

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS E TECNOLOGIAS**

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE POLI(ACRILONITRILA-
CO- BUTADIENO-CO-ESTIRENO) / MICROESFERAS OCAS DE
VIDRO PARA UTILIZAÇÃO NA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA**

Marina Panozzo Cunha

Caxias do Sul, Outubro de 2015

Marina Panozzo Cunha

Tecnóloga em Polímeros

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE POLI(ACRILONITRILA-
CO- BUTADIENO-CO-ESTIRENO) / MICROESFERAS OCAS DE
VIDRO PARA UTILIZAÇÃO NA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA**

Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos, orientada pela Dra. Rosmary Nichele Brandalise e coorientada pela Dra. Ana M.C. Grisa.

Caxias do Sul, Outubro de 2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

C972d Cunha, Marina Panozzo, 1988-
Desenvolvimento de compósitos de poli(acrilonitrila-*CO*-butadieno-*CO*-estireno) / Microesferas ocas de vidro para utilização na indústria automobilística / Marina Panozzo Cunha. – 2015.
137 f. : il. ; 30 cm

Apresenta bibliografia.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologia, 2015.

Orientadora: Profa. Dra. Rosmary Nichele Brandalise ;
Coorientadora: Profa. Dra. Ana M. C. Grisa.

1. Polímeros. 2. Indústria automobilística. 3. Resistência de materiais.
I. Título.

CDU 2.ed.: 678.7

Índice para o catálogo sistemático:

1. Polímeros	678.7
2. Indústria automobilística	629
3. Resistência de materiais	620.193

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária
Roberta da Silva Freitas – CRB 10/1730

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE POLI(ACRILONITRILA-CO-BUTADIENO-CO-ESTIRENO)/ MICROESFERAS OCAS DE VIDRO PARA UTILIZAÇÃO NA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA.”

Marina Panozzo Cunha

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos e Produtos Industriais.

Caxias do Sul, 14 de agosto de 2015.

Banca Examinadora:

Dra. Rosmary Nichele Brandalise - Orientadora
Universidade de Caxias do Sul

Dra. Ana Maria Coulon Grisa - Coorientadora
Universidade de Caxias do Sul

Dr. Ademir José Zattera
Universidade de Caxias do Sul

Dr. Matheus Poletto
Universidade de Caxias do Sul

Dr. Marco-Aurelio De Paoli
Universidade Estadual de Campinas

Dra. Venina dos Santos
Universidade de Caxias do Sul

AGRADECIMENTOS

A professora Rosmary Nichele Brandalise e Ana Maria Colón Grisa pela orientação e acompanhamento indispensável na realização deste trabalho.

A Damiani Paludo Budke e Jorge Ferreira Gomes pela ajuda com os testes e análises feitas para esse trabalho.

À Universidade de Caxias do Sul por disponibilizar o Laboratório de Tecnologia e Pesquisa para a realização dos ensaios deste estudo.

A Fundação Capes pela bolsa de estudos que possibilitou a execução deste trabalho.

Em especial ao meu marido que se fez presente me ajudando e entendendo a importância desse projeto.

A todos que colaboraram para que este objetivo fosse alcançado, muito obrigado.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	8
LISTA DE FIGURAS	11
RESUMO	16
1 INTRODUÇÃO.....	18
2 OBJETIVOS	20
2.1 Objetivo Geral	20
2.2 Objetivos Específicos	20
3 REFERENCIAL TEÓRICO	21
3.1 Materiais poliméricos e o mercado automobilístico	21
3.2 Compósitos.....	23
3.2.1. Matriz nos compósitos.....	24
3.2.1.1 Poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno)	25
3.2.2. Reforços em compósitos.....	27
3.2.2.1 Microesferas ocas de vidro	29
3.3 Processos para a obtenção de compósitos.....	31
3.3.1 Processamento por extrusão	31
3.3.2 Processo de termoformagem a vácuo.....	32
3.4 Processamento por moldagem por compressão.....	33
3.5 Compósitos poliméricos com microesferas ocas de vidro	34
3.6 Tratamento das microesferas ocas de vidro: interface matriz-reforço	35
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
4.1 Materiais	37
4.2 Métodos.....	38
4.2.1 Caracterização das matérias-primas	38
4.2.2 Preparação dos compósitos de poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) com microesferas ocas de vidro.....	40
4.2.3 Caracterização dos compósitos obtidos pelo processo de extrusão –.....	45
Etapas 1 a 3.....	45
4.2.4 Caracterização dos compósitos obtidos pelo nas Etapas 4 e 5.....	45
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
5.1 Caracterização das matérias-primas	47

5.2	Avaliação das propriedades dos compósitos – Etapas 1 e 2	48
5.2.1	Análise morfológica dos compósitos das Etapas 1 e 2	48
5.2.2	Análise das propriedades físicas dos compósitos de poli(acrilonitrila-co-butadieno-estireno com microesferas ocas de vidro – Densidade	52
5.2.3	Análise das propriedades reológicas dos compósitos de poli(acrilonitrila-co-butadieno-estireno com microesferas ocas de vidro	54
5.2.4	Análises térmicas dos compósitos de poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) com microesferas ocas de vidro – Etapas 1 e 2	57
5.2.5	Análise das propriedades mecânicas dos compósitos de poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) com microesferas ocas de vidro nas Etapas 1 e 2	63
5.3	Considerações gerais com relação aos resultados das Etapas 1 e 2	72
5.4	Avaliação das propriedades dos compósitos – Etapa 3	72
5.4.1	Análise morfológica dos compósitos da Etapa 3	72
5.4.2	Análise das propriedades físicas dos compósitos de poli(acrilonitrila-co-butadieno-estireno com microesferas ocas de vidro da Etapa 3 – Densidade	74
5.4.3	Análise das propriedades reológicas dos compósitos de poli (acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) com microesferas ocas de vidro extrusados - Etapa 3	75
5.4.4	Análise das propriedades térmicas dos compósitos de poli (acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) com microesferas ocas de vidro extrusados - Etapa 3	77
5.4.5	Análise das propriedades mecânicas dos compósitos de poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) com microesferas ocas de vidro - Etapa 3	80
5.5	Considerações gerais com relação a Etapa 3	87
5.6	Avaliação das propriedades dos compósitos – Etapa 4	87
5.6.1	Análise morfológica dos compósitos	87
5.6.2	Análise das propriedades físicas dos compósitos de poli(acrilonitrila-co-butadieno-estireno com microesferas ocas de vidro da Etapa 4 – Densidade	89
5.6.3	Análise das propriedades reológicas dos compósitos de poli (acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) com microesferas ocas de vidro extrusados - Etapa 4	90
5.6.4	Análise das propriedades térmicas dos compósitos de poli (acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) com microesferas ocas de vidro extrusados - Etapa 4	91
5.6.5	Análise das propriedades mecânicas dos compósitos de poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) com microesferas ocas de vidro na - Etapa 4	94
5.7	Considerações gerais com relação a Etapa 4	100
5.8	Avaliação das propriedades dos compósitos – Etapa 5	100
5.8.1	Análise morfológica dos compósitos – Etapa 5	107
5.8.2	Análise das propriedades físicas do compósitos de poli(acrilonitrila-co-butadieno-estireno com microesferas ocas de vidro na Etapa 5 - Densidade	108
5.8.3	Análise das propriedades reológicas dos compósitos de poli (acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) com microesferas ocas de vidro extrusados - Etapa 5	109
5.8.4	Análise das propriedades térmicas dos compósitos de poli (acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) com microesferas ocas de vidro extrusados Etapa 5	111
5.8.5	Análise das propriedades mecânicas dos compósitos de poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) com microesferas ocas de vidro - Etapa 5	113

5.8.6	Análise das propriedades superficiais, medida de Rugosidade - Etapas 4 e 5.....	118
5.9	Considerações gerais com relação a Etapa 5.....	119
6	CONCLUSÃO	120
	REFERÊNCIAS.....	122
	APÊNDICE A – Laudos técnicos das microesferas ocas de vidro (Fonte: 3M™).	131
	APÊNDICE B – Termogramas no TGA das amostras das Etapas 1 e 2	133
	APÊNDICE C – Termograma no TGA dos compósitos obtidos nas Etapas 2 e 3 com 5% em massa de microesferas ocas de vidro.	134
	APÊNDICE D – Termograma no TGA dos compósitos obtido na Etapa 4.	134
	APÊNDICE E – Placas nas dimensões de 165 x 95 x 3 mm, dos compósitos de ABS com microesferas ocas de vidro obtidas por moldagem por compressão (a)ABS/B (b) 45% em massa de ABS SV-165 com 50% em massa de ABS SD-190H na Z1, 5% em massa de microesferas S038HS e 5% de ABS SV-165 moído na Z2 na Etapa 4 (c) 45% em massa de ABS SV-165 com 50% em massa de ABS SD-190H na Z1, 5% em massa de microesferas S038HS tratadas com Trietóxivinilsilano e 5% de ABS SV-165 moído na Z2 na Etapa 5... ..	135
	APÊNDICE F – Termograma no TGA dos compósitos obtido na Etapa 5.....	136
	APÊNDICE G – Perfil de rugosidade para ABS/B e compósitos das Etapas 4 e 5.....	137

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tipos de cargas de reforço e suas densidades	28
Tabela 2. Propriedades das microesferas ocas utilizadas (3M, 2013).	37
Tabela 3. HDT para ABS virgem, ABS/B e para os compósitos extrusados com a alimentação das microesferas S038 e S060 na zona de alimentação Z1, e na zona central da extrusora Z2, 2,5, 5,0 e 7,5% em massa, com análise estatística ANOVA das três variáveis do estudo.	58
Tabela 4. Fator C para os compósitos das Etapas 1 e 2.	61
Tabela 5. Temperaturas no TGA e teor de cinzas para ABS/B e os compósitos de ABS e microesferas ocas de vidro extrusados com incorporação do reforço na Z1 e na Z2, com 2,5, 5,0 e 7,5% em massa de microesferas ocas de vidro S038HS e S060HS, com análise estatística ANOVA das três variáveis do estudo.	62
Tabela 6. HDT dos compósitos extrusados na Z2, 2,5, 5,0 e 7,5% em massa de microesferas ocas de vidro S038HS, juntamente com 5% em massa de ABS SV-165 moído, com análise estatística ANOVA das duas variáveis do estudo em relação à ABS/B. HDT dos compósitos extrusados na Z2, 2,5, 5,0 e 7,5% em massa de microesferas ocas de vidro	77
Tabela 7. Temperaturas no TGA e teor de cinzas dos compósitos extrusados na Z2, 2,5, 5,0 e 7,5% em massa de microesferas ocas de vidro S038HS, juntamente com 5% em massa de ABS SV-165 moído, com análise estatística ANOVA das duas variáveis do estudo em relação à ABS/B.....	78
Tabela 8. HDT dos compósitos com 5,0 em massa de microesferas ocas de vidro S038, mais 5% em massa de ABS SV-165 moído extrusados na Z2 e 50% em massa de ABS SD-190H incorporados na Z1, com análise estatística da variável do estudo.	92
Tabela 9. Temperaturas no TGA dos compósitos com 5,0 em massa de microesferas ocas de vidro S038, mais 5% em massa de ABS SV-165 moído extrusados na Z2 e 50% em massa de ABS SD-190H incorporados na Z1, com análise estatística ANOVA da variável do estudo.	92
Tabela 10. Bandas de absorção dos espectros do Trietóxivinilsilano e das microesferas com e sem tratamento.....	102
Tabela 11. Índice das ligações Si-OH para as microesferas ocas de vidro S038 sem e com tratamento superficial com Trietóxivinilsilano.....	103
Tabela 12. Bandas de absorção características dos monômeros do ABS.	106
Tabela 13. Índice das ligações C=C para ABS/B e para os compósitos ABS 5,0/Z2/S038/MAI e ABS 5,0/Z2/S038T/MAI	106

Tabela 14. HDT dos compósitos com 5% de microesferas ocas de vidro nas diferentes Etapas do estudo e análise estatística.....	111
Tabela 15. Temperaturas no TGA e teor de cinzas dos compósitos com 5% de microesferas ocas de vidro nas diferentes Etapas do estudo e análise estatística.	112
Tabela 16. Rugosidade para ABS/B e os compósitos da Etapa 4 e 5.	119

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Principais polímeros termoplásticos utilizados na indústria.....	22
Quadro 2 - Codificação e composição das amostras do estudo.....	44

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Consumo de combustível no Brasil de 2008 a 2012 (ANP, 2012).....	21
Figura 2 - Classificação dos materiais compósitos (VENTURA, 2009).	23
Figura 3 - Estruturas químicas dos monômeros do copolímero ABS (RUTKOWISK,1986). 25	
Figura 4- Geometria e orientações das fibras utilizadas como reforço em compósitos (VENTURA, 2009).....	28
Figura 5- Microscopia eletrônica de varredura da microesfera S38 da 3M™ (XIE e colaboradores, 2011).....	29
Figura 6 - Sistema de transferência de calor, em um compósito com microesferas ocas de vidro (LIANG, 2014).....	30
Figura 7 - Passos do processo de termoformagem a vácuo (TORRES e BUSH, 1999).....	33
Figura 8 - Superfície da microesfera de vidro de borossilicato (PATANKAR e colaboradores, 2009)	35
Figura 9 - Esquema representativo do processo de obtenção e caracterização dos compósitos de ABS com microesferas ocas de vidro nas 5 Etapas do estudo.....	41
Figura 10 - Esquema representativo do sistema para medição da rugosidade superficial de uma amostra.....	46
Figura 11 - Micrografias no MEV das microesferas ocas de vidro depositadas diretamente no stub: (a) Microesfera S038HS e (b) Microesfera S060HS.....	47
Figura 12 – Micrografia no MEV do ABS/B.	48
Figura 13 – Micrografias no MEV da seção fraturada (a) ABS2,5/Z1/S038, (b) ABS2,5/Z1/S060, ABS7,5/Z1/S038 (d) ABS7,5/Z1/S060 (e) ABS/2,5/Z1/S038 (f) ABS7,5/Z1/S060.....	49
Figura 14 – Micrografias no MEV da seção fraturada (a) ABS5,0/Z2/S038, (b) ABS5,0/Z2/S060ABS7,5/Z2/S038 (d) ABS7,5/Z2/S060 (e) ABS5,0/Z2/S038 (f) ABS7,5/Z2/S060.....	51
Figura 15 - Densidade dos compósitos extrusados na zona de alimentação Z1 e na zona central da Extrusora Z2, 2,5, 5,0 e 7,5% em massa de microesferas ocas de vidro S038HS e S060HS, com análise estatística ANOVA das três variáveis do estudo.	53
Figura 16 - Módulo de armazenamento (G') versus a frequência angular para o ABS/B e para os compósitos extrusados com as microesferas S038 e S060, 2,5, 5,0 e 7,5% em massa (a) Etapa 1, incorporação do reforço na Z1 (b) Etapa 2, incorporação do reforço na Z2.	55

Figura 17 – Viscosidade complexa <i>versus</i> a frequência angular para o ABS/B e para os compósitos extrusados com as microesferas S038 e S060, 2,5, 5,0 e 7,5% em massa (a) Etapa 1, incorporação do reforço na Z1 (b) Etapa 2, incorporação do reforço na Z2.	56
Figura 18 – Módulo de armazenamento (E') e curvas de $\tan\delta$ <i>versus</i> a temperatura para ABS/B e para os compósitos extrusados com percentual de 5% em massa de microesferas ocas de vidro S038HS, com a incorporação do reforço na zona de alimentação (Z1) e na zona central da extrusora (Z2).	59
Figura 19 – Resistência à (a) tração e (b) flexão dos compósitos extrusados na zona de alimentação, Z1 e na zona central da extrusora, Z2, 2,5, 5,0 e 7,5% em massa de microesferas ocas de vidro S038HS e S060HS, com análise estatística ANOVA das três variáveis do estudo. Resistência à tração (b) Resistência à Flexão	65
Figura 20 – Módulo de elasticidade na (a) tração e (b) flexão dos compósitos extrusados na zona de alimentação, Z1 e na zona central da extrusora, Z2, 2,5, 5,0 e 7,5% em massa de microesferas ocas de vidro S038HS e S060HS, com análise estatística ANOVA das três variáveis do estudo. Módulo de elasticidade sob tração (b) Módulo de elasticidade sob flexão	67
Figura 21 – Deformação no ensaio de resistência (a) à tração e (b) à flexão dos compósitos extrusados na zona de alimentação, Z1 e na zona central da extrusora, Z2, 2,5, 5,0 e 7,5% em massa de microesferas ocas de vidro S038HS e S060HS, com análise estatística ANOVA das três variáveis do estudo. Deformação sob tração (b) Deformação sob flexão.....	69
Figura 22 – Representação esquemática da posição das cadeias do polímero com a incorporação das microesferas ocas de vidro durante a deformação por (a) flexão e por (b) tração.	70
Figura 23 – Resistência ao impacto dos compósitos extrusados na zona de alimentação, Z1 e na zona central da extrusora, Z2, 2,5, 5,0 e 7,5% em massa de microesferas ocas de vidro S038HS e S060HS, com análise estatística ANOVA das três variáveis do estudo.....	71
Figura 24- Micrografias no MEV dos compósitos extrusados na Z2, 2,5, 5,0 e 7,5% em massa de microesferas ocas de vidro S038HS juntamente com 5% em massa de ABS SV-165 moído: ABS 2,5/Z2/S038/MA (b) ABS 5,0/Z2/S038/MA (c) ABS 7,5/Z2/S038/MA.....	73
Figura 25 – Densidade dos compósitos extrusados na Z2, 2,5, 5,0 e 7,5% em massa de microesferas ocas de vidro S038HS, juntamente com 5% em massa de ABS SV-165 moído, com análise estatística ANOVA das duas variáveis do estudo em relação à ABS/B.	75
Figura 26 – Módulo de armazenamento (G') dos compósitos de ABS com a microesfera oca de vidro S038, 2,5, 5,0 e 7,5% em massa incorporados na Z2 da extrusora, juntamente com 5% em massa de ABS SV-165 moído (MA) na Etapa 3 e módulo de armazenamento (G') dos compósitos extrusados na Etapa 2 Módulo de armazenamento (b) Viscosidade complexa.....	76
Figura 27 - Módulo de armazenamento (E') e curvas de $\tan\delta$ <i>versus</i> a temperatura para ABS/B e para os compósitos extrusados na Z2 com percentual de 5% em massa de	

microesferas ocas de vidro, S038HS nas Etapas 2 (ABS5,0/Z2/S038) e Etapa 3 (ABS5,0/Z2/S038/MA).....	79
Figura 28 – (a) Resistência à tração e (b) Resistência à flexão dos compósitos extrusados na Z2, 2,5, 5,0 e 7,5% em massa de microesferas ocas de vidro S038, juntamente com 5% em massa de ABS SV-165 moído, com análise estatística ANOVA das duas variáveis do estudo em relação à ABS/B Resistência à tração (b) Resistência à Flexão.	81
Figura 29 – Módulo de elasticidade sob (a) tração e (b) flexão dos compósitos extrusados na Z2, 2,5, 5,0 e 7,5% em massa de microesferas ocas de vidro S038, juntamente com 5% em massa de ABS SV-165 moído, com análise estatística ANOVA das duas variáveis do estudo em relação à ABS/B Módulo de elasticidade sob tração (b) Módulo de elasticidade sob flexão.	83
Figura 30 – Deformação sob (a) tração e (b) flexão dos compósitos extrusados na Z2, 2,5, 5,0 e 7,5% em massa de microesferas ocas de vidro S038, juntamente com 5% em massa de ABS SV-165 moído, com análise estatística ANOVA das duas variáveis do estudo em relação à ABS/B Deformação sob tração (b) Deformação sob flexão.	85
Figura 31 – Resistência ao impacto dos compósitos extrusados na Z2, 2,5, 5,0 e 7,5% em massa de microesferas ocas de vidro S038, juntamente com 5% em massa de ABS SV-165 moído, com análise estatística ANOVA das duas variáveis do estudo em relação à ABS/B. .	86
Figura 32 – Micrografias no MEV do compósito com 45% de ABS SV-165 e 50% em massa de ABS SD-190H incorporados na Z1, com 5% em massa da microesfera oca de vidro S038 e 5% em massa de ABS SV-165 moído incorporados na Z2, (a) ABS5,0/Z2/S038/MAI (b) inserto buscando apresentar a interação entre reforço e matriz.	88
Figura 33 - Densidade dos compósitos com 5,0 em massa de microesferas ocas de vidro S038, mais 5% em massa de ABS SV-165 moído extrusados na Z2 e 50% em massa de ABS SD-190H incorporados na Z1, com análise estatística ANOVA da variável do estudo.	89
Figura 34 – (a) Módulo de armazenamento (G') e (b) viscosidade complexa <i>versus</i> a frequência dos compósitos com 5,0 em massa de microesferas ocas de vidro S038 mais 5% em massa de ABS SV-165 moído extrusados na Z2 e 50% em massa de ABS SD-190H incorporados na Z1.	91
Figura 35 - Módulo de armazenamento (E') e curvas de $\tan\delta$ versus a temperatura para ABS/B e para os compósitos com 5% em massa de microesferas ocas de vidro S038HS extrusados na Z2, nas Etapas 2 (ABS5,0/Z2/S038), Etapa 3 (ABS5,0/Z2/S038/MA) e Etapa 4 ABS5,0/Z2/S038/MAI.	93
Figura 36- Resistência à (a) tração e (b) flexão dos compósitos com 5,0% em massa de microesferas ocas de vidro S038, mais 5% em massa de ABS SV-165 moído, extrusados na Z2 e 50% em massa de ABS SD-190H incorporados na Z1, com análise estatística ANOVA da variável do estudo.	95
Figura 37- Módulo de elasticidade sob (a) tração e (b) flexão dos compósitos com 5,0% em massa de microesferas ocas de vidro S038, mais 5% em massa de ABS SV-165 moído extrusados na Z2 e 50% em massa de ABS SD-190H incorporados na Z1, com análise estatística ANOVA da variável do estudo.....	96

Figura 38- Deformação sob (a) tração e (b) flexão dos compósitos com 5,0% em massa de microesferas ocas de vidro S038, mais 5% em massa de ABS SV-165 moído extrusados na Z2 e 50% em massa de ABS SD-190H incorporados na Z1, com análise estatística ANOVA da variável do estudo.	98
Figura 39 – Resistência ao impacto os compósitos com 5,0% em massa de microesferas ocas de vidro S038, mais 5% em massa de ABS SV-165 moído extrusados na Z2 e 50% em massa de ABS SD-190H incorporados na Z1, com análise estatística ANOVA da variável do estudo.	99
Figura 40 – Proposta de mecanismo de modificação da superfície das microesferas ocas de vidro com Trietóxivinilsilano e ligações do reforço com a matriz de ABS sendo (a) grupos químicos da superfície das microesferas ocas de vidro (b) ligações químicas do tratamento superficial das microesferas S038 com Trietóxivinilsilano. (Adaptado de Zhu e colaboradores,2014).....	101
Figura 41 – Espectros de FTIR-ATR para microesferas ocas de vidro S038HS com e sem tratamento com Trietóxivinilsilano.....	102
Figura 42 – Proposta de mecanismo de interação das microesferas ocas de vidro com Trietóxivinilsilano, sendo (a) degradação do ABS com cisão da ligação π com formação de radicais livres no monômero de butadieno (b) ligação entre o ABS e as microesferas ocas de vidro tratadas com Trietoxivinilsilano.	104
Figura 43 – Espectros de FTIR-ATR para ABS/B, microesferas ocas de vidro S038HS e compósitos ABS5,0/Z2/S038/MAI (Etapa 4) e ABS5,0/Z2/S038T/MAI (Etapa 5).	105
Figura 44 - Micrografias no MEV do compósito da Etapa 5, ABS5,0/Z2/S038T/MAI, com microesferas ocas de vidro tratadas com Trietóxivinilsilano na Z2, (a) ABS5,0/Z2/S038T/MAI (b) ABS5,0/Z2/S038/MAI (c) inserto ampliado buscando representar a interação reforço/matriz na Etapa 5 com magnitude original de 2000x e (d) inserto ampliado buscando representar a interação reforço/matriz na Etapa 4 com magnitude original de 2000x.	108
Figura 45 - Densidade do compósito com 45% de ABS SV-165 + 50% em massa de ABS SD-190H (alto impacto) na Z1, 5% em massa de ABS SV-165 moído na Z2 com 5% em massa da microesfera oca de vidro S038 tratada superficialmente com Trietóxivinilsilano na Z2, com análise estatística.....	109
Figura 46 – (a) Módulo de armazenamento (G') e (b) viscosidade complexa <i>versus</i> a frequência do compósito com ABS5,0/Z2/S038T/MAI sendo 45% de ABS SV-165 + 50% em massa de ABS SD-190H (alto impacto) na Z1, 5% em massa de ABS SV-165 na Z2 com 5% em massa da microesfera oca de vidro S038 tratada superficialmente com Trietóxivinilsilano na Z2.....	110
Figura 47 – Módulo de armazenamento (E') e curvas de $\tan\delta$ versus a temperatura para ABS/B e para o compósito da Etapa 5 e os compósitos das Etapas anteriores com 5% em massa de microesferas ocas de vidro S038HS.....	113

Figura 48 - Resistência à (a) tração e à (b) flexão para ABS/B e para o compósito da Etapa 5 e os compósitos das Etapas anteriores com 5% em massa de microesferas ocas de vidro S038HS, com análise estatística.	114
Figura 49. Módulo de elasticidade sob (a) tração e sob (b) flexão para ABS/B e para o compósito da Etapa 5 e os compósitos das Etapas anteriores com 5% em massa de microesferas ocas de vidro S038HS, com análise estatística.	115
Figura 50 – Deformação sob (a) tração e (b) flexão para ABS/B e para o compósito da Etapa 5 e os compósitos das Etapas anteriores com 5% em massa de microesferas ocas de vidro S038HS, com análise estatística.	117
Figura 51 – Resistência ao impacto do compósito para ABS/B e para o compósito da Etapa 5 e os compósitos das Etapas anteriores com 5% em massa de microesferas ocas de vidro S038HS, com análise estatística.	118

RESUMO

A aplicação de materiais poliméricos utilizados nos veículos tem aumentando em função da redução de peso e do grande número de possíveis aplicações desses materiais. O poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno)(ABS) é muito utilizado na indústria automobilística, normalmente no interior de veículos, em função de sua excelente resistência ao impacto e ótimo equilíbrio das demais propriedades aliadas ao seu custo. Buscando diminuir a densidade e o custo de peças poliméricas, as microesferas ocas de vidro (HGM) têm sido utilizadas no desenvolvimento de compósitos com matrizes poliméricas. As HMG são partículas esféricas de vidro com um diâmetro médio de 15 a 65 μm , com paredes finas, de 0,5 a 1,5 μm e principalmente com baixa densidade de 0,12 a 0,60 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Neste estudo, as variáveis investigadas foram: o percentual em massa de HGM (2,5, 5,0 e 7,5%), tipo de microesfera, com diferentes valores de resistência a compressão e densidades distintas (S038 e S060), zona de alimentação das HGM na extrusora duplarrosca, sendo Z1 a zona de alimentação convencional e Z2 no centro da extrusora. Foi avaliada a incorporação de ABS SV-165 moído com as microesferas na Z2, incorporação do ABS SD-190H (alto impacto) ao compósito e, por fim o tratamento superficial das HGM com Trietóxivinilsilano. Foram analisados os compósitos extrusados com e sem reforço pelas propriedades físicas, morfológicas, térmicas, químicas e reológicas, com ênfase as propriedades de interesse da indústria automobilística: resistência ao impacto, HDT, deformação, resistência à flexão e densidade. As diferentes resistências à compressão das microesferas não conferiram mudanças significativas nos compósitos. A Z2 manteve a integridade do reforço enquanto a Z1 obteve uma distribuição homogênea. Na Z2 aglomerados do reforço foram comprovados nos ensaios com o reometro oscilatório e nas micrografias no MEV. Considerando as propriedades de interesse do estudo, 5% em massa de HGM propiciou os melhores resultados para as propriedades de resistência ao impacto, temperatura de deflexão térmica (HDT), deformação, resistência à flexão e densidade. A utilização de ABS SV-165 moído no centro da extrusora juntamente com HGM auxiliou na homogeneidade da entrada do reforço na matriz. A incorporação de ABS SD-190H na Z1 promoveu aumento da deformação e da resistência ao impacto do compósito, atribuído ao acréscimo de butadieno ao compósito, porém a estabilidade térmica do compósito reduziu, conforme visualizado pela termogravimetria e pela técnica de análise térmica mecânica dinâmica. O tratamento superficial com Trietóxivinilsilano proposto para as HGM propiciou melhoras nas propriedades do compósito em função da possível interação do Trietóxivinilsilano com o monômero de acrilonitrila, visualizado no ensaio de espectroscopia de infravermelho. Conclui-se que o compósito com microesfera S038, que possui a menor resistência à compressão e menor densidade, tratada superficialmente com Trietóxivinilsilano, incorporadas no centro da extrusora duplarrosca (Z2), com 5% em massa de ABS SV-165 moído e com a entrada de 45% em massa de ABS SV-165 e 50% em massa do ABS SD-190H na Z1, promoveram uma redução na densidade de 7%, aumento da resistência ao impacto de 13%, HDT e a deformação na tração e flexão se mantiveram com os valores iguais aos da amostra controle ABS/B, possibilitando a aplicação deste compósito em substituição ao ABS na indústria automobilística.

Palavras-chave: ABS, extrusão, microesferas ocas de vidro, densidade, tratamento superficial.

ABSTRACT

The application of polymeric materials in automobiles have increased due to weight reduction and the large number of possible applications of these materials. The poly (acrylonitrile-co-butadiene-co-styrene) (ABS) is widely used in the automotive industry, normally inside vehicles because of its excellent impact resistance and optimal balance of other properties combined with the cost. In order to reduce the density and cost of polymeric parts, the hollow glass microspheres (HGM) have been used in the development of composites with polymeric matrix. HMG are spherical glass particles of average diameter from 15 to 65 μm thin-walled from 0.5 to 1.5 μm and especially low density from 0.12 to 0.60 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. In this study, the investigated variables were: the percentage by mass of HGM (2.5, 5.0 and 7.5%), type of microsphere with different compressive strength values and different densities (S038HS and S060HS), feeding zone of the HGMs in the twin screw extruder, being Z1 the conventional feeding zone and Z2 in the center of the extruder. The incorporation of ground ABS SV-165 has been evaluated in the microspheres Z2, incorporation of ABS SD-190H (high-impact) to the composite, and finally the surface treatment of the HGMs with Triethoxyvinylsilane. The extruded composites were analyzed with and without enhancing the physical, morphological, thermal, chemical and rheological, emphasizing the properties of interest in the automotive industry: impact resistance, heat deflection temperature (HDT), deformation, bending strength and density. The different compressive strengths of the microspheres did not confer significant changes in the composites. The Z2 kept strengthening integrity whereas Z1 obtained a homogeneous distribution. Z2 in strengthening the clusters have been validated in trials with oscillating rheometer and the micrographs under the SEM. Considering the properties of interest of the study, 5% by weight HGM afforded the best results for the properties of impact resistance, HDT, creep, flexural strength and density. The use of ABS SV-165 ground in the center of the extruder together with HGM assisted in enhancing the homogeneity of the input matrix. The incorporation of ABS SD-190H Z1 promoted increase of the deformation and impact strength of the composite, assigned to the composite addition of butadiene, but the reduced thermal stability of the composite, as visualized by thermogravimetry and thermal dynamic mechanical analysis technique. The surface treatment with Triethoxyvinylsilane proposed for the HGMs led to improvements in composite properties due to the possible interaction of Triethoxyvinylsilane with the acrylonitrile monomer, viewed in the Fourier transform infrared spectroscopy assay. It is concluded that the composite microsphere S038 having the lower compressive strength and low density, surface treated with Triethoxyvinylsilane, incorporated in the center of twin screw extruder (Z2) with 5% by weight of ABS SV-165 and the ground 45% by weight of input ABS SV-165 and 50% by weight of ABS SD-190H Z1, promoted a reduction in the density of 7% increase in impact resistance of 13%, HDT and tensile and bending deformation remained with values equal to the sample control ABS/B, enabling the application of this composite replacing ABS in the automotive industry.

Keywords: ABS, extrusion, hollow glass microspheres, density, surface treatment.

1 INTRODUÇÃO

As inovações tecnológicas relacionadas aos materiais poliméricos são responsáveis por avanços importantes nas áreas como aeronáutica, petroquímica, naval, bioengenharia, biomédica, automobilística, construção civil, sendo estimulados principalmente por preocupações ambientais e econômicas (NETO e PARDINI, 2006; ALVES e colaboradores, 2010).

O desenvolvimento de novos materiais tem sido impulsionado principalmente pela necessidade de componentes com baixa densidade e que atendam aos requisitos de elevada resistência mecânica durante a sua utilização (REZENDE; COSTA e BOTELHO, 2011).

A aplicação de materiais poliméricos utilizados nos veículos de passeio tem aumentando em função da redução de custo e do grande número de aplicações desses materiais (HEMAIS, 2003). A composição dos materiais utilizados nos veículos de passeio divide-se em, 57% aço, 14% polímeros e borrachas, 8% alumínio, 3% vidro e 18% outros, sendo que na década de 70 eram utilizados em média, 30 quilos de polímeros nos veículos e no final da década de 90, cerca de 180 quilos (HEMAIS, 2003; AUTOMOTIVE NEWS BRASIL, 2012).

A indústria automobilística no Brasil e no mundo tem seguido a tendência do desenvolvimento tecnológico e também de design mais arrojado e diferenciado, que somente os materiais poliméricos permitem, pois estes possuem maior flexibilidade para desenvolvimentos com um custo menor, permitindo que a indústria automobilística se mantivesse competitiva, tivesse um bom desempenho econômico e apresentasse produtos de qualidade a seus clientes. Contudo, o motivo principal do emprego de materiais poliméricos se deve a redução de massa dos veículos, tendo como consequência a redução do consumo de combustível (FUCHS e colaboradores, 2008).

Segundo estudo realizado pelo *Institute for Energy and Environmental Research Heidelberg* em 2005 (IFEU-Institute, 2005), a redução de massa nos veículos tem efeito direto no consumo de combustível e conseqüentemente, há a um decréscimo da emissão de gás carbônico (CO₂). A redução de 100 kg em veículos de passeio à gasolina, por exemplo, evita a emissão de 2,3 toneladas de gás carbônico durante a vida útil do veículo (SANTOS, 2012).

Para alcançar a redução de massa desejada nos automóveis, a indústria automobilística tem utilizado a mais variada gama de materiais compósitos, conhecidos por combinar dois ou mais materiais macro constituintes distintos que geralmente diferem em composição química e/ou física, com o objetivo de melhorar propriedades específicas, diferentes daquelas que se

apresentam em apenas um dos componentes (CALLISTER, 2007, REZENDE; COSTA e BOTELHO, 2011). Os materiais compósitos podem ser encontrados em diversas partes dos automóveis, desde painéis, para-choques e tanques de combustíveis (ZAH e colaboradores, 2007).

O poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) (ABS) é um dos termoplásticos mais utilizados na indústria automobilística, normalmente no interior de veículos, em função de sua excelente resistência ao impacto e um ótimo equilíbrio das demais propriedades aliadas ao seu custo. Este polímero muitas vezes é usado em placas extrusadas que são posteriormente conformadas pelo processo de termoformagem a vácuo ou *vacuum forming*, que permite assim a obtenção das mais variadas peças (JO e colaboradores, 2012).

Buscando diminuir a densidade e o custo de peças plásticas, as microesferas ocas de vidro têm sido incorporadas em compósitos de poliuretano (PU) (IM; ROH e KIM, 2011), em compósitos de resina epóxi (YUNG; ZHU e XIE, 2009) em compósitos de resina poliéster (LEORATTO e colaboradores, 2012) em polímeros como polipropileno (PP) (BARBOZA e DE PAOLI, 2002), polietileno de alta densidade (HDPE) (PATANKAR e colaboradores, 2009) e em misturas poliméricas de ABS com policarbonato (PC) (JIE; HONGYAN e SHUJUN, 2011). Li, Luo e Lin, (2013), ao acrescentarem de 5 a 20% em massa de microesferas ocas de vidro ao poli (succinato de butileno) (PBS), obtiveram uma redução de 17% na densidade do compósito.

Neste estudo serão avaliadas as propriedades dos compósitos de ABS com microesferas ocas de vidro, obtidos pelo processo de extrusão, de diferentes percentuais, densidades e resistência à compressão de microesferas, dois pontos de alimentação de microesferas ocas de vidro na extrusora duplarrosca, incorporação de ABS moído junto as microesferas, incorporação de ABS SD-190H com teor elevado de butadieno e tratamento superficial do reforço com Trietóxivinilsilano.

A contribuição acadêmica deste estudo incide na proposta de uma metodologia para incorporação de microesferas ocas de vidro buscando manter a integridade dessas durante o processamento, bem como o desenvolvimento de um produto com potencial aplicação na indústria automobilística, considerando que o decréscimo da densidade do produto possa promover uma redução do consumo de combustível nos veículo e consequente redução na emissão de gás carbônico.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

É objetivo geral deste estudo avaliar a influência de diferentes percentuais em massa, densidades e pontos de alimentação de microesferas ocas de vidro, no processo de extrusão, incorporadas em compósitos de poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno).

2.2 Objetivos Específicos

São objetivos específicos deste estudo:

- Determinar, entre dois pontos diferentes de alimentação das microesferas ocas de vidro no ABS, pelo processo de extrusão, o local que propiciar a maior integridade das mesmas e o melhor conjunto de propriedades;
- Avaliar a influência de três diferentes percentuais em massa de microesferas ocas de vidro incorporadas na matriz ABS, pela avaliação de propriedades morfológicas, mecânicas, físicas, térmicas, químicas e reológicas;
- Investigar a influência de diferentes densidades de microesferas (S038 e S060) na densidade final dos compósitos com ABS;
- Investigar a influência na distribuição das microesferas ocas de vidro na matriz de ABS, com a incorporação de ABS moído junto com as microesferas ocas de vidro na zona central da extrusora;
- Avaliar a incorporação de ABS SD-190H (alto impacto) nas propriedades finais do compósito;
- Avaliar a influência do tratamento superficial das microesferas ocas de vidro com Trietóxivinilsilano nas propriedades do compósito;

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Materiais poliméricos e o mercado automobilístico

A indústria automobilística vem buscando o decréscimo da utilização de combustível, para isso a redução de massa de seus produtos é o método mais eficaz para diminuir o consumo de combustível. Um decréscimo de 10% na massa do veículo, por exemplo, resultará em uma economia de combustível de 7% na cidade e de 4% em rodovias (ARAÚJO e NAVEIRO, 1997). Em 2012, a empresa Lanxess Energizing Chemistry declarou que uma redução de 100 quilos na massa total do veículo economiza até 0,4 L de combustível por 100 km (LANXESS, 2012).

No Brasil, o consumo de combustível vem aumentando gradativamente com o passar dos anos (Figura 1) e comparando-se o ano de 2011 e 2012, houve um aumento de 6,1% no consumo de combustível, segundo a Agência Nacional de Petróleo (ANP, 2012).

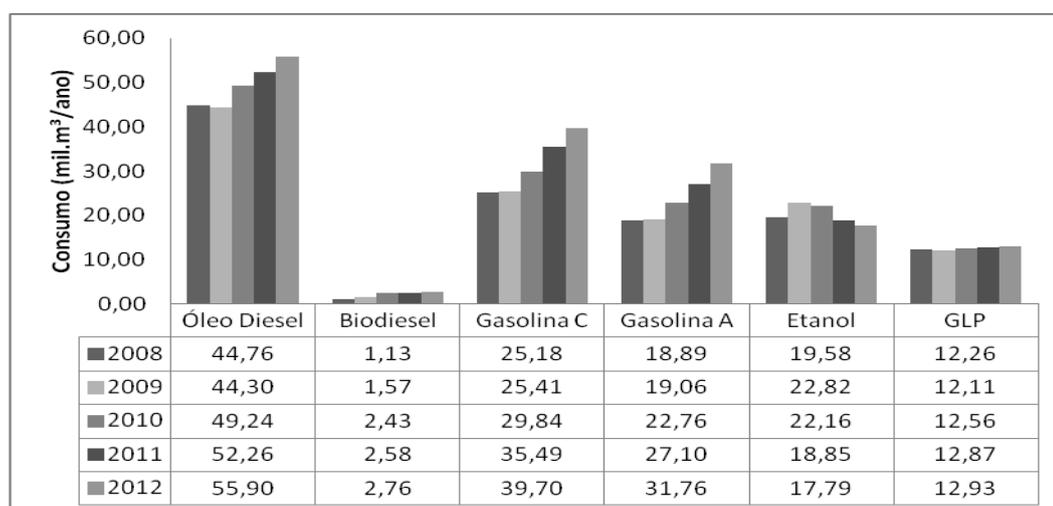


Figura 1- Consumo de combustível no Brasil de 2008 a 2012 (ANP, 2012).

Diante do crescente aumento da utilização de veículos em todo o mundo, os mesmos começaram a ser projetados com materiais mais leves e recicláveis, sendo essa tendência irreversível. Os setores de desenvolvimento das grandes corporações começaram a fazer uso de polímeros em itens que não exigiam grandes esforços mecânicos e o uso de compósitos em locais que antigamente apenas o aço poderia ser utilizado (NÓBREGA; FRITZ e SOUZA, 2004; FUCHS e colaboradores, 2008).

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Segundo Hemais, (2003), aproximadamente a cada 100 kg de peças poliméricas utilizadas em um veículo, 200 a 300 kg de outros materiais deixam de ser consumidos.

Os principais polímeros termoplásticos utilizados na indústria automobilística são apresentados no Quadro 1 (HEMAIS, 2003).

Polímero	Propriedades	Peças produzidas e utilizadas em veículos
Polietileno de alta densidade (HDPE)	Baixo custo Resistência a temperatura e a solventes Fácil processabilidade	Caixa de emergência, reservatório de água do para-brisa, tanque de combustível.
Polipropileno (PP) e suas composições	Estabilidade dimensional Flexibilidade Baixo custo Excelente combinação impacto/rigidez	Caixa de bateria, corpo do filtro de ar, console, frisos laterais, inserto de descansa braço, revestimento de porta malas.
Polycarbonato (PC)	Resistência ao impacto Propriedades elétricas Resistência a chama Capacidade de refletir a luz	Faróis, lanternas, painel de instrumentos.
Poliuretano (PU)	Excepcional resistência à abrasão, absorvedor de energia, isolamento acústico, fácil processabilidade.	Revestimento dos bancos, Preenchimento de para-choque, para choque, tapes suporte do motor.
Poli (cloreto de vinila) (PVC)	Alta resistência à chama Semelhança ao couro Flexibilidade de processamento	Filtros de ar e de óleo, revestimento de bancos, revestimento de fios e cabos elétricos, perfis de acabamento.
Poli (estireno - acrilonitrila) (SAN)	Resistência a intempéries Ótima processabilidade Resistência ao impacto Resistência a baixas temperaturas	Grades de ventilação
Poli (acrilonitrila- <i>co</i> -estireno- <i>co</i> -butadieno) (ABS)	Alta resistência química Ótima processabilidade Resistência ao impacto Resistência a baixas temperaturas Grande estabilidade dimensional	Grades, calotas, painel de instrumentos, carcaças de lanternas e faróis, acabamentos diversos internos e externos em veículos.

Quadro 1 - Principais polímeros termoplásticos utilizados na indústria automobilística (HEMAIS, 2003).

Buscando melhorar as propriedades dos polímeros e reduzir a densidade ou massa para os materiais utilizados na indústria automobilística, cargas vêm sendo incorporadas em matrizes poliméricas, dando origem aos mais diferentes compósitos.

A incorporação de reforços a uma matriz polimérica termoplástica é capaz de melhorar as propriedades mecânicas da matriz (BASURTO e colaboradores, 2013).

Li e Cai (2011), ao incorporarem 10 a 30% em massa de fibra de carbono à matriz polimérica de poli (acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) (ABS) com Poliamida 6 (PA6), observaram um aumento de 61% na resistência a tensão sob tração e um aumento no módulo de 2200 MPa para 4700 MPa.

3.2 Compósitos

Os materiais compósitos são caracterizados por serem sistemas multifásicos, tanto na escala microscópica (interface matriz/reforço) quanto na macroscópica (matriz/reforço), ou seja, são constituídos da combinação de pelo menos dois materiais distintos, que após a sua mistura, apresentam propriedades de interesse diferentes dos materiais que o originaram (BERNARDI, 2003; SOARES, 2012). Em geral, os materiais compósitos são formados por dois componentes, um material denominado de matriz e outro denominado de reforço, esse podendo ser incorporado na matriz de diferentes formas (CUPERTINO, 2009).

O estudo para combinar vários materiais para produzir uma nova geração de compósitos visa à melhoria de características tais como a rigidez, a tenacidade, a resistência a elevadas temperaturas e à temperatura ambiente (HARADA e WIEBECK, 2005).

Segundo Neto e Pardini, (2006), os compósitos se dividem em naturais e sintéticos. Dentro desses pode-se enumerar uma série de outras classificações em função do reforço utilizado, que pode ser fibra, partícula ou inúmeras outras formas (Figura 2).

