medido na região elástica da curva (região linear), sendo definido pela equação constitutiva da Lei de Hooke Equação 19.

$$\sigma = E \varepsilon$$
 Eq.[19]

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

Quando um corpo é submetido a uma força F aplicada, a tensão resultante, σ induz uma deformação finita, ϵ dentro do corpo. A deformação pode ser recuperada (elástica), irrecuperável (plástica), recuperável em parte (viscoelástica) e pode conduzir à fratura do corpo, dependendo da amplitude da carga, da taxa de deformação e da temperatura. A deformação elástica pode ser instantânea, pequena ou grande. A deformação plástica pode levar à deformação permanente ou pode ser recuperada após o aquecimento do material polimérico acima da sua temperatura de transição vítrea, Tg. A deformação viscoelástica é geralmente uma função da temperatura, uma vez que depende do volume livre1.

5.1 Resistência ao Impacto

A resistência ao impacto é uma medida da capacidade de um material, amostra ou estrutura para suportar uma carga dinâmica sem falha. A resistência ao impacto de uma amostra ou estrutura é, portanto, uma função complexa de fatores intrínsecos, como as propriedades mecânicas do material, como também de fatores extrínsecos, tais como a

geometria, o modo e a taxa de aplicação da carga, o ambiente e a definição de falha¹. A norma utilizada para este ensaio é a ASTM D-256.

5.2 Ensaio de Flamabilidade

O teste de flamabilidade na posição horizontal consiste inicialmente em fazer duas marcas no corpo de prova (uma a 25 mm e outra a 100 mm da extremidade de queima) e fixar na haste de teste. O material é classificado como HB quando:

- A taxa de queima não exceder 40 mm/min. ao longo dos 75 mm para um corpo de prova de espessura entre 3,0 a 13 mm;
- A taxa de queima não exceder 75 mm/min. ao longo dos 75 mm para um corpo de prova com espessura menor que 3,0;
- iii) A chama cessar antes da marca de 100 mm.

A norma permite a repetição do ensaio, ou seja, dos três corpos de prova quando somente um CP testado apresenta taxa de queima acima de 40 mm/min⁵². Já a norma ISO 1210 classifica como FH-3 quando a chama excede a marca de 100 mm e a taxa de queima não ultrapasse 40 mm/min. para os corpos de prova com uma espessura entre 3 e 13 mm ou 75 mm/min. para corpo de prova com uma espessura inferior a 3 mm⁵¹. A Figura 14 mostra um esquema como o teste é realizado. Sob condições controladas, a extremidade de queima do corpo de prova é 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 registrada⁵².



Figura 14 - Esquema representativo do teste de flamabilidade, segundo a norma ASTM D653-10⁵².

5 - MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Materiais

Poli(acrilonitrila-butadieno-estireno) - ABS

O ABS utilizado neste estudo é da marca *Terluran*® GP-35, na cor preta, produzido pela BASF e foi fornecido pela Positron. No Anexo 1⁵³ é apresentado a ficha técnica do *Terluran*® GP-35, retirado da base de dados CAMPUS®.

<u>Nanoargilas</u>

Foram utilizadas dois tipos de argilas montmorilonitas organicamente modificadas (MMTO):

Cloisite® 20A

Cloisite® 30B

adquiridas da Southern Clay Products Inc. As principais características são apresentadas na Tabela 5 e na Figura 15.

Tabela 5 - Propriedades Físicas das argilas Cloisite® 20A e Cloisite® 30B (Southern Clay Products)⁵⁴.

Características	Cloisite® 20A	Cloisite® 30B
Modificador orgânico	2M2HT*	MT2EtOH**
Concentração de modificador	90 meq/100g de argila	90 meq/100g de argila
Umidade (%)	<2	<2
Ânion	Cloreto	Cloreto
Densidade livre (g/cm ³)	0,12	0,23
Densidade embalada (g/cm ³)	0,22	0,36
Gravidade específica (g/cm ³)	1,77	1,98
Distância basal d ₀₀₁ (A ⁰)	24,2	18,5

*2M2HT: dimetil (2M), sebo – dihidrogenada (2HT: ~65% C18, ~30% C16, ~5% C14). **MT2EtOH: metil (MT), sebo (T: ~65% C18, ~30% C16, ~5% C14), bis-2-hidroxietil (2EtOH).



Figura 15 - Estrutura química (a) Cloisite® 20A e (b) Cloisite® 30B.

Antioxidante

O antioxidante utilizado foi o Irganox 245 fornecido pela CIBA Especialidades Químicas.

Compatibilizantes

Os dois compatibilizantes utilizados são elastômeros termoplásticos estirênicos, sendo:

i) copolímero de estireno-etileno-butadieno-estireno (SEBS-g-AM)) da marca *Kraton*® *FG1901 G* fornecido pela Kraton, tendo uma relação de estireno/butadieno de 30/70, sendo o etileno enxertado com anidrido maléico (1,4 a 2,0%) e alongamento a ruptura > 500%, conforme informado na ficha técnica do fabricante;

ii) copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS) da marca *Styroflex*[®] 2*G66* fornecido pela BASF, neste caso tendo pelo menos 60% de estireno ou 70% de butadieno, e módulo de elasticidade de 0,12 GPa e alongamento à ruptura > 300% conforme informado na ficha técnica do fabricante.

5.2 Pré-tratamento dos materiais

A secagem do ABS foi feito em estufa da marca FCA, modelo 320E, a 80°C por 4h, conforme as especificações técnicas do fabricante (BASF).



Figura 16 – Secagem do ABS em estufa.

5.3 Planejamento experimental

O planejamento experimental⁵⁵ proposto é composto por um fatorial 2^2 , onde a variáveis estudadas foram o tipo de argila, Cloisite 30B, denominada de 30B e a mistura de argilas (Closite 20A + Cloisite 30B (1:1)), denominada de 20A30B e o tipo de compatibilizante, SBS e SEBS, totalizando 4 ensaios. O tratamento estatístico dos dados, a 95% de nível de confiança, foi realizado utilizando o software *Statistica* 7, a 95% de nível de confiança. A Tabela 6 apresenta as variáveis independentes e seus respectivos níveis de estudo.



5.4 Preparação dos concentrados (masterbatches)

O processamento dos concentrados foi realizado no laboratório do Departamento de Engenharia Mecânica da FEI, em São Bernardo do Campo, utilizando-se um reômetro de torque, modelo Haake Rheomix OS Thermo Scientific, com rotores tipo Banbury. Inicialmente, foram preparados quatro concentrados na proporção de 49,5: 40: 10: 0,5 em

massa de ABS/argila/compatibilizante/antioxidante, conforme demonstrado na Tabela 7 abaixo.

	ABS/30B/SEBS	ABS/20A30B/SEBS	ABS/30B/SBS	ABS/20A30B/SBS
	(%)	(%)	(%)	(%)
ABS	49,5	49,5	49,5	49,5
SEBS	10	10	-	-
SBS	-	-	10	10
Argila 30B	40	-	40	-
Mistura 20A30B	-	40	-	40
Antioxidante	0,5	0,5	0,5	0,5

Tabela 7 - Formulação dos concentrados de ABS/MMTO/SB.

A rota de preparação foi:

 misturar os componentes particulados do concentrado em um misturador do tipo Y, Powdermix® por 15 minutos;



Figura 17 - misturador tipo Y.

2) homogeneizar em um misturador interno Haake Rheomix OS®, volume de 78 cm³ com rotores do tipo Banbury® por 20 minutos a 100 rpm e temperatura de 180°C. Foram preparadas 4 bateladas para os concentrados e 14 para o ABS para atender o volume na extrusora.



Figura 18 - Câmera de mistura aberta com rotores tipo Banbury.



Figura 19 - Vista frontal do misturador com tipo Banbury e reômetro de torque.

3) Granular em um moinho de pontos para obter dimensões de partículas que facilitassem a alimentação na extrusora de rosca dupla.





Figura 20 – Moinho de pontos.

Os passos de 1 a 3 também foi realizado com o ABS.

5.5 Preparação dos compostos híbridos

Os híbridos e o ABS foram extrudados no laboratório do Departamento de Engenharia Mecânica da FEI, em São Bernardo do Campo. A extrusora utilizada foi de rosca dupla com L/D 25, diâmetro da rosca de 19,05 mm, modelo Haake Rheomix OS PTW'6, Thermo Scientific, com perfil de temperatura de 175 a 210°C a 200 rpm e 18%.

Os quatro híbridos foram preparados através da diluição dos concentrados, obtendo-se 4% em massa de MMTO e 10% de compatibilizante.

5.6 Injeção dos corpos de prova

A injeção dos corpos de prova dos híbridos e o ABS para os ensaios de tração, impacto e flamabilidade foram realizadas no laboratório do Departamento de Engenharia Mecânica da FEI, em São Bernardo do Campo utilizando uma injetora Battenfeld Hm 60/35. As condições utilizadas foram um pressão de injeção de 70 MPa, pressão de recalque de 56 MPa, temperatura de molde de 60°C, tempo de resfriamento de 16 segundos e perfil de temperatura de 210 a 220°C com quatro zonas de aquecimento.

5.7 Caracterizações dos materiais

5.7.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização do ABS por FTIR foi realizada nos laboratórios da empresa Rodhia, em Paulínia, utilizando-se o espectrômetro *Equinox* 55 da Bruker, com acessório Pike, no modo de reflectância. Os espectros foram obtidos da média de 32 varreduras, na faixa de varredura de 500 a 4000 cm⁻¹ e resolução de 4 cm⁻¹.

Para determinação as frações monoméricas do ABS, foi utilizado o método proposto por Mantovani⁵⁶, no qual baseia-se na normalização das absorbâncias das bandas em 2238 cm⁻¹, 1495 cm⁻¹ e 967 cm⁻¹ relativas à -C \equiv N da acrilonitrila, -CH=CH- do estireno e =CH₂ do butadieno, respectivamente e posterior cálculo das concentrações através da Equação [16] citada na seção 3.6.1. Propriedades estruturais e morfológicas de nanocompósitos de ABS/MMT.

5.7.2 Determinação da Concentração de Argila Organofílica

Os teores de argila organofílica dos híbridos ABS/MMTO foram determinados segundo a metodologia apresentada por Stretz *et al*⁵⁷ e Fornes *et al*⁵⁸,utilizando-se uma mufla e determinando-se os teores de cinzas. Antes de levar os híbridos a mufla, todos os cadinhos foram lavados, secos e anotados os pesos. A mufla foi aquecida até 800°C e nessa temperatura realizada uma isoterma de 45 minutos sendo então resfriados aproximadamente

até 100°C. Esse procedimento foi realizado em triplicada para os concentrados, para os híbridos e para as argilas.

O teor residual de MMT (% MMT_{residual}) no híbrido foi determinado utilizando-se uma balança semi-analítica, marca BEHAKA, modelo BK 400 e a concentração de argila organofílica (%MMTO) foi calculada a partir da relação dada pela Equação 20.

% MMTO = % MMT_{residual}
$$(1)$$
 Eq. [20]

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.

5.7.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica do ABS, dos compatibilizantes, das argilas, bem como dos híbridos obtidos foram determinados por análise termogravimétrica de acordo com a norma ASTM 2550. As análises foram realizadas em um equipamento *TA Instruments SDT 2960*, no Laboratório de Análises Térmicas da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP partindo da temperatura ambiente até 40°C, sendo feita uma isoterma de 15 minutos então elevada até 800°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. em atmosfera oxidativa (ar sintético) e vazão de gás de 100 mL/min.. Antes de iniciar a análise, todos os materiais foram secos a 80°C por 4h a fim de eliminar a umidade. Todas as amostras foram prensadas e cortadas para obter cerca de 3 a 6 mg de material.

A cinética de degradação e tempo de meia vida foi utilizado o mesmo equipamento nas mesmas condições, exceto as taxas de aquecimento que foram de 2,5; 5 e 10°C/min de acordo com a norma ASTM E1641. A escolha de três taxas de aquecimento e não quatro pontos ou mais deu-se devido a falta de tempo para a execução. Os dados foram analisados com o software *Specialty Library*.

5.7.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As transições térmicas do ABS, dos compatibilizantes e dos híbridos foram estudadas por DSC em um equipamento TA Instruments, modelo 2920 DSC no Laboratório de Análises Térmicas da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP de acordo com a norma ASTM E1356. A faixa de temperatura foi da temperatura ambiente até - 110°C, sendo feita uma isoterma de 5 minutos nesta temperatura e depois aquecida até 170°C, sob atmosfera de Nitrogênio (N₂), com fluxo de 50 mL/min. em amostras granuladas a uma taxa de 20°C/min.

5.7.5 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 2 θ : 1,6° a 10°, nas condições de radiação Cu K α e 2 θ /min.= 4. A área de análise das amostras foi de aproximadamente 1 cm de diâmetro e as amostras foram prensadas em nitrogênio para obtenção de um pó e posteriormente passadas em uma peneira (ABNT 18) com abertura 1mm, Tyler 16.



Figura 21 - Peneira ABNT 18 com abertura 1mm tyler 16 e o porta amostra com área de 1 cm de diâmetro para colocação do material.

5.7.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As amostras para análise no MET foram preparadas à temperatura ambiente em um crio-ultramicrótomo RMC, modelo Powertome-XL no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), em Campinas/SP. Os cortes ultrafinos (de 50 nm para híbrido ABS/30B/SBS e 25 nm para o híbrido ABS/20A30B/SEBS) foram realizados utilizando uma faca de diamante DIATOME modelo Crio-Wet com lâmina de 3 mm e inclinação de 45°. As amostras foram retiradas da região de fratura dos corpos de prova de tração e de impacto com velocidade de corte de 1 mm/s.

As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (HRTEM), modelo JEM 3010 URP no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano). As imagens foram obtidas em campo claro (*Bright Field*) com tensão de aceleração de 300 KV. O tingemento das amostras foram feitos com tetróxido de ósmio (OsO₄) por 18h a 25°C para melhorar o contraste da fase polibutadieno e a fase SAN.

5.7.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O preparo das amostras para obtenção das micrografias foi realizado em amostras removidas da sessão de fratura em corpos de prova de tração e impacto. As amostras com área de 19 mm x 3 mm foram revestidas com ouro no equipamento Sputter Coater POLARON, marca VG Microtech, modelo SC7620. O microscópio eletrônico de varredura usado nas análises foi o LEO, modelo Leo 440i no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. Utilizou-se uma tensão de aceleração de 20 kV e corrente do feixe de 100 pA para obtenção das micrografias. Os aumentos utilizados foram de 500 x e 2.000 x.

5.7.8 Reometria de Torque

A preparação dos quatro concentrados de ABS/MMTO foram preparados em um misturador interno Haacke Rheomix OS®, volume de 78 cm³ com rotores do tipo Banbury® por 20 minutos a 100 rpm e temperatura de 180°C. Foram preparadas 4 bateladas para os concentrados e 14 para o ABS para atender o volume na extrusora.

5.7.9 Reometria Capilar

O comportamento reológico do ABS e seus híbridos a altas taxas de cisalhamento em regime permanente foi estudado através de um reômetro capilar *Instron 4467* no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar, utilizando-se uma matriz com um 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 D3835⁵⁹.

5.8.0 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 ARES da Rheometric Scientific, 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. O módulo de armazenamento (G'), o módulo de perda (G'') e a viscosidade complexa (η^*) foram medidos em função da frequência angular (ω) na faixa de 0,01 a 100 rad/s em uma amplitude de deformação na região de viscoelasticidade linear (0,1 a 10%), no qual usou-se 0,1% de deformação.

5.8.1 Ensaio de Tração Uniaxial

Os ensaios de tração uniaxial foram realizados de acordo com a norma ASTM D638⁶⁰em 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%. Foram utilizados de 9 a 12 corpos de prova do tipo "gravatinha" com largura de 13 mm, espessura de 3 mm e comprimento de 165 mm.

5.8.2 Ensaio de Resistência ao Impacto

Os ensaios de resistência ao impacto tipo Izod, com entalhe, foram realizados em um equipamento Tinius Olsen, modelo 892, do Depto. de Eng. de Materiais da Faculdade de Eng. Mecânica da Unicamp, segundo a norma ASTM D256⁶¹, utilizando um pêndulo de

5,6J na temperatura de 25°C. Foram utilizados de 9 a 15 corpos de prova do tipo barra de espessura de 3 mm. Os entalhes nos corpos de prova foram feitos no equipamento Tinius Olsen, modelo 899 fixando o dispositivo de entalhe para um raio da ponta de entalhe de 0,25 mm.

5.8.3 Ensaio de Flamabilidade

Os ensaios de flamabilidade foram realizados conforme as normas UL94 HB ou ISO 1210, nos laboratórios da empresa Sabic, em Campinas. Foram utilizados 3 corpos de prova (barra com 125 mm de comprimento, 13 mm de largura e 3 mm de espessura) na posição horizontal, não foi possível ter dois conjuntos de 3 corpos de prova conforme a requerido pela norma. A chama de gás metano (vazão de 105 mL/min.) foi aplicada com um bico de Bunsen na extremidade livre do corpo de prova por 30 s. Foi determinado o tempo que a chama levou para percorrer a distância entre as marcas de 25 e 100 mm no corpo de prova e calculou-se a taxa de queima em mm/min.

6 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seção 6.1, 6.2, 6.3, 6.3.1, 6.3.2, 6.4 e 6.5 são apresentados os resultados do reômetro de torque, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análises termogravimétricas (TGA), estudo da cinética de degradação, tempo de vida, parâmetro de interação de Flory-Huggins e calorimetria diferencial de varredura (DSC), respectivamente.

Os resultados e discussões sobre a relação entre as estruturas e as propriedades físicas dos híbridos de ABS/MMTO/SB serão apresentados na seção 6.6 na forma de um artigo que será submetido na revista Polymer Testing sujeito a alteração e a aprovação.

6.1 Reômetro de torque

O processo de mistura dos concentrados (masterbatches) de ABS/MMTO foi analisado através de reometria de torque. A Figura 22 e a Tabela 8 mostram as curvas de torque *versus* tempo e os valores de torque, respectivamente.



Figura 22 – Variação do torque durante a mistura para o ABS e os concentrados (masterbatches) obtidos a partir de um misturador interno.

Concentrado	Torque máximo (Nm)	Torque de equilíbrio (Nm)		
ABS	$17,4 \pm 3,7$	$5,2 \pm 0,1$		
ABS/20A30B/SBS	$9,6 \pm 0,7$	$6,9 \pm 0,1$		
ABS/20A30B/SEBS	$10,1 \pm 0,4$	$7,3 \pm 0,1$		
ABS/30B/SBS	$8,8 \pm 1,1$	$6,4 \pm 0,4$		
ABS/30B/SEBS	$9,8 \pm 0,2$	$7,6 \pm 0,3$		

Tabela 8 - Valores de torque máximo e torque de equilíbrio.

Pode-se observar mesmo que discreto a presença de dois picos. O primeiro está relacionado com o carregamento da resina na câmara de mistura, seguido de sua fusão e consequentemente a queda do torque. O segundo pico está atribuído à adição da argila organofílica na câmara de mistura. Depois de 5 minutos aproximadamente, a argila é

incorporada pela matriz de ABS no estado fundido até o equilíbrio do sistema, no qual é definido o torque de equilíbrio.

Os concentrados com a argila 30B observou-se um aumento no desvio padrão no torque de equilíbrio, indicando a formação de interações entre o ABS e a 30B.

6.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 23 apresenta o espectro de FTIR, no modo de reflectância, obtido para o ABS bem como as proporções calculadas de cada monômero através da metodologia desenvolvida por Mantovani J. L.³⁴



Figura 23 - Espectro de FTIR do ABS Terluran® GP 35.

O 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. A Tabela 9 apresenta os dados utilizados no cálculo das concentrações de cada monômero.
	$\lambda(\text{cm}^{-1})$	Α	Ka
Acrilonitrila	2234,32	0,030623	0,7602
Butadieno	966,29	0,026450	1,6453
Estireno	1492,37	0,037432	0,7968

Tabela 9 - Comprimento de onda (λ), absorbância (A) e absortividade (Ka) relativos aos monômeros de acrilonitrila, butadieno e estireno.

A partir dos dados da Tabela 9 foram calculadas as concentrações de cada monômero, conforme apresentado abaixo:

<i>C</i> =	0,030623/0,7602 0,030623/0,7602 + 0,026450/1,6453 + 0,037432/0,7968	x100= 45% acrilonitrila
<i>C</i> =	<u>0,026450/1,6453</u> 0,030623/0,7602 + 0,026450/1,6453 + 0,037432/0,7968	x100=16% butadieno
<i>C</i> =	<u>0,037432/0,7968</u> 0,030623/0,7602 + 0,026450/1,6453 + 0,037432/0,7968	x100= 39% estireno

6.3 Análises termogravimétricas (TGA)

A análise termogravimétrica em atmosfera oxidante (ar sintético) do ABS e seus nanocompósitos são mostrados na Tabela 10 e na Figura 24. A Figura 24 mostra um comparativo da degradação destes materiais e a Tabela 10 mostra os valores de temperatura de degradação inicial, $T_{deg5\%}$, definidos como as temperaturas que ocorrem a perda de massa a 5% ($T_{5\%}$) e máxima temperatura de degradação ($T_{max. deg.}$) obtidas determinando-se a primeira derivada da curva de perda de massa (DTG) sendo uma média de três análises.

