

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**Caracterização de Sistemas Poliméricos Multifásicos e sua
Importância na Estratégia de Múltiplo Fornecimento**

Aluna: Roberta de Moraes Marcondes
Orientador: Prof. Dr. Marcelo Aparecido Chinelatto

São Carlos

2015

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Caracterização de Sistemas Poliméricos Multifásicos e sua Importância na
Estratégia de Múltiplo Fornecimento

Trabalho de conclusão de curso apresentado
ao Departamento de Engenharia de
Materiais e Manufatura, da Escola de
Engenharia de São Carlos (EESC), como
parte dos requisitos necessários para
conclusão de curso de Graduação em
Engenharia de Materiais e Manufatura na
Universidade de São Paulo – USP.

Aluna: Roberta de Moraes Marcondes
Orientador: Prof. Dr. Marcelo Aparecido Chinelatto

São Carlos
2015

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

M313c Marcondes, Roberta de Moraes
 Caracterização de Sistemas Poliméricos Multifásicos e sua Importância na Estratégia de Múltiplo Fornecimento / Roberta de Moraes Marcondes; orientador Marcelo Aparecido Chinelatto. São Carlos, 2015.

 Monografia (Graduação em Engenharia De Materiais e Manufatura) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2015.

 1. Múltiplo Fornecimento. 2. ABS. 3. Contratos. 4. Desenvolvimento de Fornecedores. I. Título.

Formulário para relatório de defesa de TCC

Relatório de defesa pública de Trabalho de Conclusão de Curso da Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo.

Aluno	Roberta de Moraes Marcondes	No. USP: 7661689
Orientador ou resp, pela disciplina	Marcelo Aparecido Chinelatto	No. USP:
Título do TCC	Caracterização de sistemas poliméricos multifásicos e sua importância na estratégia de múltiplo fornecimento.	
Curso ou Ênfase	Engenharia de Materiais e Manufatura	
Disciplina	SMM0325 Trabalho de Conclusão de Curso	
Local da defesa:	Auditório- SMM – 14 horas	Data de defesa: 26/11/15

Após declarada aberta a sessão, o(a) Sr(a) Presidente passou a palavra aos examinadores para as devidas arguições. Em seguida, a Comissão Julgadora proclamou o resultado:

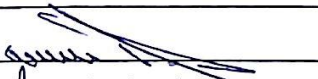

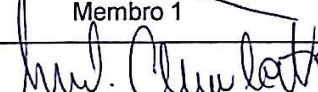
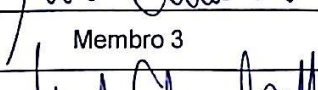
Membros da Comissão Julgadora	Vínculo	Sigla Unidade	Nota
Marcelo Aparecido Chinelatto	Docente	SMM-EESC-USP	9,0
Cassius Olivio F.T. Ruchert	Docente	SMM-EESC-USP	9,0
Zilda de Castro Silveira	Docente	SEM-EESC-USO	9,0

Média = 9,0			
Resultado final	<input checked="" type="checkbox"/> Aprovado	<input type="checkbox"/> Necessita de ajustes	<input type="checkbox"/> Reprovado

Observações da Comissão Julgadora

A banca sugeriu correções de forma que serão conferidas pelo Orientador.

Eu, _____, Técnico Administrativo, lavrei o presente relatório que assino com os(as) Senhores(as). São Carlos, __/__/____.

	
Membro 1	Membro 2
	
Membro 3	Membro 4
	
Orientador(a) ou responsável pela disciplina	Técnico Administrativo

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho ao meu avô Nereu, que partiu deste mundo enquanto eu escrevia algumas dessas palavras. Sinto que ele esteve presente a todo o momento, sempre me orientando e enviando forças para continuar.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, irmãos, familiares, amigos e namorado, que sempre me incentivaram a lutar pelos meus sonhos e a enfrentar todas as dificuldades para conquistá-los. Em especial, à minha mãe, que se fez plural: mãe, amiga, médica, professora, psicóloga, enfermeira, motorista, administradora e advogada, sendo a grande base da minha formação pessoal.

Ao meu orientador , Marcelo Aparecido Chinelatto, que com sua didática, experiência e dedicação, conquistou meu interesse pelo mundo dos polímeros, estando sempre presente para esclarecer dúvidas e instigar questionamentos.

Ao técnico Ricardo Gomes do Departamento de Engenharia de Materiais da EESC-USP, por toda sua atenção, disposição e ajuda nas execuções de quase todos os procedimento experimentais deste trabalho.

Aos meus amigos e colegas de trabalho Dailor Lima por ter me ajudado a originar e aprimorar este trabalho, Flávia Oliveira por ter fornecido todas as informações e imagens referentes à simulação de injeção dos polímeros e Diogo Matos por me aconselhar durante os acertos finais.

Agradeço também aos professores do curso de Engenharia de Materiais e Manufatura-USP que, com paixão, dedicação, competência e determinação ajudam a consolidar e difundir um novo curso e perfil de profissionais.

EPÍGRAFE

“Nada há para ser temido na vida.
O que há é para ser compreendido.”

Marie Curie

RESUMO

MARCONDES, R.M. **Caracterização de Sistemas Poliméricos Multifásicos e sua Importância na Estratégia de Múltiplo Fornecimento** 75p. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento de Engenharia de Materiais - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Em meio à competitividade do ambiente industrial, novas estratégias de suprimentos vêm sendo utilizadas a fim de garantir maior espaço e vantagem competitiva das empresas. Diante desse cenário, o presente trabalho trata do estudo de caso, que descreve as etapas de desenvolvimento da estratégia de múltiplos fornecedores de ABS (Acrilonitrila Butadieno Estireno) para as mesmas aplicações, podendo, então, ser denominados contratipos de ABS. As etapas de caracterização e comparação dos materiais em DSC e DMTA indicam a presença de SAN e polibutadieno nos materiais estudados. A técnica de FTIR utilizada pelo método de análise quantitativa determinou a mesma fração de comonômeros entre os fornecedores estudados e, com análise de curvas reológicas, foi possível identificar diferenças na distribuição desses comonômeros nos dois materiais ABS analisados que justificam comportamentos mecânicos distintos. A maior viscosidade encontrada para um dos polímeros indicou diferenças dimensionais no estágio pós injeção que foram confirmadas em simulações de injeção e análises metrológicas reais para as três peças analisadas: sifão, gaveta *dispenser* e botão; todos componentes de máquinas de lavar roupas. Mesmo com essa diferença, as peças mantiveram seus valores dimensionais dentro dos limites de especificação estabelecidos e puderam ser produzidas sob os mesmos parâmetros de processamento. Os testes de resistência a impacto e resistência química necessários para aprovação das peças foram realizados e tiveram resultados positivos para os dois materiais estudados. Após finalizadas todas as etapas de caracterização e comparação entre os fornecedores, foi concluído que, para as peças e aplicações selecionadas, os ABS L e S estudados poderiam ser classificadas como contratipos, garantindo a implementação da estratégia de múltiplo fornecimento e atendimento dos requisitos de qualidade de todas as peças analisadas.

Palavras chave: Múltiplo Fornecimento; ABS ; Contratipos; Desenvolvimento de Fornecedores.

ABSTRACT

MARCONDES, R.M. **Multiphase Polymeric Systems Characterization and Its Significance in Multiple Supply Strategy** 75p. Monograph (Graduation) - Department of Materials Engineering, São Carlos School of Engineering, University of São Paulo, São Carlos, 2015.

Amid the competitiveness of the industrial environment, new supply strategies have been used to ensure greater space and competitive advantage of companies. Considering this scenario, this paper presents a case study that describes the stages of multiple sourcing strategy of ABS (Acrylonitrile Butadiene Styrene) for the same applications, which can then be called equivalent ABS. The characterization and comparison of materials in DSC and DMTA steps defined the exclusive presence of SAN and polybutadiene in the studied materials. The FTIR technique used by the quantitative analysis method determined the same fraction of comonomers for all the studied suppliers and, with the rheological curves analysis, it was possible to identify differences in the comonomers distribution among the analyzed ABS, justifying the differences on mechanical behavior between the polymers. The higher viscosity found for one of the polymers, suggested dimensional differences in the post injection stage that were confirmed by injection simulations and real metrological analysis for the three parts analyzed: siphon, dispenser drawer and button; all parts of washing machines. Even with this difference, the parts retained their dimensional values within the prescribed specification limits and could be produced under same process parameters. The impact resistance and chemical resistance tests required for the parts approval were made with positive results for the studied materials. After all the steps of characterization and comparison of the suppliers were completed, it was concluded that, for the selected parts and applications, the studied ABS L and S could be classified as equivalent materials, ensuring the implementation of multiple sourcing strategy and the correct quality requirements compliance with all of the analyzed parts.

Key-words: Multiple Sourcing, ABS, Equivalent Material, Supplier Development

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática da estrutura molecular dos meros que compõem o ABS.....	15
Figura 2: Representação esquemática da estrutura molecular do ABS. Fonte: autora.	16
Figura 3: Representação esquemática do sistema multifásico de ABS e suas principais fases. A cor azul representa a fase dispersa de poli(butadieno) e a cor cinza representa o SAN (fase contínua e inclusões nas partículas de poli(butadieno)).	17
Figura 4: Representação esquemática da estrutura molecular de acrilonitrila.....	18
Figura 5 : Representação esquemática da estrutura molecular do estireno.....	18
Figura 6: Representação esquemática da estrutura molecular do butadieno para ilustrar suas insaturações reativas.	19
Figura 7: Representação do processo de polimerização por emulsão.....	20
Figura 8: Representação do processo de polimerização em massa.....	22
Figura 9: Preparação de ABS por mistura mecânica (extrusão).	23
Figura 10: Ilustração de uma curva DSC típica do polímero PEEK.....	27
Figura 11: Transição vítrea observada com mudança de patamar do módulo de armazenamento e pico na tangente δ	28
Figura 12: Espectro no infravermelho com identificação dos picos de absorção.	30
Figura 13: Curva reológica de viscosidade x taxa de cisalhamento para diferentes temperaturas. ...	32
Figura 14: Relação entre viscosidade, taxas de cisalhamento e processos de fabricação.	33
Figura 15: Estágios de propagação de trinca por ESC.	34
Figura 16: Montagem do ensaio para verificação de ESCR segundo ISO 22088.	35
Figura 17: Comparação de energia de superfície entre diferentes materiais com destaque para o ABS. Quanto maior a tensão superficial, menor a energia de superfície e o molhamento.....	36
Figura 18: Vista isométrica do botão.	37
Figura 19: Vista isométrica da gaveta do <i>dispenser</i>	37
Figura 20: Vista isométrica do sifão.	38
Figura 21: Programação de tempos e temperaturas para análise em DSC.....	39
Figura 22: Cotas a serem analisadas para o sifão: dimensões das travas no interior do sifão que garantem seu correto encaixe.	43
Figura 23: Na sequência: Dimensionamento do canal de injeção para considerar perda de pressão. Indicação das orientações X e Z onde foram medidas as dimensões após resfriamento da peça simulada.	43
Figura 24: Cotas a serem analisadas para o botão . Dimensões referentes ao encaixe com o eixo encoder e interação com console.	44
Figura 25: Na sequência: Dimensionamento do canal de injeção para considerar perda de pressão. Indicação das regiões medidas para as cotas A e B.	44
Figura 26: Cotas para a gaveta. Dimensões referentes à posição da trava de segurança e ao encaixe da gaveta no conjunto <i>dispenser</i> , respectivamente.	45
Figura 27 Na sequência: Dimensionamento do canal de injeção para considerar perda de pressão.. Indicação das regiões medidas para as cotas A e B.	45
Figura 28: Ensaio de corpos de prova flexionados segundo ISO 22088:3 para avaliação de ESCR.	46
Figura 29: Curvas DSC para ABS L e S, obtidas a partir do aquecimento a 20°C/min. Identificação de Tgs.	48
Figura 30: DMTA ABS L e S, onde queda do módulo de armazenamento indica Tg assim como pico em Tangente delta (Amortecimento).	49
Figura 31: Percentual de comonômeros nos ABS L e S e seus respectivos desvios padrão.	50

Figura 32: Curvas reológicas para ABS SABIC (CYCOLAC MG47) e LG (LG HG173) para uma temperatura de 210°C	51
Figura 33: Curvas reológicas para ABS SABIC (CYCOLAC MG47) e LG (LG HG173) para uma temperatura de 250°C	51
Figura 34: Análise dos componentes de variação matéria prima, cavidade e amostra para a MEDIDA A do sifão.	53
Figura 35: Análise dos componentes de variação matéria prima, cavidade e amostra para MEDIDA B do sifão.	53
Figura 36: Componentes de variação matéria prima, cavidade e amostra para a MEDIDA A do botão.....	54
Figura 37: Componentes de variação matéria prima, cavidade e amostra para a MEDIDA B do botão.....	54
Figura 38: Análise dos componentes de variação matéria prima, cavidade e amostra para a MEDIDA A da gaveta.....	55
Figura 39: Análise dos componentes de variação matéria prima, cavidade e amostra para a MEDIDA B da gaveta.....	56
Figura 40: Comparação de retenção de propriedades mecânicas após realização de ensaio de tração entre ABS L e S. Neste gráfico é analisada a tração até o escoamento.	56
Figura 41: Comparação de retenção de propriedades mecânicas após realização de ensaio de tração entre ABS L e S .Neste gráfico é analisado o alongamento até ruptura.	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Relação da região de absorção de infravermelho com o grupo funcional correspondente. Em destaque aqueles relacionados à acrilonitrila, estireno e butadieno, respectivamente.	30
Tabela 2: Comparação de propriedades das matérias primas ABS S e L com destaque para as maiores diferenças encontradas.	38
Tabela 3: Identificação de picos dos comônômeros do ABS e suas constantes de absortividade relativas. As constantes K1, K2, K3 foram retiradas de MONTOVANI, 2002.....	41
Tabela 4: Simplificações e considerações para simulação.....	42
Tabela 5: Resultados dimensionais esperados para as medidas A e B do sifão.....	52
Tabela 6: Resultados dimensionais esperados para as medidas A e B do botão.	54
Tabela 7: dimensionais esperados para as medidas A e B da gaveta.....	55

LISTA DE SIGLAS

ABS: Acrilonitrila Butadieno Estireno

COV: Componentes de Variação

DMA: Análise Dinâmico Mecânica

DMTA: Análise Termodinâmica Mecânica

DSC: Calorimetria Exploratória Diferencial

ESCR: Resistência à Quebra sob Tensão Ambiental

FMEA: (*Failure Mode and Effect Analysis*) -Análise do Modo e Efeito da Falha

FTIR: Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

MFI: Índice de Fluidez do Fundido

NBR: Borracha de Acrilonitrilo Butadieno

PEEK: Poli (éter-éter-cetona)

SAN: Estireno-Acrilonitrila

Tg : Temperatura de Transição Vítrea

LISTA DE SÍMBOLOS

Tg δ : Amortecimento do material

E' : Módulo de Armazenamento

η : Viscosidade (Pa.s)

$\dot{\gamma}$: Taxa de cisalhamento (seg^{-1})

SUMÁRIO

1. CONTEXTUALIZAÇÃO	11
1.1 Objetivo	13
2. EMBASAMENTO TEÓRICO	14
2.1. ABS, Acrilonitrila-Butadieno-Estireno: Definição, Classificação, Estrutura e Síntese:	14
2.1.1 Acrilonitrila	17
2.1.2 Estireno.....	18
2.1.3 Polibutadieno.....	18
2.1.4. Processos de Obtenção do ABS	19
2.2 Técnicas de Caracterização do ABS	25
2.2.1 DSC	25
2.2.2 DMTA	27
2.2.3 FTIR	28
2.2.4 Simulação de Injeção :	31
2.2.5 MFI.....	33
2.2.7 ESCR (Resistência à Quebra sob Tensão Ambiental)	33
2.2.8 Análise de Tensão Superficial e Adesividade	35
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.1. Materiais	37
3.2 Métodos	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48

5. CONCLUSÕES	58
REFERÊNCIAS.....	60
ANEXOS	63
APÊNCIDES	69

1. CONTEXTUALIZAÇÃO

A competitividade no meio empresarial, cada vez mais evidente no século XXI, induz diretores e gestores a definirem estratégias para aumentar a eficiência organizacional, a fim de garantir maior espaço e vantagem competitiva em escala mundial. Devido a essa procura por aprimoramentos, o setor de suprimentos tem se tornado um dos mais visados, sendo foco de grandes investimentos financeiros e humanos das empresas, e também setor no qual variações negativas nos seus indicadores podem afetar o serviço e qualidade percebida pelo consumidor. (DA SILVA, PONTUAL, 2006, p 241).

Diante dessa questão, torna-se necessário garantir homogeneidade de requisitos de qualidade e conformidade com as especificações de todos os fornecedores vinculados à empresa, prezando pela satisfação e fidelização dos clientes.

Conforme Burke et al (2007), a estratégia de fornecimento de uma empresa é definida por três decisões primordiais: (1) critérios para estabelecimento da base de fornecedores; (2) critérios para a seleção dos fornecedores; (3) quantidade de itens que cada fornecedor deverá atender. As empresas devem optar, em geral, por duas estratégias clássicas: manter diversos fornecedores (*Multiple Sourcing*) para cada item ou trabalhar com uma ou poucas fontes de suprimento (*Single Sourcing*).

Como a produção não pode ser afetada por imprevistos logísticos, estruturais e políticos das fornecedoras de matérias primas, esse desenvolvimento de mais fornecedores para uma mesma aplicação é visto como forma de manutenção da produtividade.

Escolhida a estratégia de suprimento múltiplo, deve então ser ressaltada a importância que outros setores têm para viabilizá-la, como é o caso do setor de Engenharia de Materiais; faz-se, portanto, necessária uma análise de correspondência e equivalência entre os materiais entregues por diferentes fornecedores para que esses materiais possam ser escolhidos, de acordo com a situação, sem alterarem as características finais de um determinado produto no qual são utilizados.

Estabelecido o cenário de suprimentos e a relevância do setor de Engenharia de Materiais para viabilização dos planos estratégicos da empresa, o enfoque será dado ao processo de escolha, comparação e avaliação de contratipos de materiais provenientes de dois fornecedores distintos, bem como o resultado da utilização destes em produtos finais.

A escolha dos materiais e fornecedores a serem estudados partiu do setor de suprimentos da empresa fabricante de máquinas de lavar roupas responsável pelas peças analisadas. Esse setor usa como critérios de seleção de seus fornecedores estratégias: logísticas, cambiais, contratuais, políticas, estruturais e econômicas. O terpolímero ABS foi escolhido por ser amplamente utilizado no processo de injeção de peças plásticas da indústria produtora de máquinas e lavar roupas analisada. As classes de peças afetadas pela estratégia de múltiplo fornecimento possuem alto volume de produção e são comuns a quase todos os modelos de lavadoras de roupas. Foram escolhidas para análise as peças: sifão, gaveta *dispenser* e botão. Por terem criticidades e dimensões distintas, exigem testes de qualidade particulares a cada uma de suas aplicações. O botão deve, principalmente, garantir conformidade dimensional. A gaveta *dispenser* (item cuja função é o armazenamento de insumos de limpeza, como sabão líquido, em pó e amaciante), por sua vez, deve resistir ao impacto, pois pode ser desencaixada para a limpeza e cair no chão; além disso, deve possuir grande resistência química por acomodar insumos de limpeza e uma alta tensão superficial, para que se evite o acúmulo desses insumos e o não dispensamento adequado. O sifão, possui como criticidade máxima a conformidade dimensional e acabamento superficial uniforme, uma vez que o volume de água em seu interior determina o momento exato do sifonamento. Os modos de falha e criticidades dos componentes escolhidos foram determinados previamente com auxílio de FMEA (análise do modo e efeito da falha). A matéria prima para essas peças é o ABS por ser um polímero altamente versátil e capaz de combinar características técnicas como elevada resistência ao impacto (podendo ser utilizado como modificador de impacto), tenacidade, boa rigidez, estabilidade térmica e dimensional, resistência ao microfibrilamento sob tensão, resistência química, brilho, dureza, leveza e facilidade de processamento. O ABS pode, ainda, assumir quaisquer formas e tonalidades por moldagem térmica a altas temperaturas e adição de pigmentos.

Este estudo utiliza-se da estratégia de fornecedores múltiplos e alternativos de materiais, devido sua recorrência em meio às indústrias de bens de consumo frente às necessidades de posicionamento estratégico de negociação e redução de custos das empresas.

Como a presente análise de polímeros tem por base dois fornecedores distintos, é de se esperar que as morfologias e algumas propriedades destes materiais apresentem resultados também distintos. O papel do engenheiro de materiais na comparação e seleção de matérias primas não é o de garantir igualdade absoluta entre as características dos polímeros, mas, saber explicar e alcançar um alto grau de similaridade entre elas, para que ambos fornecedores e materiais satisfaçam às especificações impostas aos produtos finais, garantindo igual qualidade e desempenho.

O trabalho está dividido nos seguintes itens: “Embasamento Teórico”, com abordagem dos principais conceitos a serem tratados; “Materiais e Métodos”, baseado na apresentação das propriedades de cada material, técnicas de análise e obtenção de dados; “Resultados e Discussão”, com informações obtidas através das diferentes técnicas de análise de dados; “Conclusão”, reportando o posicionamento final frente aos resultados obtidos e “Referências”, listagem de todo material consultado para firmar embasamento teórico.

