

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DIVÂNIA FERREIRA DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE BLENDS DE
POLIESTIRENO/COMPOSTO DE RESÍDUO DE BORRACHA DA
INDÚSTRIA CALÇADISTA**

Campina Grande-PB
2015

DIVÂNIA FERREIRA DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE BLENDA DE
POLIESTIRENO/COMPOSTO DE RESÍDUO DE BORRACHA DA
INDÚSTRIA CALÇADISTA**

Tese apresentada ao programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.**

Orientadores: Prof^a. Dr^a. Edcleide Maria Araújo
Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo

Agência financiadora: CAPES

Campina Grande-PB
2015

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S586d Silva Divânia Ferreira da.
Desenvolvimento de blendas de poliestireno/composto de resíduo de borracha da indústria calçadista / Divânia Ferreira da Silva. – Campina Grande, 2015.
103f.: il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2015.

"Orientação: Prof^a. Dr^a. Edcleide Maria Araújo, Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo".

Referências.

1. Blendas. 2. Poliestireno. 3. SBRr. 4. Indústria de Calçados. 5. Tenacificação. I. Araújo, Edcleide Maria. II. Melo, Tomás Jeferson Alves de. III. Título.

CDU 62:678.7(043)

VITAE DO CANDIDATO

- ✓ Engenheira de Materiais pela UFCG (2007).
- ✓ Engenheira de Segurança do Trabalho pelo IESP (2010).
- ✓ Engenheira em Gestão e Engenharia de Petróleo e Gás pelo IBEC (2010).
- ✓ Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2011).
- ✓ Técnica de Segurança do Trabalho pela Escola Técnica São Vicente de Paula (2017).

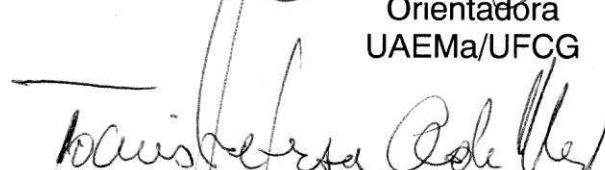
DESENVOLVIMENTO DE BLENDA DE POLIESTIRENO/COMPOSTO DE
RESÍDUO DE BORRACHA DA INDÚSTRIA CALÇADISTA

DIVÂNIA FERREIRA DA SILVA

Tese Aprovada em 27/08/2015 pela banca examinadora constituída dos seguintes
membros:



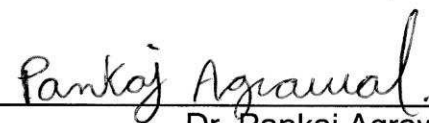
Dr.^a Edcleide Maria Araújo
Orientadora
UAEMa/UFCG



Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo
Orientador
UAEMa/UFCG




Dr.^a Amanda Dantas de Oliveira
Examinadora Externa
DEMa/UFSCar



Dr. Pankaj Agrawal
Examinador Externo
UFCG



Dr. René Anísio da Paz
Examinador Externo
UFCG



Dr.^a Wilma Sales Cavalcanti
Examinadora Externa
UFCG

DEDICATÓRIA

Dedico essa tese a toda minha família e especialmente aos meus pais, Antônio e Maria, pelo amor, dedicação e oportunidade de estudar.

Aos meus amigos pelo incentivo e apoio para alcançar meus objetivos durante toda a caminhada.

“Se você vai tentar, vá até o fim caso contrário, nem comece”

Charles Bukowski

AGRADECIMENTOS

A Deus pela bênção e inigualável presença com seu amor incondicional em todos os momentos da minha vida.

Aos meus pais pelo apoio, carinho, dedicação e amor.

A todos os meus irmãos pela união que permeia nossa família, principalmente à minhas queridas irmãs Dalvacy e Daniela pelo incentivo e apoio em todos os momentos.

À minha orientadora Prof^a. Dra. Edcleide Maria Araújo pela paciência e confiança durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo pela contribuição e apoio.

Aos pesquisadores Dr. Pankaj Agrawal, Dr. Renê Anísio da Paz, Dra. Amanda Dantas de Oliveira e Dra. Wilma Sales Cavalcanti, pela participação como examinadores deste trabalho.

Aos meus colegas de curso que estão sempre presentes, proporcionando-me momentos especiais e dando-me força para enfrentar os obstáculos da vida e, principalmente, a Bruno Barreto, Bruno Guedes, Sabrina, Gilson, Amanda Oliveira, Amanda Melissa, Dayanne, Elieber, Flávia, Marina, Tatianny, Daniella Cibele, Sara e Pankaj pela ajuda na realização deste trabalho.

À minha amiga Lucélia pela amizade e carinho.

Aos professores do PPG-CEMat/UFCG pela dedicação e apoio dividindo seus conhecimentos conosco.

Aos funcionários por atenderam prontamente nossas necessidades em especial a Márcia e André do PPG-CEMat/UFCG, Emanuel e Gilberto do Laboratório de Caracterização de Materiais pela atenção e paciência.

Ao DEMa/UFSCar, em particular ao Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan e Dra. Amanda Dantas de Oliveira pela realização dos ensaios de laboratório.

À CAPES pela bolsa concedida, ao MCTI/CNPq e à CAPES/PROCAD-NF pelo apoio financeiro.

À São Paulo Alpargatas/PB pelo fornecimento do resíduo de borracha (SBRr).

Enfim, a todos que contribuíram para a concretização deste trabalho.