Tabela 10- Valores de perda de massa para o ABS e seus híbridos.

Material	$T_{5\% \text{ deg.}}(^{0}\text{C})$	$T_{\text{max. deg.}}(^{0}C)$
ABS	$348,79 \pm 5,6$	$409,10 \pm 0,6$
ABS/30B/SEBS	$338,36 \pm 2,5$	$411,37 \pm 0,4$
ABS/20A30B/SEBS	$345,94 \pm 3,8$	$410,\!48 \pm 0,\!7$
ABS/30B/SBS	$343,11 \pm 7,4$	$411,17 \pm 1,0$
ABS/20A30B/SBS	$341,15 \pm 2,1$	$411,32 \pm 0.6$

Observa-se que para alguns híbridos ocorre uma pequena diminuição na temperatura de degradação em relação ao ABS. Este comportamento pode estar associado com a degradação de material orgânico do modificador orgânico da argila. Nenhum fator, tais como argila, compatibilizante e a interação entre eles foram significativos (p > 0,05).



Figura 24 – Termogramas do ABS e seus híbridos a 10°C/min.

Modesti. *et al*⁴³ observou dois passos principais na degradação do ABS e os seus compostos. O primeiro passo é entre 300°C e 450°C. Esta perda de massa é atribuída aos produtos voláteis derivados do polibutadieno seguido pelas frações aromáticas de estireno, levando à formação de um resíduo carbonizado. O segundo passo ocorre acima de 450°C e está atribuída à degradação de produtos carbonizados formados durante o primeiro passo. Os autores também encontraram uma redução da estabilidade térmica da matriz ABS usando ABS/MMTO. Eles atribuíram esta redução não apenas a degradação parcial dos modificadores orgânicos da argila, mas também pelo efeito catalítico que estes modificadores orgânicos atuam sobre a degradação do polímero. Neste estudo a fração de

acrilonitrila utilizada é de 45% e no de Modesti *et al* foi de 40%, valores próximos, no qual cabe dizer que os resultados deste trabalho estão de acordo com os obtidos por Modesti *et al*.

Suzuki e Wilkie³⁶ estudaram a degradação de um ABS por TGA/FTIR, conforme foi descrito na seção 3.6.3. Os autores observaram um aumento de 50°C na temperatura de decomposição da fase polibutadieno no terpolímero ABS quando comparado ao polibutadieno homopolímero. Isto é, o polibutadieno do ABS é mais estável termicamente quando está enxertado na fase SAN e, por sua vez, esta é desestabilizada na presença do polibutadieno.

Embora Suzuki e Wilkie³⁶ tenham feitos as análises em atmosfera inerte, é possível que nas análises TGA aqui realizadas, em ambiente oxidativo, também ocorra a estabilização do polibutadieno na presença da fase SAN. Nas Figuras XVII-1 a XVII-3, no Apêndice XV, são apresentados os TGA dos híbridos de ABS compatibilizados e do ABS de referência. Verifica-se acima de 440°C o segundo estágio de decomposição do ABS nas taxas de 10°C/min e 5°C/min (Figuras XVII-1 e XVII-2) relativo a aproximadamente 15% de massa residual (observar que o teor de polibutadieno é 16% neste ABS), que deve estar associado ao término da decomposição do polibutadieno iniciada em 340°C. É provável então que a maior perda de massa verificada antes de 440°C deve ser referente ao predominio da decomposição da fase SAN (84% neste ABS) que foi desestabilizada pelo polibutadieno. Na taxa de 2,5°C/min (Figura XVII-3) observa-se um comportamento distinto dos híbridos de ABS compatibilizados com SEBS, isto é uma maior estabilidade térmica em relação aos híbridos com SBS. Esta estabilidade térmica é devida a ausência de insaturação do SEBS, que é obtido a partir da hidrogenização da fase butadieno do SBS que origina a fase etileno butileno do SEBS. No estudo da cinética de degradação a seguir foram determinadas as energias de ativação de decomposição destes materiais.

6.3.1 Estudo da cinética de degradação

O estudo da cinética de degradação termo-oxidativa do ABS e seus híbridos foi realizado a partir das curvas termogravimétricas a três taxas de aquecimento: 2,5; 5 e 10°C/min. em atmosfera de ar sintético, avaliando-se diferentes conversões de perda de massa: de 2% a 70%. As curvas TGA apresentadas nas Figuras XVII-1 a XV-3, no

Apêndice XV, mostram um perfil de degradação semelhante para o ABS e seus híbridos, com dois estágios, o estágio final deve ser relativo ao término da decomposição da fase polibutadieno do ABS, conforme foi discutido na seção anterior. No entanto, quando a taxa muda para 2,5°C/min (Figura XV-3) há o aparecimento de um estágio intermediário entre 360°C e 400°C, aproximadamente.

A partir dos termogramas (Figuras XVII-4 a XVII-8) no Apêndice XVII, foram gerados os gráficos (Figuras 25 a 29) do logaritmo da taxa de aquecimento (log β) em função do inverso da temperatura absoluta (1/T), determinando-se as energias de ativação (Ea) de cada conversão, obtida pelo coeficiente angular da correlação linear da equação de Flynn-Wall, com o auxílio do software *Specialty Library*.

Ea = -(R/b)[d (log
$$\beta$$
)/d (1/T)] Eq.[21]

Onde R é a constante universal dos gases (J/mol.K) e b é uma correlação empírica dependente de Ea, determinada por cálculos interativos a partir de 0,457 K^{-1} .

Ao analisar algumas conversões entre 2% e 55% de perda de massa, verificaram-se diferentes coeficientes angulares, devido ao 3° estágio de degradação térmica observado na menor taxa de aquecimento de 2,5°C/min. Isto é, as Ea diferem a cada conversão; com baixos graus de correlação nas suas regressões lineares comparados às conversões acima de 55%. Nessas baixas conversões a cinética de degradação não deve ser de primeira ordem, provavelmente mais de um mecanismo de decomposição ocorre simultaneamente, não permitindo utilizar o modelo de Flynn-Wall. Por outro lado, nas conversões de 60, 65 e 70% foi observada uma boa correlação linear, seguindo o modelo de Flynn-Wall. Portanto, o estudo foi realizado nessas conversões de modo a não ter a interferência do estágio adicional de degradação verificado na taxa de 2,5 °C/min. Uma análise estatística, descrita mais adiante, indica que as os coeficientes angulares das retas, ou Ea, não são estatisticamente distintas, devendo seguir uma cinética de primeira ordem.



Figura 25 - Gráfico do logaritmo da taxa de aquecimento versus o inverso da temperatura para o ABS.



Figura 26 - Gráfico do logaritmo da taxa de aquecimento versus o inverso da temperatura do híbrido ABS/30B/SBS.



Figura 27 - Gráfico do logaritmo da taxa de aquecimento versus o inverso da temperatura do híbrido ABS/20A30B/SBS.



Figura 28 - Gráfico do logaritmo da taxa de aquecimento versus o inverso da temperatura do híbrido ABS/30B/SEBS.



Figura 29 - Gráfico do logaritmo da taxa de aquecimento versus o inverso da temperatura do híbrido ABS/20A30B/SEBS.

Os valores de Ea e o R^2 para cada percentual de degradação termo-oxidativa do ABS e seus híbridos são apresentados na Tabela 11 e Tabela 12, respectivamente.

	Energia de Ativação (kJ/mol)					
Material	60%	65%	70%	Média		
ABS	177,4	180,2	183,6	$180,4 \pm 3,1$		
ABS/30B/SEBS	263,3	270,7	278,8	270,9 ± 7,8		
ABS/20A30B/SEBS	195,9	209,9	229,1	211,6 ± 16,7		
ABS/30B/SBS	138,4	148,0	158,4	148,3 ± 10,0		
ABS/2030B/SBS	179,1	181,0	184,3	181,5 ± 2,6		

Tabela 11 - Energia de ativação do ABS e seus híbridos para cada porcentagem de conversão.

O valor de Ea do ABS (180,4 ± 3,1 kJ/mol) está bem próximo ao valor encontrado por Yang, M-H⁶² (176 kJ/mol), no qual utilizou o mesmo método, porém a taxas de 5,10, 20 e 40 °C/min., em atmosfera de nitrogênio e a conversões de 20, 40, 60 e 80% de perda de massa.

Observa-se (Tabela 13) um aumento significativo da Ea para os híbridos contendo SEBS (enxertado com anidrido maléico). Isto, provavelmente, seja devido a uma melhoria na estabilidade térmica do SEBS, ao ser sintetizado a partir do copolímero SBS pela reação de hidrogenação do bloco butadieno e formando-se o bloco etileno-butileno.

Material				
	60%	65%	70%	Média
ABS	0,9607	0,9916	0,9607	0,9710
ABS/30B/SEBS	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999
ABS/20A30B/SEBS	0,9996	0,9821	0,9909	0,9909
ABS/30B/SBS	0,9180	0,9466	0,9466	0,9371
ABS/20C30B/SBS	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999

Tabela 12 - R² do ABS e seus híbridos para cada porcentagem de conversão.

A análise estatística "comparação entre duas correlações lineares de 1^a ordem" (ANEXO II)⁶⁵ foi utilizada para testar a hipótese de que os coeficientes angulares de duas retas de conversão não são distintos. Assim, o teste estatístico aplicado aos seguintes pares de conversões: 60% e 65%, 65% e 70%, 60% e 70% indicou que não se pode afirmar que as retas não sejam paralelas. Assumiu-se, então, que os valores de Ea neste intervalo de perda de massa passassem a ser considerados como sendo uma amostragem de três repetições. Isto possibilitou realizar a Análise de Variância (ANOVA) em triplicata, para avaliar os fatores e interações do planejamento fatorial 2² dos híbridos de ABS, principalmente se o efeito das argilas é significativo ou não, uma vez que os compatibilizantes se mostraram bem distintos (Tabela 13). Esta análise estatística, Tabela V-1 do Apêndice V indica que a variável Compatibilizante e a interação entre as variáveis Argila e Compatibilizante foram significativos (p<0,05) para a resposta Energia de Ativação. A interação das variáveis é apresentada no gráfico da Figura V-1 no Apêndice V-1 observando-se que para uma maior Ea de decomposição dos híbridos de ABS compatibilizados deve ser considerado o compatibilizante SEBS e a argila 30B.

A significativa interação entre os fatores argila e compatibilizante ocorre porque as argilas apresentam comportamento inverso nos híbridos compatibilizados com relação à Ea. Por exemplo, a argila 30B aumenta a Ea (~271 kJ/mol) para o híbrido ABS contendo SEBS e, por outro lado, diminui a Ea (~148 kJ/mol) para o híbrido ABS contendo SBS. A maior estabilidade térmica do híbrido de ABS/30B/SEBS-g-AM poderia ser atribuída à natureza

química do surfactante desta argila 30B, dois grupos etanol (bis-hidroxietil), que provavelmente interagem com os grupos OH do anidrido maléico (anel aberto) do SEBS, formando pontes de hidrogênio⁶³. Isso parece fazer sentido ao observar-se que a mistura de argilas 20A30B diminui a Ea (212 kJ/mol) dos híbridos com SEBS-g-AM, provavelmente devido à menor quantidade de argila 30B presente no híbrido. Isto é, a mistura binária 20A30B tem metade do teor da 30B simples (4% em massa). O mesmo raciocínio pode valer para os híbridos contendo SBS; ou seja, a mistura 20A30B aumenta a Ea (184 kJ/mol) do híbrido, comparada à argila 30B (148 kJ/mol), devido ao menor teor de 30B em um híbrido no qual não pode formar pontes de hidrogênio. É interessante considerar que entre todos os híbridos a formulação ABS/30B/SBS apresentou uma favorável dispersão da argila (parcialmente esfoliada) na matriz polimérica, verificada pelas análises reológicas e microscópicas (MET).

A média dos valores de Ea para o ABS e seus híbridos nestas três conversões foi pequena, ou seja, de uma mesma população. As amostras apresentaram um coeficiente de correlação bem próximo, desta forma, assumiu-se que os valores de Ea neste intervalo de perda de massa como sendo três repetições.

A análise estatística mostrou que as duas variáveis estudadas, compatibilizante e a interação entre a argila e o compatibilizante foram significativas (p<0,05) para a resposta energia de ativação.

6.3.2 Tempo de vida

As Figuras 30 a 34 mostraram o tempo de vida do ABS e seus híbridos a 50% de perda de massa determinado pela relação de Arrhenius da cinética de degradação. A partir do cálculo da energia de ativação, foi obtido o tempo de vida do híbrido que pode ser descrito pela Equação 22:

$$\log t_f = E/(2,303RT_f) + \log[E/(R\beta)] - a.$$
 Eq.[22]

Sendo t_f o tempo de vida térmica estimado, T_f a temperatura de falha, E a energia de ativação, R a constante universal dos gases e β a taxa de aquecimento. O valor da constante

a é obtido por meio da mesma tabela fornecida por Doyle³⁸ a partir do cálculo de *E/RT*, sendo *T* a temperatura de conversão.



Figura 31 - Tempo de vida do híbrido ABS/20A30B/SBS.



Figura 32 - Tempo de vida do híbrido ABS/20A30B/SEBS.



Figura 33 - Tempo de vida do híbrido ABS/30B/SBS.



Os gráficos de tempo de vida apresentados indicam que para degradar 50% do ABS e dos seus híbridos na temperatura de trabalho do ABS, 78°C ou 89°C (Anexo 1) em ambiente oxidativo (ar), são necessários mais de cem anos. Entretanto os híbridos ABS/30B/SBS e ABS/20A30B/SBS na mesma taxa de conversão (50%) numa temperatura de aproximadamente 125°C e 175°C, respectivamente, levariam dez anos para degradar, enquanto que o ABS a degradação ocorreria em 200°C em uma década. Portanto os híbridos com SBS degradam numa temperatura inferior a do ABS, ou seja, teriam um impacto ambiental reduzido.

6.4 Parâmetro de interação de Flory-Huggins

No planejamento fatorial das variáveis Argila Organofílica e Compatibilizantes, o tipo de argila foi considerado como uma variável qualitativa (Cloisite 30 B e mistura Cloisites 30B e 20A). Por outro lado, poder-se-ia transformá-la numa variável quantitativa considerando o parâmetro de interação de Flory-Huggins (χ AB) entre os modificadores orgânicos das argilas e os constituintes de cada híbrido ABS-compatibilizante em questão. Estes cálculos podem ser feitos a partir do parâmetro de solubilidade de cada constituinte, determinados pelas respectivas constantes de atração molar e volume molar⁶⁴, considerando as frações molares dos copolímeros, conforme procedimento apresentado na seção 3.4.

Neste trabalho somente foi possível o cálculo para as interações argila-ABS, pois são conhecidas as frações molares do composto: 16% de butadieno, 45% de acrilonitrila e 39% de estireno, obtidas nas análises FTIR. No caso dos compatibilizantes SBS e do SEBS, tal informação (fração molar ou grau de polimerização) não foi fornecida pelos fabricantes e análises FTIR deveriam ser conduzidas para estimar as respectivas frações de estireno e butadieno do SBS e também do etileno para o SEBS. Os valores de F_i (constante de atração molar) e V (volume molar) foram obtidos consultando as tabelas de Hoy em Van Krevelen³⁰ e os parâmetros de solubilidade das argilas MMTO e do ABS de referência são mostrados na Tabela 13 e os cálculos são apresentados no APÊNDICE XVIII.

Amostra	Parâmetro de solubilidade $(J^{1/2}/cm^{3/2})$
ABS	19,9
Argila 30B	16,9
Argila 20A	15,1

Tabela 13 - Parâmetros de solubilidade das argilas MMTO e do ABS.

As estimativas dos parâmetros de interação de Flory-Huggins para as argilas em relação ao polímero ABS são apresentadas na Tabela 14. Quanto menor o valor do parâmetro de interação de Flory-Huggins, maior é a afinidade química entre as estruturas analisadas, deste modo a argila 30B apresenta melhor interação com o ABS. Destaca-se que o híbrido contendo esta argila, ABS/30B/SBS, apresentou os melhores resultados no módulo de elastacidade de tração (E) e no módulo de armazenamento de cisalhamento (G'). Já no estudo da cinética de degradação térmica, o híbrido com o outro tipo de compatibilizante SEBS, isto é ABS/30B/SEBS, apresentou a maior energia de ativação (Ea), ao contrário do híbrido ABS/30B/SBS. Todavia, um estudo considerando as interações entre todos os constituintes dos híbridos (matriz ABS, argilas MMTO e copolímeros compatibilizantes) deveria ter sido realizado.

Tabela 14 - Parâmetros de interação de Flory-Huggins das argilas organofílicas em relação ao ABS.

X (ABS-30B)	0,37
X (ABS-(20A+30B))	0,62

No trabalho realizado por Galvan⁹ com híbridos de ABS e argilas C20A, C30B e a mistura binária destas argilas, também, foram calculados os parâmetros de interação de Flory-Huggins destas argilas e o ABS, conforme apresentado na seção 3.6. Contudo, as estimativas foram feitas sem considerar as frações molares das fases do ABS e os parâmetros foram superstimados obtendo-se χ (ABS-C30B)= 0,64 e χ (ABS-(C20A+C30B)) = 0,96, comparando com os valores da Tabela 14.

6.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A Erro! Fonte de referência não encontrada. e a Tabela 15 mostra as curvas e os valores de Temperatura de Transição Vítrea (Tg), respectivamente, para o ABS e seus híbridos. As curvas de DTG são mostrados no APÊNDICE XX.



Tabela 15 - V	/alores de	Tg para o	ABS	e seus	híbridos.
---------------	------------	-----------	-----	--------	-----------

Material	Tg	Tg
ABS	-64	114
ABS/30B/SBS	-51	108
ABS/20A30B/SBS	-49	113
ABS/30B/SEBS	-51	111
ABS/20A30B/SEBS	-51	109

A Tg da fase polibutadieno nos híbridos aparece aproximadamente em -51°C. Os valores de Tg para a fase borrachosa mostra um aumento de aproximadamente 13°C em relação a fase borrachosa do ABS (-64 °C). Blom *et al*⁶⁵ mediu as Tg do terpolímero ABS via DSC e obteve a Tg da fase borrachosa em -58,1°C e para a fase SAN em 112,2°C, este aumento da Tg na fase polibutadieno é devido o ABS ser mais susceptível a degradação oxidativa, o que leva a formação de reticulação e a diminuição da mobilidade da cadeia.

Este aumento da Tg também pode ser atribuído à restrição de mobilidade das cadeias pelas argilas, uma vez que todos os ABS podem ter sofrido da tal degradação.

Preparation and Characterization of ABS/Organically Modified Montmorillonites/Styrenic Block Copolymers Nanocomposistes

MATEUS L. C. MAZZUCCO, JULIO R. BARTOLI, ELIZABETH G. FERNANDES, RICARDO A. DA COSTA, VIVIANE B. ROSO, VICTOR L. BELLIA, MARCEL S. MARCHESIN

Department of Materials Engineering and Bioprocess School of Chemical Engineering State University of Campinas, Campinas, Brazil

ABSTRACT: Nanocomposites of acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer (ABS) and organically modified montmorillonites (OMMT) and styrene block copolymers (SB) were prepared by melt intercalation in a co-rotating twin- screw extruder. The aim of this work is to verify the compatibilizing efficiency of styrenic block copolymers (SB) on the ABS nanocomposites of binary mixture of commercial OMMT Cloisite 30B+Cloisite 20A (1:1) or the single Cloisite 30B. The SB copolymers studied were styrene-butadiene-styrene (SBS) and styrene-ethylene-butadiene-styrene (SEBS-g-MAH), with maleic anhydride grafted onto the rubber midblock. A partially exfoliated OMMT 30B clay and an intercalated structure of the binary OMMT 20A30B was observed in the SAN phase of ABS by XRD and TEM analyses. The rheological dynamic shear analysis indicated a tendency to a percolating network structure for the ABS nanocomposites using SBS, either with 30B or the mix 20A30B clays, likely due to the better clay dispersion. The higher storage modulus G' was found for the ABS/30B/SBS, that could be related to the most polar nanoclay and the less apolar SBS compatibilizer. Higher tensile modulus of elasticity was found for ABS/30B/SBS and non dripping effect during burning was observed for the single 30B clay and the mix 20A30B when using SBS.

INTRODUCTION

The terpolymer acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) comprises a versatile family of resin used to produce easily processable products which exhibit excellent toughness, dimensional stability and good chemical resistance. ABS is composed of rubber particles, typically polybutadiene or a butadiene copolymer dispersed in a thermoplastic styrene and acrylonitrile (SAN). The presence of SAN chemically grafted on elastomeric particles counterpart the apolar phase (rubber) with the polar (SAN). Changing the structural parameters and composition of ABS it is allowed considerable versatility to optimize properties to meet specific products requirements¹. Research and development in nanomaterials are increasing with the promise of new and improved materials, leading to a wide variety of applications including electronics, pharmaceuticals, medicine and materials science. Of particular interest is the development of polymeric nanocomposites, a hybrid combination of inorganic nanofillers and polymers, providing properties representative of both components. The homogeneous dispersion of nanomaterials in the polymer matrix produces a large interfacial interaction which is the unique characteristic of the nanocomposite, and which distinguishes it from conventional composites². Patino-Soto et al^{3,4} studied nanocomposites of two grades of ABS with different amounts of acrylonitrile (AN), 10% and 19%, and commercial organically modified montmorillonites (OMMT), Cloisite 20A and Cloisite 30B, by melt intercalation in a twin-screw extruder. The authors verified that nanocomposites of ABS with higher AN content increased the flame retardance. It was assumed that this effect was due to greater exfoliation and intercalation of nanoclay promoted by the higher content of AN in ABS. The reducing flammability was also verified by Ma et al⁵ who used ABS-g-MAH (maleic anhydride) with different grafting degree, ABS/OMMT (organo montmorillonite) and ABS-g-MAH/OMMT nanocomposites prepared via melt blending. Stretz et al⁶ studied the SAN/OMMT nanocomposites to model the organoclay dispersion seen in ABS/OMMT nanocomposites, as SAN is the matrix phase of ABS. They have found that in terms of compatibility SAN/OMMT composites represent a good model system for the more complex ABS/OMMT systems.

