

Caracterização de Polímeros Multifásicos. Parte 1: Processamento e Morfologia

Carlos Alberto Correa

Resumo: A microscopia eletrônica (MEV e MET) tem sido amplamente utilizada para determinação da fração volumétrica, tamanho médio e distribuição de partículas da fase dispersa em polímeros reforçados com borracha. Variações morfológicas observadas em tipos comerciais de HIPS e misturas mecânicas de poliamidas-NBR são discutidas com base no processo de manufatura. Por outro lado, a análise de micrografias de MEV do HIPS e misturas HIPS-PS indicaram não haver variações significativas na morfologia para amostras extrudadas a diferentes velocidades de rosca. No entanto, na aplicação direta de microscopia quantitativa a micrografias de MET, os resultados obtidos mostraram-se sensíveis à concentração, espectro de partículas e espessura da amostra. A influência destes parâmetros foi discutida com base em princípios de estereologia podendo servir de base para a elaboração de modelos teóricos para reconstrução do espectro real de partículas a partir de histogramas.

Palavras chave: Polímeros multifásicos, tenacificação com borracha, polímeros de alto impacto, caracterização, análise de imagens, morfologia quantitativa.

INTRODUÇÃO

Muitos polímeros amorfos ou vítreos tendem a apresentar comportamento frágil à fratura limitando assim sua gama de aplicações. O reforçamento com elastômeros é reconhecidamente a técnica mais utilizada por grande parte das indústrias de polímeros para aumentar a resistência à fratura e a tenacidade destes materiais. Nesta importante classe de compósitos poliméricos encontram-se os polímeros de alto impacto que são tipicamente caracterizados por uma segunda fase borrachosa dispersa em uma matriz polimérica contínua. Comercialmente, existem inúmeros exemplos desta classe de materiais destacando-se entre os termoplásticos o HIPS; ABS; e formulações modificadas com elastômeros do PMMA; Polipropileno; Poliamidas e PVC. Da mesma forma, polímeros à base de resinas termorrígidas podem ser tenacificados por esta técnica, tendo como exemplos as resinas epoxies e poliésteres modificadas com elastômeros funcionalizados do tipo CTBN ou ATBN além de resinas fenólicas e poliuretanos modificados com elastômeros especiais.

Polímeros modificados com borracha podem ser

produzidos tanto a partir de copolímeros como por misturas ou blendas poliméricas. Em ambos os casos, para o bom desempenho do material modificado, devem ser considerados fatores tais como nível de compatibilidade entre os componentes da mistura, tipo de sollicitação mecânica, ambiente a que o material deve estar sujeito, mecanismo de tenacificação e caracterização morfológica. Um resumo dos principais parâmetros determinantes nas propriedades do produto acabado é apresentado na tabela abaixo:

Tabela 1 - Principais parâmetros moleculares e morfológicos em misturas polímero-borracha

MATRIZ	PRODUTO	BORRACHA
Peso Molecular Distribuição de PM Aditivos e Cargas	Resiliência	Tipo
	Tenacidade	Fração Volumétrica
	Processabilidade	Tamanho de Partícula
	Res. a fissuração	Distribuição
	Transparência	Morfologia
	Brilho	Graftização
	Durabilidade	Ligações Cruzadas

Carlos Alberto Correa - Instituto de Ciências e Tecnologia de Polímeros, Universidade do Minho, Campus Gualtar, P4719, Braga Codex, Portugal - atualmente no Depto. de Eng. de Materiais - DEMa-UFSCar, Cx. Postal 676, 13565-904, São Carlos, SP

Inúmeras publicações têm demonstrado a importância da determinação de interrelações processamento-estrutura-propriedades em polímeros modificados com borracha para melhor compreensão dos mecanismos de tenacificação [1,3]. Existem uma infinidade de técnicas experimentais que fornecem informações a diferentes níveis sobre a microestrutura do material. Destacam-se a microscopia óptica ou eletrônica, análise química, DMTA/DSC e técnicas de espalhamento de luz dentre as mais citadas [3]. Em princípio, misturas polímero-borracha podem ser caracterizadas apenas pela quantidade em peso de cada componente na mistura ou através de técnicas de separação de fases por dissolução seletiva de um dos componentes (Método do conteúdo em gel). No entanto, dependendo das condições de processamento e das características intrínsecas dos componentes da mistura, a estrutura interna e a forma das partículas em polímeros reforçados com borracha assumem formas complexas, o que requer o uso de microscopia óptica ou eletrônica para determinação de sua estrutura. A depender do objetivo do estudo, informações complementares àquelas obtidas por microscopia óptica e eletrônica podem ser requeridas. Este é o caso particular do estudo da deformação e fratura onde propriedades intrínsecas de cada componente do sistema e adesão entre as fases desempenham um papel crítico na tenacidade à fratura destes materiais [4,5].

A utilização de microscopia eletrônica tanto na caracterização quanto no estudo quantitativo da morfologia em polímeros modificados com borracha possui particular interesse por ser uma técnica mais direta. Com o advento de técnicas computacionais para análise de imagens, medidas quantitativas obtidas a partir de análises micrográficas podem ser processados e utilizados na elaboração de modelos para reconstrução do espectro de partículas em 3-D com base em princípios de estereologia [7]. Neste trabalho são ilustrados alguns dos principais aspectos envolvidos na utilização da microscopia eletrônica de varredura e transmissão como ferramenta para a determinação da morfologia de polímeros modificados com borracha obtidos a partir de diferentes técnicas de processamento. Métodos de preparação de amostras para microscopia eletrônica bem como exemplos da aplicação da microscopia quantitativa combinada à técnicas para análise de imagens são discutidos com base em princípios de estereologia.

EXPERIMENTAL

Materiais

O uso da técnica de elucidação da morfologia por microscopia eletrônica é ilustrada para o HIPS obtido a partir de duas técnicas de processamento distintas. As principais composições de Poliestireno alto impacto utilizadas são descritas na Tabela 2 a seguir.