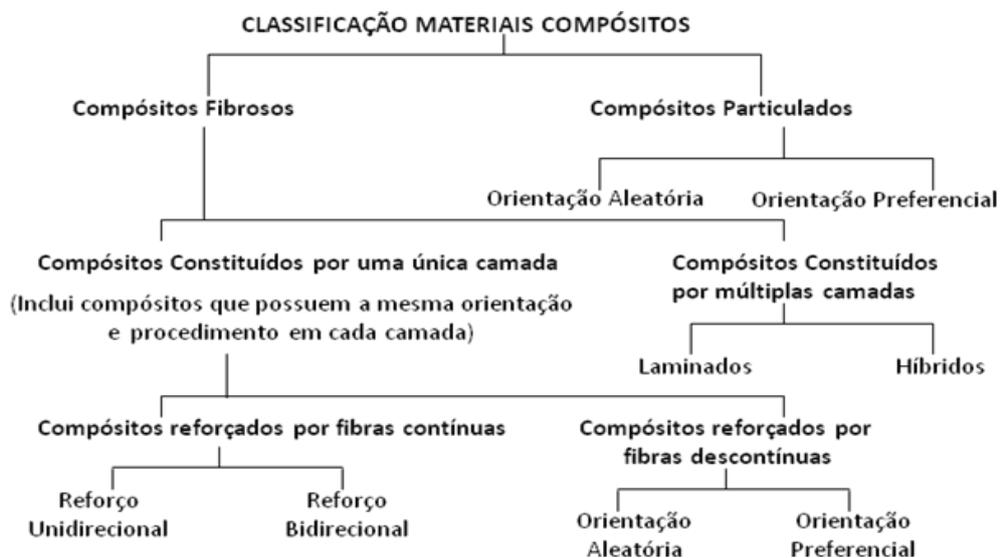


Figura 2 - Classificação dos materiais compósitos (VENTURA, 2009).

Os materiais compósitos têm ampliado sua aplicação nos mais diferentes mercados, destacando o de transportes com 31%, na construção civil com 19,7%, na marinha com 12,4%, equipamentos elétrico/eletrônico com 9,9%, em produtos de consumo com 5,8%. O mercado aeroespacial está em expansão, pois utiliza 0,8% de materiais compósitos em sua composição, contudo, em um modelo Boeing isso representa 50% do peso da aeronave (VENTURA, 2009; SILVA e NOHARA, 2010).

3.2.1. Matriz nos compósitos

Segundo Neto e Pardini, (2006), a matriz é a fase aglutinante que tem por finalidade proteger a fase do reforço, que por sua vez tem o intuito de transferir esforços mecânicos, trabalhando juntamente com a matriz. O elemento matricial pode ser formado a partir de diferentes tipos de materiais, desde que sejam capazes de cumprir as funções de: manter a orientação das fibras e seu espaçamento; transmitir as forças de cisalhamento entre as camadas de reforço e fornecer proteção ao elemento de reforço contra danos superficiais (BERNARDI, 2003). As propriedades da matriz influenciam diretamente as propriedades do compósito (VENTURA, 2009).

As matrizes termoplásticas comparadas às termorrígidas apresentam maior resistência ao impacto, maior temperatura em serviço, menor absorção de água, menor custo de processamento em larga escala, menor custo no transporte e estocagem e a possibilidade de reciclagem do rejeito, uma vez que matrizes termorrígidas dificultam a reciclagem (BATISTA, 2012).

Em função da alta exigência de características nos compósitos com relação a propriedades mecânicas, dentre as matrizes poliméricas mais utilizadas destacam-se as poliamidas (PA), poliimidas (PI), poli(éter-éter-cetona)(PEEK), poli(éter-imida)(PEI) e poli(sulfeto de fenileno)(PPS) (REZENDE; COSTA e BOTELHO, 2011). Na indústria automobilística, materiais com propriedades inferiores aos anteriormente citados, são comumente utilizados na fabricação de peças internas e externas, fabricadas em policarbonato (PC), polietileno de alta densidade (HDPE), polipropileno (PP) e ABS (HEMAIS, 2003).

3.2.1.1 Poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno)

O poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) (ABS) é um copolímero formado por três diferentes monômeros (Figura 3) (ULRICH, 1993).

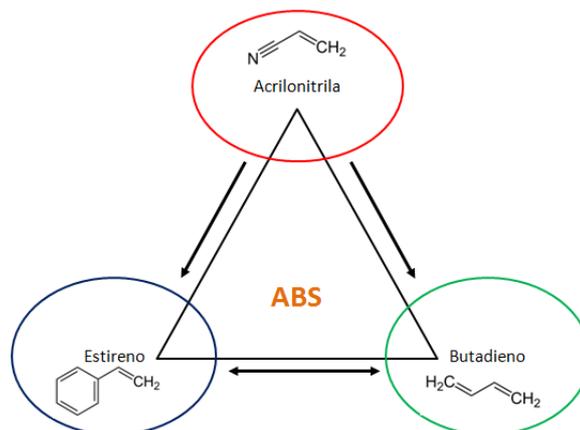


Figura 3 - Estruturas químicas dos monômeros do copolímero ABS (Adaptado RUTKOWISK,1986).

O ABS pode ser sintetizado por polimerização em massa, porém é normalmente produzido a partir do processo de *graftização* por emulsão a qual possibilita um melhor controle da estrutura e morfologia do ABS com posterior método de mistura. O processo de produção inicia com a polimerização por emulsão do butadieno transformando em polibutadieno (PB). Após pelo processo de *graftização* por emulsão, partículas de estireno-co-acrilonitrila (SAN) são *graftizados* na fase PB, formando o modificar de impacto do ABS, PB-g-SAN, que melhora a interação entre a fase rígida, SAN e a fase dispersa, PB. Por meio do método de mistura mecânica a fase SAN é misturada com o modificador de impacto PB-g-SAN, formando o polímero ABS comercializado (Xu e colaboradores, 2005).

Segundo Blom e colaboradores, (2006), o ABS é formado por uma fase contínua de estireno/acrilonitrila e a alteração no teor de butadieno no copolímero, promove a melhoria das propriedades de resistência ao impacto. Na polimerização por emulsão o tamanho das partículas de fase dispersa (PB) varia de 0,1-1,0 μm , sendo este tamanho decisivo na resistência ao impacto do ABS (Xu e colaboradores,2005).

Kim e colaboradores, (1991), avaliaram a influência da quantidade do monômero de acrilonitrila (AN) na tenacidade do ABS, sendo as principais variáveis a quantidade de AN na fase SAN do modificar de impacto (PB-g-SAN) (14,2-37,5% em massa), e o teor de AN na fase matriz SAN (14,7-40% em massa), sendo observado que quando o teor de AN era maior

na matriz do que no modificador de impacto as propriedades mecânicas do ABS apresentavam resultados superiores.

O ABS é de interesse tecnológico, pois possibilita a obtenção de propriedades específicas, pela modificação nas quantidades de monômero presente no método de polimerização (SANTOS, 2010). O monômero de acrilonitrila contribui na resistência térmica e química, o monômero de butadieno proporciona resistência ao impacto e flexibilidade e o monômero de estireno contribui para a boa processabilidade e rigidez (ULRICH, 1993).

O ABS pode ser processado por injeção quando há a necessidade de peças com alta qualidade, por extrusão para a produção de placas, tubos e perfis e o método de termoformagem a vácuo é muito utilizada, pelo baixo custo de produção dos moldes e pela facilidade na produção de peças poliméricas (MOORE, 1973, HOSSEINI; BERDYSHEV e MEHRABANI-ZEINABAD, 2010).

Em função das suas propriedades, o ABS é utilizado como componente em misturas poliméricas com policarbonato (PC) e poli(tereftalato de butileno) (PBT) com o intuito de melhorar a resistência ao impacto, como no estudo de Jo e colaboradores, (2012) que prepararam uma mistura polimérica de ABS com poli(ácido láctico) (PLA) com percentuais de 50/50% em massa e 40/50% em massa com o intuito de reduzir o custo do material, uma vez que o ABS é mais caro que o PLA, buscando aumentar os recursos renováveis em peças utilizadas no interior dos veículos.

O ABS reforçado com fibra de vidro, nas proporções de 20 a 40% em massa de fibra de vidro, fibras naturais, talco entre outras, apresentam redução na contração do polímero (MOORE, 1973).

Ramaraj, (2006), preparou compósitos de ABS com fibras naturais (juta, sisal e bambu) com teores de 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5 e 15,0% em massa, visando à redução de custo de peças utilizadas na indústria automobilística, aeroespacial, telecomunicações, elétrica e em diversos aparelhos. Observou que as propriedades de resistência à tração e densidade foram similares as do ABS virgem, entretanto, a resistência ao impacto, temperatura de deflexão térmica (HDT) e a deformação do material sob tração, diminuíram de forma significativa. O custo destes compósitos foi inferior ao do ABS puro.

Jiang e colaboradores, (2005), prepararam compósitos de ABS com percentuais de 2 a 30% em massa de micropartículas de carbonato de cálcio em extrusora duplarrosca. Observaram um aumento no módulo de elasticidade sob tração do ABS, porém uma redução na resistência ao impacto, quando comparado ao ABS puro.

Basurto e colaboradores, (2013), utilizaram uma extrusora duplarrosca para a fabricação do compósito de ABS com 5 e 10% em massa de fibra de vidro tipo E, normalmente utilizado na indústria automobilística. Primeiramente o ABS foi seco, a fim de evitar possíveis degradações por hidrólise, em função da umidade durante o processo e após ABS com fibra de vidro foram extrusados a uma temperatura de 230°C e a velocidade da rosca a 100 rpm. Foi observado que a presença da fibra de vidro proporcionou um aumento de 25% na HDT do compósito, porém a tenacidade do compósito reduziu 80%, devido ao aumento de rigidez do mesmo.

Ozkoc e colaboradores, (2004), misturaram ABS com 30% em massa de fibra de vidro curtas, com diâmetro de 13 μm , em uma extrusora duplarrosca com rotação de 200 rpm e temperaturas de processamento variando entre 195 e 240°C. No estudo, observaram que a resistência ao impacto reduziu de 17 para 4 kJ/m², a resistência a tensão sob tração, aumentou de 44 para 78 MPa e o módulo de elasticidade aumentou de 2240 para 6500 MPa, em função do reforço aumentar a rigidez do compósito.

Owen e Harper, (1999), ao extrusarem ABS com 6 e 18% em massa de trióxido de antimônio (Sb₂O₃) como retardante de chama, em uma extrusora duplarrosca, observaram através da técnica de Análise térmica dinâmica mecânica (DMTA), que as temperaturas de transição vítrea do butadieno de aproximadamente -62°C e de 106°C do estireno mantiveram-se inalteradas.

Estudos têm sido realizados em âmbito acadêmico e industrial com ABS buscando melhorar suas propriedades com o acréscimo de uma fase de reforço, e quando possível proporcionando redução de massa e custo.

3.2.2. Reforços em compósitos

Em muitos casos, reforços são adicionados em matrizes termoplásticas, buscando o desenvolvimento de compósitos com propriedades de interesse para a indústria automobilística tais como: baixa densidade, aumento da rigidez, elevada resistência mecânica, química e térmica (BATISTA, 2012).

Cargas podem ser definidas como materiais sólidos, não solúveis, que são adicionadas aos polímeros, podendo ser classificadas como cargas de reforço, responsável por alterar propriedades físicas do material, ou carga de enchimento (inerte) que normalmente são utilizadas para aumento da massa final e por consequência, diminuir os custos do produto. Os

reforços podem se apresentarem na forma de fibras contínuas picadas e partículas (Figura 4) (RABELLO, 2000; NETO e PARDINI, 2006).

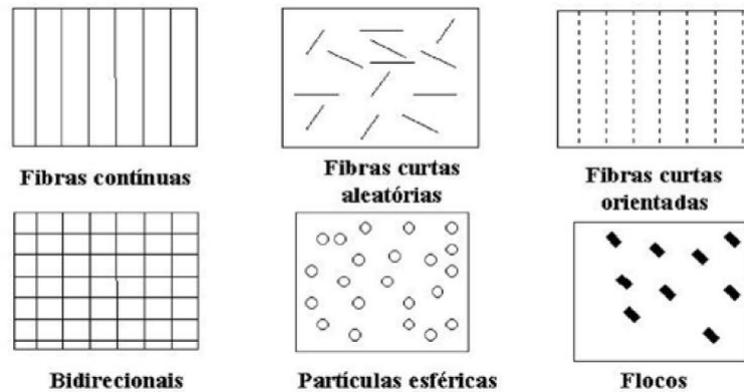


Figura 4- Geometria e orientações das fibras utilizadas como reforço em compósitos (VENTURA, 2009).

A Tabela 1 apresenta as densidades de algumas cargas de reforço que são utilizadas comumente em matrizes poliméricas.

Tabela 1. Tipos de cargas de reforço e suas densidades (BARBOZA e DE PAOLI, 2002); (MARINELLI e colaboradores, 2008)

Cargas	Densidade (g.cm⁻³)
Carbonato de cálcio	2,7
Talco	2,6
Esferas de vidro	2,5
Fibra de vidro	2,5
Linho	1,5
Sisal	1,5
Fibra de carbono	1,4
Fibra de aramida	1,4
Perlita	0,29
Microesferas ocas de vidro	0,15 - 0,60

As microesferas ocas de vidro são cargas inorgânicas que começaram a ser estudadas na metade do século XX, em função da necessidade de materiais com menor densidade e com elevada resistência à pressão, para a utilização em submarinos e cápsulas de mergulho (TROFIMOV, 2006).

3.2.2.1 Microesferas ocas de vidro

As microesferas ocas de vidro (Figura 5) se caracterizam por serem partículas esféricas de vidro com um diâmetro médio de 15 a 65 μm , com paredes finas, de 0,5 a 1,5 μm e principalmente com baixa densidade de 0,12 a 0,60 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Sua presença geralmente exerce um baixo impacto sobre o processamento para a confecção do compósito, devido às baixas proporções utilizadas (YALCIN e colaboradores, 2012).

As microesferas ocas de vidro têm sido amplamente aplicadas em diversas áreas, tais como, em explosivos para aumentar o rendimento dos mesmos, em argamassa de cimento, melhorando o isolamento térmico, e também em placas para o processo de *sheet moulding compound* (SMC) e *bulk moulding compound* (BMC), reduzindo a densidade das peças, como por exemplo, de 1,8 para 1,3 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (TROFIMOV, 2006).

Segundo Li, Luo e Lin, (2013), as microesferas são esferas de vidro rígido externamente e no seu interior possuem um gás inerte (hidrogênio) que resulta em propriedades únicas, como densidade reduzida, baixa condutividade térmica e uma constante dielétrica baixa.

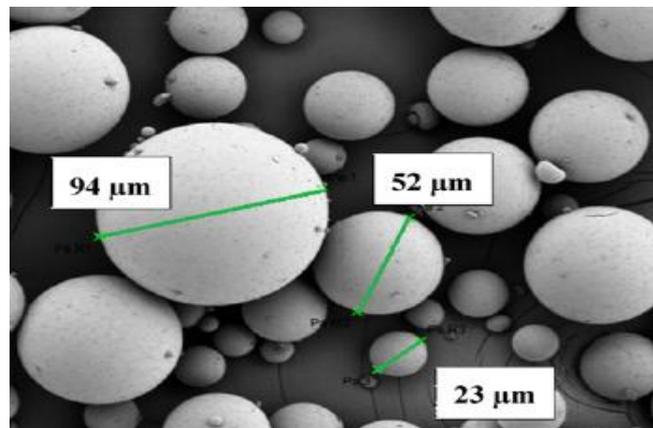


Figura 5- Microscopia eletrônica de varredura da microesfera S38 da 3M™ (XIE e colaboradores, 2011).

Devido à baixa densidade das microesferas, a incorporação deste tipo de carga nos polímeros proporciona redução da massa de peças extrusadas, injetadas, moldadas ou obtidas por diferentes tipos de processamento, conferindo ao material final uma constante dielétrica e

propriedades de isolamento térmico, devido à inclusão de “bolhas” de ar permanentes por toda a matriz polimérica (BARBOZA e DE PAOLI, 2002).

Yung e colaboradores, (2009), sugeriram que o volume percentual a ser utilizado na incorporação das microesferas é calculado pela Equação 1.

$$V_f = \frac{W_f}{W_f + (1 - W_f) \frac{\rho_f}{\rho_m}} \quad \text{Equação (1)}$$

Sendo, V_f é o volume final em %, W_f é a fração em massa em g de microesfera nos compósitos, ρ_f e ρ_m são as densidades em g.cm^{-3} da microesfera e da matriz pura, respectivamente.

Diferentes teores de incorporação de microesferas ocas de vidro são utilizadas para obtenção de compósitos. No compósito de poliéster com microesferas de vidro, Leoratto e colaboradores, (2012), utilizaram de 2,5 a 15% em massa de microesfera, enquanto Barboza e De Paoli, (2002), em uma mistura com polipropileno (PP) utilizaram um percentual aproximado de 10% em massa, correspondente a 20% em volume e Patankar e colaboradores, 2009, em mistura com polietileno de alta densidade (HDPE) utilizaram 10, 20 e 30% em massa de microesferas de vidro.

Liang, (2014), realizou a mistura de PP com 5,0; 10,0; 15,0 e 20% de microesferas ocas de vidro em massa e observou que conforme o acréscimo do reforço aumentava a condutividade térmica reduzia em função das microesferas dificultarem a rota de passagem do fluxo de transferência de calor, assim reduzindo a condutividade térmica do compósito, conforme a Figura 6.

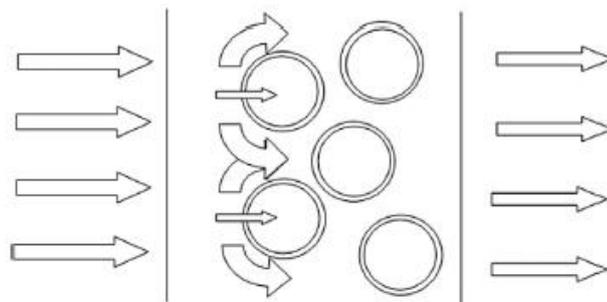


Figura 6 - Sistema de transferência de calor, em um compósito com microesferas ocas de vidro (LIANG, 2014).

A concentração de microesfera é um fator importante no controle da viscosidade, da densidade e das propriedades mecânicas dos compósitos que serão formados entre as cargas e as matrizes poliméricas (LEORATTO e colaboradores, 2012). Além da concentração e da interação entre matriz e as microesferas, o processamento de incorporação desse reforço é importante.

3.3 Processos para a obtenção de compósitos

O processo de moldagem por transferência de resina (RTM) é utilizado para a incorporação de cargas em matrizes termorrígidas e termoplásticas e pode ocorrer de duas maneiras: o reforço, na forma de fibras curtas, é adicionado ao polímero antes da transferência de resina ou a pré-forma de fibra é previamente acondicionada no molde e o polímero é injetado posteriormente após o fechamento do molde (NETO e PARDINI, 2006). Para matrizes termoplásticas, outro processo muito utilizado para incorporação de cargas é o processo de extrusão.

3.3.1 Processamento por extrusão

O processamento por extrusão é um processo simples, sendo considerado um processo primário, pois o material é processado e reciclado por este, que normalmente é utilizado na produção de componentes contínuos como: tubos, filmes, placas e alguns perfis complexos (MICHAELI e colaboradores, 1998).

A incorporação de cargas em matrizes poliméricas é realizada em uma extrusora monorroscas ou duplarrosca com o controle de velocidade e temperaturas, de acordo com o polímero matriz do compósito, porém a dificuldade é manter a integridade da carga (YALCIN e colaboradores, 2012).

Patankar e colaboradores, 2009, utilizaram uma extrusora duplarrosca para a preparação de compósitos de PE com a adição de microesferas de vidro, sem tratamento, na zona de alimentação, evidenciando ao fim do estudo que a mistura foi adequada, pois houve uniformidade na distribuição das microesferas na matriz e não foi observado microesferas fragmentadas por MEV. A resistência à tração do polietileno com microesferas ocas de vidro aumentou com o aumento percentual de microesferas de vidro, com redução na deformação.

Im e colaboradores, (2011), incorporaram 1, 3 e 5% em massa de microesferas ocas de vidro sem tratamento em uma matriz de poliuretano termoplástico (TPU) em uma extrusora duplarrosca ainda na zona de alimentação, com uma razão de alimentação e velocidade de $100 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ e 300 rpm respectivamente, constatando uma redução na densidade do compósito e um aumento na resistência à tração conforme o aumento no percentual da carga, e observaram a interação da matriz com a carga por meio de análises de espectroscopia de infravermelho (FTIR).

Yalcin e colaboradores, (2012), alimentaram a matriz de PP do compósito na zona de alimentação da extrusora e as microesferas juntamente com pó de madeira foram incorporadas na zona central da extrusora, sendo observado que 90% da carga resistiu a quebra durante o processamento, atingindo a meta que era de 70% de carga nas placas extrusadas para posterior utilização em outros processos.

Torres e Bush, (1999), alimentaram a matriz polimérica de PP e a carga de fibra de vidro com percentuais de 3 e 6% em massa na zona de alimentação da extrusora e observaram a integridade das fibras no compósito final.

Segundo Zampaloni e colaboradores, (2007), o cisalhamento durante o processamento pode causar quebra das cargas muito frágeis como fibras, porém o fato da mistura não estar bem homogênea pode afetar o desempenho mecânico final do compósito.

Compósitos obtidos pelo processo de extrusão, no formato de placas, podem ser conformados pelo processo de termoformagem a vácuo (TORRES e BUSH, 1999).

3.3.2 Processo de termoformagem a vácuo

O processo de termoformagem a vácuo é uma das técnicas mais populares na indústria de transformação de termoplásticos, sendo utilizada, principalmente, para a fabricação de embalagens, para dispositivos médicos, para produtos eletrônicos, para recipientes de alimentos e peças para veículos (HOSSEINI; BERDYSHEV e MEHRABANI-ZEINABAD, 2010).

Placas extrusadas podem ser conformadas pelo processo termoformagem a vácuo (Figura 7), que consiste no aquecimento da placa, que após é depositada sobre um molde e conformada com o auxílio de vácuo, posteriormente a peça já pronta é resfriada e retirada do molde (SONG e colaboradores, 1999).

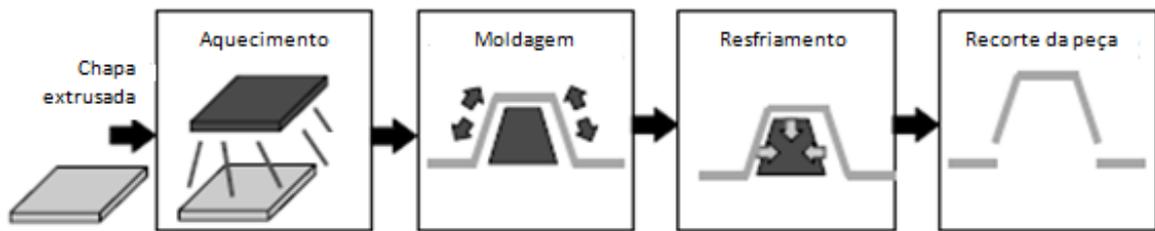


Figura 7 - Passos do processo de termoformagem a vácuo (TORRES e BUSH, 1999).

Diversos materiais compósitos têm sido utilizados no processo de termoformagem, utilizando-se diferentes tipos de reforços tais como fibras contínuas e pequenas, porém o principal problema está associado a fibras contínuas pela capacidade limitada de estiramento sem romper durante a termoformagem (TORRES e BUSH, 1999).

Torres e Bush, (1999), prepararam compósitos de PP com fibras de vidro longas, na forma de placas, e após submeteram ao processo de termoformagem a vácuo, observaram que a temperatura para a termoformagem da placa de PP com fibras de vidro aumentou em torno de 50°C quando comparado às placas de PP sem reforço e conferindo também estabilidade dimensional as peças obtidas.

O processo de moldagem por compressão pode ser utilizado para a obtenção de placas para posterior termoformagem.

3.4 Processamento por moldagem por compressão

O processo de moldagem por compressão está entre as técnicas de processamento mais antigas, sendo que o mesmo consiste em aquecer um molde fechado (macho-fêmea), com posterior alimentação de resina termorrígida ou termoplástico na cavidade do molde, onde a pressão e a temperatura diminuem a viscosidade e fazem a mesma ocupar as cavidades do molde. Este processo é adequado para a fabricação de peças, desde muito pequenas a grandes painéis de carrocerias de automóveis, sendo muito utilizado especialmente para produção de produtos reforçados com fibra de vidro (CALLISTER, 2007; TATARA, 2011).

Difallah e colaboradores, (2012), extrusaram ABS com pó de grafite e posteriormente moldaram por compressão para obtenção dos corpos de prova das amostras, a uma temperatura de 170 °C, por 12 minutos, a uma pressão de 60 bar.

Huang e Chiou, (1998), utilizaram uma duplarroscas para a mistura de ABS com fibras de carbono. O compósito obtido foi na sequência moldado por compressão a uma temperatura de 240°C, pressão de 147 bar, por 4 minutos, após sendo resfriado com água a temperaturas inferiores a 100°C, observando que o módulo de elasticidade sob tração aumentou de 2450 MPa para 3140 MPa com 30% em massa de fibra de carbono.

Zampaloni e colaboradores, (2007), obtiveram placas de PP com a fibra natural kenaf pelo processo de moldagem por compressão devido a esse processo ser uma alternativa de conformação de menor custo e bom desempenho para o caso de peças com geometrias simples. Posteriormente os autores termoformaram as placas e constataram a viabilidade do processo, porém todas as peças apresentaram ondulações em seus raios inferiores.

Silva e Nohara, (2010), no estudo com PEEK e fibra de carbono por moldagem por compressão, observaram a uniformidade de distribuição do reforço na matriz e utilizaram o ensaio de Análise térmica dinâmica- mecânica (DMTA) visando determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) a partir das curvas de tan delta (tan δ) e evidenciaram um aumento dessa temperatura, possivelmente devido à restrição que o reforço impõe a movimentação das cadeias poliméricas.

3.5 Compósitos poliméricos com microesferas ocas de vidro

As microesferas ocas de vidro vêm sendo utilizadas pelas indústrias em função da redução do encolhimento das peças de acabamento na indústria automobilística e por auxiliar na redução da densidade (ARUNIIT e colaboradores, 2012). Outro benefício da utilização deste tipo de reforço para a indústria automobilística foi observado por Yalcin e colaboradores, (2012), que visualizaram uma redução no empenamento e marcas de vazios de “rechupes” nas placas de polietileno com microesferas ocas de vidro sem tratamento, e uma melhora na definição dos cantos vivos de placas extrusadas.

Segundo Yung e colaboradores, (2009), o acréscimo de cargas como microesferas ocas de vidro promove mudanças nas propriedades do material sendo de extrema importância para a utilização dos mesmos. Os autores verificaram que a T_g no compósito de resina epóxi com microesferas de vidro aumentava com o acréscimo no percentual de microesfera (10 a 50% em massa), pois a interação entre a matriz e a carga restringia a mobilidade das cadeias poliméricas.

Yalcin e colaboradores, (2012), ao acrescentar percentuais de 5, 10, 15, 18,5% em massa de microesferas ocas de vidro em placas extrusadas de PP, observaram o decréscimo da

densidade do compósito que reduziu proporcionalmente ao aumento de microesferas, obtendo uma redução de 85% na densidade do compósito final, com redução da resistência ao impacto e aumento da rigidez.

Li, Luo e Lin, (2013), ao incorporarem 5 a 20% em massa de microesferas ocas de vidro no PBS, observaram que além da redução de densidade do compósito, o módulo de armazenamento (G') por reômetria oscilatória, aumentou conforme o aumento do teor de reforço na matriz, podendo ser este aumento, um indicativo de interação e de uma boa distribuição do reforço ao longo da matriz.

Em decorrência da natureza da matriz, a incorporação de um agente de acoplamento se faz necessário. O agente de acoplamento tem a finalidade de melhorar a adesão interfacial entre as microesferas e a matriz. Patankar e colaboradores, (2009), afirmaram que as propriedades resultantes nos compósitos com microesferas ocas de vidro dependem diretamente da interação entre reforço e matriz.

3.6 Tratamento das microesferas ocas de vidro: interface matriz-reforço

As microesferas ocas de vidro possuem ao longo da sua superfície grupamentos silanol (SiOH), que estão conectados por ligações químicas e essas ligações não são quebradas pelo processo de extrusão das microesferas (LEBLANC, 2002).

A interface entre a matriz polimérica e as microesferas ocas de vidro é feita por meio do grupo hidroxila $-\text{OH}$ que está na superfície da microesfera (Figura 8) (IM; ROH e KIM, 2011). O grupo hidroxila ($-\text{OH}$) na superfície das microesferas pode ser identificado por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (PATANKAR e colaboradores, 2009).

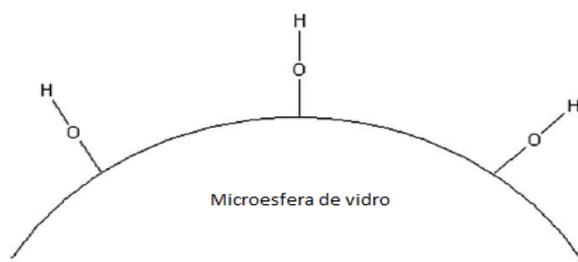


Figura 8 - Superfície da microesfera de vidro de borosilicato (PATANKAR e colaboradores, 2009).

Im e colaboradores, (2011), prepararam as microesferas ocas de vidro com Trietoxisililpropil ($O_3-Si-NH_2$) suspenso em dimetilformamida (DMF) que foi extrusado em extrusora duplarrosca com TPU, formando o TPU *graftizado* com microesferas ocas de vidro, facilitando a dispersão do reforço na matriz sem a incidência de aglomerados. Observaram-se nos espectros de FTIR de microesferas e TPU com 1, 3 e 5% em massa de TPU-g-microesferas, o aumento da banda $1720cm^{-1}$ referente ao estiramento dos grupamentos carbonila (C=O), das ligações entre as microesferas ocas de vidro tratadas superficialmente com o TPU.

Barboza e De Paoli, (2002), utilizaram PP *graftizado* com 6,7% de anidrido maleico, 4% em massa de peróxido de dicumila e 1% de benzofenona e Patankar e colaboradores, 2009, utilizaram 1% em massa de HDPE *graftizado* com anidrido maleico, enquanto que em estudos com TPU (IM; ROH e KIM, 2011), e ABS/PC (HONGYAN, 2011) com microesferas, nenhum agente de acoplamento foi utilizado, em função da natureza e características dos grupamentos que cada polímero possui ao longo da cadeia polimérica.

Patankar e colaboradores, (2009), verificaram que, quanto maior o percentual de microesfera de vidro no compósito, menor foi o percentual de deformação do mesmo, com um acréscimo na resistência à tensão sob tração, principalmente nas misturas onde foi utilizado anidrido maleico como agente de acoplamento, pois a alteração nas propriedades foi evidenciada em função da interação de matriz com a carga.

Zhu e colaboradores, (2014), no compósito de polietileno de baixa densidade (LDPE) com as microesferas ocas de vidro S038 e S060, realizaram um tratamento superficial no reforço com o agente de acoplamento γ -metacrililoiloxipropiltrimetóxisilano(KH-570) ($C_{10}H_{22}O_4Si$). Os autores observaram nas micrografias no MEV que os espaços entre as microesferas ocas de vidro e a matriz diminuíram, indicando a melhora na interação além de uma distribuição homogênea das microesferas ocas de vidro ao longo da matriz, melhorando assim a condutividade térmica do compósito.

Ahn e colaboradores, (2015), em seus estudos com poli(óxido de fenileno)(PPO) com 15% em massa de microesferas ocas de vidro, tratadas superficialmente com dimetilacetamina (DMAc), observaram melhora na interação entre matriz e carga, com conseqüente aumento da temperatura de transição vítrea de 200 para 214°C. Ao realizar o ensaio DMTA, observaram que o módulo de armazenamento (E') e os picos de $\tan\delta$ aumentaram proporcionalmente com o aumento do % de microesferas ocas de vidro, indicando a melhora na adesão interfacial entre o PPO e as microesferas ocas de vidro tratadas superficialmente.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

O ABS SV-0165 com resistência ao impacto IZOD de 245 J/m (ASTM D256-10) e o ABS SD-0190H com resistência ao impacto de 390 J/m (ASTM D256-10), ambos na forma de *pellets* são da marca Samsung Starex (China).

As microesferas ocas de vidro S038HS e S060HS (sem tratamento superficial) foram cedidas pela empresa 3M™ do Brasil, comercialmente denominadas Glass Bubbles®, suas características estão descritas na Tabela 2. No Apêndice A estão os laudos técnicos das microesferas ocas de vidro S038HS e S060HS utilizadas no estudo.

Tabela 2. Propriedades das microesferas ocas utilizadas (3M, 2013).

Características	Nomenclatura 3M™	
	S38HS	S60HS
Forma	Microesfera oca de parede fina	Microesfera oca de parede fina
Composição	Vidro borossilicato de sódio e cálcio	Vidro borossilicato de sódio e cálcio
Cor	Branca	Branca
Resistência compressão (MPa)	34,5	124
Densidade (g.cm ⁻³)	0,38	0,60
Estabilidade térmica (°C)	600	600

O Trietóxivinilsilano $\text{H}_2\text{C}=\text{CHSi}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (Figura 9), em estado físico líquido, é da marca Sigma- Aldrich® dos Estados Unidos foi utilizado nesse estudo na Etapa 5.

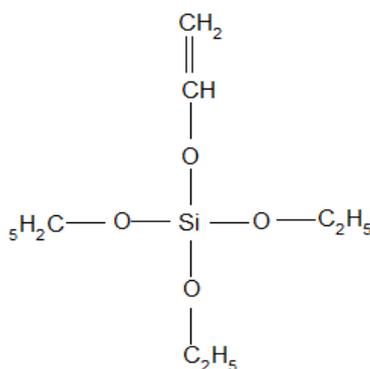


Figura 9 – Fórmula estrutural do Trietóxivinilsilano.

4.2 Métodos

A metodologia proposta para o desenvolvimento dos compósitos e as técnicas de caracterização das matérias-primas e dos compósitos de ABS com microesferas ocas de vidro serão descritos em sequência. O desenvolvimento de todo o estudo foi realizado em 5 Etapas.

4.2.1 Caracterização das matérias-primas

O ABS (ABS SV-165 e o ABS SD-190) foi seco em uma estufa marca Marconi (Brasil) que se encontra no Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul-LPOL/UCS. Utilizou-se circulação de ar por 24 horas na temperatura de 60°C conforme procedimento descrito por Jo e colaboradores, (2012) em seus estudos.

A análise granulométrica dos *pellets* de ABS e das microesferas ocas de vidro foi realizada segundo norma NBR NM248-03 em um peneirador eletromagnético da Contenco Ind. Comércio Ltda (Brasil), no Laboratório de caracterização de materiais da Universidade de Caxias do Sul – LCMAT, com vibração de 50% da capacidade total do equipamento, por 20 minutos.

A densidade do ABS (ABS SV-165 e do ABS SD-190) foi determinada pelo método de Arquimedes, segundo norma ASTM D792-08. A densidade das microesferas ocas de vidro foi realizada pelo método para líquidos com picnômetro, segundo norma ASTM D4052-95, sendo utilizado como líquido de imersão o etanol PA da marca Merck (Alemanha) com pureza de 99.9% e densidade de 0.7872 g.cm⁻³, no LPOL/UCS.

As propriedades dinâmico-mecânicas do ABS SV-0165 foram caracterizadas por DMTA sendo utilizado o modo de torção para a análise, segundo norma ASTM D5279-13, sendo realizado em um equipamento Physica MCR 101 (Brasil) modelo Anton Paar, com frequência de 1Hz conforme estudos de Oliveira, (2014) e foi realizado de -100 a 160°C com uma taxa de 3°C. min⁻¹, os corpos de prova mediam 50 x 12,7 x 3 mm, e os parâmetros foram retirados do estudo de Owen e Harper, 1999, no LPOL/UCS.

Com o ensaio de DMTA foi possível avaliar a efetividade do reforço na matriz nas Etapas 1 e 2, sendo obtido com o cálculo do Fator C (Equação 3), onde se calcula a razão entre o módulo de armazenamento (E') na região vítrea e na região elastomérica do compósito

a uma dada temperatura em relação aos mesmos módulos na mesmas regiões para o polímero puro (ROMANZINI E COLABORADORES, 2012).

$$C = \frac{E'_{v/E'} \text{ e compósito}}{E'_{v/E'} \text{ e polímero}} \quad \text{Equação (2)}$$

Foi realizada a caracterização térmica do ABS SV-0165 (*pellets*) por análise termogravimétrica em um equipamento da marca Shimadzu (Japão), modelo TGA-50, no LPOL/UCS, segundo norma ASTM D6370-09. A amostra de 10mg foi aquecida de 25 a 800°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ com fluxo de 50 mL.min⁻¹ de nitrogênio (N₂), conforme estudos realizados por Jie e colaboradores, (2011).

A análise do teor de cinzas por calcinação do ABS SV-165 foi realizada segundo norma ASTM D5630-13, o que permitiu avaliar a quantidade de pigmentos e outras cargas na composição do polímero. Foram realizadas três análises com uma massa de 2g e as amostras foram secas em uma estufa marca Marconi (Brasil) que se encontra no LPOL/UCS. Utilizou-se circulação de ar por 4 horas na temperatura de 60°C conforme procedimento descrito por Scaffaro e colaboradores, (2012) em seus estudos. Após as amostras foram colocadas em uma mufla da marca Fornitec (Brasil) a 580 °C por 6 horas.

Os dois tipos de microesferas ocas de vidro utilizadas foram caracterizadas por termogravimetria, segundo norma ASTM D6370-99, nas condições de aquecimento de 10 a 810°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ com fluxo de 50 mL.min⁻¹ de N₂, sendo utilizado uma amostra com 10 mg de cada microesfera, de acordo com parâmetros observados no estudo de Barboza e De Paoli, (2002) (LPOL/UCS).

A temperatura de deflexão térmica (HDT) das amostras foi determinada em equipamento da marca Polimate (Brasil), modelo Ceast no LPOL/UCS, conforme norma ASTM D648-07, com uma carga de flexão de 1,8 MPa, aumento de temperatura de 120°C.min⁻¹, iniciando com 20°C, sendo os parâmetros processuais conforme estudos de Scaffaro e colaboradores, 2012, com ABS.

A caracterização morfológica do ABS foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Shimadzu (Japão), no LCMAT/UCS, operando com tensão de aceleração de 15 kV. Os corpos de prova foram obtidos por fratura criogênica, sendo depositadas diretamente no *stub* de alumínio e recobertas por ouro.

As propriedades reológicas foram analisadas em um reômetro oscilatório marca Anton Paar Physica MCR 101 (Estados Unidos), no LPOL/UCS, segundo norma ASTM D7395-07, pelo modo de placa/placa, sendo utilizados dois corpos de prova com 20mm de diâmetro, com uma variação de frequência de 0,01 e 100 $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$, -180 a 200°C com taxa de 10°C. min^{-1} , em atmosfera de N_2 , sendo estes parâmetros retirados dos estudos de Haiyun e colaboradores, 2007.

4.2.2 Preparação dos compósitos de poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) com microesferas ocas de vidro

A Figura 10 apresenta o processo de desenvolvimento e caracterização dos compósitos obtidos nesse estudo e as variáveis de resposta em cada etapa.

As microesferas ocas de vidro foram incorporadas ao ABS em uma extrusora duplarrosca co-rotante interpenetrante marca MH equipamentos (São Paulo, Brasil), modelo MH-COR-20-32-LAB no LPOL/UCS com comprimento/diâmetro (L/D) de 32 mm e rosca de 20 mm de diâmetro. A adição do reforço foi realizada com um dosador volumétrico da marca SASA do Brasil na incorporação realizada na zona de alimentação do equipamento (Z1) e com um *side feeder* da marca MH equipamentos (Brasil) na incorporação na zona central da extrusora (Z2).

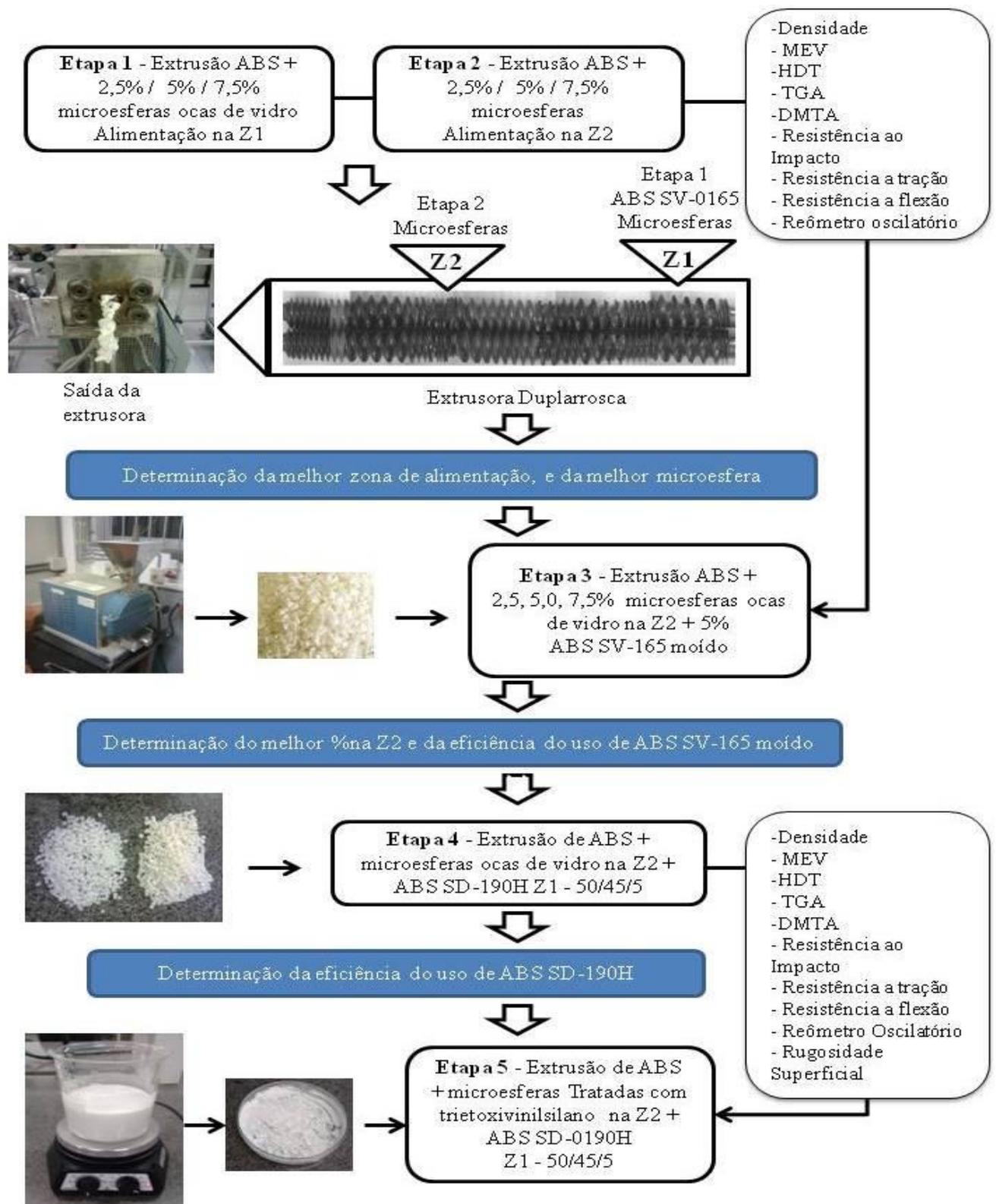


Figura 10 - Esquema representativo do processo de obtenção e caracterização dos compósitos de ABS com microsferas ocas de vidro nas 5 Etapas do estudo.

O perfil de rosca utilizado para realizar a mistura e homogeneização do compósito de ABS com microesferas ocas de vidro é apresentado na Figura 9, onde se pode observar cinco blocos de transporte e 3 blocos de discos misturadores tipo KB45/5/42. A alimentação das microesferas ocas de vidro na Z1 foi realizada na zona da rosca que possuía um bloco de mistura e homogeneização e na Z2 em um bloco de mistura com discos misturadores tipo KB45/42 o qual impõe uma condição de mistura elevada, uma vez que as microesferas ocas de vidro permaneceriam por um tempo reduzido no interior do equipamento, quando comparado à alimentação na Z1.

Os parâmetros processuais utilizados neste estudo foram similares aos adotados por Boldizar e Möller, 2004, com ABS SV-0165. No estudo Boldizar e Möller, (2004), o ABS foi extrusado com um perfil de temperatura de 200, 200, 230 e 240°C e com uma velocidade de rosca de 100 rpm.

As microesferas ocas de vidro com densidades 0,38 e 0,60 g.cm⁻³ foram incorporadas ao ABS SV-165 nos percentuais de 2,5, 5,0 e 7,5% em massa (Figura 9).

O emprego de diferentes zonas de alimentação das microesferas ocas de vidro tem como proposta manter a integridade das mesmas e uma melhor distribuição na matriz. Na saída da extrusora duplarrosca o material foi retirado sem passar por uma matriz, ou seja, extrusado com o cabeçote da extrusora aberto.

A massa obtida na extrusão foi transformada em pequenas placas de 165 x 95 x 3 mm, pelo processo de moldagem por compressão em uma prensa modelo 30010 4-1 produzida pela Universidade de Caxias do Sul no Brasil (LPOL/UCS). Os parâmetros de moldagem por compressão utilizados seguiram procedimento utilizado por Difallah e colaboradores, (2012), sendo as amostras processadas a uma pressão de 60 bar por 12 minutos, a uma temperatura de 170°C, e na sequência resfriadas com água até chegar a uma temperatura de aproximadamente 60°C, conforme descrito por Huang e Chiou (1998). A partir destas placas, os corpos de prova foram cortados e lixados.

Etapas realizadas no desenvolvimento dos compósitos para avaliar diferentes variáveis de estudo propostas:

- **Etapa 1:** Incorporação do ABS SV-165 e das microesferas ocas de vidro S38HS e S60HS nos percentuais de 2,5, 5,0 e 7,5% em massa na Z1 (zona de alimentação) → Definição da zona de incorporação e do tipo de microesfera oca de vidro.