Since ABS is a terpolymer of distinct polar phases, it should be expected that the ABS compatibility with organophilic clays might differ with the surfactant polarity in the clay surface treatment. For instance, the commercial OMMT Cloisites 30B and 20A differ

on the organic ammonium surfactant: bishydroxyethyl methyl tallow and dimethyl dehydrogenated tallow, respectively. Previous work⁷ studied the effects of a binary mixture of two different commercial OMMT (Cloisite 30B and 20A), as well as the single OMMT, and the torque of the twin-screw extruder in the morphology and rheological properties of ABS/OMMT nanocomposites. Based on the rheological behavior it was concluded that the ABS nanocomposite prepared with Cloisite 30B at 45% of torque was more efficient to promote the formation of percolated structure than the Cloisite 20A. This characterizes a pseudo-solid behavior and has been attributed to the interaction between polymer chains with clay nanolayers.

It is also likely that dispersion of OMMT in the ABS matrix could be enhanced by a compatibilizing agent, at the additive-polymer interface. Styrenic block copolymers consisting of polystyrene blocks and rubber blocks can act as compatibilizers, they are usually blended with many plastics; such as styrenics, polyolefins, and engineering thermoplastics improving their performance^{8, 9, 10}. SBS is a tri-block copolymer with polystyrene blocks at both extremities linked together by a polybutadyene block. SBS when hydrogenated, becomes SEBS, as the elimination of the C=C bonds in the butadiene component generated ethylene and butylenes mid-block. SEBS polymers with maleic anhydride grafted onto the rubber midblock (SEBS-g-MAH) improves the adhesion to many organic and inorganic substrates.

Therefore, the current work intend to verify whether the use of styrenic block copolymers, SBS or SEBS-g-MAH, could be compatibilizing agents on the ABS/OMMT nanocomposites of binary mixture Cloisite 30B+Cloisite 20A (1:1) or the single Cloisite 30B. The effects on the morphology, rheology, mechanical and flammability properties of ABS/OMMT/SB nanocomposites are presented.

EXPERIMENTAL

Materials

The ABS was Terluran[®] GP 35 supplied by Basf, containing 39% acrylonitrile, 16% butadiene and 45% styrene. A tensile modulus of 2.3 GPa was reported in the Technical Data Sheet (TDS). The two OMMT clays were supplied by Southern Clay: Cloisite[®] 20A (denoted as 20A) and Cloisite[®] 30B (denoted as 30B). The antioxidant was Irganox[®] 245.

The two styrenic block copolymers (SB) or thermoplastic rubbers used as compatibilizers were:

i) a copolymer of styrene-ethylene-butadiene-styrene, *Kraton* \mathbb{F} *FG1901 G* supplied by Kraton (denoted as SEBS or SEBS-g-MAH)), with a ratio of styrene/butadiene of 30/70, ethylene and butylenes mid-block grafted with maleic anhydride (1.4 to 2.0%). A strain at break of 500% was reported in the TDS.

ii) a copolymer of styrene-butadiene-styrene (SBS), $Styroflex^{\ensuremath{\mathbb{B}}} 2G66$ supplied by Basf, with at least 60% of styrene or 70% of butadiene. A tensile modulus of 0.12 GPa and a strain at break > 300% was reported in the TDS.

All the materials were dried 4 hours at 80 °C before processing steps.

Preparation of ABS Compounds

Four masterbatches of ABS, OMMTs and SB were prepared at the ratio of 49.5: 40: 10 wt. %, identified as follow: ABS/OMMT 30B-20A/SBS, ABS/OMMT 30B/SBS, ABS/OMMT 30B-20A/SEBS and ABS/OMMT 30B/SEBS, antioxidant at 0.5 wt. % was added to all masters. Master compounding was done in the order of the following steps: 1) mixing the solids components using a Y-type mixer, Powdermix[®] for 15 minutes; 2) melt homogenization using an internal mixer Haacke Rheomix OS[®], with Banbury[®] rotors type for 20 minutes at 100 rpm and 180°C; 3) particle size homogenization by grinding using a knife mill. The same procedure was done with the pristine ABS, used as reference material. The master obtained was diluted to the ABS at 4 wt. % of OMMT, maintaining the SB copolymers at 10 wt.%, and mixing in Y type mixer for 15 minutes. Melt blended hybrids at 4 wt% of OMMT were prepared using a twin-screw extruder Thermo Scientific[®] barell temperature range 175-210°C from the hopper, at screw speed of 200 rpm and 18% of screw torque (feed rate). The extruded filaments were cooled in a water bath at room temperature followed by pelletizing.

The tests specimens (tensile ASTM D638, impact ASTM D256, flammability UL 94HB) of hybrid ABS/OMMT/SB and pristine ABS were injection molded using a Battenfeld HM 60/350, at 70 MPa injection pressure, 56 MPa holding pressure, $210 - 220^{\circ}$ C barrel temperature range and 60° C mold temperature.

The 2^2 factorial experimental design (FED) described in Table 1 was planned for the two variables: OMMT and SB compatibilizer, to study their effects and interaction on the mechanical and rheological properties of ABS hybrids.

	SB copolymer	SEBS- g-MAH	SBS
OMMT		(-1)	(+1)
30B (-1)		ABS/30B/SEBS	ABS/30B/SBS
20A30B	(+1)	ABS/20A30B/SEBS	ABS/20A30B/SBS

Table 1 – Experimental design 2^2 for ABS nanocomposites and sample identification

Characterization of nanocomposites

X-ray Diffraction (XRD) analyses were performed using a Rigaku DMAX 2200 diffractometer, Cu K α radiation (wavelength λ =0.154 nm), operated at 30 mA and 40 kW, from 1.6° to 10° at 2 Θ /min = 4°.

Scanning Electron Microscopy (SEM) analyses were obtained using a LEO 440i electron microscope operating at 100 pA and 20 kW. Samples of 19 mm x 3 mm were cutted from the fractured cross-section of the tensile tests bars, being chosen the higher and lower Tensile Strength at Break of each nanocomposites. Transmission Electron Microscopy (TEM) analyses were obtained using a High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM), model JEM 3010 URP operating at 300 kV. Nanocomposites samples for TEM were sectioned in specimens using a cryogenic ultramicrotome, RMC, model Powertome-XL to a thickness of 20 - 40 nm with the diamond knife, model Crio-Wet and speed of 1mm/s at 25° C and collected on copper grids. Stained sample sections were exposed on their grids to OsO₄ vapor for 18h.

The rheological behavior of nanocomposites at high shear rates was studied using a capillary rheometer Instron 4467, L/D = 33 capillary die dimension and shear rates from 30 to 1500 s⁻¹, at 210 °C and 230 °C. The rheological behavior at low shear rates was studied under permanent shear condition (from 0.01 to 100 s⁻¹) and oscillatory shear condition using an ARES rotational rheometer, from Rheometric Scientific, equipped with a parallel

plate geometry (diameter of 25 mm). All samples were tested at 210°C with 1 mm plate gap and under nitrogen flow. The storage modulus (G'), the loss modulus (G ") and complex viscosity (η^*) were measured as a function of angular frequency (ω) at a range of 0.01 to 100 rad/sec. The amplitude of the shear deformation was 0.1% defined by preliminary tests scanning G' and G" at ω = 1 rad/sec in the linear viscoelastic region (0.1 to 10%).

The flammability tests were performed according to UL94 HB standard. Three specimens were tested for each nanocomposites and pristine ABS. The bar specimen (thickness of 3 mm) was clamped at one end with its longitudinal axis horizontal and the flame (methane gas) was applied to the free end of the specimen for 30 seconds. It was measured the time that the flame took to burn a length between the marks of 25 and 100 mm in the specimen reporting the rate of burning (mm/min.).

The uniaxial tensile tests were performed using an universal test machine Instron 5569, equipped with a 50 kN load cell, at a crosshead speed of 25 mm/min. to determine Young modulus and to obtain tensile and elongation at break, according to ASTM D638. The number of specimens tested varied from 9 to 12. Notched Izod impact strengths were measured according to the ASTM D 256 using the impact equipment Tinius Olsen 892, equipped with a 5.6 J hammer, and from 8 to 15 specimens were tested for each sample. All specimens of both mechanical tests were conditioned and tested at 23°C and 50% relative humidity.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Morphology

Figure 1 shows the XRD diffractograms of the OMMT (20A and 30B) and the corresponding ABS/OMMT/SB nanocomposites. The interlamelar distance was calculated according to Bragg's law. It can be observed that the basal distances significantly increased in all nanocomposites reaching a value of 3.47 nm. This observation suggests an intercalation of the polymer in the galleries of the clay, increasing the basal spacing difference (Δd).



Figure 1 - DRX spectra of ABS, OMMT and nanocomposites including basal distance in nm.

Transmission Electron Microscopy – TEM

shows representative TEM images of the ABS/30B/SBS Figure 2 and ABS/20A30B/SEBS nanocomposites. The analyses were done at two different regions of samples cut from the fractured surface of the cross-section of tensile test specimens. The sectioned samples of ABS/20A30B/SEBS were stained with OsO₄ to improve the contrast between polybutadiene (PB) and SAN phases. The micrographs show a different situation for the clay dispersion in the nanocomposites, an intercalated morphology for ABS/20A30B/SEBS and a partially exfoliated morphology for ABS/30B/SBS. Most of the clay platelets appear as intercalated stacks in the structure of the ABS/20A30B/SEBS (Figure 2-c and 2-d); whereas, the images for the ABS/30B/SBS (Figure 2-a and 2-b) indicate fewer intercalated stacks with some exfoliated single platelets. The images of the stained sample of ABS/20A30B/SEBS (Figure 2-c and 2-d) show the clay platelets distributed in the interphase regions of SAN (bright field) and two sizes of PB particles, around 200 nm and around 100 nm. The PB particles do not tend to agglomerate and an ellipsoidal shape is preserved. Observing the morphology of PB particles, it seems that this ABS probably was synthesized by the hybrid mass-emulsion polymerization, as it was not

observed the well known "salami-structure", typically obtained by the mass polymerization process^{11.}



Figure 2 – TEM images (100 nm scale) of the nanocomposites ABS/30B/SBS (a) and (b) and ABS/20A30B/SEBS (c) and (d).

Rheology

Figure 3 shows the rheological measurements of viscosity versus shear rate in the steady state from the plate and capillary rheometers. This result highlights the pseudo-solid behavior of the nanocomposites, which is different from the plastic behavior of ABS.



Figure 3 - Viscosity versus shear rate of ABS and its nanocomposites derived from the plate-plate and capillary rheometry.

At low shear rates, an increase in the values of viscosity is observed for the nanocomposites, being ABS/20A30B/SBS the higher viscosity. Sánchez and Ibarra¹² attributed this increase in viscosity of the hybrids, at low shear rates, to the hydrodynamic interactions of the clay particles and polymer-clay phase. On the other hand, at high shear rate region (> 100 s⁻¹) both nanocomposites and pristine ABS presented a power-law shear thinning behavior. The ABS/30B/SBS system showed the lower power law index value (*n*=0.27) among the nanocomposites at high shear rate. This more pseudoplastic behavior of ABS/30B/SBS is probably associated to the higher affinity of the 30B clay with the ABS matrix compatibilized with the ABS matrix compatibilized with SBS, due to the hydroxyethyl group of the surfactant.





Figure 4 - Storage Modulus (G'), loss modulus (G") and complex viscosity (η*) versus frequency obtained for the ABS and its nanocomposites.

Curves of the complex viscosity (η^*), storage modulus (G'), loss modulus (G") as a function of angular frequency (ω) from dynamic shear measurements are shown in Figure 4 for the pristine ABS and its nanocomposites, at 210°C and small-amplitude oscillatory shear. ABS presented terminal behavior typical of polymers where G' has a strong frequency dependency. At high frequencies (100 s⁻¹), the rheological pattern of nanocomposites and the pristine ABS did not show significant changes, which indicate that the movement of the segments of polymer chains was not affected by the addition of clay.

At low frequencies, the nanocomposites show values of G' considerably higher than the ABS. This characterizes a pseudo-solid behavior and has been attributed to the interaction between polymer chains with clay nanolayers as reported by Zhao et al¹³.

They studied a series of polystyrene (PS)–clay nanocomposites and remarkable changes of pattern of PS nanocomposites were found as a function of the degree of exfoliation, from typical polymer response to a terminal response of G' ~ G'' ~ ω^1 (values of

G' ~ G'' ~ ω^1 belong to a function of the first degree), then to a pattern with double crossover frequencies ω_x , and finally to a solid-like response with G' > G" in all frequency ranges. Figure 4 shows similar patterns reported by Zhao et al for the ABS nanocomposites studied here, as at lower frequencies the storage modulus G' are higher than G", being G' significantly higher than those of pristine ABS. The nanocomposites ABS/30B/SBS and ABS/20A30B/SBS present only one crossover frequency (ω_1). This behavior observed for the ABS nanocomposites with the thermoplastic elastomeric SBS, used as compatibilizer, is a trend to a percolating network structure, either with 30B OMMT or the binary mixture. According to Zhao et al, the number of particles per unit volume exceeds the percolation limit of system when there is no ω crossover (G'> G" for all ω ranges). On the other hand, two crossovers are observed for the ABS/30B/SEBS and ABS/20A30B/SEBS nanocomposites, approximating them to the percolation limit of the system. In comparison with the thermoplastic rubber SBS, the SEBS-g-MAH presents a more elastomeric behavior (lower Young modulus) and a low styrene content (S:B = 30:70). The distance between the ω_{x2} and ω_{x1} is smaller for the hybrid ABS/30B/SEBS. It is likely that this compound with 30B OMMT has a greater number of particles per unit volume, compared to the binary mixture. Therefore, it seems that the dispersion of OMMT in the ABS matrix was enhanced when using the SBS copolymer as compatibilizer than the SEBS-g-MAH. This behavior could be due to the non-polar characteristics of the aliphatic blocks of the compatibilizing copolymers. It could be that the butadiene blocks in SBS respond for a lower non-polar effect than the more elastomeric ethylene-butadiene blocks in SEBS, even modified with maleic anhydride. Although unknown from the supplier, the ratio between styrene and butadiene blocks of SBS would be more appropriate to favor the interaction of the non-polar phase of the OMMT 30B (methyl hydrogenated tallow) in the system ABS/SBS, regarding the lower content of butadiene (16%) of the ABS grade used. Whereas, the polar phase of the OMMT 30B (hydroxyethyl) could favor the interaction with the higher contents of acrylonitrile (39%) and styrene (45%) phases of this kind of ABS used. Previous work⁷ studied nanocomposites of the same ABS grade but without compatibilizers, using the OMMTs: Cloisite 30B, Cloisite 20A (non-polar surfactant) and their binary mixture (1:1). The rheological pattern of the nanocomposites ABS/30B/SBS observed here was found similar to the ABS/30B of that previous work. That is one

crossover ω for the ABS/30B, whereas ABS/20A and ABS/20A30B presented two crossover ω . So it is expected a more favorable dispersion of OMMT 30B in systems of this ABS grade compared to the binary mixture 20A30B.

Table 2 summarizes the rheological values for G', G'', tan δ , $-n_{\omega}$ (Equation 1) and OMMT amounts. It is observed the predominant elastic character of the nanocomposites at very low frequency, since G' is higher than G". The higher storage modulus G' of the ABS nanocomposities was found when using OMMT 30B and SBS copolymer and the lower tand (G"/G) results, 0.36-0.37, were found for the nanocomposites with SBS compatibilizer. This gives more evidence of the better affinity and interaction among ABS and 30B with SBS than with the more elastomeric SEBS. This improved affinity and interaction behavior could also be supported by the TEM images (Figure 2a and 2b) and mechanical property (Young's modulus) results. The ABS/30B/SEBS system also presented a low tan δ (0.39) compared to the ABS/20A30B/SEBS, this could be due to the favorable contribution of the OMMT 30B, which compound concentration is twice the binary mixture. It could point out the maleic anhydride effect on that hybrids, as it might be expected that the higher content of OMMT 30B increases hydrogen bonding interactions between the maleic anhydride of SEBS and the hydroxyethyl group of 30B, raising G' from 2.25 kPa (OMMT 20A30B) to 4.37 kPa (OMMT 30B), Table 2. Even though that maleic anhydride effect on ABS hybrids with SEBS-g-MAH, the higher G' (6.76 kPa) was found for the ABS hybrids without MAH using SBS as compatibilizer and OMMT 30B. As was already mentioned, this behavior could be related to a lower non-polar effect of SBS than the ethylene-butadiene blocks in SEBS.

nunocomposites.						
Material	OMMT[*]	G'	G"	Tanð	n	r ²
	(%)	$(Pa)_{\omega = 0,01259 \text{ s}}^{-1}$	$(Pa)_{\omega = 0,01259 \text{ s}}^{-1}$	(G"/G')	-n _ω	1
ABS	-	557	467	0,84	0.43	0,9981
ABS/30B/SEBS	3.8 ± 0.3	4,373	1,718	0,39	0.70	0,9993
ABS/20A30B/SEBS	3.8 ± 0.6	2,250	1,163	0,52	0.59	0,9992
ABS/30B/SBS	4.1 ± 0.3	6,757	2,401	0,36	0.72	0,9996
ABS/20A30B/SBS	4.3 ± 0.3	4,517	1,671	0,37	0.71	0,9998

Table 2 - Module storage (G'), loss modulus (G"), tan δ for the ABS and its nanocomposites.

[*] Actual concentrations of OMMT determined by burning in a muffle furnace at 800°C, then isothermal for 45 minutes in triplicate.

The changes in the rheological behavior associated with the dispersion of the clay nanolayers is also observed in the curve of the complex viscosity η^* at low frequency shown in Figure 3. The parameter n_{ω} (Table 2) is a semi-quantitative measure of dispersion of the clay in the polymeric matrix^{14, 15, 16}. It correspond to the curve fitting at low frequency (0.01 to 0.1 s⁻¹) of the log (η^*) versus log (ω) (curve shown in Figure 3, using the following power law model (Equation 1):

$$\eta^* = k \,\omega^{n\omega} \tag{1}$$

It is observed (Table 2) that the values of $-n_{\omega}$ for the nanocomposites are very close, except for the system ABS/20A30B/SEBS, this because the less favorable interaction effect of the compatibilizer (SEBS) and the binary OMMT in that system.

Mechanical properties

The tensile stress-strain curves for ABS and its nanocomposites are shown in Figure 5, it is shown the curve of the test specimen more representative of the average results of each material studied. The moduli of elasticity, tensile strengths (TS) and elongations at break are reported in Table 3, as a function of studied variables. It was observed (Figure 5) that ABS/OMMT/SBS nanocomposites were failing at relatively low strains, maintaining the same behaviour of pristine ABS, with very little plastic deformation compared to the more ductile behavior of the ABS/OMMT/SEBS. The systems with SEBS undergo cold-drawing before ultimate failure due to the more tensile energy absorption during fracture promoted by the thermoplastic rubber SEBS of low elasticity modulus.



Figure 5 – Stress–strain curves of ABS and its nanocomposites, the curves are relative to the specimens with the highest tensile strength at break.

The results of tensile strength and elongation at break were analyzed using the Weibull's distribution, the advanced statistical tool for reliability studies of properties at extreme values (breakdown). Table 3 shows also the parameter β , referred to as a shape parameter or Weibull's modulus and the scale parameter Θ or life characteristic¹⁷.

Material	Young's Modulus 0.05 – 0.25% (GPa)	T.S. at break (MPa)	Elongation at break (%)	β	Θ
ABS	2.7 ± 0.1	41.2 ± 1.8	20.0 ± 7.3	29.8	42.0
ABS/30B/SEBS	2.3 ± 0.1	35.7 ± 0.6	24.5 ± 3.6	71.5	36.0
ABS/20A30B/SEBS	2.2 ± 0.2	34.9 ± 0.7	29.5 ± 10.9	64.7	35.2
ABS/30B/SBS	2.9 ± 0.1	40.2 ± 0.8	7.7 ± 0.8	61.0	40.5
ABS/20A30B/SBS	2.8 ± 0.1	38.6 ± 1.6	9.3 ± 2.6	30.8	39.3

Table 3 – Stress-strain results of ABS and its nanocomposites.