Tabela 2 - Principais características dos-HIPS

Código	Fabricante	Morfologia
HIPS-1	Dow Chemical <i>Styron™</i>	Celular - MI*
HIPS-2		Celular - MI
HIPS-3		Camadas-CS**
HIPS-4		Multi-camadas
HIPS-1A	BASF <i>Polystyrol™</i>	Celular - MI*
HIPS-2A		Celular - MI
HIPS-3A		Camadas-CS**
Misturas HIPS : PS (Partes em peso)		
3 : 2	HIPS-1A	
1 : 3	PS Standard para injeção BASF	

* MI - Multiple Inclusion; **CS - Core-Shell

Foram utilizadas também poliamidas (Nylon 6 e Nylon 6.6) e elastômeros nitrílicos (NBRs) com teores variáveis de Acrilonitrila para preparação de misturas contendo 10% em peso de elastômero conforme tabela abaixo:

Tabela 3 - Misturas mecânicas Poliamidas-NBR

	% Acrilonitrila na NBR		
	15%	28%	45%
Poliamida			
Nylon 6			
Nylon 6.6			

As amostras de poliamida foram fornecidas em grânulos enquanto a borracha nitrílica, fornecida em bloco sólido, teve que ser moída criogenicamente antes da incorporação à poliamida.

Processamento

A seguir, são descritos os métodos empregados para processamento dos materiais e misturas utilizados para ilustrar as técnicas apresentadas neste estudo.

HIPS

As amostras granuladas de HIPS foram moldadas por compressão em placas de 6 mm de espessura após pré-secagem em forno de circulação de ar forçada por 3 horas. A temperatura de moldagem utilizada foi de 200°C para um ciclo de 20 minutos incluindo-se 10 minutos para homogeneização da temperatura seguido de 10 minutos à pressão máxima. Ao término dos 20 minutos, as resistências foram desligadas e circulou-se água através das placas de aquecimento até que a temperatura atingisse 150°C. O ciclo foi completado com a interrupção do fluxo de água para que as placas esfriassem naturalmente até a temperatura ambiente. O primeiro estágio tem por objetivo evitar a degradação térmica do material e o último para aliviar possíveis tensões residuais. Após a moldagem os materiais foram usinados em barras de 60x12x6 mm contendo um entalhe em V na lateral da espessura do corpo de prova.

MISTURAS HIPS-PS

No intuito de testar a validade da técnica de

microscopia quantitativa foram preparadas misturas de um HIPS convencional (Partículas do tipo Salami) com um poliestireno comum para moldagem por injeção. As misturas preparadas em extrusora de duplo-fuso Leistritz co-rotacional (30 mm de diâmetro de barril) foram efetuadas com base em diluições nominais em peso. Assim dois lotes de 5 Kg foram processados para 3:2 e 1:3 partes em peso de HIPS-1A:PS (Tab.2). Estas misturas foram processadas à velocidades de parafuso de 10 rpm e zonas de temperatura no barril variando de 195 a 220°C ao longo de 8 zonas de aquecimento.

Como forma de avaliar possíveis efeitos do processamento na morfologia do HIPS original utilizado nas misturas, este material foi processado a 10, 100 e 200 rpm nas mesmas condições de temperatura empregadas para as misturas HIPS-PS.

MISTURAS POLIAMIDA-NBR

A incorporação de NBR à poliamida foi realizada em extrusora de duplo-fuso Werner Pfleiderer modelo ZKS30 de acordo com o procedimento descrito na ref. 5. Após a extrusão, as misturas foram granuladas e secas à vácuo para a seguir serem injetadas em barras do tipo Charpy e entalhadas com uma serra circular.

Microscopia Eletrônica

As técnicas utilizadas na preparação das amostras são apresentadas com base no tipo de microscopia e características dos materiais. São técnicas universalmente aceitas como eficazes no estudo desta classe de polímeros.

Análise Morfológica por MEV

As superfícies de fratura para análise por MEV foram obtidas a partir da imersão dos corpos de prova entalhados em N₂ líquido seguido de impacto (criofratura). A seguir as superfícies de fratura do HIPS e das misturas HIPS-PS sofreram ataque químico com uma solução a base de ácido crômico (100 ml H₂SO₄; 30 ml H₃PO₄; 30 ml H₂O e 5g CrO₃) a 70°C por 3 minutos para remoção da fase borrachosa. Finalmente, após a secagem, a superfície foi revestida com uma fina camada de carbono em dispositivo de evaporação à vácuo. No caso das misturas PA-NBR não foi empregado ataque químico.

Na análise das superfícies do HIPS e das misturas HIPS-PS empregou-se um microscópio Leica-Cambridge Stereoscan 360 equipado com processador de imagens. Para as misturas PA-NBR o microscópio utilizado foi um Cambridge Stereoscan modelo S4-10. A voltagem do feixe eletrônico foi mantida entre 10 a 20 kV para mínimo efeito de carregamento da amostra. As imagens correspondem ao sinal obtido a partir do detector de elétrons secundários.

Análise Morfológica por MET

Amostras para observação por MET requerem a utilização de filmes ultrafinos (50-300 nm) o que depende da qualidade do instrumento de corte empregado. A depender do tipo de análise - caracterização de morfologia ou estudo quantitativo - facas de vidro ou diamante podem ser utilizadas para o corte de filmes. No entanto, enquanto facas de vidro possuem a vantagem de serem baratas e descartáveis, as facas de diamante além de caríssimas podem ser danificadas se empregadas indevidamente. De qualquer maneira, facas de vidro tendem a oxidar-se e a perder o corte o que torna difícil a obtenção de espessuras uniformes.

Neste trabalho, são apresentados estudos em HIPS e misturas HIPS-PS obtidas com facas de vidro e diamante (Diatome 45°) utilizando-se um ultramicrotomo Reichert-Ultracut.

As amostras foram obtidas a partir de blocos moldados por compressão devidamente lapidados em forma piramidal com superfície para o corte de $\approx 1 \text{ mm}^2$. Após o corte, os filmes são coletados em água destilada com malhas especiais para uso direto no MET. A espessura dos filmes é controlada pela distância entre a faca e o suporte contendo a amostra e avaliadas através das cores de interferência do filme na superfície do líquido [6].

Devido à baixa variação de densidade eletrônica entre os constituintes das misturas polímero-borracha, utiliza-se a técnica de "manchamento" com o Tetraóxido de Osmium para melhorar o contraste de imagem entre ambas as fases. O OsO₄ reage preferencialmente com as duplas ligações da borracha insaturada por reação de graftização aumentando assim o diferencial de densidade eletrônica entre as duas fases. O aumento da intensidade de espalhamento de elétrons nas regiões ricas em borracha, comparado à matriz não-manchada, produz o escurecimento destas regiões na micrografia. Os materiais utilizados neste estudo foram manchados em vapor de OsO₄ ou por imersão em solução a 2% em volume por 72 h.