- **Etapa 2:** Incorporação do ABS SV-165 na zona de alimentação e das microesferas ocas de vidro S38HS e S60HS nos percentuais de 2,5, 5,0 e 7,5% em massa na Z2 (zona central) → Definição da zona de incorporação e do tipo de microesfera oca de vidro.
- **Etapa 3:** Incorporação de 95% em massa de ABS SV-165 na Z1 e 5% em massa de microesferas ocas de vidro S38HS na Z2 juntamente com 5% em massa de ABS SV-0165 moído → Definição do percentual de microesferas ocas de vidro e da eficiência da utilização de ABS SV-165 moído incorporado na Z2.
- **Etapa 4:** Incorporação de 45% em massa do ABS SV-165 e de 45% do ABS SD-190H na Z1 e 5% de microesferas ocas de vidro S38HS na Z2 com 5% de ABS SV-0165 moído → Definição da eficiência da utilização de ABS SD-190H nas propriedades do compósito.
- **Etapa 5:** Extrusão do compósito da Etapa 4, com microesferas ocas de vidro tratadas superficialmente com o Trietóxivinilsilano. → Definição da eficiência do tratamento superficial das microesferas ocas de vidro.

Para realizar a alimentação dos pellets de ABS no *side feeder* na zona de alimentação central da extrusora, Z2, o ABS SV-0165 foi moído em um moinho de facas da marca Marconi (Brasil), modelo MA 580 (LPOL/UCS) a fim de reduzir a sua granulometria para valores semelhantes aos das microesferas ocas de vidro (8 a 41 μ m) e permitir sua dosagem para extrusão nos compósitos. O ABS SV-0165 moído foi incorporado ao compósito nos percentuais de 2,5, 5,0, 7,5% em massa, conforme os percentuais utilizados de microesferas ocas de vidro.

Na Etapa 4, foi acrescentada ao compósito, 50% em massa de ABS SD-0190H, com teor superior de butadieno, o qual foi extrusado juntamente com 50% de ABS SV-0165, sendo 45% alimentado na Z1 e 5% moído alimentado na Z2 com 5% de microesferas ocas de vidro na Z2, (Figura 9).

Na Etapa 5, a composição do compósito obtido na Etapa 4, ou seja, o melhor resultado obtido dentre os compósitos propostos, foi novamente extrusada porém as microesferas ocas de vidro S038HS foram tratadas superficialmente com Trietóxivinilsilano, conforme procedimento descrito por Zhu e colaboradores, (2014). Foram adicionados 5% em massa de Trietóxivinilsilano, com base no percentual de microesferas ocas de vidro a ser incorporadas no compósito. Em uma solução aquosa de álcool etílico, agitada por 10 minutos, utilizando

4 MATERIAIS E MÉTODOS

um agitador magnético da marca Splabor (Brasil) (LPOL/UCS), foram adicionadas 5% em massa das microesferas S38HS a solução foi agitada por 20 minutos e aquecida por 30 minutos a 80°C e posteriormente arrefecida até a temperatura ambiente. As microesferas ocas de vidro foram lavadas com álcool por filtragem e posteriormente foram secas em estufa por 12 horas à 110°C.

A codificação e a descrição das composições do estudo estão no Quadro 2.

Codificação	Descrição da composição
ABS/B	ABS virgem extrusado sem carga.
ABS2,5/Z1/S038	ABS + Micro S038HS 2,5% de microesferas ocas de vidro em massa, Z1 zona 1 na entrada da extrusora
ABS5,0/Z1/S038	ABS + Micro S038HS 5% de microesferas ocas de vidro em massa, Z1 zona 1 na entrada da extrusora
ABS7,5/Z1/S038	ABS + Micro S038HS 7,5% de microesferas ocas de vidro em massa, Z1 zona 1 na entrada da extrusora
ABS2,5/Z1/S060	ABS + Micro S060HS 2,5% de microesferas ocas de vidro em massa, Z1 zona 1 na entrada da extrusora
ABS5,0/Z1/S060	ABS + Micro S060HS 5% de microesferas ocas de vidro em massa, Z1 zona 1 na entrada da extrusora
ABS7,5/Z1/S060	ABS + Micro S060HS 7,5% de microesferas ocas de vidro em massa, Z1 zona 1 na entrada da extrusora
ABS2,5/Z2/S038	ABS + Micro S038HS 2,5% de microesferas ocas de vidro em massa, Z2 zona 2 no meio da extrusora
ABS5,0/Z2/S038	ABS + Micro S038HS 5% de microesferas ocas de vidro em massa, Z2 zona 2 no meio da extrusora
ABS7,5/Z2/S038	ABS + Micro S038HS 7,5% de microesferas ocas de vidro em massa, Z2 zona 2 no meio da extrusora
ABS2,5/Z2/S060	ABS + Micro S060HS 2,5% de microesferas ocas de vidro em massa, Z2 zona 2 no meio da extrusora
ABS5,0/Z2/S060	ABS + Micro S060HS 5% de microesferas ocas de vidro em massa, Z2 zona 2 no meio da extrusora
ABS7,5/Z2/S060	ABS + Micro S060HS 7,5% de microesferas ocas de vidro em massa, Z2 zona 2 no meio da extrusora
ABS2,5/Z2/S038/MA	ABS + Micro S038HS 2,5% de microesferas ocas de vidro em massa, Z2 zona 2 no meio da extrusora alimentando ao mesmo tempo as microesferas com ABS.
ABS2,5/Z2/S038/MA	ABS + Micro S038HS 5% de microesferas ocas de vidro em massa, Z2 zona 2 no meio da extrusora alimentando ao mesmo tempo as microesferas com ABS.
ABS5,0/Z2/S038/MA	ABS + Micro S038HS 5% de microesferas ocas de vidro em massa, Z2 zona 2 no meio da extrusora alimentando ao mesmo tempo as microesferas com ABS.
ABS7,5/Z2/S038/MA	ABS + Micro S038HS 7,5% de microesferas ocas de vidro em massa, Z2 zona 2 no meio da extrusora alimentando ao mesmo tempo as microesferas com ABS.
ABS5%Z2/S038/MAI	ABS + Micro S038HS 5% de microesferas ocas de vidro em massa, Z2 zona 2 no meio da extrusora alimentando ao mesmo tempo as microesferas com ABS, utilizando um percentual do ABS SD-0190H.
ABS5%Z2/S038T/MAI	ABS + Micro S038HS Tratadas com Trietóxivinilsilano 5% de microesferas ocas de vidro em massa, Z2 zona 2 no meio da extrusora alimentando ao mesmo tempo as microesferas com ABS, utilizando um percentual do ABS SD-0190H.

Quadro 2- Codificação e composição das amostras do estudo.

4.2.3 Caracterização dos compósitos obtidos pelo processo de extrusão – Etapas 1 a 3

Os compósitos obtidos foram caracterizados pelas mesmas técnicas utilizadas para o ABS/B (MEV, densidade, TGA, teor de cinzas, HDT, DMTA, e reômetria oscilatória), já descritas na secção 4.2.1.

As propriedades mecânicas dos compósitos foram avaliadas a partir de corpos de prova obtidos de placas moldadas por compressão. A resistência à tensão sob tração e a flexão, foram realizadas em um equipamento de ensaios universais, marca EMIC (Brasil), modelo DL 2000, do LPOL/UCS, sendo os corpos de prova cortados com 165 x 13,3 x 3 mm e 127 x 12,7 x 3 mm, com base nas normas ASTM D638-10 e ASTM D790-10, respectivamente. O teste de resistência à tensão sob tração foi realizado com velocidade de 50 mm/min⁻¹ conforme descrito nos estudos de Ramaraj, (2006). O teste de resistência à tensão sob flexão foi realizado com uma velocidade de 0,9 mm.min⁻¹, conforme procedimento descrito por Scaffaro e colaboradores, (2012). A resistência ao impacto IZOD, teve os corpos de prova cortados com 63 x 12,7 x 3 mm e fixos no equipamento por um par de garras na posição vertical, conforme norma ASTM D256- 10, em equipamento marca Polimate (Brasil), modelo Ceast, modelo Resil 25, no LPOL/UCS, com um pêndulo de 4 J e com entalhe em formato V com ângulos de 45°, cortado a 28mm da extremidade do corpo de prova.

4.2.4 Caracterização dos compósitos obtidos nas Etapas 4 e 5

Na Etapa 4 do estudo, os compósitos foram caracterizados pelas mesmas técnicas descritas nas secções 4.2.1 e 4.2.3.

A medida de rugosidade das amostras foi realizada em um rugosímetro, da marca Mitutoyo (Brasil), modelo SJ301 no Laboratório de ensaios mecânicos da Universidade de Caxias do Sul - LAMEC, com um comprimento de amostragem (*cut-off*) de 2,5 mm, conforme norma NBR 4287-97. Neste equipamento um sensor do aparelho faz uma varredura na superfície da amostra. A rugosidade é expressa em Ra, que é a média aritmética dos valores absolutos dos pontos de rugosidade (ressaltos e rebaixos), em relação à linha média do percurso de medição (Figura 11). O objetivo dessa análise é a verificação de alterações na superfície do compósito, com a incorporação de microesferas ocas de vidro.

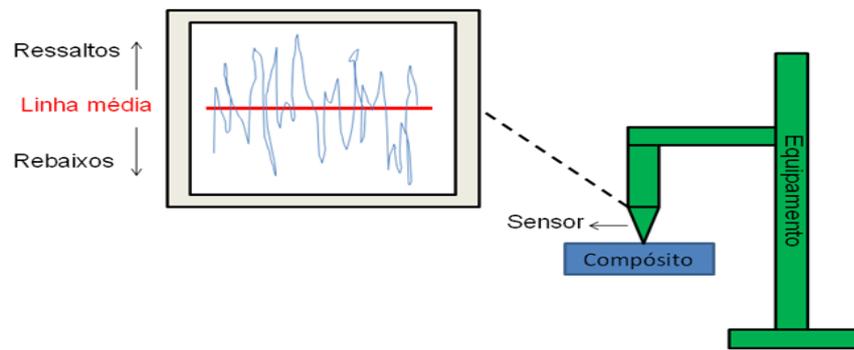


Figura 11 - Esquema representativo do sistema para medição da rugosidade superficial de uma amostra.

As placas obtidas nas Etapas 4 e 5 foram analisadas por FTIR por reflectância total atenuada (ATR) , juntamente com ABS/B e o Trietóxivinilsilano. As microesferas ocas de vidro S038HS sem tratamento e com tratamento foram analisadas pelo método de pastilhas com brometo de potássio (KBr). O equipamento utilizado foi o Espectrofotômetro Nicolet, modelo *Impact IS10 Transmission* (Estados Unidos), do LPOL-UCS.

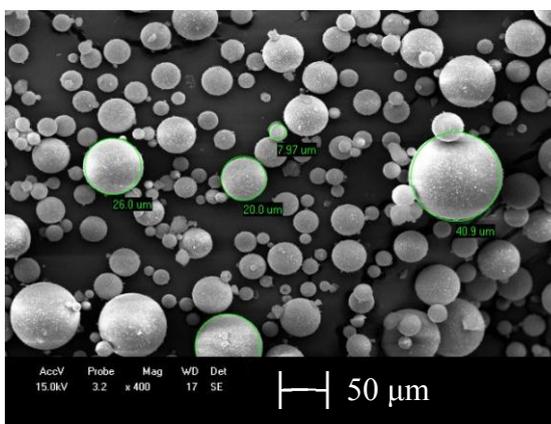
O método de Análise de Variância (ANOVA), com um fator alfa de 0,05 e com um nível de confiança de 95%, foi utilizado para validar a significância dos resultados das propriedades mecânicas e da densidade realizados nas cinco Etapas do estudo. Para o cálculo da análise de variância foi utilizado o software Excel ano 2010.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

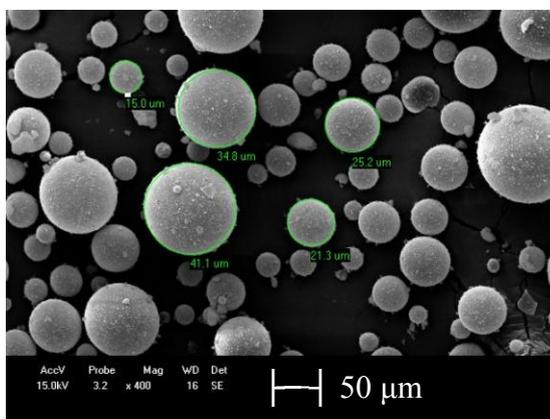
Neste item são apresentados e discutidos os resultados das caracterizações das matérias-primas e das propriedades analisadas dos compósitos nas 5 Etapas desenvolvidas no estudo.

5.1 Caracterização das matérias-primas

A Figura 12 apresenta a morfologia das microesferas ocas de vidro S038HS e S060HS.



(a)



(b)

Figura 12 - Micrografias no MEV das microesferas ocas de vidro depositadas diretamente no *stub*: (a) Microesfera S038HS e (b) Microesfera S060HS.

A faixa de distribuição granulométrica das microesferas ocas de vidro S038HS, Figura 11(a) foi de 8 a 40,9 µm, enquanto das microesferas S060HS, Figura 11(b) foi de 15 a 41 µm.

Na análise granulométrica o resultado do diâmetro médio das microesferas ocas de vidro permitiu verificar que 92% das microesferas ocas de vidro S038HS têm diâmetro na faixa de 59 μm e 55% das microesferas ocas de vidro S060HS têm diâmetro na faixa de 40,50 μm . Para o ABS SV-0165, em *pellets*, a análise granulométrica indicou que 97,9% do material possui diâmetro na faixa de 2,87 mm.

A Figura 13 apresenta a micrografia no MEV da amostra ABS/Branco (ABS/B) na seção da fratura criogênica.

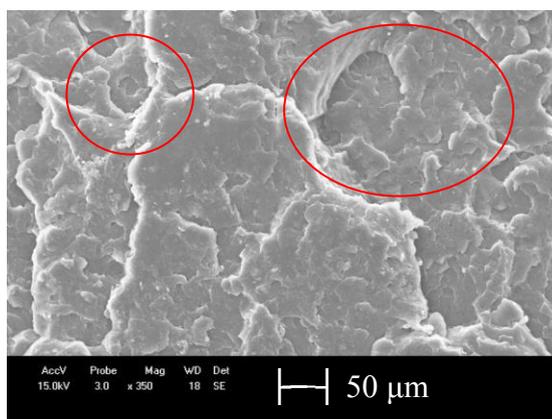


Figura 13 – Micrografia no MEV do ABS/B.

Observou-se na micrografia da Figura 13 a presença de alguns domínios esféricos que, segundo Ma e colaboradores, (2006), corresponde a fase elastomérica do ABS (PB), sendo que a fase continua corresponde a fase SAN.

A densidade obtida pelo método de Arquimedes para o ABS SV-165 e ABS SD-190H, foi de 1,04 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

5.2 Avaliação das propriedades dos compósitos – Etapas 1 e 2

5.2.1 Análise morfológica dos compósitos das Etapas 1 e 2

Com o intuito de possibilitar a avaliação da distribuição, integridade e interação entre o ABS e as microesferas ocas de vidro, a Figura 14 apresenta as micrografias no MEV da seção da fratura criogênica do compósito com as microesferas ocas de vidro S038HS e S060HS no percentual de 2,5 e 7,5% em massa.

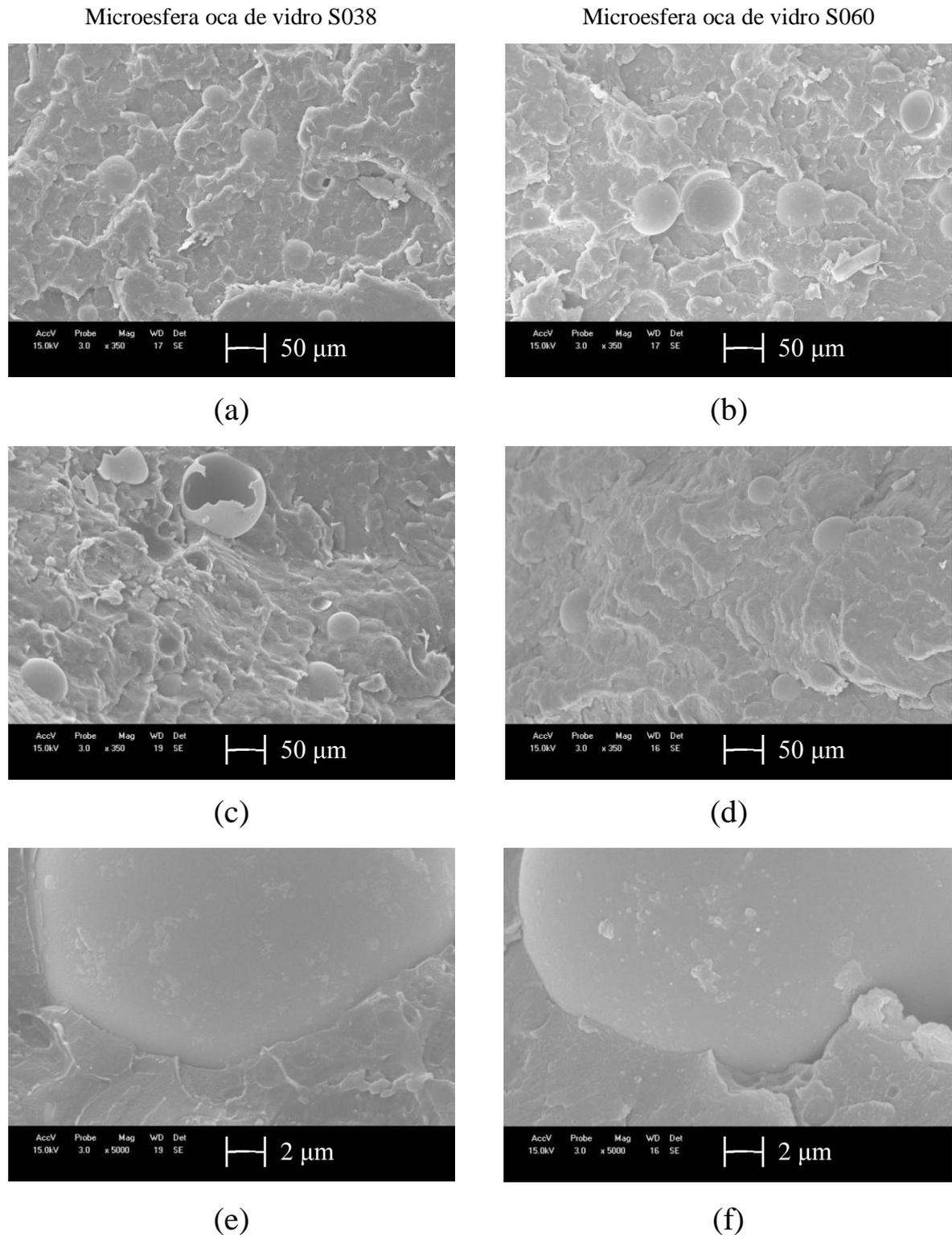


Figura 14 – Micrografias no MEV da seção fraturada (a) ABS2,5/Z1/S038, (b) ABS2,5/Z1/S060, (c) ABS7,5/Z1/S038 (d) ABS7,5/Z1/S060 (e) ABS/2,5/Z1/S038 (f) ABS7,5/Z1/S060

Foi observada uma fraca interação entre a matriz e o reforço, uma vez que esse não quebrou no momento da fratura sendo preferencialmente removido, fato que pode ser

atribuído a fraca interação entre ABS e as microesferas ocas de vidro e ao fato das mesmas não terem tratamento superficial, conforme observado nas micrografias no MEV.

A interação entre reforço e matriz foi discutida por Im, Roh e Kim, (2011), em seu estudo com PU e microesferas ocas de vidro, sendo essa justificada pela interação do grupo hidroxila -OH que está na superfície da microesfera, com os grupamentos carbonila (C=O) e metilenos (-CH₃) do polímero. O ABS não possui esses grupamentos em nenhum dos seus monômeros, assim a interação entre matriz e reforço foi prejudicada. Li e colaboradores, (2013), observaram a fraca interação entre o PBS e as microesferas ocas de vidro, pois a matriz e o reforço não possuem afinidade química, uma vez que as microesferas não quebraram no momento da fratura para a realização da técnica do MEV.

Bokobza e colaboradores, (2009), no estudo com o copolímero de butadieno-estireno (SBR) modificado com sílica, a qual possui grupamentos do tipo silanol (SiOH) na sua superfície, observaram interação entre carga-carga resultando em aglomerados de reforço ao longo da matriz.

Na Figura 14(c), observaram-se algumas microesferas ocas de vidro quebradas e alguns buracos esféricos na matriz, o que segundo Barboza e De Paoli, (2002), indica a resistência do reforço ao processamento e ao resfriamento, sendo arrancado somente no momento da fratura do material sob resfriamento em N₂, devido a baixa afinidade química entre reforço e matriz.

Na Figura 14(e) e (f) não se observou interface entre a matriz ABS e as microesferas ocas de vidro (S038 e S060), pois a matriz não envolve por completo a carga, demonstrando como nas demais micrografias, o porquê as microesferas foram preferencialmente arrancadas no momento da fratura. Patankar e colaboradores, (2010), no estudo com PP e microesferas ocas de vidro, verificaram espaços entre reforço e matriz, atribuindo esse fenômeno a pouca interação interfacial entre as fases do compósito, que foi melhorada com a utilização de um agente de acoplamento, PP-g-MAH.

A Figura 15 apresenta as micrografias no MEV da seção de fraturada criogênica dos compósitos com as microesferas ocas de vidro (S038 e S060) no percentual de 5,0 e 7,5% em massa na zona de alimentação no centro da extrusora (Z2).

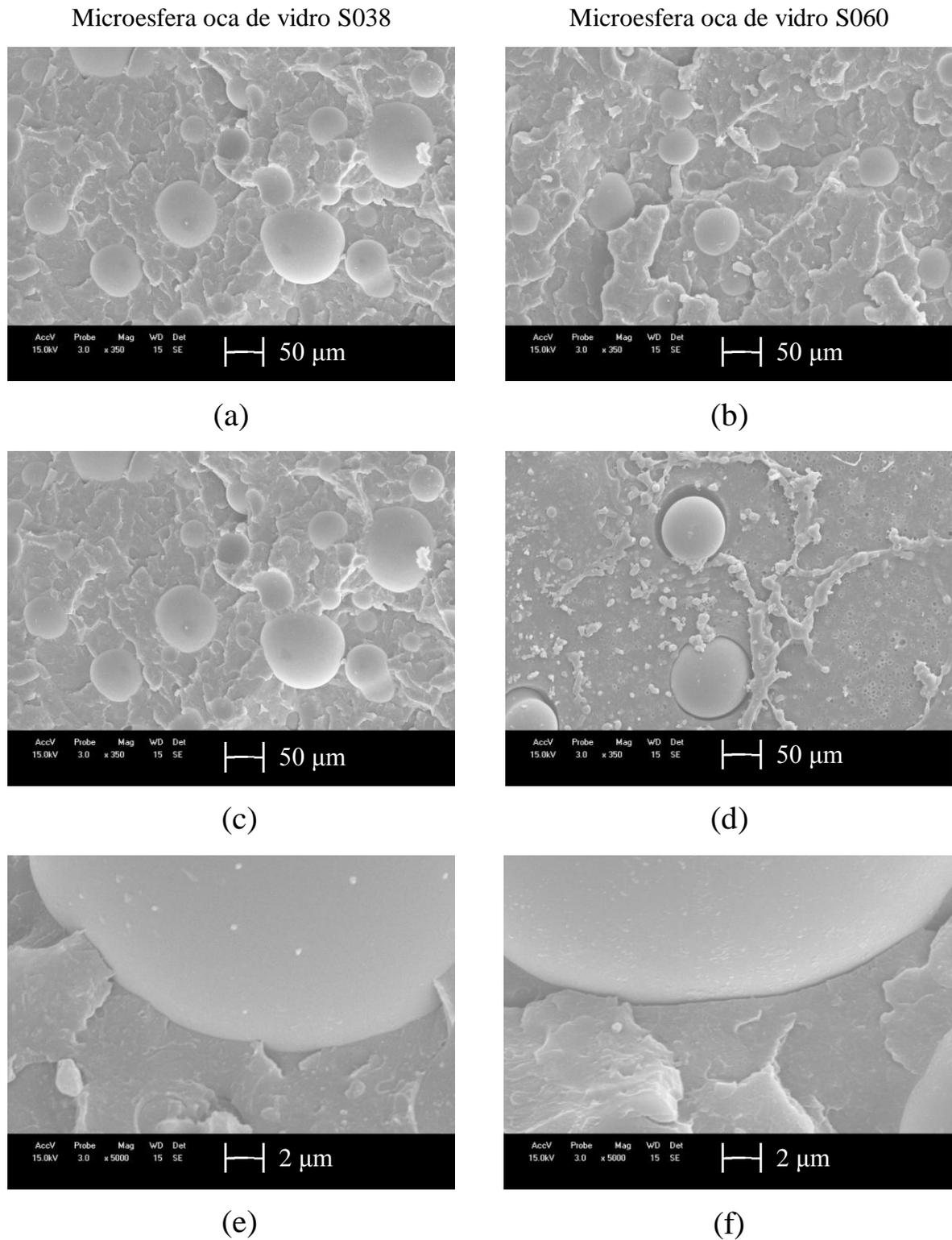


Figura 15 – Micrografias no MEV da seção fraturada (a) ABS5,0/Z2/S038, (b) ABS5,0/Z2/S060 (c) ABS7,5/Z2/S038 (d) ABS7,5/Z2/S060 (e) ABS5,0/Z2/S038 (f) ABS7,5/Z2/S060.

A interação entre matriz e reforço se manteve baixa para os compósitos extrudados com a entrada do reforço na Z2. Considerando a magnitude do MEV da Figura 14 onde os

compósitos foram extrusados na zona de alimentação Z1, nota-se a incidência de um número menor de microesferas ocas de vidro na região observada quando comparada a Figura 15, onde a incorporação do reforço foi realizada no centro da extrusora (Z2), podendo demonstrar que na Z2 houve regiões de aglomeração do reforço, diferentemente do exposto por Liang, (2014), no estudo de PP com 20% em massa de microesferas ocas de vidro, onde em função do percentual de reforço ser baixo (0 a 20%) uma distribuição homogênea do reforço na matriz foi observada.

Na micrografia no MEV apresentada na Figura 15 pode se observar que as microesferas ocas de vidro mantiveram a sua integridade. Não se observaram nas micrografias no MEV das Figuras 15 (a) (c) e Figuras (b) e (d), diferenças em função do tipo de microesfera utilizada no estudo. Na Figura 15(e) e (f) também observou-se uma fraca interação entre as microesferas ocas de vidro e a matriz polimérica.

As micrografias no MEV possibilitaram determinar que a zona de alimentação Z1 apresentou melhor distribuição das microesferas ocas de vidro. Com relação à integridade das microesferas ocas de vidro, a zona de alimentação Z2 evidenciou melhores resultados pois não se observaram microesferas quebradas nas micrografias e em ambas as zonas de alimentação propostas no estudo a interação entre matriz e reforço e com ambas as microesferas S038 e S060 foi caracterizada como fraca.

5.2.2 Análise das propriedades físicas dos compósitos de poli(acrilonitrila-co-butadieno-estireno com microesferas ocas de vidro – Densidade

Os resultados de densidade dos compósitos de ABS com microesferas ocas de vidro estão apresentados na Figura 16, sendo os resultados comparados ao ABS/B (amostra branco).

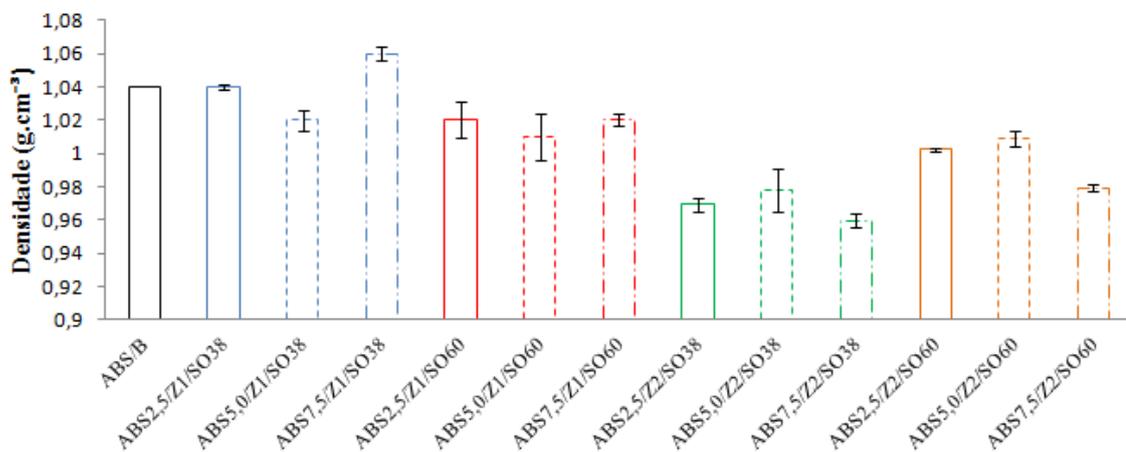
Os compósitos extrusados na Z1 apresentaram valores de densidade variando de 1,01 a 1,06 g.cm⁻³, enquanto os compósitos extrusados na Z2 obtiveram valores entre 0,96 e 1,01 g.cm⁻³. Ambas as condições de processamento obtiveram valores de densidade inferior ao ABS/B, com exceção do compósito ABS7,5/Z1/S038.

As microesferas ocas de vidro incorporadas na Z2, passaram por apenas 1 bloco de discos de homogeneização, que impõem um cisalhamento elevado, enquanto as microesferas ocas de vidro que foram incorporadas na Z1 passaram por 3 blocos de discos, indicando que o

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

alto cisalhamento quebrou um percentual maior de microesferas fazendo a densidade dos compósitos da Z1 ser maior.

Yalcin e colaboradores, (2012), observaram em micrografias no MEV que 90% das microesferas ocas de vidro utilizadas na extrusão na região central da extrusora mantiveram a sua integridade, reduzindo a densidade final do compósito de HDPE com 5 a 20% em massa de microesferas ocas de vidro. Segundo Liang, (2014), a densidade dos compósitos reduz em função das microesferas ocas de vidro serem constituídas por uma parede fina quando comparado ao seu diâmetro.



ANOVA - Densidade

Fonte de variância	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico	Significativo
Zona 1 e Zona 2	0,009	11	0,006	17,780	0,002	4,965	Sim
Microesferas S038 e S060	0,009	11	0,000	0,009	0,927	4,965	Não
Microesferas (% em massa) 2,5 / 5,0 / 7,5	0,009	11	0,000	0,008	0,992	4,256	Não

Figura 16 - Densidade dos compósitos extrusados na zona de alimentação Z1 e na zona central da Extrusora Z2, 2,5, 5,0 e 7,5% em massa de microesferas ocas de vidro S038HS e S060HS, com análise estatística ANOVA das três variáveis do estudo.

O compósito com menor densidade dentre as estudadas foi o ABS7,5/Z2/S038, com um percentual de 7,5% em massa de microesferas ocas de vidro, com a entrada do reforço na zona central da extrusora Z2, com a microesfera S038HS, resultando em uma densidade de 0,96 g.cm⁻³, 8% menor que a densidade do ABS/B, que possui uma densidade de 1,04 g.cm⁻³. Patankar e colaboradores, (2010), também observaram o decréscimo da densidade em seu estudo de HDPE com 10, 20 e 30% em massa de microesferas ocas de vidro em massa,

obtendo uma redução da densidade de 6, 8 e 12% respectivamente, em comparação ao HDPE puro.

Verificou-se que os dois tipos de microesferas utilizadas (S038 e S060), com diferentes densidades e resistências à compressão, não influenciaram nos resultados de densidade, conforme observado na análise estatística da tabela ANOVA, com um nível de confiança de 95%, a qual analisou a diferença da microesferas como não significativo.

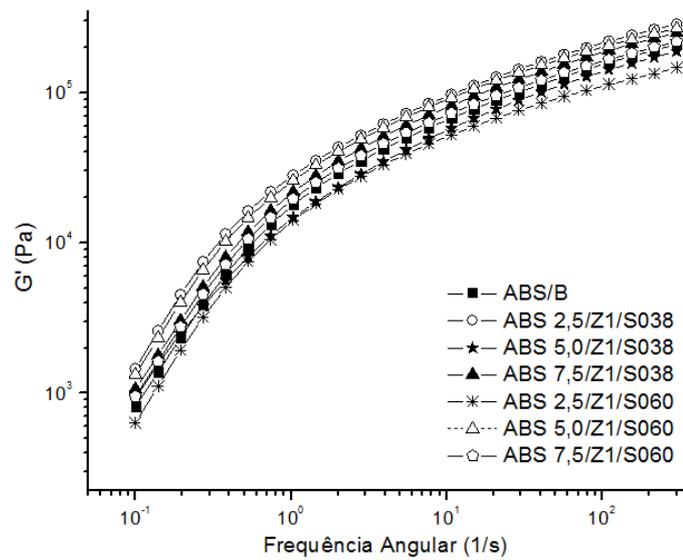
Os diferentes teores (2,5, 5,0 e 7,5% em massa) também não se mostraram significativos com relação à densidade, conforme análise estatística da tabela ANOVA.

5.2.3 Análise das propriedades reológicas dos compósitos de poli(acrilonitrila-co-butadieno-estireno com microesferas ocas de vidro

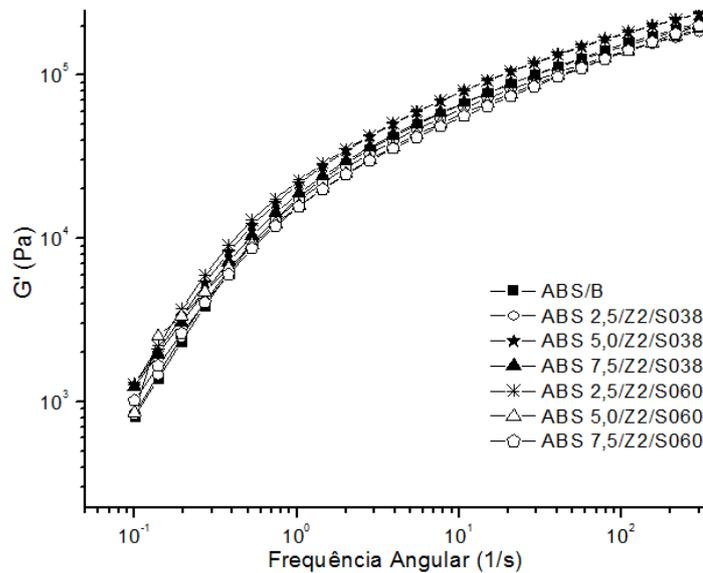
As análises reológicas dos materiais poliméricos auxiliam na previsão de variações internas nas estruturas e nas propriedades para o processamento dos polímeros, (LI, LUO e LIN, 2013). Na técnica com o reômetro oscilatório é possível obter resultados de módulo de armazenamento (G') que corresponde ao comportamento de um sólido elástico, ou seja, armazena energia, enquanto o módulo de perda (G''), representa a porção de energia que é dissipada, correspondendo a um líquido viscoso (ECHEVERRIGARAY, 2009).

A Figura 17 apresenta o módulo de armazenamento (G') para os compósitos extrusados na Z1 e Z2.

Os compósitos obtidos na zona de alimentação Z1 (ABS2,5/Z1/S038, ABS7,5/Z1/S038, ABS5,0/Z1/S060) e na zona de alimentação no centro da extrusora Z2 (ABS5,0/Z2/S038, ABS2,5/Z2/S060) apresentaram valores superiores de módulo de armazenamento (G') quando comparados ao ABS/B. O módulo de armazenamento representa a quantidade de energia que o material armazena durante a deformação imposta pela frequência a uma dada temperatura, indicando que os relaxamentos do polímero podem ser contidos pela presença do reforço, pela distribuição homogênea do mesmo na matriz, com conseqüente aumento da rigidez, enquanto ABS/B não tem restrições à movimentação molecular, uma vez que esse não possui nenhum tipo de reforço (Figura 17).



(a)



(b)

Figura 17 - Módulo de armazenamento (G') versus a frequência angular para o ABS/B e para os compósitos extrusados com as microesferas S038 e S060, 2,5, 5,0 e 7,5% em massa (a) Etapa 1, incorporação do reforço na Z1 (b) Etapa 2, incorporação do reforço na Z2.

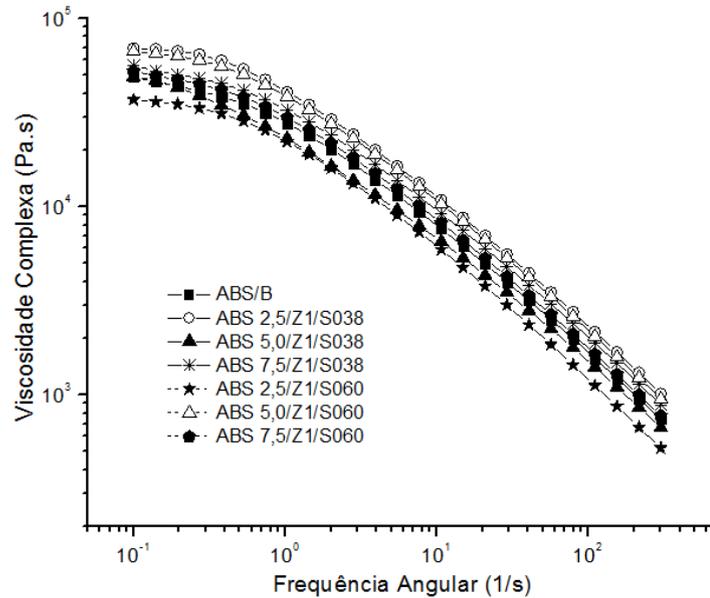
Outro aspecto a ser considerado para o aumento dos valores de G' foi relatado nos estudos de Li, Luo e Lin, (2013), com PBS e microesferas ocas de vidro, onde a distribuição homogênea do reforço na matriz de PBS, com a formação de uma espécie de rede, foi o fator responsável pelo aumento dos valores de G' .

Na Figura 17 foi observado que a inclinação das curvas de G' para ABS/B e para os compósitos com microesferas ocas de vidro não alterou com o aumento da frequência a uma

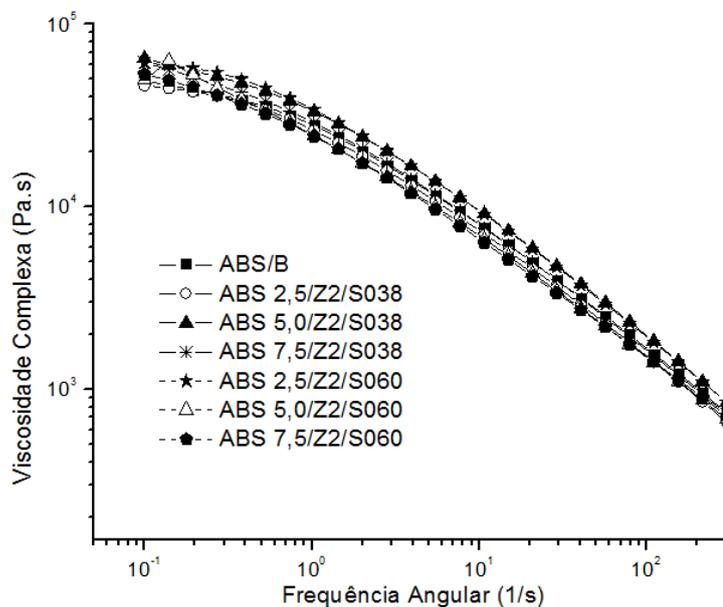
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

dada temperatura, comportamento também observado no estudo de Jiang, (2005), com ABS reforçado com nanopartículas de carbonato de cálcio, indicando que a adição da carga não alterou as microestruturas e a natureza reológica do ABS.

A Figura 18 apresenta a viscosidade complexa dos compósitos nas Etapas 1 e 2.



(a)



(b)

Figura 18 – Viscosidade complexa *versus* a frequência angular para o ABS/B e para os compósitos extrusados com as microesferas S038 e S060, 2,5, 5,0 e 7,5% em massa (a) Etapa 1, incorporação do reforço na Z1 (b) Etapa 2, incorporação do reforço na Z2.

Os compósitos da zona de alimentação Z1 (ABS2,5/Z1/S038, ABS7,5/Z1/S038, ABS5,0/Z2/S060) e da zona de alimentação Z2 (ABS5,0/Z2/S038 e ABS2,5/Z2/S060) apresentaram valores de viscosidade complexa superiores ao ABS/B. Os demais compósitos apresentaram valores semelhantes ao do ABS/B. O aumento da viscosidade pode ser atribuído às restrições de fluxo e de movimentação das cadeias do polímero na presença do reforço. Constatação relatada por Santos e colaboradores, (2013), em estudos com poliamida (PA) com argila organofílica.

Os resultados de viscosidade complexa corroboram com os resultados de G' , pois a zona de alimentação Z1 apresentou valores de viscosidade superiores quando comparados à zona de alimentação Z2, em função da distribuição homogênea e da formação de rede que o reforço forma ao longo da matriz, ter sido superior na matriz polimérica nessa zona de alimentação, conforme já observado por MEV.

O tipo de microesfera oca de vidro (S038 e S060) utilizada não influenciou significativamente os resultados obtidos para a propriedade de módulo de armazenamento e viscosidade complexa.

5.2.4 Análises térmicas dos compósitos de poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) com microesferas ocas de vidro – Etapas 1 e 2

A Tabela 3 apresenta o resultado do HDT do ABS VIRGEM (*pellets*), ABS/B e de todos os compósitos obtidos nas Etapas 1 e 2

Na Etapa 1 onde as microesferas ocas de vidro foram incorporadas na zona de alimentação Z1, os resultados de HDT variaram entre 82,9 e 85,7°C e na Etapa 2, onde as microesferas foram incorporadas na matriz polimérica na zona central da extrusora Z2, os valores de HDT variaram entre 81,7 e 84,6°C.

Os valores de HDT obtidos para os compósitos com microesferas ocas de vidro na Z1 ficaram 18% superiores aos valores do ABS virgem (*pellets*) e 2% acima dos valores obtidos para o ABS/B, que se refere à amostra extrusada com os parâmetros utilizados nesse estudo, sem as microesferas ocas de vidro. Os compósitos obtidos com a entrada da microesfera na Z2 apresentaram HDT 16% superiores aos valores do ABS virgem (*pellets*) e mostraram-se equivalentes aos valores obtidos para o ABS/B. O ABS virgem (*pellets*) não sofreu o cisalhamento imposto pelo processo de extrusão, justificando a quantidade superior de butadieno na sua formulação e com isso um HDT inferior, pois conforme o estudo de Scaffaro

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

e colaboradores, (2012), o ABS ao ser processado por extrusão tende a ficar mais rígido, pois o butadieno degrada em temperaturas elevadas, e dessa forma aumenta os resultados de HDT.

Tabela 3. HDT para ABS virgem, ABS/B e para os compósitos extrusados com a alimentação das microesferas S038 e S060 na zona de alimentação Z1, e na zona central da extrusora Z2, 2,5, 5,0 e 7,5% em massa, com análise estatística ANOVA das três variáveis do estudo.

Amostra	HDT (°C)
ABS VIRGEM (<i>pellets</i>)	71,9 ± 0,2
ABS/B	83,3 ± 0,4
ABS2,5/Z1/SO60	84,2 ± 0,7
ABS5,0/Z1/SO60	84,1 ± 0,7
ABS7,5/Z1/SO60	85,1 ± 1,1
ABS2,5/Z1/SO38	83,0 ± 0,7
ABS5,0/Z1/SO38	82,9 ± 1,2
ABS7,5/Z1/SO38	85,7 ± 1,1
ABS2,5/Z2/SO60	82,2 ± 0,7
ABS5,0/Z2/SO60	81,7 ± 0,7
ABS7,5/Z2/SO60	84,1 ± 0,7
ABS2,5/Z2/SO38	83,5 ± 0,9
ABS5,0/Z2/SO38	83,0 ± 0,9
ABS7,5/Z2/SO38	84,6 ± 0,9

ANOVA - HDT							
Fonte de variância	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico	Significativo
Zona 1 e Zona 2	15,242	11	2,901	2,350	0,156	4,965	Não
Microesferas S038 e S060	15,242	11	0,141	0,093	0,766	4,965	Não
Microesferas (% em massa) 2,5 / 5,0 / 7,5	15,242	11	4,410	6,180	0,020	4,256	Sim

Os compósitos com 7,5% em massa de reforço mantiveram seus valores com menores desvios e valores superiores aos demais compósitos, concluindo-se que quanto maior o percentual de microesferas no compósito mais elevado será seu HDT, confirmado pelos resultados da ANOVA, com um nível de confiança de 95% onde o único fator significativo para esta propriedade foi o percentual de microesferas incorporadas nos compósitos (valor-p <0,05). Segundo estudos de Basurto e colaboradores, (2013), o emprego de 10, 20 e 30% em massa de fibra de vidro na matriz de ABS, aumentou 25% o HDT do compósito com 30% em massa, atribuindo esse aumento a estabilidade e a rigidez que as esferas conferem ao polímero.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resultado de HDT está diretamente ligado à rigidez do compósito, assim indicando que com a incorporação do reforço na zona de alimentação Z1, os compósitos ficaram mais rígidos, pois obtiveram valores de HDT superiores aos compósitos com o reforço incorporado na Z2, esse resultado esta de acordo com o apresentado para o módulo de armazenamento, onde Z1 promoveu o maior resultado de G' , indicando uma distribuição mais homogênea do reforço na matriz e com isso obtendo uma rigidez superior.

A Figura 19 apresenta as curvas do módulo de armazenamento e de $\tan \delta$ obtidos para o ABS/B e para os compósitos extrusados nas Etapas 1 e 2, com 5% em massa de reforço. Esse % foi escolhido por ser intermediário e por apresentar melhora nas propriedades de interesse do estudo.