1.1 Objetivo

Este trabalho apresenta o estudo da caracterização dos possíveis contratipos de terpolímeros ABS de dois fornecedores distintos, correlacionando as propriedades dos produtos finais com a composição e estrutura molecular do ABS de origem.

Por meio da utilização de programas de simulação de injeção, caracterizações por DSC, DMTA, FTIR, MFI e análise metrológica, busca-se comparar os resultados esperados pelo embasamento teórico com os obtidos em prática, além de ressaltar semelhanças e diferenças das duas resinas estudadas e influência nas características finais das peças injetadas. Determinando, por fim, se os materiais podem ser considerados contratipos.

2. EMBASAMENTO TEÓRICO

Com a tendência de crescimento no fornecimento externo, terceirização de serviços, e globalização, a incerteza de abastecimento tornou-se uma preocupação recorrente e a fonte principal da ineficiência da cadeia de suprimentos. Diversas causas externas, como condições climáticas, desastres naturais, e, causas internas, como quebra de máquina e produtos com defeitos, podem resultar em flutuações no abastecimento. A exemplo, a explosão em abril de 2012 na planta produtiva da Evonik, uma grande fornecedora de polímeros para indústria de autopeças na Alemanha, levando a perdas significativas de inventário (CHEN, GUO, 2014). Como resultado, a empresa automotiva Ford teve que adiar o lançamento de seu novo produto (*pick-up* Ranger) para o mercado asiático. Da mesma forma, as inundações na Tailândia impediram o fornecimento de unidades de disco e componentes relacionados com a Intel, e a tsunami do Japão causou a escassez de oferta de aparelhos eletrônicos. Entretanto, a Apple com a entrega de seu iPad2 não foi severamente afetada pelos danos aos seus fornecedores por ter plano de produção baseado em múltiplos fornecedores de componentes. O abastecimento por múltiplas fontes claramente minimiza o risco de interrupção do fornecimento e aumenta a flexibilidade da empresa frente a uma incerteza de suprimento.

Como forma de ilustrar a estratégia e etapas de desenvolvimento de múltiplos fornecedores para uma mesma aplicação, foram escolhidos para estudo dois diferentes fornecedores do terpolímero ABS, amplamente utilizado na indústria no processo de injeção de peças plásticas.

2.1. ABS, Acrilonitrila-Butadieno-Estireno: Definição, Classificação, Estrutura e Síntese:

A história do ABS se inicia em meados dos anos 40. Na tentativa de produzir folhas plásticas à prova de balas durante os últimos anos da Segunda Guerra Mundial, sistemas poliméricos especiais foram desenvolvidos a partir de copolímeros de butadieno-acrilonitrila e copolímeros de acrilonitrila-estireno de alta massa molecular. Esses primeiros materiais apresentavam uma alta resistência ao impacto e baixa fluidez, restringindo-os apenas ao processo de extrusão. Produtos semiacabados como folhas, perfis e tubos foram os primeiros produtos moldados em ABS, cujo aspecto da superfície era opaco e não homogêneo. A melhoria da fluidez dos materiais permitiu que outras formas de processamento do ABS,

como a injeção, fossem adotadas, abrindo espaço para desenvolvimento de polímeros de engenharia. A melhoria da processabilidade foi conquistada pela possibilidade de polimerização por enxertia, que será melhor descrita ao longo do trabalho. Essa técnica permitiu a produção de peças dotadas de superfície com alto brilho, característica fundamental para peças que possuem interação com o consumidor.

O ABS pode ser considerado um terpolímero por ter sua cadeia principal formada por três unidades de repetição (meros) diferentes: 1) Acrilonitrila, 2) Butadieno e 3) Estireno, como ilustrado na Figura 1: Representação esquemática da estrutura molecular dos meros que compõem o ABS. No meio industrial, os terpolímeros são usualmente referenciados como copolímeros. (CANEVAROLLO,2006).

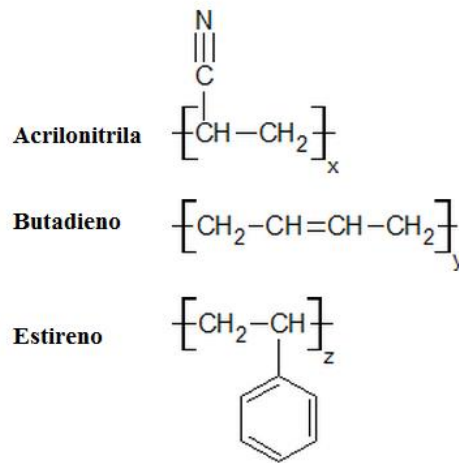


Figura 1: Representação esquemática da estrutura molecular dos meros que compõem o ABS

Os copolímeros apresentam mais de uma unidade de repetição na cadeia polimérica. Entretanto, o arranjo dessas diferentes unidades de repetição pode ser dado de quatro diferentes modos:

1- Ao acaso, aleatório ou estatístico: quando não há definição da sequência de disposição das diferentes unidades de repetição. Sejam A e B representações simplificadas dos diferentes meros, esse tipo de configuração se daria por:

*****A-B-A-A-A-B-B-A-B-A-B-B-A-A-*****

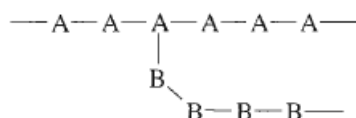
2 - Alternado : A disposição dos diferentes meros é dada de forma alternada:

*****A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A*****

3 - Em bloco: Há formação de sequências de uma dada unidade de repetição:

*****A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-A-A-A-B-B-B-B-B-A-A-A-B-B*****

4 – Enxertado, ou Graftizado: Sobre a cadeia principal A, liga-se, covalentemente, outra cadeia polimérica B (podendo ser de um homopolímero ou copolímero de qualquer tipo):



O ABS é justamente esse quarto tipo de copolímero. Neste caso, a estrutura química deste copolímero é formada principalmente por uma cadeia de homopolímero polibutadieno enxertada com cadeias menores de copolímero aleatório de estireno-acrilonitrila, conforme ilustrado na Figura 2:

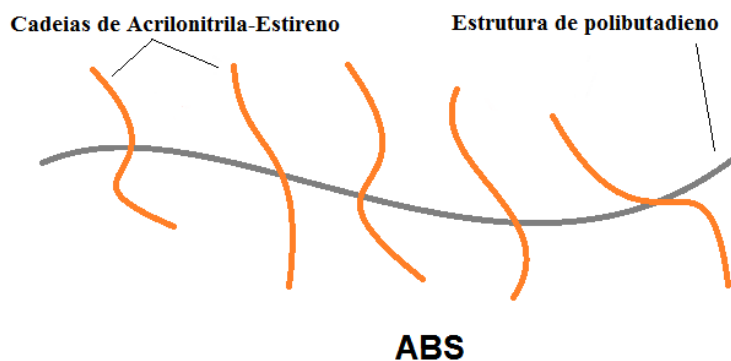


Figura 2: Representação esquemática da estrutura molecular do ABS. Fonte: autora.

A sigla ABS foi originalmente usada para descrever diversas misturas de copolímeros que continham acrilonitrila, butadieno e estireno em sua composição. Os primeiros tipos de ABS segundo essa definição, datam de 1936. Estes eram obtidos por meio da mistura mecânica (promovendo interações moleculares secundárias) de NBR e SAN (UTRACKI et al, 2002). Nessa circunstância os dois materiais são compatíveis e há pouca melhoria na resistência ao impacto.

Na síntese do ABS, estireno e acrilonitrila são adicionados ao látex de polibutadieno e a mistura aquecida a cerca de 50°C, para permitir a absorção dos monômeros. Um iniciador solúvel em água, como persulfato de potássio é então adicionado para polimerizar o estireno e a acrilonitrila. Os materiais resultantes desse outro processo são constituídos por uma estrutura complexa de três fases: fase borrachosa e amorfa de polibutadieno dispersa numa segunda fase de matriz rígida, vítrea e contínua, formada por copolímero acrilonitrila e estireno (SAN), e uma terceira fase constituída por moléculas de polibutadieno grafitizadas com moléculas de SAN (FERREIRA et al, 1997). A presença de enxerto polimérico é essencial para elevação da resistência ao impacto, pois misturas diretas de polibutadieno e copolímeros de estireno-acrilonitrila possuem baixa resistência. A morfologia do ABS pode ser melhor entendida com auxílio da Figura 3:

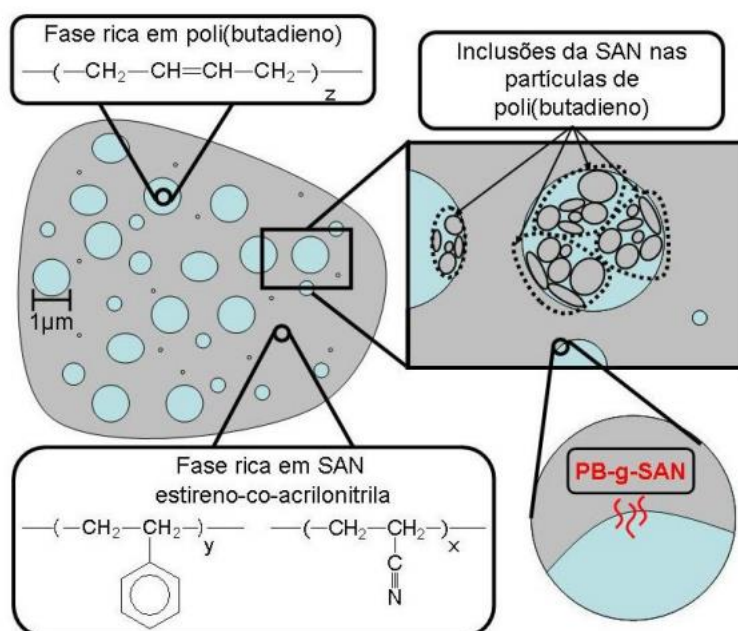


Figura 3:Representação esquemática do sistema multifásico de ABS e suas principais fases. A cor azul representa a fase dispersa de poli(butadieno) e a cor cinza representa o SAN (fase contínua e inclusões nas partículas de poli(butadieno)). (CARDINALI,2011)

2.1.1 Acrilonitrila

A acrilonitrila fornece ao ABS resistência térmica e química. Os grupos nitrila ($\text{C}\equiv\text{N}$), compostos em cada mero de acrilonitrila, são bastante polares, o que faz com que atraiam-se mutuamente (em interações dipolo-dipolo) tendendo a aproximar as cadeias. Essa forte aproximação faz com que o material seja mais rígido e resistente à solventes. O grupamento nitrila possui alta energia de ligação (213 Kcal/mol, frente a 83Kcal/mol de uma ligação C-C, por

exemplo) dificultando a cisão das cadeias ou inchamento do polímero por reagentes químicos. A estrutura molecular pode ser melhor entendida com auxílio da Figura 4:

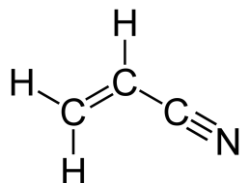


Figura 4: Representação esquemática da estrutura molecular de acrilonitrila

2.1.2 Estireno

O estireno fornece ao ABS brilho e processabilidade. Por contar com um anel aromático de grande volume lateral em sua estrutura molecular, como pode ser visto na Figura 5, as cadeias de estireno têm dificuldade em se empacotar, restringindo a cristalização. Portanto, no estireno há somente fase amorfa, fazendo com que ele fique transparente e com um alto índice de refração, ou seja, com o brilho semelhante ao apresentado pelo vidro.

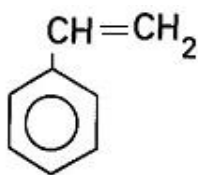


Figura 5 : Representação esquemática da estrutura molecular do estireno

2.1.3 Polibutadieno

O polibutadieno é a fase elastomérica do ABS responsável pela resistência ao impacto e alongamento, além de boas propriedades a baixas temperaturas. O aumento no valor percentual de polibutadieno no ABS resulta no aumento de sua resistência ao impacto devido à maior facilidade para iniciar os mecanismos de tenacificação (fissuramento e escoamento por bandas de cisalhamento), aumentando a energia de fratura e também suas propriedades a baixas temperaturas (CANEVAROLO, 2006). Entretanto a resistência às intempéries e à ação foto-oxidativa é diminuída, pois apresenta uma maior quantidade de duplas ligações, que são susceptíveis ao ataque de agentes químicos, como oxigênio, ozônio, halogênios, facilitando o fenômeno de envelhecimento natural. Sua estrutura pode ser entendida com auxílio da Figura 6. A inserção de partículas elastoméricas em matrizes vítreas contribui para o reforço das últimas no que se refere à tenacidade.

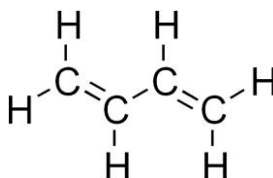


Figura 6: Representação esquemática da estrutura molecular do butadieno para ilustrar suas insaturações reativas.

2.1.4. Processos de Obtenção do ABS

O ABS pode ser sintetizado comercialmente pelos seguintes processos:

- Emulsão
- Massa
- Suspensão-Massa
- Mistura mecânica

O processo de polimerização em emulsão envolve dois principais passos. No primeiro estágio um látex de borracha é produzido e, em seguida, estireno e acrilonitrila são polimerizados na presença da borracha para produzir o látex de ABS. Este látex é em seguida processado para isolar o polímero sólido de ABS.

O látex de borracha é geralmente produzido em reatores descontínuos. A borracha pode ser polibutadieno ou um copolímero de 1,3-butadieno e acrilonitrilo ou estireno. O látex é o material que tem um teor entre 30 a 50% de polímero e o restante principalmente água.

Reatores para polibutadieno podem ser de aço inoxidável ou aço esmaltado. A velocidade de reação é limitada pela capacidade da camisa de arrefecimento para remover o calor de reação, e pode durar entre 12 e 24 horas.

Na Figura 7 é representado um processo para obtenção de ABS, no qual o látex de borracha se forma a partir do polibutadieno.

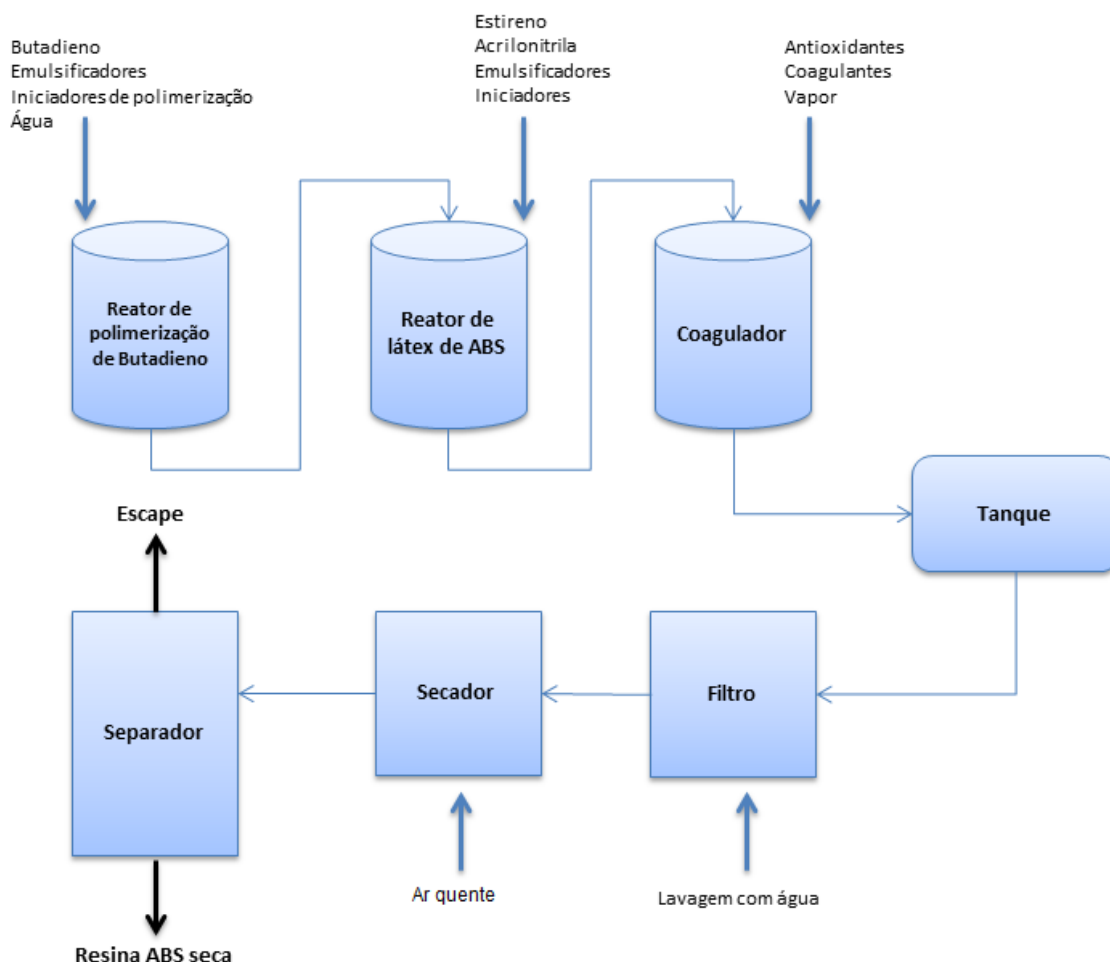


Figura 7: Representação do processo de polimerização por emulsão. Adaptado de:
<http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.br/2011/06/abs.html>

O polímero é recuperado por coagulação do látex de ABS. Essa coagulação é normalmente conseguida pela adição de um agente (CaCl_2 , NaCl , H_2SO_4) que desestabiliza a emulsão de látex. A coagulação é efetuada entre (80 e 100 °C). A polpa é então desidratada por meio de filtração ou centrifugação. O polímero úmido é seco, para se obter um baixo teor de umidade.

O processo de emulsão para o ABS tem sido praticado desde o início dos anos 40. As suas vantagens são a possibilidade de produzir ABS com uma vasta gama de composições, especialmente com maiores teores de borracha que os obtidos por outros métodos. A mistura dos componentes e a transferência do calor da reação de polimerização numa emulsão são mais facilmente conseguidas devido à baixa viscosidade e boas propriedades térmicas de água.

As necessidades energéticas são geralmente maiores do que para outros processos, devido à energia utilizada para a recuperação de polímero e tratamento de águas residuais. A maioria dos produtores de ABS como LG Chem, SABIC Innovative Plastics, Chi-Mei, e Styrolution utilizam normalmente essa forma de obtenção de ABS por emulsão. Este processo proporciona um maior controle sobre o tamanho das partículas de borracha e enxertia do polibutadieno com as moléculas de SAN. Partículas ricas em polibutadieno com tamanho na escala de sub-mícron e com distribuição de tamanho de partículas uniforme caracterizam a reação em emulsão do ABS. (OLIVEIRA,2009)

O processo de polimerização em massa consiste de uma série de dois ou mais reatores contínuos, em que a borracha utilizada neste processo é geralmente uma solução de polibutadieno linear (ou um copolímero contendo estireno).

Se uma borracha linear é utilizada como matéria prima para o processo em massa, a borracha torna-se insolúvel na mistura de monômeros e o copolímero SAN que se forma nos reatores. Inicialmente, no processo em massa há uma fase contínua de borracha e, com o avanço da polimerização, esta borracha contínua passa a se apresentar sob forma de partículas discretas numa matriz contínua de SAN, isto é chamado de inversão de fase. O enxerto de SAN nas partículas de borracha ocorre como no processo de emulsão. Tipicamente, o processo em massa produz partículas maiores (0,5 a 5 mm) do que os que se baseiam no processo de emulsão (0,1 a 1 mm) e contém oclusões maiores de polímero SAN.

A mistura reacional inclui iniciadores de polimerização (como o persulfato de potássio $K_2S_2O_8$ citado anteriormente), agentes de cadeia e outros aditivos. Os diluentes são muitas vezes utilizados para reduzir a viscosidade da mistura de monômero e polímero, facilitando o processo de conversão. O processo é ilustrado na Figura 8:

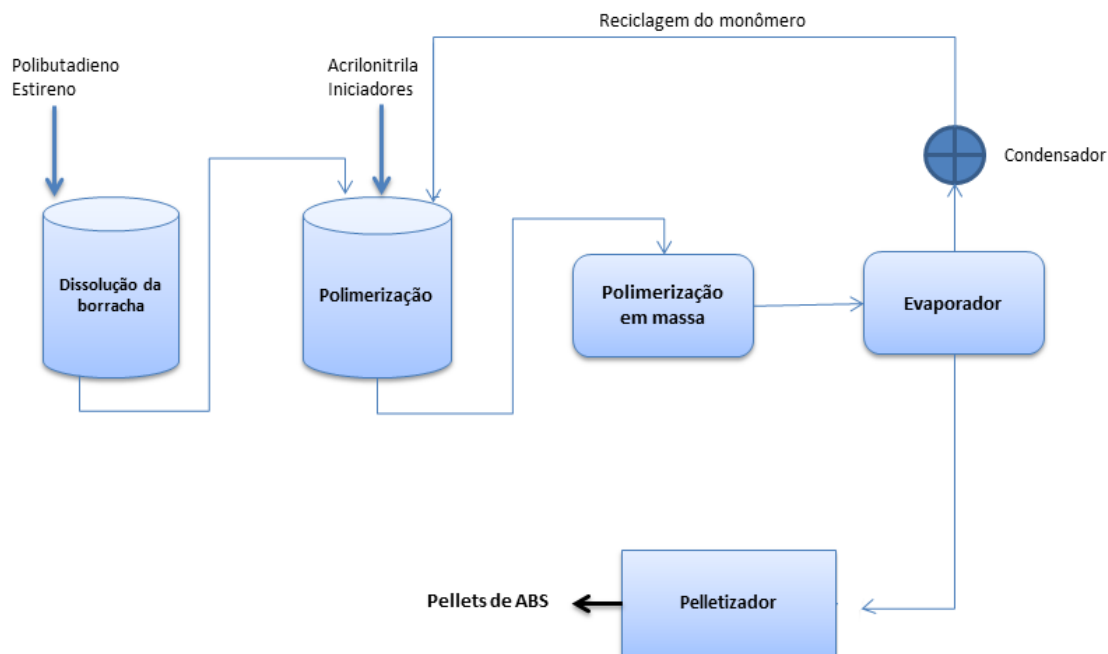


Figura 8: Representação do processo de polimerização em massa. Fonte: Autora

Os reatores em massa são continuamente operados a 120-180 ° C com um tempo de residência de 1-5 h. O calor de polimerização é retirado, ocorre transferência de calor através das paredes do reator e aquecimento do monômero a ser carregado. Após a reação, o polímero é bombeado para um evaporador onde os monômeros que não reagiram são removidos sob vácuo a temperaturas de 150 ° C. Normalmente, cerca de 5-30% do fluxo de alimentação é removido por não reagir e é então reciclado. O produto resultante é uma massa de ABS que logo é granulada.