TRABALHOS PUBLICADOS

Artigos completos publicados em periódicos

1. LUNA, C. B. B.; SILVA, D. F.; ARAÚJO, E. M. **Reaproveitamento dos Resíduos de Borracha em Blendas com Poliestireno**, Revista Estudos Tecnológicos em Engenharia (ETEC), v. 10, n. 1, p. 1-9, 2014.
2. LUNA, C. B. B.; SILVA, D. F.; ARAÚJO, E. M. **Estudo do Comportamento Mecânico e Reológico de Blendas de PS/SBRr E PS/SBRr/SBS**, Revista Iberoamericana de Polímeros, 2014.
3. D. F. SILVA, C. B. B. LUNA, G. SILVA, E. M. ARAÚJO, T. J. A. MÉLO **Avaliação das propriedades mecânicas de blendas de poliestireno/composto de borracha reciclada (SBRr)** Revista de Materiais (REMAP), 2014.
4. LUNA, C. B. B.; SILVA, D. F.; BASÍLIO, S. K. T.; ARAÚJO, E. M.; **Efeito do Compatibilizante SBS e da Granulometria nas Propriedades Mecânicas de Blendas de PS/Resíduo de Borracha (SBRr)** Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina, v. 35, n. 2, p. 149-158, 2014.
5. LUNA, C. B. B.; SILVA, D. F.; BASÍLIO, S. K. T.; ARAÚJO, E. M.; OLIVEIRA, A. D. **Estudo do Comportamento Mecânico e Termomecânico de Blendas de Poliestireno/Composto de Borracha Reciclada (SBRr)**, Revista Matéria, v. 20, n. 2, p. 322-334, 2015.
6. LUNA, C. B. B.; SILVA D. F.; Araújo, E. M. **Compatibilização e Reaproveitamento da Borracha SBR no Processo de Tenacificação do Poliestireno**, Revista de Engenharia e Tecnologia, v. 7, n. 1, p. 29-39, 2015.
7. LUNA, C. B. B.; SILVA, D. F.; BASÍLIO, S. K. T.; ARAÚJO, E. M.; SILVA. A. L.; BEZERRA, A. F. C. **Desenvolvimento de Blendas Poliméricas visando a Tenacificação dos Polímeros: Uma revisão**, Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina, v. 36, n. 1, p. 67-80, 2015.
8. LUNA, C. B. B.; SILVA, D. F.; BASÍLIO, S. K. T.; ARAÚJO, E. M. **Influência da sequência de mistura nas propriedades de blendas de PS/SBRr compatibilizada com SBS**, Tecnologia, Metalurgia, Materiais e Mineração (ABM), São Paulo, v. 12, n. 1, p. 3-11, 201

Trabalhos completos publicados em anais de eventos

1. SILVA, D. F.; LUNA, C. B. B.; **Desenvolvimento de Blendas de Poliestireno/Composto de Borracha Reciclada (SBRr)**, 12º Congresso Brasileiro de Polímeros (12ºCBPol), 2013.
2. LUNA, C. B. B.; SILVA, D. F.; BASÍLIO, S. K. T.; ARAÚJO, E. M.; OLIVEIRA, A. D. **Influência da Sequência de Mistura nas Propriedades Mecânica e Termomecânica da Blenda PS/SBRr/SBS**, 2º Encontro Nordeste de Ciência e Tecnologia de Polímeros Senai Bahia, 2014.
3. SILVA, D. F.; LUNA, C. B. B.; BASÍLIO, S. K. T.; ARAÚJO, E. M. ; MÉLO, T. J. A.; OLIVEIRA, A. D. **Mechanical and Thermomechanical Properties of Polystyrene/Compound by Recycled Rubber Blends**, SBPMat 2014.
4. SILVA, D. F.; LUNA, C. B. B.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A.; OLIVEIRA, A. D. **Preparação de Blendas de Poliestireno/Composto de Borracha Reciclada (SBRr)**, 21º CBECIMat 2014.
5. SILVA, D. F.; LUNA, C. B. B.; BASÍLIO, S. K. T.; ARAÚJO, E. M. ; MÉLO, T. J. A.; OLIVEIRA, A. D. **Mechanical and Thermomechanical properties of Polystyrene/Compound by Recycled Rubber Blends**, SLAP 2014.
6. LUNA, C. B. B.; SILVA, D. F.; BASÍLIO, S. K. T.; ARAÚJO, E. M.; SILVA, A. L. **Reaproveitamento dos Resíduos de Borracha da Indústria de Calçados no Processo de Tenacificação do Poliestireno**, Anais do Encontro de Educação, Ciência e Tecnologia (II ENECT), ISSN 2446-6212, UEPB, 2015.
7. SILVA, D. F.; LUNA, C. B. B.; BASÍLIO, S. K. T.; ARAÚJO, E. M. ; MÉLO, T. J. A.; **Reaproveitamento de resíduo de borracha (SBRr) em blendas poliméricas**, 13º CBPol, 2015.

Resumos publicados em anais de eventos

1. D. F. SILVA, C. B. B. LUNA, G. SILVA, E. M. ARAÚJO, T. J. A. MÉLO, **Estudo Reológico de Blendas de Poliestireno/Kraton/Composto de Borracha Reciclada (SBRr)**, 1º Encontro Nordeste de Ciência e Tecnologia de Polímeros: Quem Somos?, 2012.
2. SILVA, D. F.; SILVA, G.; LUNA, C. B. B. ; ARAÚJO, E. M. ; MÉLO, T. J. A. **Preparation of polystyrene/SBS/compound by recycled rubber (SBRr) blends**. In: 20th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2013), v. 1, p.1, Torino, 2013.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi desenvolver blendas de poliestireno/composto de resíduo de borracha de estireno-co-butadieno (PS/SBRr) da indústria calçadista visando tenacificar o PS e reaproveitar o SBRr. As blendas foram preparadas nas composições (70/30; 60/40 e 50/50%) em massa e com 5% do compatibilizante estireno-butadieno-estireno (SBS). A fim de se estudar o efeito da sequência de mistura, escolheu-se a composição 50/50% que apresentou o melhor resultado de resistência ao impacto. As sequências realizadas foram: PS/SBRr/SBS 47,5/47,5/5%; PS/SBRr + SBS 47,5/47,5 + 5% e PS/SBS + SBRr 47,5/5 + 47,5% em massa. As blendas foram preparadas por extrusão seguida de injeção e caracterizadas por reometria de torque, tração, impacto, flexão, temperatura de deflexão térmica (HDT), análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Observou-se nos resultados dos ensaios mecânicos redução no módulo de elasticidade e na resistência à tração e um aumento significativo na resistência ao impacto quando comparados ao PS para todas as composições. A HDT das misturas reduziu pouco em relação ao PS. A sequência de mistura proporcionou bons resultados das propriedades mecânicas, principalmente na composição PS/SBS + SBRr 47,5/5 + 47,5% em massa. Por MEV e MET, pôde-se observar que as blendas compatibilizadas obtiveram uma melhor distribuição das partículas de borracha com uma morfologia mais estável que as não compatibilizadas. Estes resultados foram confirmados por meio dos maiores valores de resistência ao impacto, o que indica a ação do compatibilizante melhorando a adesão entre os componentes desta blenda. Por DMTA constatou-se que estas blendas são imiscíveis. Portanto, fica evidenciada a importância da reutilização dos resíduos de borracha tanto para a tenacificação do PS como também para a redução dos problemas causados ao meio ambiente, quando estes são descartados de forma indevida.

Palavras-chave: blendas, poliestireno, SBRr, indústria de calçados, tenacificação.