A técnica DMTA é amplamente utilizada em polímeros e compósitos, pois permite avaliar o comportamento viscoelástico dos materiais, fornecendo informações a respeito do módulo elástico ou armazenamento (E'), módulo de dissipação viscosa ou perda (E'') e do amortecimento mecânico ou atrito interno ($\tan \delta = E''/E'$). A partir dessa técnica é possível obter informações como a temperatura de transição vítrea (T_g) e transições secundárias (CANEVAROLO, 2005).

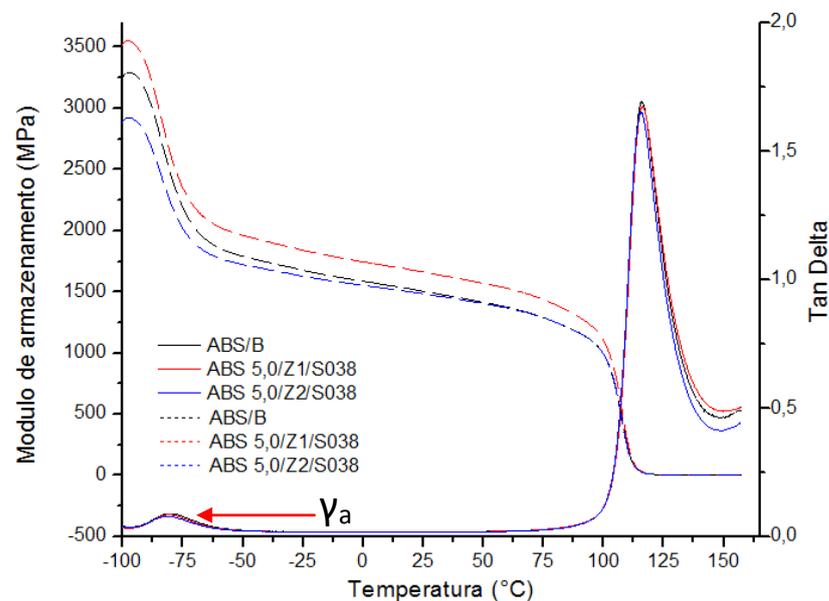


Figura 19 – Módulo de armazenamento (E') e curvas de $\tan \delta$ versus a temperatura para ABS/B e para os compósitos extrusados com percentual de 5% em massa de microesferas ocas de vidro S038HS, com a incorporação do reforço na zona de alimentação (Z1) e na zona central da extrusora (Z2).

A Tg do ABS na literatura situa-se entre 103 e 105°C, (BLOM e colaboradores, 2006). O ABS/B e os compósitos com 5% de microesferas ocas de vidro das Etapas 1 e 2 apresentaram Tg de 116°C, sendo superior a Tg encontrada na literatura para o ABS. Essa diferença entre a literatura e o estudo pode ser atribuída aos diferentes tipos de ABS com variações de percentual dos monômeros de acrilonitrila, butadieno e estireno existentes no mercado.

Com a incorporação de microesferas ocas de vidro nos compósitos não foi observado deslocamento significativo no pico de transição referente à Tg, diferentemente do resultado obtido por Park, Jin e Lee, 2005, que ao acrescentaram 1 e 2% de microesferas ocas na matriz de resina epóxi, utilizando um agente de acoplamento, observaram um acréscimo de 176°C, para 190 e 193°C respectivamente, atribuindo esse aumento a interação entre matriz e a carga utilizada.

Os valores de $\tan\delta$ também estão apresentados na Figura 19. Os compósitos ABS5,0/Z1/S038 e ABS5,0/Z2/S038 apresentaram picos de $\tan\delta$ de 1,67 e 1,65 respectivamente, enquanto o ABS/B apresentou 1,70. Segundo Fim e colaboradores, (2014), em seu estudo com polietileno com nanotubos de carbono, a redução de $\tan\delta$ indica uma melhor interface entre matriz e reforço, sendo a interface a região de contato entre estes dois e quanto menos irregularidades essa região tiver, melhores serão as propriedades dos compósitos. A redução de $\tan\delta$ não foi significativa para o estudo, estando em desacordo com as micrografias no MEV.

Na Figura 19, na curva de $\tan\delta$ foi possível verificar uma transição secundária, γ_a , referente à fase amorfa, segundo Canevarolo, (2005), ocorrendo em baixas temperaturas, normalmente com o polímero no estado vítreo e se refere ao movimento de pequenos grupos laterais, impurezas, diluentes e grupos terminais.

O compósito ABS5,0/Z1/S038 apresentou um módulo de armazenamento de 3514 MPa (Figura 19), valor superior ao do ABS/B de 3270 MPa. O aumento de módulo de armazenamento foi atribuído ao reforço que a carga confere a matriz e a dificuldade de movimentação molecular em função do reforço. SAMAKRUT e colaboradores, (2008), ao extrusar ABS/PC com fibra de vidro, observaram o mesmo comportamento deste estudo. Na Z1 obteve-se um módulo de armazenamento (E') superior ao módulo de armazenamento (E') da Z2, o que já foi visto nas micrografias no MEV, indicando uma melhor distribuição do reforço na matriz na Z1, aumentando a rigidez do compósito.

Na curva de módulo de armazenamento apresentada na Figura 19 pode-se observar que o ABS/B e os compósitos passam por comportamentos distintos com o aumento da temperatura. Foi possível observar que entre -100 e -80°C o material encontrava-se na região vítrea, de -79 a 107°C o material encontrava-se na região de transição e entre 108 e 150°C na região elastomérica (flexível), sendo que nessa região se observa o pico de $\tan\delta$. Na região antes do processo de mudança para a transição elastomérica, há uma inclinação da curva, o que segundo Neto, (2014), indica o distanciamento entre os grupos amorfos do polímero.

A Tabela 4 apresenta o Fator C, para os compósitos das Etapas 1 e 2.

Tabela 4. Fator C para os compósitos das Etapas 1 e 2.

Amostra	T $-10^{\circ}\text{C}/\text{T } 140^{\circ}\text{C}$	T $25^{\circ}\text{C}/\text{T } 140^{\circ}\text{C}$	T $40^{\circ}\text{C}/\text{T } 140^{\circ}\text{C}$
ABS/B	X	X	X
ABS5,0/Z1/S038	1,00	1,00	1,01
ABS5,0/Z2/S038	0,85	0,86	0,86

Foram analisadas três temperaturas possíveis de trabalho para os compósitos na indústria automobilística, sendo elas -10 , 25 e 40°C . Com a incorporação das microesferas ocas de vidro na Z2 observou-se a redução do Fator C. Segundo Romanzini e colaboradores (2012), a eficácia máxima ocorre quando a tensão máxima de transferência entre o reforço e a matriz ocorre e os valores mais baixos do Fator C indicam melhor efetividade do reforço.

No Apêndice B deste trabalho encontram-se os termogramas (TGA) dos compósitos de ABS e microesferas ocas de vidro obtidos nas Etapas 1 e 2, e na Tabela 5 estão apresentadas as temperaturas obtidas para os compósitos na técnica de TGA.

A amostra ABS/B apresentou um único evento de perda de massa com *onset* (temperatura de início da degradação) de degradação em 391°C , com *endset* (temperatura final de degradação) de 403°C tendo perda de massa de $97,7\%$. Song e colaboradores, (2011), constataram em seus estudos que o evento de perda de massa para o ABS iniciou em 387°C com $98,1\%$ de perda, atribuindo esse valor a sobras da polimerização do ABS.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 5. Temperaturas no TGA e teor de cinzas para ABS/B e os compósitos de ABS e microesferas ocas de vidro extrusados com incorporação do reforço na Z1 e na Z2, com 2,5, 5,0 e 7,5% em massa de microesferas ocas de vidro S038HS e S060HS, com análise estatística ANOVA das três variáveis do estudo.

Amostra	Tonset (°C)	Tendset (°C)	Tmax (°C)	Resíduo a 800°C (%)	Teor de Cinzas (%)
ABS/B	391	403	392	2,3	0,1 ± 0
ABS2,5/Z1/SO60	392	444	421	5,4	7,3 ± 1,7
ABS5,0/Z1/SO60	389	445	420	7,9	8,0 ± 0,5
ABS7,5/Z1/SO60	394	449	422	6	11,2 ± 1,2
ABS2,5/Z1/SO38	392	444	421	6,1	1,6 ± 1,6
ABS5,0/Z1/SO38	399	446	421	4,9	5,3 ± 1,0
ABS7,5/Z1/SO38	399	444	420	8,4	6,4 ± 0,7
ABS2,5/Z2/SO60	397	447	422	5,1	3,3 ± 0,2
ABS5,0/Z2/SO60	399	445	420	8,3	10,0 ± 4,6
ABS7,5/Z2/SO60	389	452	424	10,4	14,6 ± 6,2
ABS2,5/Z2/SO38	397	448	424	5,9	2,4 ± 1,8
ABS5,0/Z2/SO38	395	442	420	6,9	3,9 ± 0,6
ABS7,5/Z2/SO38	397	442	420	8,1	12,8 ± 1,2

ANOVA - TGA Tmax							
Fonte de variância	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico	Significativo
Zona 1 e Zona 2	138,549	11	5,468	0,411	0,536	4,965	Não
Microesferas S038 e S060	138,549	11	24,367	2,134	0,175	4,965	Não
Microesferas (% em massa) 2,5 / 5,0 / 7,5%	138,549	11	0,206	4,256	0,032	0,013	Sim

Os valores de temperatura *onset*, *endset* e *Tmax* (temperatura na qual a perda de massa é máxima) de degradação foram superiores para os compósitos quando comparados ao ABS/B, confirmando a estabilidade térmica que as microesferas ocas de vidro conferem ao ABS, verificado por HDT.

Ao incorporar ao compósito as microesferas ocas de vidro na zona de alimentação Z1, foram obtidos valores de temperatura *onset* inferiores aos obtidos na zona de alimentação Z2, em função do reforço incorporado na Z1 ter sido exposto a um tempo elevado ao cisalhamento durante o processo de extrusão, vindo a quebrar.

Quanto ao percentual de incorporação de microesferas na matriz do compósito, o melhor resultado foi obtido no compósito ABS7,5/Z1/S038, com *onset* maior, o que significa uma maior estabilidade térmica, iniciando a degradação em temperaturas superiores, com

onset de 399,2°C, sendo este 8°C mais elevado que o valor de ABS/B e conforme análise estatística com um nível de confiança de 95%, o percentual de reforço influenciou de forma significativa essa propriedade. Com o acréscimo de reforço há o aumento a restrição da mobilidade das cadeias e isso desloca as temperaturas de degradação para valores superiores, observado no estudo de Li, Luo e Lin, (2013).

Com relação à diferença de densidade das microesferas utilizadas no estudo (S038 e S060), as mesmas não influenciaram os resultados das temperaturas de degradação observadas na técnica de TGA, porém a microesfera S060HS conferiu mudanças nas temperaturas de degradação dos compósitos e os valores ficaram entre 389,3 e 398,6°C. A microesfera oca de vidro com menor densidade S038HS, também conferiu mudança às temperaturas de degradação, ficando com valores entre 392,9 e 399,2°C.

Os valores percentuais do resíduo a 800°C para os compósitos mostraram-se diferentes dos percentuais em massa utilizados de 2,5, 5,0 e 7,5% nos desenvolvimentos, nos ensaio de TGA e calcinação. Segundo Li, Luo e Lin, (2013), a diferença dos valores dos % de resíduos e a incorporação do reforço, por TGA, são decorrentes da irregularidade na distribuição do reforço na matriz polimérica e também pelas amostras analisadas possuem uma massa pequena (10mg e 2g).

5.2.5 Análise das propriedades mecânicas dos compósitos de poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) com microesferas ocas de vidro nas Etapas 1 e 2

A Figura 20 apresenta os resultados de resistência à tensão sob (a) tração e sob (b) flexão do estudo.

Um decréscimo foi observado nos valores de resistência à tração dos compósitos (ABS2,5/Z1/S038, ABS2,5/Z1/S060, ABS5,0/Z1/S060, ABS7,5/Z2/S060, ABS2,5/Z2/S038, ABS5,0/Z2/S038, ABS7,5/Z2/S038, ABS2,5/Z2/S060, ABS5,0/Z2/S060, ABS7,5/Z2/S060), com a incorporação de microesferas ocas de vidro, sendo que os demais apresentaram valores similares ao ABS/B. Constatou-se uma superioridade nos valores de resistência à tração dos compósitos processados na Z1 em relação a Z2, confirmada pela análise estatística, com um nível de confiança de 95% realizada para o ensaio, onde a zona de incorporação do reforço influenciou nos resultados obtidos.

O decréscimo nos valores de resistência a tração na zona de alimentação Z2, foram atribuídos à distribuição não homogênea do reforço na matriz, pois com a formação de

aglomerados de microesferas ocas de vidro formam-se pontos de início de trincas e falhas nos corpos de prova, o que diminui a resistência à tração. Li, Luo e Lin, (2013), também atribuíram a redução de resistência à tração a formação de centros de aglomeração do reforço em seus estudos de PBS com HGM.

O aumento no teor em massa de microesferas nos compósitos na Z1 propiciou um aumento da propriedade com a S038 e a manutenção da propriedade com a S060. Na Z2 o aumento do % em massa de microesferas provou redução nas propriedades. Esta diferença está associada à distribuição do reforço na matriz polimérica. Outro fator que contribuiu para essa redução foi observado no estudo de Ramaraj, (2006), nos compósitos de ABS com resíduos de couro, onde a redução nas propriedades mecânicas foi atribuída à diferença de polaridade do ABS e do reforço, prejudicando a adesão interfacial, provocando microespaços que separam a fase da matriz e da carga, propagando trincas no compósito, induzindo o aumento da fragilidade.

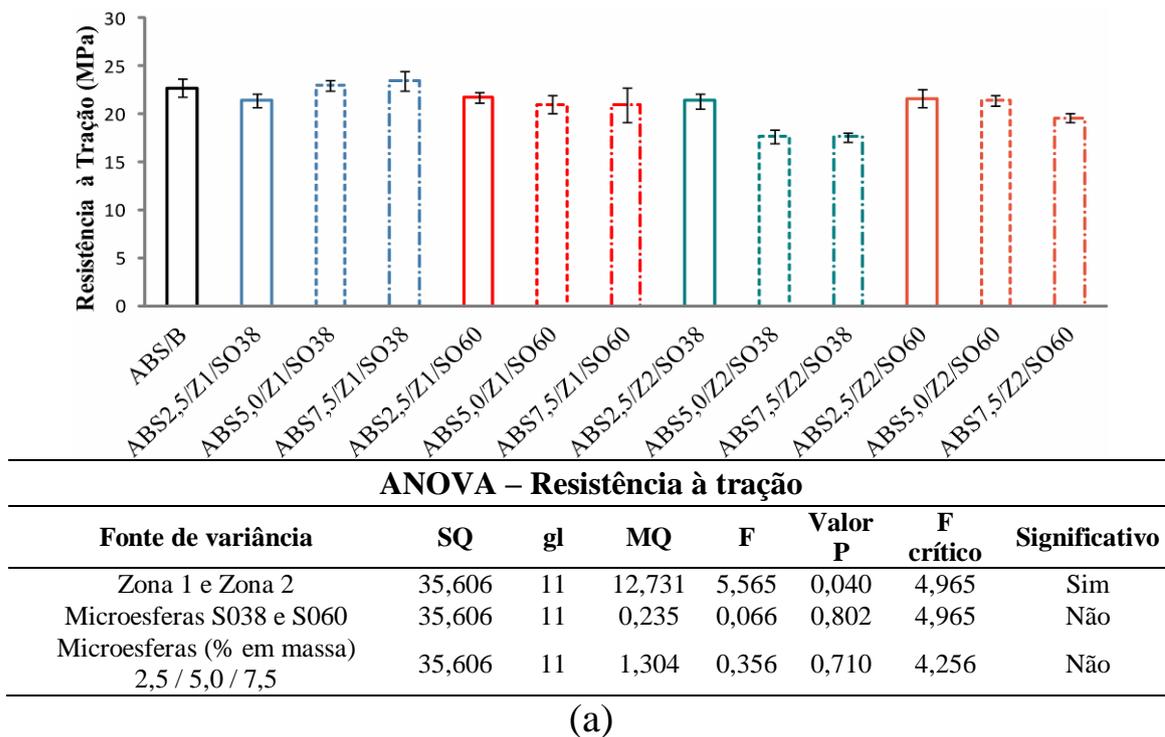
Todas as amostras desse estudo apresentaram uma redução na resistência à flexão, [Figura 20(b)] quando comparado ao ABS/B.

O compósito ABS2,5/Z1/S038 reduziu 23% enquanto os compósitos com melhores resultados ABS2,5/Z2/S038 e ABS7,5/Z2/S060 reduziram 5% e 4% respectivamente. Os resultados de resistência à flexão não apresentaram diferenças significativas quanto à zona de incorporação das microesferas ocas de vidro, Z1 ou Z2, nem quanto ao tipo de microesfera utilizada (S038 e S060) na obtenção do compósito, pois em ambos o valor para a propriedade diminuiu.

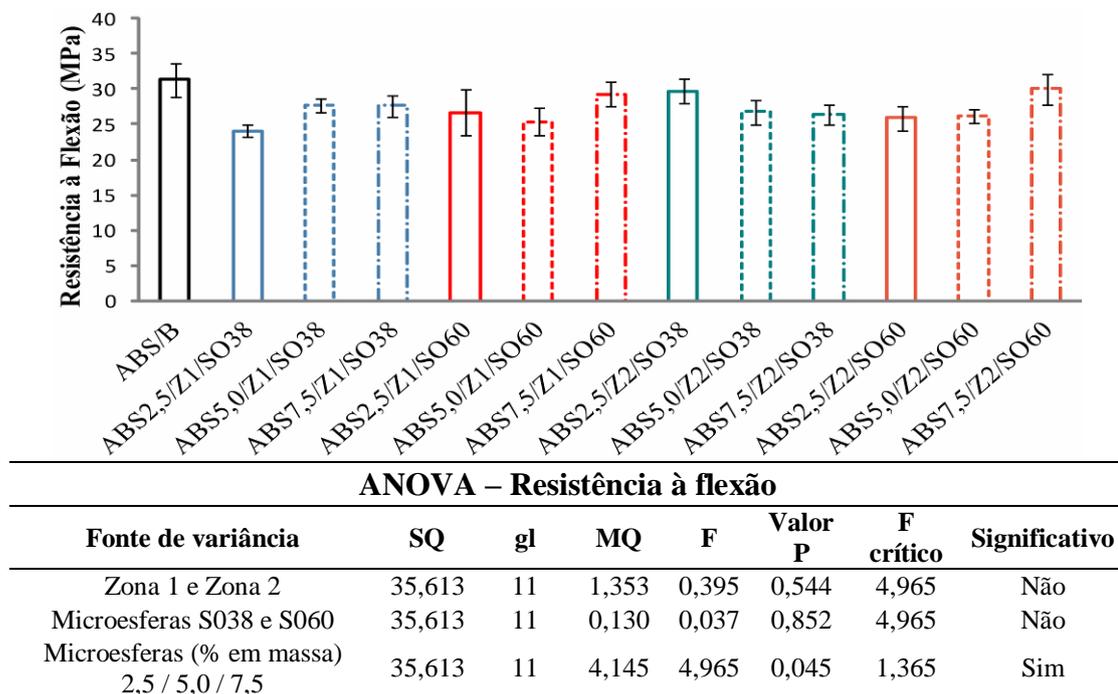
A propriedade de resistência à flexão está associada à ação que o reforço confere a matriz polimérica, e aglomerados de microesferas podem influenciar na leitura dos resultados de resistência à flexão, bem como a ausência delas em determinados pontos da matriz.

Yalcin e colaboradores, (2012), com o acréscimo de 18,5% de microesferas ocas de vidro no compósito com HDPE e pó de madeira observaram a propriedade de resistência a flexão diminuir 21%, em função deste reforço reduzir a flexibilidade da matriz polimérica e por ser o pó de madeira uma carga de enchimento e não de reforço.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO



(a)



(b)

Figura 20 – Resistência à (a) tração e (b) flexão dos compósitos extrusados na zona de alimentação, Z1 e na zona central da extrusora, Z2, 2,5, 5,0 e 7,5% em massa de microesferas ocas de vidro S038HS e S060HS, com análise estatística ANOVA das três variáveis do estudo.

(a) Resistência à tração (b) Resistência à flexão

A Figura 21 apresenta os resultados do módulo de elasticidade dos ensaios de resistência à tensão sob (a) tração e sob (b) flexão, respectivamente, dos compósitos bem como a avaliação estatística realizada.

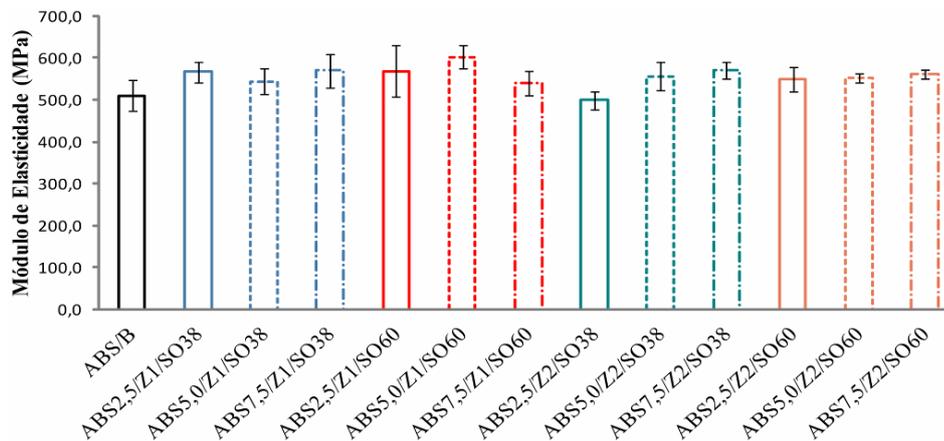
O emprego das microesferas confere um aumento da rigidez do compósito, restringindo a movimentação molecular da cadeia e por consequência há o aumento do módulo de elasticidade (LI, LUO e LIN, 2013). Os resultados para o módulo de elasticidade na tensão sobre tração dos compósitos foram superiores quando comparados à amostra controle ABS/B, destacando-se os melhores resultados de ABS5,0/Z1/S060 e ABS7,5/Z2/S038. A zona de incorporação das microesferas influenciou de forma significativa os resultados obtidos, de acordo com a análise estatística da tabela ANOVA. A zona de alimentação, Z1 apresentou melhores resultados de módulo em função de uma melhor distribuição do reforço na matriz, estando estes resultados alinhados com os resultados morfológicos e reológicos anteriormente discutidos.

A utilização das microesferas S038 e S060, influenciou nos resultados do módulo de elasticidade dependendo da zona de incorporação adotada, pois a microesfera S038 obteve o melhor resultado na Z2 e a microesfera S060 na Z1, sendo esse fato atribuído à resistência a compressão de cada tipo de microesfera, sendo que a S060 a de maior resistência.

Com relação ao percentual de microesfera no compósito, a análise estatística não evidenciou significância para o módulo de elasticidade na tração, porém os melhores resultados foram obtidos com 5,0 e 7,5% em massa de microesferas ocas de vidro. Conforme observado por Patankar e colaboradores, (2009), no estudo com HDPE e microesferas ocas de vidro, onde a propriedade aumentou de 600 MPa para 1500 MPa com 30% de microesfera oca de vidro em massa.

Os melhores resultados de módulo de elasticidade no ensaio de resistência a flexão foram obtidos nas amostras ABS5,0/Z2/S038 e ABS7,5/Z2/S060, ambos na Z2, o que pode ser atribuído a integridade das microesferas ocas de vidro, que nessa Etapa foram inseridas na amostra no centro da extrusora, conforme análise estatística com um nível de confiança de 95%, que indicou significância na zona de entrada da carga.

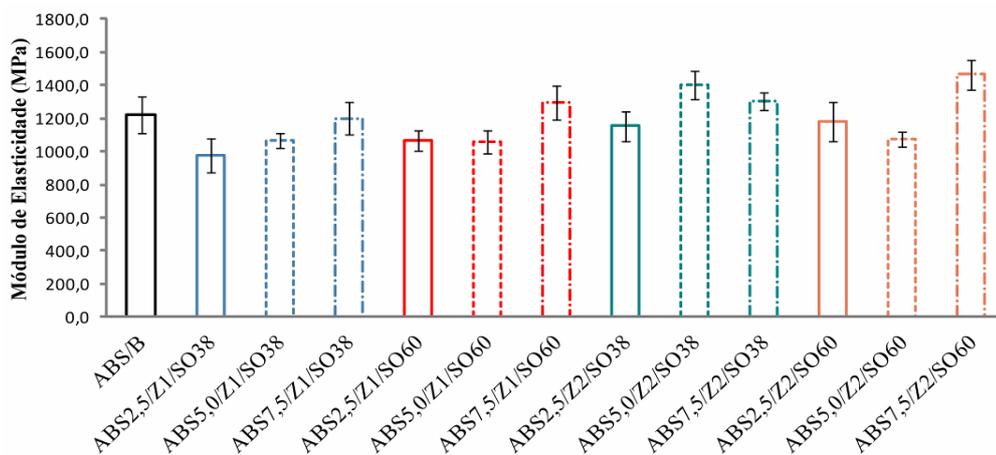
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO



ANOVA - Módulo elasticidade resistência à tração

Fonte de variância	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico	Significativo
Zona 1 e Zona 2	6511	11	845	3,879	0,012	1,491	Sim
Microesferas S038 e S060	6511	11	405	0,663	0,434	4,965	Não
Microesferas (% em massa) 2,5 / 5,0 / 7,5	9182	11	486	0,533	0,604	4,256	Não

(a)



ANOVA - Módulo elasticidade Resistência à Flexão

Fonte de variância	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico	Significativo
Zona 1 e Zona 2	252357	11	69693	3,815	0,049	3,675	Sim
Microesferas S038 e S060	252357	11	124	0,005	0,946	4,965	Não
Microesferas (% em massa) 2,5 / 5,0 / 7,5	252357	11	53679	3,332	0,083	4,256	Não

(b)

Figura 21 – Módulo de elasticidade na (a) tração e (b) flexão dos compósitos extrusados na zona de alimentação, Z1 e na zona central da extrusora, Z2, 2,5, 5,0 e 7,5% em massa de microesferas ocas de vidro S038HS e S060HS, com análise estatística ANOVA das três variáveis do estudo.

(a) Módulo de elasticidade sob tração (b) Módulo de elasticidade sob flexão

O tipo de microesfera não influenciou significativamente essa propriedade de módulo de elasticidade na flexão, conforme apontada pela análise estatística.

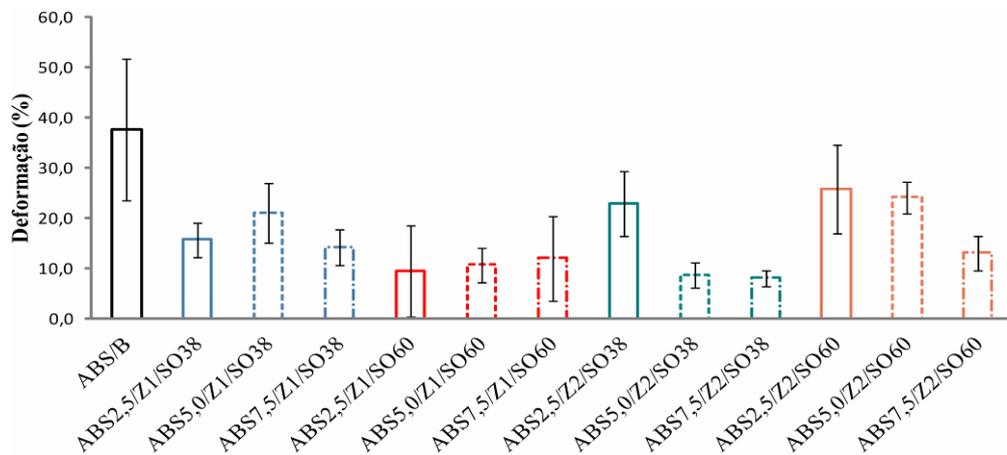
A Figura 22 apresenta os valores de deformação nos ensaios de resistência à (a) tração e (b) à flexão. Destaca-se o interesse em especial por esta propriedade, aliada ao resultado de densidade e de resistência ao impacto, pela aplicação técnica que se vislumbra para os desenvolvimentos na indústria automobilística.

Os resultados de deformação apresentados na Figura 22, na Etapa 1 (Z1) ficaram entre 9,5 e 21% e na Etapa 2 os valores obtidos ficaram entre 8,0 e 25,7%, enquanto o ABS/B possui uma deformação de 37,6%. A rigidez molecular que o reforço conferiu a matriz fez com que a deformação do compósito fosse menor. O melhor resultado de deformação foi 25,7%, sendo este obtido no compósito ABS2,5/Z2/S060.

Os elevados desvios padrões observados para esta propriedade podem ter sido causados por regiões de grande concentração de microesferas ocas de vidro, podendo indicar uma dispersão não homogênea das microesferas na matriz polimérica. Os valores de deformação para o ensaio de resistência à flexão, considerando o desvio padrão dos 7 corpos de prova utilizados no ensaio, se igualaram aos valores do ABS/B.

A redução da deformação foi muito mais acentuada nos corpos de prova sob tração, Figura 22(a) do que sob flexão, Figura 22(b), isso ocorre em função da maneira como os ensaios são realizados.

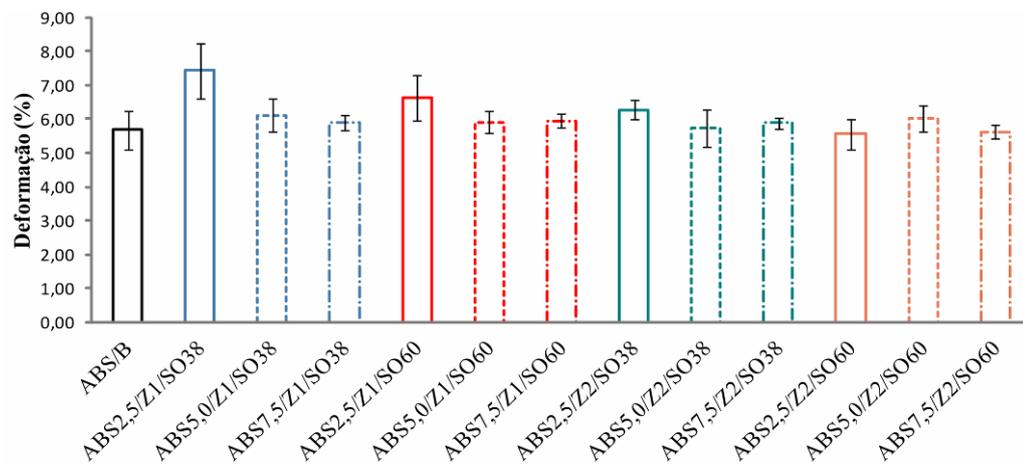
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO



ANOVA - Deformação na Resistência à Tração

Fonte de variância	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico	Significativo
Zona 1 e Zona 2	444,67	11	31,44	0,761	0,404	4,965	Não
Microesferas S038 e S060	444,67	11	1,70	0,038	0,849	4,965	Não
Microesferas (% em massa) 2,5 / 5,0 / 7,5	444,76	11	45,49	1,157	0,357	4,256	Não

(a)



ANOVA - Deformação na Resistência à Flexão

Fonte de variância	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico	Significativo
Zona 1 e Zona 2	2,88	11	0,67	3,047	0,111	4,965	Não
Microesferas S038 e S060	2,88	11	0,22	0,843	0,380	4,965	Não
Microesferas (% em massa) 2,5 / 5,0 / 7,5	2,89	11	0,46	2,123	0,176	4,256	Não

(b)

Figura 22 – Deformação no ensaio de resistência (a) à tração e (b) à flexão dos compósitos extrusados na zona de alimentação, Z1 e na zona central da extrusora, Z2, 2,5, 5,0 e 7,5% em massa de microesferas ocas de vidro S038HS e S060HS, com análise estatística ANOVA das três variáveis do estudo.

(a) Deformação sob tração (b) Deformação sob flexão

A Figura 23 ilustra uma representação esquemática do impedimento a movimentação das cadeias pelo reforço nos diferentes ensaios.

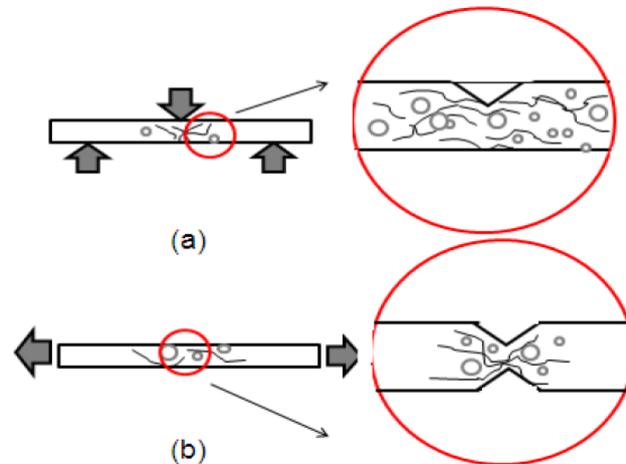


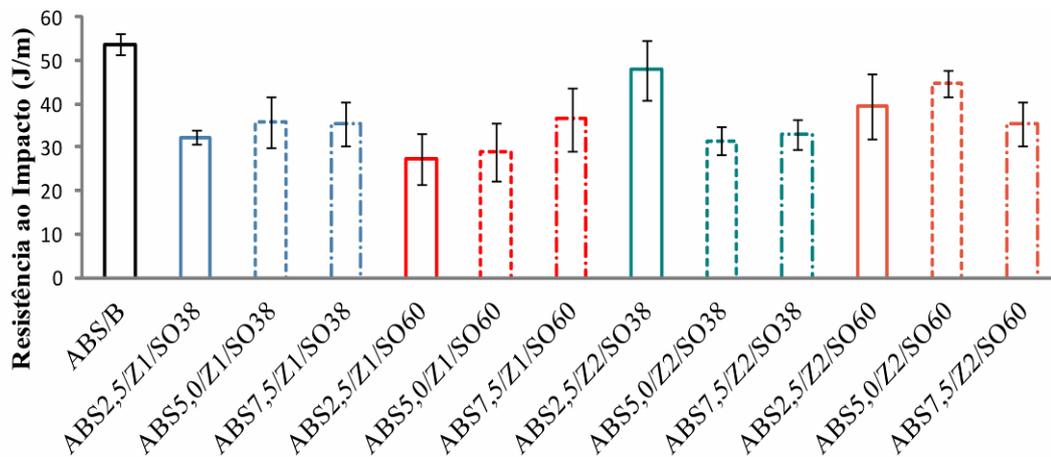
Figura 23 – Representação esquemática da posição das cadeias do polímero com a incorporação das microesferas ocas de vidro durante a deformação por (a) flexão e por (b) tração.

No ensaio de resistência à tração o corpo de prova é preso no sentido vertical por duas garras, sendo alongado e com isso as cadeias poliméricas tendem a linearidade, porém com a inserção de microesferas ocas no vidro, o deslizamento das cadeias poliméricas umas sobre as outras é dificultado, o que faz a deformação do material reduzir, diferente da movimentação das cadeias do ensaio sob flexão. Na flexão a parte de baixo do corpo de prova sofre forças de tração enquanto que no ponto central do corpo de prova tem-se um esforço de compressão.

De acordo com a discussão feita para os resultados de resistência a tração e flexão os compósitos obtidos nas Etapas 1 e 2 aumentaram a rigidez com o acréscimo das microesferas ocas de vidro. Segundo Yalcin e colaboradores, (2012), a deformação de um compósito com cargas rígidas tende a reduzir.

Contrariamente aos valores de deformação na tração, os resultados obtidos para deformação na flexão, considerando os desvios padrão, se igualaram a alguns desenvolvimentos como ABS2,5/Z1/S038, ABS2,5/Z1/S060, ABS7,5/Z1/S060, ABS2,5/Z2/S038 e ABS7,5/Z2/S038 superaram os valores de ABS/B.

A Figura 24 apresenta os valores da resistência ao impacto para o ABS e para os compósitos com microesferas ocas de vidro.



ANOVA - Resistência ao Impacto

Fonte de variância	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico	Significativo
Zona 1 e Zona 2	399	11	107	4,965	0,035	3,663	Sim
Microesferas S038 e S060	399	11	1,29	0,032	0,861	4,965	Não
Microesferas (% em massa) 2,5 / 5,0 / 7,5	399	11	3,14	0,072	0,931	4,256	Não

Figura 24 – Resistência ao impacto dos compósitos extrusados na zona de alimentação, Z1 e na zona central da extrusora, Z2, 2,5, 5,0 e 7,5% em massa de microesferas ocas de vidro S038HS e S060HS, com análise estatística ANOVA das três variáveis do estudo.

A resistência ao impacto reduziu para todos os compósitos comparados ao ABS/B, fato esse que se explica em decorrência das microesferas ocas de vidro promoverem um aumento da rigidez dos compósitos, constatado no aumento do módulo de elasticidade na tração e na flexão. Outro fator que auxilia na redução na propriedade de resistência ao impacto foi observado por Scaffaro e colaboradores, (2012), ao extrusar ABS virgem em uma duplarrosca, onde a resistência ao impacto reduziu 25%, atribuído à perda da fase elastomérica, uma vez que a resistência ao impacto é intrinsecamente dependente do butadieno, que é a fase suscetível à degradação termomecânica.

Com relação às zonas de alimentação, Z1 e Z2, observou-se um decréscimo nos valores da propriedade de resistência ao impacto. Na Z1, uma redução de 37% enquanto na Z2 a redução foi de 30% quando comparado ao ABS/B. Esse resultado corrobora com os já observados para o módulo de armazenamento (G'), HDT e também MEV, onde os compósitos com o reforço incorporado na Z1 ficaram mais rígidos em função de uma distribuição mais homogênea. Comportamento similar ao deste estudo foi observado para os compósitos de PBS com os teores de 5 a 10% em massa de microesferas ocas de vidro que

apresentaram resistência ao impacto inferior ao polímero virgem, atribuído ao fato da carga fragilizar o compósito (LI, LUO e LIN, 2013).

O melhor resultado de resistência ao impacto nos estudos foi obtido na amostra com 2,5% em massa de microesfera, chegando a 47,9 J/m, sendo este 11% menor que o ABS/B.

Quanto aos tipos de microesferas, as duas obtiveram na média de seus resultados, para os sete corpos de prova, o valor de 34 J/m, portanto este parâmetro não influenciou nos resultados finais da propriedade de resistência ao impacto, confirmado pela avaliação estatística.

5.3 Considerações gerais com relação aos resultados das Etapas 1 e 2

Retomando o que foi proposto ser avaliado nas Etapas 1 e 2, deste estudo, isto é, Etapa 1- Incorporação das microesferas ocas de vidro S38HS e S60HS na Z1 e Etapa 2 - Incorporação das microesferas ocas de vidro S38HS e S60HS na Z2 (Zona central); e considerando as propriedades de maior interesse para aplicações dos compósitos (resistência ao impacto, HDT, deformação e densidade), verificou-se que a zona de alimentação indicada foi a Z2 apesar da distribuição na matriz não ter sido homogênea como na Z1, porém a Z2 manteve a integridade das microesferas ocas de vidro. Com relação a efetividade do reforço foi mais eficaz na Z2 conforme o Fator C calculado.

Em relação ao uso de duas densidades diferentes de microesferas ocas de vidro, observou-se que com a microesfera oca de vidro S038HS promoveu os melhores resultados para as propriedades dos compósitos obtidos sendo, resistência ao impacto (47,92 J/m), HDT (86°C), deformação na flexão (7,43%) e deformação na tração (25,7%) e densidade (0,96 g.cm⁻³), sendo 11% menor que ABS/B na resistência ao impacto e 11% maior no HDT, 31% maior na deformação na flexão e 7% menor que ABS/B na deformação na tração e 8% menor que a densidade do ABS/B.

5.4 Avaliação das propriedades dos compósitos – Etapa 3

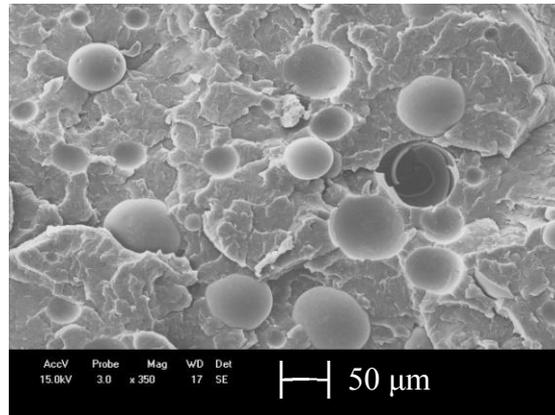
5.4.1 Análise morfológica dos compósitos da Etapa 3

Na Etapa 3 do estudo, 95% em massa de ABS SV-0165 foi incorporado na zona convencional de alimentação da extrusora (Z1). Na mesma extrusão foram testados os teores de 2,5, 5,0 e 7,5% em massa de microesferas ocas de vidro na zona central de alimentação da

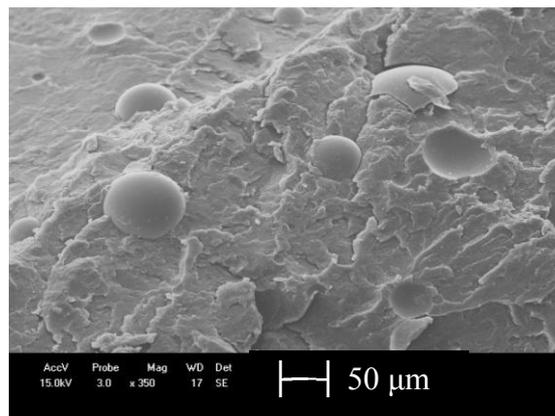
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

extrusora (Z2) com 5% em massa de ABS SV-0165 moído. A utilização do ABS SV-0165 moído na Z2 tem como objetivo auxiliar na dispersão e homogeneização do reforço na matriz.

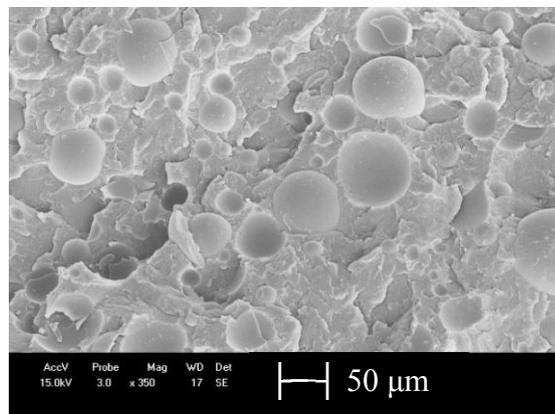
A morfologia da superfície fraturada dos compósitos da Etapa 3 é apresentada na Figura 25, onde MA significa a incorporação de microesferas e ABS SV-165 moído na Z2.



(a)



(b)



(c)

Figura 25- Micrografias no MEV dos compósitos extrusados na Z2, 2,5, 5,0 e 7,5% em massa de microesferas ocas de vidro S038HS juntamente com 5% em massa de ABS SV-165 moído:
(a) ABS 2,5/Z2/S038/MA (b) ABS 5,0/Z2/S038/MA (c) ABS 7,5/Z2/S038/MA.

Nas micrografias no MEV foi observado a integridade das microesferas ocas de vidro com a incorporação das mesmas na Z2, porém evidenciou-se o surgimento de buracos na matriz, referentes às microesferas ocas de vidro arrancadas por ocasião da fratura, indicando uma fraca interação entre reforço/matriz uma vez que o reforço com ligações do tipo silanol (Si-OH) não possui afinidade eletrônica com a matriz ABS dada polaridade do monômero acrilonitrila do ABS, também de natureza polar.

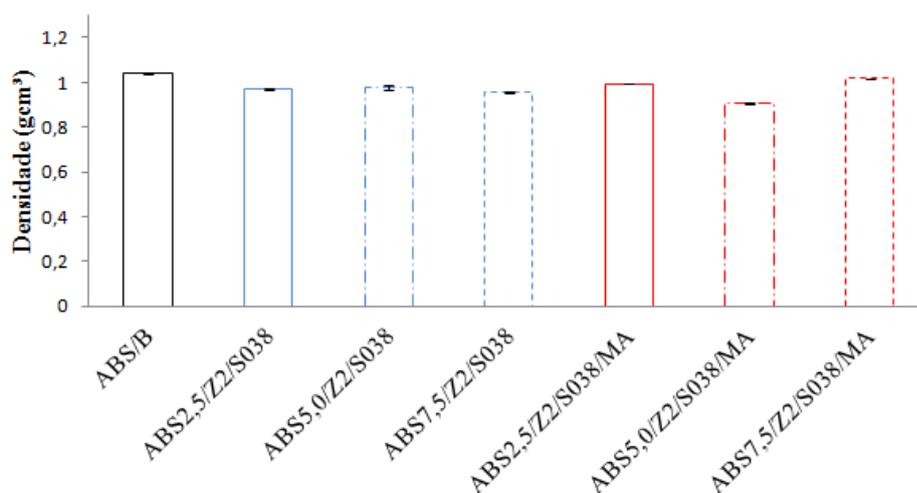
Em relação à distribuição das microesferas ocas de vidro na matriz polimérica de ABS, constatou-se que nos compósitos com 2,5 e 7,5% em massa, na pequena região avaliada no MEV, houve aglomeração do reforço, já evidenciado nas Etapas 1 e 2. O compósito com 5% em massa de microesferas ocas de vidro (ABS5,0/Z2/S038/MA) apresentou a melhor distribuição do reforço na matriz polimérica, constatados pelas microesferas ocas de vidro e pelos espaços das microesferas arrancadas por ocasião da fratura, presentes no MEV.

5.4.2 Análise das propriedades físicas dos compósitos de poli(acrilonitrila-co-butadieno-estireno com microesferas ocas de vidro da Etapa 3 – Densidade

Os resultados para densidade dos compósitos obtidos na Etapa 3 estão apresentados na Figura 26.