Os microscópios utilizados foram um STEM Philips modelo CM20 e um TEM Hitachi com voltagem do feixe eletrônico variando entre 100 a 120 kV.

Microscopia Quantitativa - Análise de imagens

A microscopia quantitativa consiste na medida de aspectos geométricos em imagens, o que pode ser realizado manualmente com malhas através da contagem de interceptos ou automaticamente com um analisador digital de imagens. Um analisador de imagens típico processa informação quantitativa em termos de número, tamanho, área, forma e outros aspectos detectáveis da imagem. A imagem digitalizada consiste na

representação através de uma rede de pontos denominados "pixels". Desta forma, a resolução da imagem está diretamente relacionada com o número de pixels e com a capacidade do hardware computacional empregado na manipulação dos dados. A imagem pode ser captada diretamente por videocâmera em uma micrografia ou "in situ" através de um microscópio. A imagem é convertida pela camera em signal elétrico cuja intensidade é proporcional a intensidade ótica de reflexão de cada ponto da imagem (Fig. 1).

utilizando a técnica de criofatura seguido de ataque químico para o HIPS e para as misturas HIPS-PS (Tab.2). Para cada amostra, o número total de micrografias ou áreas analisadas teve como base um número aproximado de 1000 partículas detectadas. Para homogeneidade de resultados, o aumento foi mantido constante em cada área analisada. As micrografias obtidas a partir de negativos de 35mm também foram ampliadas e copiadas em papel fotográfico de 80 X 125 mm. Para otimização do contraste entre as fases, as regiões da micrografia, representativas das partículas, foram "reforçadas" manualmente com caneta preta antes da etapa de captação e digitalização da imagem.

A captação da imagem é realizada por uma câmera de vídeo conectada ao processador de imagem e os dados são tranferidos a um PC para tratamento e digitalização da imagem (Fig. 1). O sistema é calibrado considerando a escala em microns da micrografia para a combinação de lentes escolhida. O melhor contraste entre as fases foi definido através do ajuste dos níveis de claro e escuro utilizando-se um sistema Quantimet 500 - Leica para o processamento das imagens. Este sistema permite a criação de uma imagem binária representativa da imagem original que consiste a base das medidas quantitativas efetuadas. Após o processamento da imagem procedeu-se à determinação das medidas de interesse, nomeadamente a fração volumétrica e a distribuição de tamanho de partículas da fase dispersa (borracha). A fração volumétrica aparente (em 2-D) é obtida dividindo-se a área ocupada pela fase dispersa pela área total captada. O histograma representativo do espectro do tamanho de partículas foi obtido dividindo-se o espectro em 20 intervalos de diâmetros equivalentes de partículas (D_{eq}) em função da frequência observada. O parâmetro D_{eq} é calculado com base na área detectada de cada partícula de acordo com a relação a seguir:

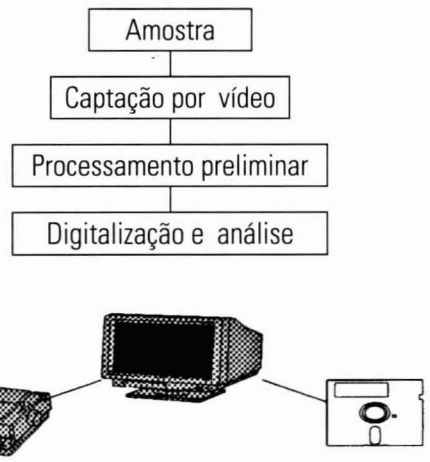


Figura 1 - Diagrama esquemático ilustrando componentes de um analisador de imagens.

Metodologia

A distribuição do tamanho de partículas foi determinada a partir da análise de micrografias da superfície de fratura observadas por microscopia eletrônica de varredura. As amostras foram preparadas

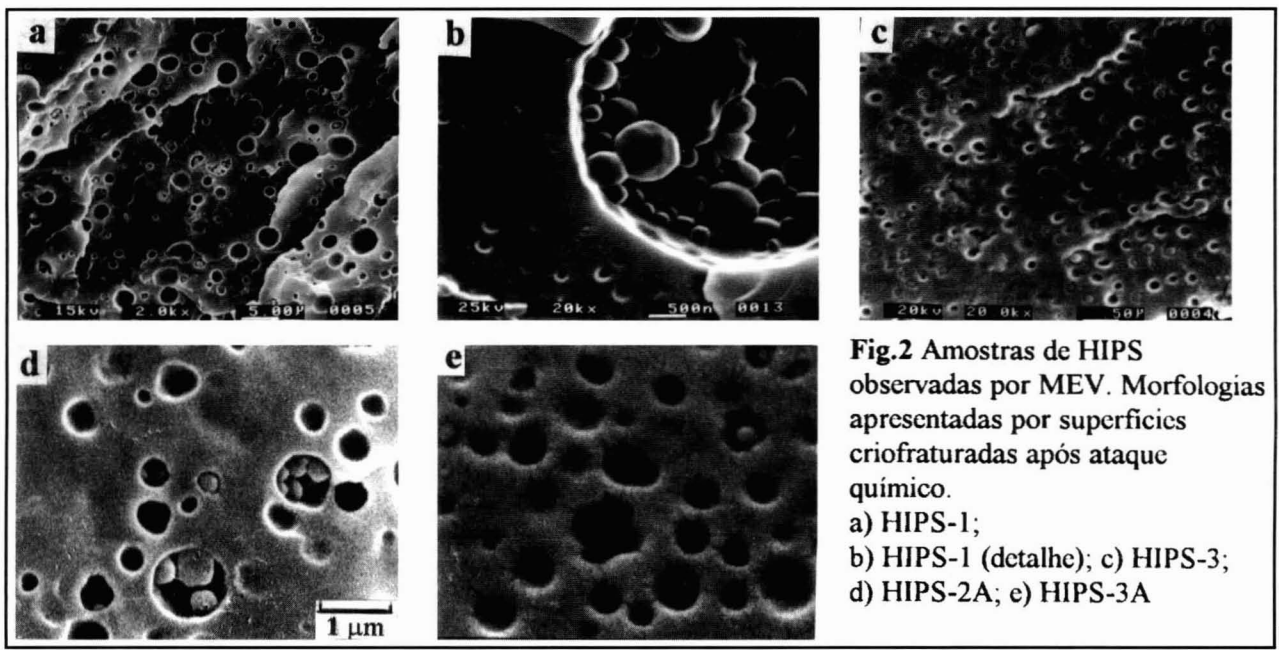


Fig.2 Amostras de HIPS observadas por MEV. Morfologias apresentadas por superfícies criofraturadas após ataque químico.
a) HIPS-1;
b) HIPS-1 (detalhe); c) HIPS-3;
d) HIPS-2A; e) HIPS-3A