ABSTRACT

The aim of this study was to develop blends of polystyrene/compound of rubber waste (PS/SBRr) of the shoes industry aiming to toughen the PS and to reuse the SBRr. The blends were prepared in the compositions (70/30; 60/40 and 50/50 wt.%) and with 5 wt.% of styrene-butadiene-styrene compatibilizer (SBS). In order to study the effect of mixing sequence, the 50/50 wt.% composition, which presented the best result in impact strength, was selected. The sequences were: PS/SBRr/SBS 47.5/47.5/5%; PS/SBRr + SBS 47.5/47.5 + 5% and PS/SBS + SBRr 47.5/5 + 47.5 wt.%. The blends were prepared by co-rotational twin screw extruder and molded by injection and characterized by torque rheometer, mechanical properties, heat deflection temperature (HDT), dynamic mechanical thermal analysis (DMTA), differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). From the mechanical tests, a reduction in elastic modulus and tensile strength and a significant increase in impact strength were observed in relation to PS. The HDT for all blends was reduced compared to the PS. The mixing sequence showed good results in mechanical properties, especially in composition PS/SBS + SBRr 47.5/ 5 + 47.5 wt.%. By SEM and TEM it can be seen that the compatibilized blends presented a better distribution of the rubber particles with a morphology that was more stable than the one that was not compatibilized. These results were confirmed by the highest impact strength values, indicating the compatibilizer action that improves adhesion among the components of the blend. By DMTA it was possible to state that these blends are immiscible. Hence, the importance of the reusing of rubber wastes is evidenced both for toughening of the PS and for the reduction of problems caused to the environment, when they are discharged improperly.

Keywords: blends, polystyrene, SBRr, shoes industry, toughness.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	19
2.1	Objetivo geral	19
2.2	Objetivos específicos	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1	Blendas Poliméricas	20
3.2	Poliestireno (PS)	24
3.3	Borracha de estireno-butadieno (SBR)	26
3.4	Tenacificação do poliestireno (PS)	27
3.5	Reciclagem e Reaproveitamento de Borracha	29
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	32
5	METODOLOGIA	38
5.1	MATERIAIS	38
5.1.1	Matriz polimérica	38
5.1.2	Fase dispersa (carga)	38
5.1.3	Compatibilizante	39
5.2	MÉTODOS	39
5.2.1	Preparação das misturas (blendas)	39
5.2.2	Moldagem das amostras	42
5.3	CARACTERIZAÇÕES DAS BLENDAIS	42
5.3.1	Caracterização Reológica	42
5.3.1.1	Reometria de torque	42
5.3.2	Caracterização Mecânica	42
5.3.2.1	Ensaio sob Tração	42
5.3.2.2	Ensaio sob Flexão	43
5.3.2.3	Ensaio sob Impacto	43
5.3.3	Caracterização Térmica e Termomecânica	43
5.3.3.1	Temperatura de deflexão térmica (HDT)	43
5.3.3.2	Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)	44
5.3.3.3	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	44

5.3.3.4	Termogravimetria (TG).....	44
5.3.4	Caracterização Morfológica	44
5.3.4.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	44
5.3.4.2	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	45
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
6.1	Reometria de torque	46
6.2	Ensaio mecânico sob impacto.....	47
6.2.1	Influência da concentração de SBRr	47
6.2.2	Influência da sequência de mistura	50
6.2.3	Influência da temperatura na resistência ao impacto das blendas da sequência de mistura.	51
6.3	Ensaio Mecânico sob Tração	53
6.3.1	Influência da concentração de SBRr	53
6.3.2	Influência da sequência de mistura	55
6.4	Ensaio Sob Flexão.....	57
6.4.1	Influência da concentração de SBRr	57
6.4.2	Influência da sequência de mistura	59
6.5	Temperatura de Deflexão Térmica.....	61
6.5.1	Influência da concentração de SBRr	61
6.5.2	Influência da sequência de mistura	63
6.6	Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA).....	64
6.7	Calorimetria Exploratória Diferencial	67
6.8	Termogravimetria.....	69
6.9	Microscopia Eletrônica de Varredura	71
6.9.1	Influência da concentração de SBRr	71
6.9.2	Influência da sequência de mistura	75
6.10	Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	78
7	CONCLUSÕES	81
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	82
	REFERÊNCIAS	83
	APÊNDICE A	90
	APÊNDICE B	91

APÊNDICE C	92
APÊNDICE D	95
ANEXO A.....	Erro! Indicador não definido.
ANEXO B.....	Erro! Indicador não definido.
ANEXO C.....	Erro! Indicador não definido.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diferentes morfologias obtidas no processamento de misturas físicas: (a) fase dispersa; (b) fase cocontínua; (c) fase dispersa (inversão de fases).....	24
Figura 2. Estrutura molecular do poliestireno	38
Figura 3. Estrutura molecular do SBR.	39
Figura 4. Estrutura molecular do SBS.	39
Figura 5. Perfil de rosca utilizado na extrusora de rosca dupla corrotacional.	41
Figura 6. Curvas de torque das blendas binárias.	46
Figura 7. Curvas de torque das blendas ternárias.....	47
Figura 8. Resistência ao impacto do PS, das blendas binárias e ternárias.....	49
Figura 9. Resistência ao impacto do PS, blenda binária e das sequências de mistura.	51
Figura 10. Resistência ao impacto do PS/SBRr e da sequência de mistura da blenda PS/SBRr (50/50%) em função da temperatura.....	52
Figura 11. Módulo de elasticidade sob tração do PS, blendas binárias e ternárias.....	54
Figura 12. Resistência à tração do PS, blendas binárias e ternárias.	55
Figura 13. Módulo de elasticidade sob tração do PS, da blenda binária e das sequências de mistura.	56
Figura 14. Resistência à tração do PS, da blenda binária e das sequências de mistura.....	57
Figura 15. Módulo de elasticidade sob flexão do PS, das blendas binárias e ternárias.	58
Figura 16. Resistência à flexão do PS, blendas binárias e ternárias.....	59
Figura 17. Módulo de elasticidade sob flexão do PS, blenda binária e das sequências de misturas.	60
Figura 18. Resistência à flexão do PS, blenda binária e das sequências de mistura.	61
Figura 19. Temperatura de deflexão térmica do PS, blendas binárias e ternárias.....	62
Figura 20. Temperatura de deflexão térmica do PS, blenda binária e das sequências de mistura.	64
Figura 21. Curvas da tangente de perda $\tan(\delta)$ em função da temperatura para o PS, blenda binária e as sequências de mistura.	65
Figura 22. Curvas do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para PS, blenda binária e as sequências de mistura.	67
Figura 23. Curvas DSC do PS, blenda binária e das sequências de mistura a) aquecimento e b) resfriamento.....	68
Figura 24. Curvas TG do PS, blenda binária e das sequências de mistura. a) perda de massa e b) derivada da perda de massa.....	70
Figura 25. Micrografias obtidas por MEV do PS. a) aumento de 100x e b) aumento de 500x.	72