Todas as amostras extrusadas apresentaram valores de densidade inferiores ao ABS/B. O menor valor foi obtido com o compósito ABS5,0/Z2/S038/MA, com 5% em massa de microesferas ocas de vidro (densidade = $0,91 \text{ g.cm}^{-3}$), sendo 12,5% menor que o valor de ABS/B (densidade = $1,04 \text{ g.cm}^{-3}$).

A amostra extrusada com 5% em massa de microesferas ocas de vidro na Etapa 3, apresentou valores menores de densidade quando comparado com os resultados da Etapa 2, de acordo com análise estatística apresentada, com um nível de confiança de 95%. A inserção de ABS SV-165 moído foi significativo para a propriedade de densidade do compósito ABS5,0/Z2/S038/MA, pela entrada homogênea que ABS SV-165 conferiu ao reforço na matriz, influenciando na redução da densidade.



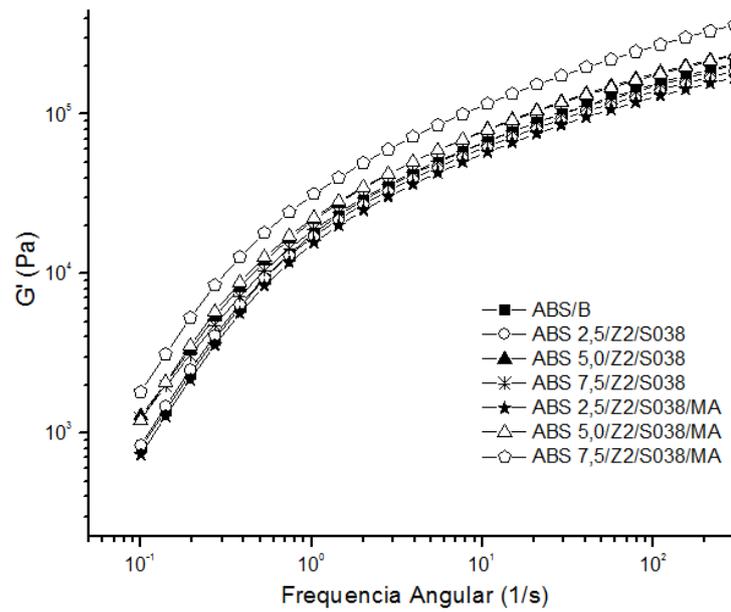
ANOVA - Densidade							
Fonte de variância	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico	Significativo
ABS moído Z2 (MA)	0,007	5	0,001	7,709	0,011	0,0085	Sim
Microesferas (% em massa) 2,5 / 5,0 / 7,5	0,007	5	0,000015	9,552	0,043	0,753	Sim

Figura 26 – Densidade dos compósitos extrusados na Z2, 2,5, 5,0 e 7,5% em massa de microesferas ocas de vidro S038HS, juntamente com 5% em massa de ABS SV-165 moído, com análise estatística ANOVA das duas variáveis do estudo em relação à ABS/B.

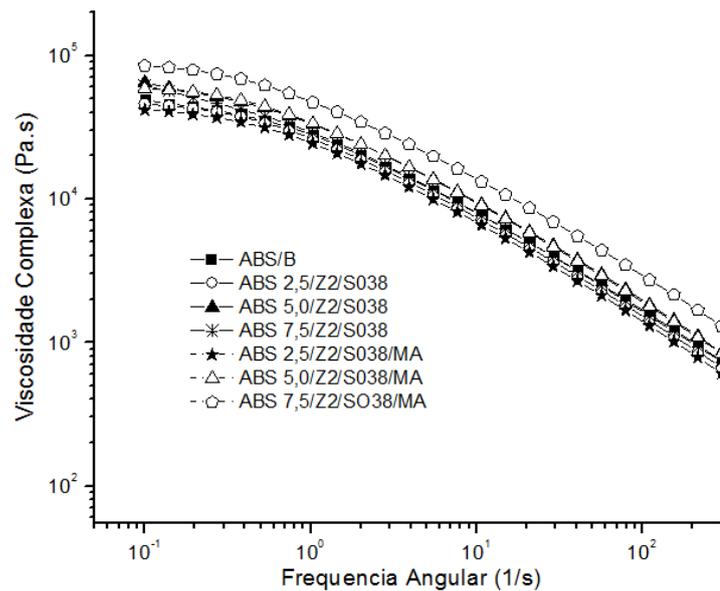
5.4.3 Análise das propriedades reológicas dos compósitos de poli (acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) com microesferas ocas de vidro extrusados - Etapa 3

A Figura 27 apresenta o (a) módulo de armazenamento (G') e a (b) viscosidade complexa, para os compósitos da Etapa 3 e resultados do módulo de armazenamento (G') e viscosidade complexa dos compósitos da Etapa 2.

Os compósitos obtidos na Etapa 3 (ABS5,0/Z2/S038/MA, ABS7,5/Z2/S038/MA) com o acréscimo de ABS SV-165 na Z2, nos percentuais de 5,0 e 7,5% em massa de microesferas ocas de vidro, obtiveram os melhores resultados de módulo de armazenamento, quando comparados ao ABS/B. Os compósitos com maior percentual de microesferas ocas de vidro apresentaram melhores resultados em função do percentual, aumentando a rigidez do compósito. Outro motivo para o aumento do G' , pode ser atribuído à entrada de ABS SV-165 na Z2, que conforme visualizado no MEV, proporcionou uma entrada das microesferas ocas de vidro com uma vazão mais controlada na matriz de ABS.



(a)



(b)

Figura 27 – Módulo de armazenamento (G') dos compósitos de ABS com a microesfera oca de vidro S038, 2,5, 5,0 e 7,5% em massa incorporados na Z2 da extrusora, juntamente com 5% em massa de ABS SV-165 moído (MA) na Etapa 3 e módulo de armazenamento (G') dos compósitos extrusados na Etapa 2.

(a) Módulo de armazenamento (b) Viscosidade complexa

Os compósitos ABS5,0/Z2/S038/MA e ABS7,5Z2/S038/MA apresentaram valores superiores de viscosidade quando comparados aos dos compósitos da Etapa 2 e ao ABS/B.

A viscosidade está diretamente relacionada com a movimentação das cadeias poliméricas. Com a inserção de ABS SV-165 moído na Z2, a entrada das microesferas ocas de

vidro foi controlada, o que dificulta as movimentações das cadeias, aumentando a rigidez do compósito, conforme visualizado no módulo de armazenamento (G').

Yang e colaboradores, (2014), ao extrusar PS com 5% em massa de argila, obtiveram valores superiores de viscosidade nos compósitos quando comparados ao polímero puro, pois o reforço aumentou a rigidez dos compósitos.

5.4.4 Análise das propriedades térmicas dos compósitos de poli (acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) com microesferas ocas de vidro extrusados - Etapa 3

A Tabela 6 apresenta os resultados para a análise de HDT das amostras extrusadas na Etapa 3 deste estudo.

Tabela 6. HDT dos compósitos extrusados na Z2, 2,5, 5,0 e 7,5% em massa de microesferas ocas de vidro S038HS, juntamente com 5% em massa de ABS SV-165 moído, com análise estatística ANOVA das duas variáveis do estudo em relação à ABS/B.

Amostra	HDT (°C)	
ABS/B	83,3 ± 0,4	
ABS2,5/Z2/S038*	83,5 ± 0,9	
ABS5,0/Z2/S038*	83,0 ± 0,9	
ABS7,5/Z2/S038*	84,6 ± 0,9	
ABS2,5/Z2/S038/MA	87,2 ± 0,2	
ABS5,0/Z2/S038/MA	86,6 ± 0,9	
ABS7,5/Z2/S038/MA	89,7 ± 0,9	

ANOVA - HDT							
Fonte de variância	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico	Significativo
ABS moído Z2 (MA)	31,892	5	17,647	7,709	0,090	4,95	Sim
Microesferas (% em massa) 2,5 / 5,0 / 7,5	31,892	5	1,593017	0,166	0,854	9,552	Não

* Resultados de composições já apresentados na Etapa 2.

Para todos os percentuais extrusados na Etapa 3 (2,5, 5,0, 7,5% em massa), os resultados de HDT foram superiores aos do ABS/B, sendo os resultados superiores 5, 4 e 8% respectivamente e também em relação aos resultados das Etapas 1 e 2.

A superioridade nos resultados de HDT se justifica pela inserção de ABS SV-165 moído na Z2 juntamente com as microesferas ocas de vidro, pois a alimentação do polímero na Z2 auxiliou na entrada do reforço de forma mais homogênea, e segundo MA e

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

colaboradores, 2007, as propriedades como estabilidade térmica são fortemente afetadas pela estrutura de rede e distribuição homogênea de cargas e nanocompósitos, que podem conter a mobilidade das cadeias poliméricas.

No Apêndice C deste trabalho são apresentados os termogramas no TGA dos compósitos obtidos na Etapa 3.

A Tabela 7 apresenta as temperaturas por TGA, T_{onset} , T_{endset} e T_{max} obtidas para os compósitos da Etapa 3 juntamente com resultados já apresentados anteriormente para Etapa 2.

Tabela 7. Temperaturas no TGA e teor de cinzas dos compósitos extrusados na Z2, 2,5, 5,0 e 7,5% em massa de microesferas ocas de vidro S038HS, juntamente com 5% em massa de ABS SV-165 moído, com análise estatística ANOVA das duas variáveis do estudo em relação à ABS/B.

Amostra	Tonset (°C)	Tendset (°C)	Tmax (°C)	Resíduo a 800°C (%)	Teor de cinzas (%)
ABS/B	391	403	392	2,3	0,1 ± 0
ABS2,5/Z2/SO38*	397	448	424	5,9	1,6 ± 1,6
ABS5,0/Z2/SO38*	395	442	420	6,9	5,3 ± 1,0
ABS7,5/Z2/SO38*	397	442	420	8,1	6,4 ± 0,7
ABS2,5/Z2/SO38/MA	393	411	399	3,1	3,8 ± 1,6
ABS5,0/Z2/SO38/MA	393	411	400	6,2	7,3 ± 0,3
ABS7,5/Z2/SO38/MA	393	416	403	7,6	8,4 ± 0,8

ANOVA - TGA Tmax							
Fonte de variância	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico	Significativo
ABS moído Z2 (MA)	22,453	5	18,027	16,289	0,016	7,709	Sim
Microesferas (% em massa) 2,5 / 5,0 / 7,5	22,453	5	1,011667	9,552	0,027	0,149	Sim

* Resultados de composições já apresentados na Etapa 2.

Os compósitos da Etapa 3 (ABS2,5/Z2/S038/MA, ABS5,0/Z2/S038/MA e ABS7,5/Z2/S038/MA) apresentaram valores similares de *onset* ao ABS/B. As temperaturas *endset* e T_{max} apresentaram resultados superiores as do ABS/B e a análise estatística indicou que o teor em massa no compósito como significativo para a temperatura de degradação T_{max} , pois quanto maior o percentual de reforço maior será a rigidez do mesmo. A incorporação do ABS SV-165 moído na Z2 também foi apontado como significativo, em função da entrada homogênea do reforço na matriz, aumentando a rigidez do compósito.

As temperaturas obtidas na Etapa 3 mostraram-se inferiores as dos compósitos da Etapa 2, pois o butadieno acrescentado no ABS SV-165 moído na Z2 pode ter degradado menos durante a extrusão, devido ao menor tempo no interior da extrusora, porém esse

butadieno degradou durante o ensaio de TGA, reduzindo as temperaturas de degradação dos compósitos.

A Figura 28 apresenta as curvas de $\tan\delta$, onde foi observada a T_g e as curvas referentes ao módulo de armazenamento (E') para os compósitos da Etapa 3 por DMTA, sendo escolhido o percentual de 5% em massa de microesferas ocas de vidro em função do equilíbrio entre as propriedades de interesse, resistência ao impacto, temperatura de deflexão térmica (HDT), deformação e densidade.

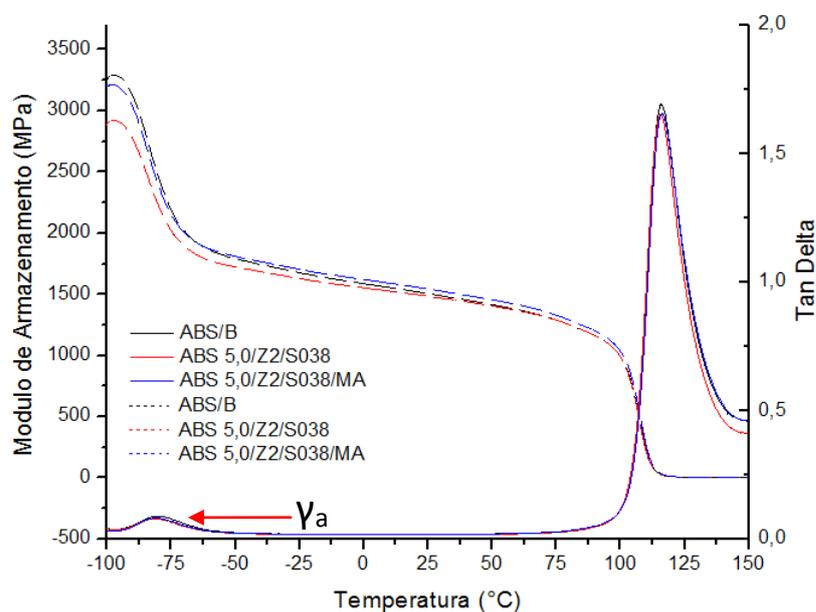


Figura 28 - Módulo de armazenamento (E') e curvas de $\tan\delta$ versus a temperatura para ABS/B e para os compósitos extrusados na Z2 com percentual de 5% em massa de microesferas ocas de vidro, S038HS nas Etapas 2 (ABS5,0/Z2/S038) e Etapa 3 (ABS5,0/Z2/S038/MA).

A T_g para o ABS e para os compósitos com 5% em massa de microesferas ocas de vidro da Etapa 3 foi de 116 °C, mesmo valor obtido na Etapa 2. A incorporação de ABS SV-0165 moído juntamente com as microesferas ocas de vidro na Z2 tenderia a diminuir a T_g , pois há uma quantidade de butadieno que degradou supostamente menos durante a extrusão, porém essa quantidade não foi suficiente para deslocar a T_g .

O pico de $\tan\delta$ para o ABS/B foi de 1,67 e para os compósitos da Etapa 2 e 3 o valor de 1,65. Uma redução da $\tan\delta$ seria um indício de melhora na interface entre matriz/reforço, com tudo a incorporação de ABS SV-165, não auxiliou na melhoria da interface matriz/reforço.

Os compósitos obtidos na Etapa 2 e 3 apresentaram a transição secundária γ_a , na temperatura de -80°C , demonstrando que a incorporação do ABS SV-165 não alterou o comportamento da fase amorfa, em baixas temperaturas.

O ABS/B apresentou 3270 MPa de módulo de armazenamento (E') e o compósito da Etapa 3 apresentou 3200 MPa, sendo estes considerados valores similares.

O módulo de armazenamento (E') para o compósito ABS5,0/Z2/S038/MA obtido na Etapa 3, foi de 3200 MPa e o compósito ABS5,0/Z2/S038 extrusado na Etapa 2 obteve o valor de módulo de 2871 MPa, demonstrando que a alimentação homogênea promovida com a incorporação do ABS SV-165 moído, já observado nas micrografias no MEV, aumentou a rigidez do compósito na Etapa 3 comparado a Etapa 2.

No ensaio de DMTA o acréscimo de ABS SV-165 moído não alterou as temperaturas das transições para o compósito da Etapa 3 (ABS5,0/Z2/S038/MA) observadas nas curvas do módulo de armazenamento, quando comparados a Etapa 12, onde a região vítrea ficou a -100 e -80°C , a região de transição a -79 e 107°C e a fase de borracha(flexível) ficou a 108 e 150°C , caracterizando o compósito como um material rígido a temperatura ambiente, pois sua fase elastomérica se encontra em altas temperaturas, conforme Neto, (2014).

5.4.5 Análise das propriedades mecânicas dos compósitos de poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) com microesferas ocas de vidro - Etapa 3

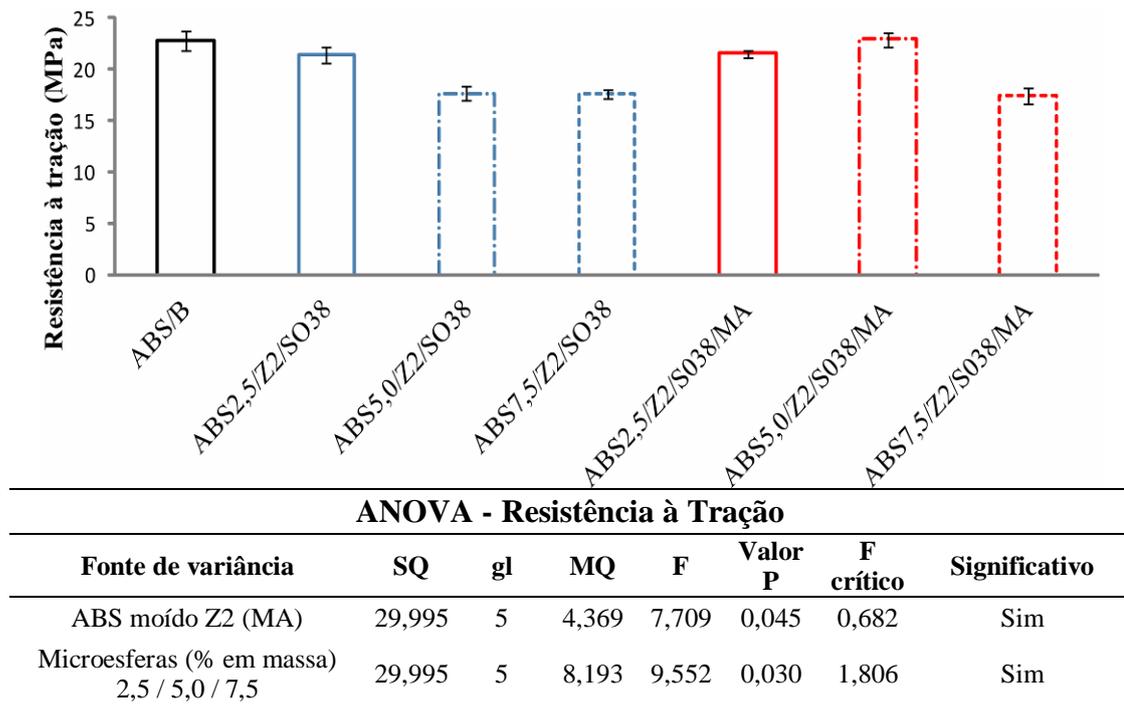
A Figura 29 apresenta os resultados obtidos para as propriedades de resistência a tensão sob (a) tração e (b) flexão respectivamente e os resultados obtidos para as amostras extrusadas com os percentuais de 2,5, 5,0 e 7,5% em massa na Z2, nas Etapas 2 e 3.

O compósito ABS5,0/Z2/S038/MA da Etapa 3 obteve uma resistência à tração superior a amostra controle ABS/B.

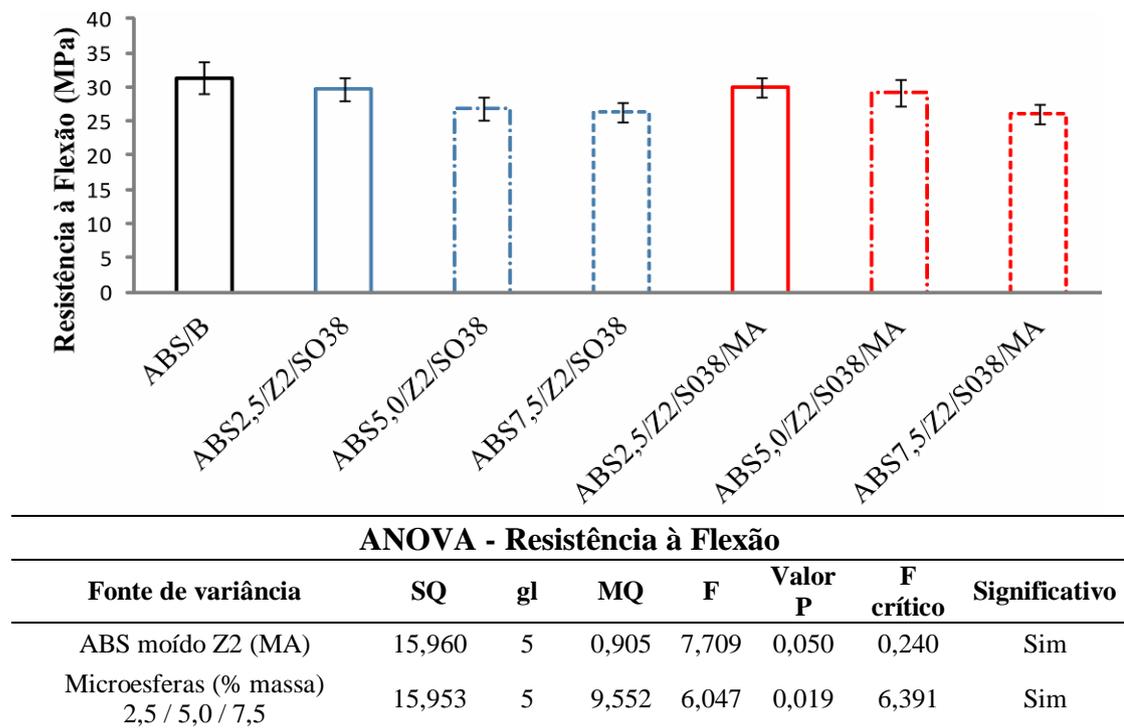
Comparando os compósitos da Etapa 3 com os extrusados na Etapa 2, o compósito ABS5,0/Z2/S038/MA apresentou resultado superior. O aumento da resistência à tração é um indicativo da melhora na dispersão do reforço na matriz no processo de extrusão com o acréscimo de ABS SV-165 moído na Z2, já evidenciado no MEV.

O compósito ABS5,0/Z2/S038/MA apresentou resultado de 22,9 MPa para resistência à flexão, similar ao valor ABS/B que foi de 22,7 MPa [Figura 29(b)].

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO



(a)



(b)

Figura 29 – (a) Resistência à tração e (b) Resistência à flexão dos compósitos extrusados na Z2, 2,5, 5,0 e 7,5% em massa de microesferas ocas de vidro S038, juntamente com 5% em massa de ABS SV-165 moído, com análise estatística ANOVA das duas variáveis do estudo em relação à ABS/B.

(a) Resistência à tração (b) Resistência à Flexão

A resistência a flexão na Etapa 3 comparada aos compósitos da Etapa 2, apenas a amostra ABS5,0/Z2/S038/MA apresentou resultado superior e segundo análise estatística a incorporação de ABS SV-165 moído influenciou nessa propriedade, pois auxiliou dispersão mais homogênea das microesferas ocas de vidro na matriz, resultando num aumento da propriedade de resistência a flexão, pois esta avalia a contribuição do reforço no compósito de forma pontual, dessa forma quanto melhor for a distribuição do reforço maior será a resistência a flexão.

O compósito ABS2,5/Z2/S038/MA apresentou valor similar ao extrusado na Etapa 2 com o mesmo teor, porém no compósito ABS7,5/Z2/S038/MA observou-se um decréscimo quando comparado a Etapa 2, pois em função do teor ser elevado podem ter ocorrido regiões de aglomeração de reforço em função do teor e como o ensaio de resistência à flexão realiza uma leitura pontual, esse pode ter sido em uma região com alto índice de reforço.

A Figura 30 apresenta o resultado para o módulo de elasticidade das amostras extrusadas na Etapa 3 na resistência à tensão sob (a) tração e sob (b) flexão.

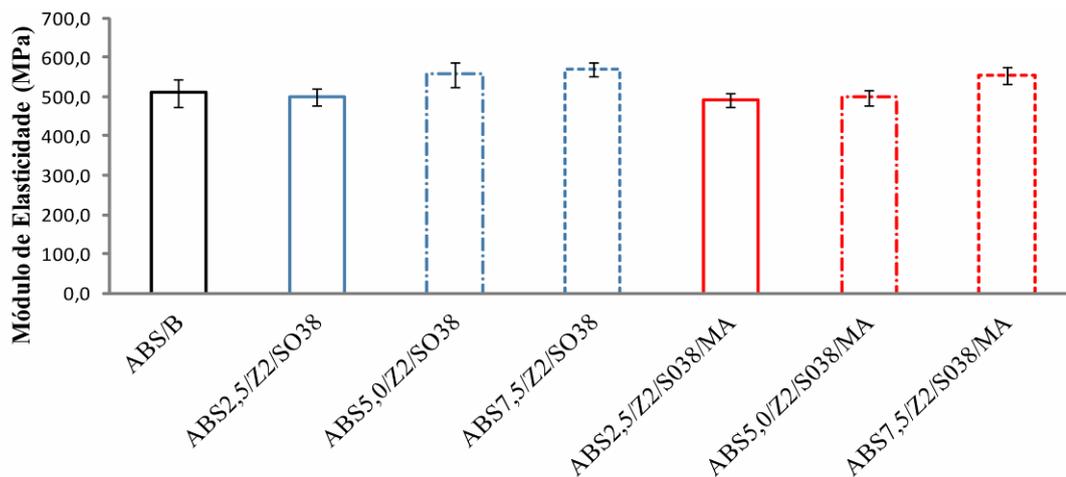
O compósito ABS7,5/Z2/S038/MA apresentou módulo de elasticidade na tração, [Figura 30(a)] superior ao ABS/B em função do percentual de reforço utilizado na amostra, enquanto o resultado dos compósitos ABS2,5/Z2/S038/MA e ABS5,0/Z2/S038/MA foram similares ao ABS/B.

O módulo de elasticidade refere-se à rigidez do compósito e com o acréscimo de ABS SV-165 moído na Z2, a rigidez não alterou, pois o teor de butadieno que não degradou não foi suficiente para alterar essa propriedade, diferentemente do estudo de Wang e colaboradores, (2014), em compósitos de ABS com 15% em massa de negro de fumo com borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM) nos percentuais de 9 e 38% em massa, observaram a redução nos valores de módulo de elasticidade, pois o EPDM em percentuais altos flexibiliza o compósito.

O compósito ABS2,5/Z2/S038/MA e ABS5,0/Z2/S038/MA apresentaram módulo de elasticidade sob flexão [Figura 30(b)] similares ao ABS/B e aos compósitos da Etapa 2.

Com a incorporação de 7,5% de microesferas ocas de vidro, o compósito ABS7,5/Z2/S038/MA, apresentou módulo de elasticidade sob flexão maior que o valor de ABS/B, o que está ligado diretamente com a rigidez que as microesferas conferem ao compósito, conforme análise estatística, com um nível de confiança de 95%.

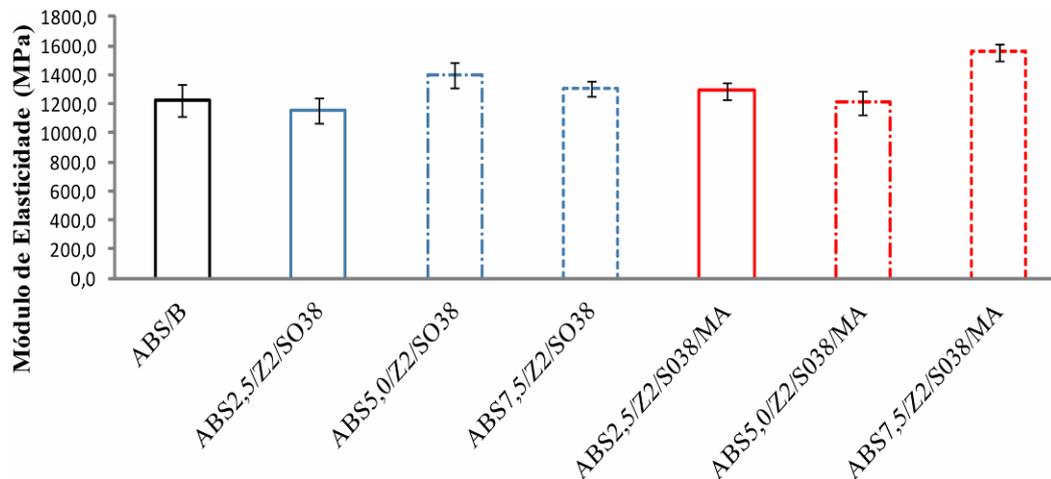
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO



ANOVA - Módulo de Elasticidade Resistência à Tração

Fonte de variância	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico	Significativo
ABS moído Z2 (MA)	6417,228	5	1085,415	0,814	0,418	7,709	Não
Microesferas (% massa) 2,5 / 5,0 / 7,5	6417,228	5	2297,252	3,781	0,151	9,552	Não

(a)



ANOVA - Módulo de Elasticidade Resistência à Flexão

Fonte de variância	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico	Significativo
ABS moído Z2	103290,3	5,0	6643,4	0,275	0,628	7,709	Não
Microesferas (% massa) 2,5 / 5,0 / 7,5	103287,3	5,0	22209,8	9,552	0,043	1,132	Sim

(b)

Figura 30 – Módulo de elasticidade sob (a) tração e (b) flexão dos compósitos extrusados na Z2, 2,5, 5,0 e 7,5% em massa de microesferas ocas de vidro S038, juntamente com 5% em massa de ABS SV-165 moído, com análise estatística ANOVA das duas variáveis do estudo em relação à ABS/B.

(a) Módulo de elasticidade sob tração (b) Módulo de elasticidade sob flexão

Outro fator que pode ter auxiliado no resultado é dado em função do ensaio que faz uma leitura pontual da amostra, podendo ter sido feito em uma região com aglomeração de microesferas ocas de vidro, apesar dos 7 corpos de prova analisados.

A Figura 31 apresenta os valores de deformação nos ensaios de resistência à tensão sob (a) tração e sob (b) flexão nas Etapas 2 e 3 com incorporação das microesferas ocas de vidro na Z2.

A deformação sob tração, [Figura 31(a)] sofreu influência direta dos diferentes percentuais de microesferas ocas de vidro, conforme mostra a análise estatística, pois quanto maior o percentual de microesferas menor o percentual de deformação.

Os compósitos ABS2,5/Z2/S038/MA e ABS5,0/Z2/S038/MA obtidos com o acréscimo de ABS SV-0165 moído na Z2 apresentaram melhora significativa, conforme análise estatística para a propriedade de deformação. A propriedade de deformação na tração aumentou para as amostras com 2,5 e 5% em massa de microesferas ocas de vidro na Etapa 3 quando comparado com os compósitos da Etapa 2. Os resultados apresentados na Etapa 2 foram 22,8 e 8,6% enquanto na Etapa 3 os resultados foram 34,0 e 27,9% respectivamente, indicando que o butadieno que degradou menos pode ter influenciado essa propriedade.

Wang e colaboradores, (2014), observaram o decréscimo da deformação do compósito de ABS com 15% em massa de negro de fumo de 2,8% para 2,4%, porém ao acrescentar 38% de EPDM *graftizado* com anidrido maleico a deformação aumentou para 6,81%, pois o EPDM flexibiliza o compósito.

O compósito ABS7,5/Z2/S038/MA que obteve os maiores valores de módulo de elasticidade na tração e na flexão e módulo de armazenamento (G'), apresentou o menor valor de deformação, em função da rigidez do compósito.

A deformação na tração sofreu um decréscimo maior, pois essa propriedade está diretamente ligada à rigidez do compósito, já o ensaio de flexão está ligado à influência do reforço na matriz, fazendo a leitura de forma pontual.

Na deformação sob flexão apresentado na Figura 31 (b), os valores obtidos foram similares ao ABS/B para os compósitos ABS 2,5/Z2/S038/MA e ABS 5,0/Z2/S038/MA, porém o ABS 7,5/Z2/S038/MA reduziu a deformação 5,8% para 4,6%, indicando que em função do percentual de 7,5% em massa de reforço, a incorporação de ABS SV-165 na Z2 não foi suficiente para melhorar a entrada do reforço na matriz, podendo ter ocorrido zonas de aglomeração, aonde foram feitas as leituras na técnica.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

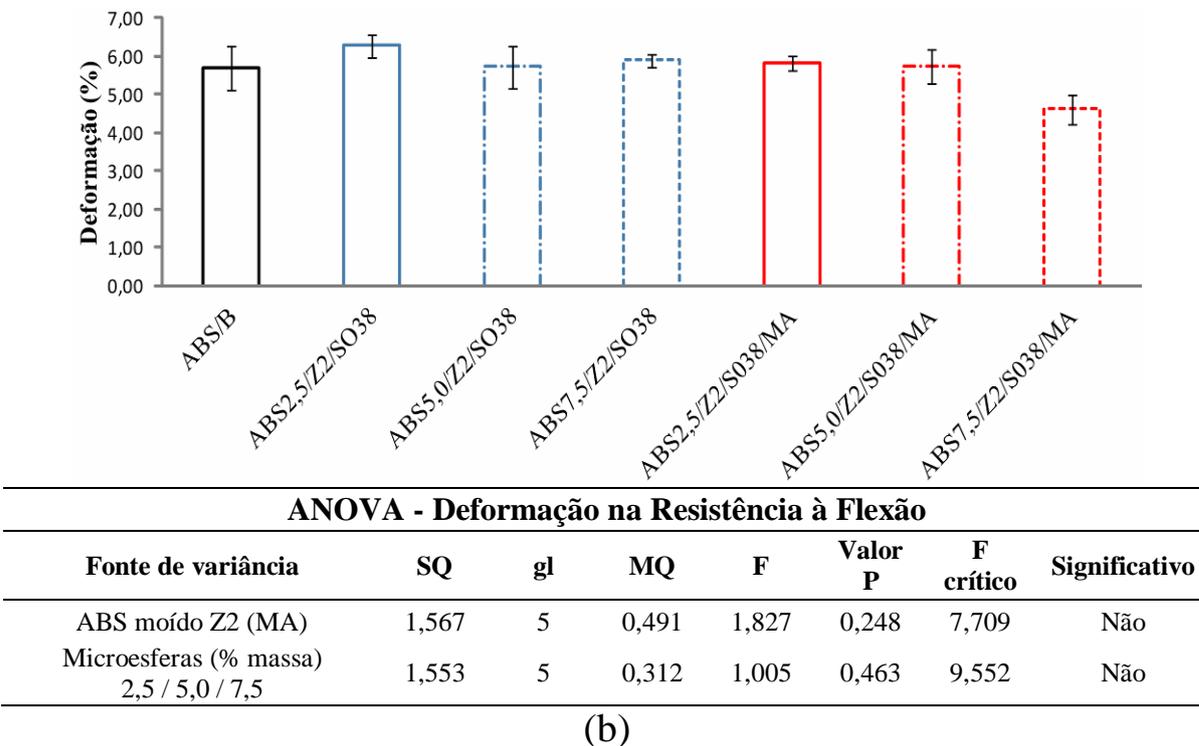
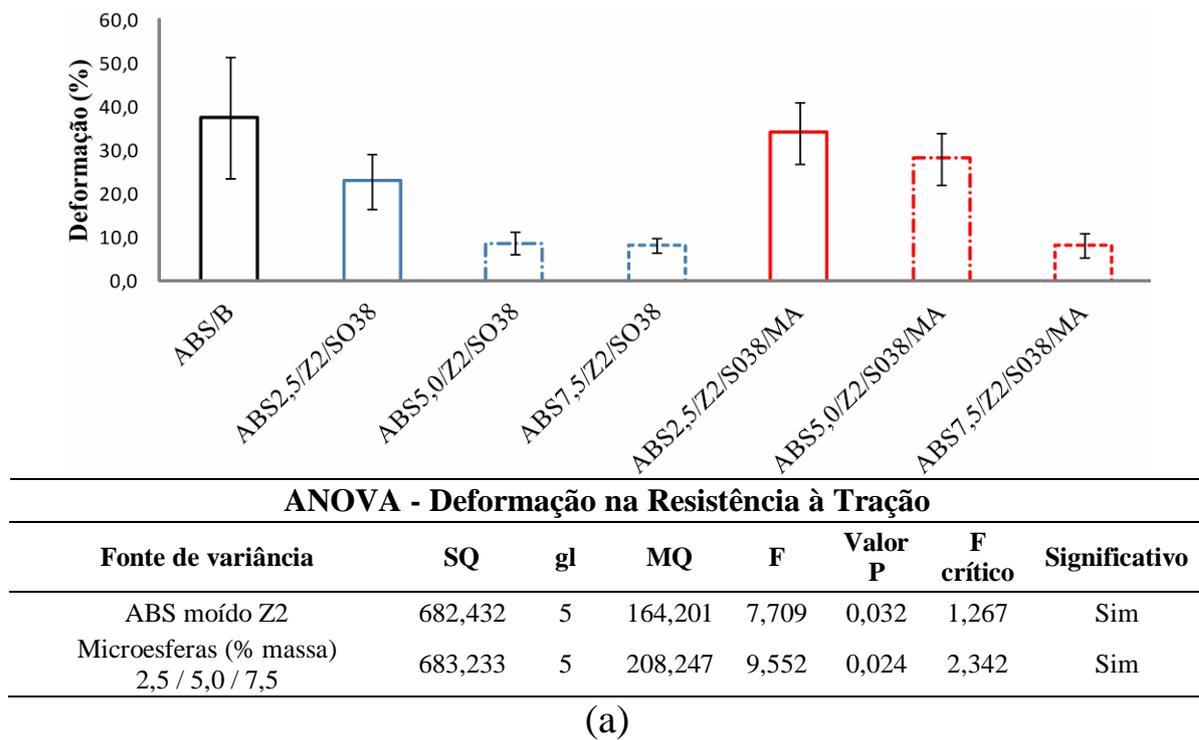


Figura 31 – Deformação sob (a) tração e (b) flexão dos compósitos extrusados na Z2, 2,5, 5,0 e 7,5% em massa de microesferas ocas de vidro S038, juntamente com 5% em massa de ABS SV-165 moído, com análise estatística ANOVA das duas variáveis do estudo em relação à ABS/B.

(a) Deformação sob tração (b) Deformação sob flexão

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figura 32 apresenta os resultados da resistência ao impacto para o ABS/B e os compósitos com microesferas ocas de vidro extrusados nas Etapas 2 e 3.

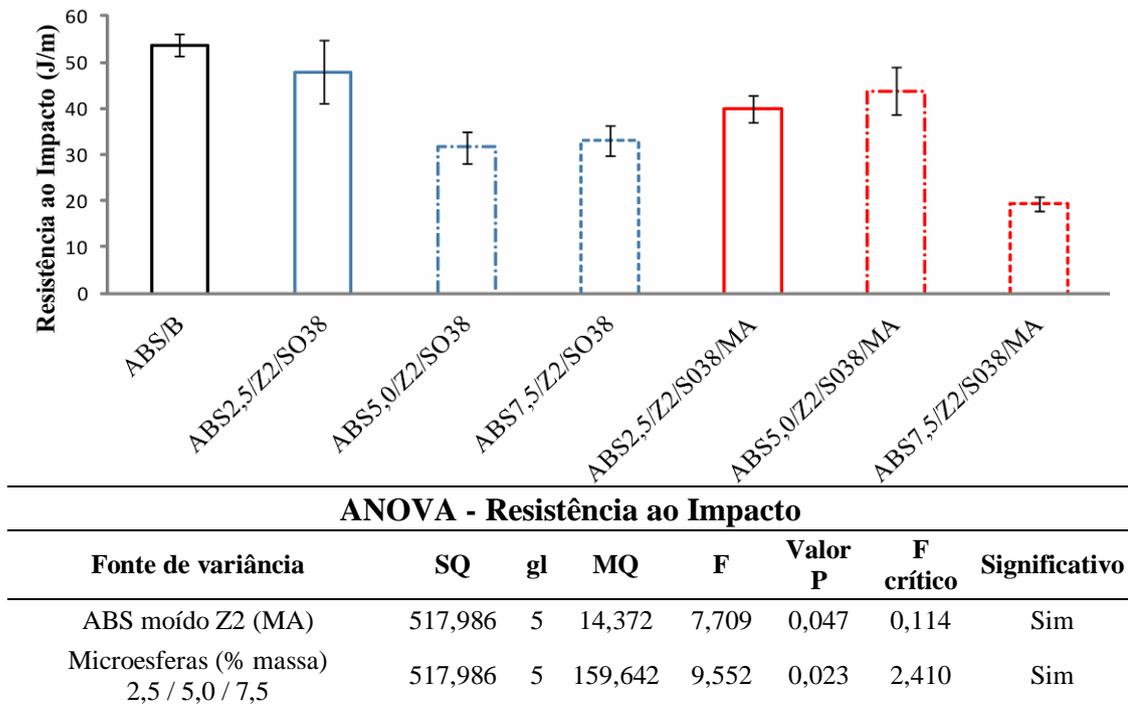


Figura 32 – Resistência ao impacto dos compósitos extrusados na Z2, 2,5, 5,0 e 7,5% em massa de microesferas ocas de vidro S038, juntamente com 5% em massa de ABS SV-165 moído, com análise estatística ANOVA das duas variáveis do estudo em relação à ABS/B.

A resistência ao impacto para os compósitos das Etapas 2 e 3 foi inferior ao ABS/B.

Na Etapa 2 o melhor resultado foi obtido com o compósito com percentual de 2,5% em massa de reforço e na Etapa 3 o melhor resultado foi obtido no compósito com 5% em massa, com um valor de 43,84 J/m enquanto na Etapa 2 obteve 31,57 J/m, demonstrando o efeito do acréscimo de ABS SV-0165 moído na Z2 que ajudou na entrada homogênea do reforço, conforme observado nas micrografias no MEV e outro fator que pode ter auxiliado no aumento da propriedade pode ser atribuído a quantidade de butadieno não degradado durante o processo de extrusão.

O compósito ABS7,5/Z2/S038/MA apresentou o menor valor de resistência ao impacto, em função do percentual de reforço que enrijece o compósito, e o aumento de butadieno não degradado ao compósito não compensou a incorporação de 7,5% em massa de microesferas ocas de vidro.

Rahimi e colaboradores, (2014), ao injetarem ABS virgem com percentuais de 30 e 50% de ABS reprocessado, que possui um teor menor de butadieno, a resistência ao impacto reduziu 13%, em função da perda da fase elastomérica do butadieno, que aumenta a rigidez do polímero.

5.5 Considerações gerais com relação a Etapa 3

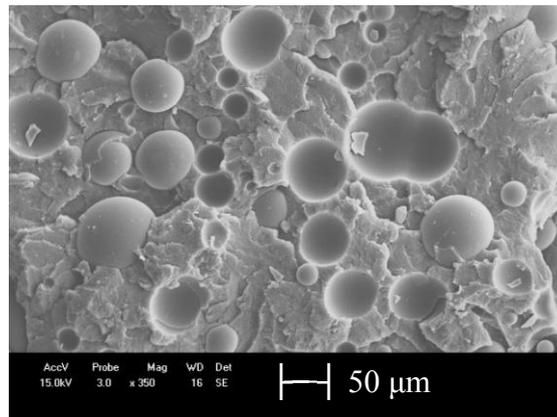
Retomando o que foi proposto para ser avaliado na Etapa 3 deste estudo, onde foram extrusados compósitos com 2,5, 5,0 e 7,5% em massa de microesferas ocas de vidro S038, incorporadas na Z2 juntamente com 5% em massa de ABS SV-165 moído, com o propósito de melhora na distribuição do reforço na matriz, e considerando as propriedades de maior interesse para aplicações dos compósitos (resistência ao impacto, HDT, deformação e densidade), conclui-se que o percentual de 5% em massa de microesferas ocas de vidro apresentou a melhor combinação de propriedades de interesse. A incorporação de ABS SV-165 moído auxiliou na melhora das propriedades por ter promovido uma melhora na dispersão do reforço na matriz mais homogênea.

Considerando propriedades de interesse para a indústria automobilística o compósito ABS5,0/Z2/S038/MA apresentou resistência ao impacto (43,9 J/m), HDT (84,6°C), deformação na tração (27,9%), deformação na flexão (5,7%) e densidade (0,91 g.cm⁻³), sendo estes 28% maior na resistência ao impacto, 3% maior no HDT, 225% maior na deformação na tração, se igualou na deformação na flexão e 7% menor que a densidade quando comparados os valores nas da Etapa 2 e Etapa 3. Em relação ao ABS/B o compósito da Etapa 3 (ABS5,0/Z2/S038/MA), apresentou resistência ao impacto 41% menor, HDT 4% maior, deformação na tração 26% menor, deformação na flexão se igualou ao ABS/B e densidade 13% menor.

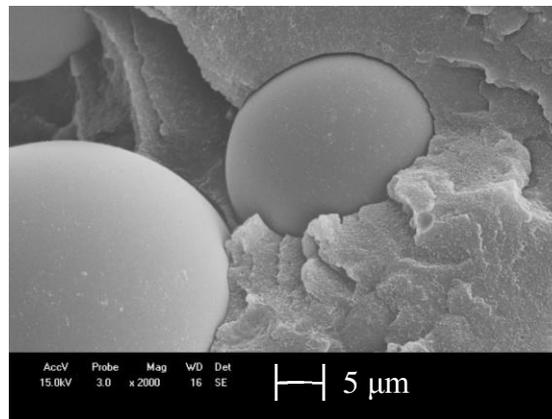
5.6 Avaliação das propriedades dos compósitos – Etapa 4

5.6.1 Análise morfológica dos compósitos

A Figura 33 apresenta as micrografias no MEV para a Etapa 4 do estudo, onde foi realizada a extrusão de compósitos com 45% em massa de ABS SV-0165 juntamente com 50% em massa de ABS SD-0190H (alto impacto) na Z1, com 5% de microesferas ocas de vidro em massa, juntamente com ABS SV-0165 moído na Z2.



(a)



(b)

Figura 33 – Micrografias no MEV do compósito com 45% de ABS SV-165 e 50% em massa de ABS SD-190H incorporados na Z1, com 5% em massa da microesfera oca de vidro S038 e 5% em massa de ABS SV-165 moído incorporados na Z2, (a) ABS5,0/Z2/S038/MAI (b) inserto buscando apresentar a interação entre reforço e matriz.