O processo de massa de ABS foi originalmente adaptado do processo de poliestireno. Este processo tem duas vantagens inerentes sobre a polimerização em suspensão e emulsão. Uma delas é que o custo envolvido no tratamento de águas residuais é mínimo, e conta com a economia de energia, por não envolver fases de separação e secagem do polímero da água do processo. Outra vantagem é a produção de ABS pouco pigmentado, mais translúcido que no outro processo, reduzindo a concentração de corantes necessários. Em geral, é mais eficiente para alterar a resistência ao impacto do que o processo por emulsão. No entanto, a quantidade de borracha que pode ser incorporada é limitada pelo rápido aumento da viscosidade. O brilho superficial é menor porque as partículas de borracha são maiores.

O processo de obtenção do ABS conhecido como massa-suspensão utiliza uma reação em massa para produzir uma mistura onde há material parcialmente convertido em polímero e monômeros, e posteriormente emprega uma técnica de reação e suspensão para completar a polimerização. Este é um processo do tipo batelada. A reação em massa é igual a descrita anteriormente. É utilizada uma borracha linear e as partículas de borracha que se formam durante a inversão de fase são similares. Quando a conversão dos monômeros é de cerca de 15 a 30%, a mistura de polímeros e os monômeros que não reagiram são suspensos em água com a introdução de um agente de suspensão. A reação é continuada até um elevado grau de conversão do monômero ser atingido. Os monômeros que não reagiram são separados antes da centrifugação e secagem da matéria final.

A morfologia e propriedades da suspensão são semelhantes às aquelas obtidas no processo de polimerização em massa, mas são obtidas com as vantagens da técnica de emulsão, levando-se em conta a baixa viscosidade e a capacidade da água para remover o calor.

O processo de obtenção de ABS por mistura mecânica é menos utilizado comercialmente por fornecer menor controle sob o tamanho das partículas de polibutadieno. Segundo o dicionário de termos aplicados a polímeros da empresa Braskem, o termo blenda polimérica é utilizado para “...representar as misturas físicas ou misturas mecânicas de dois ou mais polímeros, de forma que entre as cadeias moleculares dos polímeros diferentes só exista interação intermolecular secundária ou que não haja um elevado grau de reação química entre as cadeias moleculares dos polímeros diferentes...”. A exemplo do método de produção por mistura mecânica tem-se a Figura 9. A blenda é formada com a mistura mecânica em extrusora.

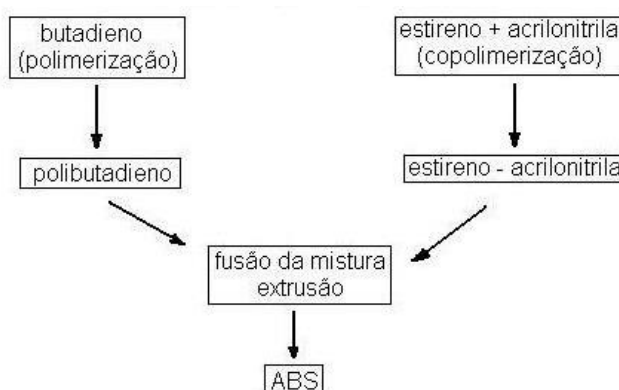


Figura 9: Preparação de ABS por mistura mecânica (extrusão).
Fonte: <http://www.tudosobreplasticos.com/materiais/abs.asp#>

Os polímeros resultantes de um mesmo processo ainda variam de acordo com os seguintes aspectos:

- (a) Relação SAN-borracha;
- (b) Proporção de estireno/ acrilonitrila no componente SAN;
- (c) Quantidade de SAN grafitizado;
- (d) Tamanho das partículas de borracha e distribuição de tamanho de partícula;
- (e) Densidade de reticulação da borracha;

Outra importante classificação dos polímeros refere-se ao comportamento mecânico. Existem três grandes grupos de polímeros separados de acordo com sua resposta às solicitações mecânicas: termoplásticos, termorrígidos e elastômeros.

Os termoplásticos são caracterizados por amolecerem e fluírem sob aumento substancial da temperatura e enrijecerem após resfriamento. No caso dessa classe de polímeros esse processo é totalmente reversível. Em nível molecular, à medida que a temperatura é elevada as forças de ligação secundárias são diminuídas (devido ao aumento do movimento molecular), de modo tal que o movimento relativo de cadeias adjacentes é facilitado quando uma tensão é aplicada. Ocorre uma degradação irreversível quando a temperatura de um termoplástico fundido aumenta a ponto das vibrações moleculares se tornarem violentas o suficiente para quebrarem as ligações covalentes principais. Os termoplásticos são relativamente moles e dúcteis. Normalmente, os polímeros lineares e aqueles que possuem algumas estruturas ramificadas com cadeias flexíveis são termoplásticos. Essa classe de polímeros por ter um processo reversível pode ser reciclada. (CALLISTER, 2007)

Os termorrígidos (ou termofixos) quando sujeitos a um aumento da temperatura e pressão amolecem e fluem, adquirindo a forma do molde. Porém, tornam-se permanentemente duros e não amolecem com o aquecimento. Isso ocorre devido ao fato de ligações cruzadas covalentes se formarem entre cadeias moleculares adjacentes durante o tratamento térmico inicial. Essas ligações prendem as cadeias de modo a resistirem aos movimentos vibracionais e rotacionais da cadeia a elevadas temperaturas. Somente com aquecimento a temperaturas excessivas é que se tem o rompimento das ligações cruzadas, que se soma à consequente degradação do polímero. Em geral, os termofixos são mais duros, fortes e frágeis que os

termoplásticos e possuem melhor estabilidade dimensional. Entretanto, por ter uma natureza irreversível são tratados como não recicláveis. (CANEVAROLLO,2006)

Elastômeros são polímeros que à temperatura ambiente podem deformar-se no mínimo duas vezes o seu comprimento inicial, recuperando totalmente seu comprimento original após a retirada do esforço. Para apresentarem essas características os elastômeros possuem normalmente cadeias flexíveis amarradas umas às outras, com baixa densidade de ligações cruzadas. Para um polímero ser elastomérico ele deve ser amorfo, possuindo cadeias naturalmente espiraladas e dobradas sem aplicação de tensão; as rotações das ligações da cadeia devem estar relativamente livres, de modo que as cadeias retorcidas possam responder de imediato à aplicação de uma força.

Apesar do ABS ter em sua estrutura a cadeia de polibutadieno, que é classificada como elastomérica, o terpolímero como um todo é classificado por termoplástico. Como já mencionado, pode ser então reciclado e possui uma característica reversível de deformação.

2.2 Técnicas de Caracterização do ABS

A gama de possíveis polímeros do tipo ABS é muito grande. Não apenas as proporções dos três monómeros podem ser variadas, mas a maneira na qual eles se configuram no polímero final também pode ser objeto de considerável modificação (BRYDSON, 1999). A partir dessa constatação, torna-se necessário descobrir mais propriedades específicas de cada formulação de ABS, como o percentual de cada monômero, comportamento térmico e termomecânico, presença de aditivos, comportamento reológico, visando a previsibilidade das propriedades do material polimérico no produto final. Uma série de análises laboratoriais podem ser realizadas para coletar esse tipo de dados. Neste trabalho serão descritas brevemente apenas as utilizadas e consideradas para a caracterização e comparação dos materiais estudados.

2.2.1 DSC

A técnica de DSC, traduzida para a língua portuguesa, significa: “Calorimetria Exploratória Diferencial” e mede o fluxo de calor associado a transições, que ocorrem em materiais como uma função do tempo e da temperatura em uma atmosfera controlada. Os resultados são obtidos a partir das diferenças de temperatura entre a amostra e a referência

enquanto ambas são submetidas a um aquecimento ou resfriamento controlado. Existem dois tipos de análises por DSC : por fluxo de calor e por compensação de potência.

Em um instrumento de DSC por fluxo de calor, registra-se a diferença em fluxo de calor entre a amostra e a referência, enquanto a temperatura da amostra é aumentada ou diminuída linearmente. Amostra e referência são aquecidas sob a mesma fonte de calor. (CANEVAROLLO,2006). Desta forma, a área do pico exprime a medida exata da energia elétrica necessária para que ambas sejam mantidas à mesma temperatura, independentemente das constantes térmicas do instrumento ou mudanças no comportamento térmico da amostra.

O DSC de compensação de potência usa o método dos aparelhos Perkin-Elmer. A amostra e a referência são aquecidas independentemente. O sistema é controlado por dois *loops*, no qual o primeiro controla a temperatura média, de forma que a amostra e a referência possam ser aquecidas ou resfriadas a uma certa velocidade, e o segundo faz com que a potência tenda a restaurar o equilíbrio de temperatura entre a amostra em relação à referência, caso haja diferença. Neste método mede-se a diferença de calor transmitida entra e referência e a amostra. Esse foi o método escolhido para análise do trabalho em questão.

Em geral, as principais aplicações da técnica de DSC são: medição das temperaturas de transição vítrea (T_g), fusão cristalina (T_m), cristalização (T_c); em homopolímeros, copolímeros, blendas, compósitos, etc. Determinação das características térmicas do material como: entalpia de fusão (ΔH_f), grau de cristalinidade (%C), calor específico (c_p), cinética de cristalização, cura, transições de fase; análise de modificações do material durante o processamento, como a degradação termomecânica, reações químicas, cura, ou durante o uso na forma de produto acabado com análise da degradação térmica e envelhecimento. Uma medida de calor de fusão pode ser convertida para percentual de cristalinidade quando o calor de fusão para o polímero 100% cristalino é conhecido. (CHEREMISINOFF, 1996)

As vantagens de se utilizar o método de DSC para caracterizar amostras destacam a facilidade de preparo das amostras, possibilidade de se analisar elementos sólidos e líquidos, sua extensa faixa de temperatura de trabalho e excelente capacidade quantitativa. Já as desvantagens do método incluem a diminuição da sensibilidade da curva-resposta em função dos desvios da linha de base, complexidade de interpretação de algumas transições, dificuldade em equilibrar resolução e razões de aquecimento (maior sensibilidade requer altas razões de aquecimento, em consequência há uma diminuição da resolução; da mesma forma,

para se aumentar a resolução são necessárias baixas razões de aquecimento, o quê reduz a sensibilidade da medição). Para a calibração do DSC utiliza-se materiais com o calor de fusão muito bem conhecidos, como o Índio e Zinco.

Uma típica curva DSC para PEEK com interpretação dos resultados pode ser vista na Figura 10:

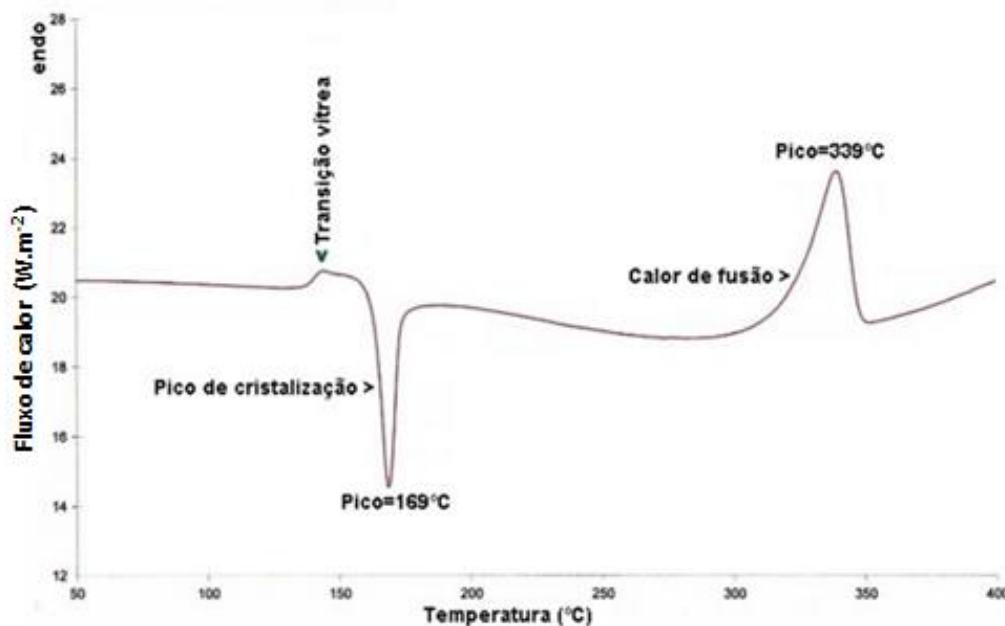


Figura 10: Ilustração de uma curva DSC típica do polímero PEEK. Retirada de https://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/analise_instrumental/aula2p.html

2.2.2 DMTA

A sigla DMTA refere-se à análise termodinâmico-mecânica, que fornece informações a respeito do comportamento viscoelástico do sistema polimérico, desmembrando-o em componentes: viscosa e elástica. Esse experimento consiste, de modo geral, em se aplicar uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, normalmente senoidal, de baixa amplitude a um sólido ou líquido viscoso, medindo-se a deformação sofrida por este ou a tensão resultante, respectivamente, sob variação de frequência ou de temperatura.(WETTON 1986)

A temperatura de transição vítrea pode também ser determinada pela análise de DMTA. Essa temperatura é vista a partir da queda no módulo de armazenamento (associado

com a componente elástica ou ao armazenamento da energia em cada ciclo) quando visto em escala logarítmica com a temperatura em escala linear, como pode ser visto na Figura 11.

Além disso, quando ocorre a T_g , há a formação de um pico no gráfico de $\tan \delta$ x Temperatura, também visto na Figura 11..

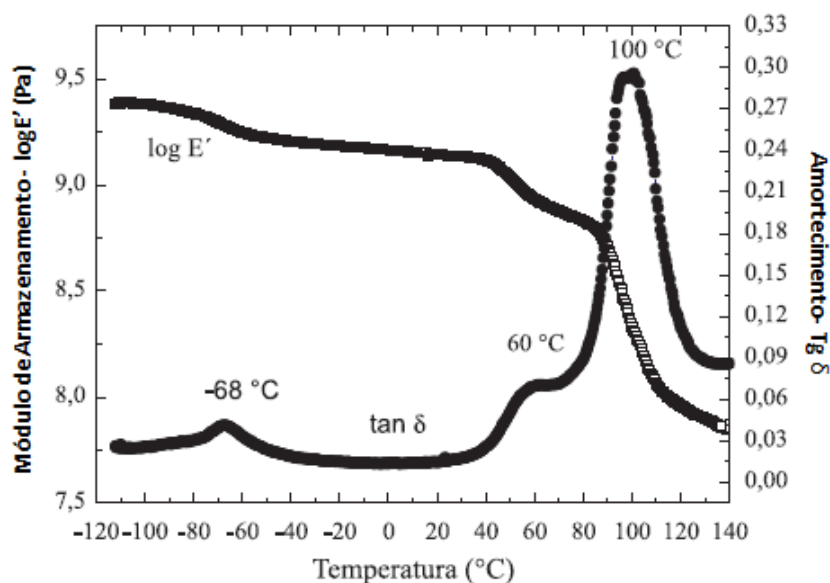


Figura 11: Transição vítrea observada com mudança de patamar do módulo de armazenamento e pico na tangente δ . (ITO et al 2004)

2.2.3 FTIR

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é utilizada na obtenção do espectro infravermelho de absorção, reflexão, fotocondutividade ou de difração de Raman de infravermelhos de um sólido, líquido ou gás. Um espectrômetro FTIR recolhe dados espectrais de alta resolução através de uma vasta gama espectral, conferindo uma vantagem significativa sobre um espectrômetro de dispersão, que mede, ao longo de uma estreita faixa, um comprimento de onda de cada vez. (GRIFFITHS, 2007). Esse tipo de análise pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra.

A espectroscopia no infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de níveis vibracionais). Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos...

O termo “Fourier” se origina do fato de uma transformada de Fourier ser necessária para converter os dados brutos para o espectro real.

O objetivo de qualquer espectroscopia de absorção é medir o quão bem uma amostra absorve a luz em cada comprimento de onda. A maneira mais direta e intuitiva de se realizar essa medição é a técnica de "espectroscopia por dispersão", que consiste em direcionar um feixe de luz monocromática em uma amostra, medir a quantidade de luz absorvida, e repetir para cada comprimento de onda diferente. Já a espectroscopia de transformada de Fourier é uma forma menos intuitiva para se obter a mesma informação. Ao invés de direcionar um feixe de luz monocromática a uma amostra, esta técnica gera um feixe contendo muitas frequências de luz de uma só vez, e mede quanto desse feixe é absorvido pela amostra. Em seguida, o feixe é modificado para conter uma combinação diferente de frequências, dando um segundo ponto de dados. Este processo é repetido várias vezes. Ao final, um computador converte todos estes dados para inferir o que representa a absorção em cada comprimento de onda. (GRIFFITHS, 2007)

Aferindo-se a uma frequência específica ao longo do tempo, diferenças no caráter ou na quantidade de uma ligação em particular podem ser medidas, esse fato torna-se especialmente útil na determinação do grau de polimerização na manufatura de polímeros. As máquinas modernas podem tirar medidas na faixa de interesse com uma frequência de até 32 vezes por segundo. Isso pode ser realizado enquanto se fazem medidas simultâneas com outras técnicas. Dessa forma, as observações de reações químicas podem ser processadas mais rapidamente, de modo mais preciso e exato. Uma ilustração da curva resultante de uma análise de FTIR pode ser vista na Figura 12 e sua interpretação pode ser feita com auxílio da Tabela 1 :

A análise em FTIR pode ser utilizada não apenas para avaliações qualitativas na detecção dos grupamentos químicos presentes em um material como também quantitativa, na determinação do teor de certo grupamento na composição total de um polímero.

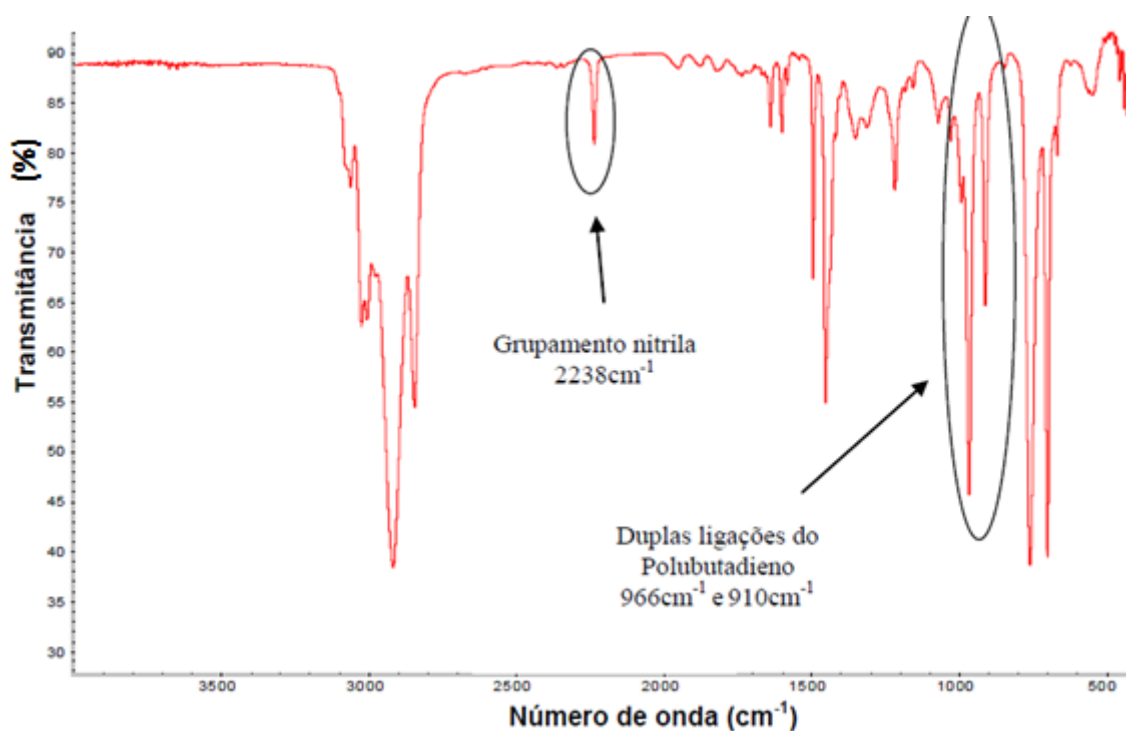


Figura 12: Espectro no infravermelho com identificação dos picos de absorção. (PREZENSKY, 2011)

Tabela 1: Relação da região de absorção de infravermelho com o grupo funcional correspondente. Em destaque aqueles relacionados à acrilonitrila, estireno e butadieno, respectivamente.