The statistical analyses (ANOVA 95% of confidence) of the variables SB compatibilizer and OMMT clay indicated to be significant (p < 0.05) for the response modulus of elasticity, but the interaction between them was not significant. The effect of the OMMT 30B promoted just a slight increase in the modulus of elasticity to 2.85 GPa (ABS/30B/SBS) compared to 2.71 GPa of pristine ABS. In fact, the thermoplastic rubbers

SBS or SEBS must reduce the elasticity modulus of the ABS compounds due to their elastomeric behavior at room temperature. This was clearly observed in the ABS nanocomposites with SEBS (Table 3). Even that, there was a trend of OMMT 30B to increase the modulus of the ABS nanocomposites compared to the binary OMMT, either with SBS or SEBS, which could be attributed to a better dispersion or intercalation of that clay, as was also observed in the rheological analysis. Analyzing the results of tensile strength at break, the ABS nanocomposites showed TS values lower than that for the pristine ABS, but there is not significant difference with the ABS/30B/SBS system. On the other hand, the plastic deformation observed in the stress-strain curves (Figure 5) shows a very significant reduction on elongation at break in the nanocomposites of ABS compatibilized with SBS. This could be due to a high styrene ratio of SBS that diminish the necking phenomenon (cold drawing process) of the ABS/SBS specimen. The OMMT 30B is also reducing the elongation at break either in ABS/SBS or ABS/SEBS nanocomposites, this lower yelding behavior could be also an indication that this clay could disperse better than the binary mixture or it could just because the mixture has half amount of OMMT 30B.

It is also observed an increase of the Weibull parameter β (Table 3) in general for the ABS nanocomposites, that increase was due to a more uniform and narrow distribution of tensile strength values, leading to a smaller variance.

The results for impact strength (Izod-notched) of ABS and its nanocomposites are shown in Table 4. The effect of the processing steps on the impact strength was followed for the pristine ABS. The one-step process, injection molding of the test specimens, resulted in an impact strength of about 155 J/m for the pristine ABS. Whereas a significant reduction of about 70% (108 J/m) was found using the same processing steps of the ABS nanocomposites, that is: mixing, grinding, extrusion and injection molding. Thus, a thermomechanical degradation seems to reduce the impact properties of ABS resin, even being added an antioxidant additive to the compounds. Bartoli et al²⁵ did also observed, by FTIR-ATR analysis, oxidation of ABS nanocomposites after processing in twin-screw extrusion, grinding and injection molding compared to ABS pellets (as received from the supplier). Karahaliou et al²⁷ studied the reprocessing of the OMMT/ABS nanocomposites in a twin-screw extruder, it was observed a progressive increase in the oxidation products among five

repeated cycles with ATR/FTIR analysis, carbonyl and ester groups indices increased from 3.02 and 0.5 (1st cycle) to 5.83 and 4.4 (5th cycle), respectively. The rheological and tensile properties of the those nanocomposites did not present any significant change with increasing number of reprocessing cycles; but the authors did not carry out impact strength tests. The absence of changes on tensile properties could be due to the low rate of energy transfer applied compared to the high rate in impact tests, in that case oxidized polymer chains of ABS loss their strength.

On the other hand, an impact strength value of the 240 J/m was reported in the supplier TDS for the ABS grade used here (Terluran GP 35), which it is about 65% higher than the mean value found here (155 J/m) following the same test criteria of ASTM D 256 specification. This significant difference could be related to some effect of the processing parameters used in the injection molding machine and likely some procedures on preparation the specimen notch. Babur et al²⁶, studied the influence of injection conditions on mechanical properties of ABS using a factorial design for melt temperature, injection and packing pressure and cooling time. They found that melt temperature was the most important parameter to increase impact strength from 141 J/m at 200°C to 180 J/m at 280°C, for a Strarex ABS-SD-0150 compound with 235 J/m reported in supplier TDS. The melt temperature range used here was 210°C - 220°C to preserve the thermal stability of OMMT organic modifier of the ABS nanocomposites, instead of the processing range 220°C - 260°C pointed out in Terluran GP-35 TDS.

Material	Impact strength
	(J/m)
ABS (*)	240
Pristine ABS (**)	$154,9 \pm 10,3$
Pristine ABS (***)	107.9 ± 11.7
ABS/30B/SEBS	28.8 ± 6.1
ABS/20A30B/SEBS	33.2 ± 3.6
ABS/30B/SBS	20.9 ± 7.9
ABS/20A30B/SBS	31.6 ± 6.9

Table 4 - Impact strength of ABS and its nanocomposites.

(*) ABS Terluran GP35 from BASF Technical Data Sheet
(**) ABS pellets were processed directly by injection moulding.
(***) ABS after all processing steps (banbury mixing, grinding, twin-screw extrusion, injection moulding).

The addition of OMMT promoted significant reduction in impact strength of the ABS nanocomposites. The variables OMMT clays and SB compatibilizers and their interaction were statiscally significant on impact strength of the nanocomposites (p <0.05; ANOVA with 95% of confidence). Micro or nano particulates tend to decrease the impact strength of polymeric resins, as the particles could act as flaws which have the effect of causing a stress concentration, so local fracture starts at this point of the material and the originated crack continues to propagate catastrophically. Impact strength reductions on nanocomposites of ABS/OMMT were also reported elsewhere^{18, 19, 20, 21, 22}. Ambre et al²⁰ assigned the decrease on the impact strength of ABS nanocomposites due to the increased fragility of SAN phase of ABS as a result of the favored dispersion of the OMMT clay platelets in the SAN phase. Chen and Evans²¹ reported that the loss of toughness of the nanocomposites of ABS/OMMT is probably due to the dispersed clay behavior to resist the microscopic deformation, preventing the elastomeric regions (butadiene) to perform their role of absorbing energy in the crack propagation zone (impact notched specimens). Dasari et al²² found that intercalated nanocomposite structures are more prone to form microvoids than the exfoliated structure. These microvoids can release strain constraints and allow local shear deformation in polymer linkages. If the polymeric systems have glass transition temperature (Tg) lower than the room temperature, then the small dimensions of clay platelets allow them to orient along the direction of stress, increasing energy dissipation and improving toughness²¹. On the other hand, this mechanism seems to be inoperable for polymeric nanocomposites with Tg above room temperature, as ABS (Tg ~115°C), so toughness reduction could be expected. The rotational movements of ABS chains are also very restricted bellow Tg. This could explain the lower impact strength found here for the ABS nanocomposites with OMMT 30B compared to binary mixture of OMMT (Table 4). This because the OMMT 30B seems to present a better dispersion and induce more stress concentration than the binary mixtures in the compatibilized ABS, as indicated by the

rheological results and TEM analyses. The same approach could also explain the lower impact strength of the ABS nanocomposites with SBS compatibilizer than the SEBS (Table 4), as SBS seems to favor the OMMT dispersion in the ABS matrix.

Scanning Electron Microscopy – SEM

Figure 6 shows the SEM micrographs of the fractured surface cross-section of tensile test specimens for the four ABS nanocomposites and pristine ABS at high magnification (x 2.000). The pristine ABS, Figure 6-1), and the ABS nanocomposites with SBS compatibilizer, Figure 6-4) and 6-5), show a homogeneous distribution of the polibutadiene particles. There is a fine scale rough fracture surface on the ABS/OMMT/SBS very distinctly than that of the ABS/OMMT/SEBS, Figure 6-2) and 2-3), which show a rather rough and irregular surface, consisting of many microvoids, dimples and fibrils. This rough surface is typical of a ductile fracture, with necking regions, due to the higher plastic deformation of the matrix ABS when using SEBS, as seen in the stress-strain curves of Figure 5. It is also visible the polybutadiene particles relatively detached from the continuous SAN phase.

Figure 6 - SEM images (magnification

2000x) of the fractured surfaces of:

1) ABS,

- 2) ABS/30B/SEBS,
- 3) ABS/20A30B/SEBS,
- 4) ABS/30B/SBS and
- 5) ABS/20A30B/SBS.





EHT (M)=20.00 kU ABS/20A30B/SEBS_ K X I Probe= 100 pA

Flammability

The results of the horizontal flammability tests according with ISO 1210:1992 method A (FH, flaming horizontal) and UL94HB standard for the ABS and its nanocomposites are shown in Figure 8. The test was carried out with bar specimens (3 mm thickness) in triplicate for all materials. The averages of the linear rate of burning of all materials were lower than 40 mm/min, a limit rate specified by those standards, but the burning did not cease before the 100 mm mark of the specimen.



Figure 8 - Rate of burning of the ABS and its nanocomposites (40 mm/min. indicates the maximum limit according to UL 94 HB).

A plastic material is classified as HB (horizontal burning) by UL 94 if the specimen not have a linear burning rate exceeding 40 mm/min over a 75 mm span in the specimen bar. But, if only one specimen from a set of three does not comply with the requirements, another set of three specimens must be tested. All specimens from this second set shall comply with the requirements in order for the material to be classified HB. However, in this study it was not possible to get a second set of specimens. The standard ISO 1210 specify to conduct the test procedure at least on three specimens and to calculate the average of the linear burning rate, which must be reported in the category designation if the combustion front pass the mark of 100 mm (class FH-3).

Therefore, the pristine ABS and ABS nanocomposites were classified as FH-3- from 35 mm/min to 37 mm/min (Figure 8), according to ISO. Flammability data from the ABS supplier classified this ABS Terluran GP 35 as HB (UL 94 standard). The likely reason in non achieve that classification here could be related to the lack of a second set of specimens
or even to some degradation of the ABS resin due to the several processing steps, as observed in the impact strength properties (Table 5).

The statistical analysis (ANOVA 95% of confidence) of burning rates did not show significance (p > 0.70) for the variables OMMT and compatibilizer as well as the interaction between them. It was observed that in all cases ABS nanocomposites produced more char than pristine ABS, regardless the similar rate of burning averages for all materials.

Additionaly, the specimens of the ABS nanocomposites with SBS do not drip any molten or flaming material during the flame application and at the end of the test the nanocomposites specimens were completely charred. On the contrary, the pristine ABS and ABS nanocomposites with SEBS-g-MAH showed dripping effect at all. The Figure 9-a) (left) and 9-b) (right) shown the non dripping effect in the burning tests for ABS/30B/SEBS and dripping for ABS/30B/SEBS, respectively, being representative of the others experiments.



Figure 9 - Images of horizontal flammability tests according to UL 94 HB: a) ABS/30B/SBS (non dripping effect) and b) ABS/30B/SEBS (dripping of incandescent material).

Flammability studies have shown that different flame retardant mechanisms are effective in diverse polymers that contain nano-dispersed clay^{23, 24}. Depending on the polymer, the clay may change the decomposition products; it may cause cross-linking and catalyze carbonaceous char formation. A carbonization process in polymers can occur in several steps, chain cross linking, aromatization, fusion of aromatics and graphitization. Eventually, it could be that no char is formed from the polymer. It could be only the quality of the clay to form char, with a multilayered carbonaceous-silicate structure, that controls

the flame retardant effect. Char builds up on the surface during burning, insulating the underlying material and slowing the volatilization during thermal decomposition. It could be attributed to the effect of the clay dispersion, clay exfoliation or intercalation within the polymeric matrix. As a result, it could reduce the rate of decomposition, improve the thermal stability and avoid incandescent melt dripping, as better clay dispersion could increase the melt viscosity of the polymer. Therefore, the distinct behaviour on dripping effect between the ABS nanocomposites using SBS and using SEBS could be a combination of factors, as the ability to form char and the viscosity of the system. The ability of the nanoclays to form a char layer over the plastic melt when using SBS or SEBS, could give diverse behaviour on reduce the rate of the evolving gases escaping from the different viscous melt of those nanocomposites during burning. The melt viscosities of ABS nanocomposites with SBS were twice the viscosities of nanocomposites with SEBS, as shown in Figure 3.

CONCLUSIONS

Nanocomposites of ABS terpolymer, organic modified montmorillonite clays (OMMT) and styrenic block copolymers (SB) were prepared by melt blending process to study the effect of the SB copolymers to improve clay dispersion in the polymer matrix. Looking for a balance between hydrophilic and hydrophobic character of the clay surfactant, a binary mixture of organoclays was also proposed. The relationship between structure and properties of the ABS nanocomposites was examined through a 2² factorial design for two grades of OMMT (30B and mixture 30B-20A) and two grades of SB (SBS and SEBS-g-MAH) resulting in four nanocomposites. Structural (XRD) and morphological (TEM) analyses of the nanocomposites showed a better dispersion of the OMMT 30B, partially exfoliated, than the binary mixture OMMT, intercalated morphology, essentially in the rich SAN phase of the terpolymer. SEM analyses of the surface fracture of tensile specimens showed a homogeneous distribution of the polybutadiene particles and distinct surfaces morphologies for the nanocomposites, being a fine scale rough surface for ABS/OMMT/SBS and a typical ductile fracture surface for ABS/OMMT/SEBS. The rheological analysis on dynamic shear mode indicated a trend to a percolating network structure or a pseudo-solid behavior for the ABS nanocomposites using SBS, either with 30B or the mix 20A30B clays; which means a better clay dispersion. The storage modulus G', at low frequencies, increased of one order of magnitude for all nanocomposites compared to the pristine ABS. The higher value of G' was found for the ABS/30B/SBS (~6.8 kPa). This more favorable rheological results of the nanocomposite ABS/30B/SBS could be associated to the chemical affinity of the most polar nanoclay (30B) with the SAN phase of the ABS and also to the contribution of the less apolar SBS compatibilizer. Regardless the interactions of the maleic anhydride (SEBS-g-MAH), forming hydrogen bonds with the hydroxyethyl group of 30B, it seems that the non-polar effect of the SBS being lower than the ethylene-butadiene blocks in SEBS, could predominate over the maleic anhydride effect on these ABS systems studied.

The mechanical properties and flammability tests showed positive results for the ABS/30B/SBS nanocomposites, regarding the higher modulus of elasticity and the non dripping of incandescent material. Therefore, SBS copolymer seems to be more efficient to enhance the organoclay dispersion in the ABS matrix, mainly with the less hydrophobic OMMT 30B clay.

REFERENCES

- 1. Mark, H. F. (2003). *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, New York : John Wiley & Sons: 174 182, 337.
- 2. Rakesh K. Cupta, Elliot Kennel, Kwang-Jea Kim (2010). *Polymer Nanocomposites Handbook*, Boca Raton: CRC Press: 22, 26.
- 3. Patiño-Soto, A. P; Sánchez-Valdes, S; Ramos-Devalle, L. F. (2008). Morphological and thermal properties of ABS/montmorillonite nanocomposites using two different ABS polymers and four different montmorillonite clays, *Journal of Polymer Science:Part B: Polymer Physics*, **46**: 190–200.
- 4. Patiño-Soto, A. P; Sánchez-Valdes, S; Ramos-Devalle, L. F. (2007). Morphological and thermal properties of ABS/montmorillonite nanocomposites using ABS with different AN contents. *Macromol. Mater. Eng*, 292: 302–309.
- 5. Ma, H.; Tong, L.; Xu, Z.; Fang, Z. (2007). Clay network in ABS-graft-MAH nanocomposites: Rheology and flammability, *Polymer Degradation and Stability*, **92**: 1439-1445.
- 6. Stretz, H. A; Paul, D. R; Cassidy, P. E. (2005). Poly(styrene-coacrylonitrile)/ montmorillonite organoclay mixtures: a model system for ABS nanocompósitos, *Polymer*, **46**: 3818-3830.
- Galvan, D.; Mazzucco, M; Carneiro, F.; Bartoli, J.R.; D'ávila, M.A.;Morales, A.R.; Fernandes. E.G. (2012). Effect of organoclay mixture on the rheological properties of ABS-clay nanocomposites, *Macromolecular Symposia*, in press.
- 8. Lee, Y. K., Lee, J. B., Park, D. H. and Kim, W. N. (2012). Effects of accelerated aging and compatibilizers on the mechanical and morphological properties of

polypropylene and poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) blends, J. Appl. Polym. Sci., DOI: 10.1002/app.37504.

- 9. Kraton® FG1901G. (2012). http://www.kraton.com/products/Kraton_FG. php.
- 10. Styroflex® 2G66. (2012). http://www.basf.com.br/default.asp?id=1234.
- Basurto, F. C., López, D. G., B, Bastardo, N. V., Merino, J.C., Pastor, J.M. (2012). Nanocomposites of ABS and sepiolite: Study of different clay modification processes. *Composites: Part B*, 43: 2222–2229.
- 12. Sánchez, S. E; Ibarra, R. (2011). Processing and rheological behavior of ABS/montmorillonite nanocomposites via single screw capillary extrusion. In: *Polymer Engineering and Science*,1-8.
- Zhao, J; Morgan, A. B; Harris, J. D. (2005). Rheological characterization of polystyrene-clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion. *Polymer*: 46: 8641-8660.
- 14. Durmus, A; Kasgoz, A; Macosko, C. W. (2007). Linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites. Part I: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology, *Polymer*, **48**: 4492-4502.
- 15. Lyastskaya, Y. and Balazs, A.C. (1998). Modeling the Phase Behavior of Polymers-Clay Composites, *Macromolecules*, **31**(19): 6676-6680.
- 16. Wagener R.; T.J.G. Reisinger. (2003). A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites. *Polymer*, **44**: 7513-7518.
- 17. Kapur, K. C.; Lamberson, L. R. (1977). *Reliability in Engineering Design*, John Wiley & Sons (ed), New York, 22-24.
- Tiwari, R. R; Natarajan, U. (2008). Effect of organic modifiers and silicate type on filler dispersion, thermal, and mechanical properties of ABS-Clay nanocompósitos, *Journal of Applied Polymer Science*, 110: 2374-2383.
- 19. Ambre, A.; Jagtap, R.; Dewangan, B. (2009). ABS Nanocomposites Containing Modified Clay. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **28**: 443 352.
- 20. Chen, B; Evans, J. R. G. (2009). Impact strength of polymer-clay nanocomposites. *Soft Matter*, **5**: 3562-3584.
- 21. Chen, B; Evans, J. R. G. (2009). Impact strength of polymer-clay nanocomposites. *Soft Matter*, **5**:3562-3584.
- 22. Dasari A, Yu Z-Z, Mai Y-W. (2007). Transcrystalline Regions in the Vicinity of Nanofillers in Polyamide-6, *Macromolecules*, **40**:123–130.
- 23. Gilman, J.W. (2007). Flame retardant mechanisms of polymer-clay nanocomposites, in: Flame Retardant Polymer Nanocomposites, Ed. Alexander B. Morgan and Charles A. Wilkie; Wiley-Interscience, N. York.
- 24. Morgan, A. B. and Wilkie, C.A (2007). Considerations Regarding Specific Impacts of the Principal Fire Retardancy Mechanisms in Nanocomposites, Flame Retardant Polymer Nanocomposites, p.117, Wiley Inter-Science, C.A, N. York.

- 25. Bartoli, J.R.; Galvan, D.; D'Avila, M.A. (2011); *Effect of Binary Organoclay Mixtures on the Properties of ABS–Clay Nanocomposites Prepared by Melt Intercalation*; European Polymer Congress EPF2011, Granada.
- 26. Ozcelik, B.; Ozbay, A.; Demirbas, E. (2010). Influence of injection parameters and mold materials on mechanical properties of ABS in plastic injection molding, *Int.Comm. in Heat and Mass Transfer*, **37**:1359-1365.
- 27. Karahaliou, E. K; Tarantili, P. A (2009). Preparation of Poly(acrylonitrilebutadienestyrene)/Montmorillonite nanocomposites and degradation studies during extrusion reprocessing, *Journal of applied Polymer Science*, **113**: 2271-2281.

7 - CONCLUSÕES

Foram obtidos, via processamento no estado fundido, quatro híbridos do terpolímero ABS com argilas organofílicas (MMTO), compatibilizados com copolímeros em bloco SBS e SEBS-g-AM (anidrido maléico enxertado): ABS/30B/SBS, ABS/20A30B/SEBS, ABS/30B/SEBS e ABS/20A30B/SBS. A determinação da concentração de MMTO nos híbridos através da mufla indicou que os valores experimentais ficaram bem próximos do teor nominal de 4 % em massa.

Análises via DRX mostraram que houve intercalação do polímero nas galerias das argilas, com alteração estrutural significativa pelo aumento da distância basal das argilas e semelhante para todos os híbridos. As micrografias obtidas através de análises via MET, revelam morfologias parcialmente esfoliadas e intercaladas para os híbridos ABS/30B/SBS e ABS/20A30B/SEBS, respectivamente. Análises via MEV mostraram morfologias diferentes entre os híbridos com SBS e SEBS-g-AM, indicando uma fratura predominante dúctil para os híbridos com SEBS-g-AM, este copolímero se caracteriza por apresentar elevada deformação à ruptura comparada ao SBS.

As análises reológicas em modo cisalhante dinâmico, a baixas frequências, mostraram que os valores de G' e da viscosidade complexa para os híbridos são consideravelmente maiores que a matriz ABS. Observa-se um maior valor de G' (~6,8 kPa) para o híbrido ABS/30B/SBS no qual pode indicar que a matriz de ABS apresenta maior interação com a argila 30B e provavelmente mais dispersa. A maior viscosidade complexa, a baixas taxas de cisalhamento, foi também verificada para o híbrido ABS/30B/SBS.

Determinaram-se os parâmetros de interação de Flory-Huggins entre o ABS e as argilas, verificando-se uma melhor afinidade química da argila 30B. Todavia não foi possível calcular os parâmetros de interação dos SBS e SEBS por não serem conhecidas as frações molares das suas fases constituintes.