Figura 26. Micrografias obtidas por MEV da blenda PS/SBRr (70/30%) com granulometria de 425 μm . a) aumento de 100x e b) aumento de 500x.....	72
Figura 27. Micrografias obtidas por MEV da blenda PS/SBRr (60/40%) com granulometria de 425 μm . a) aumento de 100x e b) aumento de 500x.....	73
Figura 28. Micrografias obtidas por MEV da blenda PS/SBRr (50/50%) com granulometria de 425 μm . a) aumento de 100x e b) aumento de 500x.....	73
Figura 29. Micrografias obtidas por MEV da blenda PS/SBRr/SBS (67,5/27,5/5%) com granulometria de 425 μm . a) aumento de 100x e b) aumento de 500x.	74
Figura 30. Micrografias obtidas por MEV da blenda PS/SBRr/SBS (57,5/37,5/5%) com granulometria de 425 μm . a) aumento de 100x e b) aumento de 500x.	74
Figura 31. Micrografias obtidas por MEV da blenda PS/SBRr/SBS (47,5/47,5/5%) com granulometria de 425 μm . a) aumento de 100x e b) aumento de 500x.	75
Figura 32. Micrografias obtidas por MEV da blenda PS/SBRr (50/50%) com granulometria de 1000 μm . a) aumento de 100x e b) aumento 500x.....	76
Figura 33. Micrografias obtidas por MEV da seqüência de mistura da blenda PS/SBRr/SBS (47,5/47,5/5%) com granulometria de 1000 μm . a) aumento de 100x e b) aumento 500x.	76
Figura 34. Micrografias obtidas por MEV da seqüência de mistura da blenda (PS/SBRr) + SBS (47,5/47,5) + 5% com granulometria de 1000 μm . a) aumento de 100x e b) aumento 500x.	77
Figura 35. Micrografias obtidas por MEV da seqüência de mistura da blenda (PS/SBS) + SBRr (47,5/5) + 47,5% com granulometria de 1000 μm . a) aumento de 100x e b) aumento de 500x.	77
Figura 36. Micrografias obtidas por MET da blenda PS/SBRr (50/50%) em massa com aumentos a) 7.100x e b) 66.000x.	79
Figura 37. Micrografias obtidas por MET da seqüência de mistura da blenda PS/SBRr/SBS (47,5/47,5/5%) em massa com aumentos a) 7.100x e b) 66.000x.	79
Figura 38. Micrografias obtidas por MET da seqüência de mistura da blenda (PS/SBRr) + SBS 47,5/47,5 + 5% em massa com aumentos a) 7.100x e b) 66.000x.	80
Figura 39. Micrografias obtidas por MET da seqüência de mistura da blenda PS/SBS + SBRr (47,5/5 + 47,5%) em massa com aumentos a) 7.100x e b) 66.000x.	80
Figura 40. Imagens dos corpos de prova das blendas obtidas por injeção.....	90
Figura 41. Curvas do módulo de perda (E'') em função da temperatura para o PS, blenda binária e para a seqüência de mistura da blenda PS/SBRr (50/50%).	95
Figura 42. Micrografias obtidas por MEV com aumento de 1000x e granulometria do SBRr de 425 μm das blendas a) PS/SBRr (70/30%), b) PS/SBRr (60/40%) e c) PS/SBRr (50/50%).	96
Figura 43. Micrografias obtidas por MEV com aumento de 1000x e granulometria do SBRr de 425 μm das blendas a) PS/SBRr/SBS (67,5/27,5/5%), b) PS/SBRr/SBS (57,5/37,5/5%) e c) PS/SBRr/SBS (47,5/47,5/5%).	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Proporções das blendas com o SBRr passado em peneira ABNT N° 40 (0,425 mm).....	41
Tabela 2. Proporções das sequências de mistura das blendas com o SBRr passado em peneira ABNT N° 18 (1 mm).	41
Tabela 3. Propriedades mecânicas do PS e das blendas binárias e ternárias.	91
Tabela 4. Propriedades mecânicas da sequência de mistura da blenda PS/SBRr (50/50%) em massa.	91
Tabela 5. Resistência ao Impacto a Temperatura ambiente.....	92
Tabela 6. Resistência ao Impacto a Temperatura 45°C.....	92
Tabela 7. Resistência ao Impacto a Temperatura 55°C.....	92
Tabela 8. Resistência ao Impacto a Temperatura 65°C.....	92
Tabela 9. Resistência ao Impacto a Temperatura 75°C.....	93
Tabela 10. Resistência ao Impacto a Temperatura 85°C.....	93
Tabela 11. Resistência ao Impacto a Temperatura 5°C.....	93
Tabela 12. Resistência ao Impacto a Temperatura -5°C.	93
Tabela 13. Resistência ao Impacto a Temperatura -20°C.	94

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ABIPLAST – Associação Brasileira da Indústria do Plástico

ABS – Acrilonitrila-butadieno-estireno

DCP – Peróxido de dicumila

DMTA – Análise térmica dinâmico-mecânica

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

DTG – Derivada da perda massa

EPDM – Borracha etileno-propileno-monômero diênico

HDT – Temperatura de deflexão térmica

HIPS – Poliestireno de alto impacto

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

PS – Poliestireno

REEEs – Rejeitos de equipamentos elétricos e eletrônicos

RI – Resistência ao impacto

RT – Resistência à tração

SBRr – Composto de resíduo de borracha

SBR – Borracha de estireno butadieno

GRS – Government rubber styrene

SBS – Copolímero de estireno-butadiene-estireno

Tg – Temperatura de transição vítrea

TG – Termogravimetria

1 INTRODUÇÃO

Misturas poliméricas ou blendas poliméricas são muito importantes economicamente, sendo empregadas, especialmente nas indústrias de embalagens, automobilísticas, aeronáuticas e de bens de consumo em geral (eletroeletrônicas e utensílios, etc). As principais propriedades buscadas com o desenvolvimento de blendas poliméricas são: aumento de resistência ao impacto, melhoria de processabilidade e aumento de rigidez/temperatura de deflexão térmica. A escolha adequada dos componentes da blenda pode proporcionar uma redução de custo do composto final e/ou do produto a ser moldado com esse composto.

O poliestireno (PS) é um polímero resultante da polimerização do monômero de estireno. Trata-se de uma resina do grupo dos termoplásticos, cuja característica reside na sua fácil flexibilidade ou moldabilidade sob a ação do calor, que a deixa em forma líquida ou pastosa. É frágil, portanto técnicas têm sido desenvolvidas para modificar suas propriedades, de maneira a ampliar sua faixa de utilização como, por exemplo, a tenacificação por meio da incorporação de elastômeros.