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional correspondente
3.640 – 3.610	O – H (álcoois , fenóis)
2.260 – 2.200	C ≡ N (nitrilas)
2.140 – 2.100	– C ≡ C – (alquinos)
1.760 – 1.665	C = O (carbonilas)
1.680 – 1.640	– C = C – (alcenos)
1.500 – 1400	C – C (em anel aromático)
1.470 – 1.450	C – H (alcanos)
1.335 – 1.250	C – N (aminas aromáticas)
1.000 – 650	= C – H (alcenos, trans)

2.2.4 Simulação de Injeção :

Nos dias de hoje, o processo de moldagem por injeção tem se mostrado um dos principais processos de transformação de polímeros devido à sua grande versatilidade e aplicabilidade. Quando um polímero é processado, suas propriedades finais são fortemente influenciadas pelas condições de processamento (TADMOR 1979).

Assim, torna-se necessário estudar o processo de injeção a partir do modelamento matemático do processo utilizando equações baseadas nos princípios de conservação. O modelamento é fundamental para compreender os efeitos do processamento nas propriedades finais da peça moldada. No caso do projeto de moldes de injeção, o domínio do processo mostra-se de grande importância devido ao alto custo desses moldes, onde uma falha no projeto pode acarretar em um aumento excessivo no custo final de fabricação do molde (D'ÁVILLA et al 1997).

A simulação vem como meio de prever o comportamento da massa polimérica no molde, durante as fases de injeção: preenchimento, empacotamento e resfriamento. Com as ferramentas de simulação, pode-se analisar : tempos de enchimento, recalque, refrigeração, temperatura da injeção, saídas de ar, força de fechamento, estado de tensão , dimensionamento de canais de distribuição, análise da eficiência do sistema de refrigeração, empenamento, posicionamento do ponto de injeção, definição de ponto de injeção, definição de perfil de velocidade, tempo de ciclo, peso do produto, deformação nos diferentes eixos...

Os resultados da simulação levam em consideração a curva reológica esperada para cada um dos materiais às diferentes temperaturas de ensaio/processamento, esse tipo de curva pode ser melhor entendida com a Figura 13. Sendo assim, pode-se esperar determinada característica dimensional numa etapa anterior ao processo de injeção de peças plásticas. Essa possibilidade comparativa é extremamente importante quando se trata de desenvolver fornecedores para estratégia do múltiplo fornecimento, *Dual Sourcing*, pois pode-se evitar a etapa de injeção real de peças por predizer não conformidades, diferenças substanciais entre polímeros, ou a impossibilidade de se utilizar mesmos parâmetros de processamento.

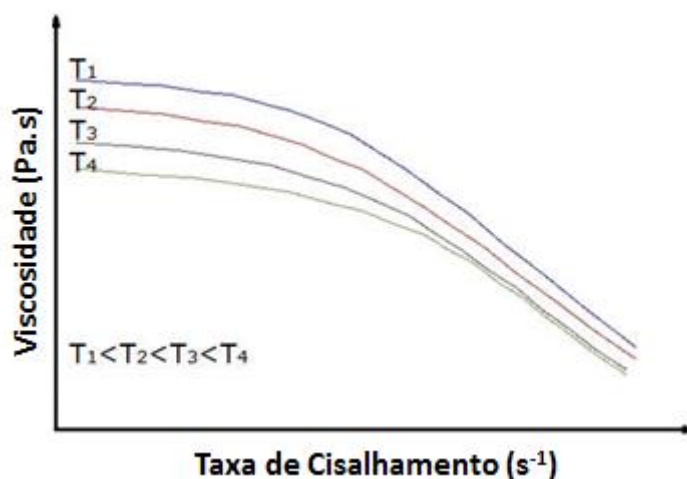


Figura 13: Curva reológica de viscosidade x taxa de cisalhamento para diferentes temperaturas. Retirada de: <https://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/reologia/P%C3%A1ginas/9.%20Outros%20Fatores.html>

Esse tipo de curva reológica é encontrado em programas de simulação de injeção para todos os fornecedores e *grades* (nomes de identificação) de polímeros cadastrados. De posse das curvas de ambos fornecedores, torna-se possível modelar o comportamento dos materiais a partir do conhecimento da deformação da matéria e seu escoamento. O estudo da viscosidade, coeficiente de esforços normais, módulo de armazenamento e perdas explicam o comportamento do material e permitem o controle da qualidade, dimensionamento de sistemas de tubulações, trocadores de calor, filtros, bombas, determinação da funcionalidade de ingredientes no desenvolvimento do produto, determinação da vida de prateleira.

Uma das formas mais comuns de apresentação de curvas reológicas é através da curva log viscosidade (η) x log taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$). Para obtenção dessa curva são necessários ensaios normatizados em reômetros capilares e reômetros de placas paralelas ou cone placa, a fim de que seja varrido todo o comportamento do fundido polimérico, desde altas taxas de cisalhamento até a baixas taxas. Cada processo de fabricação de polímeros opera a uma faixa de taxa de cisalhamento particular. O processo de injeção, por exemplo, é o que submete o material polimérico às maiores taxas de cisalhamento, como pode ser visto na Figura 14:

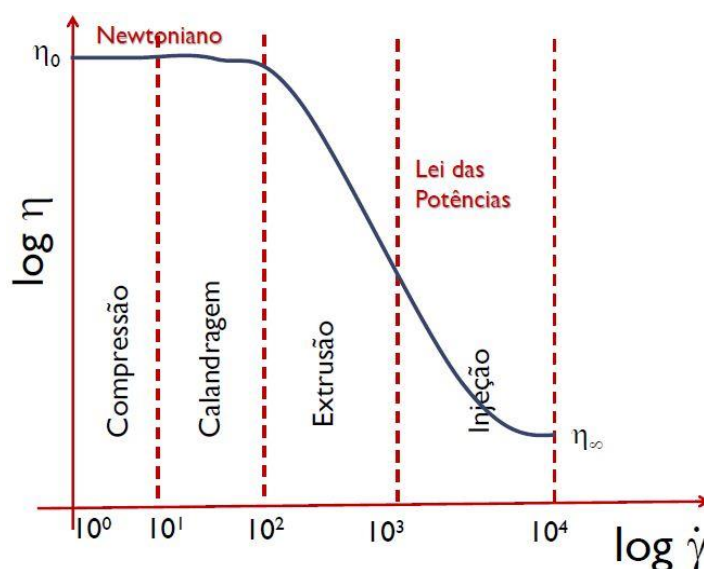


Figura 14: Relação entre viscosidade, taxas de cisalhamento e processos de fabricação. Retirada de apresentação de aula disciplina SMM0315 – Processamento de Materiais IX: Polímeros – EESC-USP.

Ainda que o processo de injeção esteja localizado a altas taxas de cisalhamento, vale ressaltar que durante a etapa final desse processo, que consiste no resfriamento, recalque, empacotamento e densificação da massa polimérica, o processo passa a operar a baixas taxas de cisalhamento (como a ocupada pelo processo de compressão na Figura 14).

2.2.5 MFI

A medida do MFI (Índice de Fluidade do Fundido) dá informações sobre a facilidade com que flui um polímero fundido. Define-se como a massa de polímero, em gramas, que passa durante 10 minutos por um capilar com diâmetro e comprimento específicos, quando lhe é aplicada uma pressão pré definida a uma determinada temperatura. Quanto maior o índice de fluidez de um determinado material, menor será sua viscosidade. Isso porque a viscosidade é definida como a resistência ao fluxo do material.

2.2.7 ESCR (Resistência à Quebra sob Tensão Ambiental)

A ESC (Quebra sob Tensão Ambiental) é a causa mais comum para falhas em polímeros (WRIGHT, 2001). Consiste em um mecanismo acelerado de falha de um material solicitado mecanicamente em presença de um agente químico.

Há uma série de hipóteses sobre a forma como certos reagentes atuam em polímeros sob tensão. Como o fenômeno ESC é visto com maior frequência em polímeros amorfos, as

teorias sobre o mecanismo da ESC muitas vezes giram em torno de interações de líquidos com estas regiões amorfas dos polímeros. Uma dessas teorias sugere que o líquido possa difundir-se no polímero causando seu inchamento, que promove um aumento da mobilidade de cadeias. O resultado é a diminuição na tensão de escoamento e temperatura de transição vítrea (T_g), bem como uma plastificação do material o que leva a fissuras em tensões e deformações mais baixas. Uma segunda hipótese é de que o líquido possa reduzir a energia necessária para criar novas superfícies no polímero por molhamento e, portanto, potencializar a formação de vazios, fato bastante relevante no processo de formação de fissuras. O processo de ESC ocorre como ilustrado na Figura 15.

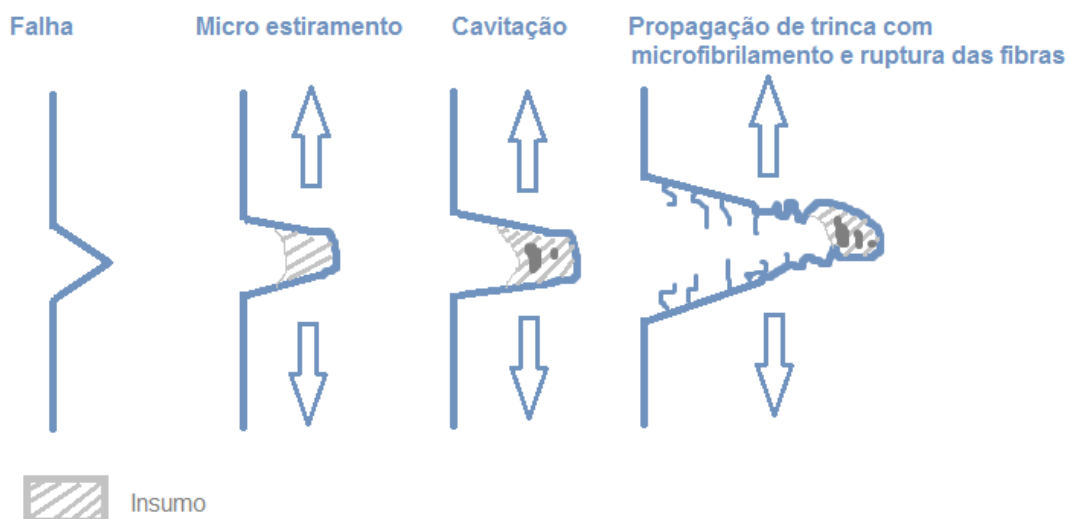


Figura 15:Estágios de propagação de trinca por ESC. Adaptado: Autora, 2015.

A avaliação de ESC pode ser realizada por meio do ensaio de corpo de prova flexionado (ISO 22088:3 e ASTM D543-06), onde os corpos de prova ficam sob deformação constante por 24 horas com insumos sobre suas superfícies tracionadas e em ambiente com temperatura controlada. Após este período, as amostras de materiais com e sem insumos são comparadas em ensaios mecânicos e visuais. A montagem do ensaio de tira flexionada pode ser vista na Figura 16:

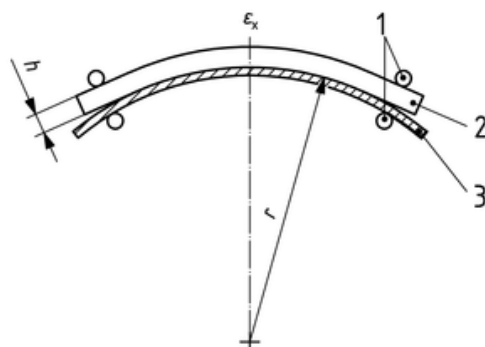


Figura 16:Montagem do ensaio para verificação de ESCR segundo ISO 22088.

Fonte: <https://www.iso.org/obp/ui#iso:std:iso:22088:-3:ed-1:v1:en>

Onde:

1 = Braçadeiras

2 = Corpo de prova (onde a região tracionada entra em contato com o insumo analisado e a região sob compressão se apoia sobre a base)

3 = Base

h = Espessura do corpo de prova

r = Raio de curvatura da base

ε_x = Deformação nominal na superfície tracionada.

A caracterização da ESC tem especial importância para o item gaveta *dispenser* estudado, pois essa gaveta tem como função acomodar insumos de limpeza para roupas, estando em constante contato com diferentes agentes químicos.

2.2.8 Análise de Tensão Superficial e Adesividade

O conhecimento da tensão superficial de polímeros é muito importante na tecnologia de plásticos, tintas, têxteis e adesivos. A tensão superficial está diretamente correlacionada a conceitos de molhabilidade e adesão. Esse tipo de análise é especialmente importante quando se deseja não só desenvolver novo fornecedor de polímero como um novo polímero, com diferente composição da habitual.

Ainda que seja tema de grande relevância, no presente trabalho essa técnica não será aprofundada visto que os materiais estudados são de mesma família e serão utilizados sob mesmos parâmetros de injeção, equipamentos e moldes. Com isso, as características de tensão

superficial não apresentarão mudanças significativas entre os ABS estudados, como pode ser visto com auxílio da Figura 17.

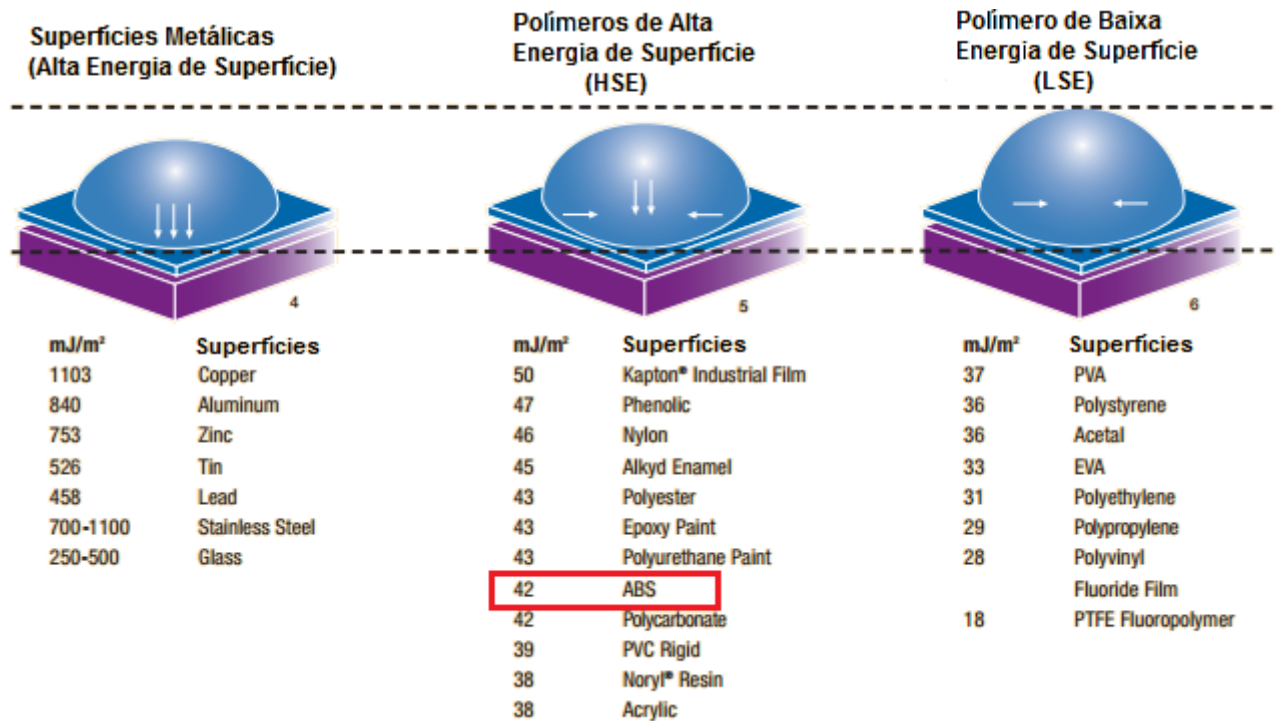


Figura 17: Comparação de energia de superfície entre diferentes materiais com destaque para o ABS. Quanto maior a tensão superficial, menor a energia de superfície e o molhamento. Retirado e adaptado de: www.3M.com/adhesives.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Os polímeros utilizados para estudo são: ABS fornecido pela empresa LG Chem com *grade* LG HG173 e ABS de *grade* CYCOLAC MG47 fornecido pela SABIC Innovative Plastics. Para uma identificação mais simples e direta, a partir de agora esses polímeros serão também referenciados por “ABS L” e “ABS S”, respectivamente. Ambos polímeros são sintetizados pelo processo de emulsão e possuem como características a alta fluidez e brilho, sendo recomendados para uso no processo de injeção de peças plásticas.

As peças a serem afetadas pelo desenvolvimento de novos fornecedores de ABS escolhidas são componentes de máquinas de lavar roupas. Esses itens possuem utilidade, criticidade e dimensões bastante diferentes e foram escolhidos dessa maneira para que se entenda sob quais aspectos, dimensões e proporções as diferenças dos polímeros passam a ser relevantes. As ilustrações dos componentes são vistas nas figuras 18 a 20

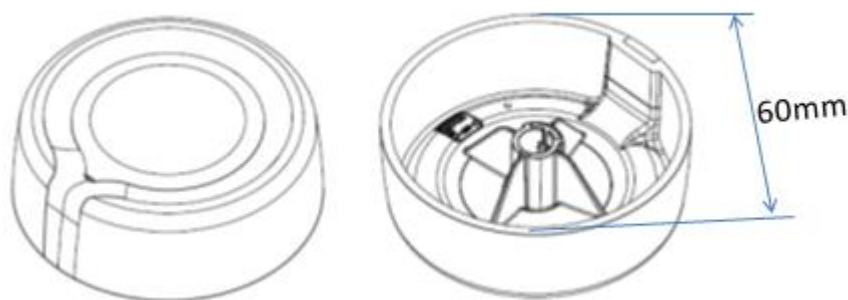


Figura 18: Vista isométrica do botão.

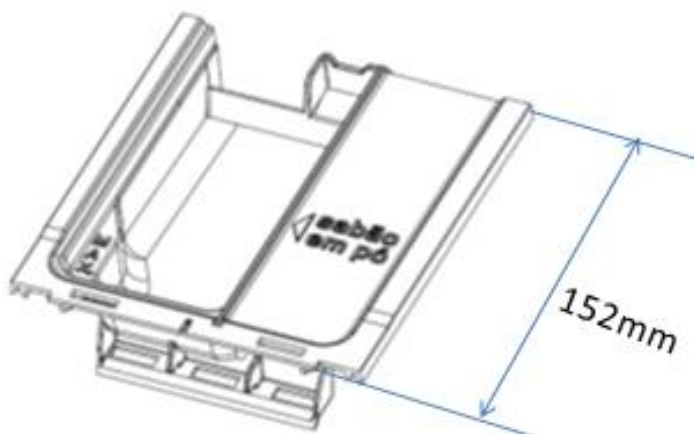


Figura 19: Vista isométrica da gaveta.

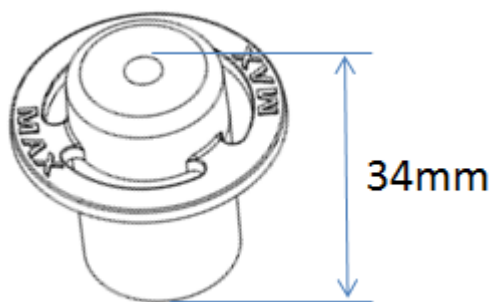


Figura 20: Vista isométrica do sifão.

3.2 Métodos

As primeiras informações coletadas referentes aos materiais foram as listas técnicas (*Data Sheet*) disponibilizadas pelos dois fornecedores estudados em bancos de dados de materiais como “*Prospector*” e “*Matweb*”. Os dados foram retirados do site *materials2.ulprospector.com* buscando-se os nomes comerciais das duas matérias primas estudadas: CYCOLAC MG47 e LG HG173. Foi realizada a comparação de algumas propriedades, como exposto na Tabela 2. As demais propriedades não listadas na tabela podem ser conferidas nos anexos 1 e 2.

Tabela 2: Comparação de propriedades das matérias primas ABS S e L com destaque para as maiores diferenças encontradas.

PROPRIEDADE	norma	unidade	ABS S	ABS L
Densidade	ASTM D792	g/cm ³	1,04	1,05
Dureza Rockwell	ASTM D785	Escala R	112	110
Módulo de Tensão	ASTM D638	MPa	2270	2350
Módulo de Flexão	ASTM D790	MPa	2300	2650
Resistência à Flexão	ASTM D790	MPa	70,0	74,5
Resistência à Tração	ASTM D638	MPa	44,0	46,1
Resistência ao Impacto Izod 23°C (3,18mm) com entalhe	ASTM D256	J/m	320	240
Temperatura de amolecimento	ASTM D1525	°C	99	94
Índice de Fluidiez	ISO 1133	g/10min	18	24

Foi realizada uma análise dos dados, que apontou para certas diferenças entre os materiais estudados (ABS S e L), principalmente com relação à resistência ao impacto e índice de fluidez.