O estudo da cinética de degradação termo-oxidativa dos híbridos mostrou que a energia de ativação dos híbridos compatibilizados com SEBS-g-AM é significativamente maior (aproximadamente 100 kJ/mol) do que os híbridos com SBS e do ABS de referência. Isto, provavelmente devido à ausência de insaturações do SEBS (hidrogenação do butadieno na polimerização do SEBS). A análise estatística mostrou uma significativa

interação entre os fatores argila e compatibilizante, ou seja, as argilas apresentam comportamento inverso nos híbridos compatibilizados com relação à Ea. A presença da argila 30B nos híbridos SEBS-g-AM, favorece a estabilidade térmica do híbrido pela interação do AM e os grupos OH do modificador orgânico desta argila. Contudo, houve uma redução na estabilidade térmica do híbrido ABS/30B/SBS, em relação ao ABS de referência. É provável que a degradação dos modificadores orgânicos das argilas desestabilize termicamente os híbridos compatibilizados com SBS, em especial a 30B devido à ausência de AM no SBS, reduzindo sua interação com este compatibilizante.

Nos ensaios de flamabilidade pela norma UL 94-HB ou ISO 1210 todos os materiais (híbridos e ABS) apresentaram taxa de queima média inferior a 40 mm/min., mas a extensão de queima do corpo de prova foi maior que 75 mm, todos os materiais foram classificados como FH-3, 30 a 35 mm/min (ISO 1210). Ressalta-se que os híbridos compatibilizados com SBS não apresentaram gotejamento de material incandescente.

Nas propriedades mecânicas sob tração, o módulo de elasticidade aumentou para os híbridos ABS/30B/SBS e ABS/20A30B/SBS em relação ao ABS. Por outro lado, a utilização do compatibilizante SEBS nos híbridos ABS/MMTO aumentou significativamente a deformação plástica e sua tenacidade. A resistência ao impacto teve uma considerável redução nos híbridos em relação ao ABS, devido às partículas de argila que podem atuar como defeitos aumentando a concentração das tensões localizadas, seja nas estruturas intercaladas de argilas, ou em maior grau nas esfoliadas, especialmente em matrizes poliméricas abaixo de sua Tg. Abaixo da Tg os híbridos não são favorecidos por possíveis microvazios existentes nas interfaces argila-matriz, que reduziriam as restrições às deformações das lamelas de argilas sob altas taxas de transferência de energia no impacto..

Conclui-se, portanto, que houve uma significativa melhoria na maioria das propriedades físicas estudadas para os híbridos ABS/OMMT/SBS, em especial reforçados com a argila 30B. Isto provavelmente devido à melhor afinidade química entre todos os componentes destes híbridos, favorecendo a dispersão de uma argila com caráter mais polar (30B) e um compatibilizante menos apolar (SBS) numa matriz ABS rica em fase SAN (84%). O grau de dispersão obtido pelas argilas permite designar estes híbridos como nanocompósitos de ABS. Destaca-se, ainda, a contribuição da técnica de reometria em

modo cisalhante dinâmico, rápida e eficiente, na avaliação da dispersão das nanocargas na matriz polimérica, comparada às análises MET além de dispendiosas em tempo e custo, exigem habilidade no uso.

8 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros baseadas nos resultados obtidos nesta dissertação e na literatura, pode-se sugerir:

- Estudar o uso de outros compatibilizantes e/ou enxertar anidrido maleico no ABS com objetivo de melhorar a interação entre a matriz e argila;

- Aumentar a concentração de anidrido maleico a fim de melhorar a afinidade química da fase SAN no ABS utilizando argilas organofílicas com diferentes modificadores orgânicos de caráter polar.

- Otimização de variáveis de processamento, como torque, tempo de residência entre outras buscando favorecer a dispersão/esfoliação das argilas na matriz polimérica.

- Estudar outras formulações como SBS/30B, SBS/30A30B, SEBS/30B e SBS/20A30B para saber como é a interação entre os compatibilizantes SBS e SEBS sozinhos com estas argilas.

- Determinar a fração molar dos compatibilizantes SEBS e SBS com objetivo de determinar o parâmetro de interação de Flory-Huggins de todos os constituintes dos híbridos

9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MARK, H. F. Encyclopedia of Polymer Science and Technology . New York : John Wiley & Sons. p. 174 – 182, 337. v. 1, 2003.

2. RAKESH K. CUPTA, ELLIOT KENNEL, KWANG-JEA KIM. Polymer Nanocomposites Handbook. p.22, 26. Boca Raton: CRC Press, 2010.

 KOO, J. Polymer Nacomposites. Processing, Characterization and Applications. p. 1-2, 9-10, 12-13. The McGraw-Hill Companies, 2006.

4. LE BARON, P. C; WANG, Z; PINNAVIA, T.J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. Applied Clay Science, v. 15, p. 11-29, 1999.

5. OKAMOTO, M. Polymer/clay nanocomposites. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. v. 8, p. 791–843, California: Ed. H. S. Nalwa, 2004.

6. 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. Macromolecular Materials Engineering, v. 292, p. 302–309, 2007.

7. 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. Journal of Polymer Science, v. 46, p. 190-200, 2008.

8. MA, H.; TONG, L.; XU, Z.; FANG, Z. Clay network in ABS-graft-MAH nanocomposites: Rheology and flammability. Polymer. Degradation and Stability, v.92, p. 1439-1445, 2007.

9. GALVAN. D. Estudos de híbridos de ABS e mistura binária de argilas montmorilonita organofílicas. Campinas: Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas. 2012. Dissertação (Mestrado).

 EDENBAUM, J. Plastics Additives and Modifiers Handbook. p. 152-154. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992. 11. PAUL, D. R. Background and Perspective. Polymer Blends, v.1. PAUL, R.R. NEWMAN, S. (Ed.) *Orlando: Academic Press*, p.1-14, 1978.

 CHEN, C.C.; WHITE, J.L. Compatibilizing Agents in Polymer Blends: Interfacial Tension, Phase Morphology and Mechanical Properties, Polymer Engineering Science, v. 33, p. 923- 930, 1993.

13. LIU, X.; WU, Q. PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation. Polymer, v. 42, p. 10013-10019, 2001.

14. COELHO, P. H. S. L.. Estudo do efeito de compatibilização de argilas organofílicas em blendas imiscíveis de poliamida 6 e polietileno de baixa densidade. Campinas: Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas. 2010. Dissertação (Mestrado).

15. RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.*, v. 28, p. 1539–1641, 2003.

16. SANTOS, P. S. Ciência e Tecnologia de Argilas, 2. ed. São Paulo: Ed. Edgard Blucher, 1989. v.1, Cap. 5 Estrutura cristalina dos argilominerais, p. 56-73; Cap. 12 Identificação de argilas – Difração de raios- x, p. 243-276;

17. LYATSKAYA, Y.; BALAZS, A. C. Macromolecules, v. 31, p. 6676-6680, 1998.

18. KIM, K.; UTRACKI, L. A.; KAMEL, M. R. J. Chem. Phys, v.121, p. 10766-10777, 2004.

19. VAIA, R. A.; GIANNELIS, E. P. Macromolecules, v.30, p. 7990-7999, 1997.

20. VAIA, R. A.; GIANNELIS, E. P. Macromolecules, v.30, p. 8000-8009, 1997.

21. 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. Macromolecules, v. 38, p. 6533-6543, 2005.

22. P.M. AJAYAN, L.S. SCHADLER, P.V. BRAUN. Nanocomposite Science and Technology. p. 111 – 112, 2003.

23. 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.

24. YIBING, CAL; FENGLIN, H; XIN, X; QUFU, W; XUTAO, T; ANFANG, W; WEIDONG, G. Comparison between Structures and Properties of ABS Nanocomposites

Derived from Two Different Kinds of OMT. Journal of Materials Engineering and Performance. v. 19(2). p. 171 – 176, 2010.

25. HAIYUN MA, ZHONGBIN XU, LIFANG TONG, AIGUAN GU, ZHENGPING FANG. Studies of ABS-graft-maleic anhydride/clay nanocomposites:Morphologies, thermal stability and flammability properties. Polymer. Degradation and Stability, v.91, p. 2951-2959, 2006.

26. MANTOVANI, G. L. Compatibilização por Extrusão Reativa de Blendas Poliméricas PBT/ABS e Estudo da Estabilização da Morfologia de Fases. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos. p. 239. 2002. Tese de Doutorado.

27. 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. Polymer, v. 48, p. 4492-4502, 2007.

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

29. 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. Polymer Engineering Science, p. 2340-2349, 2010.

30. 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.

WAGENER R.; T.J.G. REISINGER. A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites. Polymer. v.44, p.7513-7518, 2003.

31. SHIMADA J; KABUKI K. Journal of Applied Polymer Science, v.12, p. 665–9, 1968.

32. WYZGOSKI MG. Polymer Engineering Science, v.16, p.265–9, 1976.

33. B.E TIGANIS, L.S BURN, P DAVISA, A.J HILL.Thermal degradation of acrylonitrile–butadiene–styrene (ABS) blends. Polymer Degradation and Stability v. 76 p. 425–434, 2002.

34. JANG, B. N e WILKIE, C. A. The effects of clay on the thermal degradation behavior of poly(styrene-co-acrylonitirile). Polymer. v.46, p. 9702–9713, 2005.

35. 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. Polymer degradation and Stability, v. 92, p. 2206-2213, 2007.

36. SUZUKI M; WILKIE C. A. The thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer as studied by TGA/FTIR. Polymer Degradation and Stability, v.47, p. 217-221, 1995.

37. FLYNN, J. H; WALL L. A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. Polymer letters, v.4, p. 323-328, 1966.

38. DOYLE, C. D. Journal of Applied Polymer Science, v.5, p. 285, 1961.

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

40. H. POLLI; L. A. M. PONTES; A. S. ARAUJO; JOANA M. F. BARROS; V. J. FERNANDES JR. Degradation behavior and kinetic study of ABS polymer. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 95, p. 131–134, 2009.

41. AMBRE, A.; JAGTAP, R.; DEWANGAN, B. ABS Nanocomposites Containing Modified Clay. Journal of Reinforced Plastics and Composites, v. 28, p. 443 – 352, 2009.

42. 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.

43. 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.

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

45. 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. p.217 e 230, 2001.

 LOBO, H.; V.B. JOSE. Handbook of Plastics Analysis. New York: Marceld Ekk.cap. 3,7.2003 47. CULLITY, B. D; STOCK S.R. Elements of X-ray diffraction. 3^a ed., Prentice Hall: New Jersey. p.2,93. 2001.

48. GOODHEW, P.J; HUMPHREYS, J; BEANLAND, R. Electron Microscopy an Anlaysis. 3^a ed., London and New York: Taylor & Francis. p.121, 2001.

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

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

51. BRITISH STANDARD. BS 2782-1: Method 140A: 1992 ISO 1210:1992. Methods of testing Plastics – Part 1: Thermal properties. Method 140A: Determination of the burning behavior of horizontal and vertical specimens in contact with a small-flame ignition source.

52. 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.

53. CAMPUS. CAMPUS® datasheet | Terluran® GP-35. http://www.campusplastics.com/campus/pt/datasheet/Terluran%C2%AE+GP35/BASF/20/d 4a7a7cd. Acessado em 24/01 de 2011.

54. SOUTHERN CLAY PRODUCTS. http://www.nanoclay.com. Acessado em 24/01 de 2011.

55. BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como Fazer Experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 2a ed., Campinas: Editora Unicamp, p. 85, 2003.

56. MANTOVANI, G. L. Compatibilização por Extrusão Reativa de Blendas Poliméricas PBT/ABS e Estudo da Estabilização da Morfologia de Fases. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, p. 239. 2002.

57. 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.

58. 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.

59. 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.

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

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

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

63. BLOM, H., YEH, R. WOJNAROWSKI, R., LING, M. Detection of degradation of ABS materials via DSC. Thermochimica Acta, v.442, p. 64-66, 2006.

64. BARTOLI, J. R. The lubricating effects on polymer melts in single-screw extruers. Program Fortran "LINEAR - Statistical comparison between two regression lines". p. 203-207. Manchester: University of Manchester and UMIST. 1992. (Ph. Thesis).

65. DONATO, R. K. Líquidos Iônicos como Compatilizantes para a Preparação de Nanocompósitos Poliméricos de Poliolefinas Apolares e Sílicas. Porto Alegre: Instituto de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2008. Dissertação (Mestrado).

66. DIEM, K. Scientific tables, Documenta Geigy, 6 ed. Geigy Pharma Co.Ltd., Manchester, 1962.

67. BELLIA, V. L. Estudo da adição de nanopartículas de argila montmorilonita sobre o ABS. Campinas: Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas.2012. Relatório Final PIBIC.

ANEXO

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

Terluran® GP-35 | ABS | Styrolution Group GmbH

Product Texts

Easy-flow injection moulding product with good ductility, intended for mouldings with thin walls and/or adverse flow length to wall ratio.

Rheological properties	Value	Unit	Test Standard
Melt volume-flow rate (MVR)	34	cm³/10min	ISO 1133
Temperature	220	°C	ISO 1133
Load	10	kg	ISO 1133
Mechanical properties	Value	Unit	Test Standard
Tensile Modulus	2300	MPa	180 527-162
Vield stress	44	MPa	180 527-162
Vield strain	24	96	180 527-142
Nominal strain at break	12	96	180 527-17-2
Charny impact strength (+23°C)	125	k l(m²	180 179/1611
Charpy impact strength (-20 °C)	00	k l(m²	190 179/160
Charpy initiation strength (+3250)	30	k l/m²	190 179/160
Charpy notched impact strength (20°C)	19	ku/m²	180 179/1eA
Charpy notched impact strength (-30, C)		KJ/M ⁺	150 179/TEA
Thermal properties	Value	Unit	Test Standard
Temp. of deflection under load (1.80 MPa)	78	"C	180 75-1/-2
Temp. of deflection under load (0.45 MPa)	89	°C	ISO 75-1/-2
Vicat softening temperature (50°C/h 50N)	95	°C	ISO 306
Coeff. of linear therm. expansion (parallel)	95	E-6/K	ISO 11359-1/-2
Burning Behav. at 1.5 mm nom. thickn.	HB	class	IEC 60695-11-10
Thickness tested	1.5	mm	IEC 60695-11-10
<u>UL recognition</u>	UL	-	-
Burning Behav, at thickness h	HB	class	IEC 60695-11-10
Thickness tested	0.8	mm	IEC 60695-11-10
Electrical properties	Value	Unit	Test Standard
Volume resistivity	1E13	Unm^m	IEC 60093
Electric strength	41	kv/mm	IEC 60243-1
Other properties	Value	Unit	Test Standard
Water absorption	0.95	%	Sim. to ISO 62
Humidity absorption	0.24	%	Sim. to ISO 62
Density	1040	ka/m²	ISO 1183
<u></u>			
Phononical calculation properties	Valuo	Unit	Toet Standard
Density of malt	030	kaim ³	Test Stanuaru
Thermal conductivity of molt	930	Ng/m VA//m I/A	-
Chee hest sense it melt	0.10	Winney Winney	-
Specification for the sector	2300	J/(Kg K) PO	-
Election temperature	84	-C	-
Test specimen production	Value	Unit	Test Standard
Injection Molding, melt temperature	250	"C	ISO 294
Injection Molding, mold temperature	60	"C	ISO 10724
Injection Molding, injection velocity	200	mm/s	ISO 294

Diagrams













Characteristics

Processing Injection Molding Delivery form Pellets Additives Lubricants Special Characteristics

Anti-static, Platable

Regional Availability North America, Europe, Asia Pacific, South and Central America, Near East/Africa

Other text information

Injection molding

PREPROCESSING Pre/Post-processing, Pre-drying, Temperature: 80 °C Pre/Post-processing, Pre-drying, Time: 2 - 4 h

PROCESSING injection molding, Melt temperature, range: 220 - 260 °C **ANEXO II** – Programa Fortran para comparação de 3 regressões lineares, elaborado por Bartoli⁶⁴ baseado no método "Comparison between two linear regression of 1st. order"⁶⁶ e adaptado para este estudo por Bellia⁶⁷.

ANEXO II-1 – 60% e 65% para o ABS.

EST.VAR.RATIO: EVARYX(1)/(2) OR (2)/(1)= 0.6257E+01 THE GREATER OF THE VARIANCES IS GIVEN THE index 1 DF1= 0.3000E+01 DF2= 0.3000E+01 SIGNIF.LIMIT P=0.10 (LEV.CONF.=0.05) F= 0.9280E+01 ITs REASONABLE ASSUME VARIANCES YX1=YX2 AT THIS LEVEL OF CONFIDENCE AS THE ANG.COEF. B1 AND B2 ARE NOT EQUAL A STATISTICAL TEST SHOULD BE DONE SIGNIF.LIMIT (2P=0.05) "t"= 0.2447E+01 DF= 0.6000E+01 (Two sided signif.limits, confidence level=0.05) AS THE PARALLEL TEST= 0.1286E+01IS SMALLER THAN SIGNIF. LIMIT THEN THE TWO LINES MAY BE REGARDED AS Parallel THE SIGNIF.LIMIT "t" (2P=2alfa=0.05) IS= 0.2365E+01 DFB= 0.7000E+01 IF THE IDENTEST IS SMALLER THAN SIGNIF.LIMIT, THEN THE 2 LINES MAY BE REGARDED IDENTICAL CURVE=1 M=5X VALUE IS Y VALUE IS 0.1530E+01 0.3900E+00 0.1490E+01 0.6900E+00 0.1470E+01 0.1000E+01 0.1510E+01 0.5550E+00 0.1480E+01 0.8670E+00 CURVE=2 M=5X VALUE IS **Y VALUE IS** 0.1530E+01 0.3900E+00 0.7000E+00 0.1490E+01 0.1460E+01 0.1000E+01 0.1505E+01 0.6020E+00 0.1475E+01 0.8410E+00 CURVE=1X AVERAGES 0.1496E+01 Y AVERAGES 0.7004E+00 Y STANDARD DEV. 0.5878E-01 X STANDARD DEV. 0.5800E-03 ANG. COEF. B= -0.9906E+01 LIN. COEF. A= 0.1552E+02 ESTIM.VAR.: YX= 0.2485E-02

REGRES.COR.: R= -0.9840E+00 CURVE=2 X AVERAGES 0.1492E+01 Y AVERAGES 0.7066E+00 X STANDARD DEV. 0.7325E-03 Y STANDARD DEV. 0.5384E-01 ANG. COEF. B= -0.8550E+01 LIN. COEF. A= 0.1346E+02

ESTIM.VAR.: YX= 0.3971E-03 REGRES.COR.: R= -0.9972E+00 PARALEL TEST= 0.1286E+01 EST.COM.VAR. Y-X= 0.1575E-02 ANG.COEF.COM.= -0.9149E+01 EST.VAR.ANG.COF.= 0.3001E+00 IDENT= 0.1206E+01 DF= 0.6000E+01 YDIST= 0.3040E-01 XDIST= 0.3322E-02

ANEXO II-2 – 65% e 70% para o ABS.