Na Figura 33 (a) foi possível visualizar a integridade das microesferas ocas de vidro após a extrusão e vazios de sua remoção da matriz, indicio de fraca interação matriz – microesfera.

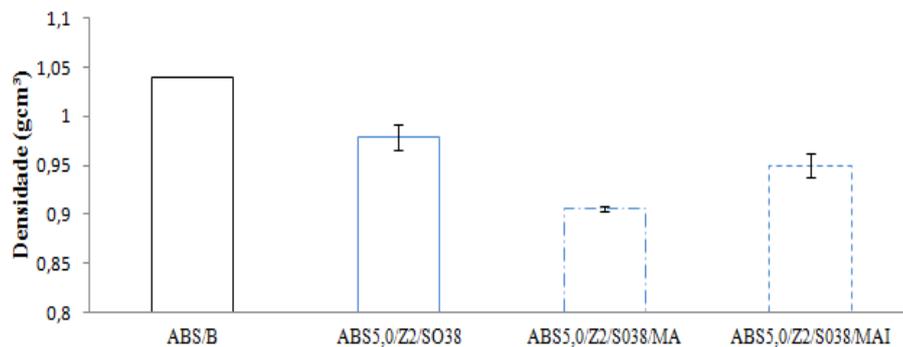
Comparando a micrografia no MEV da Etapa 4 com a micrografia no MEV da Etapa 3 com este mesmo percentual, porém sem a incorporação de ABS SD-190H, observa-se na região avaliada uma quantidade superior de reforço na Etapa 4, podendo indicar que o acréscimo de ABS SD-190H pode ter promovido regiões de aglomeração das microesferas ocas de vidro. No estudo de Owen e Harper, (1999), com o retardante de chama trióxido de antimônio (Sb_2O_3), utilizado no formato de partículas de 0,5-11,8 μm com ABS, ocorreram zonas de aglomeração, pois como o butadieno é *graftizado* no SAN, este tende a ter uma

viscosidade superior durante o processamento podendo criar uma barreira física para a carga ou reforço, fazendo com estas acumulem ao longo da matriz polimérica.

Na Figura 33 (b) há a presença de microespaços entre reforço e matriz, os mesmos podem obstruir a propagação de forças aplicadas sobre a matriz, induzindo a ruptura e prejudicando os resultados para algumas propriedades. Park, Jin e Lee, 2005, nas micrografias no MEV da matriz de resina epóxi com 1 e 2% em massa de microesferas ocas de vidro observaram um comportamento diferente desse estudo, pois houve a propagação de trincas na matriz decorrentes da fratura, indicando uma boa interação interfacial.

5.6.2 Análise das propriedades físicas dos compósitos de poli(acrilonitrila-co-butadieno-estireno com microesferas ocas de vidro da Etapa 4 – Densidade

A Figura 34 apresenta os valores de densidade para o compósito obtido na Etapa 4 desse estudo, comparada ao ABS/B e com as densidades das Etapas 2 e 3 com 5% em massa de reforço.



ANOVA - Densidade							
Fonte de variância	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico	Significativo
ABS SD-0190H (alto impacto)	0,009	3	0,00053	18,513	0,034	0,13	Sim

Figura 34 - Densidade dos compósitos com 5,0 em massa de microesferas ocas de vidro S038, mais 5% em massa de ABS SV-165 moído extrusados na Z2 e 50% em massa de ABS SD-190H incorporados na Z1, com análise estatística ANOVA da variável do estudo.

Com o acréscimo de 50% em massa de ABS SD-190H (alto teor de butadieno) na formulação do compósito, obteve-se uma densidade de 0,95 g.cm⁻³, 8,7% menor que o

ABS/B, porém 9% maior que o compósito da Etapa 3 com 5% em massa de microesferas ocas de vidro, sendo este aumento considerado significativo conforme análise estatística.

A alteração na densidade pode ser explicada pelo uso de 50% em massa de ABS SD-190H no compósito promovida pela termo-oxidação do butadieno que promove aumento da densidade (Tiganis e colaboradores, 2008).

5.6.3 Análise das propriedades reológicas dos compósitos de poli (acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) com microesferas ocas de vidro extrusados - Etapa 4

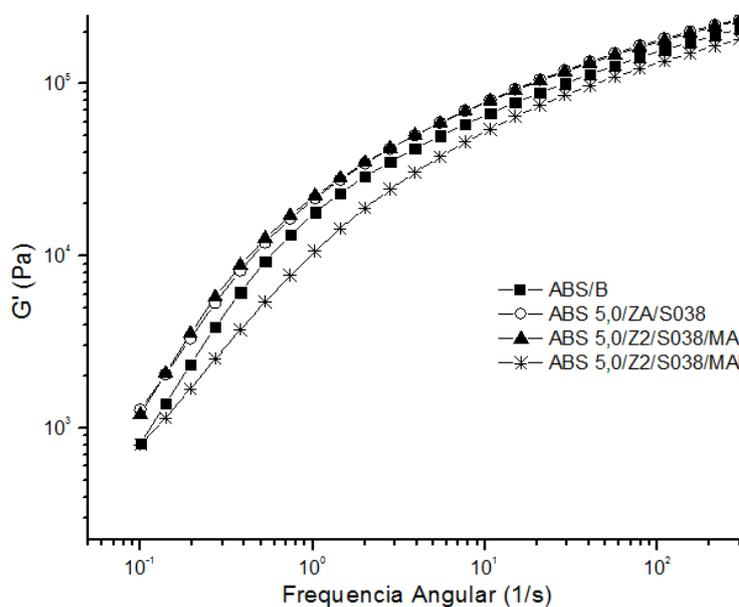
A Figura 35 apresenta o módulo de armazenamento (G') e a viscosidade complexa para o compósito extrusado na Etapa 4 (ABS5,0/Z2/S038/MAI) comparado com ABS/B e com os compósitos extrusados nas Etapas 2 (ABS5,0/Z2/S038) e Etapa 3 (ABS5,0/Z2/S038/MA) para o percentual de 5% em massa de microesferas ocas de vidro. O compósito extrusado na Etapa 4, com maior teor de butadieno apresentou o menor valor de módulo de armazenamento atribuído a flexibilidade que o butadieno do ABS conferiu ao compósito, consideração essa evidenciada em estudos de Li e Shimizu, (2009).

Constatou-se o acréscimo de ABS SD-190H ao compósito da Etapa 4, promoveu uma alteração na inclinação da curva de módulo de armazenamento, indicando que a natureza reológica do material foi alterada, conforme descrito por Jiang, (2005).

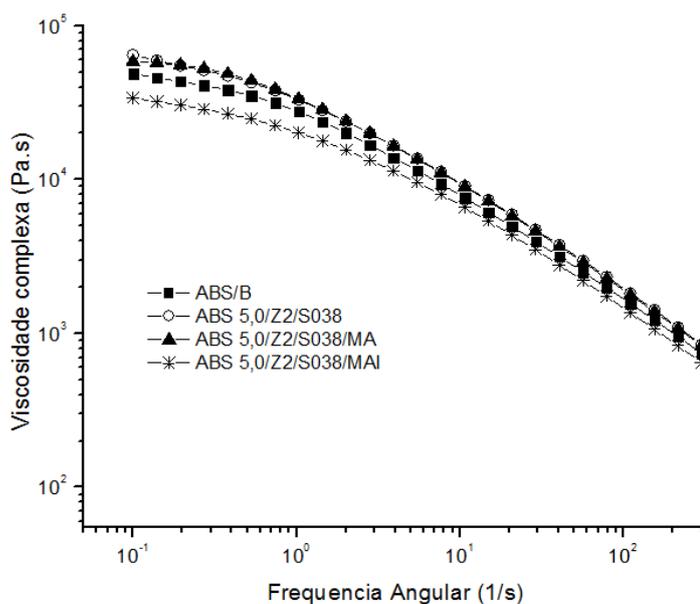
Como o aumento do módulo de armazenamento está diretamente ligado à rigidez do compósito, o aumento da viscosidade complexa também está relacionado à restrição de movimentação das cadeias poliméricas em função do reforço, porém no compósito extrusado na Etapa 4 (ABS5,0/Z2/S038/MAI), essa restrição foi reduzida com o acréscimo de butadieno, fazendo com que a viscosidade diminuísse.

Scaffaro e colaboradores, (2013), constaram que quanto maior o teor de butadieno, menor era a viscosidade complexa, pois ao caracterizarem ABS virgem, observaram que a viscosidade era menor que a viscosidade do ABS processado, que já havia sofrido cisalhamento no processo de extrusão, degradando a fase elastomérica do ABS.

Outro fator que auxiliou na redução de G' e na viscosidade complexa foi à aglomeração de reforço, já destacada nas discussões do MEV.



(a)



(b)

Figura 35 – (a) Módulo de armazenamento (G') e (b) viscosidade complexa *versus* a frequência dos compósitos com 5,0 em massa de microesferas ocas de vidro S038 mais 5% em massa de ABS SV-165 moído extrusados na Z2 e 50% em massa de ABS SD-190H incorporados na Z1.

5.6.4 Análise das propriedades térmicas dos compósitos de poli (acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) com microesferas ocas de vidro extrusados - Etapa 4

A Tabela 8 apresenta o resultado de HDT para o compósito da Etapa 4 e das Etapas 2 e 3 para o percentual de 5% em massa de microesferas ocas de vidro.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 8. HDT dos compósitos com 5,0 em massa de microesferas ocas de vidro S038, mais 5% em massa de ABS SV-165 moído extrusados na Z2 e 50% em massa de ABS SD-190H incorporados na Z1, com análise estatística da variável do estudo.

Amostra		HDT (°C)	
ABS/B		83,3 ± 0,4	
ABS5,0/Z2/SO38 (Etapa 2)		83,0 ± 0,9	
ABS5,0/Z2/S038/MA (Etapa 3)		86,6 ± 0,9	
ABS5,0/Z2/S038/MAI (Etapa 4)		84,9 ± 0,4	

ANOVA - HDT							
Fonte de variância	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico	Significativo
ABS SD-0190H (alto impacto)	6,65	5	0,88167	0,6108545	0,478	7,709	Não

O resultado de HDT para a Etapa 4, com incorporação do ABS SD-190H foi similar ao ABS/B e 2% menor que o resultado da Etapa 3, indicando que o acréscimo de butadieno diminui o HDT, pois flexibilizou o compósito. Os resultados de HDT com relação ao ABS/B não foram considerados significativos de acordo com a análise estatística, com um nível de confiança de 95%.

No Apêndice D deste trabalho encontram-se os termogramas no TGA dos compósitos de ABS e microesferas ocas de vidro obtidos nas Etapas 2, 3 e 4 com 5% em massa de microesferas ocas de vidro, e na Tabela 9 estão apresentadas as temperaturas obtidas para os compósitos na técnica de TGA.

Tabela 9. Temperaturas no TGA dos compósitos com 5,0 em massa de microesferas ocas de vidro S038, mais 5% em massa de ABS SV-165 moído extrusados na Z2 e 50% em massa de ABS SD-190H incorporados na Z1, com análise estatística ANOVA da variável do estudo.

Amostra	T onset (°C)	T endset (°C)	T max (°C)	Resíduo a 800°C (%)	Teor de Cinzas (%)
ABS/B	391	403	392	2,3	0,1 ± 0
ABS5,0/Z2/SO38 (Etapa 2)	395	442	420	6,9	5,3 ± 1,0
ABS5,0/Z2/S038/MA (Etapa 3)	393	411	400	6,2	7,3 ± 0,3
ABS5,0/Z2/S038/MAI (Etapa 4)	371	403	389	6,4	8,0 ± 0,2

ANOVA - TGA Tmax							
Fonte de variância	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F Crítico	Significativo
ABS SD-0190H (alto impacto)	6,780	3	0,65	18,51	0,040	0,21	Sim

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O acréscimo de 50% em massa de ABS SD-190H na Etapa 4, diminuiu a estabilidade térmica do compósito, reduzindo o HDT e também todas as temperaturas de degradação, T_{onset} , T_{endset} e T_{max} , quando comparados com ABS/B e com os compósito extrusados nas Etapas 2 e 3. O butadieno inserido no compósito por meio do ABS SD-190H possui baixa estabilidade térmica, assim iniciando os eventos de degradação em temperaturas inferiores.

A Figura 36 apresenta as curvas de $\tan\delta$ e o módulo de armazenamento (E') para o compósito extrusado na Etapa 4.

A curva de $\tan\delta$ para o compósito da Etapa 4 deslocou para valores menores com o acréscimo de ABS SD-190H, apresentando uma T_g de 114°C enquanto ABS/B e compósitos das Etapas 2 e 3, que apresentaram uma T_g de 116°C, valor esse considerado dentro do erro da técnica, mas por se tratar da incorporação de ABS com teor superior de butadieno, que flexibiliza o sistema, considerou-se o deslocamento correto. O valor do pico de $\tan\delta$ também reduziu para o compósito ABS5,0/Z2/S038/MAI, obtendo o valor de 1,59 enquanto ABS/B obteve um valor de 1,67 e o compósito da Etapa 3 (ABS5,0/Z2/S038/MA) o valor de $\tan\delta$ foi de 1,65.

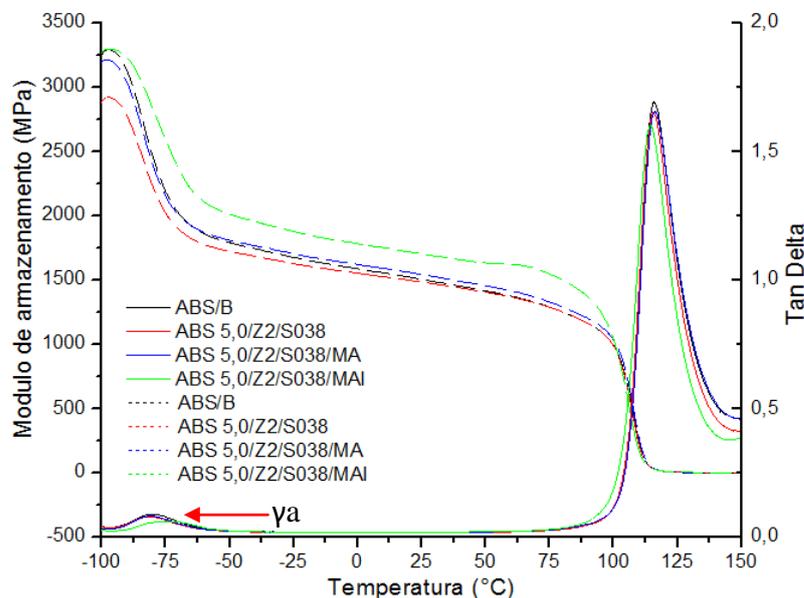


Figura 36 - Módulo de armazenamento (E') e curvas de $\tan\delta$ *versus* a temperatura para ABS/B e para os compósitos com 5% em massa de microesferas ocas de vidro S038HS extrusados na Z2, nas Etapas 2 (ABS5,0/Z2/S038), Etapa 3 (ABS5,0/Z2/S038/MA) e Etapa 4 ABS5,0/Z2/S038/MAI.

O valor de $\tan\delta$ refere-se à capacidade de amortecimento do material, fenômeno pelo qual a energia de um sistema é dissipada, porém em polímeros ou compósitos com maior grau

da fase borracha a dissipação de energia é restringida, pois a mesma não é dissipada e sim absorvida fazendo $\tan\delta$ reduzir, comportamento também observado nos estudos de Xu e colaboradores, (2010), ao extrusarem ABS com 20, 70 e 80% de PB-*g*-SAN, reduzindo a $\tan\delta$ com o aumento da fase elastomérica no ABS.

A transição secundária γ_a para o compósito da Etapa 4, deslocou para valores superiores, tendo seu pico em -74°C , enquanto ABS/B e os compósitos da Etapa 2 e 3 apresentaram essa transição a -80°C , indicando que os grupamentos laterais e terminais tem mobilidade em menores temperaturas, já confirmado nos resultados de TGA.

O compósito da Etapa 4 apresentou módulo de armazenamento de 3294 MPa, similar ao G' apresentado pela amostra ABS/B (3270 MPa) e da Etapa 3, ABS5,0/Z2/S038/MA, de 3200 MPa. Com relação a Etapa 2, (ABS5,0/Z2/S038), com G' de 2871 MPa, a Etapa 4 apresentou um aumento significativo. O aumento do módulo de armazenamento (E') esta associado à resposta elástica do material e segundo Li,Luo e Lin, (2013), o módulo de armazenamento representa a energia armazenada pelo material durante a deformação, com o aumento do butadieno o compósito passou a armazenar mais energia.

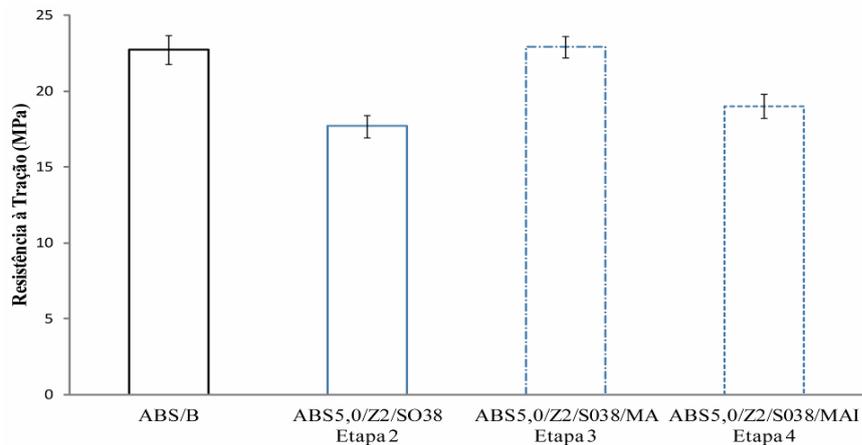
5.6.5 Análise das propriedades mecânicas dos compósitos de poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) com microesferas ocas de vidro na - Etapa 4

A Figura 37 apresenta os resultados de resistência à (a) tração e à (b) flexão obtidos para o compósito ABS5,0/Z2/S038/MAI extrusado na Etapa 4.

O compósito extrusado na Etapa 4 (ABS5,0/Z2/S038/MAI) apresentou uma resistência à tração 16% menor quando comparado a ABS/B e ao compósito obtido na Etapa 3, em função da redução da rigidez do compósito. Li e Shimizu, (2009), ao extrusaram poliácido láctico (PLLA) considerado um polímero rígido, com ABS com resistência à tração de 32,9 MPa com o intuito de alterar esta característica, e constataram a redução da resistência à tração do PLLA de 65,5 MPa para 38,8 MPa com 50% em massa de ABS, com redução da rigidez da mistura polimérica.

Outro fator que pode ter interferido na propriedade de resistência à tração, foi observado no MEV, onde se visualizou possíveis regiões de aglomeração de reforço, essas regiões podem propagar trincas o que reduz a resistência à tração.

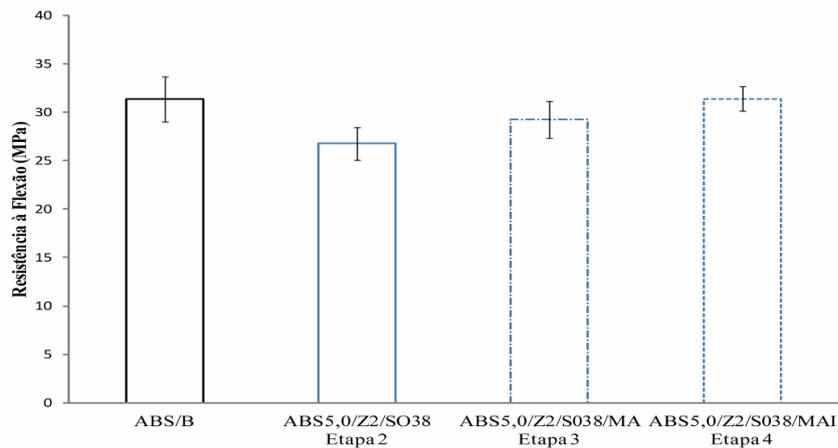
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO



ANOVA - Resistência à Tração

Fonte de variância	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico	Significativo
ABS SD-0190H (alto impacto)	20,822	3	3,29701	18,513	0,020	0,38	Sim

(a)



ANOVA - Resistência à Flexão

Fonte de variância	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico	Significativo
ABS SD-0190H (alto impacto)	14,508	5	5,00000	0,62	0,047	7,709	Não

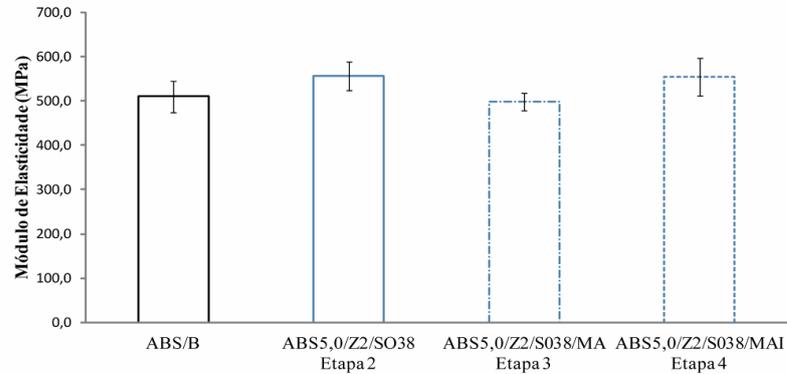
(b)

Figura 37- Resistência à (a) tração e (b) flexão dos compósitos com 5,0% em massa de microesferas ocas de vidro S038, mais 5% em massa de ABS SV-165 moído, extrusados na Z2 e 50% em massa de ABS SD-190H incorporados na Z1, com análise estatística ANOVA da variável do estudo.

A Figura 37 (b) apresenta o resultado obtido para a resistência à flexão para o compósito da Etapa 4 (ABS5,0/Z2/S038/MAI). A resistência à flexão foi superior na Etapa 4 comparado aos resultados das Etapas 2 (ABS5,0/Z2/S038) e Etapa 3 (ABS5,0/Z2/S038/MAI) e se igualou ao resultado obtido para ABS/B.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

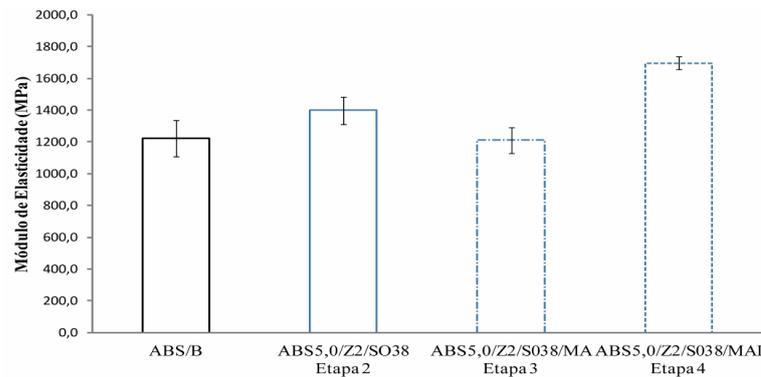
A Figura 38 apresenta o módulo de elasticidade sob (a) tração e sob (b) flexão, para o compósito da Etapa 4 (ABS5,0/Z2/S038/MAI)



ANOVA - Módulo de Elasticidade Resistência à Tração

Fonte de variância	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico	Significativo
Com ABS SD-0190H (alto impacto)	3402,5	4	688	0,76	0,447	10,13	Não

(a)



ANOVA - Módulo de Elasticidade Resistência à Flexão

Fonte de variância	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico	Significativo
ABS SD-0190H (alto impacto)	249308,3	4	95523,8	1,86	0,266	10,128	Sim

(b)

Figura 38- Módulo de elasticidade sob (a) tração e (b) flexão dos compósitos com 5,0% em massa de microesferas ocas de vidro S038, mais 5% em massa de ABS SV-165 moído extrusados na Z2 e 50% em massa de ABS SD-190H incorporados na Z1, com análise estatística ANOVA da variável do estudo.

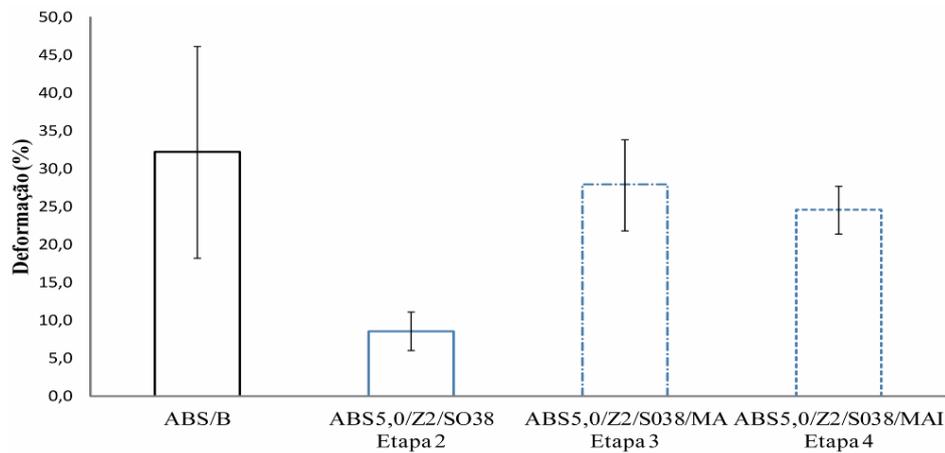
O módulo de elasticidade sob tração, se forem considerados os desvios padrões das amostras, se igualou ao resultado de ABS/B e aos compósitos da Etapa 2 e 3. O resultado de módulo de elasticidade na tensão sob flexão obtido na Etapa 4 [Figura 38 (b)] foi superior aos

resultados de ABS/B e das Etapas 2 e 3, sendo o resultado superior obtido pela influência da incorporação da quantidade superior de monômero com características elastoméricas. Segundo Klein, (2009), a fase elastomérica é a mais suscetível à degradação termo-oxidativa, isso acontece devido à formação de ramificações e reticulações do butadieno, o que reduz a mobilidade molecular

A Figura 39 apresenta os resultados de deformação na resistência à (a) tração e à (b) flexão para o compósito da Etapa 4 (ABS5,0/Z2/S038/MAI), ABS/B e para os compósitos das Etapas 2 e 3 com 5% em massa de microesferas ocas de vidro.

A deformação na resistência à tração [Figura 39 (a)] e para a resistência à flexão se considerados os desvios padrões das amostras, apresentou resultado similar ao ABS/B e aos compósitos das Etapas 2 (ABS5,0/Z2/S038) e Etapa 3 (ABS5,0/Z2/S038/MAI). Conforme análise estatística a incorporação de ABS SD-190H não influenciou de forma significativa na deformações sob tração e sob flexão.

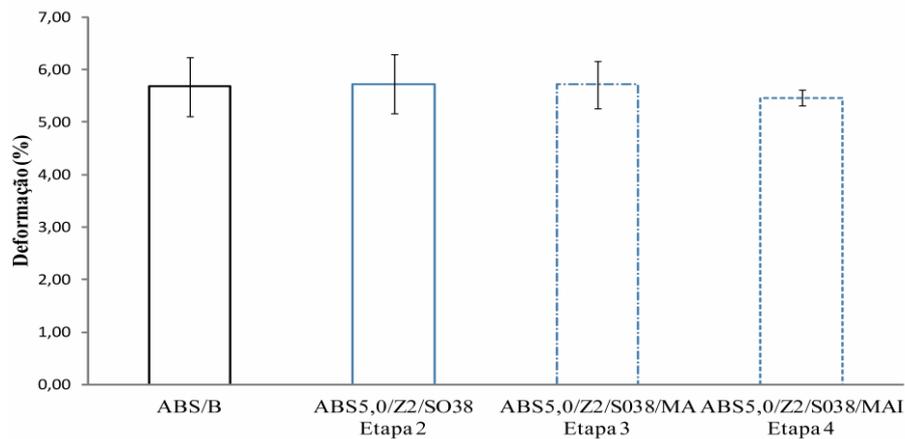
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO



ANOVA - Deformação na Resistência à Tração

Fonte de variância	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico	Significativo
Com ABS SD-0190H (alto impacto)	1794,5	3	1352,6	6,12	0,132	18,5	Não

(a)



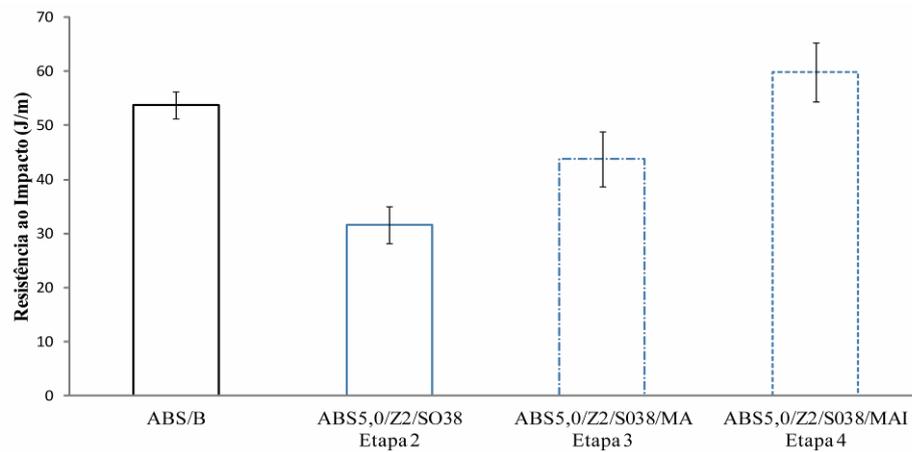
ANOVA - Deformação na Resistência à Flexão

Fonte de variância	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico	Significativo
ABS SD-0190H (alto impacto)	0,3	3	0,3	479,72	0,089	18,513	Não

(b)

Figura 39- Deformação sob (a) tração e (b) flexão dos compósitos com 5,0% em massa de microesferas ocas de vidro S038, mais 5% em massa de ABS SV-165 moído extrudados na Z2 e 50% em massa de ABS SD-190H incorporados na Z1, com análise estatística ANOVA da variável do estudo.

A Figura 40 apresenta o resultado para a resistência ao impacto do compósito da Etapa 4 (ABS5,0/Z2/S038/MAI) com 50% de ABS SD-190H com alto teor de butadieno, ABS/B e dos compósitos das Etapa 2 e 3 com 5% em massa de microesferas ocas de vidro.



ANOVA - Resistência ao Impacto

Fonte de variância	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico	Significativo
ABS SD-0190H (alto impacto)	518,8	3	271,6	18,51	0,027	2,197	Sim

Figura 40 – Resistência ao impacto os compósitos com 5,0% em massa de microesferas ocas de vidro S038, mais 5% em massa de ABS SV-165 moído extrusados na Z2 e 50% em massa de ABS SD-190H incorporados na Z1, com análise estatística ANOVA da variável do estudo.

O acréscimo de butadieno a composição do compósito na Etapa 4, considerado o desvio padrão, mostrou-se 11% maior quando comparado ao resultado de resistência ao impacto com ABS/B, e 50% maior que o compósito da Etapa 2 (ABS5,0/Z2/S038) e 43% maior que o compósito da Etapa 3 (ABS5,0/Z2/S038/MA). A análise estatística, que possui 95% de confiança, indicou que a alteração dos resultados de resistência ao impacto foi significativa com o acréscimo de butadieno ao compósito.

Mesmo com a possível aglomeração do reforço, a presença do butadieno auxiliou na absorção do impacto, já relatado nos resultados de módulo de armazenamento (E') por DMTA. Xu e colaboradores, (2005), extrusaram ABS com PS-*g*-SAN e observaram que quanto maior a concentração de PS-*g*-SAN maiores eram os resultados de resistência ao impacto, em função do polímero *graftizado* ter aglomerados de butadieno ao longo da matriz, aumentando a resistência ao impacto que está diretamente ligado ao aumento da concentração de butadieno.

5.7 Considerações gerais com relação a Etapa 4

Na Etapa 4 foram extrusados compósitos com 5,0% em massa de microesferas ocas de vidro S038, incorporadas na Z2 com 5% em massa de ABS SV-165 moído e 50% em massa de ABS SD-190H (alto impacto) sendo este último, incorporado na Z1.

Destaca-se para a Etapa 4, a redução da densidade de 8%, aumento de 11% na resistência ao impacto, redução de 23% na deformação à tração, redução de 4% na deformação à flexão e aumento de 2% no HDT, com relação ao ABS/B.

Comparando o compósito da Etapa 4 ao compósito da Etapa 3, o mesmo apresentou densidade 4% superior, 46% superior na resistência ao impacto, 11% menor na deformação à tração, 4% menor na deformação à flexão e 2% menor no HDT.

A incorporação de ABS SD-190H auxiliou na manutenção das propriedades de interesse (resistência ao impacto, HDT, deformação e densidade) deste estudo.

5.8 Avaliação das propriedades dos compósitos – Etapa 5

Na Etapa 5 do presente estudo o mesmo compósito e condições da Etapa 4 foram mantidos (45% em massa de ABSSV-165 + 50% em massa de ABS SD-0190H (alto impacto) na Z1, 5% em massa de ABS SV-0165 moído na Z2 com 5% em massa de microesferas ocas de vidro). A diferença desta Etapa está no tratamento superficial proposto para microesferas ocas de vidro com Trietóxivinilsilano. A análise estatística compara os resultados da Etapa 4 com a Etapa 5.

A Figura 41 apresenta a proposta de mecanismo das reações superficiais entre microesferas ocas de vidro S038HS e Trietóxivinilsilano (ZHU e colaboradores, 2014).

Tratamentos superficiais são realizados buscando melhorar a interação entre matriz e reforço, podendo ser feitos utilizando anidrido maleico, *trietoxisililpropil, y-methacriloloxipropiltrimethoxisilane*. Estes tratamentos têm como proposta alterar as ligações superficiais do reforço, para que esse passe a ter interação com a matriz em estudo.

As microesferas ocas de vidro, segundo estudo de Im, Roh e Kim, (2011), possuem na sua superfície grupos Si–OH [Figura 41(a)]. O tratamento das microesferas ocas de vidro com água e Trietóxivinilsilano pode promover alterações das ligações superficiais [Figura 41(b)] como indicado nos estudos de Zhu e colaboradores, 2014.

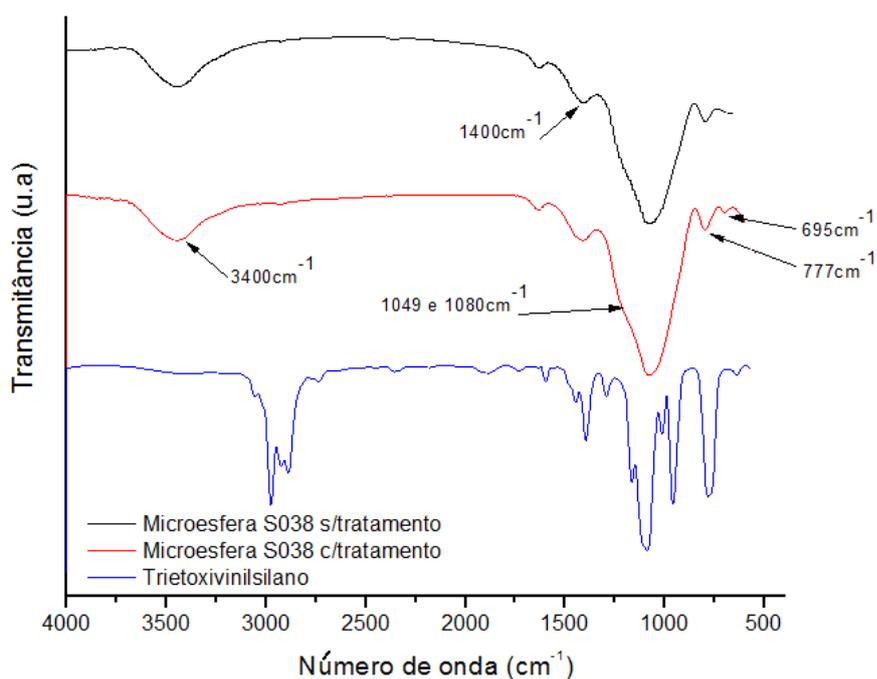


Figura 42 – Espectros de FTIR para microesferas ocas de vidro S038HS com e sem tratamento e do Trietóxivinilsilano.

A Tabela 10 apresenta as bandas de absorção observadas nos espectros do Trietóxivinilsilano e das microesferas ocas de vidro com e sem tratamento.

Tabela 10. Bandas de absorção dos espectros do Trietóxivinilsilano e das microesferas com e sem tratamento.

Número de onda (cm ⁻¹)	Espectro	Atribuição	Literatura
3500 - 3200	Microesferas	Ligações - OH	Mattos e colaboradores, 2002
3000	Trietóxivinilsilano	Estiramento da ligação de -H ligado a C=C	Dalmero, 2009
1600	Trietóxivinilsilano	Deformação da ligação O-Si-O	Dalmero, 2009
1440-1410	Microesferas	Deformação do CH do grupo funcional CH ₂ =CH	Zhu e colaboradores, 2014
1049 - 1080	Microesferas	Ligação Si-O da superfície das microesferas	Fang e colaboradores, 2014
1046 - 815	Microesferas	Ligações Si-O-Si	Zhu e colaboradores, 2014
950	Microesferas	Ligações Si-OH	Arslan e colaboradores, 2014
777	Microesferas	Ligação Si-O da superfície das microesferas	Fang e colaboradores, 2014
575	Trietóxivinilsilano	Deformação da ligação O-Si-O	Dalmero, 2009

O espectro da microesfera tratada com Trietóxivinilsilano apresenta a banda de 695 cm^{-1} , podendo ser atribuída a deformação axial simétrica e assimétrica de CH_2 que possivelmente indicam a aderência do Trietóxivinilsilano as microesferas ocas de vidro, sendo um indicativo que possibilita monitorar a eficiência do tratamento, segundo Pessanha e colaboradores, (2011). Esta banda pode ser observada no espectro da microesfera tratada e não é observada no espectro da não tratada, indicando que ocorreu a interação entre o silano e o polímero.

Outra banda de absorção que pode ser usada para avaliar a eficiência do tratamento realizado é a banda em 3400 cm^{-1} atribuída às ligações Si-OH [Figura 42(b)]. Para o cálculo do índice de Si-OH foi avaliada a área da banda 3400 cm^{-1} (A_1), pela área da banda 1400 cm^{-1} (A_2), considerando que esta última não foi modificada com o tratamento (Equação 3).

$$I_{\text{Si-OH}} = \frac{A_1}{A_2} \quad \text{Equação (3)}$$

A Tabela 11 apresenta os resultados obtidos para o $I_{\text{Si-OH}}$.

Tabela 11. Índice das ligações Si-OH para as microesferas ocas de vidro S038 sem e com tratamento superficial com Trietóxivinilsilano.

Amostra	$I_{\text{Si-OH}}$
Microesfera S038 não tratada	6,6
Microesfera S038 tratada com Trietóxivinilsilano	5,1

Considerando os valores obtidos para o $I_{\text{Si-OH}}$ e a presença da banda 695 cm^{-1} , considera-se que o tratamento foi de baixa eficiência.

Com relação à interação entre matriz e reforço, propõe-se que essa possa ocorrer pelos grupos $\text{C}=\text{C}$ do agente de acoplamento Trietóxivinilsilano e a matriz polimérica do ABS pelo butadieno (Figura 42). O ABS, de acordo com Basurto e colaboradores, (2013), tem parte da cadeia polar representada pela matriz SAN e parte apolar na fase dispersa do polibutadieno. O ABS ao ser extrusado é exposto a termo-oxidação por calor e cisalhamento e segundo Tiganis e colaboradores, (2002), a degradação ocorre no monômero de butadieno, formando radicais

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

livres. A interação entre o ABS e as microesferas ocas de vidro pode seguir mecanismo proposto na Figura 43(a).

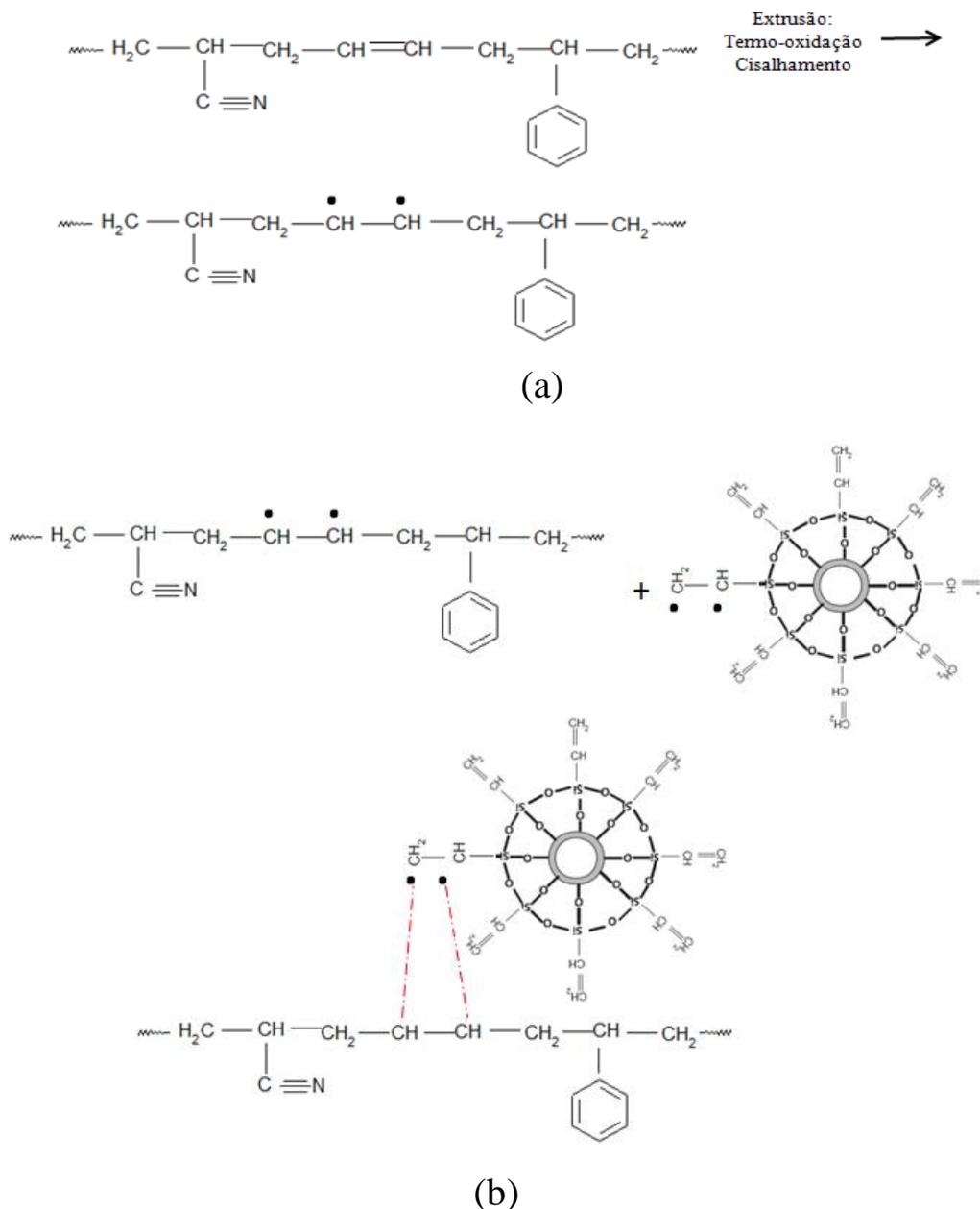


Figura 43 – Proposta de mecanismo de interação das microesferas ocas de vidro com Trietóxivinilsilano, sendo (a) degradação do ABS com cisão da ligação π com formação de radicais livres no monômero de butadieno (b) ligação entre o ABS e as microesferas ocas de vidro tratadas com Trietóxivinilsilano.

No mecanismo proposto ocorre a cisão da dupla ligação presente no monômero butadieno, devido à ligação entre $C=C$ ter uma energia de ligação de 680 kJ, descontando a energia de ligação de $C-C$ que é de 370 kJ, se obtém uma energia de ligação inferior à ligação $C-H$ que é de 435 kJ, formando radicais livres. Na microesfera oca de vidro também ocorre a

cisão da dupla ligação no grupamento $-\text{CH}=\text{CH}_2$, com formação de radicais livres tornando-se sítios ativos de interação [Figura 43(b)].

A Figura 44 apresenta os espectros de \ para ABS/B e para os compósitos da Etapa 4 (ABS5,0/Z2/S038/MAI) na qual as microesferas ocas de vidro foram utilizadas sem tratamento superficial e da Etapa 5 (ABS5,0/Z2/S038T/MAI) com as microesferas ocas de vidro com Trietóxivinilsilano.

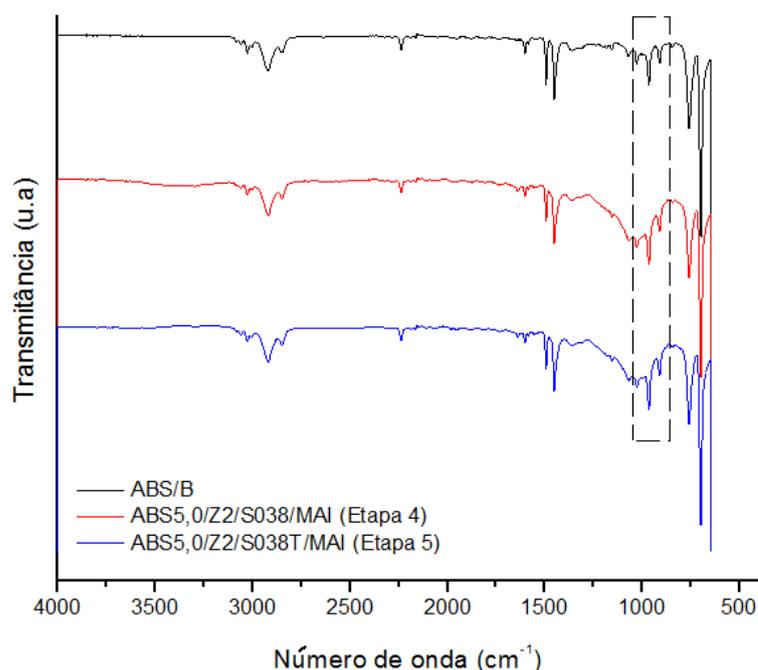


Figura 44 – Espectros de FTIR-ATR para ABS/B, microesferas ocas de vidro S038HS e compósitos ABS5,0/Z2/S038/MAI (Etapa 4) e ABS5,0/Z2/S038T/MAI (Etapa 5).