$$D_{eq} = 2\sqrt{\frac{A}{\pi}} \quad (1)$$

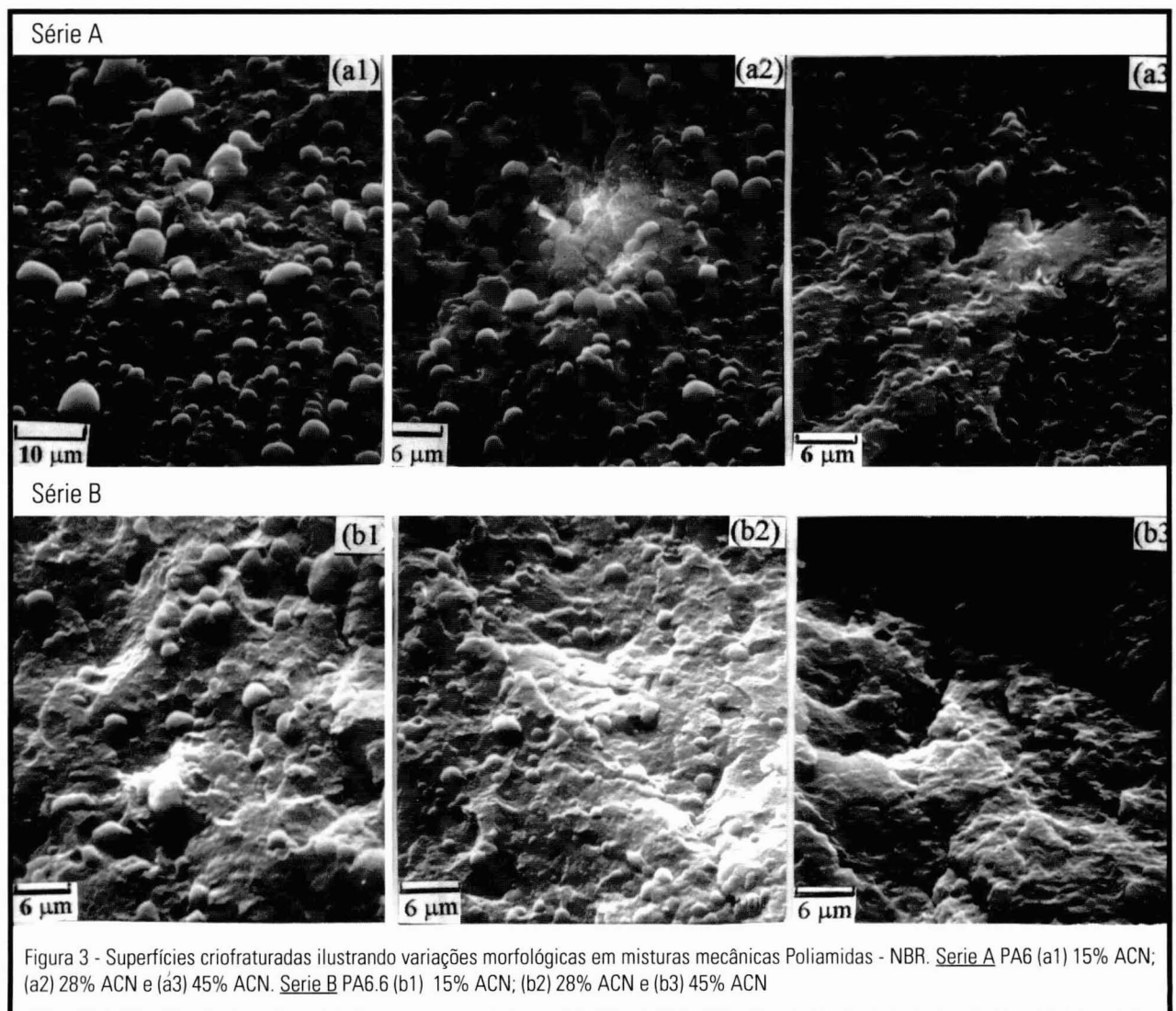
Onde A = Área detectada da partícula

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Efeito do processamento

A importância da interrelação entre o processamento e a morfologia é ilustrada na figura 2 para amostras obtidas através da análise por MEV de superfícies criofraturadas de materiais representativos de diferentes processos de manufatura do HIPS. Partículas do tipo celular ou "multiple inclusion" são características do HIPS obtido pelo processo de polimerização em massa ou processamento reativo de uma borracha insaturada (PBD ou SBR) dissolvida em monômero de estireno que é polimerizado via radical livre. A remoção da fase

borrachosa pelo ataque químico, revela a presença de subinclusões nas cavidades deixadas pela borracha (Fig. 2b). Este tipo de microestrutura forma-se durante a chamada inversão de fases durante a qual o aumento da viscosidade produzido pelo aumento do peso molecular dos constituintes da mistura leva à formação de domínios imiscíveis. A presença de sub-inclusões produz aumento considerável na fração em volume ocupada pelas partículas; estando esta relacionada com a quantidade em peso de borracha na mistura e particularmente com o grau de graftização. O sistema também apresenta uma ampla faixa de distribuição de tamanho de partículas variando de 0.2 a 5 μ m. A distribuição assimétrica, comparável a uma função log-normal, é uma característica deste processo de manufatura. O tamanho médio e distribuição de tamanhos de partícula é um aspecto de extrema importância em polímeros reforçados com borracha, definindo algumas características de acabamento superficial e transparência destes materiais, além de ser crítico para propriedades mecânicas [11]. A distribuição do tamanho de partículas é governada basicamente por 3