Os resíduos de borracha oriundos das indústrias de calçados e de pneus são fontes de poluição ambiental e desperdício de matéria-prima com boas propriedades e alto valor agregado.

A adição de resíduos de calçados moídos em composições poliméricas é uma maneira de aumentar a tenacidade da matriz termoplástica, bem como gerar misturas de fácil processamento e vantajosas do ponto de vista econômico. Além disso, podem-se adicionar os resíduos de borracha na cadeia produtiva e agregar valor a um material que seria descartado.

As borrachas sintéticas são obtidas de derivados do petróleo e o seu descarte final é prática discutível, em razão de ser um material altamente resistente à degradação biológica e a intempéries, causando sérios problemas ambientais. A expectativa do século XXI é que, com o aumento da consciência ambiental, haja uma maior reutilização das borrachas em aplicações que minimizem os efeitos sobre o meio ambiente.

Tanto os aspectos econômicos quanto a poluição ambiental são justificativas

para promover o reaproveitamento destes materiais poliméricos. Portanto, este trabalho tem o objetivo de desenvolver blendas de poliestireno/composto de resíduo de borracha (PS/SBRr) da indústria calçadista visando tenacificar o PS e reaproveitar o SBRr.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver blendas de poliestireno/composto de resíduo de borracha da indústria calçadista (PS/SBRr) visando tenacificar o PS e reaproveitar o SBRr.

2.2 Objetivos específicos

- Utilizar resíduos de borracha provenientes da indústria de calçados, como modificadores de impacto para o PS.
- Avaliar a influência dos teores de SBRr e da presença do compatibilizante SBS na tenacificação do PS.
- Realizar sequência de mistura a partir da blenda que obteve o melhor resultado de resistência ao impacto utilizando o SBRr com uma granulometria maior.
- Caracterizar as blendas por meio de ensaios: reológico, mecânico (impacto, tração e flexão), termomecânico (HDT e DMTA), análise térmica (TG e DSC) e morfológica (MEV e MET).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Blendas Poliméricas

Os materiais poliméricos são muito utilizados em diversos mercados como, por exemplo, nas indústrias de embalagens e automobilísticas, na construção civil, aeroespacial e em bens de consumo em geral como alternativa para substituição de outros materiais, seja pela escassez, pelos altos custos na obtenção dos mesmos, ou simplesmente pelas melhores propriedades apresentadas pelos polímeros em relação aos materiais substituídos. No entanto, a crescente utilização destes materiais torna necessária a modificação de determinadas propriedades para a utilização em aplicações específicas, levando a produção de novos materiais de grande importância do ponto de vista tecnológico (Carvalho, 2010).

Entretanto, em algumas situações, ao invés de sintetizar um novo material polimérico, as pesquisas são direcionadas ao estudo de misturas físicas de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros, resultando em um material que conjuga as propriedades de seus componentes, ou seja, blendas poliméricas (Yee, 2008).

Blendas poliméricas são sistemas originários da mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros com o objetivo de obter propriedades desejadas. Para ser considerada uma blenda, os compostos devem ter concentração acima de 2% em massa do segundo componente (Passador et al., 2006).

Várias são as maneiras de obtenção de blendas e uma classificação pode ser feita por meio dos métodos de obtenção, que são: por solução, por reticulados poliméricos interpenetrantes (IPN) e por mistura mecânica no estado fundido.

O processo de obtenção de blenda por solução envolve a dissolução dos polímeros em um solvente comum, com posterior evaporação do solvente e a obtenção de um filme. O aquecimento pode ser utilizado para aumentar o grau de solubilidade dos componentes individuais ou da mistura. A etapa mais importante é a evaporação do solvente, que normalmente é feita por meio da formação de um filme e posterior evaporação à temperatura ambiente, em estufa ou sob vácuo. Esse tipo de blenda é de baixa produtividade e geralmente são desenvolvidas em laboratório (Mano e Mendes, 2001).

As blendas por reticulado polimérico interpenetrantes (IPN) são obtidas por uma mistura polimérica, onde os constituintes estão na forma de reticulados que se interpenetram e formam um único reticulado, sem que haja qualquer tipo de reação química entre eles. Quando somente um dos constituintes está na forma reticulada estes tipos de blendas são conhecidos como semi-IPNs. Os IPNs são tipos especiais de blendas e são utilizados para melhorar a interação entre fases e a compatibilidade de blendas por solução e por mistura mecânica (Silva, 2011).

As blendas obtidas por mistura mecânica podem ser processadas por meio de extrusão, injeção ou misturadores intermitentes. A mistura mecânica envolve aquecimento e alto cisalhamento e é o método mais utilizado industrialmente por razões econômicas e porque permite a mistura de polímeros em grande escala (Hage Jr. e Pessan, 2001).

A mistura de diferentes tipos de polímeros geralmente envolve a perda de propriedades mecânicas do material, principalmente pela incompatibilidade entre os polímeros da blenda (Ribeiro, 2012).

A compreensão das relações processamento-estrutura-propriedade em misturas poliméricas de sistemas conhecidos pode ser, e frequentemente são utilizadas para explicar os comportamentos observados em sistemas poliméricos mais complexos. Neste contexto, os conceitos fundamentais de polímeros, incluindo suas misturas, são de extrema importância (Oliveira et al., 2013).

A mistura de diferentes tipos de polímeros frequentemente produz blendas poliméricas miscíveis, imiscíveis ou parcialmente miscíveis. A miscibilidade relaciona-se com a capacidade de dois ou mais componentes se misturarem em nível molecular, resultando numa mistura homogênea. Uma forma simples de verificação da miscibilidade pode ser feita por meio do número e posição da Tg do material (Mothe e Azevedo, 2002).

As blendas imiscíveis apresentam um número de fases relacionado aos seus componentes que apresentam valores de Tg praticamente iguais às dos polímeros individuais. As blendas parcialmente miscíveis apresentam valores de Tg relativos aos seus componentes, mas situados entre os valores dos polímeros individuais (Sperling, 2001).

A maioria das blendas é imiscível, mas poderá, no entanto, por meio de modificações ou de aditivos, formar sistemas com propriedades úteis, originando blendas compatíveis, como por exemplo, a blenda de PA6/composto de borracha reciclada, minimizando o efeito negativo desses rejeitos industriais sobre o meio ambiente e agregando valor a um material descartado (Silva, 2011).