A fim de determinar o comportamento térmico e investigar a possível presença de contaminantes ou aditivos nos polímeros estudados, foi realizada a análise em DSC por compensação de potência no equipamento DSC 8000 da Perkin Elmer.

As amostras a serem analisadas por DSC foram prensadas e encapsuladas no porta amostras padrão de alumínio. As medidas foram realizadas com a massa das amostras variando entre 5 e 7 mg. A programação da rota de temperaturas para análise em DSC seguiu os seguintes passos:

- 1) Isoterma por 1 minuto a -60.00°C (--)
- 2) Aquecimento de -60.00°C to 200.00°C a uma taxa de $10.00^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (/)
- 3) Isoterma por 2.0 minuto a 200.00°C (--)
- 4) Resfriamento de 200.00°C a -60.00°C a uma taxa de $10.00^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (\)
- 5) Isoterma por 1.0 minuto a -60.00°C (--)
- 6) Aquecimento de -60.00°C a 200.00°C a uma taxa de $10.00^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (/)

Essa programação pode ser entendida com auxílio da Figura 21:

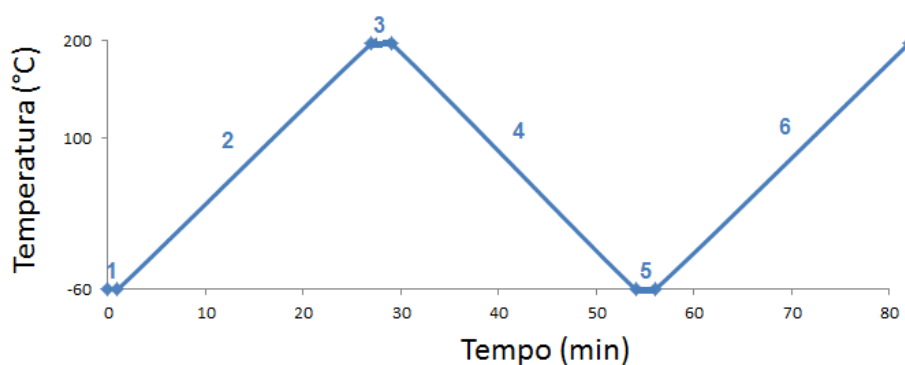


Figura 21: Programação de tempos e temperaturas para análise em DSC.

O primeiro ciclo de aquecimento foi necessário para que se apagasse o histórico térmico do material causado no seu processo de produção. A partir desse primeiro ciclo de anulação do histórico térmico têm-se os dados verdadeiros dos ABS sob mesmas condições iniciais. As medidas de DSC também foram realizadas com taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ visando aumentar a sensibilidade de detecção das temperaturas de transição pelo DSC. A Tg (Temperatura de Transição Vítrea) foi identificada pelo método de meio Cp extrapolado, que consiste na determinação da Tg pelo ponto médio da faixa de temperaturas que causam

mudança do calor específico. Duas retas paralelas são traçadas na curva: uma no início da mudança do calor específico da amostra e outra no final dessa mudança. A Tg encontra-se na metade da distância dessas duas retas.

Após análise por DSC, foi realizada análise em DMTA para caracterização do comportamento termomecânico dos materiais e detecção da Tg do polibutadieno, que por ser próxima a -70°C não seria observada pelo equipamento de DSC capaz de atingir temperaturas mínimas de -60°C . Os corpos de prova foram obtidos por prensagem a quente a 230°C (temperatura de processamento). O equipamento utilizado foi o DMA 8000 da Perkin Elmer sob as seguintes condições de ensaio:

- Dimensão CP ABS L (c =10mm, l =8,95mm, e =0,4mm)
- Dimensão CP ABS S (c =10mm, l =8,45mm, e =0,77mm)
- Faixa de temperaturas varridas : -100°C a 120°C
- Modo de tração
- Frequência 1Hz,
- Taxa de aquecimento $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- Deslocamento: 50 μm ,
- Força: 10N

Para determinação dos teores dos componentes acrilonitrila, butadieno e estireno dos materiais, foi realizada análise quantitativa em FTIR por reflectância com o equipamento Perkin Elmer Spectrum 100, com 8 varreduras e 3 análises por fornecedor. Os dados fornecidos pelo software da Perkin Elmer foram manipulados no programa OriginPro 8.5. A caracterização foi realizada a partir de dois finos filmes de ABS obtidos por prensagem a quente a uma temperatura de 230°C . Os filmes foram obtidos a partir de grânulos (*pellets*) de ABS de cada um dos dois fornecedores. Não houve controle de pressão uma vez que o método utilizado na análise em FTIR foi a reflectância.

Para esse tipo de análise quantitativa, trabalhou-se com a curva Absorbância x Número de Onda resultante do ensaio em FTIR sem aplicação de correções de linha base. O teor de certo grupamento químico foi determinado a partir da altura da banda de absorção correspondente ao grupamento químico avaliado: 2236cm^{-1} , 1493cm^{-1} e 966cm^{-1} relativas ao grupamento nitrila $\text{C} \equiv \text{N}$ da acrilonitrila, ligações C-C em anel aromático do estireno e

ligações =C-H do polibutadieno, respectivamente, de acordo com o método descrito por Montovani. Esses dados podem ser analisados com o auxílio da Tabela 1.

Além disso, foram utilizados valores das absorptividades relativas (K_i) para cada monômero do ABS como pode ser visto na Tabela 3 na sequência.(MONTOVANI, 2002).

Tabela 3: Identificação de picos dos comonômeros do ABS e suas constantes de absorptividade relativas. As constantes K1, K2, K3 foram retiradas de MONTOVANI, 2002.

Comonômero	Nº de onda (cm⁻¹)	Absortividade
Acrilonitrila	2236	0,8229 (K1)
Estireno	1493	0,8364 (K2)
Butadieno	966	1,5040 (K3)

O cálculo do percentual de cada componente é dado pela equação 1:

$$C_i (\%) = \frac{(A_i / K_i)}{(A_1 / K_1) + (A_2 / K_2) + (A_3 / K_3)} * 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Onde: C_i é a concentração de cada comonômero a ser determinado (%),

A_i é a absorbância relativa de cada comonômero medido no espectro,

K_i é a absorptividade relativa a cada um dos comonômeros de acordo com a Tabela 3.

A_1 é a absorbância relativa à banda em 2236 cm⁻¹,

A_2 é a absorbância relativa à banda em 1494 cm⁻¹,

A_3 é a absorbância relativa à banda em 966 cm⁻¹,

O método de simulação foi um complemento para o estudo. Com ele fez-se uma avaliação qualitativa e complementar aos demais resultados encontrados.

Para simulação de injeção, o programa utilizado visando prever os valores dimensionais finais das peças foi o Mold Flow® no modo de análise dimensional. Os materiais CYCOLAC MG47 (ABS S) e LG HG173 (ABS L) já estavam cadastrados no banco de dados do programa com informações referentes às propriedades reológicas e mecânicas dos polímeros disponibilizadas pelos fornecedores.

A primeira ação realizada no programa de simulação foi a análise das curvas reológicas dos dois materiais sob mesma temperatura de ensaio. Esses dados estavam disponíveis no banco de informações do próprio programa. Em alguns casos, as temperaturas de ensaio das duas matérias primas ainda que não fossem exatamente as mesmas, puderam ser interpoladas e comparadas sob mesmos parâmetros.

Quanto aos itens selecionados para estudo, por se tratarem de peças com mais de cinco anos, algumas informações referentes ao projeto dos canais de refrigeração dos moldes foram perdidas e tiveram que ser refeitas ou aproximadas. Mas, como o objetivo principal deste trabalho é a comparação entre duas matérias primas para aplicações especificadas, foi decidido que se as alterações fossem feitas para ambas, a comparação continuaria plausível, visto que o molde e parâmetros de injeção seriam idênticos para os dois polímeros. Algumas das aproximações comuns às três peças são listadas na Tabela 4.

Tabela 4: Simplificações e considerações para simulação.

SIMPLIFICAÇÕES / CONSIDERAÇÕES DO MODELO
- MODELO 3D (composto por tetraedros, padrão do programa)
- REFRIGERAÇÃO DA CAVIDADE - FORAM RODADAS 2 SITUAÇÕES: * SEM MODELAR CANAIS: TEMPERATURA HOMOGÊNEA IDEAL * MODELANDO CANAIS GENÉRICOS: OCORRÊNCIA DE PONTOS QUENTES
- DIMENSIONAMENTO DOS CANAIS DE ALIMENTAÇÃO GENÉRICO PARA CONSIDERAR PERDA DE PRESSÃO. APENAS GATE FOI DIMENSIONADO CONFORME REAL (medindo-se diâmetro do ponto de injeção)
- FOI USADO <i>SCALE</i> 0.5% NO MODELO, CONFORME MOLDES PARA ABS (devido a contração natural esperada para o material)

Para avaliar o grau de impacto das diferenças reológicas no dimensional final das peças selecionadas, foram comparados os resultados de ambos ABS para cotas consideradas críticas. As cotas aferidas para cada componente, suas posições e valores podem ser conferidas nas Figuras 22 a 27.

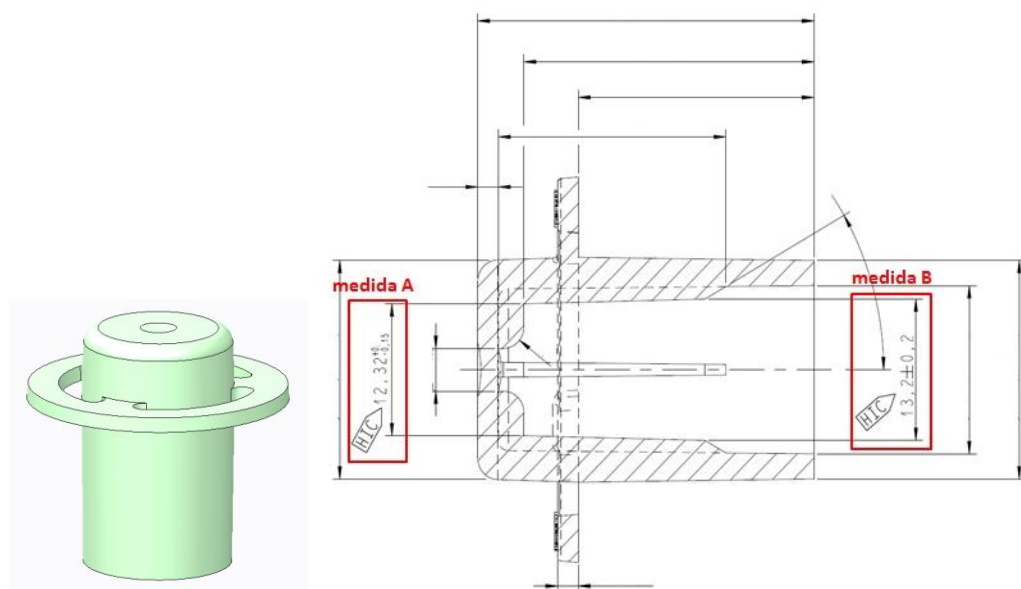


Figura 22: Cotas a serem analisadas para o sifão: dimensões das travas no interior do sifão que garantem seu correto encaixe. Medida A apresenta cota HIC 12,32 +- 0,15 mm. Medida B: cota HIC 13,2+- 0,2mm



Figura 23:Na sequência: Dimensionamento do canal de injeção para considerar perda de pressão. Indicação das orientações X e Z onde foram medidas as dimensões após resfriamento da peça simulada.

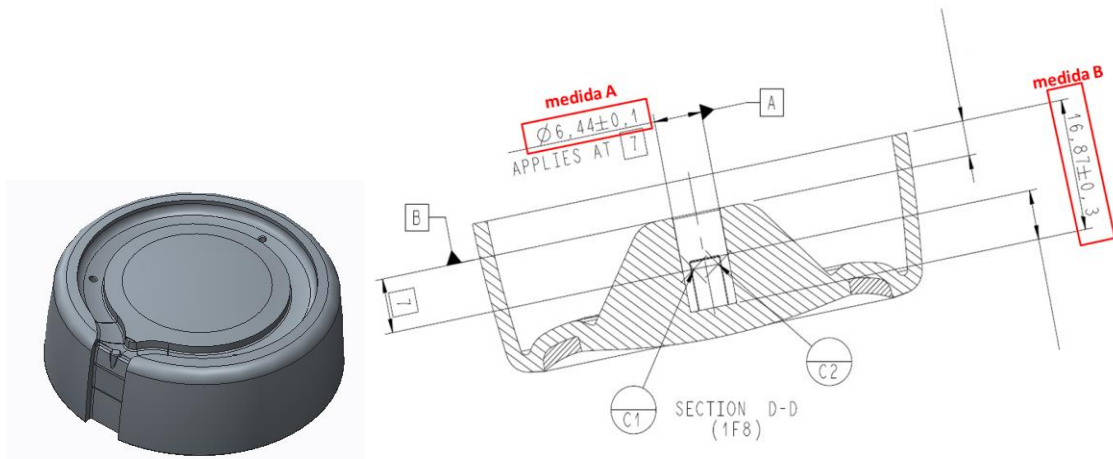


Figura 24: Cotas a serem analisadas para o botão . Dimensões referentes ao encaixe com o eixo encoder e interação com console. Medida A com cota $6,44 \pm 0,1$, medida B com cota $16,87 \pm 0,3$ mm

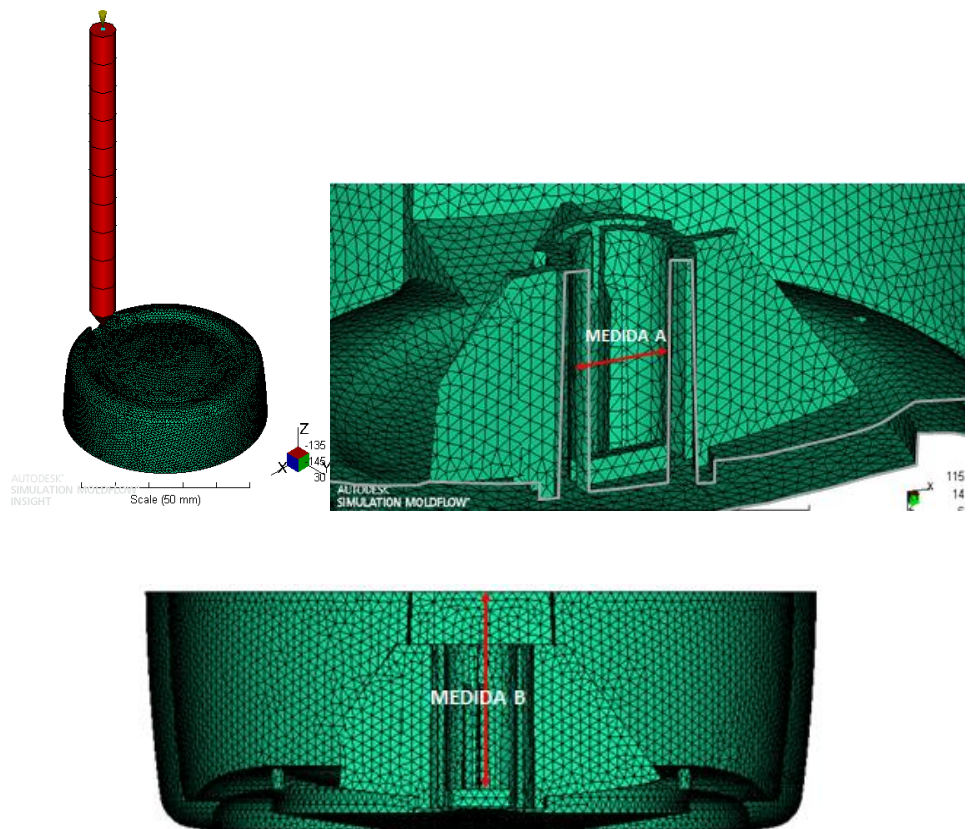


Figura 25: Na sequência: Dimensionamento do canal de injeção para considerar perda de pressão. Indicação das regiões medidas para as cotas A e B.

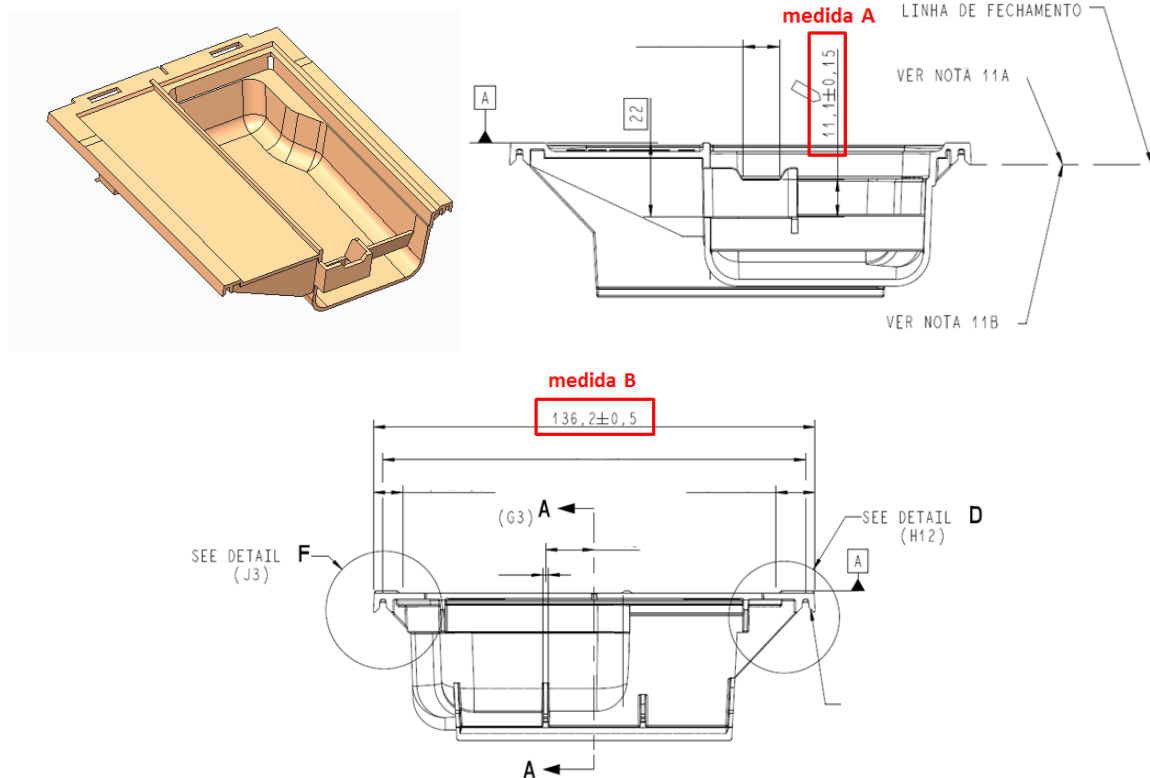


Figura 26: Cotas para a gaveta. Dimensões referentes à posição da trava de segurança e ao encaixe da gaveta no conjunto *dispenser*, respectivamente. Medida A: $11,1 \pm 0,15$ mm, medida B: $136,2 \pm 0,5$ mm

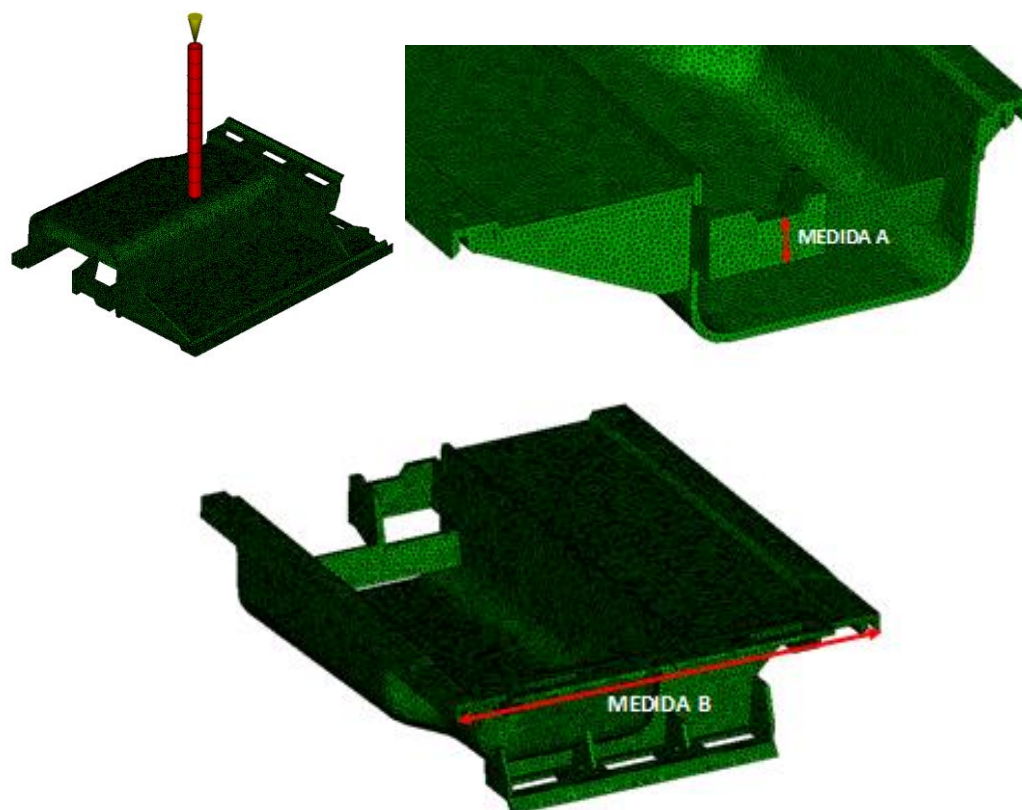


Figura 27 Na sequência: Dimensionamento do canal de injeção para considerar perda de pressão..
Indicação das regiões medidas para as cotas A e B.