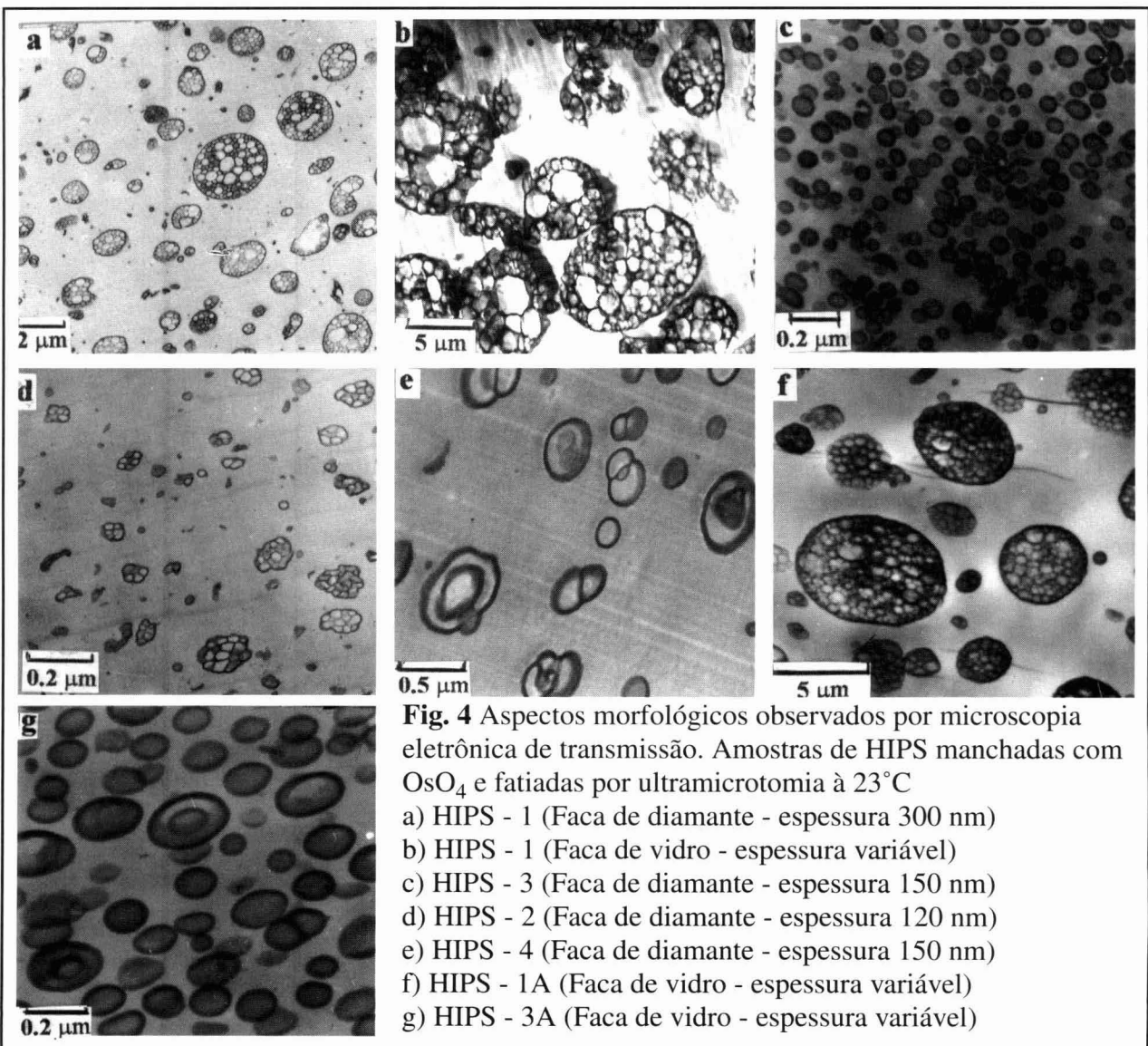
fatores: i) O cisalhamento imposto ao sistema pela intensidade de agitação, a relação entre as viscosidades das duas fases (peso molecular) e a tensão interfacial entre elas [2]. Um exemplo de uma estrutura mais fina de partículas, possivelmente obtida através do controle destes parâmetros, é ilustrada pelo HIPS-2A.

Morfologias caracterizadas por uma distribuição mais estreita de tamanhos de partículas são típicas de microestruturas contendo camadas múltiplas de borracha-matriz que são normalmente observadas em HIPS obtidos pelo processo de polimerização em emulsão. Neste tipo de processo, o monômero de estireno é polimerizado na presença de copolímeros em bloco do tipo S-B; S-B-S ou B-S-B. Dependendo da composição e morfologia do copolímero uma ampla variedade em termos da estrutura interna das partículas pode ser obtida (Figura 2c e 2d).

Na figura 3 são apresentados exemplos de micro-

estruturas obtidas pela análise por MEV de superfícies criofaturadas de misturas Poliamida-NBR preparadas em extrusora de duplo-fuso. Ao contrário das micrografias obtidas para o HIPS, a superfície de fratura não sofreu ataque químico o que possibilita a distinção clara em relevo do tamanho e distribuição das partículas de borracha. Nestes sistemas, assim como em outros termoplásticos modificados com borracha, a impossibilidade de se polimerizar o polímero base na presença da borracha em solução torna a mistura sob fusão a única alternativa viável para incorporação do elastômero ao polímero. A eficiência do equipamento de mistura torna-se crítica neste caso para que haja dispersão a nível de submícrons. Da mesma forma, a compatibilidade entre os constituintes do sistema é crítica para que haja homogeneidade de dispersão do elastômero na matriz [5].

As micrografias indicam ocorrer variações significativas na morfologia com o tipo de poliamida e o



teor de acrilonitrila no copolímero NBR. Este efeito é introduzido pelo aumento de interações específicas entre grupos polares da poliamida e da NBR. O efeito mais notável, consiste na redução do tamanho médio de partículas e maior homogeneidade de dispersão com o aumento do teor de acrilonitrila no elastômero. Este efeito é mais acentuado em misturas à base de poliamida 6 enquanto nas misturas à base de Nylon 6.6 ocorre uma tendência a segregação da borracha para misturas contendo NBR com baixo teor de acrilonitrila. Isto revela uma baixa afinidade entre os componentes deste sistema.

A microscopia eletrônica de transmissão possibilita a elucidação de muitos detalhes morfológicos particularmente quanto à estrutura interna das partículas que não são observáveis por microscopia de varredura (Fig. 4). O manchamento com OsO_4 fornece um excelente contraste entre as duas fases destacando-se a típica estrutura celular do HIPS "Multiple inclusion", na qual subinclusões são envolvidas por uma membrana elastomérica, (Figs 4a; b e c). Estas subinclusões aumentam significativamente a fração em volume ocupada pela fase elastomérica, podendo esta chegar até 45% para uma fração em peso na mistura em torno de 8%. Em geral a composição típica de um HIPS de uso geral varia em torno de 70% em matriz de PS, 6% em peso de polibutadieno e 24% em subinclusões de PS [3]. Nas amostras com morfologia do tipo "core-shell" observa-se claramente a estrutura multicamadas das partículas características de HIPS modificados com copolímeros (Figs 4c; 4e e 4g). Outra característica deste sistema é a distribuição mais uniforme de tamanhos de partícula comparada ao processo de polimerização em massa.