Como grande parte das blendas é desenvolvida para tenacificar polímero frágil é importante que o agente modificador não seja solúvel no polímero, o que impediria a formação de partículas de borracha e inviabilizaria os mecanismos de tenacificação.

A adição de compatibilizantes é uma forma muito utilizada para melhoria das propriedades finais de blendas. Eles geram uma maior afinidade química entre os componentes, reduzindo a tensão interfacial entre as fases, possibilitando uma melhor dispersão. Compatibilizantes clássicos podem ser adicionados nos processos de extrusão das blendas sendo, normalmente, polímeros enxertados com grupamentos polares (Azeredo et al., 2013).

O termo miscibilidade pode ser comparado ao termo solubilidade e está relacionado ao estado termodinâmico da mistura, ou seja, uma blenda miscível não apresenta separação de fase sendo um componente solúvel no outro, formando uma única fase bem definida. No entanto, há autores que consideram possíveis estados de mistura intermediários, ou seja, sistemas com miscibilidade parcial, a qual é restrita a uma dada faixa de composições. Já o termo compatibilidade tem um caráter mais tecnológico, sendo relacionado às propriedades geradas pela mistura, ou seja, quando a blenda apresenta as propriedades finais desejadas é considerada compatível, caso contrário incompatível. Em geral, os métodos de compatibilização envolvem a adição de agentes como os copolímeros em bloco ou enxertado, onde os blocos ou enxertos possuem estruturas moleculares semelhantes as das respectivas fases presentes, que localizados na interface reduzem a tensão interfacial entre os componentes da blenda e promovem adesão interfacial ou por meio da compatibilização reativa, onde o copolímero compatibilizante é formado *in situ* durante o processamento da blenda (Laurindo, 2012).

Entretanto, misturar dois polímeros imiscíveis é um grande problema, pois os materiais resultantes podem não apresentar boas propriedades. Estas dificuldades

surgem porque não há adesão entre os polímeros, devido à alta tensão superficial entre eles. Uma maneira de melhorar a interação entre dois polímeros imiscíveis é a adição de um terceiro componente à mistura, chamado de agente compatibilizante, o qual aumenta a adesão entre os polímeros e melhora as propriedades mecânicas do material (Wiebeck e Harada, 2005).

As blendas obtidas de polímeros com diferentes propriedades físicas permitem melhorar as propriedades por meio de uma combinação de cada componente do sistema. Uma das vantagens das blendas é a facilidade de ajustar as propriedades às necessidades de uso e são importantes para gerar propriedades mecânicas, químicas ou de barreiras desejadas e melhorar a processabilidade de polímeros (Vossen, 2009).

Os termoplásticos modificados com elastômeros e/ou elastômeros termoplásticos, têm despertado grande interesse de pesquisadores e da indústria devido à atraente relação custo/benefício e a possibilidade de aumento significativo da tenacidade sob impacto de polímeros frágeis ou em temperaturas subambiente com a incorporação de uma fase borrachosa dispersa (Passador et al., 2006).

A combinação de propriedades de diferentes polímeros, por meio de misturas, tem sido uma boa alternativa para a formação de novos materiais poliméricos. As misturas imiscíveis podem apresentar diferentes estruturas morfológicas que dependem basicamente da composição, da tensão interfacial, das condições de processamento e das propriedades reológicas dos seus componentes. Normalmente, observa-se uma morfologia do tipo dispersa, quando um dos polímeros encontra-se em baixa concentração. Com o aumento da fase em menor proporção, as partículas tornam-se muito próximas e começam a coalescer. Quando isso ocorre esses dois polímeros passam a constituir uma fase cocontínua. Acima dessa concentração, quando maiores teores do componente em menor concentração são incorporados, observa-se uma inversão de fases como ilustrado na Figura 1.

A morfologia cocontínua não é formada em uma única fração volumétrica, mas em uma faixa de composição. A faixa de cocontinuidade depende da tensão interfacial, da elasticidade dos componentes no estado fundido e também das condições de processamento. Misturas poliméricas com estrutura cocontínua podem

ser utilizadas como materiais com propriedades de barreira, compósitos condutores e como modificadores de resistência ao impacto. Portanto, a fase dispersa (Figura 1c) no estado final da mistura, denominada como “inversão de fase” dependerá da concentração e da viscosidade de cada componente da mistura (Costa, 2009).

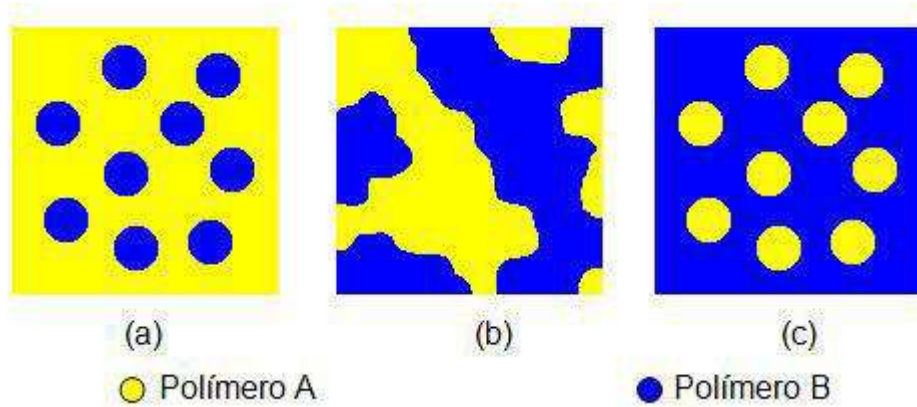


Figura 1. Diferentes morfologias obtidas no processamento de misturas físicas: (a) fase dispersa; (b) fase cocontínua; (c) fase dispersa (inversão de fases).

Fonte: Dissertação de Mestrado (Costa, 2009).

3.2 Poliestireno (PS)

O Poliestireno (PS) é um dos polímeros termoplásticos mais utilizados pela indústria de transformação de plásticos. Possui propriedades importantes como baixo custo, resistente a ácidos, álcalis (bases) e sais, além de ser um ótimo isolante térmico, elétrico e acústico (Coutinho et al., 2007).

Composições envolvendo o PS com elastômeros do tipo polibutadieno ou copolímeros de estireno-butadieno (SBR), são conhecidas como poliestireno de alto impacto (HIPS). Comercialmente, esses materiais têm sido produzidos principalmente por meio da polimerização do estireno na presença do elastômero, permitindo a formação *in situ* de estruturas enxertadas de PS e borracha, as quais atuam como compatibilizantes dos sistemas. Os produtos obtidos apresentam excelentes propriedades de impacto, encontrando ampla aplicação (Lourenço e Felisberti, 2007).