Visto que (apesar das diferenças de certas propriedades) as semelhanças entre os materiais era considerável, fez-se a injeção de componentes com as duas matérias primas sob mesmos parâmetros de processamento a fim de compará-las. Com os componentes já injetados, a próxima etapa consistiu na realização de análises metrológicas de cotas críticas ou consideradas mais importantes e teste de impacto para o componente mais crítico nesse aspecto, que no estudo é a gaveta *dispenser*.

O resultado da análise metrológica real foi obtido com auxílio de paquímetros e equipamentos de medição tridimensional. Os dados resultantes dessas medições foram investigados no programa de análise estatística JMP 8.0. Esses dados foram avaliados através do método COV (Componentes de Variação), onde se busca entender a influência e relevância de cada fator considerado no resultado final. Os componentes de variação levados em consideração foram: 1) matéria prima (ABS L e S), 2) cavidades do molde e 3) amostras. A premissa inicial neste trabalho de desenvolvimento de fornecedores é que a maior variação esteja entre as cavidades ou amostras, provando que o material pode ser substituído sem grande interferência nos resultados esperados.

O ensaio de impacto necessário para a gaveta selecionada foi realizado a partir de testes de queda (*drop test*) segundo norma da empresa responsável pelas peças. O teste consiste na soltura da gaveta a uma determinada altura e ângulo em relação ao chão. Os parâmetros de execução deste ensaio não podem ser descritos em respeito ao sigilo quanto às normas internas da empresa.

Para análise da ESCR (Resistência à Quebra sob Tensão Ambiental), foi realizado o teste de corpo de prova flexionado segundo a metodologia descrita pela ISO 22088:3. A montagem dos corpos de prova realizada para o experimento se assemelha à apresentada na Figura 28.

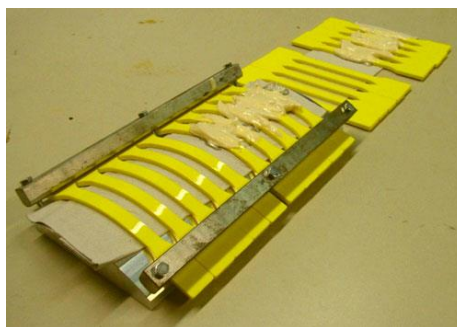


Figura 28: Ensaio de corpos de prova flexionados segundo ISO 22088:3 para avaliação de ESCR.
Fonte: http://www.kunststoff-institut.de/grafiken/gross/resistance_test.jpg

Este ensaio foi realizado utilizando-se amostras padrão (sem insumos) e amostras com 3 diferentes e principais insumos da lavanderia e 1 insumo de refrigeração considerado o de maior interferência química (A,B,C,e D, respectivamente), já que esses são os mais prováveis de terem contato com as peças estudadas. Após realização do ensaio por corpos de prova flexionados, todas as amostras foram submetidas ao ensaio de tração segundo norma ASTM D638.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante conferência das fichas técnicas dos ABS, foi observado que as características mais discrepantes entre elas foram resistência a impacto e índice de fluidez. Essas informações fizeram com que uma análise mais detalhada da composição do ABS fosse realizada. O fato do material ABS L possuir menor resistência a impacto sinalizou uma possível presença da fase elastomérica do polibutadieno em menor quantidade ou menor adesão entre a fase dispersa do polibutadieno na matriz de SAN. A partir dessa observação, fizeram-se necessárias análises em DSC e DMTA, para verificar a possível presença de aditivos e estudar os comportamentos térmico e termomecânico dos dois polímeros e FTIR para determinar o teor de cada elemento nos ABS. Além disso, a diferença entre índices de fluidez apontou para necessidade de se realizar simulações de injeção, pois o índice de fluidez relaciona-se diretamente com a viscosidade do fundido, distribuição de peso molecular e contração do polímero. O resultado do MFI já fornece indícios de possíveis diferenças entre os polímeros no momento do empacotamento, que resultariam em diferenças de contração e, consequentemente dimensionais. A simulação teve por finalidade verificar se o processo seria afetado com a mudança de fornecedores de ABS e se seriam mantidas as características dimensionais das peças considerando os limites de especificação e tolerâncias para as cotas analisadas.

As curvas do aquecimento a 20°C/min realizado no DSC para as duas amostras são expostas na Figura 29.

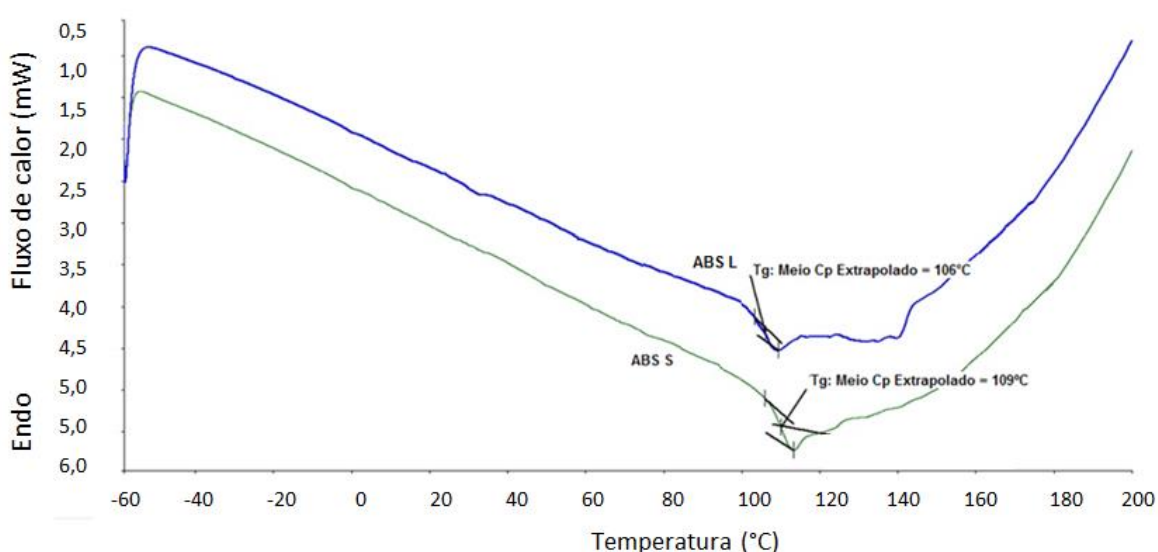


Figura 29: Curvas DSC para ABS L e S, obtidas a partir do aquecimento a 20°C/min. Identificação de Tgs.

As temperaturas de transição vítrea detectadas são referentes apenas à fase SAN, indicando que após o processo de polimerização não há mais poliestireno ou poliácridonitrila dissociados. Embora tenha sido observada uma diferença entre as temperaturas de transição vítrea dos dois materiais: 106°C para o ABS L e 109°C para o ABS S, essa diferença não é considerada relevante quando abaixo de 5°C. Além da detecção da Tg do SAN, com a técnica de DSC foi principalmente observado que ambos materiais não possuem aditivos ou elementos que não SAN pela ausência de outras Tgs ou indícios de degradação.

A análise por DMTA foi capaz de revelar a temperatura de transição vítrea da fase de polibutadieno que ocorre a -73,2°C para o ABS L e -73,6°C para o ABS S (temperaturas identificadas por picos na curva de amortecimento e quedas no módulo de armazenamento). Como pode ser visto na Figura 30. Além disso, pode-se notar que a intensidade do pico de tangente δ para a fase borrachosa é muito inferior à do pico da fase SAN, pois a fase elastomérica é minoritária no sistema. (ITO,2004).

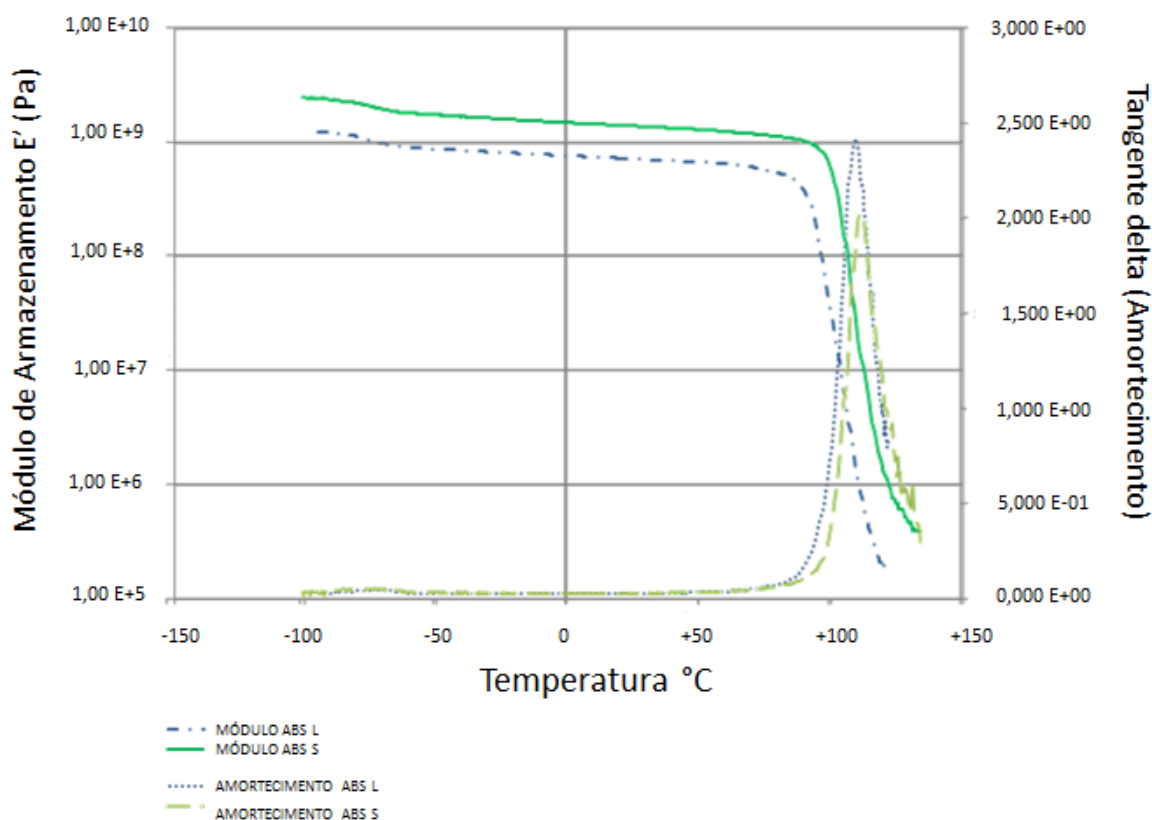


Figura 30: DMTA ABS L e S, onde queda do módulo de armazenamento indica Tg assim como pico em Tangente delta (Amortecimento).

Com análise do módulo de armazenamento dos dois materiais é possível verificar apenas dois momentos que queda, referentes às duas transições vítreas: do polibutadieno e da fase SAN, respectivamente.

Após análise quantitativa em FTIR para determinação dos teores de comonômeros em ABS, obtiveram-se os resultados com seus respectivos desvios padrão quadráticos mostrados na

Figura 31:

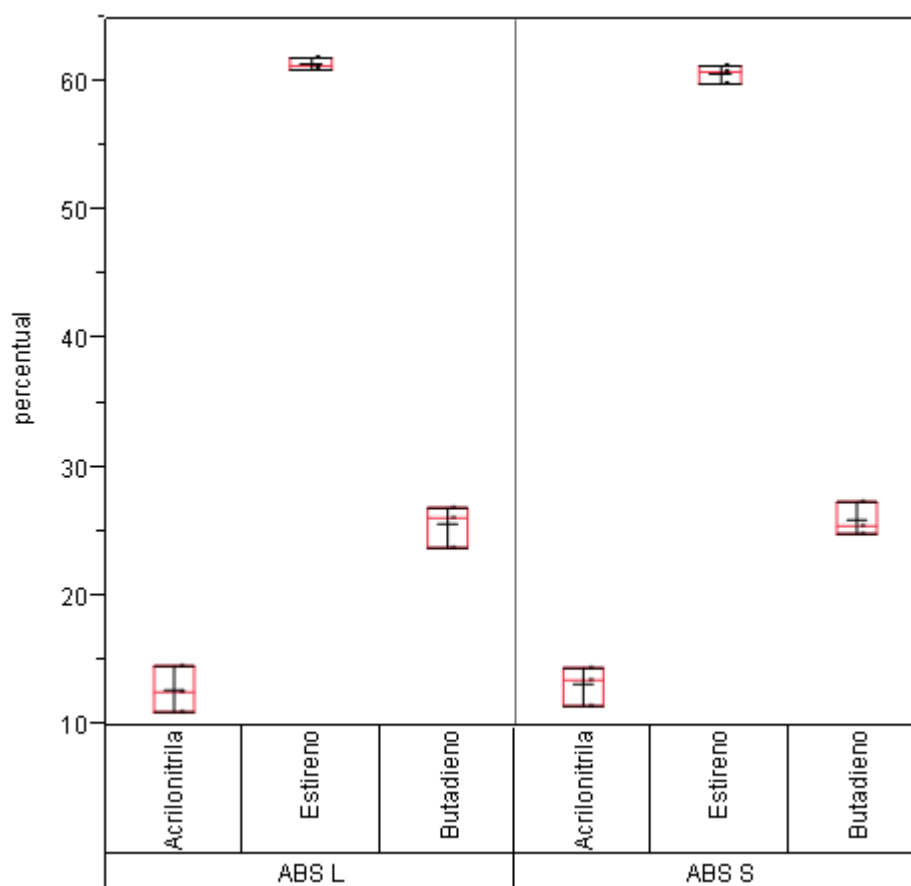


Figura 31: Percentual de comonômeros nos ABS L e S e seus respectivos desvios padrão.

Considerando os desvios, pode-se afirmar que os dois ABS possuem a mesma composição, além de fase SAN predominante em relação a fase elastomérica, dado que a soma de acrilonitrila e estireno é superior à quantidade de comonômeros polibutadieno. Vale ressaltar que, ainda que os ABS possuam a mesma composição, podem variar quanto a proporção de estireno/acrilonitrila no componente SAN, quantidade de SAN grafitizado, tamanho das partículas de borracha e distribuição de tamanho de partícula.

Como forma de melhor entender essas possíveis diferenças morfológicas, a próxima etapa consistiu na comparação de curvas reológicas dos materiais a diferentes temperaturas como mostram as Figuras 32 e 33:

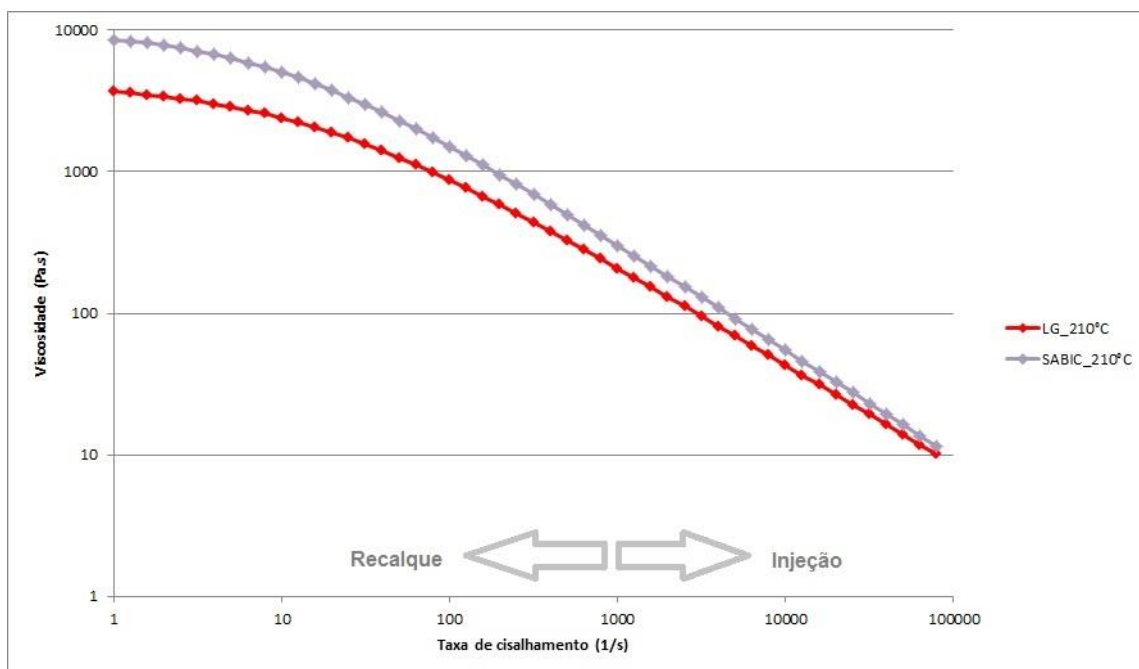


Figura 32: Curvas reológicas para ABS SABIC (CYCOLAC MG47) e LG (LG HG173) para uma temperatura de 210°C

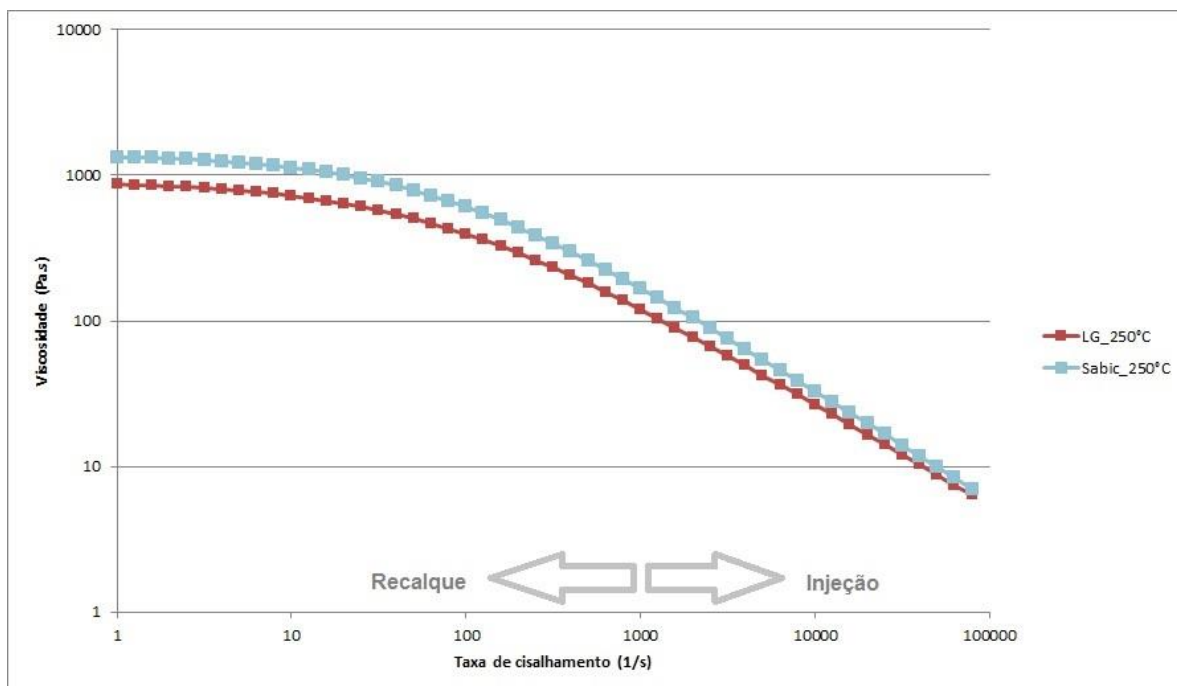


Figura 33: Curvas reológicas para ABS SABIC (CYCOLAC MG47) e LG (LG HG173) para uma temperatura de 250°C

Com a análise destas curvas reológicas é possível prever que o comportamento desses materiais será muito semelhante no momento da injeção a altas taxas de cisalhamento. Entretanto, no período de empacotamento, operado a baixas taxas, o ABS L, por ser menos viscoso, tende a contrair menos, podendo resultar em maiores dimensionais finais. Além disso, a curva fornece fortes indícios para uma maior massa molar do ABS S. Levando-se em consideração a estrutura esperada para o ABS : matriz de SAN, com partículas discretas de polibutadieno enxertados com SAN; a maior massa molar significaria maior cadeia do SAN grafitizado e, conseqüentemente, uma melhor adesão das partículas de polibutadieno na matriz SAN. Como o elemento responsável pela maior resistência a impacto é o polibutadieno, esta maior adesão na matriz se traduziria como maior resistência a impacto do ABS S, conforme foi observado durante comparação de fichas técnicas.

Para avaliar o grau de impacto da diferença de viscosidade no dimensional final das peças selecionadas, foi realizada simulação de injeção e comparados os resultados de ambos ABS para cotas consideradas críticas. Em paralelo, as três peças foram injetadas com ABS dos dois fornecedores sob mesmos parâmetros de injeção, visando confrontar os resultados reais com os previstos por simulação.