Análise Quantitativa

O efeito das condições de processamento no espectro de distribuição de partículas é avaliado para o HIPS-1A, utilizando a análise de imagens de MEV em superfícies criofaturadas e atacadas quimicamente.

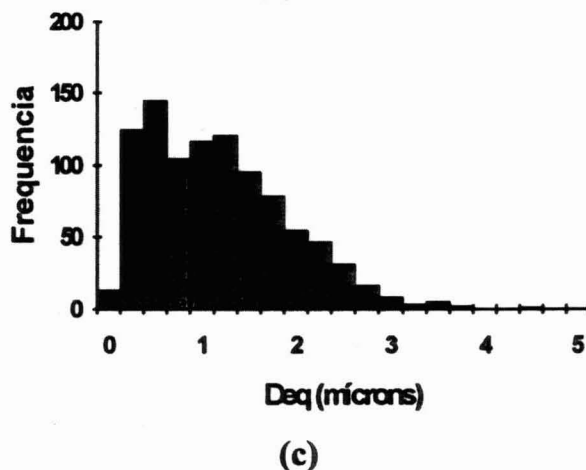
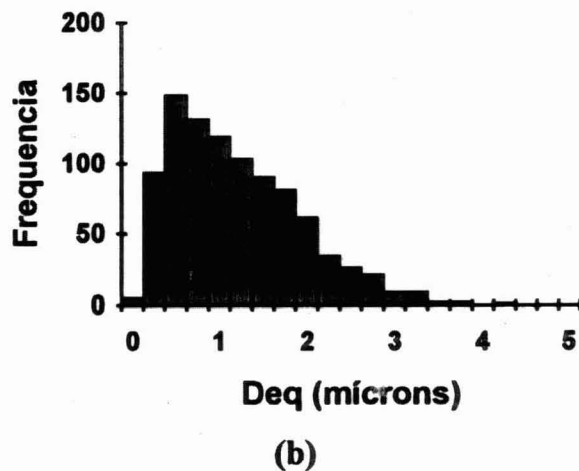
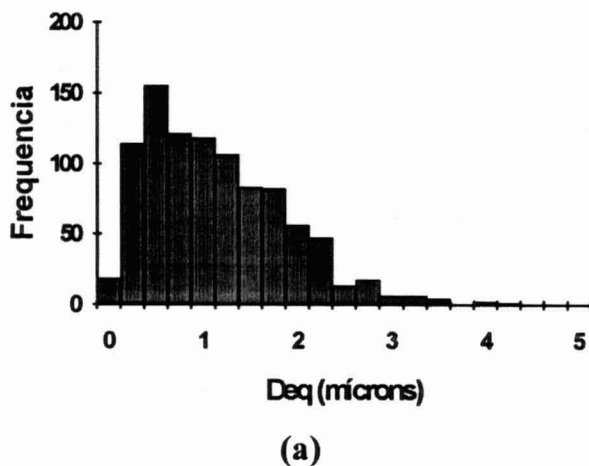
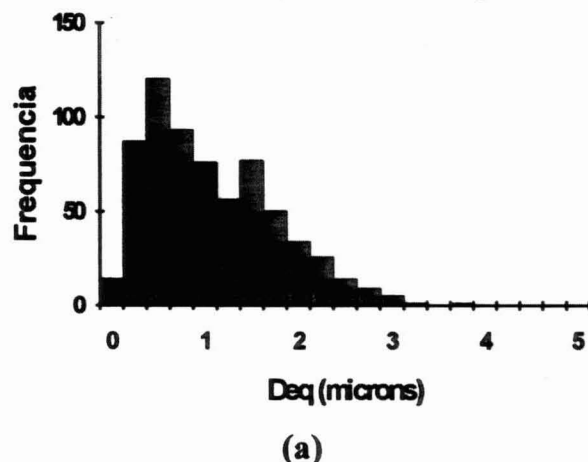


Figura 5 - Espectro de tamanho de partículas para HIPS "Multiple inclusion" processado a velocidades de parafuso variáveis a) 10; b) 100 e c) 200 rpms.

Observa-se não haver modificações significativas no perfil dos espectros para diferentes velocidades de parafuso. Isto pode ser caracterizado pela não variação significativa do tamanho médio de partículas o que indica não haver desintegração das partículas com a intensidade do cisalhamento.

A seguir, são ilustrados os espectros de partículas para as misturas HIPS-PS processadas a 10 rpm.



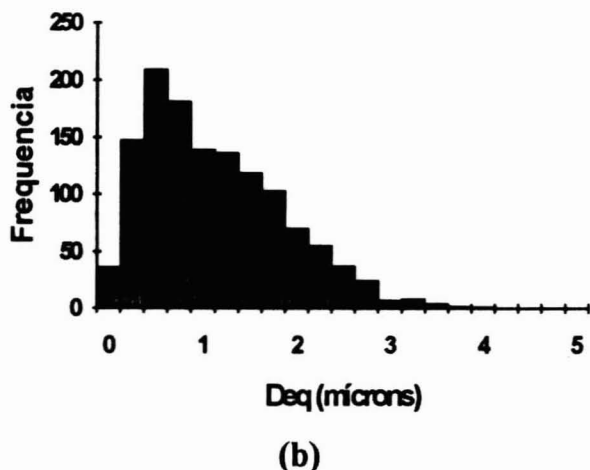


Figura 6 - Espectro do tamanho de partículas para misturas HIPS:PS a) 3:2 e b) 1:3.

A estatística dos valores obtidos a partir da análise de imagens referente aos histogramas acima são resumidas na Tabela 4 abaixo

Tabela 4 - Resultados das análises por MEV sob o efeito do processamento no HIPS-1A

Rotação	D_M (μm)	N	Φ_A
10 rpm	1.26	949	0.20
100	1.32	936	0.23
200	1.29	960	0.23
Misturas HIPS : PS			
Razão	D_M (μm)	N	Φ_A
3 : 2	1.19	663	0.14
1 : 3	1.25	1278	0.08

Onde D_M = Diâmetro médio de partícula no histograma; N= Número de partículas detectadas e Φ_A = Fração aparente de partículas.