O ABS apresenta diversas bandas de absorção, sendo estas relacionadas a cada um dos seus monômeros, conforme apresentado na Tabela 12. As bandas evidenciadas no estudo estão coerentes como as indicadas nos estudos de KLEIN, (2009).

O mecanismo de interação entre reforço e matriz proposto na Figura 43(b) propõe a cisão das duplas ligações do butadieno e da parte apolar da microesfera tratada ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), sendo assim a banda 966 cm^{-1} atribuída a $\text{C}=\text{C}$ deveria diminuir de intensidade em decorrência das interações propostas.

Tabela 12. Bandas de absorção características dos monômeros do ABS.

Número de onda (cm ⁻¹)	Monômero	Atribuição	Literatura
3090	Butadieno	Deformação axial de C-H do grupamento C=C-H	
3067	Estireno	Deformação axial de C-H aromático	
3017	Estireno	C-H do anel aromático	
2944	Acrilonitrila	Deformação do C-H alifático	
2249	Acrilonitrila	Deformação axial de C≡N	
1648	Butadieno	Deformação axial de C-H do grupamento C=C-H	
1605	Estireno	Deformação axial de C=C do anel aromático	Klein, 2009
1493	Estireno	Deformação axial de C=C do anel aromático	
1470	Butadieno / Acrilonitrila	Deformação axial de C≡N / Deformação axial de C-H do grupamento C=C-H	
966	Butadieno	C=C alifático do butadieno	
911	Butadieno	C=C alifático do butadieno	
761	Estireno	Deformação angular fora do plano C-H do anel aromático	

Foi calculado o Índice $I_{C=C}$ em relação à área das bandas de absorção características do butadieno do grupamento C=C (966 e 911cm⁻¹) (A_1), pela área da banda 2249 cm⁻¹ referente a ligação C≡N presente no monômero de acrilonitrila (A_2), considerando que esta última não se altere com o tratamento, conforme Equação 4.

$$I_{C=C} = \frac{A_1}{A_2} \quad \text{Equação (4)}$$

A Tabela 13 apresenta os $I_{C=C}$ obtidos para ABS/B e os compósitos das Etapas 4 e 5.

Tabela 13. Índice das ligações C=C para ABS/B e para os compósitos ABS 5,0/Z2/S038/MAI e ABS 5,0/Z2/S038T/MAI

Amostra	Índice $I_{C=C}$
ABS/B	6,8
ABS 5,0/Z2/S038/MAI (Etapa 4)	33,8
ABS 5,0/Z2/S038T/MAI (Etapa 5)	31,1

Comparando a amostra controle ABS/B com o compósito da Etapa 4, observou-se um acréscimo no $I_{C=C}$ para a área das bandas 966 e 911cm^{-1} devido a incorporação de ABS SD-190H com alto impacto, o qual possui na sua formulação um percentual maior de butadieno.

O compósito da Etapa 4 (sem tratamento) apresentou um $I_{C=C}$ igual a $33,8$ enquanto o compósito da Etapa 5 apresentou $I_{C=C}$ de $31,1$. Com a redução do Índice das ligações $C=C$, se pôde sugerir que a interação entre o ABS e as microesferas ocas de vidro possa ter ocorrido e a interação encontra-se representada no mecanismo proposto na Figura 44(b).

5.8.1 Análise morfológica dos compósitos – Etapa 5

O Apêndice E apresenta as placas obtidas pelo processo de moldagem por compressão após a extrusão dos compósitos para o ABS/B e para os compósitos das Etapas 4 (ABS5,0/Z2/S038/MAI) e Etapa 5 (ABS5,0/Z2/S038T/MAI). Com o acréscimo de microesferas ocas de vidro o compósito tende a cor branca.

A Figura 45 apresenta as micrografias no MEV para os compósitos extrusados na Etapa 5 (ABS5,0/Z2/S038T/MAI) onde T indica que as microesferas foram tratadas.

Na Figura 45(a) as microesferas ocas de vidro resistiram às taxas de cisalhamento impostas pelo processo de extrusão. Foram observados vazios na matriz pela remoção das microesferas, por ocasião da fratura. A micrografia no MEV da Figura 45(a) da Etapa 5, comparada com a micrografia no MEV Figura 45(b) da Etapa 4, apresentou menos microesferas ocas de vidro e vazios da remoção das microesferas na fratura criogênica, podendo indicar melhora na distribuição e interação do reforço na matriz.

Nas Figuras 45(c) e 45(d), constatou-se que o tratamento promoveu melhorias na interação entre matriz e reforço, pois a redução do espaço entre as microesferas ocas de vidro e a matriz de ABS foi visualizada com o tratamento superficial com Trietóxivinilsilano.

Zhu e colaboradores, (2014) observaram nas micrografias no MEV nos compósitos de LDPE com microesferas ocas de vidro tratadas superficialmente com KH-570 ($C_{10}H_{22}O_4Si$) que o tratamento eliminou o espaço entre o reforço e a matriz em função das ligações intermoleculares do agente de acoplamento e o grupamento $-OH$ na superfície das microesferas ocas de vidro.

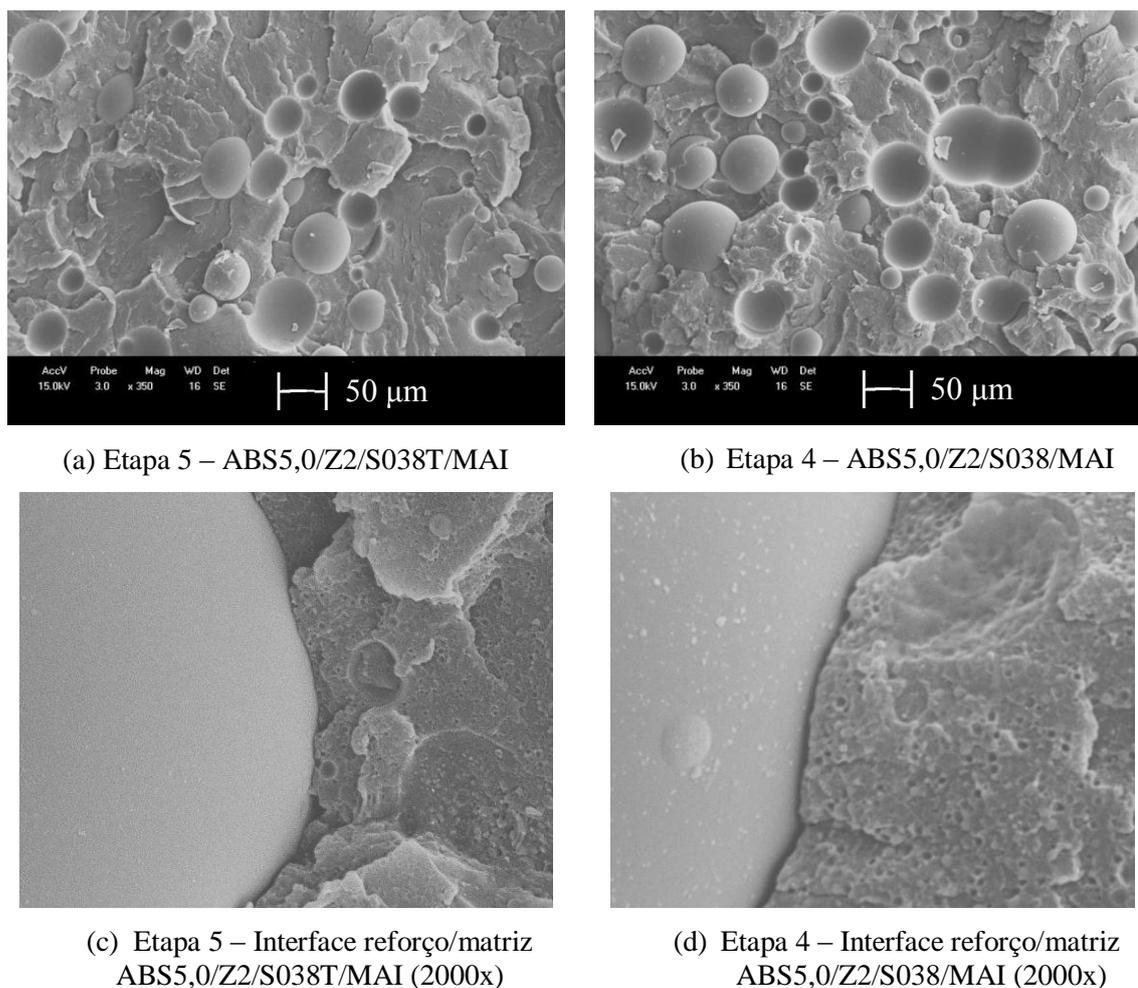


Figura 45 - Micrografias no MEV do compósito da Etapa 5, ABS5,0/Z2/S038T/MAI, com microesferas ocas de vidro tratadas com Trietóxivinilsilano na Z2, (a) ABS5,0/Z2/S038T/MAI (b) ABS5,0/Z2/S038/MAI (c) inserto ampliado buscando representar a interação reforço/matriz na Etapa 5 com magnitude original de 2000x e (d) inserto ampliado buscando representar a interação reforço/matriz na Etapa 4 com magnitude original de 2000x.

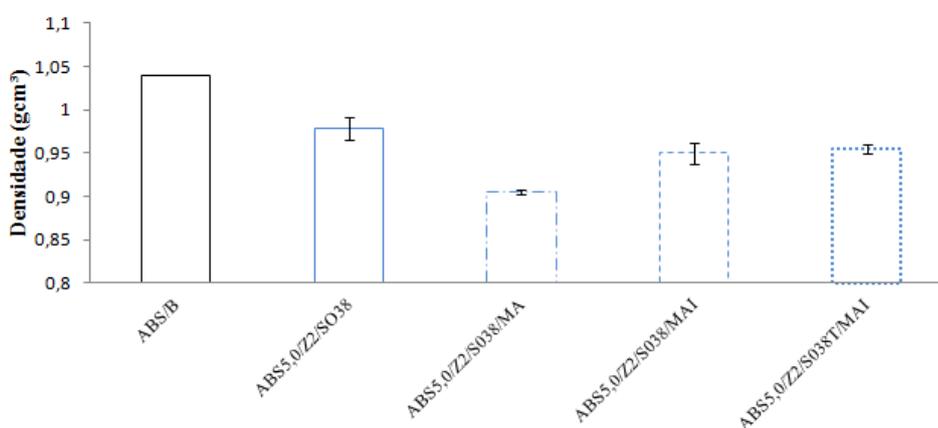
5.8.2 Análise das propriedades físicas do compósitos de poli(acrilonitrila-co-butadieno-estireno com microesferas ocas de vidro na Etapa 5 - Densidade

A Figura 46 apresenta a densidade obtida para o compósito extrusado na Etapa 5, ABS5,0/Z2/S038T/MAI, com microesferas ocas de vidro tratadas superficialmente com Trietóxivinilsilano em comparação aos demais compósitos extrusados com 5% em massa de microesferas ocas de vidro nas Etapas 2,3 e 4.

O compósito ABS5,0/Z2/S038T/MAI da Etapa 5 apresentou uma densidade igual a $0,96 \text{ g.cm}^{-3}$, sendo 7,7% menor que a do ABS/B, enquanto na Etapa 4, a densidade foi de

0,95 g.cm⁻³. O tratamento superficial das microesferas ocas de vidro não influenciou nessa propriedade conforme análise estatística apresentada com um nível de confiança de 95%.

O tratamento superficial das microesferas ocas de vidro foi realizado no estudo de Zhu e colaboradores, (2014), mostrou que modificaram as microesferas ocas de vidro com KH-570 (C₁₀H₂₂O₄Si) para a sua incorporação na matriz LDPE, observando que os valores de densidade para as amostras com volume de 30 a 50% de microesferas ocas de vidro foram similares às amostras com reforço não tratadas.



ANOVA - Densidade

Fonte de variância	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico	Significativo
Microesferas tratadas com Trietóxivinilsilano	0,003	5	0,000067	0,105	0,762	7,709	Não

Figura 46 - Densidade do compósito com 45% de ABS SV-165 + 50% em massa de ABS SD-190H (alto impacto) na Z1, 5% em massa de ABS SV-165 moído na Z2 com 5% em massa da microesfera oca de vidro S038 tratada superficialmente com Trietóxivinilsilano na Z2, com análise estatística.

5.8.3 Análise das propriedades reológicas dos compósitos de poli (acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) com microesferas ocas de vidro extrusados - Etapa 5

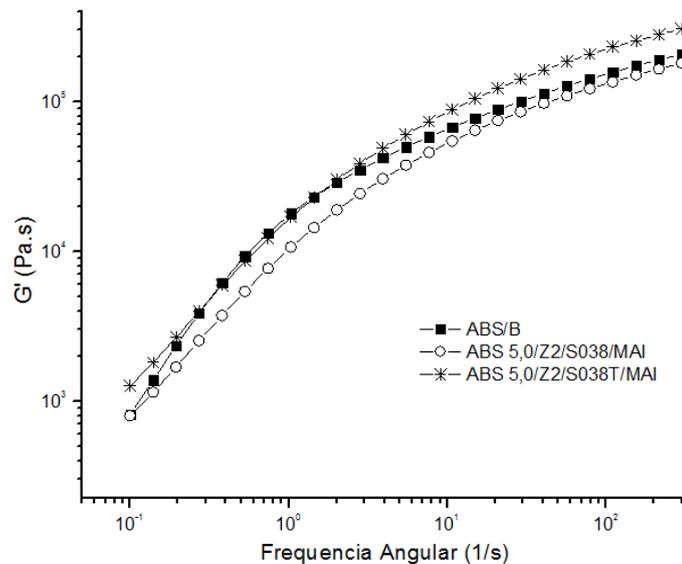
A Figura 47 apresenta o resultado para o módulo de armazenamento (G') e a viscosidade complexa do compósito da Etapa 5.

O compósito ABS5,0/Z2/S038T/MAI, em baixas frequências angulares apresentou G' similar ao do ABS/B. Hayuin e colaboradores, (2007), no estudo de ABS com 2% em massa de argila montmorilonita organofílica tratada superficialmente com anidrido maleico, observaram G' superior comparado as amostras que não possuíam o agente de acoplamento,

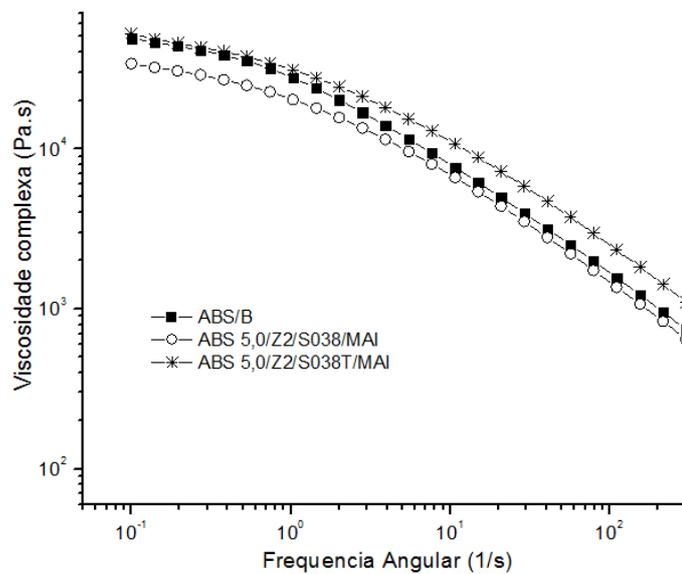
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

indicando que o tratamento superficial foi eficaz pois os movimentos das cadeias poliméricas foram afetados pela adição do reforço com agente de acoplamento.

Em altas frequências o comportamento do compósito da Etapa 5 apresentou um G' superior ao ABS/B, esse comportamento segundo Galvan e colaboradores, (2011), está relacionado á dispersão do reforço na matriz, que melhora devido ao aumento de temperatura deixando o polímero viscoso e facilitando a homogeneização.



(a)



(b)

Figura 47 – (a) Módulo de armazenamento (G') e (b) viscosidade complexa *versus* a frequência do compósito com ABS5,0/Z2/S038T/MAI sendo 45% de ABS SV-165 + 50% em massa de ABS SD-190H (alto impacto) na Z1, 5% em massa de ABS SV-165 na Z2 com 5% em massa da microesfera oca de vidro S038 tratada superficialmente com Trietóxivinilsilano na Z2.

O compósito da Etapa 5 (ABS5,0/Z2/S038T/MAI) apresentou G' superior ao compósito da Etapa 4 (ABS5,0/Z2/S038/MAI), evidenciando a melhora na distribuição das microesferas na matriz, já relatado na discussão do MEV.

5.8.4 Análise das propriedades térmicas dos compósitos de poli (acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) com microesferas ocas de vidro extrusados Etapa 5

A Tabela 14 apresenta os resultados de HDT para os compósitos extrusados com 5% em massa de microesferas ocas de vidro nas diferentes Etapas do estudo.

Tabela 14. HDT dos compósitos com 5% de microesferas ocas de vidro nas diferentes Etapas do estudo e análise estatística.

Amostra	HDT (°C)						
ABS/B	83,3 ± 0,4						
ABS5,0/Z2/SO38 (Etapa 2)	83,0 ± 0,9						
ABS5,0/Z2/S038/MA (Etapa 3)	86,6 ± 0,9						
ABS5,0/Z2/S038/MAI (Etapa 4)	84,9 ± 0,4						
ABS5,0/Z2/S038T/MAI (Etapa 5)	86,0 ± 0,3						
ANOVA – HDT							
Fonte de variância	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico	Significativo
Microesferas tratadas com Trietóxivinilsilano	1,535	7	0,98	10,595	0,017	5,987	Sim

O HDT para o compósito da Etapa 5 (ABS5,0/Z2/S038T/MAI) apresentou resultado similar ao da Etapa 3, superior aos demais testes, inclusive ao ABS/B. A distribuição do reforço na matriz, já observado no MEV, pode ter auxiliado no aumento da estabilidade térmica do compósito.

No Apêndice F deste trabalho encontram-se os termogramas no TGA dos compósitos de ABS e microesferas ocas de vidro obtidos nas Etapas 2, 3, 4 e 5 com 5% em massa de microesferas ocas de vidro tratadas com Trietóxivinilsilano.

Na Tabela 15 estão apresentadas as temperaturas obtidas para os compósitos na análise de TGA.

As temperaturas de degradação para o compósito extrusado na Etapa 5 foram superiores as temperaturas do ABS/B. O aumento das temperaturas de degradação, ou seja, da

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

estabilidade térmica do compósito, pode ser atribuído a distribuição homogênea, já observada no MEV e a melhora na interação proposta pelo FTIR-ATR.

Tabela 15. Temperaturas no TGA e teor de cinzas dos compósitos com 5% de microesferas ocas de vidro nas diferentes Etapas do estudo e análise estatística.

Amostra	Tonset (°C)	Tendset (°C)	Tmax (°C)	Resíduo a 800°C (%)	Teor de Cinzas (%)
ABS/B	391,2	403,3	392,4	2,3	0,1 ± 0
ABS5,0/Z2/SO38 (Etapa 2)	394,7	441,7	420,2	6,9	5,3 ± 1,0
ABS5,0/Z2/S038/MA (Etapa 3)	393,0	411,0	400,0	6,2	7,3 ± 0,3
ABS5,0/Z2/S038/MAI (Etapa 4)	370,8	402,5	389,3	6,4	8,0 ± 0,2
ABS5,0/Z2/S038T/MAI (Etapa 5)	395,8	453,1	430,5	7,3	6,5 ± 0,3

ANOVA – TGA Tmax							
Fonte de variância	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico	Significativo
Microesferas tratadas com Trietóxivinilsilano	12,188	4	5,41	10,13	0,22	2,39	Sim

A Figura 48 apresenta as curvas de $\tan\delta$ e o módulo de armazenamento (E') obtidos no ensaio de DMTA para o compósito da Etapa 5, com a incorporação de 5% em massa de microesferas ocas de vidro tratadas superficialmente com Trietóxivinilsilano.

O valor de Tg apresentado para o compósito da Etapa 5 (ABS5,0/Z2/S038T/MAI) foi de 114°C, resultado inferior ao ABS/B (116°C) e aos demais testes, porém se assemelha ao valor do ABS5,0/Z2/S038/MAI (Etapa 4). Considerou-se a diferença obtida dentro do erro da técnica. Ma e colaboradores, (2006), observaram um aumento de 2°C na Tg do compósito de ABS com argila com anidrido maleico em relação ao ABS com argila sem o agente de acoplamento, pois a mobilidade das cadeias reduziu em função das ligações entre reforço e matriz.

A transição secundária γ_a , se manteve na temperatura de -74°C para o compósito da Etapa 5 (ABS5,0/Z2/S038T/MAI), mesmo valor obtido na Etapa 4, enquanto ABS/B e as demais Etapas apresentaram essa transição a -80°C.

O valor do pico de $\tan\delta$ para o compósito da Etapa 5 foi de 1,63 e ABS/B de 1,67. Segundo Neto, (2014) a redução de $\tan\delta$ pode indicar uma melhora na interface entre reforço e matriz, dessa forma o tratamento superficial com Trietóxivinilsilano para as microesferas ocas de vidro pode ter interferido nesse parâmetro.

O módulo de armazenamento (E') em uma dada temperatura, não alterou seu valor de 3294 MPa com o tratamento superficial das microesferas ocas de vidro, sendo similar ao ABS/B (3270 MPa) e mantendo-se igual ao valor do compósito da Etapa 4 (ABS5,0/Z2/S038/MAI).

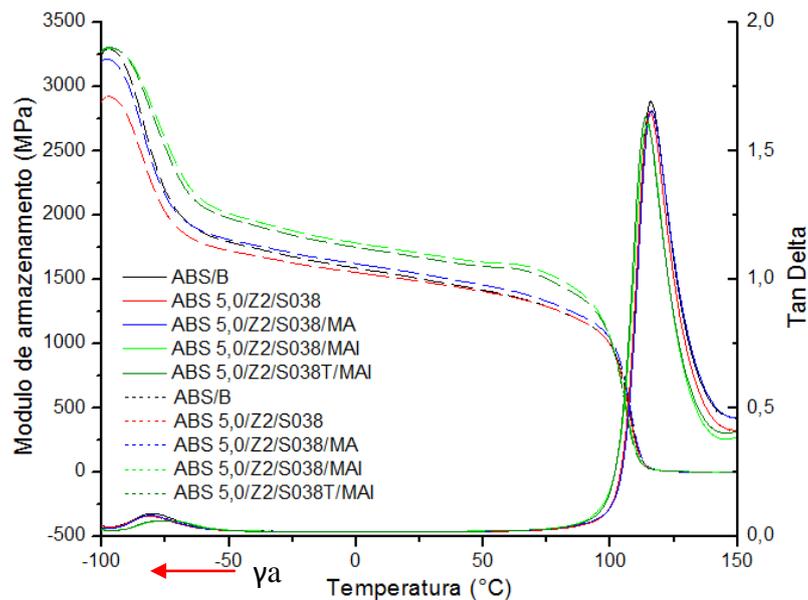


Figura 48 – Módulo de armazenamento (E') e curvas de $\tan \delta$ versus a temperatura para ABS/B e para o compósito da Etapa 5 e os compostos das Etapas anteriores com 5% em massa de microesferas ocas de vidro S038HS.

5.8.5 Análise das propriedades mecânicas dos compostos de poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) com microesferas ocas de vidro - Etapa 5

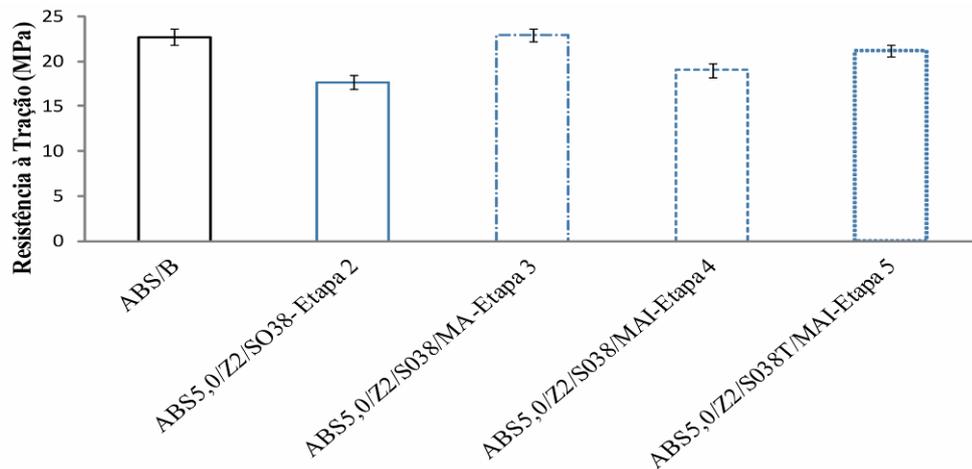
A Figura 49 apresenta a resistência à tração e à flexão, para o compósito extrusado na Etapa 5 (ABS5,0/Z2/S038T/MAI).

O compósito ABS5,0/Z2/S038T/MAI apresentou resistência à tração similar ao ABS/B. Comparando o compósito da Etapa 5 com a Etapa 4, houve um acréscimo de 12% e análise estatística com um nível de confiança de 95%, apontou o tratamento superficial como significativo.

Im, Roh e Kim, (2011), ao extrusaram TPU com 3% em massa de TPU *graftizado* com microesferas ocas de vidro observaram um aumento de 4 para 10 MPa de resistência à tração, atribuindo o aumento a interação entre reforço e matriz. Outro fator que pode ter influenciado no aumento da resistência à tração como observado neste estudo, foi observado por Klein,

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

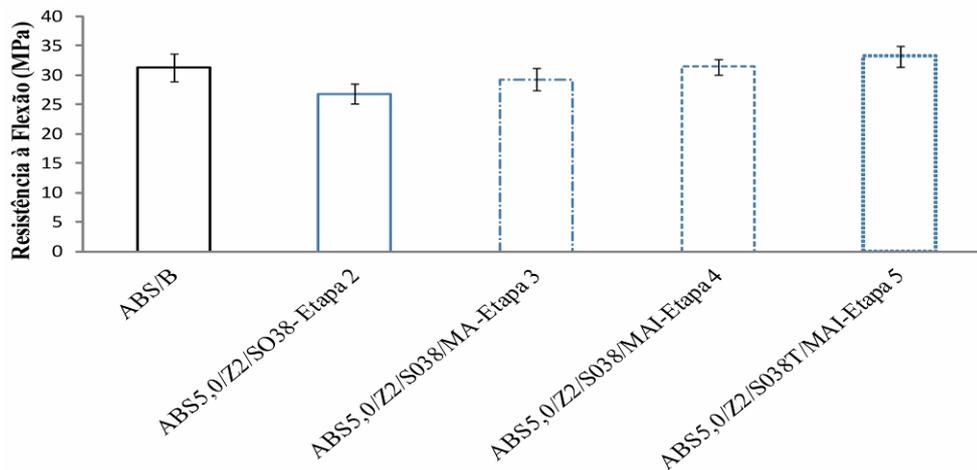
(2009), com ABS exposto a degradação termo-oxidativa tende a reticulação da fase elastomérica, deteriorando as propriedades elásticas dessa fase, aumentando a rigidez e consequentemente a resistência à tração.



ANOVA - Resistência à Tração

Fonte de variância	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico	Significativo
Microesferas tratadas com Trietóxivinilsilano	21,988	4	1,17	0,168	0,012	10,128	Sim

(a)



ANOVA - Resistência à Flexão

Fonte de variância	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico	Significativo
Microesferas tratadas com Trietóxivinilsilano	24,135	4	9,81	10,128	0,024	2,053	Sim

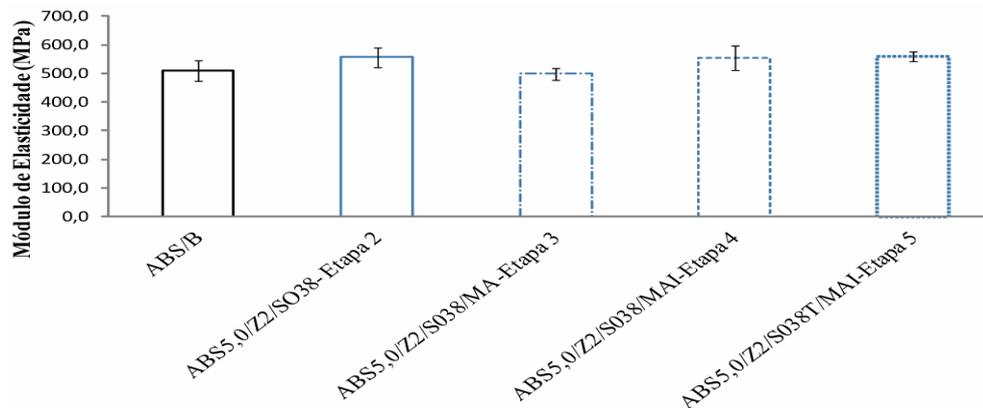
(b)

Figura 49 - Resistência à (a) tração e à (b) flexão para ABS/B e para o compósito da Etapa 5 e os compósitos das Etapas anteriores com 5% em massa de microesferas ocas de vidro S038HS, com análise estatística.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A resistência à flexão do compósito da Etapa 5 igualou seu resultado ao ABS/B. O resultado com o tratamento superficial das microesferas ocas de vidro foi de $33,2 \pm 1,3$ MPa na Etapa 5 enquanto na Etapa 4 foi de $31,4 \pm 1,8$ MPa, se considerados os desvios padrões, os compósitos apresentaram resultados similares [Figura 49 (b)].

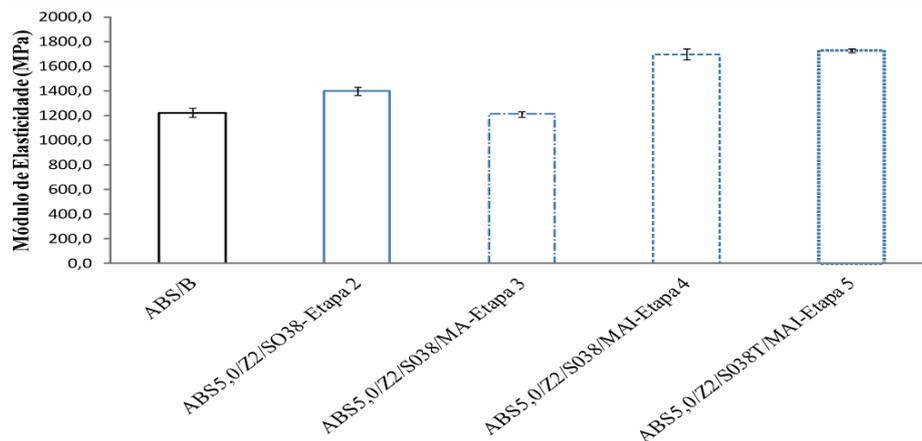
O módulo de elasticidade na tração e na flexão para o compósito da Etapa 5 (ABS5,0/Z2/S038T/MAI) esta apresentado na Figura 50.



ANOVA - Módulo de Elasticidade na Resistência à Tração

Fonte de variância	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico	Significativo
Microesferas tratadas com Trietóxivinilsilano	3402,472	4	687,96	0,760	0,447	10,128	Não

(a)



ANOVA - Módulo de Elasticidade na Resistência à Flexão

Fonte de variância	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico	Significativo
Microesferas tratadas com Trietóxivinilsilano	249308,25	4	95523,84	1,863	0,266	10,128	Não

(b)

Figura 50. Módulo de elasticidade sob (a) tração e sob (b) flexão para ABS/B e para o compósito da Etapa 5 e os compósitos das Etapas anteriores com 5% em massa de microesferas ocas de vidro S038HS, com análise estatística.

O resultado de módulo de elasticidade na tração da Etapa 5 foi 9,6% superior ao ABS/B. Entre o compósito das Etapa 4 (ABS5,0/Z2/S038/MAI) e da Etapa 5 (ABS5,0/Z2/S038T/MAI) não foram constatadas variações significativas nos resultados.

O módulo de elasticidade na flexão [Figura 50(b)] da Etapa 5 (ABS5,0/Z2/S038T/MAI) ficou 41% superior ao ABS/B. O módulo de elasticidade sob flexão para o compósito da Etapa 5 foi 1728 MPa, superior ao compósito da Etapa 4 (ABS5,0/Z2/S038/MAI) que apresentou valor de 1696 MPa, porém os resultados ficaram dentro da faixa do desvio padrão dos 7 corpos de prova utilizados na análise.

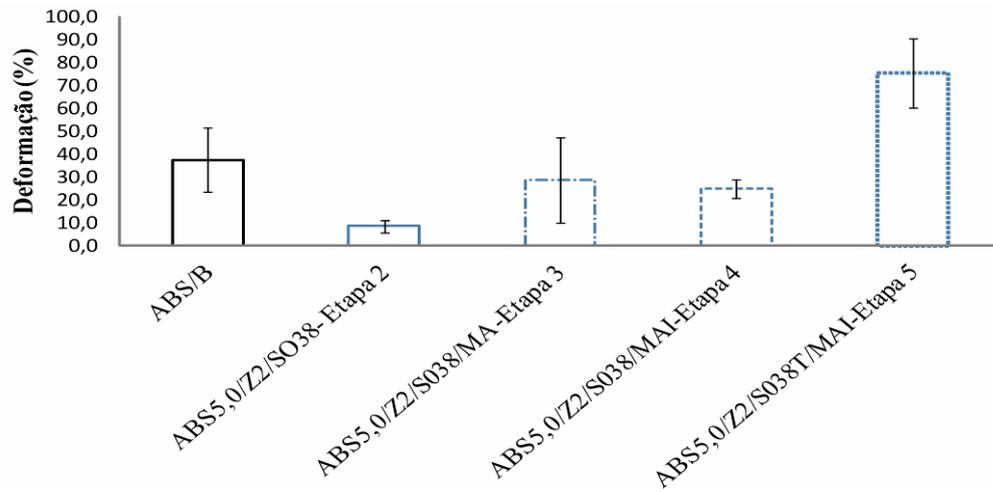
A Figura 51 apresenta o resultado da deformação sob tração e sob flexão para o compósito da Etapa 5.

Na deformação sob tração, foi observado um aumento de 44% em relação ao ABS/B. A alteração, com o tratamento superficial das microesferas ocas de vidro, foi mais acentuada nos corpos de prova sob tração, pois esta propriedade está diretamente ligada ao deslizamento das cadeias poliméricas, isto é, está associado às forças existentes entre matriz e reforço e essas foram influenciadas pelo tratamento. Outro fator que pode ter auxiliado na melhora dessa propriedade foi a distribuição homogênea das microesferas ocas de vidro na matriz, conforme já observado no MEV.

Patankar e colaboradores, (2009), com HDPE e microesferas ocas de vidro, utilizando agente de acoplamento a base de anidrido maleico, observaram a interação do reforço e da matriz, com consequente aumento da resistência a tração de 22 para 27 MPa e atribuíram esse aumento a distribuição homogênea do reforço na matriz.

Na deformação sob flexão foi observado um decréscimo em relação ao ABS/B, porém a diferença está dentro desvio padrão dos 7 corpos de prova, comprovado estatisticamente. Com relação ao compósito da Etapa 4 (ABS5,0/Z2/S038/MAI) o compósito da Etapa 5, apresentou um resultado inferior.

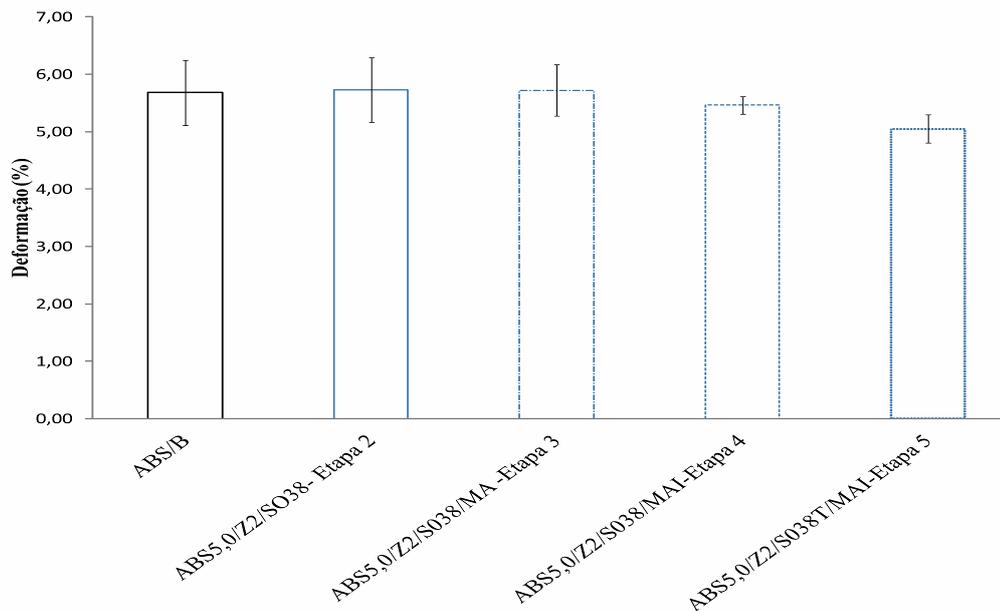
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO



ANOVA - Deformação na Resistência à Tração

Fonte de variância	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico	Significativo
Microesferas tratadas com Trietóxivinilsilano	1885,919	4	1444,00	10,128	0,050	9,803	Sim

(a)



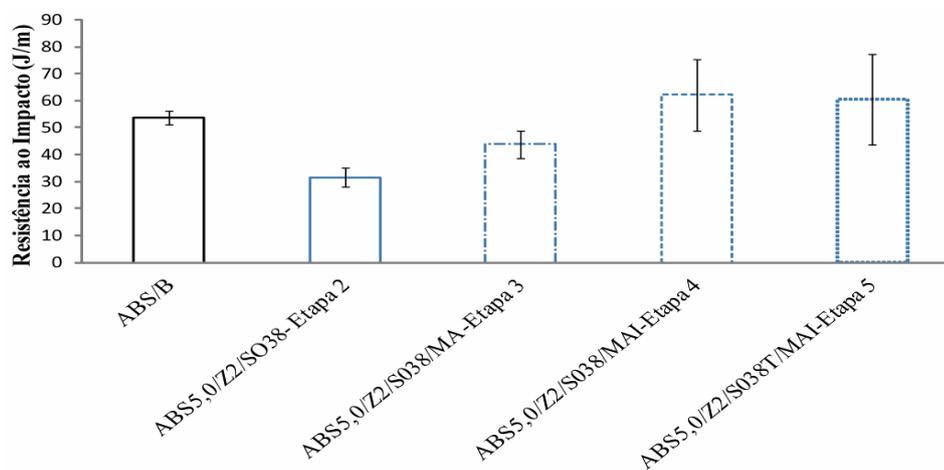
ANOVA - Deformação na Resistência à Flexão

Fonte de variância	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico	Significativo
Microesferas tratadas com Trietóxivinilsilano	0,333	4	0,29	10,128	0,024	17,794	Não

(b)

Figura 51 – Deformação sob (a) tração e (b) flexão para ABS/B e para o compósito da Etapa 5 e os compósitos das Etapas anteriores com 5% em massa de microesferas ocas de vidro S038HS, com análise estatística.

A Figura 52, apresenta a resistência ao impacto do compósito da Etapa 5 (ABS5,0/Z2/S038T/MAI), comparado com os resultados das Etapas anteriores e ao ABS/B.



ANOVA - Resistência ao Impacto

Fonte de variância	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico	Significativo
Microesferas tratadas com Trietóxivinilsilano	3942,201	0,1	207,69	0,890	0,360	4,494	Não

Figura 52 – Resistência ao impacto do compósito para ABS/B e para o compósito da Etapa 5 e os compósitos das Etapas anteriores com 5% em massa de microesferas ocas de vidro S038HS, com análise estatística.

O compósito da Etapa 5 apresentou um aumento de 12% na resistência ao impacto quando comparado com ABS/B, porém esse acréscimo ocorreu em função do ABS SD-190H (alto impacto) incorporado na Z2 na Etapa 4 e 5. O compósito da Etapa 5 apresentou o valor de 60,5 J/m, similar ao resultado do compósito da Etapa 4 (ABS5,0/Z2/S038/MAI) que apresentou o valor de resistência ao impacto de 62,1 J/m.

5.8.6 Análise das propriedades superficiais, medida de Rugosidade - Etapas 4 e 5

A Tabela 16 apresenta os resultados do ensaio de rugosidade para ASB/B e os compósitos da Etapa 4 (ABS5,0/Z2/S038/MAI) e Etapa 5 (ABS5,0/Z2/S038T/MAI).

No Apêndice G estão apresentados os perfis de rugosidade para ABS/B e os compósitos das Etapas 4 e 5.

Segundo Oliveira, (2004), o estudo de rugosidade é útil para a análise de superfícies, podendo separar e classificar superfícies, sendo quanto menor for o perfil de rugosidade, mais

lisa será a superfície analisada. Para peças extrusadas, o perfil de rugosidade deve ser entre 0,8 e 25 μm , sendo que os resultados mais comumente encontrados para níveis de rugosidade variam de 3,2 a 25 μm .

Tabela 16. Rugosidade para ABS/B e os compósitos da Etapa 4 e 5.

Amostra	Ra (μm)
ABS/B	$5,0 \pm 0,5$
ABS 5,0/Z2/S038/MAI (Etapa 4)	$0,5 \pm 0,1$
ABS 5,0/Z2/S038T/MAI (Etapa 5)	$0,7 \pm 0,7$

Neste estudo, apenas a amostra ABS/B ficou dentro dos limites determinados para os valores de rugosidade de itens extrusados, porém as amostras com microesferas ocas de vidro apresentaram uma superfície para trabalhos de maior precisão, ou seja, a face ficou com acabamento superficial superior.

5.9 Considerações gerais com relação a Etapa 5

Na Etapa 5 deste estudo foram extrusados compósitos com 5% em massa de microesferas ocas de vidro S038 tratadas superficialmente com Trietóxivinilsilano com o intuito de melhorar a resistência ao impacto do compósito sem perder algumas propriedades de interesse (HDT, deformação e densidade).

Com a incorporação das microesferas ocas de vidro tratadas os resultados de resistência ao impacto foram 11% maior, 3% maior no HDT, 44% maior na deformação na tração, 8% menor na densidade e se igualou na deformação na flexão, comparados ao ABS/B.

Com relação as demais Etapas do estudo, a Etapa 5 apresentou melhores resultados de deformação na tração, resistência ao impacto e HDT, e se assemelhou na densidade e deformação na tração e flexão. A efetividade do reforço nessa Etapa apresentou-se com valores melhores que as Etapas anteriores e similar a Etapa 4.

A rugosidade superficial para os compósitos das Etapas 4 e 5, ABS5,0/Z2/S038/MAI e ABS5,0/Z2/S038T/MAI respectivamente, mostraram um acabamento superficial superior ao ABS/B (amostra controle, sem reforço).

6 CONCLUSÃO

Esta dissertação teve como objetivo avaliar a influência de diferentes teores em massa, densidades e pontos de alimentação de microesferas ocas de vidro, no processo de extrusão em duplarrosca, incorporadas ao ABS para a obtenção de compósitos. As principais conclusões deste estudo encontram-se a seguir apresentadas:

Com relação ao tipo de microesfera (S038 e S060), considerando às propriedades de interesse do estudo, a microesfera S038 propiciou os melhores resultados, uma vez que essa possui uma menor densidade e resistiu ao cisalhamento imposto pelo processo de extrusão em duplarrosca e a moldagem por compressão para conformação dos corpos de prova.

Com relação às zonas de incorporação das microesferas ocas de vidro (Z1 e Z2), foi possível concluir que a incorporação na Z1 permitiu uma distribuição mais homogênea das microesferas no ABS, porém a Z2, apesar da formação de alguns aglomerados do reforço, propiciou uma maior integridade das microesferas ocas de vidro, promovendo o menor valor de densidade dentre os compósitos.

Em relação ao teor em massa de microesferas ocas de vidro nos compósitos (2,5, 5,0 e 7,5%), o percentual de 5% em massa apresentou uma distribuição homogênea do reforço na matriz polimérica e uma melhor combinação dos resultados das propriedades de interesse.

A inserção de 5% em massa de ABS SV-0165 moído com as microesferas ocas de vidro na Z2 permitiu uma entrada homogênea do reforço na matriz ABS, apresentando melhoras na resistência ao impacto, HDT e densidade quando comparados aos resultados para os compósitos sem a entrada deste.

A inserção de ABS SD-190H, com alto teor de butadieno à composição do compósito melhorou a propriedade de interesse como resistência ao impacto, quando comparado ao ABS/B, onde foi observada uma melhora de 46% na resistência ao impacto.

Com relação ao tratamento superficial das microesferas ocas de vidro com Trietóxivinilsilano, o aumento de propriedades como resistência à tração, flexão, HDT, temperatura de transição vítrea, TGA, módulo de armazenamento (G'), conclui-se que o tratamento superficial com Trietóxivinilsilano auxiliou na interação entre reforço/matriz conforme resultados e mecanismos propostos a partir do FTIR.

Em relação à rugosidade dos compósitos as placas obtidas por moldagem por compressão foram analisadas e a incorporação das microesferas ocas de vidro promoveu um acabamento superficial superior ao ABS/B.