A primeira peça analisada foi o sifão, vista na Tabela 5. As médias foram obtidas considerando direções X e Z com condições sem refrigeração (temperatura homogênea ideal) e com modelamento de canais de refrigeração (ocorrência de pontos quentes)

Tabela 5: Resultados dimensionais esperados para as medidas A e B do sifão.

	MÉDIA A (mm)	MÉDIA B (mm)	DESV_PAD_A	DESV_PAD_B
ABS L	12,289	12,72	0,006	0,5
ABS S	12,287	12,71	0,006	0,5

A relação entre o dimensional LG/SABIC considerando as médias de A e B foi 100,02%. Isto é, o dimensional das peças injetados com ABS LG tende a ser ligeiramente maior que as peças injetadas com ABS SABIC. O maior desvio padrão em B aponta para uma maior variação dimensional da medida B, o que leva a crer que essa região possua maior influência da contração do que a região A.

A análise dimensional real e o estudo dos componentes de variação para as medidas A e B do sifão podem ser vistas nas Figuras 34 e 35. As linhas vermelhas contínuas significam

os limites para a cota crítica considerando suas tolerâncias. A linha laranja demarca a média dos valores encontrados para cada uma das duas matérias primas e as linhas horizontais finas verdes marcam as médias dos valores para cada cavidade.

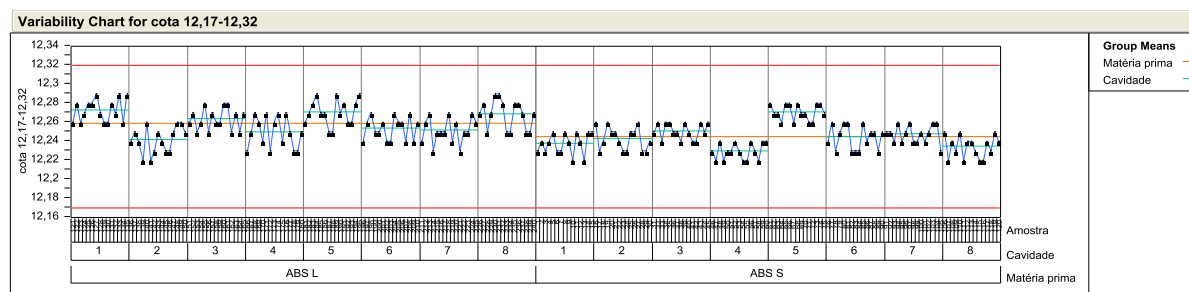


Figura 34: Análise dos componentes de variação matéria prima, cavidade e amostra para a MEDIDA A do sifão.

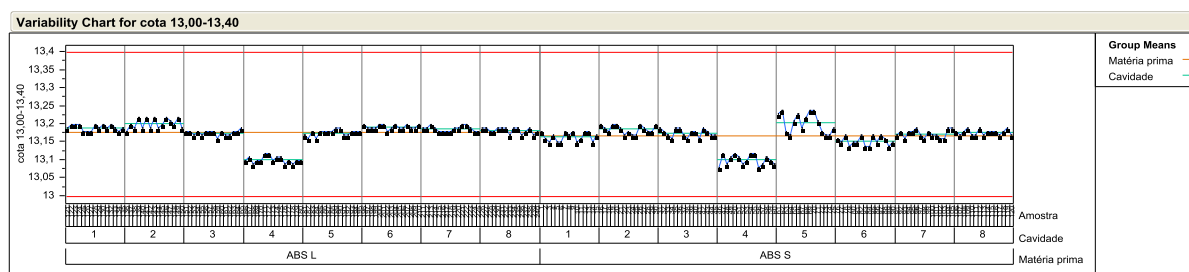


Figura 35: Análise dos componentes de variação matéria prima, cavidade e amostra para MEDIDA B do sifão.

Pela análise dos resultados dimensionais reais, nota-se que todas as amostras dos dois fornecedores apresentam-se dentro das tolerâncias e sob controle de processo. Entretanto, pode-se notar que na medida B (Figura 35) há uma variação dos resultados comum aos dois materiais na cavidade 4. Esta cavidade, por estar em um molde antigo, provavelmente perdeu suas características geométricas e de acabamento inicial. Com relação a análise por simulação, pode-se dizer que, principalmente para a medida A, o dimensional apresentado pelo ABS L tende a ser ligeiramente maior que o ABS S, como pode ser visto através da comparação das linhas horizontais laranjas (médias de dimensionais) na Figura 34 referente à medida A.

O processo de avaliação das demais peças selecionadas seguiu os mesmos passos descritos para o sifão. A segunda peça medida foi o botão, e também foi realizada a simulação com e sem canais de resfriamento do molde. Os resultados podem ser vistos na Tabela 6:

Tabela 6: Resultados dimensionais esperados para as medidas A e B do botão.

	MÉDIA A (mm)	MÉDIA B (mm)	DESV_PAD_A	DESV_PAD_B
ABS L	6,435	16,76	0,003	0,013
ABS S	6,432	16,73	0,002	0,018

A relação entre o dimensional LG/SABIC considerando as médias de A e B foi 100,10%. Igualmente à situação do sifão *dispenser*, há indicações que as peças injetadas com ABS L tendam a ser ligeiramente maiores que as peças injetadas com ABS S. O maior desvio padrão em B aponta para uma maior variação dimensional da medida B, o que leva a crer que essa região possua maior influência do efeito da contração do que a região A.

A análise dimensional real e o estudo dos componentes de variação para as medidas A e B do botão podem ser vistas nas Figuras 36 e 37:

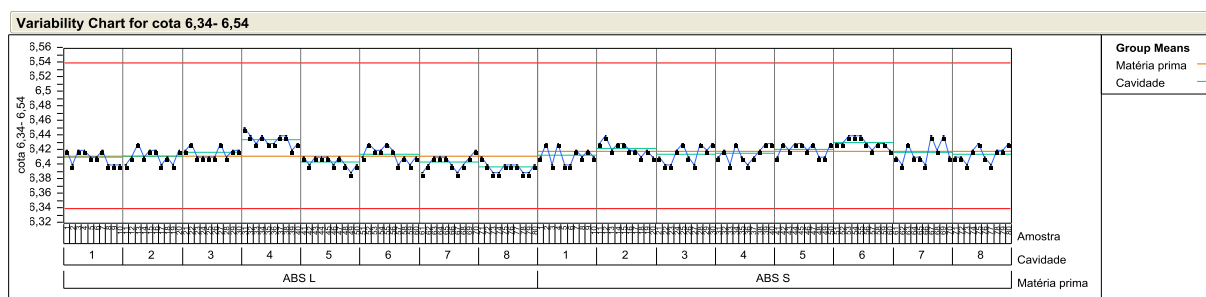


Figura 36: Componentes de variação matéria prima, cavidade e amostra para a MEDIDA A do botão.

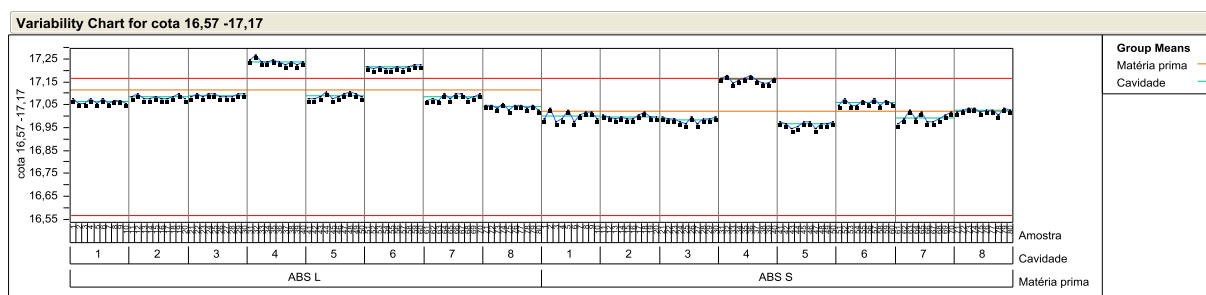


Figura 37: Componentes de variação matéria prima, cavidade e amostra para a MEDIDA B do botão.

Com a análise dos resultados dimensionais reais, nota-se que todas as amostras dos dois fornecedores apresentam-se dentro das tolerâncias e sob controle de processo na medida A. Entretanto, pode-se notar que na medida B (Figura 37) há uma variação dos resultados comum aos dois ABS nas cavidade 4 e 6, fazendo com que as amostras ultrapassem o limite superior da cota. Estas cavidades, assim como no caso anterior, provavelmente perderam suas características geométricas e de acabamento inicial. Nesse último caso, para que o ABS L seja

aprovado, existem três formas de ação: alteração de tolerâncias no desenho, para que as medidas encontradas passem a estar dentro da especificação (modo mais reativo), alteração nos parâmetros de injeção para os dois materiais, ou retrabalho no molde (modo mais preventivo, caro e demorado). Analisando principalmente a Figura 37, é possível notar que a matéria prima estudada ABS L possui, de fato, dimensionais superiores aos da matéria prima ABS S.

A terceira peça estudada foi a gaveta *dispenser*, como pode ser acompanhado na Tabela 7:

Tabela 7: dimensionais esperados para as medidas A e B da gaveta.

	MÉDIA A (mm)	MÉDIA B (mm)	DESV_PAD_A	DESV_PAD_B
ABS L	11,094	136,06	0,003	0,156
ABS S	11,086	135,84	0,003	0,252

A relação entre o dimensional LG/SABIC considerando as médias de A e B foi 100,12%. Conforme já esperado pelos resultados anteriores, o material LG apresentou novamente dimensionais maiores. Da mesma forma que para as peças anteriores, o maior desvio padrão está na medida B. Essa constatação pode ser explicada pela maior deflexão causada pela contração nessas regiões de maiores dimensionais.

A análise dimensional real e o estudo dos componentes de variação para as medidas A e B da gaveta *dispenser* podem ser conferidos com as Figuras 38 e 39.

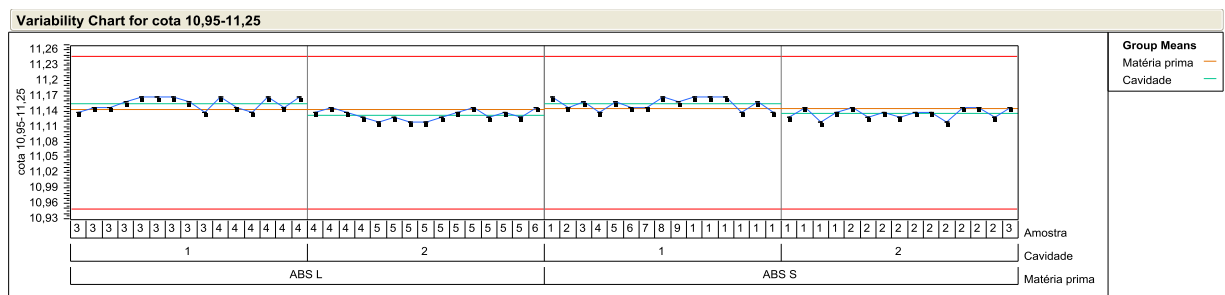


Figura 38: Análise dos componentes de variação matéria prima, caverna e amostra para a MEDIDA A da gaveta.

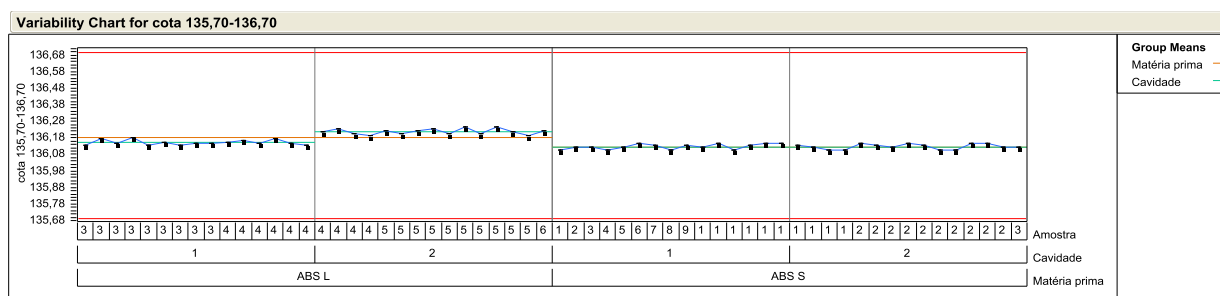


Figura 39: Análise dos componentes de variação matéria prima, cavidade e amostra para a MEDIDA B da gaveta.

Neste último caso é possível notar que todas as amostras apresentam-se dentro dos limites de tolerâncias para as cotas analisadas de A e B. Para a medida A, o fator de maior relevância para as diferenças está entre as próprias amostras, o que pode ser visto pela maior amplitude de dados dimensionais entre amostras do que entre cavidades ou matérias primas. Já para a medida B, o fator de maior relevância para as diferenças dimensionais é a matéria prima. Entretanto, como o processo continua sob controle, não se espera consequências para a qualidade da peça. O mapeamento das regiões de deflexão das três peças pode ser encontrada no apêndice 2.

O resultado dos testes de ESCR foi obtido após ensaio de tração nos corpos de prova com e sem insumos. Foram comparados dados de retenção de propriedades quanto à tração até escoamento (Figura 40) e alongamento até ruptura dos materiais (Figura 41).

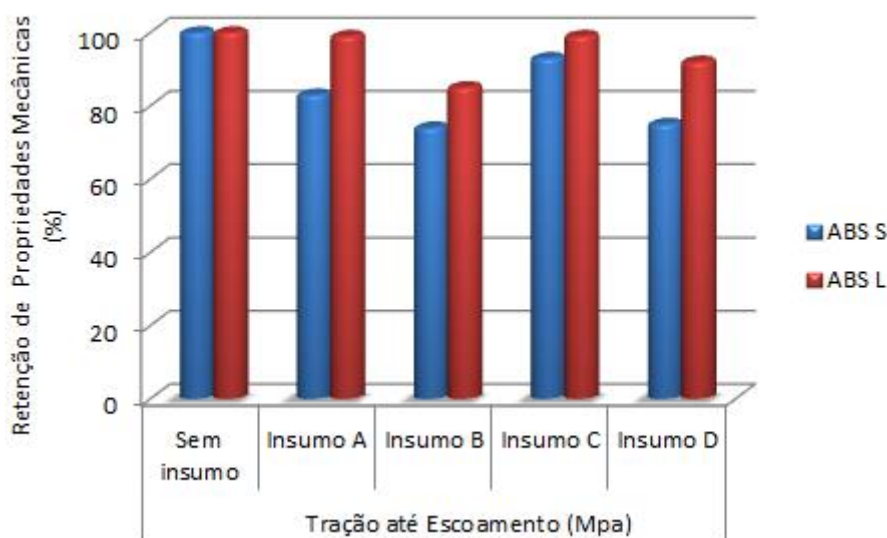


Figura 40: Comparação de retenção de propriedades mecânicas após realização de ensaio de tração entre ABS L e S. Neste gráfico é analisada a tração até o escoamento.

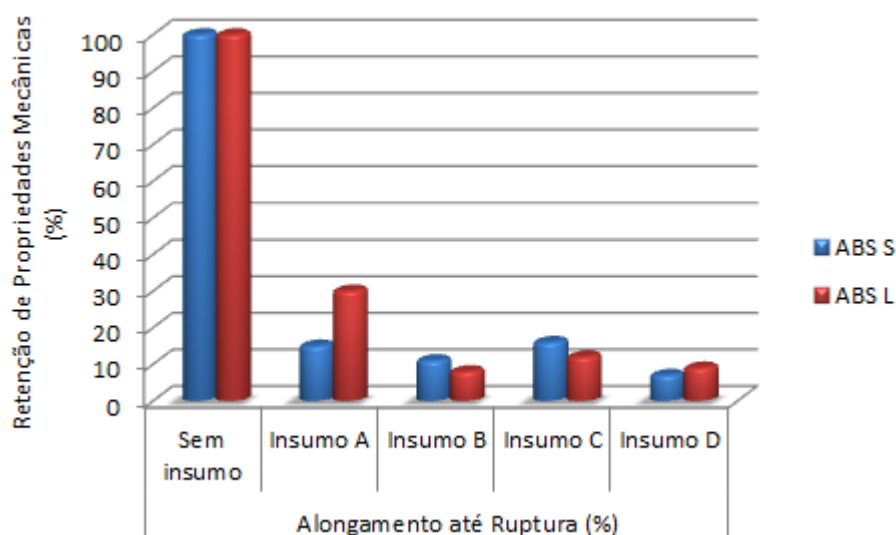


Figura 41: Comparação de retenção de propriedades mecânicas após realização de ensaio de tração entre ABS L e S. Neste gráfico é analisado o alongamento até ruptura.

Pode-se notar menor perda de propriedades mecânicas no ABS L nos ensaios de tração até escoamento com todos os insumos e, no alongamento até a ruptura, com insumos A e D. Vale ressaltar que o insumo D, ainda que não seja de uso comum na lavanderia foi testado por ter sua grande interferência nas propriedades de polímeros previamente conhecida. Esses resultados apontam para uma melhor resistência química do ABS L, que poderia ser explicada pela maior concentração de acrilonitrila na matriz de SAN, diferentemente do ABS S que, como já discutido, deve possuir essa maior concentração na fase enxertada. A análise ESC foi exposta como análise qualitativa dos dois materiais. Mas, em termos quantitativos, ambos materiais são aprovados pela empresa por possuírem comportamento semelhante entre si e superior às condições reais de uso.

Durante a avaliação de resistência ao impacto das gavetas *dispenser* (sob normas internas da empresa responsável pelas peças) não foi constatada nenhuma fissura, ou desprendimento de pequenas partes plásticas que poderiam oferecer riscos àqueles que interagem com o produto. Deste modo, os dois fornecedores foram aprovados no quesito resistência a impacto necessário para a aplicação.

5. CONCLUSÕES

Com o crescimento da estratégia de múltiplo fornecimento na indústria, o papel de um engenheiro de materiais torna-se fundamental na seleção, comparação, caracterização e escolha final dos contratipos de materiais a serem utilizados. É necessário que se garanta o máximo de correspondências entre as propriedades dos materiais estudados para que as características finais dos produtos não sejam alteradas com a maior gama de fornecedores.

Os ensaios realizados buscaram correlacionar as propriedades morfológicas e microscópicas dos materiais com suas propriedades mecânicas, químicas e reológicas.

A primeira etapa, consistida na análise de fichas técnicas dos materiais CYCOLAC MG47 e LG HG173 mostrou-se extremamente importante no processo de desenvolvimento de múltiplos fornecedores. Ainda nessa fase foi possível confrontar as propriedades mecânicas e reológicas dos dois ABS e destacar as principais diferenças, de modo a direcionar as demais etapas a esclarecerem e predizerem as consequências dessas distinções nos produtos finais. Ainda que seja uma análise simples, o confronto de fichas técnicas não deve ser negligenciado ou subestimado quando se estuda o desenvolvimento de contratipos de materiais. O passo fundamental nesse estágio consiste em comparar apenas propriedades descritas sob mesma norma e condições a fim de evitar distorção dos dados.

Através das análises de DSC e DMTA verificou-se a presença exclusiva de polibutadieno e SAN em ambos materiais. Com o experimento de FTIR foi demonstrado que tanto o ABS L quanto o ABS S possuem os mesmos teores de comonomeros.

A comparação das curvas reológicas e dados de MFI dos dois polímeros forneceu indícios de pequenas diferenças de contração dos materiais pós injeção. Através da simulação de injeção e análise metroológica de peças injetadas, foram mapeadas essas diferenças. Entretanto, foi verificado que ainda que haja uma distinção entre matérias primas, esta continua menor que a existente entre amostras e entre cavidades (inerentes ao próprio processo de injeção). Além disso, todas as peças e cotas foram aprovadas considerando-se os limites de tolerâncias especificados, com exceção da medida B do botão que teve resultados fora da especificação para ambos fornecedores, mas, nesse caso, o problema esteve claramente relacionado à conservação do molde e não à mudança de fornecedores.

Além do índice dimensional obtido pela análise reológica dos polímeros, foi observada também a característica de maior massa molar do ABS S, que indicaria o maior comprimento de cadeias do enxerto SAN e, portanto, melhor adesão entre fase dispersa de polibutadieno e matriz SAN. Este fato explica o melhor desempenho do ABS S em ensaios tradicionais de impacto. No teste de queda (avaliando resistência a impacto) realizado pela empresa responsável pelas peças estudadas, ambos fornecedores foram aprovados pois não houve a presença de trincas ou destacamento de pequenas partes.

Quanto à análise de resistência química dos materiais, foi observado que a maior ESCR está presente no ABS L, gerando indícios de maior concentração de acrilonitrila na fase SAN da matriz. Esta característica é justificada pela estrutura molecular da acrilonitrila que, com alta polaridade e força de ligação, dificulta o inchamento, cisão de cadeia e consequentes perdas mecânicas do polímero. Pela análise qualitativa dos dados, os dois polímeros foram aprovados para resistência química às situações reais de trabalho.

Os resultados práticos e teóricos (por simulação) mostraram-se condizentes e complementares. A simulação pode prever, de forma confiável, o comportamento das duas matérias primas quanto aos dimensionais das peças finais. Os resultados poderiam ser ainda mais precisos se fossem consideradas informações de projeto de molde como canais de resfriamento, suas dimensões exatas e localizações.