Os valores indicados na Tabela 4 mostram não haver variações de resultados em termos de diâmetro médio de partículas mesmo para as misturas HIPS:PS. Os valores de Φ_A observados para o HIPS original e para as misturas, que contém um erro relativo inferior a 5%, são consistentes com os valores esperados considerando-se a quantidade em peso de cada componente.

Quanto à interpretação das informações obtidas a partir da análise quantitativa de micrografias, alguns aspectos relevantes devem ser ressaltados. Enquanto muitos autores consideram a fração em área das partículas em superfícies observadas por MEV uma aproximação razoável para espessura zero (Princípio de Delesse-Rosewal para equivalência de frações volumétricas real e aparente para $t=0$), em imagens obtidas por MET a influência da espessura do filme nas medidas quantitativas não pode ser desprezada [7-9]. A equação abaixo têm sido utilizada para relacionar

frações volumétricas em filmes com espessura finita para distribuições monomodais (distribuição de partículas com diâmetro constante) [12].

$$\Phi = \frac{4\bar{R}}{4\bar{R} + 3t} \Phi_A \quad (2)$$

Onde, Φ = Fração volumétrica real e \bar{R} =diâmetro médio real das partículas e t =espessura do filme.

Desta forma, enquanto na análise por MEV assume-se que o diâmetro dos buracos é representativo do diâmetro real ou do equador das partículas, em micrografias de MET o diâmetro real das partículas só é observado para aquelas que estão totalmente embebidas no volume do filme. A figura 7a ilustra o efeito do aumento da espessura de um filme seccionado em um bloco de material na fração volumétrica aparente em uma micrografia observada por MET.

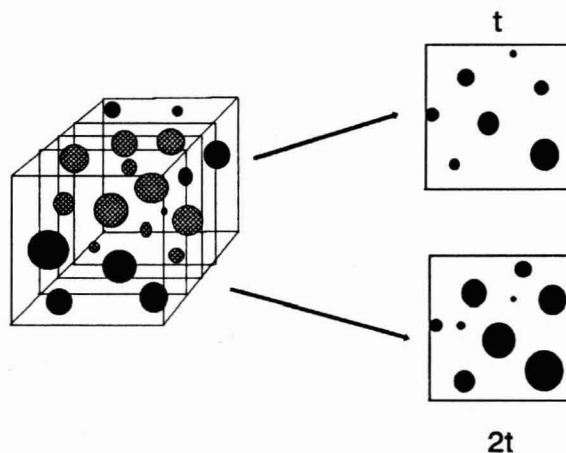


Figura 7a - Efeito do espessura do filme na fração volumétrica aparente Φ_A .

Assim, em filmes muito finos (< 70 nm), os valores de fração volumétrica e diâmetro médio de partículas de materiais contendo partículas com diâmetro superior a espessura do filme tendem a ser subestimados o que torna a razão entre o diâmetro médio de partícula e a

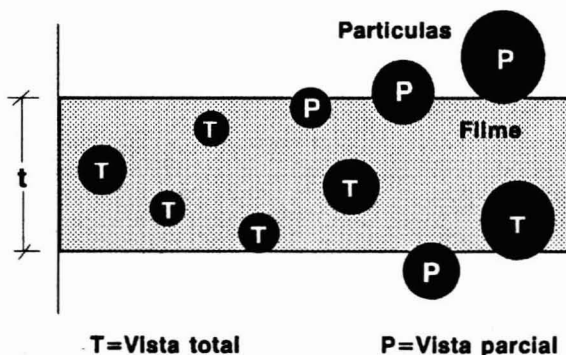


Figura 7b Efeito do seccionamento de filmes na redução do tamanho aparente de partículas. (secção transversal de um filme para MET)

espessura do filme um parâmetro a ser considerado no tratamento dos dados. A figura 7b ilustra este efeito para uma vista lateral de um filme seccionado contendo partículas parciais e totalmente embebidas.

Por outro lado, em amostras tal como o HIPS reforçado com copolímeros, devido as pequenas dimensões das partículas em relação à espessura do filme, observa-se na micrografia o fenômeno da superposição de partículas. Este fato ocorre particularmente em materiais com densidade de partículas elevada devido ao fato da imagem formada em TEM consistir uma projeção da imagem real. Portanto, se o centro das partículas encontram-se aleatoriamente distribuídos em planos distintos da amostra a sobreposição de projeções é inevitável (Fig.8).

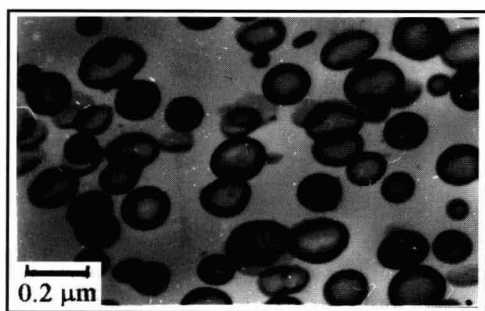


Figura 8 Efeito da sobreposição de partículas em amostra de HIPS-3A observado por MET.

Na figura 9 é ilustrado o efeito da espessura do filme e da forma do espectro de partículas na fração volumétrica aparente medida para o HIPS-1 (Distribuição assimétrica e polidispersa) e o HIPS-2 (distribuição simétrica e quasi-monodispersa).

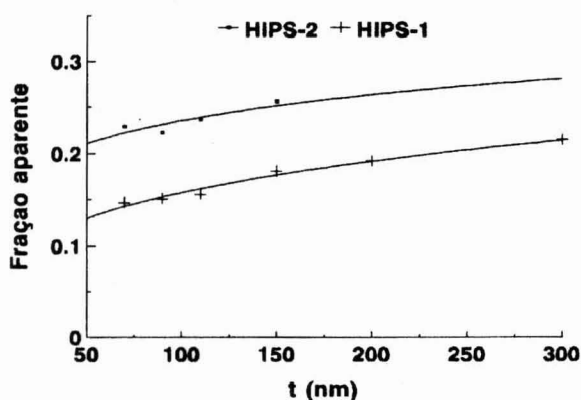


Figura 9 Efeito da espessura do filme na fração aparente de duas amostra de HIPS com espectro de partículas distinto.

De qualquer forma, um estudo quantitativo que possibilite a correlação do espectro em 2-D ao espectro real em 3-D requer o controle efetivo durante o corte do filme, o que só é possível com uso de uma faca de diamante.