6 CONCLUSÃO

Por fim conclui-se que foi possível desenvolver compósitos de ABS utilizando microesferas ocas de vidro S038HS, na proporção de 5% em massa, tratadas superficialmente com Trietóxivinilsilano, processadas em extrusora duplarrosca, incorporadas na zona central da extrusora, juntamente com 5% em massa de ABS SV-165 moído e o restante do ABS (45% ABS SV-165 e 50% ABS SD-190H) na zona de alimentação convencional, e este desenvolvimento atingiu o objetivo geral proposto.

A expectativa com os desenvolvimentos realizados, considerando também o decréscimo da densidade do produto, é que se possa contribuir com a redução do consumo de combustível nos veículos e conseqüente, com a redução na emissão de gás carbônico.

REFERÊNCIAS

3M™, **Produtos e aplicações.**

http://solutions.3m.com.br/wps/portal/3M/pt_BR/Glass/Bubbles/Products/Portfolio/?PC_7_RJH9U52300LPD0IIBE7MO324L7000000_nid=3CFF823NZZbeWHB23F5LMRgl Em 02 de junho de 2013.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETROLEO Consumo aparente de combustíveis n o Brasil cresceu 6,1% na comparação entre 2011 e 2012. em 5 de março de 2013.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETROLEO **VIII Seminário de avaliação do mercado de derivados de petróleo e biocombustíveis.** <http://www.anp.gov.br/?dw=64652> em 5 de março de 2013.

AHN, K.; KIM, M.; KIM, K.; JU, H.; OH, I.; KIM, J. **Fabrication of low-methanol-permeability sulfonated poly (phenylene oxide) membranes with hollow glass microspheres for direct methanol fuel cells.** Journal of Power Sources, v.276, pp. 309-319, 2015.

ALVES, C; FERRÃO, P.M.C; SILVA, A.J; REIS, L.G; FREITAS, M; RODRIGUES, L.B; ALVES, D.E. **Ecodesign of automotive components making use of natural jute fiber composites.** Journal of Cleaner Production, v.18, pp.313-327, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, ASTM D1238-10, **Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer;**

-----ASTM D256-10, **Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics;**

-----ASTM D6370-09, **Standard Test Method for Rubber-Compositional Analysis by Thermogravimetry (TGA);**

-----ASTM D648-07, **Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position,**

----- ASTM D7395-07, **Standard Test Method for Cone/Plate Viscosity at a 500 s⁻¹ Shear Rate,**

-----ASTM D790-10, **Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials;**

-----ASTM D792-08, **Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement**

----- ASTM D4052-95, **Standard Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter**

-----ASTM D5279-13, **Standart test method for plastics: Dynamic Mechanical Properties: In Torsion**

ARAUJO, M. R.; NAVEIRO, R. M. **Desenvolvimento de novos materiais e novos produtos na indústria automobilística.** 1997.

AROSTEGUI, A.; SARRIONANDIA, M.; AURREKOETXEA, J.; URRUTIBEASCOA, I. **Effect of dissolution-based recycling on the degradation and mechanical properties of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer.** Polymer degradation and stability, v. 91, pp. 2768-2774, 2006.

- ARSLAN, G.; OZMEN, M.; GUNDUZ, B.; ZHANG, X.; ERSOZ, M. **Surface modification of glass beads with an aminosilane monolayer**. Turk J Chem, v.30, pp.203-210, 2006.
- ARUNIT, A.; KERS, J.; MAJAK, J.; KRUMME, A.; TALL, K. **Influence of hollow glass microspheres on the mechanical and physical properties and cost of particle reinforced polymer composites**. Proceedings of the Estonian academy of sciences, v. 61, pp. 160-165, 2012.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, -----NBR 10007-04, **Amostragem de resíduos sólidos**; NBR NM248-03, **Agregados – Determinação da composição granulométrica**. -----NBR 4287-97, **Rugosidade: Método do perfil - termos, definições e parâmetros da rugosidade**. -----NBR 6508-84, **Massa específica de sólidos**.
- AUTOMOTIVE NEWS BRASIL. **Uso de plástico em veículos chegará a 40% em 2020**.http://www.saebrasil.org.br/eventos/premio_jornalismo/2012/formulario/upload/Plasticos.pdf. Em 17 de março de 2013.
- BARBOZA, A.C.R.N.; DE PAOLI, M.A. **Polipropileno carregado com microesferas ocas de vidro (glass bubbles): Obtenção de espuma sintática**. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.12, n.2, PP.130-137, 2002.
- BASURTO, F.C.; GARCÍA-LÓPEZ, D.; BASTARDO, N.V.; MERINO, J.C.; PASTOR, J.M. **Composites and nanocomposites of ABS: Synergy between glass fiber and nano-sepiolite**. Composites: PART B, v.47, pp.42-47, 2013.
- BATISTA, N.L. **Influência das intempéries nas propriedades térmicas e mecânicas de compósitos PEI/FIBRAS de carbono**. Dissertação (Mestrado) – Instituto tecnológico de Aeronáutica, Programa de Pós Graduação Engenharia Aeronáutica e mecânica, São Paulo, 2012.
- BERNARDI, S.T. **Avaliação do comportamento de materiais compósitos de matrizes cimentícias reforçadas com fibra de aramida Kevlar**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Porto Alegre, 2003.
- BERNARDI, S.T. **Avaliação do comportamento de materiais compósitos de matrizes cimentícias reforçadas com fibra de aramida kevlar**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Porto Alegre, 2003.
- BLOM, H.; YEH, R.; WOJNAROWSKI, R.; LING, M. **Detection of degradation of ABS materials via DSC**. Journal of applied polymer science, v.116, pp.2005-2014, 2010.
- BOKOBZA, L.; LEROY, E.; LALANNE, V. **Effect of filling mixtures of sepiolite and a surface modified fumed silica in the mechanical and swelling behavior of styrene-butadiene rubber**. European Polymer Journal, v.45, pp.996-1001, 2009.
- BOLDIZAR, A; MÖLLER, K. **Degradation of ABS during repeated processing and accelerated ageing**. Polymer Degradation and Stability, v.81, pp.359-366, 2003.

- CALLISTER, W.D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 7ed. Editora John Wiley and Sons Inc. Estados Unidos da América, 2007.
- CANEVAROLO, S. **Técnicas de caracterização de polímeros**. Editora Artliber, São Paulo, Brasil, 2005.
- CUBERTINO, L.F. **Modelagem do módulo de Young em nanocompósitos através de inteligência computacional**. Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Programa de Pós Graduação em Engenharia Elétrica, Rio de Janeiro, 2009.
- DALMORO, V. Revestimentos a base de TEOS com incorporação de ácidos fosfônicos como pré-tratamento para ligas de alumínio. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós Graduação em Química, Porto Alegre, 2009.
- DENG, S.; BAI, R.; CHEN, J.P. **Behaviors and mechanisms of copper adsorption on hydrolyzed polyacrylonitrile fibers**. Journal of Colloid and Interface Science, v.260, pp.265-272, 2003.
- DIFALLAH, B.B; KHARRAT, M.; DAMMAK, M.; MONTEIL, G. **Mechanical and tribological response of ABS polymer matrix filled with graphite powder**. Materials and Design, v.34, pp. 782-787, 2012.
- ECHEVERRIGARAY, S.G. **Processamento Reativo de nanocompósitos iPP-POSS**. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós Graduação Engenharia de Materiais, Caxias do Sul, 2009.
- FANG, L.; CHANG, L.; GUO W.; CHEN, Y.; WANG, Z. **Influence of silane surface modification of veneer on interfacial adhesion of wood-plastic plywood**. Applied Surface Science, v.288, pp. 682-689, 2014.
- FIM, F.C.; RADAELLI, G.; AZAMBUJA, D.S.; GALLAND, G.B. Comparison between polyethylene/carbon nanotuber and polyethylene/grapheme nanosheets nanocomposites obtained by in situ polymerization. Polimeros, v.24, pp.373-380, 2014.
- FUCHS, E.RH; FIELD, F.R; ROTH, R; KIRCHAIN, R.E. **Strategic materials selection in the automobile body: Economic opportunities for polymer composite design**. Composites Science and Technology, v.68, pp.1989-2002, 2008.
- GALVAN, D.; MAZZUCCO, M.; CARNEIRO, F.; BARTOLI, J.R.; D'AVILA, M.A.; MORALES, A.R. **Reologia de nanocompósitos de ABS e mistura binária de argilasmontmorilonita organofílicas**. Anais In: 11º Congresso Brasileiro de Polimeros, 2011, Campos do Jordão, SP, São Paulo: CBPOL, 2011.
- HAIYUN, M.; LIFANG, T.; ZHONGBIN, X.; ZHENGPIG, F. **Clay network in ABS-graft-MAH nanocomposites: Rheology and flammability**. Polymer Degradation and Stability, v.92, pp.1439-1445, 2007.
- HARADA, J.; WIEBECK, H. **Plásticos De Engenharia**. São Paulo: Editora Artliber, 1ª impressão, 2005.

HEMAIS, C.A. **Polímeros e a indústria automobilística. Polímeros; Ciência e Tecnologia**, v.13, pp.107-114, 2003.

HOSSEINI, H.; BERDYSHEV, B.V.; MEHRABANI-ZEINABAD, A. **Rheological modeling of fracture in plug-assisted vacuum thermoforming**. Journal of Applied Polymer science, v.117, pp. 171-177, 2010.

<http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatgUID=b4916d0a6777469986e9d8687a8b4a69>. Em 31 de maio de 2013.

HU, Y; MEI, R; AN, Z; ZHANG, J. Silicon rubber/hollow glass microsphere composites: Influence of broken hollow glass microsphere on mechanical and thermal insulation property. Composites: Science and Technology, v.79, pp.64-69, 2013.

IM, H.; ROH, S.C.; KIM, C.K. **Fabrication of novel polyurethane elastomer composites containing hollow glass microspheres and their underwater applications**. Ind.Eng. Chem, Res, n.50, pp. 7305-7312, 2011.

IM, H.; ROH, S.C.; KIM, C.K. **Fabrication of novel polyurethane elastomer composites containing hollow glass microspheres and their underwater applications**. Industry e Engineering Chemistry Research. v. 50, pp. 7305-7312, 2011.

JIANG, L.; LAM, Y.C.; TAM, K.C.; CHUA, T.H.; SIM, G.W.; ANG. **Strengthening acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) with nano-sized and micron-sized calcium carbonate**. Polymer, v.46, pp. 243-252, 2005.

JIE, L.; HONGYAN, L.; SHUJUN, W. **Fabrication of ABS/PC alloy hollow microspheres via water/oil/water emulsion solvent evaporation**. Materials Letters, n.65, pp. 2696-2699, 2011.

JO, M.Y.; RYU, Y.J.; KO, J.H.; Y, J.S. **Effects of compatibilizers on the mechanical properties of ABS/PLA composites**. Journal of Applied Polymer science. v.125, pp.E231-E238, 2012.

LADANY, S.P.; SO, K.C. **Optimal recycling of waste materials in a plastic extrusion production process**. European Journal of Operational Research, v.79, pp. 13-24, 1994.

LANXES ENERGIZING CHEMISTRY. **Produtos químicos para carros**. <http://webmagazine.lanxess.com.br/mobilidade-possibilitada-pela-quimica/produtos-quimicos-para-carros.html>. Em 3 de abril de 2013.

LEÃO, A.R.; **Termoformagem: Estudo de conformação de placas termoplásticas por vácuo com auxílio de contramolde**. Monografia – Faculdade de tecnologia da zona leste, Tecnologia em produção de plásticos, São Paulo, 2009.

LEBLANC, J.L. **Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds**.Progress in Polymer Science, v.27, pp.627-687, 2002.

LEORATTO, M.; ZANOL, E.; PIAZZA, D.; ZATTERA, A.; GONELLA, L.B. **Polyester composites of the hollow glass microspheres. 1st Brazilian conference on composite material**, 2012, Natal, RN. Natal: BCCM1, 2012.

LI, J; CAI, C.L. **The carbon fiber surface treatment and addition of PA6 on tensile properties of ABS composites**. Current Applied Physics, v.11, pp. 50-54, 2011.

LI, J; LUO, X; LIN, X. **Preparation and characterization of hollow glass microspheres reinforced poly(butylene succinate) composites**. Materials and Design, v.46, pp.902-909, 2013.

LI, Y; SHIMIZU, H. **Improvement in toughness of poly(L-lactide) (PLLA) through reactive blending with acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS): Morphology and properties**. European Polymer Journal, v.45, pp. 738-746, 2009.

LIANG, J. **Estimation of thermal conductivity for polypropylene/hollow glass bead composites**. Composites: Part B, v.56, pp.431-436, 2014.

KIM, H.; KESKKULA, H.; PAUL, DL. **Effect of acrylonitrile content on the toughness of ABS materials**. Polymers, v.32, pp.1447-1455, 1991.

KLEIN, F.R. **Estudo da degradação termomecânica e fotooxidativa de poli(acrilonitrila-butadieno-estireno) para fins de reciclabilidade primária**. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2009.

MA, H.; TONG, L.; XU, Z.; FANG, Z.; **Clay network in ABS-graft-MAH nanocomposites: Rheology and flammability**. Polymer Degradation and Stability, v.92, pp.1439-1445, 2014.

MA, H; XU, Z; TONG, L; GU, A; FANG, Z. **Studies of ABS-graft-maleic anhydride/Clay nanocomposites: Morphologies, thermal stability and flammability properties**. Polymer Degradation and Stability, v.91, pp.2951-2959, 2006.

MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos**. São Paulo: Editora Artiber, 1ª impressão, 2005.

MARINELLI, A.L; MONTEIRO, M.R.; AMBRÓSIO, J.D.; BRANCIFORTI, M.C.; KOBAYASHI, M.; NOBRE, A.D.; **Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: Uma contribuição para a sustentabilidade amazônica**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, n.18, pp. 92-99, 2008.

MATTOS, E.C.; VIGANÓ, I.; DUTRA, R.C.L.; DINIZ, M.F.; IHA, K. **Aplicação de metodologias FTIR de transmissão e fotoacústica à caracterização de materiais altamente energéticos – Parte II**. Química Nova, v. 25, n.5, pp. 722-728, 2002.

MATWEB. **Overview of materials for Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS), 30% Glass Fiber Filled**.

- MAYYAS, A.; QATTAWI, A.; OMAR, M.; SHAN, D. **Design for sustainability in automotive industry: A comprehensive review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.16, pp. 1845-1862, 2012.
- MOORE, J.D. **Acrylonitrile – butadiene – styrene (ABS) – a review**. Composites, pp. 119-130, 1973.
- NETO, F. L.; PARDINI, L. C. **Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA, 1ª impressão 2006.
- NETO, S.C. **DMA- O que é preciso saber antes de sua utilização (parte III)**. Brazilian Journal of Thermal Analyses, v.3, pp.26-29, 2014.
- NÓBREGA, M.J.R.; FRITZ, M.; SOUZA, C.G. **Inovações Tecnológicas: aplicação de materiais cerâmicos na indústria automobilística. XXIV Encontro Nacional de Engenharia de Produção**, 2004, Florianópolis, SC. Florianópolis: ENEGEP, 2004.
- OLIVEIRA, A.C.F. **Estudo dos efeitos da radiação gama no polietileno linear de baixa densidade (PELBD) injetada**. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós Graduação Ciências na área de tecnologia nuclear, Materiais, São Paulo, 2014.
- OLIVEIRA, C.J. **Avaliação da influencia de sistemas de filtragem aplicados a topografia de superfície em usinagens**. Dissertação (Mestrado)- PUC Minas, Minas Gerais, 2004.
- OLIVEIRA, T.G.; MACHADO, S.W.M.; SANTOS, S.C.G.; SOUZA, M.J.B.; PEDROSA, A.M.G. **Adsorção de CO₂ em peneiras moleculares micro e mesoporosas**. Química Nova, v. 37, pp.610-617, 2014.
- OWEN, S.R.; HARPER, J.F. **Mechanical, microscopical and fire retardant studies of ABS polymers**. Polymer Degradation and Stability, v.64, pp.449-455, 1999.
- OZKOC, G; BAYRAM, G; BAYRAMLI, E. **Effects of polyamide 6 incorporation to the short glass fiber reinforced ABS composites: an interfacial approach**. Polymer, v.45, pp.8957-8966, 2004.
- PAGGI, R.A.; NETTO, A.S; SALMORIA, G.V.; PIRES, E.N. **Avaliação do processamento de placas de acrílico pelo processo de termoformagem utilizando moldes rápidos**. IF- SC. 2012.
- PARK, S; JIN, F; LEE, C. **Preparation and physical properties of hollow glass microspheres-reinforced epoxy matrix resins**. Materials Science and Engineering A, v. 402, pp. 335-340, 2005.
- PASCO SCIENTIFIC. **Instruction Manual and Experiment Guide for the PASCO scientific Model TD-8561**. Roseville, 1987. 12 p.
- PATANKAR, S.N.; DAS, A.; KRANOV, Y.A. **Interface engineering via compatibilization in HDPE composite reinforced with sodium borosilicate hollow glass microspheres**. Composites: Part A, v.40, pp.897-903, (2009).

- PATANKAR, S.N.; KRANOV, Y.A. **Hollow glass microsphere HDPE composites for low energy sustainability. Materials Science and Engineering A**, n.527, pp.1361-1366, 2010.
- PEDRO, B. M. A.; MONTEIRO, E. E. C.; DWECK, J. **PVC and Agalmatolite composite characterization. Polymer Testing**, v. 20, pp. 269-273, 2000.
- PESSANHA, A,B.; ROCHA, M.C.G. **Introdução de ligações cruzadas no LLDPE através de processo de extrusão reativa de graftização do vinil-trimetóxi-silano (VTMS) na cadeia polimérica: Efeito das condições de processamento e do sistema reacional. Polímeros**, v.21, pp.53-58, 2011.
- RABELLO, M. **Aditivção de polímeros**. São Paulo: Editora Artliber, 1ª impressão 2000.
- RAHIMI, M.; ESFAHANIAN, M.;MORANDI, M. **Effect of reprocessing on shrinkage and mechanical properties of ABS and investigation the proper blend of virgin and recycled ABS in injection molding. Journal of Materials Processing Technology**, v.214, pp.2359-2365, 2014.
- RAMARAJ, B. **Mechanical and thermal properties of ABS and leather waste composites. Journal of Applied Polymer Science**, pp.3062-3066, 2006.
- ROMANZINI, D.; ORNAGHI, H.L.; AMICO, S.C.; ZATERRA, A.J. **Influence of fiber hybridization on the dynamic mechanical properties of glass/ramie fiber-reinforced polyester composites. Journal of Applied Polymer Science**, pp.1652-1661, 2012.
- SAMAKRUT, N.; KRAILAS, S.; RIMDUSIT, S. **Characterization of short glass fiber-reinforced PC/ABS blends. Journal of Metals, Materials and Minerals**, v.18, pp. 207-211, 2008.
- SANTOS, C.R; OLIVEIRA, M.A; UEKI, M.M; BATISTA, W.W. **Estudo de propriedades reológicas de nanocompósitos PA 12/argila organofílica. Anais In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013, Florianópolis, SC. Florianópolis: CBPOL, 2013.**
- SANTOS, R.C. **Leveza com sofisticação. Revista inovação e sustentabilidade alumínio**.<http://www.revistaaluminio.com.br/reciclainovacao/9/artigo210885-1.asp>. Em 5 de março de 2013.
- SANTOS, R.M.; BOTELHO, G.; MACHADO, A.V. **Avaliação da fotodegradação de ABS exposto a condições naturais. C. Tecn.Mat., n.1-2, v.22, 2010.**
- SCAFFARO, R.; BOTTA, L.; DI BENEDETTO, G. **Physical properties of virgin-recycled ABS blens: Effect of post-consumer content and of reprocessing cycles. European Polymer Journal**, v.48, pp. 637 – 648, 2012.
- SILVA,O.M.;NOHARA, E.L. **Avaliação do compósito de fibra de carbono/PEEK processado via moldagem por compressão a quente por ensaio de cisalhamento interlaminar e análise termodinâmica-dinâmica. Revista Ciencias Exatas**, v.16, pp33-39, 2010.

- SOARES, I.M. **Produção e caracterização de compósitos de matriz epóxi reforçada com fibra de rami para fins de reforço estrutural**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, São Paulo, 2012.
- SONG, Y.H.; ZHANG, K.F.; DIAO, F.X.; FANG, M.L.; WANG, Z.R. **Study on the warpage of plastics vacuum forming process**. Journal of Reinforced Plastics and Composites. v.18, pp. 931-941, 1999.
- TATARA, R.A. **Compression molding**. Applied Plastics Engineering Handbook, pp. 289-309, 2011.
- TIGANIS, B.E; BURN, L.S; DAVIS, L.S; HILL, A.J. **Thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) blends**. Polymer degradation and Stability, v.76, pp.425-434, 2002.
- TORRES, F.G; BUSH, S.F. **Sheet extrusion and thermoforming of discrete lonf glass fibre reinforced polypropylene**. Composites: PART A, v. 31, pp. 1289-1294, 1999.
- TROFIMOV, A. **Hollow glass microspheres for high strength composite cores**. Reinforced plastics. 2006.
- ULRICH, H. **Introduction to industrial polymers**. New York: Editora Hanser, 2ª impressão, 1993.
- VENTURA, A.M.F.M. **Os compósitos e a sua aplicação na reabilitação de estruturas metálicas**. Ciência e Tecnologia dos Materiais. v.21, pp. 10-19, 2009.
- WANG, F.; HONG, R.Y.; FENG, W.G.; BADAMI, D.; ZENG, K. **Electrical and mechanical properties of ABS/EPDM composites filled with carbon black**. Material Letter, v.125, pp.48-50, 2014.
- WANG, S; MAKINOUCI, A; TOSA, T; KIDOKORO, K; OKAMOTO, M; KOTAKA, T; NAKAGAWA,T. **Numerical simulation of acrylonitrile-butadiene-styrene material's vacuum forming process**. Journal of Materials Processing Technology, v.91, pp. 219-225, 1999.
- XIE, Y. Silane coupling agents used for natural fiber polymer composites. A review. Composites:Part A, v.41, pp.806-819, 2010.
- XIE, Y.; McALLISTER, S.D.; EDWARDS, D.B.; CHENG, I.F. **Fabrication of porous hollow glass microspheres**. Journal of Power Sources, v. 196, pp. 10727-10730, 2011.
- YALCIN, B; AMOS, S; D'SOUZA, A.S; ISTA, T.K; CLEMONS, C.M; GUNES, S. **Improvements in processing characteristics and engineering properties of wood flour-filled high density polyethylene composite sheeting in the presence of hollow glass microspheres**. Journal of Plastic Film and Sheeting, v.28, pp. 166-180, 2012.
- YANG, F; MANITIU, M; KRIEGEL, R; KANNAN, R.M. **Structure, permeability and rheology of supercritical CO₂ dispersed polystyrene-clay nanocomposites**. Polymer, v.55, pp. 3915-3924, 2014.

YUNG, K.C.; ZHU, B.L; YUE, T.M.; XIE, C.S. **Preparation and properties of glass microsphere-filled epoxy-matrix composites.** *Composites science and technology*, n.69, pp.260-264, 2009.

ZAH, R; HISCHIER, R; LEÃO, A.L; BRAUN, I. **Curaúa fibers in the automotive industry – a sustainability assessment.** *Journal of Cleaner Production*, v.15, pp.1032-1040, 2007.

ZAMPALONI, M.; POURBOGHRAT, F.; YANKOVICH, S.A.; RODGERS, B.N.; MOORE, J.; DRZAL, L.T.; MOHANTY, A.K.; MISRA, M. **Kenaf natural fiber reinforced polypropylene composites: A discussion on manufacturing and solutions.** *Composites: PART A*, v. 38, pp.1569-1580, 2007.

ZHU, B.L; ZHENG, H.;WANG, J.;MA, J.;WU,R. **Tailoring of thermal and dielectric properties of LDPE-matrix composites by the volume fraction, density, and surface modification of hollow glass microsphere filler.** *Composites: PART B*, v.98, pp.91-102, 2014.

APÊNDICE A – Laudos técnicos das microesferas ocas de vidro (Fonte: 3M™).
(a) Microesfera S038HS (b) Microesfera S060HS

3M™ Glass Bubbles S38HS

Introduction

3M™ Glass Bubbles S38HS are high-strength polymer additives made from a water-resistant and chemically-stable soda-lime-borosilicate glass. These hollow glass microspheres can be used as a low-density filler material that is ideal for plastic and rubber parts created from compression molding, extrusion processes and/or other vigorous processing equipment.

3M glass bubbles help to reduce weight; reduce noise, vibration and harmonics; reduce thermal expansion; and contribute to cost savings. They are used in a variety of applications in diverse markets, including automotive, construction materials, electronics, marine and paints and coatings.

Material Description

Not for specification purposes

Properties	3M™ Glass Bubbles S38HS
Shape	Hollow spheres with thin walls
Composition	Soda-lime-borosilicate glass
Color, unaided eye	White, powdery

Typical Physical Properties

Not for specification purposes.

Properties	3M™ Glass Bubbles S38HS	Test Method
Isostatic crush strength (psi)	5,500 psi	3M QCM 14.1.8
True density	0.38 g/cc	3M QCM 14.24.1
Packing factor (bulk density to true particle density)	60% (average)	
Oil absorption	33.5 g oil/100 cc of polymer additive	ASTM D282-84
Softening point	600°C	
Flotation (density < 1.0 g/cc)	96% (in volume)	3M QCM 37.2
Volatile content	0.5% max. (by weight)	3M QCM 1.5.7
Alkalinity	0.5 milliequivalents/gram max.	3M QCM 55.19
pH	9.5 at 5% loading in water	ASTM D3100-1982
Diameter (average)	44 microns	3M QCM 193.0

Particle Size Distribution (microns, by volume)

10 th %	50 th %	90 th %	Effective Top Size
19	44	70	85

Formulating Information

Flow properties: 3M glass bubbles S38HS will remain free flowing for at least one year from the date of shipment from 3M when stored in the original, unopened container in accordance with the recommended storage conditions. (See below for storage recommendations.)

Glass bubble breakage: Breakage may occur if the product is severely processed. To minimize breakage, minimize exposure to high shear processes such as high speed Cowles Dissolvers, and point contact shear such as gear pumps and 3-roll mills. For twin screw extruders, place 3M glass bubbles S38HS in a downstream port to minimize time in the extruder. Contact 3M technical service or your equipment vendor for assistance if breakage is suspected.

Packaging

3M glass bubbles S38HS are packaged in heavy-duty polyethylene bags with cardboard containers designed to prevent damage during normal handling and shipping while maintaining free-flowing properties. Each container is labeled with the following:

- Name of manufacturer
- Product identification
- Lot number
- Quantity in pounds
- Density (average) of the box

Additional information for each shipment is supplied in the form of a Certificate of Analysis.

(a)

3M™ Glass Bubbles S60HS

Introduction

3M™ Glass Bubbles S60HS are new, high-strength polymer additives made from a water-resistant and chemically-stable soda-lime-borosilicate glass. These hollow glass microspheres can be used as a low density filler material ideal for plastic and rubber parts created from injection molding, extrusion processes, and/or other vigorous processing equipment (Banbury mixers, etc.).

3M glass bubbles help to reduce weight, reduce noise, vibration, and harmonics; reduce thermal expansion; and contribute to cost savings. They are ideal additive materials in the automotive, truck, rail and aerospace industries.

Material Description

Not for specification purposes

Properties	S60HS
Shape	Hollow spheres with thin walls
Composition	Soda-lime-borosilicate glass
Color, unaided eye	White, powdery

Typical Physical Properties

Not for specification purposes

Properties	3M™ Glass Bubbles S60HS	Test Method
Isostatic crush strength (psi)	18,000 psi	3M QCM 14.1.8
True density	0.60 g/cc	3M QCM 14.24.1
Packing factor (bulk density to true particle density)	63%	
Oil absorption	33.5 g oil/100 cc of polymer additive	ASTM D282-84
Softening point	600°C	
Flotation (density < 1.0 g/cc)	92% (in volume)	3M QCM 37.2
Volatile content	0.5 % max. (by weight)	3M QCM 1.5.7
Alkalinity	0.5 milliequivalents/gram max.	3M QCM 55.19
pH	9.5 at 5% loading in water	ASTM D3100-1982
Diameter (average)	30 microns	3M QCM 193.0

3M™ Glass Bubbles S60HS Formulating Information

Flow properties: 3M™ Glass Bubbles S60HS will remain free flowing for at least one year from the date of shipment when stored in the original, unopened container in accordance with the recommended storage conditions. (See below for storage recommendations.)

Glass bubble breakage: Breakage may occur if the product is severely processed. To minimize breakage, minimize exposure to high shear processes such as high speed Cowles Dissolvers, and point contact shear such as gear pumps and 3-roll mills. For twin screw extruders, place S60HS glass bubbles in the downstream port to minimize time in the extruder. Contact your vendor for assistance if breakage is suspected.

Packaging

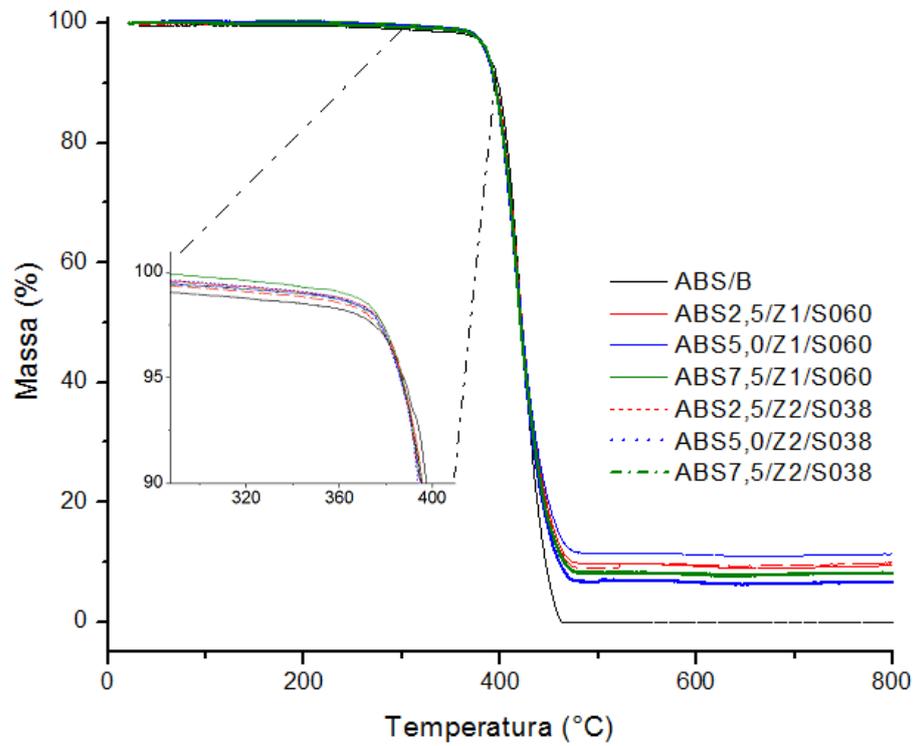
3M Glass Bubbles S60HS are packaged in heavy-duty polyethylene bags with cardboard containers designed to prevent damage during normal handling and shipping while maintaining free-flowing properties. Each container is labeled with the following:

- Name of manufacturer
- Product identification
- Lot number
- Quantity in pounds
- Density (average) of the box

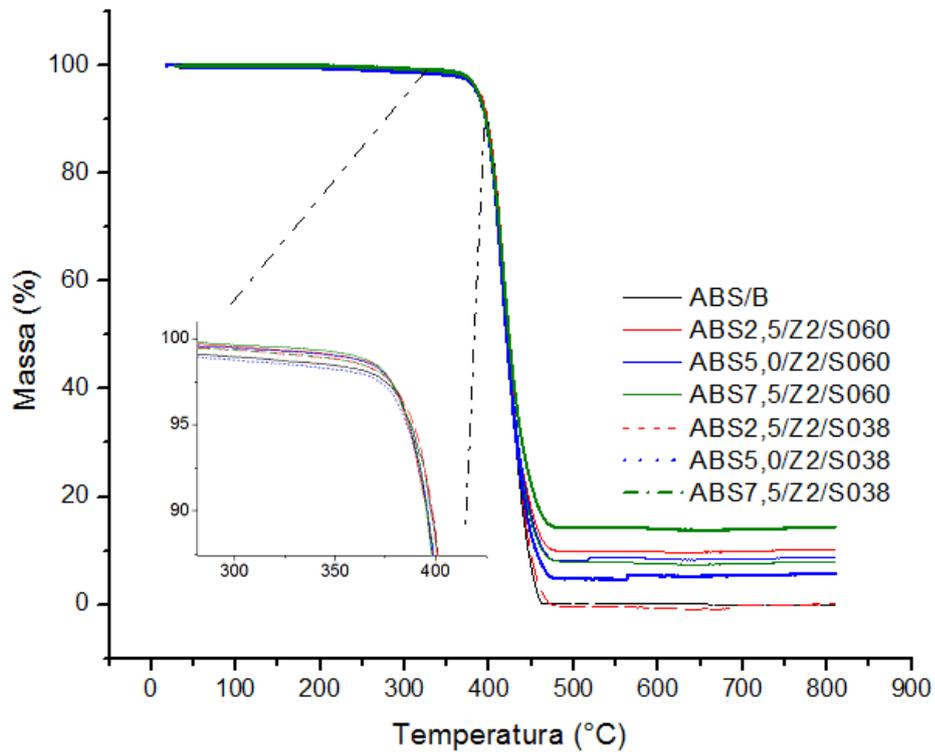
Additional information for each shipment is supplied in the form of a Certificate of Analysis.

(b)

APÊNDICE B – Termogramas no TGA das amostras das Etapas 1 e 2
 (a) compósitos extrusados na Z1 (b) compósitos extrusados na Z2

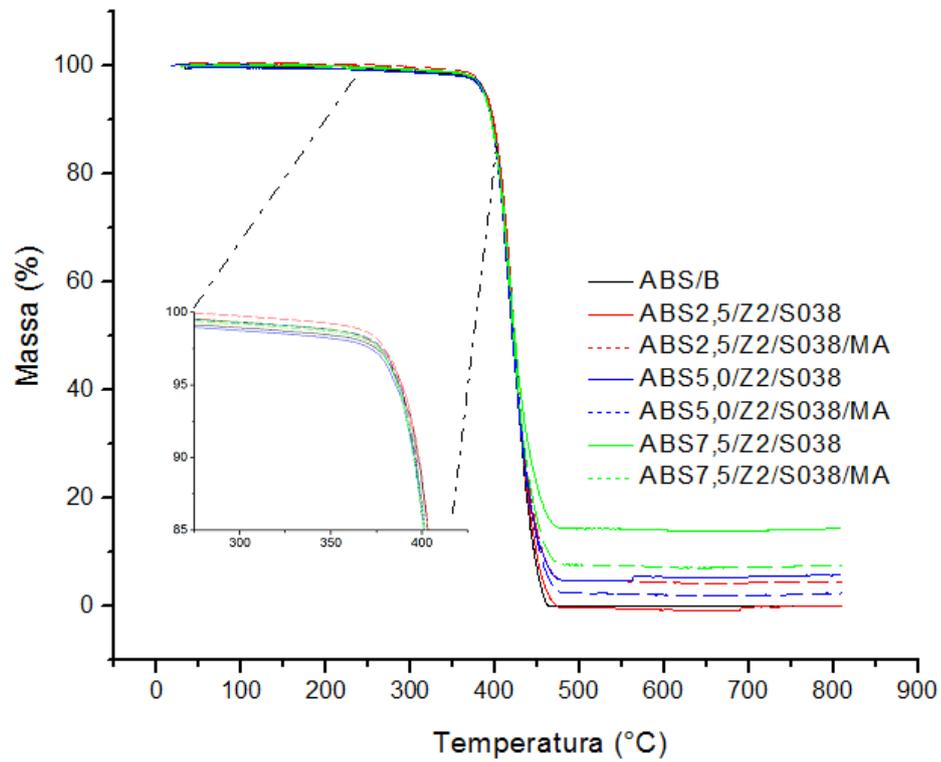


(a)

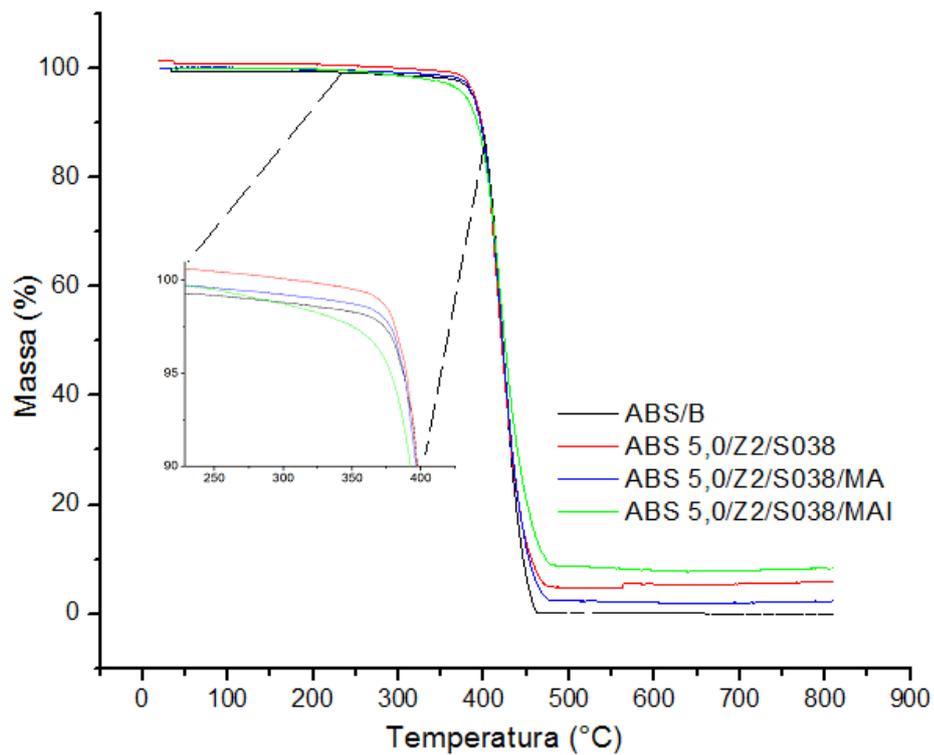


(b)

APÊNDICE C – Termograma no TGA dos compósitos obtidos nas Etapas 2 e 3 com 5% em massa de microesferas ocas de vidro.



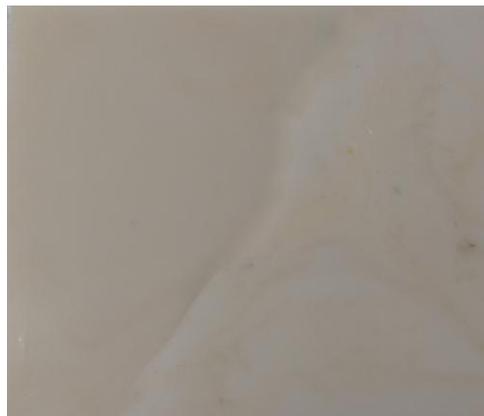
APÊNDICE D – Termograma no TGA dos compósitos obtido na Etapa 4.



APÊNDICE E – Placas nas dimensões de 165 x 95 x 3 mm, dos compósitos de ABS com microesferas ocas de vidro obtidas por moldagem por compressão (a) ABS/B (b) 45% em massa de ABS SV-165 com 50% em massa de ABS SD-190H na Z1, 5% em massa de microesferas S038HS e 5% de ABS SV-165 moído na Z2 na Etapa 4 (c) 45% em massa de ABS SV-165 com 50% em massa de ABS SD-190H na Z1, 5% em massa de microesferas S038HS tratadas com Trietóxivinilsilano e 5% de ABS SV-165 moído na Z2 na Etapa 5.



(a)

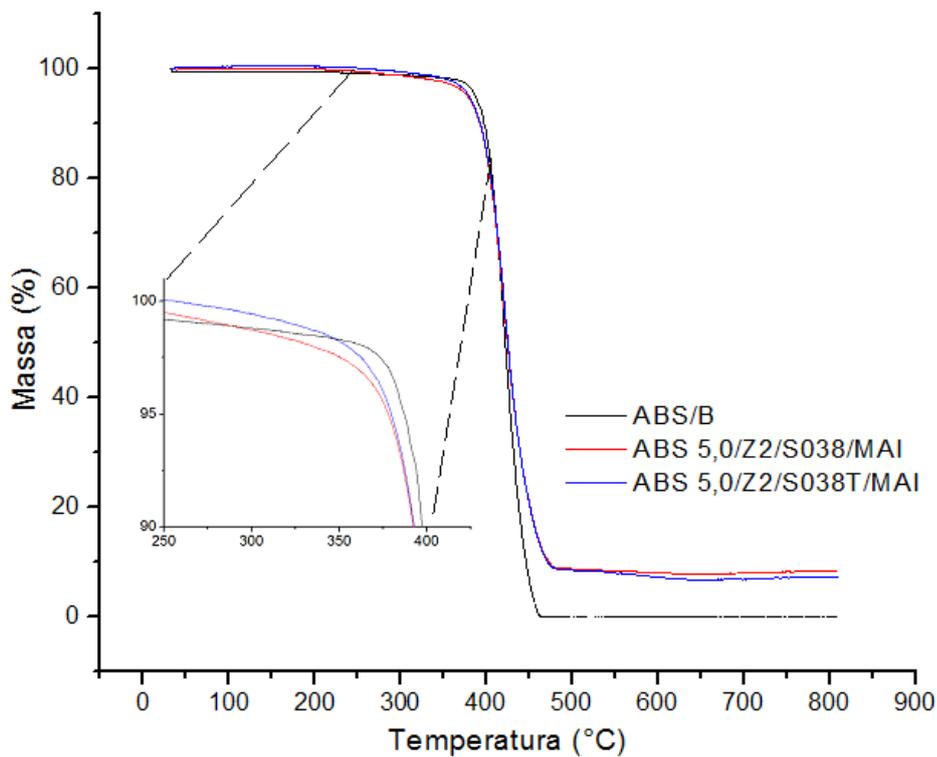


(b)

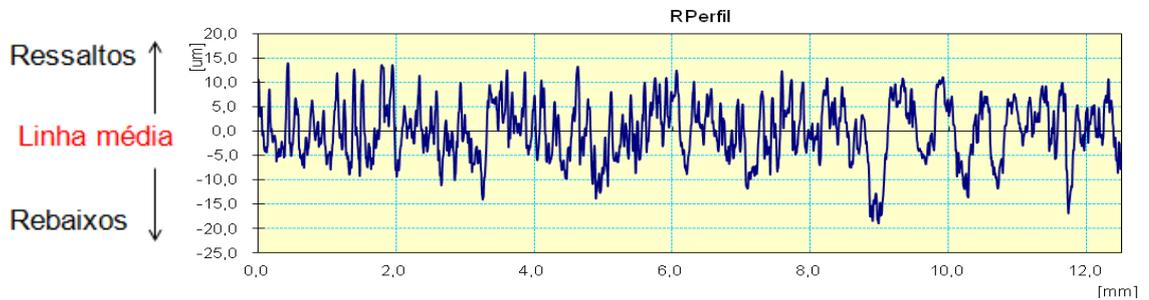


(c)

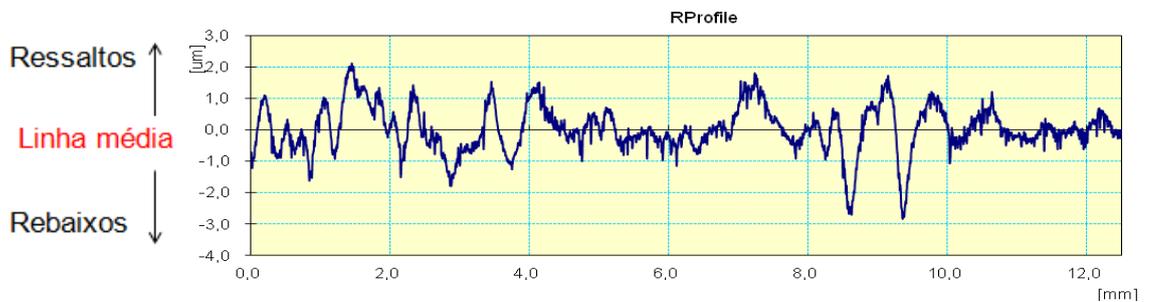
APÊNDICE F – Termograma no TGA dos compósitos obtido na Etapa 5.



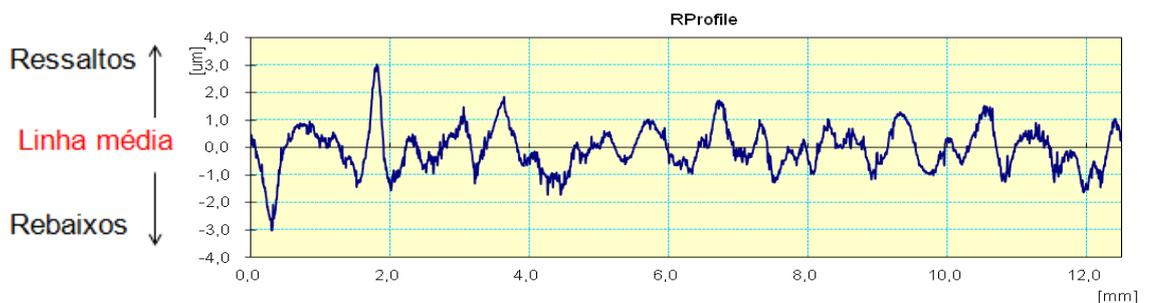
APÊNDICE G – Perfil de rugosidade para ABS/B e compósitos das Etapas 4 e 5.
 (a) ABS/B, (b) ABS 5,0/Z2/S038/MAI, (c) ABS 5,0/Z2/S038T/MAI



(a)



(b)



(c)