Diante de todas as análises teóricas e empíricas descritas, pode-se concluir que os polímeros estudados CYCOLAC MG47 e LG HG173 são contratipos e podem ser utilizados nas aplicações e peças selecionadas sem que haja mudanças nas características finais dos produtos.

REFERÊNCIAS

3M; **Design & Production Guide for Application Success; Bonding, sealing, attaching, mounting, laminating and fastening.** Disponível em: [www.fbwright.com/pdfs/ 3M%20Adhesive%20Guide.pdf](http://www.fbwright.com/pdfs/3M%20Adhesive%20Guide.pdf) Acesso: 7 nov 2015.

BRASKEM, **Glossário de termos aplicados a polímeros**, Rev 0, julho de 2002. Disponível em: www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/html/boletm_tecnico/Glossario_de_termos_aplicados_a_polimeros.pdf Acesso em 4 nov. 2015

BRETAS,R.E.S;D'ÁVILA,M.A; **Reologia de Polímeros Fundidos**; Editora EdUFSCar 2ªed, São Carlos, 2010

BRYDSON,J.A; **Plastics Materials**, 7ªed, Butterworth Heinemann, 1999

BURKE, G. J.; CARRILLO, J. e VAKHARIA, A. J. **Single vs. multiple supplier sourcing strategies.** European Journal of Operational Research vol 182, edição1, out-2007 , p 95–112 Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037722170600587X> Acesso em:1 ago. 2015

CALLISTER Jr.W,D, **Materials Science and Engineering An Introduction**, 7ªed John Wiley & Sons, Inc , 2007.

CANEVAROLLO Jr, S.V; **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros** – São Paulo: Editora Artlieber, 2ª ed, 2006.

CARDINALI, D.A, **Análise da influência das condições de processamento na morfologia e nas propriedades de blendas poliméricas PBT/ABS moldadas por injeção**, dissertação de mestrado apresentada ao PPG-CEM, UFSCar, São Carlos, 2011. Disponível em : http://www.bdtd.ufscar.br/htdocs/tedeSimplificado//tde_busca/arquivo.php?codArquivo=4280 Acesso em 21 de set 2015.

CHEN.J; GUO.Z; **Strategic Sourcing in the Presence of Uncertain Supply and Retail Competition**, Production and Operations Management, vol 23, N°10, out-2014, p1748-1760, Disponível em: <http://www.utdallas.edu/~chenjq/Doc/Strategic%20Sourcing.pdf> , Acesso em: 1 ago. 2015

CHEREMISINOFF, N. P; **Polymer Characterization: laboratory techniques and analysis**, 1ª ed Noyes Publications, 1996.

D'ÁVILA. M ; AHRENS. C . H ; BRETAS. R . E ; **Simulação do processo de injeção de polipropileno isotático (iPP) utilizando um modelo de cinética de cristalização quiescente**, Polímeros: Ciência e Tecnologia vol 7 n°4, São Carlos- Out/Dez – 97

DA SILVA,W.M; PONTUAL, L.O; **Análise Empírica da Gestão de Suprimentos: Impactos do Trade-Off Single Versus Multiple Sourcing Sobre o Desempenho da Firma**. Revista Base (Administração e Contabilidade) da UNISINOS, vol. 3, núm. 3, set-dez, 2006, p. 240-252 Universidade do Vale do Rio dos Sinos São Leopoldo, Brasil. Disponível em <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=337228630004> Acesso em 31 jul.2015

FERREIRA,L.A.S; PESSAN,L.A; HAGE JR,E; **Comportamento mecânico e termomecânico de blendas poliméricas PBT/ABS**, Polímeros: Ciência e Tecnologia vol 7, n°1, São Carlos Jan/Mar 1997. Disponível em http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14281997000100011&script=sci_arttext Acesso em: 2 ago. 2015

GRIFFITHS, P.; de HASSETH, J.A. **Fourier Transform Infrared Spectrometry** 2ªed Wiley-Blackwell. ISBN 0-471-19404-2, 2007.

ITO,E.N; PESSAN,L.A;HAGE Jr.E;COVAS,J.A; **Análise do Desenvolvimento Morfológico da Blenda Polimérica PBT/ABS Durante as Etapas de Mistura por Extrusão e Moldagem por Injeção**. Polímeros: Ciência e tecnologia, vol 14, n°2, p 83-92, 2004.

MANRICH,S; **Processamento de Termoplásticos- Rosca Única, Extrusão& Matrizes, Injeção &Moldes**;1ª ed , Artliber Editora Ltda, 2005.

MANTOVANI, G. L, **Compatibilização por extrusão reativa de blendas poliméricas PBT/ABS**. Tese de doutorado apresentada ao PPG-CEM UFSCar São Carlos:, 2002. 239 p.

OLIVEIRA.A.D. **Dispersão Seletiva de Argila Montmorilonita em Blendas Poliméricas de PA6/ABS**, Dissertação apresentada ao PPG-CEM UFSCar, 2009 p8.

OTA. Hiroshi; **FTIR Spectroscopy Excels at Gas Analysis** . Disponível em: <http://www.chromatographytechniques.com/articles/2013/02/ftir-spectroscopy-excels-gas-analysis>. Acesso em 9 set 2015

PREZENSKY,A.C, **Análise da Influência das Condições de Mistura por Extrusão Sobre o Comportamento de Blendas Poliméricas PBT/ABS**, Dissertação apresentada ao PPG-CEM, UFSCar, São Carlos, 2011

TADMOR, Z.; GOGOS, C.; **Principles of Polymer Processing**; John Wiley & Sons - New York; 1979.

UTRACKI, L.A ; WILKIE, C.A ; **Polymer Blends Handbook**, vol 1, Kluwer academic publishers, p 31.

WETTON, R. E. **Developments in Polymer Characterization**; Dawkins, J. V., ed.; Elsevier Applied Sci. Publishers: London, 1986, p. 179

WRIGHT,D.C; **Failure of Plastics and Rubber Products: Causes, Effects and Case Studies Involving Degradation**, Rapra Technology Limited , 2001

ANEXOS

ANEXO 1 : Data Sheet SABIC com dados utilizados na Tabela 2 em destaque

CYCOLAC™ MG47 resin

Acrylonitrile Butadiene Styrene

SABIC Innovative Plastics

PROSPECTOR®

www.ulprospector.com

Technical Data

Product Description

Multi-purpose, injection molding ABS providing a favorable balance of engineering properties.

General

Material Status	• Commercial: Active
Literature ¹	• Technical Datasheet
UL Yellow Card ²	• E121562-101224646 • E121562-101224647
Search for UL Yellow Card	• SABIC Innovative Plastics • CYCOLAC™
Availability	• North America
Processing Method	• Injection Molding
Multi-Point Data	• Coefficient of Thermal Expansion vs. Temperature (ASTM E831) • Flexural DMA (ASTM D4065) • Pressure-Volume-Temperature (PVT - Zoller Method) • Shear DMA (ASTM D4065) • Specific Heat vs. Temperature (ASTM D3417) • Tensile Creep (ASTM D2990) • Tensile Fatigue • Tensile Stress vs. Strain (ASTM D638) • Thermal Conductivity vs. Temperature (ASTM E1530) • Viscosity vs. Shear Rate (ASTM D3835)

Physical	Nominal Value Unit	Test Method
Specific Gravity	1.04 g/cm ³	ASTM D792 ISO 1183
Melt Mass-Flow Rate (MFR)		
230°C/3.8 kg	5.6 g/10 min	ASTM D1238
220°C/10.0 kg	18 g/10 min	ISO 1133
Molding Shrinkage - Flow (3.20 mm)	0.50 to 0.80 %	Internal Method
Mechanical	Nominal Value Unit	Test Method
Tensile Modulus		
... ⁴	2270 MPa	ASTM D638
...	2370 MPa	ISO 527-2/1
Tensile Strength		
Yield ⁵	44.0 MPa	ASTM D638
Yield	47.0 MPa	ISO 527-2/50
Break ⁵	33.0 MPa	ASTM D638
Break	35.0 MPa	ISO 527-2/50
Tensile Elongation		
Yield ⁵	2.0 %	ASTM D638
Yield	2.6 %	ISO 527-2/50
Break ⁵	24 %	ASTM D638
Break	25 %	ISO 527-2/50
Flexural Modulus		
50.0 mm Span ⁶	2300 MPa	ASTM D790
... ⁷	2200 MPa	ISO 178
Flexural Stress		
... ^{7,8}	70.0 MPa	ISO 178
Yield, 50.0 mm Span ⁶	70.0 MPa	ASTM D790

1 of 4



UL and the UL logo are trademarks of UL LLC © 2015. All Rights Reserved.
UL Prospector | 800-798-6868 or 360-740-9227 | www.ulprospector.com

The information presented on this datasheet was acquired by UL Prospector from the producer of the material. UL Prospector makes substantial efforts to assure the accuracy of this data. However, UL Prospector assumes no responsibility for the data values and strongly encourages that upon final material selection, data points are validated with the material supplier.

Form No. TD9-57186-en

Document Created: Sunday, November 08, 2015
Added to Prospector: March, 2002
Last Updated: 5/16/2014

CYCOLAC™ MG47 resin

Acrylonitrile Butadiene Styrene

SABIC Innovative Plastics

PROSPECTOR®

www.ulprospector.com

Impact	Nominal Value Unit	Test Method
Charpy Notched Impact Strength ⁹		ISO 179/1eA
-30°C	9.0 kJ/m ²	
23°C	26 kJ/m ²	
Notched Izod Impact		
23°C	320 J/m	ASTM D256
-30°C ¹⁰	8.0 kJ/m ²	ISO 180/1A
23°C ¹⁰	22 kJ/m ²	ISO 180/1A
Instrumented Dart Impact		ASTM D3763
23°C, Total Energy	30.0 J	
Hardness	Nominal Value Unit	Test Method
Rockwell Hardness (R-Scale)	112	ASTM D785
Thermal	Nominal Value Unit	Test Method
Deflection Temperature Under Load		
0.45 MPa, Unannealed, 3.20 mm	94.0 °C	ASTM D648
1.8 MPa, Unannealed, 3.20 mm	80.0 °C	ASTM D648
1.8 MPa, Unannealed, 64.0 mm Span ¹¹	81.0 °C	ISO 75-2/Af
Vicat Softening Temperature		
--	99.0 °C	ASTM D1525 ¹²
--	98.0 °C	ISO 306/B50
--	100 °C	ISO 306/B120
CLTE		ASTM E831
Flow : -40 to 40°C	8.8E-5 cm/cm/°C	
Transverse : -40 to 40°C	8.8E-5 cm/cm/°C	
RTI Elec	60.0 °C	UL 746
RTI Imp	60.0 °C	UL 746
RTI Str	60.0 °C	UL 746
Electrical	Nominal Value Unit	Test Method
Arc Resistance ¹³	PLC 6	ASTM D495
Comparative Tracking Index (CTI)	PLC 0	UL 746
High Amp Arc Ignition (HAI)	PLC 0	UL 746
High Voltage Arc Tracking Rate (HVTR)	PLC 3	UL 746
Hot-wire Ignition (HWI)	PLC 3	UL 746
Flammability	Nominal Value Unit	Test Method
Flame Rating (1.50 mm)	HB	UL 94
Fill Analysis	Nominal Value Unit	Test Method
Melt Viscosity (240°C, 1000 sec ⁻¹)	225 Pa-s	ASTM D3835
Injection	Nominal Value Unit	
Drying Temperature	82.2 to 93.3 °C	
Drying Time	2.0 to 4.0 hr	
Drying Time, Maximum	8.0 hr	
Suggested Max Moisture	0.10 %	
Suggested Shot Size	50 to 70 %	
Rear Temperature	188 to 210 °C	
Middle Temperature	204 to 227 °C	
Front Temperature	216 to 238 °C	
Nozzle Temperature	218 to 260 °C	
Processing (Melt) Temp	218 to 260 °C	
Mold Temperature	48.9 to 71.1 °C	
Back Pressure	0.345 to 0.689 MPa	
Screw Speed	30 to 60 rpm	
Vent Depth	0.038 to 0.051 mm	



ANEXO 2: Data Sheet LG com dados utilizados na Tabela 2 em destaque.

LG ABS HG173Acrylonitrile Butadiene Styrene
LG Chem Ltd.**PROSPECTOR®**

www.ulprospector.com

Technical Data

Product Description

LG ABS HG173 is an Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS) material. It is available in Asia Pacific, Europe, Latin America, or North America for injection molding.

Important attributes of LG ABS HG173 are:

- Flame Rated
- High Gloss

Typical application of LG ABS HG173: Electrical/Electronic Applications

General

Material Status	• Commercial: Active
Literature ¹	• Processing - Injection Molding Guide (English) • Processing (English) • Technical Datasheet (English)
UL Yellow Card ²	• E67171-248363
Search for UL Yellow Card	• LG Chem Ltd. • LG ABS
Availability	• Asia Pacific • Latin America • Europe • North America
Features	• High Gloss
Uses	• Electrical/Electronic Applications
Processing Method	• Injection Molding
Multi-Point Data	• Specific Heat vs. Temperature (ISO 11403-2)

Physical	Nominal Value Unit	Test Method
Specific Gravity	1.05 g/cm ³	ASTM D792
Melt Mass-Flow Rate (MFR) (220°C/10.0 kg)	25 g/10 min	ASTM D1238
Molding Shrinkage - Flow (3.20 mm)	0.40 to 0.70 %	ASTM D955
Dimensional Stability	0.0 %	ASTM D1042

Mechanical	Nominal Value Unit	Test Method
Tensile Modulus ⁴ (3.20 mm)	2350 MPa	ASTM D638
Tensile Strength ⁵ (Yield, 3.20 mm)	46.1 MPa	ASTM D638
Tensile Elongation ⁵ (Break, 3.20 mm)	40 %	ASTM D638
Flexural Modulus ⁶ (3.20 mm)	2650 MPa	ASTM D790
Flexural Strength ⁶ (3.20 mm)	74.5 MPa	ASTM D790

Impact	Nominal Value Unit	Test Method
Notched Izod Impact		ASTM D256
-30°C, 3.20 mm	110 J/m	
-30°C, 6.40 mm	110 J/m	
23°C, 3.20 mm	250 J/m	
23°C, 6.40 mm	240 J/m	

Hardness	Nominal Value Unit	Test Method
Rockwell Hardness (R-Scale)	110	ASTM D785

Thermal	Nominal Value Unit	Test Method
Deflection Temperature Under Load		ASTM D648
0.45 MPa, Unannealed, 6.40 mm	89.0 °C	
1.8 MPa, Unannealed, 6.40 mm	85.0 °C	
Vicat Softening Temperature	94.0 °C	ASTM D1525
RTI Elec		UL 746
1.50 mm	60.0 °C	
3.00 mm	60.0 °C	

1 of 3

Form No. TD8-15170-en



UL and the UL logo are trademarks of UL LLC © 2015. All Rights Reserved.
UL Prospector | 800-788-4888 or 307-742-9227 | www.ulprospector.com

Document Created: Tuesday, September 15, 2015
Added to Prospector: November, 2000
Last Updated: 12/12/2013

The information presented on this datasheet was acquired by UL Prospector from the producer of the material. UL Prospector makes substantial efforts to assure the accuracy of this data. However, UL Prospector assumes no responsibility for the data values and strongly encourages that upon final material selection, data points are validated with the material supplier.

LG ABS HG173
Acrylonitrile Butadiene Styrene
LG Chem Ltd.

PROSPECTOR®
www.ulprospector.com

Thermal	Nominal Value Unit	Test Method
RTI Imp		UL 746
1.50 mm	60.0 °C	
3.00 mm	60.0 °C	
RTI Str		UL 746
1.50 mm	60.0 °C	
3.00 mm	60.0 °C	
Electrical	Nominal Value Unit	Test Method
Volume Resistivity	1.0E+16 ohms-cm	ASTM D257
Dielectric Strength	28 kV/mm	ASTM D149
Arc Resistance	PLC 6	ASTM D495
Comparative Tracking Index (CTI)	PLC 0	UL 746
High Amp Arc Ignition (HAI)		UL 746
1.50 mm	PLC 2	
3.00 mm	PLC 0	
High Voltage Arc Tracking Rate (HVTR)	PLC 1	UL 746
Hot-wire Ignition (HWI)		UL 746
1.50 mm	PLC 4	
3.00 mm	PLC 3	
Flammability	Nominal Value Unit	Test Method
Flame Rating		UL 94
1.50 mm, ALL	HB	
3.00 mm, ALL	HB	
Injection	Nominal Value Unit	
Drying Temperature	80.0 °C	
Drying Time	2.0 to 4.0 hr	
Rear Temperature	180 to 200 °C	
Middle Temperature	190 to 210 °C	
Front Temperature	200 to 220 °C	
Nozzle Temperature	200 to 230 °C	
Processing (Melt) Temp	210 to 240 °C	
Mold Temperature	40.0 to 70.0 °C	
Back Pressure	29.4 to 58.8 MPa	
Screw Speed	30 to 60 rpm	

Injection Notes

Minimum Moisture Content: 0.01%

Notes

¹ These links provide you with access to supplier literature. We work hard to keep them up to date; however you may find the most current literature from the supplier.

² A UL Yellow Card contains UL-verified flammability and electrical characteristics. UL Prospector continually works to link Yellow Cards to individual plastic materials in Prospector, however this list may not include all of the appropriate links. It is important that you verify the association between these Yellow Cards and the plastic material found in Prospector. For a complete listing of Yellow Cards, visit the UL Yellow Card Search.

³ Typical properties: these are not to be construed as specifications.

⁴ 1.0 mm/min

⁵ 50 mm/min

⁶ 15 mm/min



ANEXO 3: Tabela com informações do material ABS HG-173 no Moldflow

Thermoplastics material

MuCell © Material Properties	Optical Properties	Environmental Impact	Quality Indicators	Crystallization Morphology	Stress - Strain	Mechanical Models	
Description	Recommended Processing	Rheological Properties	Thermal Properties	pvT Properties	Mechanical Properties	Shrinkage Properties	Filler Properties
Family name	ACRYLONITRILE COPOLYMERS (ABS, ASA, ...)						
Trade name	ABS HG-173						
Manufacturer	LG Chemical						
Link							
Family abbreviation	ABS						
Material structure	Amorphous						
Data source	Moldflow Plastics Labs : pvT-Measured : mech-Supplemental						
Date last modified	17-NOV-10						
Date tested	01-MAR-07						
Data status	Non-Confidential						
Material ID	22112						
Grade code	MAT2821						
Supplier code	LGCHEM						
Fibers/fillers	Unfilled						

Name: ABS HG-173 : LG Chemical

OK Ajuda

ANEXO 4: Tabela com informações do material ABS Cyclac MG47 no Moldflow

Thermoplastics material

MuCell © Material Properties	Optical Properties	Environmental Impact	Quality Indicators	Crystallization Morphology	Stress - Strain	Mechanical Models	
Description	Recommended Processing	Rheological Properties	Thermal Properties	pvT Properties	Mechanical Properties	Shrinkage Properties	Filler Properties
Family name	ACRYLONITRILE COPOLYMERS (ABS, ASA, ...)						
Trade name	Cyclac MG47						
Manufacturer	SABIC Innovative Plastics US, LLC						
Link							
Family abbreviation	ABS						
Material structure	Amorphous						
Data source	Manufacturer (SABIC Innovative Plastics US, LLC) : pvT-Measured : mech-Measured						
Date last modified	26-NOV-07						
Date tested							
Data status	Non-Confidential						
Material ID	10372						
Grade code	CM10372						
Supplier code	SBCUSA						
Fibers/fillers	Unfilled						

Name: Cyclac MG47 : SABIC Innovative Plastics US, LLC

OK Ajuda

Apêndice 1

ABS	ACRILONITRILA				BUTADIENO				ESTIRENO			
	máx pico absorbância	absorbância linha base	altura total	nº de onda	máx pico absorbância	absorbância linha base	altura total	nº de onda	máx pico absorbância	absorbância linha base	altura total	nº de onda
I	0,01636	0,00944	0,00692	2237,05	0,05820	0,03748	0,02072	965,70	0,04766	0,01808	0,02958	1493,47
	0,02077	0,01616	0,00460	2238,89	0,05484	0,03434	0,02050	965,84	0,04800	0,02177	0,02624	1493,73
	0,02086	0,01496	0,00591	2236,40	0,05953	0,03703	0,02249	965,72	0,05069	0,02153	0,02916	1493,88
	0,02698	0,01979	0,00719	2235,75	0,08148	0,05038	0,03110	965,70	0,06400	0,02566	0,03835	1493,66
	0,01040	0,00493	0,00547	2235,57	0,05042	0,03197	0,01845	965,96	0,03724	0,01206	0,02518	1494,14
S	0,00757	0,00354	0,00403	2237,00	0,03745	0,02444	0,01301	965,63	0,02726	0,01029	0,01697	1493,76
	ACRILONITRILA				ABS L				ABS S			
	k1				Medida	Acrilonitrila (%)	Estireno (%)	Butadieno (%)	Acrilonitrila (%)	Estireno (%)	Butadieno (%)	
	k2				1	11,06	62,00	26,94	11,62	60,91	27,47	
	k3				2	14,61	61,45	23,94	13,56	61,42	25,02	
					3	12,59	61,17	26,24	14,46	59,97	25,57	
					Média	12,75±1,78	61,54±0,42	25,71±1,57	13,21±1,45	60,77±0,74	26,02±1,29	

APÊNDICE 2: Região de deflexão do sifão, botão e gaveta *dispenser*.