Embora as técnicas mais usuais de obtenção do HIPS sejam a polimerização do estireno na presença de borracha dissolvida, a alternativa de

preparação do HIPS por meio de mistura mecânica dos polímeros revela-se como uma possibilidade de tecnologia muito mais simples (Blazek, 2012).

Segundo Grassi e Forte (2001) citado por Veronese (2003) o desenvolvimento do HIPS surgiu da necessidade de se melhorar a resistência ao impacto do PS devido à fragilidade à fratura e baixa tenacidade. Assim, no HIPS esta propriedade é superior devido principalmente à presença de domínios discretos de polibutadieno (PB) dispersos na matriz de PS.

O HIPS pode ser obtido a partir da combinação do PS com polibutadieno (PB), utilizando concentrações de elastômero em torno de 23% por mistura física no estado fundido. No processamento de misturas poliméricas, variáveis como o tempo, temperatura e velocidade são importantes para uma boa dispersão das partículas elastoméricas (Costa, 2009).

O HIPS comercial pode ser produzido por polimerização em massa. A reação se processa através do uso de iniciadores, geralmente peróxido de benzoíla, ou termicamente. O PS é sintetizado a partir de uma solução de borracha no monômero estireno em temperaturas crescentes em torno de 130 a 180°C durante 6 horas. Na polimerização ocorre uma oclusão da fase contínua de PS nas partículas de borracha formadas, aumentando o volume efetivo da fase elastomérica. Esta morfologia é, provavelmente, um dos fatores responsáveis pelo elevado desempenho mecânico do HIPS (Veronese, 2003).

As boas propriedades de impacto apresentadas pelos HIPS dependem principalmente do processo de tenacificação. É essencialmente importante uma perfeita adesão entre as fases borrachosa e vítrea, homogeneidade entre as partículas de borracha e o polímero, pois caso contrário, pode ocorrer mais facilmente a formação de trincas. A tenacificação de polímeros de baixa resistência ao impacto, especialmente os chamados vítreos, como o PS, pode ser feita por adição de plastificantes, copolimerização com monômero que gere polímeros flexíveis, diminuindo a temperatura de transição vítrea (T_g) do material, utilização de modificadores de impacto por meio da adição de partículas de borracha na mistura mecânica e polimerização do polímero vítreo na presença do componente elastomérico, obtendo-se um copolímero do tipo graftizado (Costa, 2009).

3.3 Borracha de estireno-butadieno (SBR)

A borracha de estireno-butadieno (SBR) foi elaborada primeiro na Alemanha na década de 1930 com o nome de buna S, e posteriormente estudada nos Estados Unidos durante a 2ª guerra mundial com a denominação de GRS (Government Rubber Styrene), e posteriormente substituída por SBR (Barlow, 1988; Morton, 1989; Nagdi, 1987).

O SBR é a borracha sintética mais utilizada no mundo, todavia, a fabricação de um produto com uso de material reciclado ou reprocessado, exige a necessidade de investimentos nessa tecnologia alternativa. Essa demanda na utilização do SBR deve-se ao fato de ser um produto de qualidade, produtividade e, o mais importante no aspecto de reciclagem, com potencial para diminuir os impactos da poluição ambiental (Rios et al., 2009).

As propriedades do SBR são dependentes da configuração da cadeia polimérica, os que são produzidos com alto teor de insaturações possui alto coeficiente de atrito; do tipo de polimerização e da variação do teor de butadieno/estireno, o SBR obtido por polimerização em emulsão geralmente possui 23% de estireno disperso ao acaso com butadieno nas cadeias principais e possui maior resistência à flexão dinâmica e ao atrito. E o obtido em solução contém a mesma quantidade de estireno, mas ocorrem formações de copolímeros em distribuição ao acaso e em bloco (Massarotto, 2007).

A maior parte do SBR, em torno de 85 a 90%, é polimerizado por emulsão, sendo os restantes 10 a 15% polimerizados em solução. Em função da temperatura de polimerização, a borracha obtida é classificada de “*hot rubber*” se a temperatura de polimerização é em torno de 55°C e de “*cold rubber*” se em torno de 5 a 10°C, possuindo esta última, melhores características de processamento. Considerando o tipo de estabilizadores usados na polimerização, o SBR é classificado de SBR manchante (*staining*) e SBR não manchante (*non-staining*) (Morton, 1989; Nagdi, 1987). Existe também o SBR estendido com óleo (*oil extended SBR*), sendo o mais usado o que contém 25 a 50 partes em peso de plastificante sobre 100 partes de borracha e de mais fácil processamento. Os óleos usados podem ser aromáticos ou naftênicos. O óleo parafínico não é utilizado porque não é suficientemente solúvel no

SBR. Os tipos mais conhecidos de SBR estendido com óleo são o SBR 1712 (escuro) e o SBR 1778 (claro).

Os vulcanizados obtidos a partir da borracha de estireno-butadieno (SBR) apresentam uma melhor resistência à abrasão do que a borracha natural (NR), assim como uma melhor resistência a altas temperaturas (100°C) e ao envelhecimento, mas menor flexibilidade e elasticidade a baixas temperaturas (cerca de -50°C). No caso das temperaturas elevadas, os vulcanizados de SBR apresentam um endurecimento e não um amolecimento como acontece com os vulcanizados de borracha natural. A permeabilidade a gás apresentada é elevada, mas menor do que a dos vulcanizados de borracha natural enquanto que a resistência química é semelhante à da borracha natural (Nagdi, 1987).

3.4 Tenacificação do poliestireno (PS)

A tenacidade é a capacidade de absorção deformacional de impacto, isto é, absorção de energia por um determinado material até sua fratura. O grande desafio na produção de materiais tenacificados por elastômeros não é somente a melhora na resistência à fratura, mas também a aquisição desta propriedade com a mínima perda de outras (resistência à tração, módulo de elasticidade, viscosidade e transparência) a custos razoáveis. Nas misturas de termoplásticos com elastômeros, quando se aplica uma tensão, as partículas elastoméricas dispersas concentram essa tensão, provocando uma alteração do estado de tensão da fase matricial e deformação plástica, melhorando a resistência ao impacto do material (Costa, 2009).

A tenacidade é um dos parâmetros mais importantes que determina se um dado polímero pode ser usado como material de engenharia e é frequentemente utilizada como um fator de decisão na seleção de materiais (Luna et al., 2014).