EST.VAR.RATIO: EVARYX(1)/(2) OR (2)/(1)= 0.5206E+01 THE GREATER OF THE VARIANCES IS GIVEN THE index 1 DF2= 0.3000E+01 DF1= 0.3000E+01 SIGNIF.LIMIT P=0.10 (LEV.CONF.=0.05) F= 0.9280E+01 ITs REASONABLE ASSUME VARIANCES YX1=YX2 AT THIS LEVEL OF **CONFIDENCE** AS THE ANG.COEF. B1 AND B2 ARE NOT EQUAL A STATISTICAL TEST SHOULD BE DONE SIGNIF.LIMIT (2P=0.05) "t"= 0.2447E+01 DF= 0.6000E+01 (Two sided signif.limits, confidence level=0.05) AS THE PARALLEL TEST = 0.1384E+01IS SMALLER THAN SIGNIF. LIMIT THEN THE TWO LINES MAY BE REGARDED AS Parallel THE SIGNIF.LIMIT "t" (2P=2alfa=0.05) IS= 0.2365E+01 DFB= 0.7000E+01 IF THE IDENTEST IS SMALLER THAN SIGNIF.LIMIT, THEN THE 2 LINES MAY BE REGARDED IDENTICAL CURVE=1 M=5Y VALUE IS X VALUE IS 0.1530E+01 0.3900E+00 0.1490E+01 0.7000E+00 0.1460E+01 0.1000E+01 0.1505E+01 0.6020E+00 0.1475E+01 0.8410E+00 CURVE=2 M=5X VALUE IS **Y VALUE IS** 0.1520E+01 0.3900E+00 0.1480E+01 0.7000E+00 0.1460E+01 0.1000E+01

0.6000E+00

0.8650E+00

0.1495E+01

0.1470E+01

CURVE=1 X AVERAGES 0.1492E+01 Y AVERAGES 0.7066E+00 X STANDARD DEV. 0.7325E-03 Y STANDARD DEV. 0.5384E-01 ANG. COEF. B= -0.8550E+01 LIN. COEF. A= 0.1346E+02

ANEXO II-3 – 60% e 70% para o ABS.

```
EST.VAR.RATIO: EVARYX(1)/(2) OR (2)/(1)= 0.1202E+01
THE GREATER OF THE VARIANCES IS GIVEN THE index 1
DF1 = 0.3000E + 01
                   DF2= 0.3000E+01
SIGNIF.LIMIT P=0.10 (LEV.CONF.=0.05) F= 0.9280E+01
ITs REASONABLE ASSUME VARIANCES YX1=YX2 AT THIS LEVEL OF
CONFIDENCE
AS THE ANG.COEF. B1 AND B2 ARE NOT EQUAL A STATISTICAL TEST
SHOULD BE DONE
SIGNIF.LIMIT (2P=0.05) "t"= 0.2447E+01 DF= 0.6000E+01
(Two sided signif.limits, confidence level=0.05)
AS THE PARALLEL TEST= 0.1025E-01IS SMALLER THAN SIGNIF.
LIMIT THEN THE TWO LINES MAY BE REGARDED AS Parallel
THE SIGNIF.LIMIT "t" (2P=2alfa=0.05) IS= 0.2365E+01
DFB= 0.7000E+01
IF THE IDENTEST IS SMALLER THAN SIGNIF.LIMIT,
THEN THE 2 LINES MAY BE REGARDED IDENTICAL
CURVE=1 M=5
X VALUE IS
                 Y VALUE IS
0.1530E+01
               0.3900E+00
0.1490E+01
               0.6900E+00
0.1470E+01
               0.1000E+01
               0.5550E+00
0.1510E+01
0.1480E+01
               0.8670E+00
CURVE=2 M=5
X VALUE IS
                 Y VALUE IS
0.1520E+01
               0.3900E+00
0.1480E+01
               0.7000E+00
               0.1000E+01
0.1460E+01
0.1495E+01
               0.6000E+00
0.1470E+01
               0.8650E+00
CURVE = 1
X AVERAGES 0.1496E+01
                            Y AVERAGES 0.7004E+00
X STANDARD DEV. 0.5800E-03
                              Y STANDARD DEV. 0.5878E-01
ANG. COEF. B= -0.9906E+01
LIN. COEF. A= 0.1552E+02
ESTIM.VAR.: YX= 0.2485E-02
```

```
REGRES.COR.: R= -0.9840E+00

CURVE=2

X AVERAGES 0.1485E+01 Y AVERAGES 0.7110E+00

X STANDARD DEV. 0.5500E-03 Y STANDARD DEV. 0.5568E-01

ANG. COEF. B= -0.9921E+01

LIN. COEF. A= 0.1544E+02

ESTIM.VAR.: YX= 0.2067E-02

REGRES.COR.: R= -0.9860E+00

PARALEL TEST= 0.1025E-01 EST.COM.VAR. Y-X= 0.1951E-02

ANG.COEF.COM.= -0.9913E+01 EST.VAR.ANG.COF.= 0.4316E+00

IDENT= 0.3412E+01 DF= 0.6000E+01
```

ANEXO II-4 – 60% e 65% para o ABS/30B/SBS.

EST.VAR.RATIO: EVARYX(1)/(2) OR (2)/(1)= 0.1306E+01 THE GREATER OF THE VARIANCES IS GIVEN THE index 1 DF2= 0.3000E+01 DF1= 0.3000E+01 SIGNIF.LIMIT P=0.10 (LEV.CONF.=0.05) F= 0.9280E+01 ITs REASONABLE ASSUME VARIANCES YX1=YX2 AT THIS LEVEL OF **CONFIDENCE** AS THE ANG.COEF. B1 AND B2 ARE NOT EQUAL A STATISTICAL TEST SHOULD BE DONE SIGNIF.LIMIT (2P=0.05) "t"= 0.2447E+01 DF= 0.6000E+01 (Two sided signif.limits, confidence level=0.05) AS THE PARALLEL TEST= 0.5329E+00IS SMALLER THAN SIGNIF. LIMIT THEN THE TWO LINES MAY BE REGARDED AS Parallel THE SIGNIF.LIMIT "t" (2P=2alfa=0.05) IS= 0.2365E+01 DFB= 0.7000E+01 IF THE IDENTEST IS SMALLER THAN SIGNIF.LIMIT, THEN THE 2 LINES MAY BE REGARDED IDENTICAL CURVE=1 M=5**Y VALUE IS** X VALUE IS 0.1540E+01 0.3900E+00 0.1480E+01 0.7000E+00 0.1460E+01 0.1000E+01 0.1517E+01 0.5110E+00 0.1471E+01 0.8690E+00 CURVE=2 M=5X VALUE IS **Y VALUE IS** 0.1530E+01 0.3900E+00 0.1480E+01 0.7000E+00 0.1000E+01 0.1460E+01 0.6010E+00 0.1504E+01 0.1468E+01 0.8570E+00

CURVE=1X AVERAGES 0.1494E+01 Y AVERAGES 0.6940E+00 X STANDARD DEV. 0.1131E-02 Y STANDARD DEV. 0.6255E-01 ANG. COEF. B= -0.7227E+01 LIN. COEF. A= 0.1149E+02 ESTIM.VAR.: YX= 0.4609E-02 REGRES.COR.: R= -0.9720E+00 CURVE=2X AVERAGES 0.1488E+01 Y AVERAGES 0.7096E+00 X STANDARD DEV. 0.8168E-03 Y STANDARD DEV. 0.5502E-01 ANG. COEF. B= -0.8008E+01 LIN. COEF. A= 0.1263E+02 ESTIM.VAR.: YX= 0.3528E-02 REGRES.COR.: R= -0.9757E+00

PARALEL TEST= 0.5329E+00 EST.COM.VAR. Y-X= 0.3652E-02 ANG.COEF.COM.= -0.7555E+01 EST.VAR.ANG.COF.= 0.4687E+00 IDENT= 0.6169E+00 DF= 0.6000E+01 YDIST= 0.2368E-01 XDIST= 0.3135E-02

ANEXO II-5 – 65% e 70% para o ABS/30B/SBS.

EST.VAR.RATIO: EVARYX(1)/(2) OR (2)/(1)= 0.1017E+01 THE GREATER OF THE VARIANCES IS GIVEN THE index 1 DF1= 0.3000E+01 DF2= 0.3000E+01 SIGNIF.LIMIT P=0.10 (LEV.CONF.=0.05) F= 0.9280E+01 ITs REASONABLE ASSUME VARIANCES YX1=YX2 AT THIS LEVEL OF **CONFIDENCE** AS THE ANG.COEF. B1 AND B2 ARE NOT EQUAL A STATISTICAL TEST SHOULD BE DONE SIGNIF.LIMIT (2P=0.05) "t"= 0.2447E+01 DF= 0.6000E+01 (Two sided signif.limits, confidence level=0.05) AS THE PARALLEL TEST= 0.3222E+00IS SMALLER THAN SIGNIF. LIMIT THEN THE TWO LINES MAY BE REGARDED AS Parallel THE SIGNIF.LIMIT "t" (2P=2alfa=0.05) IS= 0.2365E+01 DFB= 0.7000E+01 IF THE IDENTEST IS SMALLER THAN SIGNIF.LIMIT, THEN THE 2 LINES MAY BE REGARDED IDENTICAL CURVE = 1 M = 5X VALUE IS **Y VALUE IS** 0.1530E+01 0.3900E+00 0.1480E+01 0.7000E+00 0.1460E+01 0.1000E+01 0.1504E+01 0.6010E+00

0.1468E+01 0.8570E+00 CURVE=2 M=5X VALUE IS Y VALUE IS 0.1520E+01 0.3900E+00 0.1470E+01 0.7000E+00 0.1450E+01 0.1000E+01 0.1498E+01 0.5260E+00 0.1462E+01 0.8680E+00 CURVE=1X AVERAGES 0.1488E+01 Y AVERAGES 0.7096E+00 X STANDARD DEV. 0.8168E-03 Y STANDARD DEV. 0.5502E-01 ANG. COEF. B= -0.8008E+01 LIN. COEF. A= 0.1263E+02 ESTIM.VAR.: YX= 0.3528E-02 REGRES.COR.: R= -0.9757E+00 CURVE=2X AVERAGES 0.1480E+01 Y AVERAGES 0.6968E+00 X STANDARD DEV. 0.8120E-03 Y STANDARD DEV. 0.6114E-01 ANG. COEF. B= -0.8484E+01 LIN. COEF. A= 0.1325E+02 ESTIM.VAR.: YX= 0.3589E-02 REGRES.COR.: R= -0.9777E+00 PARALEL TEST= 0.3222E+00 EST.COM.VAR. Y-X= 0.3103E-02 ANG.COEF.COM.= -0.8245E+01 EST.VAR.ANG.COF.= 0.4763E+00 IDENT = 0.2298E + 01DF = 0.6000E + 01YDIST= 0.8206E-01 XDIST= 0.9952E-02

ANEXO II-6 – 60% e 70% para o ABS/30B/SBS.

EST.VAR.RATIO: EVARYX(1)/(2) OR (2)/(1)= 0.1284E+01 THE GREATER OF THE VARIANCES IS GIVEN THE index 1 DF1= 0.3000E+01 DF2= 0.3000E+01 SIGNIF.LIMIT P=0.10 (LEV.CONF.=0,05) F= 0.9280E+01 ITs REASONABLE ASSUME VARIANCES YX1=YX2 AT THIS LEVEL OF CONFIDENCE AS THE ANG.COEF. B1 AND B2 ARE NOT EQUAL A STATISTICAL TEST SHOULD BE DONE SIGNIF.LIMIT (2P=0.05) "t"= 0.2447E+01 DF= 0.6000E+01 (Two sided signif.limits, confidence level=0.05) AS THE PARALLEL TEST= 0.8535E+00IS SMALLER THAN SIGNIF. LIMIT THEN THE TWO LINES MAY BE REGARDED AS Parallel THE SIGNIF.LIMIT "t" (2P=2alfa=0.05) IS= 0.2365E+01 DFB= 0.7000E+01 IF THE IDENTEST IS SMALLER THAN SIGNIF.LIMIT, THEN THE 2 LINES MAY BE REGARDED IDENTICAL CURVE=1 M=5X VALUE IS Y VALUE IS 0.1540E+01 0.3900E+00 0.7000E+00 0.1480E+01 0.1460E+01 0.1000E+01 0.1517E+01 0.5110E+00 0.8690E+00 0.1471E+01 CURVE=2 M=5X VALUE IS Y VALUE IS 0.1520E+01 0.3900E+00 0.1470E+01 0.7000E+00 0.1450E+01 0.1000E+01 0.5260E+00 0.1498E+01 0.1462E+01 0.8680E+00 CURVE=1X AVERAGES 0.1494E+01 Y AVERAGES 0.6940E+00 X STANDARD DEV. 0.1131E-02 Y STANDARD DEV. 0.6255E-01 ANG. COEF. B= -0.7227E+01 LIN. COEF. A= 0.1149E+02 ESTIM.VAR.: YX= 0.4609E-02 REGRES.COR.: R= -0.9720E+00 CURVE=2X AVERAGES 0.1480E+01 Y AVERAGES 0.6968E+00 X STANDARD DEV. 0.8120E-03 Y STANDARD DEV. 0.6114E-01 ANG. COEF. B= -0.8484E+01 LIN. COEF. A= 0.1325E+02 ESTIM.VAR.: YX= 0.3589E-02 REGRES.COR.: R= -0.9777E+00 PARALEL TEST= 0.8535E+00 EST.COM.VAR. Y-X= 0.3940E-02 ANG.COEF.COM.= -0.7752E+01 EST.VAR.ANG.COF.= 0.5068E+00 IDENT= 0.2512E+01 DF= 0.6000E+01YDIST= 0.1026E+00 XDIST= 0.1324E-01

ANEXO II-7 – 60% e 65% para o ABS/20A30B/SBS.

EST.VAR.RATIO: EVARYX(1)/(2) OR (2)/(1)= 0.2432E+01 THE GREATER OF THE VARIANCES IS GIVEN THE index 1 DF1= 0.3000E+01 DF2= 0.3000E+01 SIGNIF.LIMIT P=0.10 (LEV.CONF.=0,05) F= 0.9280E+01 ITs REASONABLE ASSUME VARIANCES YX1=YX2 AT THIS LEVEL OF CONFIDENCE

```
AS THE ANG.COEF. B1 AND B2 ARE NOT EQUAL A STATISTICAL TEST
SHOULD BE DONE
SIGNIF.LIMIT (2P=0.05) "t"= 0.2447E+01 DF= 0.6000E+01
(Two sided signif.limits, confidence level=0.05)
AS THE PARALLEL TEST= 0.9910E+00IS SMALLER THAN SIGNIF.
LIMIT THEN THE TWO LINES MAY BE REGARDED AS Parallel
THE SIGNIF.LIMIT "t" (2P=2alfa=0.05) IS= 0.2365E+01
DFB= 0.7000E+01
IF THE IDENTEST IS SMALLER THAN SIGNIF.LIMIT,
THEN THE 2 LINES MAY BE REGARDED IDENTICAL
CURVE = 1 M = 5
X VALUE IS
                 Y VALUE IS
   0.1530E+01
                  0.3900E+00
   0.1500E+01
                  0.7000E+00
   0.1470E+01
                  0.1000E+01
   0.1515E+01
                  0.5240E+00
   0.1488E+01
                  0.8710E+00
CURVE=2 M=5
 X VALUE IS
                  Y VALUE IS
   0.1520E+01
                  0.3900E+00
   0.1490E+01
                  0.7000E+00
   0.1460E+01
                  0.1000E+01
   0.1504E+01
                  0.5790E+00
   0.1478E+01
                  0.7940E+00
CURVE=1
X AVERAGES 0.1501E+01
                            Y AVERAGES 0.6970E+00
X STANDARD DEV. 0.5418E-03
                              Y STANDARD DEV. 0.6157E-01
ANG. COEF. B= -0.1060E+02
LIN. COEF. A= 0.1661E+02
ESTIM.VAR.: YX= 0.8465E-03
REGRES.COR.: R= -0.9948E+00
CURVE=2
X AVERAGES 0.1490E+01
                            Y AVERAGES 0.6926E+00
X STANDARD DEV. 0.5348E-03
                              Y STANDARD DEV. 0.5233E-01
ANG. COEF. B= -0.9867E+01
LIN. COEF. A= 0.1540E+02
ESTIM.VAR.: YX= 0.3480E-03
REGRES.COR.: R= -0.9975E+00
PARALEL TEST= 0.9910E+00 EST.COM.VAR. Y-X= 0.5957E-03
ANG.COEF.COM.= -0.1024E+02 EST.VAR.ANG.COF.= 0.1383E+00
IDENT= 0.6846E+01
                   DF= 0.6000E+01
YDIST= 0.1088E+00 XDIST= 0.1063E-01
```

ANEXO II-8 – 65% e 70% para o ABS/20A30B/SBS.

```
EST.VAR.RATIO: EVARYX(1)/(2) OR (2)/(1)= 0.2373E+01
THE GREATER OF THE VARIANCES IS GIVEN THE index 1
DF1= 0.3000E+01
                   DF2= 0.3000E+01
SIGNIF.LIMIT P=0.10 (LEV.CONF.=0.05) F= 0.9280E+01
ITs REASONABLE ASSUME VARIANCES YX1=YX2 AT THIS LEVEL OF
CONFIDENCE
AS THE ANG.COEF. B1 AND B2 ARE NOT EOUAL A STATISTICAL TEST
SHOULD BE DONE
SIGNIF.LIMIT (2P=0.05) "t"= 0.2447E+01 DF= 0.6000E+01
(Two sided signif.limits, confidence level=0.05)
AS THE PARALLEL TEST= 0.1098E+01IS SMALLER THAN SIGNIF.
LIMIT THEN THE TWO LINES MAY BE REGARDED AS Parallel
THE SIGNIF.LIMIT "t" (2P=2alfa=0.05) IS= 0.2365E+01
DFB= 0.7000E+01
IF THE IDENTEST IS SMALLER THAN SIGNIF.LIMIT,
THEN THE 2 LINES MAY BE REGARDED IDENTICAL
CURVE = 1 M = 5
 X VALUE IS
                  Y VALUE IS
   0.1520E+01
                  0.3900E+00
   0.1490E+01
                  0.7000E+00
   0.1460E+01
                  0.1000E+01
   0.1504E+01
                  0.5790E+00
   0.1478E+01
                  0.7940E+00
CURVE=2 M=5
X VALUE IS
                 Y VALUE IS
   0.1520E+01
                  0.3900E+00
   0.1490E+01
                  0.7000E+00
   0.1460E+01
                  0.1000E+01
   0.1508E+01
                  0.4960E+00
   0.1478E+01
                  0.8340E+00
CURVE=1
X AVERAGES 0.1490E+01
                            Y AVERAGES 0.6926E+00
X STANDARD DEV. 0.5348E-03
                              Y STANDARD DEV. 0.5233E-01
ANG. COEF. B= -0.9867E+01
LIN. COEF. A= 0.1540E+02
ESTIM.VAR.: YX= 0.3480E-03
REGRES.COR.: R= -0.9975E+00
CURVE=2
X AVERAGES 0.1491E+01
                            Y AVERAGES 0.6840E+00
X STANDARD DEV. 0.5652E-03
                              Y STANDARD DEV. 0.6110E-01
ANG. COEF. B= -0.1039E+02
LIN. COEF. A= 0.1617E+02
ESTIM.VAR.: YX= 0.1466E-03
```

REGRES.COR.: R= -0.9991E+00 PARALEL TEST= 0.1098E+01 EST.COM.VAR. Y-X= 0.2546E-03 ANG.COEF.COM.= -0.1013E+02 EST.VAR.ANG.COF.= 0.5786E-01 IDENT= 0.4877E-01 DF= 0.6000E+01 YDIST= 0.4922E-03 XDIST= 0.4857E-04

ANEXO II-9 – 60% e 70% para o ABS/20A30B/SBS.

EST.VAR.RATIO: EVARYX(1)/(2) OR (2)/(1)= 0.5773E+01 THE GREATER OF THE VARIANCES IS GIVEN THE index 1 DF1 = 0.3000E + 01DF2= 0.3000E+01 SIGNIF.LIMIT P=0.10 (LEV.CONF.=0,05) F= 0.9280E+01 ITs REASONABLE ASSUME VARIANCES YX1=YX2 AT THIS LEVEL OF **CONFIDENCE** AS THE ANG.COEF. B1 AND B2 ARE NOT EQUAL A STATISTICAL TEST SHOULD BE DONE SIGNIF.LIMIT (2P=0.05) "t"= 0.2447E+01 DF= 0.6000E+01 (Two sided signif.limits, confidence level=0.05) AS THE PARALLEL TEST= 0.3242E+00IS SMALLER THAN SIGNIF. LIMIT THEN THE TWO LINES MAY BE REGARDED AS Parallel THE SIGNIF.LIMIT "t" (2P=2alfa=0.05) IS= 0.2365E+01 DFB= 0.7000E+01 IF THE IDENTEST IS SMALLER THAN SIGNIF.LIMIT, THEN THE 2 LINES MAY BE REGARDED IDENTICAL CURVE = 1 M = 5X VALUE IS **Y VALUE IS** 0.1530E+01 0.3900E+00 0.1500E+01 0.7000E+00 0.1470E+01 0.1000E+01 0.1515E+01 0.5240E+00 0.1488E+01 0.8710E+00 CURVE=2 M=5 X VALUE IS Y VALUE IS 0.1520E+01 0.3900E+00 0.1490E+01 0.7000E+00 0.1460E+01 0.1000E+01 0.1508E+01 0.4960E+00 0.1478E+01 0.8340E+00 CURVE=1X AVERAGES 0.1501E+01 Y AVERAGES 0.6970E+00 X STANDARD DEV. 0.5418E-03 Y STANDARD DEV. 0.6157E-01 ANG. COEF. B= -0.1060E+02 LIN. COEF. A= 0.1661E+02 ESTIM.VAR.: YX= 0.8465E-03

REGRES.COR.: R= -0.9948E+00 CURVE=2 X AVERAGES 0.1491E+01 Y AVERAGES 0.6840E+00 X STANDARD DEV. 0.5652E-03 Y STANDARD DEV. 0.6110E-01 ANG. COEF. B= -0.1039E+02 LIN. COEF. A= 0.1617E+02 ESTIM.VAR.: YX= 0.1466E-03 REGRES.COR.: R= -0.9991E+00 PARALEL TEST= 0.3242E+00 EST.COM.VAR. Y-X= 0.4331E-03 ANG.COEF.COM.= -0.1049E+02 EST.VAR.ANG.COF.= 0.9780E-01 IDENT= 0.8279E+01 DF= 0.6000E+01 YDIST= 0.1116E+00 XDIST= 0.1064E-01

ANEXO II-10 – 60% e 65% para o ABS/30B/SEBS.