Em casos reais onde a distribuição é normalmente polidispersa existem métodos baseados em estereologia para relacionar o espectro observado $f(r)$ com o espectro real $F(R)$. Para análises em filmes com espessura finita os dois espectros podem ser relacionados através de uma equação de Volterra do tipo [8].

(3)

$$f(r) = \frac{t}{(t+2\bar{R})} F(R) + \frac{2r}{(t+2\bar{R})} \int_r^{R_{\max}} \frac{F(R)dR}{\sqrt{R^2 - r^2}}$$

O espectro em $f(r)$ pode ser obtido através de um histograma por análise de imagens enquanto a espessura do filme é uma medida física exata baseada nas cores de interferência do filme na água. Existem na literatura poucas tentativas de utilização deste tipo de modelamento aplicado à morfologia quantitativa de materiais multifásicos [7-10]. A solução da equação de Volterra exige a utilização de métodos numéricos que possibilitem a transformação de histogramas em espectros reais de partículas. Alguns métodos propostos para determinação do espectro $F(R)$, utilizam diferenças finitas [7] ou máxima probabilidade [9]. Apesar de existirem ainda muitas limitações acerca deste tipo de modelamento, este tem sido apresentado como uma das poucas formas indiretas para determinação do espectro real de partículas a partir de dados obtidos em duas dimensões. Esta é uma área de pesquisa de grande interesse atualmente que é nomeadamente a microscopia em 3-D.

CONCLUSÕES

O espectro de distribuição de partículas e sua fração volumétrica em polímeros modificados com borracha está intrinsecamente relacionado ao processo de manufatura destes materiais. Aplicações de microscopia quantitativa à micrografias obtidas por MEV indicam não haver variações morfológicas significativas em termos de diâmetro médio e espectro de partículas para amostras de HIPS de uso geral extrudados à diferentes velocidades de parafuso em extrusora de duplo -fuso ou em misturas HIPS-PS processados nas mesmas condições.

Exemplos da aplicação desta técnica à imagens obtidas por MET revelam a importância da espessura da amostra nos resultados obtidos. Este fato é evidenciado através da análise de amostras de HIPS comerciais com aspectos morfológicos e razão diâmetro médio de partícula - espessura do filme distintos. Os resultados da análise indicam que em amostras de HIPS de uso geral Multiple inclusion, devido a distribuição assimétrica de partículas e a presença de partículas com diâmetro superior a espessura do filme, há uma tendência a subestimar-se a fração aparente da fase dispersa. Por outro lado em HIPS à base de copolímeros que apresentam partículas menores e mais uniformemente dispersas, o efeito da sobreposição de partículas na micrografia evidencia-se com o aumento da espessura da

amostra. O fenômeno pode ser discutido à luz da estereologia e a identificação dos principais parâmetros a serem considerados no modelamento destes sistemas abre possibilidades de reconstrução do espectro real de partículas a partir de dados obtidos pela aplicação desta técnica.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece aos diretores do Instituto de Ciências e Tecnologia de Polímeros de Portugal, Prof. Gabriel Feio e Prof. José Covas, pela oportunidade de dar continuidade a este trabalho na Universidade do Minho - Braga. O know-how apresentado inclui dados adquiridos em projetos desenvolvidos na Universidade Federal de São Carlos - Brasil em cooperação com empresas e na Cranfield University no Reino Unido aos quais são estendidos agradecimentos pelos apoios recebidos.

REFERÊNCIAS

- [1] PARTRIDGE, I. K. - "Rubber-Toughened Polymers" in Multi-component Polymer Systems (Miles & Rostami Eds) Longman Scientific & Technical (1993).
- [2] ECHTE, A. - "Rubber Toughened Styrene Polymers" in "Rubber Toughened Plastics" (C.K Riew Ed) Advances in Chemistry Series 222 Washington DC (1989)
- [3] BUCKNALL, C. B. - Toughened Plastics. Applied Science - London (1977)
- [4] BUCKNALL, C. B., CORREA, C. A. SOARES, V. L., and ZHANG, X. C.-Proc 9th Int. Conf. on Deform. Yld and Fract. of Polym. Institute of Materials, Cambridge UK. (1994)
- [5] CORREA, C. A. & HAJE, E., - I Cong. Bras. Pol. Anais, Vol 2, Asoc. Bras. Pol. ABPOL, 546p. São Paulo - Brasil. (1991)
- [6] MALIS, T. F. - Workshop on Specimen Preparation for TEM of Materials (Steele, D. Ed.) R. Anderson Materials. Research Proceedings, 199. (1990)
- [7] MAESTRINI, C., CASTELLANI, L., MERLOTTI, M., VICHI, M. - J. Mater. Sci. 27, 5994 (1993)
- [8] GOLDSMITH, P. L. - Brit. J. Appl. Phys. 18, 813. (1967)
- [9] CORREA, C. A. - "Structure-Properties Relationships in Rubber Toughened Polystyrene" Cranfield - UK, Cranfield University, PhD Thesis, 212 p, (1993)
- [10] CHAN, S. L. - "Image Analysis" in "Fractography and Failure Mechanisms of Polymers and Composites (A. C. Roulin-Moloney Ed.). Elsevier Applied Science - London (1990)

- [11] KESKKULA, H. - "Optimum Particle Size in High Impact Polystyrene" in "Rubber Toughened Plastics" (C.K. Riew Ed.) Advanced Chemistry Series 222 Washington. DC (1989)
- [12] BUCKNALL, C. B., COTE, F. F. P., PARTRIDGE, I. K. - J. Mater. Sci. 21, 301 (1986)

Abreviações

- HIPS - High Impact Polystyrene (Poliestireno de alto impacto)
 PS - Poliestireno homopolímero de uso geral
 MEV - Microscopia eletrônica de varredura
 MET - Microscopia eletrônica de transmissão
 PA - Poliamida
 NBR - Copolímeros de Butadieno-Acrilonitrila
 ACN - Acrilonitrila
 MI - "Multiple Inclusion" - Estrutura celular de partículas em HIPS
 CS - "Core Shell" Estrutura núcleo-concha de partículas em HIPS

Simbologia

- t - Espessura de filme em amostras para MET
 Φ - Fração volumétrica real de partícula
 Φ_A - Fração aparente de partícula
 \bar{R} - Raio médio real de partícula
 r - Raio observado de partículas
 D_{eq} - Diâmetro equivalente de partículas
 D_M - Diâmetro médio equivalente de partícula
 $F(R)$ - Função distribuição real de tamanho de partículas
 $F(r)$ - Função distribuição observada de tamanho de partícula