EST.VAR.RATIO: EVARYX(1)/(2) OR (2)/(1)= 0.1547E+01 THE GREATER OF THE VARIANCES IS GIVEN THE index 1 DF1= 0.3000E+01 DF2= 0.3000E+01 SIGNIF.LIMIT P=0.10 (LEV.CONF.=0,05) F= 0.9280E+01 ITs REASONABLE ASSUME VARIANCES YX1=YX2 AT THIS LEVEL OF CONFIDENCE AS THE ANG.COEF. B1 AND B2 ARE NOT EQUAL A STATISTICAL TEST SHOULD BE DONE SIGNIF.LIMIT (2P=0.05) "t"= 0.2447E+01 DF= 0.6000E+01 (Two sided signif.limits, confidence level=0.05) AS THE PARALLEL TEST= 0.2639E+00IS SMALLER THAN SIGNIF. LIMIT THEN THE TWO LINES MAY BE REGARDED AS Parallel THE SIGNIF.LIMIT "t" (2P=2alfa=0.05) IS= 0.2365E+01 DFB= 0.7000E+01

IF THE IDENTEST IS SMALLER THAN SIGNIF.LIMIT, THEN THE 2 LINES MAY BE REGARDED IDENTICAL

CURVE=1 M=5

X VALUE IS	Y VALUE IS
0.1510E+01	0.3900E+00
0.1490E+01	0.7000E+00
0.1470E+01	0.1000E+01
0.1498E+01	0.5590E+00
0.1479E+01	0.8760E+00
CURVE=2 M=5	
X VALUE IS	Y VALUE IS
0.1500E+01	0.3900E+00
0.1480E+01	0.7000E+00
0.1460E+01	0.1000E+01

```
0.1491E+01
                 0.5100E+00
   0.1467E+01
                 0.9120E+00
CURVE=1
X AVERAGES 0.1489E+01 Y AVERAGES 0.7050E+00
X STANDARD DEV. 0.2458E-03
                           Y STANDARD DEV. 0.5921E-01
ANG. COEF. B= -0.1551E+02
LIN. COEF. A= 0.2381E+02
ESTIM.VAR.: YX= 0.1074E-03
REGRES.COR.: R= -0.9993E+00
CURVE=2
X AVERAGES 0.1480E+01
                          Y AVERAGES 0.7024E+00
 X STANDARD DEV. 0.2723E-03
                            Y STANDARD DEV. 0.6678E-01
ANG. COEF. B= -0.1565E+02
LIN. COEF. A= 0.2385E+02
ESTIM.VAR.: YX= 0.1662E-03
REGRES.COR.: R= -0.9991E+00
PARALEL TEST= 0.2639E+00
EST.COM.VAR. Y-X= 0.1186E-03
ANG.COEF.COM.= -0.1558E+02 EST.VAR.ANG.COF.= 0.5724E-01
IDENT= 0.2134E+02
                  DF = 0.6000E + 01
YDIST= 0.1553E+00 XDIST= 0.9967E-02
```

ANEXO II-11 – 65% e 70% para o ABS/30B/SEBS.

EST.VAR.RATIO: EVARYX(1)/(2) OR (2)/(1)= 0.1788E+01 THE GREATER OF THE VARIANCES IS GIVEN THE index 1 DF1= 0.3000E+01 DF2 = 0.3000E + 01SIGNIF.LIMIT P=0.10 (LEV.CONF.=0.05) F= 0.9280E+01 ITs REASONABLE ASSUME VARIANCES YX1=YX2 AT THIS LEVEL OF **CONFIDENCE** AS THE ANG.COEF. B1 AND B2 ARE NOT EQUAL A STATISTICAL TEST SHOULD BE DONE SIGNIF.LIMIT (2P=0.05) "t"= 0.2447E+01 DF= 0.6000E+01 (Two sided signif.limits, confidence level=0.05) AS THE PARALLEL TEST = 0.1127E+01IS SMALLER THAN SIGNIF. LIMIT THEN THE TWO LINES MAY BE REGARDED AS Parallel THE SIGNIF.LIMIT "t" (2P=2alfa=0.05) IS= 0.2365E+01 DFB= 0.7000E+01 IF THE IDENTEST IS SMALLER THAN SIGNIF.LIMIT, THEN THE 2 LINES MAY BE REGARDED IDENTICAL CURVE=1 M=5X VALUE IS **Y VALUE IS** 0.1500E+01 0.3900E+00

0.7000E+00

0.1480E+01

0.1460E+01 0.1000E+01 0.1491E+01 0.5100E+00 0.1467E+01 0.9120E+00 CURVE=2 M=5X VALUE IS **Y VALUE IS** 0.1500E+01 0.3900E+00 0.7000E+00 0.1480E+01 0.1460E+01 0.1000E+01 0.5880E+00 0.1488E+01 0.1472E+01 0.7890E+00 CURVE=1X AVERAGES 0.1480E+01 Y AVERAGES 0.7024E+00 X STANDARD DEV. 0.2723E-03 Y STANDARD DEV. 0.6678E-01 ANG. COEF. B= -0.1565E+02 LIN. COEF. A= 0.2385E+02 ESTIM.VAR.: YX= 0.1662E-03 REGRES.COR.: R= -0.9991E+00 CURVE=2X AVERAGES 0.1480E+01 Y AVERAGES 0.6934E+00 X STANDARD DEV. 0.2320E-03 Y STANDARD DEV. 0.5159E-01 ANG. COEF. B= -0.1488E+02 LIN. COEF. A= 0.2271E+02 ESTIM.VAR.: YX= 0.2971E-03 REGRES.COR.: R= -0.9978E+00 PARALEL TEST= 0.1127E+01 EST.COM.VAR. Y-X= 0.2406E-03 ANG.COEF.COM.= -0.1529E+02 EST.VAR.ANG.COF.= 0.1193E+00 IDENT= 0.2939E+00 DF= 0.6000E+01 YDIST= 0.2884E-02 XDIST= 0.1886E-03

ANEXO II-12 – 60% e 70% para o ABS/30B/SEBS

EST.VAR.RATIO: EVARYX(1)/(2) OR (2)/(1)= 0.2766E+01 THE GREATER OF THE VARIANCES IS GIVEN THE index 1 DF1= 0.3000E+01 DF2= 0.3000E+01 SIGNIF.LIMIT P=0.10 (LEV.CONF.=0,05) F= 0.9280E+01 ITs REASONABLE ASSUME VARIANCES YX1=YX2 AT THIS LEVEL OF CONFIDENCE AS THE ANG.COEF. B1 AND B2 ARE NOT EQUAL A STATISTICAL TEST SHOULD BE DONE SIGNIF.LIMIT (2P=0.05) "t"= 0.2447E+01 DF= 0.6000E+01 (Two sided signif.limits, confidence level=0.05) AS THE PARALLEL TEST= 0.9683E+00IS SMALLER THAN SIGNIF. LIMIT THEN THE TWO LINES MAY BE REGARDED AS Parallel THE SIGNIF.LIMIT "t" (2P=2alfa=0.05) IS= 0.2365E+01

DFB= 0.7000E+01 IF THE IDENTEST IS SMALLER THAN SIGNIF.LIMIT, THEN THE 2 LINES MAY BE REGARDED IDENTICAL CURVE=1 M=5X VALUE IS **Y VALUE IS** 0.1510E+01 0.3900E+00 0.1490E+01 0.7000E+00 0.1470E+01 0.1000E+01 0.1498E+01 0.5590E+00 0.1479E+01 0.8760E+00 CURVE=2 M=5X VALUE IS Y VALUE IS 0.1500E+01 0.3900E+00 0.1480E+01 0.7000E+00 0.1460E+01 0.1000E+01 0.1488E+01 0.5880E+00 0.1472E+01 0.7890E+00 CURVE=1X AVERAGES 0.1489E+01 Y AVERAGES 0.7050E+00 X STANDARD DEV. 0.2458E-03 Y STANDARD DEV. 0.5921E-01 ANG. COEF. B= -0.1551E+02 LIN. COEF. A= 0.2381E+02 ESTIM.VAR.: YX= 0.1074E-03 REGRES.COR.: R= -0.9993E+00 CURVE=2X AVERAGES 0.1480E+01 Y AVERAGES 0.6934E+00 X STANDARD DEV. 0.2320E-03 Y STANDARD DEV. 0.5159E-01 ANG. COEF. B= -0.1488E+02 LIN. COEF. A= 0.2271E+02 ESTIM.VAR.: YX= 0.2971E-03 REGRES.COR.: R= -0.9978E+00 PARALEL TEST= 0.9683E+00 EST.COM.VAR. Y-X= 0.2005E-03 ANG.COEF.COM.= -0.1520E+02 EST.VAR.ANG.COF.= 0.1049E+00 IDENT= 0.1634E+02 DF= 0.6000E+01 YDIST= 0.1545E+00 XDIST= 0.1016E-01

ANEXO II-13-65% e 70% para o ABS/20A30B/SEBS

EST.VAR.RATIO: EVARYX(1)/(2) OR (2)/(1)= 0.7566E+01THE GREATER OF THE VARIANCES IS GIVEN THE index 1 DF1= 0.3000E+01 DF2= 0.3000E+01

```
SIGNIF.LIMIT P=0.10 (LEV.CONF.=0.05) F= 0.9280E+01
ITs REASONABLE ASSUME VARIANCES YX1=YX2 AT THIS LEVEL OF
CONFIDENCE
AS THE ANG.COEF. B1 AND B2 ARE NOT EQUAL A STATISTICAL TEST
SHOULD BE DONE
SIGNIF.LIMIT (2P=0.05) "t"= 0.2447E+01 DF= 0.6000E+01
(Two sided signif.limits, confidence level=0.05)
AS THE PARALLEL TEST= 0.2444E+01IS SMALLER THAN SIGNIF.
LIMIT THEN THE TWO LINES MAY BE REGARDED AS Parallel
THE SIGNIF.LIMIT "t" (2P=2alfa=0.05) IS= 0.2365E+01
  DFB= 0.7000E+01
IF THE IDENTEST IS SMALLER THAN SIGNIF.LIMIT,
THEN THE 2 LINES MAY BE REGARDED IDENTICAL
CURVE = 1 M = 5
 X VALUE IS
                   Y VALUE IS
   0.1520E+01
                  0.4000E+00
   0.1490E+01
                  0.6900E+00
   0.1460E+01
                  0.1000E+01
   0.1504E+01
                  0.5670E+00
   0.1476E+01
                  0.8170E+00
CURVE=2 M=5
 X VALUE IS
                  Y VALUE IS
   0.1510E+01
                  0.4000E+00
   0.1480E+01
                  0.6900E+00
   0.1460E+01
                  0.1000E+01
   0.1494E+01
                  0.5570E+00
   0.1471E+01
                  0.8540E+00
  CURVE=1
 X AVERAGES 0.1490E+01
                             Y AVERAGES 0.6948E+00
 X STANDARD DEV. 0.5480E-03
                                Y STANDARD DEV. 0.5284E-01
ANG. COEF. B= -0.9808E+01
LIN. COEF. A= 0.1531E+02
 ESTIM.VAR.: YX= 0.1533E-03
 REGRES.COR.: R= -0.9989E+00
  CURVE=2
 X AVERAGES 0.1483E+01
                             Y AVERAGES 0.7002E+00
 X STANDARD DEV. 0.3830E-03
                               Y STANDARD DEV. 0.5607E-01
ANG. COEF. B= -0.1200E+02
LIN. COEF. A= 0.1850E+02
 ESTIM.VAR.: YX= 0.1159E-02
 REGRES.COR.: R= -0.9922E+00
 PARALEL TEST= 0.2574E+01 EST.COM.VAR. Y-X= 0.1184E-02
 ANG.COEF.COM.= -0.1071E+02 EST.VAR.ANG.COF.= 0.3180E+00
 IDENT= 0.3146E+01
                      DF= 0.6000E+01
                     XDIST= 0.6496E-02
 YDIST= 0.6958E-01
```

ANEXO II-14-65% e 70% para o ABS/20A30B/SEBS

```
EST.VAR.RATIO: EVARYX(1)/(2) OR (2)/(1)= 0.1313E+01
THE GREATER OF THE VARIANCES IS GIVEN THE index 1
DF1= 0.3000E+01
                   DF2= 0.3000E+01
SIGNIF.LIMIT P=0.10 (LEV.CONF.=0,05) F= 0.9280E+01
ITs REASONABLE ASSUME VARIANCES YX1=YX2 AT THIS LEVEL OF
CONFIDENCE
 AS THE ANG.COEF. B1 AND B2 ARE NOT EQUAL A STATISTICAL TEST
SHOULD BE DONE
SIGNIF.LIMIT (2P=0.05) "t"= 0.2447E+01 DF= 0.6000E+01
(Two sided signif.limits, confidence level=0.05)
AS THE PARALLEL TEST= 0.4388E+00IS SMALLER THAN SIGNIF.
LIMIT THEN THE TWO LINES MAY BE REGARDED AS Parallel
THE SIGNIF.LIMIT "t" (2P=2alfa=0.05) IS= 0.2365E+01
  DFB= 0.7000E+01
IF THE IDENTEST IS SMALLER THAN SIGNIF.LIMIT,
THEN THE 2 LINES MAY BE REGARDED IDENTICAL
CURVE=1 M=5
 X VALUE IS
                   Y VALUE IS
   0.1510E+01
                  0.4000E+00
   0.1480E+01
                  0.6900E+00
   0.1460E+01
                  0.1000E+01
   0.1494E+01
                  0.5570E+00
   0.1471E+01
                  0.8540E+00
CURVE=2 M=5
 X VALUE IS
                   Y VALUE IS
   0.1500E+01
                  0.4000E+00
   0.1480E+01
                  0.6900E+00
   0.1450E+01
                  0.1000E+01
   0.1489E+01
                  0.5790E+00
   0.1466E+01
                  0.8030E+00
  CURVE=1
 X AVERAGES 0.1483E+01
                              Y AVERAGES 0.7002E+00
 X STANDARD DEV. 0.3830E-03
                                Y STANDARD DEV. 0.5607E-01
ANG. COEF. B= -0.1200E+02
LIN. COEF. A= 0.1850E+02
 ESTIM.VAR.: YX= 0.1159E-02
 REGRES.COR.: R= -0.9922E+00
  CURVE=2
 X AVERAGES 0.1477E+01
                              Y AVERAGES 0.6944E+00
 X STANDARD DEV. 0.3830E-03
                                Y STANDARD DEV. 0.5130E-01
ANG. COEF. B= -0.1150E+02
LIN. COEF. A= 0.1768E+02
```

ESTIM.VAR.: YX= 0.8832E-03 REGRES.COR.: R= -0.9935E+00 PARALEL TEST= 0.4388E+00 EST.COM.VAR. Y-X= 0.9035E-03 ANG.COEF.COM.= -0.1175E+02 EST.VAR.ANG.COF.= 0.2949E+00 IDENT= 0.3956E+01 DF= 0.6000E+01 YDIST= 0.7631E-01 XDIST= 0.6494E-02

ANEXO II-15-60% e 70% para o ABS/20A30B/SEBS

EST.VAR.RATIO: EVARYX(1)/(2) OR (2)/(1)= 0.5763E+01 THE GREATER OF THE VARIANCES IS GIVEN THE index 1 DF1= 0.3000E+01 DF2= 0.3000E+01 SIGNIF.LIMIT P=0.10 (LEV.CONF.=0.05) F= 0.9280E+01 ITs REASONABLE ASSUME VARIANCES YX1=YX2 AT THIS LEVEL OF CONFIDENCE AS THE ANG.COEF. B1 AND B2 ARE NOT EQUAL A STATISTICAL TEST SHOULD BE DONE SIGNIF.LIMIT (2P=0.05) "t"= 0.2447E+01 DF= 0.6000E+01 (Two sided signif.limits, confidence level=0.05) AS THE PARALLEL TEST= 0.2229E+01IS SMALLER THAN SIGNIF. LIMIT THEN THE TWO LINES MAY BE REGARDED AS Parallel THE SIGNIF.LIMIT "t" (2P=2alfa=0.05) IS= 0.2365E+01 DFB= 0.7000E+01 IF THE IDENTEST IS SMALLER THAN SIGNIF.LIMIT. THEN THE 2 LINES MAY BE REGARDED IDENTICAL CURVE = 1 M = 5X VALUE IS **Y VALUE IS** 0.1520E+01 0.4000E+000.1490E+01 0.6900E+00 0.1000E+01 0.1460E+01 0.1504E+01 0.5670E+00 0.1476E+01 0.8170E+00 CURVE=2 M=5X VALUE IS **Y VALUE IS** 0.1500E+01 0.4000E+00 0.1480E+01 0.6900E+00 0.1450E+01 0.1000E+01 0.1489E+01 0.5790E+00 0.1466E+01 0.8030E+00 CURVE=1X AVERAGES 0.1490E+01 Y AVERAGES 0.6948E+00 X STANDARD DEV. 0.5480E-03 Y STANDARD DEV. 0.5284E-01 ANG. COEF. B= -0.9808E+01 LIN. COEF. A= 0.1531E+02

ESTIM.VAR.: YX= 0.1533E-03 REGRES.COR.: R= -0.9989E+00 CURVE=2 X AVERAGES 0.1477E+01 Y AVERAGES 0.6944E+00 X STANDARD DEV. 0.3830E-03 Y STANDARD DEV. 0.5130E-01 ANG. COEF. B= -0.1150E+02 LIN. COEF. A= 0.1768E+02 ESTIM.VAR.: YX= 0.8832E-03 REGRES.COR.: R= -0.9935E+00 PARALEL TEST= 0.2229E+01 EST.COM.VAR. Y-X= 0.8120E-03 ANG.COEF.COM.= -0.1050E+02 EST.VAR.ANG.COF.= 0.2181E+00 IDENT= 0.7201E+01 DF= 0.6000E+01

YDIST= 0.1369E+00 XDIST= 0.1304E-01

APÊNDICES

APÊNDICE I- Análise estatística da taxa de queima (flamabilidade).

Erro puro da média quadrática = 21,49383; r² = 0,02169; Ajuste = 0.

Eator	Enter Efeite Erropure t(2) p	n	- 95%	95%				
1 8101	Lieito		(6)	ρ	de confiança	de confiança		
Média	35,77247	1,338340	26,72900	zero	32,68626	38,85869		
Argila (1)	0,22502	2,676679	0,08407	0,935068	-5,94741	6,39746		
Compatibilizante (2)	-0,12015	2,676679	-0,04489	0,965296	-6,29259	7,05228		
(1) e (2)	-1,09810	2,676679	-0,41025	0,692391	-7,27054	5,07433		

Tabela I-1 - Coeficiente de regressão para a flamabilidade ($\alpha = 0.95$).



Figura I-1 - Gráfico de interação entre argila e compatibilizante para a flamabilidade.
APÊNDICE II- Análise estatística de resistência ao impacto.

Erro puro da média quadrática = 38,85966; r² = 0,30774; Ajuste = 0,26356.

- .	Ff . : • .	F	+(47)		- 95%	95%
Fator	Efeito	Erro puro	t(47)	р	de confiança	de confiança
Média	28,3884	0,89223	31,81726	zero	26,59353	30,18342
Argila (1)	7,01806	1,784470	3,93285	0,000275	3,42816	10,60795
Compatibilizante (2)	-4,30472	1,784470	-2,41233	0,019807	-7,89461	-0,71483
(2) e (2)	3,61639	1,784470	2,02659	0,048399	0,02650	7,20628

Tabela II-1 - Coeficiente de regressão para resistência ao impacto ($\alpha = 0.95$).



Figura II-1 - Gráfico de interação entre argila e compatibilizante para resistência ao impacto.

APÊNDICE III - Análise estatística do módulo de elasticidade.

Erro puro da média quadrática = 0,0032251; r² = 0,9658; Ajuste = 0,96269.

						· ,)·
Fatar	Ffaita	Erro puro	+(22)	2	- 95%	95%
Fator	Eleito	Erro puro	(33)	þ	de confiança	de confiança
Média	2,466670	0,009470	260,4819	zero	2,485936	2,485936
Argila (1)	-0,074452	0,018939	-3,9311	0,000409	-0,035919	-0,035919
Compatibilizante (2)	-0,578088	0,018939	-30,5232	zero	-0,539556	-0,539556
(1) e (2)	0,036977	0,018939	1,9524	0,059418	0,075509	0,075509

Tabela III-1 - Coeficiente de regressão para o módulo de elasticidade ($\alpha = 0.95$).



Figura III-1 - Gráfico de interação entre argila e compatibilizante para o módulo de elasticidade.

APÊNDICE IV - Análise estatística da tenacidade.

Erro puro da média quadrática = 6,448319; r² = 0,89768; Ajuste = 0,88938.

	14001411 1 000		10grobbao j		eradae (a	0,20).	
	Fatar	Ffaita		+/27)	2	- 95%	95%
Fator	Eleito	Erro puro	(37)	þ	de confiança	de confiança	
	Média	14,3677	0,397943	36,1048	zero	13,5613	15,1740
	Argila (1)	3,3553	0,795885	4,2158	0,000154	1,7427	4,9679
	Compatibilizante (2)	-14,0580	0,795885	-17,6634	Zero	-15,6706	-12,4454
	(1) e (2)	-2,0780	0,795885	-2,6110	0,012963	-3,6906	-0,4654

Tabela IV-1 - Coeficiente de regressão para a tenacidade ($\alpha = 0.95$).



Figura IV-1 - Gráfico de interação entre argila e compatibilizante para a tenacidade.

APÊNDICE V - Análise estatística da energia de ativação.

Erro puro da média quadrática = 111,2233; $r^2 = 0,96448$; Ajuste = 0,95171.

Tabela V-T - C	rabela V-1 - Coefficiente de regressão da energía de ativação ($\alpha = 0.93$).										
Eator	Efoito		t(8)	n	- 95%	95%					
Fator	Eleito	Eno puro		P	de confiança	de confiança					
Média	203,0750	3,04439	66,70358	zero	196,0545	210,0955					
Argila (1)	Argila (1) -13,0500		-2,14325	0,064449	-27,0910	0,9910					
Compatibilizante (2)	76,4167	6,088879	12,55020	0,000002	62,3757	90,4576					
(1) e(2)	-46,2500	6,088879	-7,59582	0,000063	-60,2910	-32,2090					

Tabela V-1 - Coeficiente de regressão da energia de ativação ($\alpha = 0.95$).



Figura V-1 - Gráfico de interação entre argila e compatibilizante para a energia de ativação.

			-	-			
CP	σ_{b}	ε _b	σ_y	ε _y	E 0.05 - 0.25 %	Ε	Toposidada (I)
Cr	(Mpa)	(%)	(Mpa)	(%)	(Gpa)	(Gpa)	Tenacidade (J)
1	39,66	27,09	48,72	2,92	2,77	2,68	23,72
2	41,18	12,08	48,81	2,91	2,61	2,57	11,06
3	41,18	21,25	49,61	2,92	2,62	2,58	19,54
4	39,86	28,09	50,05	3,09	2,76	2,70	25,88
5	41,78	16,24	50,07	2,91	2,71	2,6	15,29
6	43,97	6,22	50,03	2,89	2,68	2,64	5,68
7	40,64	27,98	50,72	2,98	2,76	2,69	25,63
8	41,02	23,96	49,96	3,12	2,58	2,68	21,39
9	40,14	25,55	49,65	3,05	2,70	2,6	22,87
10*	-	-	-	-	-	-	-
11	43,11	14,78	50,82	3,12	2,82	2,7	13,67
12	41,72	17,19	50,59	3,02	2,80	2,68	15,47
Média	41,30	20,04	49,91	2,99	2,71	2,65	18,20
Desvio Padrão	1,32	7,28	0,69	0,09	0,08	0,05	6,50

APÊNDICE VI – Dados do ensaio e curvas de tensão-deformação do ABS passado em

todas as etapas de processamento.



	σ _b	٤b	σ	εу	E 0.05 - 0.25 %	Е	Tenacidade
СР	(Mpa)	(%)	(Mpa)	(%)	(Gpa)	(Gpa)	(J)
1	39,17	34,74	49,21	4,74	2,81	2,63	30,69
2	38,26	32,94	49,34	2,94	2,81	2,69	29,04
3	39,75	29,84	49,82	3,17	2,52	2,65	26,88
4	37,90	34,60	49,13	2,94	2,49	2,61	29,88
5	42,52	13,03	50,06	3,03	2,71	2,63	12,07
6	40,48	20,41	49,10	2,91	2,69	2,67	18,04
7	39,97	30,46	49,47	2,96	2,74	2,63	26,91
8*	-	-	-	-	-	-	-
9	40,19	35,67	49,20	3,17	2,73	2,62	32,04
10	39,62	37,28	49,18	3,11	2,81	2,66	33,09
Média	40,77	26,90	49,44	2,90	2,70	2,64	26,52
Desvio Padrão	3,44	12,12	0,35	1,15	0,12	0,03	6,98

APÊNDICE VII – Dados do ensaio e curvas de tensão-deformação do ABS apenas injetado, sem passar por outras etapas de processamento.



ABS/20A30B/SBS.											
CD	σ_{b}	٤b	σ_y	ε _y	E 0.05 - 0.25 %	Ε	Toposidada (I)				
Cr	(Mpa)	(%)	(Mpa)	(%)	(Gpa)	(Gpa)	Tellacidade (J)				
1	38,11	9,64	44,66	2,97	2,68	2,67	7,79				
2	39,38	11,27	45,56	2,93	2,74	2,69	10,09				
3	39,56	5,46	44,69	2,96	2,77	2,65	4,44				
4	36,14	12,07	45,56	2,91	2,73	2,65	9,77				
5	37,80	11,31	45,12	2,97	2,76	2,66	9,46				
6	38,85	9,56	45,28	2,90	2,72	2,65	8,34				
7	37,43	12,94	45,23	2,94	2,82	2,72	11,04				
8	39,30	8,76	45,14	2,93	2,82	2,67	7,84				
9	38,30	9,57	44,96	2,90	2,83	2,73	8,14				
10	40,68	4,69	44,22	2,19	2,79	2,75	4,38				
11	39,43	7,16	44,44	2,16	2,87	2,81	6,46				
Média	38,63	9,31	44,99	2,80	2,78	2,69	7,98				
Desvio Padrão	1,24	2,64	0,44	0,31	0,06	0,05	2,17				

APÊNDICE VIII – Dados do ensaio e curvas de tensão-deformação do híbrido



CD	σ _b	ε _b	σy	ε _y	E 0.05 - 0.25 %	Е	Tenacidade
Cr	(Mpa)	(%)	(Mpa)	(%)	(Gpa)	(Gpa)	(J)
1	40,53	6,34	45,21	2,17	2,67	2,71	5,46
2	40,80	7,08	46,10	2,91	2,93	2,82	6,32
3	40,29	7,97	45,87	2,97	2,80	2,79	7,06
4	39,94	7,95	45,50	2,12	3,10	3,03	7,16
5	39,15	8,81	45,56	2,97	2,68	2,77	7,48
6	39,18	8,81	46,08	2,98	2,81	2,74	7,56
7	40,78	7,93	46,33	2,93	2,90	2,83	6,96
8	40,23	7,36	45,78	2,36	2,85	2,82	6,29
9	40,19	7,94	46,23	2,94	2,92	2,83	6,37
10	41,01	7,19	46,40	2,19	2,86	2,85	6,34
11*	-	-	-	-	-	-	-
Média	40,21	7,74	45,91	2,65	2,85	2,82	6,70
Desvio Padrão	0,64	0,77	0,39	0,39	0,12	0,09	0,65

APÊNDICE IX – Dados do ensaio e curvas de tensão-deformação do híbrido ABS/30B/SBS.



	σ _b	٤b	σ _y	ε _y	E 0.05 - 0.25 %	Ε	Tenacidade
CP	(Mpa)	(%)	(Mpa)	(%)	(Gpa)	(Gpa)	(J)
1	34,62	33,76	38,20	3,76	2,03	2,14	25,09
2	34,93	27,08	38,20	3,74	2,16	2,18	20,21
3	34,77	34,65	38,84	2,99	2,22	2,17	25,92
4	35,72	30,40	39,24	3,73	2,25	2,20	23,00
5	35,65	27,91	39,20	3,74	2,15	2,16	21,09
6	34,59	37,17	38,35	3,00	2,28	2,16	28,26
7*	-	-	-	-	-	-	-
8	34,49	38,84	38,27	3,01	2,67	2,17	28,97
9*	-	-	-	-	-	-	-
10	35,43	23,01	38,38	3,01	2,09	2,13	17,98
11	34,56	35,45	37,76	2,95	2,17	2,12	26,50
Média	34,97	32,03	38,49	3,33	2,22	2,16	24,11
Desvio Padrão	0,49	5,24	0,50	0,40	0,18	0,03	3,77

APÊNDICE X – Dados do ensaio e curvas de tensão-deformação do híbrido ABS/20A30B/SEBS.



CD	σ_{b}	٤b	σ _y	ε _y	E 0.05 - 0.25 %	Ε	Tenacidade
CP	(Mpa)	(%)	(Mpa)	(%)	(Gpa)	(Gpa)	(J)
1	36,15	26,25	40,34	3,75	2,37	2,21	20,00
2	35,77	28,04	40,18	3,04	2,37	2,25	21,21
3	35,50	26,35	39,92	3,02	2,36	2,18	20,08
4	36,09	23,01	39,95	3,01	2,40	2,20	17,84
5	36,56	15,44	39,90	3,77	2,33	2,20	11,79
6	35,80	22,10	39,37	2,94	2,48	2,20	16,95
7	35,82	23,74	39,75	3,74	2,20	2,14	18,17
8	35,85	28,14	40,01	3,14	2,44	2,23	21,76
9	35,37	24,58	39,06	3,75	2,32	2,16	18,44
10	35,74	24,63	39,40	2,96	2,09	2,16	19,01
11	34,66	27,09	39,27	2,92	2,27	2,23	20,23
Média	35,76	24,49	39,74	3,28	2,33	2,20	18,68
Desvio Padrão	0,48	3,60	0,41	0,38	0,11	0,03	2,71

APÊNDICE XI – Dados do ensaio e curvas de tensão-deformação do híbrido ABS/30B/SEBS.



APÊNDICE XII – Micrografias de MEV do híbrido ABS/30B/SEBS.



Figura XII -1 - Micrografias de MEV do híbrido ABS/30B/SEBS tiradas na sessão de fratura em corpos de prova de impacto com aumento de 500 x e 2.000 x.



Figura XII-2 - Micrografias de MEV do híbrido ABS/30B/SEBS tiradas na sessão de fratura em corpos de prova de tração com aumento de 500 x 2.000 x.

APÊNDICE XIII – Micrografias de MEV do híbrido ABS/20A30B/SEBS.



Figura XIII - 1- Micrografias de MEV do híbrido ABS/20A30B/SEBS tiradas na sessão de fratura em corpos de prova de impacto com aumento de 500 x e 2.000 x.



Figura XIII – 2 - Micrografias de MEV do híbrido ABS/20A30B/SEBS tiradas na sessão de fratura em corpos de prova de tração com aumento de 500 x e 2.000 x.

APÊNDICE XIV – Micrografias de MEV do híbrido ABS/30B/SBS



Figura XIV - 1 - Micrografias de MEV do híbrido ABS/30B/SBS tiradas na sessão de fratura em corpos de prova de impacto com aumento de 500 x e 2.000 x.



Figura XIV – 2 - Micrografias de MEV do híbrido ABS/30B/SBS tiradas na sessão de fratura em corpos de prova de tração com aumento de 500 x e 2.000 x.

APÊNDICE XV – Micrografias de MEV do híbrido ABS/20A30B/SBS



Figura XV - 1 - Micrografias de MEV do híbrido ABS/20A30B/SBS tiradas na sessão de fratura em corpos de prova de impacto com aumento de 500 x e 2.000 x.



Figura XV - 2 - Micrografias de MEV do híbrido ABS/20A30B/SBS tiradas na sessão de fratura em corpos de prova de tração com aumento de 500 x e 2.000 x.

APÊNDICE XVI – Micrografias de MEV do ABS



Figura XVI - 1 - Micrografias de MEV do ABS tiradas na sessão de fratura em corpos de prova de impacto com aumento de 500 x e 2.000 x.



Figura XVI - 2 - Micrografias de MEV do ABS tiradas na sessão de fratura em corpos de prova de tração com aumento de 500 x e 2.000 x.





Figura XVII-1 – Curvas TGA para todos os materiais em atmosfera oxidativa nas taxas de aquecimento de 10° C/min.



Figura XVII-2 – Curvas termogr para todos os materiais em atmosfera oxidativa na taxa de aquecimento de 5° C/min.



Figura XVII-3 – Curvas TGA para todos os materiais em atmosfera oxidativa nas taxas de aquecimento de $2,5^{\circ}$ C/min.



Figura XVII-4: – Curvas termogravimétricas a três taxas de aquecimento do ABS até 70% de conversão.



Figura XVII-5: Curvas termogravimétricas a três taxas de aquecimento do ABS/30B/SEBS até 70% de conversão.



Figura XVII-6 – Curvas termogravimétricas a três taxas de aquecimento do ABS/20A30B/SEBS até 70% de conversão



Figura XVII-7 – Curvas termogravimétricas a três taxas de aquecimento do ABS/30B/SBS até 70% de conversão.



Figura XVII-8 – Curvas termogravimétricas a três taxas de aquecimento do ABS/20A30B/SBS, até 70% de conversão



APÊNDICE XVIII – Curvas de TGA e DTG do ABS e híbridos ABS/MMTO compatibilizados em atmosfera oxidativa a 10°C/min.

Figura XVIII-1 – Curvas de TGA e DTG do ABS em atmosfera oxidativa a 10°C/min.



Figura XVIII-2 – Curvas de TGA e DTG do SEBS em atmosfera oxidativa a 10°C/min.



Figura XVIII-3 – Curvas de TGA e DTG do SBS em atmosfera oxidativa a 10°C/min.



Figura XVIII-4 – Curvas de TGA e DTG do ABS/20A30B/SBS em atmosfera oxidativa a 10°C/min.



Figura XVIII-5 – Curvas de TGA e DTG do ABS/20A30B/SEBS em atmosfera oxidativa a 10°C/min.



Figura XVIII-6 – Curvas de TGA e DTG do ABS/30B/SBS em atmosfera oxidativa a 10°C/min.



Figura XVIII-7 - Curvas de TGA e DTG do ABS/30B/SEBS em atmosfera oxidativa a 10°C/min.

APÊNDICE XIX – Gráfico da Distribuição de Weibull.



Figura XIX -1 – Distribuição de Weibull para o ABS processado em todas as etapas.



Figura XIX -2 – Distribuição de Weibull para o ABS apenas injetado, sem passar por outras etapas de processamento.



Figura XIX -3 – Distribuição de Weibull para o híbrido ABS/30B/SEBS.



Figura XIX - 4 – Distribuição de Weibull para o híbrido ABS/20A30B/SEBS.



Figura XIX - 5 – Distribuição de Weibull para o híbrido ABS/30B/SBS.



Figura XIX - 6 – Distribuição de Weibull para o híbrido ABS/20A30B/SBS.

APÊNDICE XX – Cálculos dos parâmetros de solubilidade do ABS e das argilas 30B e 20A. Utilizou-se V= 100 cm^3 , T= 298K e R= 8,13 J/K.mol.

	ABS		30B (C	$L_{22}H_{48}O_2$		20A (C ₂₂ H ₄₈ O ₂)		
	Fi	V		Fi	V		Fi	V
СН	176	-1	OH	924	20	CH ₃	1213,6	134
CH=CH	497,4	27	CH ₃	606,8	67	CH_2	8608	515,2
CH2	1076	64,4	CH_2	5380	322			
Fenil	1398,4	71,4						
C=N	725,5	24						
Somatório	3873,3	185,8	Somatório	6910,8	409	Somatório	9821,6	649,2
δΑΒS	20,8*		δ 30B	16,9*		δSBS	15,1*	
$* J^{1/2}/cm^3$								

APÊNDICE XXI – Curvas preliminares de reometria de placas paralelas.



ABS processado em todas as etapas.













50

Temperature (°C)

Ó

100

150

-1.2

Exo Up

-50

-0.018

Universal V4.7A TA Instruments



ABS/30B/SBS





APÊNDICE XXIII – Tabelas e Curvas relativas à Lei de Potência do ABS e seus híbridos relacionados a temperatura de 210° C.

V (mm/min)	Tensão 1 (Pa)	Tensão 2 (Pa)	Tensão média (Pa)	Taxa de cisalhamento aparente (s-1)	Taxa de cisalhamento corrigida (s-1)	Viscosidade (Pa. s)
7,3	44256,1	62701,3	53.478,7	199,6	288,7	185,3
14,5	69614,2	85600,9	77.607,6	396,4	573,4	135,3
21,8	86928,1	100784,0	93.856,1	596,0	862,1	108,9
29	98336,4	111710,0	105.023,2	792,9	1146,8	91,6
36,3	108520,0	120196,0	114.358,0	992,4	1435,4	79,7
72,6	139773,0	150482,0	145.127,5	1984,9	2870,9	50,6
145,2	174544,0	184903,0	179.723,5	3969,8	5741,8	31,3
217,7	197094,0	206496,0	201.795,0	5951,9	8608,7	23,4
290,3	213893,0	226937,0	220.415,0	7936,8	11479,6	19,2
362,9	225785,0	242029,0	233.907,0	9921,7	14350,5	16,3

ABS passado em todas as etapas de processamento.



1125 upenus injeunes, sem pussur em courus erupus de processumentes								
V(mm/min)	Tensão 1 (Pa)	Tensão 2 (Pa)	Tensão média (Pa)	Taxa de cisalhamento aparente (s-1)	Taxa de cisalhamento corrigida (s-1)	Viscosidade (Pa. s)		
3,6	50161	17303,5	33732,250	19,138	28,509	1183,221		
7,3	69223,8	42569,3	55896,550	79,286	118,108	473,266		
14,5	89962,4	48145	69053,700	98,424	146,617	470,981		
21,8	104066	68812	86439,000	199,582	297,306	290,741		
29	114353	92173,9	103263,450	396,430	590,540	174,863		
36,3	122758	107626	115192,000	596,012	887,846	129,743		
72,6	153095	119178	136136,500	792,860	1181,080	115,264		
145,2	188133	128725	158429,000	992,442	1478,386	107,163		
217,7	210436	161119	185777,500	1984,884	2956,772	62,831		
290,3	227133	197608	212370,500	3969,768	5913,545	35,913		
362,9	236556	223604	230080,000	5951,918	8866,245	25,950		

ABS apenas injetado, sem passar em outras etapas de processamento.



ABS/30B/SEBS

V (mm/min)	Tensão 1 (Pa)	Tensão 2 (Pa)	Tensão média (Pa)	Taxa de cisalhamento aparente (s ⁻¹)	Taxa de cisalhamento corrigida (s-1)	Viscosidade (Pa. s)
2,9	45140,9	47435,1	46288,0	79,286	28,384	1630,756
3,6	52784,5	53648,4	53216,5	98,424	35,236	1510,295
7,3	78656,9	77134,5	77895,7	199,582	71,450	1090,207
14,5	102708,0	100538,0	101623,0	396,430	141,922	716,049
21,8	118448,0	117460,0	117954,0	596,012	213,372	552,808
29	129826,0	128179,0	129002,5	792,860	283,844	454,484
36,3	138806,0	138857,0	138831,5	992,442	355,294	390,751
72,6	171591,0	171180,0	171385,5	1984,884	710,588	241,188
145,2	209119,0	210395,0	209757,0	3969,768	1421,177	147,594
217,7	233027,0	235939,0	234483,0	5951,918	2130,787	110,045
290,3	250804,0	261760,0	256282,0	7936,802	2841,375	90,196



V (mm/min)	Tensão 1 (Pa)	Tensão 2 (Pa)	Tensão média (Pa)	Taxa de cisalhamento aparente (s ⁻¹)	Taxa de cisalhamento corrigida (s-1)	Viscosidade (Pa. s)		
2,9	46911	46251,9	46581,2	79,286	114,987	405,100		
3,6	54121,8	51714,7	52918,25	98,424	142,742	370,726		
7,3	76085,3	70951,8	73518,55	199,582	289,450	253,994		
14,5	100486	93089,8	96787,9	396,430	574,935	168,346		
21,8	116771	108006	112388,5	596,012	864,384	130,021		
29	128673	119785	124229	792,860	1149,869	108,038		
36,3	138168	128890	133529	992,442	1439,319	92,772		
72,6	172384	160337	166360,5	1984,884	2878,638	57,791		
145,2	212504	196867	204685,5	3969,768	5757,276	35,552		
217,7	238582	222082	230332	5951,918	8631,948	26,684		
290,3	258499	241360	249929,5	7936,802	11510,586	21,713		

ABS/20A30B/SEBS



ABS/30B/SBS

V (mm/min)	Tensão 1 (Pa)	Tensão 2 (Pa)	Tensão média (Pa)	Taxa de cisalhamento aparente (s ⁻¹)	Taxa de cisalhamento corrigida (s-1)	Viscosidade (Pa. s)
0,7	57207,9	24000,6	40604,25	19,138	32,408	1252,900
2,9	93461	40275,1	66867,8	79,286	134,263	498,037
3,6	97225,4	42250,5	69737,95	98,424	166,671	418,417
7,3	103099	54594,8	78846,9	199,582	337,971	233,295
14,5	118026	70643,2	94334,6	396,430	671,313	140,523
21,8	119446	82062,1	100754,05	596,012	1009,284	99,827
29	124568	91577,7	108072,85	792,860	1342,626	80,494
36,3	122552	99530	111041	992,442	1680,598	66,072
72,6	150143	129167	139655	1984,884	3361, 195	41,549
145,2	182681	164751	173716	3969,768	6722,390	25,841
217,7	209202	187650	198426	5951,918	10078,955	19,687
290,3	228254	205437	216845,5	7936,802	13440,151	16,134
362,9	241185	220888	231036,5	9921,686	16801,346	13,751



ABS/20A30B/SBS								
V (mm/min)	Tensão 1 (Pa)	Tensão 2 (Pa)	Tensão média (Pa)	Taxa de cisalhamento aparente (s ⁻¹)	Taxa de cisalhamento corrigida (s-1)	Viscosidade (Pa. s)		
0,7	32559,8	11902,9	22231,35	19,138	27,498	808,479		
2,9	46694,2	36787,7	41740,95	79,286	113,919	366,408		
3,6	48432,8	41262,7	44847,75	98,424	141,417	317,131		
7,3	59347,5	56230,7	57789,10	199,582	286,762	201,523		
14,5	73071,0	74110,0	73590,50	396,430	569,596	129,198		
21,8	83368,4	87061,8	85215,10	596,012	856,358	99,509		
29	92410,9	96752,1	94581,50	792,860	1139, 192	83,025		
36,3	100383,0	104858,0	102620,50	992,442	1425,954	71,966		
72,6	130484,0	136563,0	133523,50	1984,884	2851,908	46,819		
145,2	167466,0	173670,0	170568,00	3969,768	5703,815	29,904		
217,7	190325,0	196394,0	193359,50	5951,918	8551,794	22,610		
290,3	208544,0	214932,0	211738,00	7936,802	11403,702	18,567		
362,9	221618,0	226073,0	223845,50	9921,686	14255,609	15,702		
36,3	97400,4	103901,0	100650,70	992,442	1425,954	70,585		