O PS é um polímero termoplástico, facilmente sintetizado, processado, reciclado e relativamente resistente à degradação, entretanto, possui baixa resistência ao impacto e para certas aplicações necessita ser tenacificado (Baltá-Calleja et al., 2004). Essa tenacificação pode ser feita por meio da preparação de blendas com elastômeros ou por reações de copolimerização do estireno. A copolimerização foi a primeira técnica utilizada na modificação das propriedades de

polímeros, consistindo o processo, basicamente, no emprego de um ou mais monômeros diferentes numa reação de polimerização (Akcelrud, 2007; Hage Jr. e Pessan, 2002).

A avaliação da resistência ao impacto é um dos métodos mais usados para estudar propriedades mecânicas dos polímeros. Para misturas poliméricas incompatíveis, a resposta mecânica reflete o processo de relaxação molecular característico de cada polímero, mas é também influenciada pela composição da mistura, morfologia e tipo de processamento (Coutinho et al., 2008).

A teoria da tenacificação de plásticos objetiva explicar os fenômenos de escoamento, alta elongação na ruptura, alta energia para fratura sob impacto e embranquecimento sob tensão. Este último é devido ao mecanismo de microfibrilamento múltiplo, e a ocorrência do empescoamento, verificado em muitos polímeros dúcteis, ocorre pela contribuição do processo de escoamento por cisalhamento, juntamente com o fenômeno de microfibrilamento múltiplo. Este implica em formação de porosidade, pois as microfissuras consistem em aproximadamente 50% em volume de vazios, resultando em um aumento significativo no volume do polímero tenacificado (Bulhões, 2011).

Durante a deformação de polímeros vítreos surgem microfissuras a partir de defeitos internos ou de superfícies. Estas microfissuras (ou estrias) são constituídas por: 50% de polímero altamente orientado e 50% de vazios e são chamados de microfibrilações ou crazes. A presença de vazios difrata a luz gerando opacidade, o que é chamado de embranquecimento sob tensão (stress whitening). O mecanismo de formação das microfibrilações não é completamente entendido, mas acredita-se que envolva três etapas básicas: (1) deformação plástica por cisalhamento na vizinhança do defeito concentrador de tensão, conduzindo a um aumento nas tensões laterais; (2) nucleação de vazios, aliviando as tensões tri-axiais; (3) crescimento do vazio e estiramento dos ligamentos poliméricos no interior do vazio. A formação das crazes parece estar relacionada com a massa molar do polímero, onde abaixo de uma massa molar crítica, microfibrilações estáveis não são formadas (Rabello, 2000).

O escoamento por cisalhamento é o processo onde a maioria dos materiais dúcteis alonga quando submetidos a altas deformações nos testes mecânicos.

Segmentos de átomos e cadeias escorregam uns sobre os outros em resposta a uma solicitação de cisalhamento. As partículas de borracha geram concentração de tensão que são importantes para iniciação das bandas de cisalhamento, que são finas regiões planas de elevada deformação sob cisalhamento e formadas em regiões onde há pequenas heterogeneidades de deformação, devido a imperfeições internas ou de superfície, ou então à concentração de tensão. A orientação molecular dentro dessas bandas é aproximadamente paralela à direção da tensão aplicada e, portanto, normal ao plano em que as trincas são formadas. Assim, como as trincas estão normais à orientação das moléculas, a iniciação e propagação dessas trincas são, portanto, inibidas pelas bandas de cisalhamento. Com o aumento do número de bandas de cisalhamento, o comprimento das novas trincas formadas diminui.

Acredita-se que em muitos plásticos tenacificados com borracha o processo de iniciação dos mecanismos de escoamento e microfibrilamento podem ocorrer por meio do fenômeno chamado de cavitação. Nele, o estágio inicial de alívio de tensão ocorre por meio da formação de vazios dentro da partícula elastomérica, quando há a adesão interfacial adequada entre partícula-matriz. A cavitação é um fator que contribui para o alívio e/ou dispersão de energia fornecida ao sistema polimérico durante sua solicitação mecânica (Bulhões, 2011).

3.5 Reciclagem e Reaproveitamento de Borracha

Nos últimos anos a prática da reciclagem tem sido incentivada em um esforço para aumentar a conscientização sobre as questões ambientais, devido a grande quantidade de resíduos gerados no processo de fabricação, e subsequente para promover a redução dos recursos utilizados. Combinando ambas as questões de resíduos gerados e custo relativamente elevado de polímeros, a reciclagem torna-se uma opção viável (Yahya et al. 2014).

Um dos problemas atuais é o gerenciamento da grande quantidade de rejeitos, em geral, com contribuição efetiva de polímeros. Resíduos de borracha reticulados não se decompõem facilmente e são normalmente descartados em aterros (Rezende et al., 2006). Uma das maneiras de se reaproveitar estes resíduos

é por meio de misturas com termoplásticos, onde os resíduos infusíveis dispersam-se na matriz termoplástica durante o processamento, atuando como cargas flexíveis. Em geral, borrachas são adicionadas a termoplásticos ou termorrígidos com o objetivo de tenacificá-los e este efeito pode ser esperado independente da borracha ser reciclada ou não (Oliveira, 2009).

A reciclagem de plásticos é uma prática consolidada e constitui-se alternativa real para a redução da demanda por matérias-primas petroquímicas, contribuindo para a preservação dos recursos naturais não renováveis e para o desenvolvimento sustentável. Segundo a Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST), em 2009 foram consumidas no Brasil 5,5 milhões de toneladas de plásticos virgens, ou seja, não reprocessados, sendo que 7% deste valor corresponderam a resinas de poliestireno, entre elas o HIPS (Ribeiro et al., 2012).

O pó de borracha pode ser reaproveitado em outros processos, evitando-se, desta forma, a contaminação do solo e da água pelo descarte no meio ambiente (Mattioli et al., 2009).

A destinação do composto de resíduo de borracha da indústria calçadista tem sido um dos principais problemas enfrentados pela humanidade, pois sua degradação natural ocorre após um longo período devido à presença de ligações cruzadas, estabilizantes e outros aditivos em sua estrutura, causando danos ao meio ambiente (Silva, 2012).

A conversão das ligações tridimensionais das borrachas em produtos termoplásticos bidimensionais flexíveis, plásticos com baixo módulo, processáveis e essencialmente reticuláveis, simulando as propriedades do elastômero virgem, é denominada de recuperação. Há diferentes tipos de reaproveitamento com ou sem beneficiamento do resíduo elastomérico. Podem ser utilizados métodos de recuperação química, onde o elastômero é desvulcanizado, ou recuperação física, onde o resíduo apenas é misturado a uma matriz polimérica (Serrano, 2009).

A forma mais adequada para diminuir o volume de material polimérico descartado e minimizar o impacto ambiental gerado com esta prática é aperfeiçoar os métodos de reciclagem e reaproveitamento existentes, de modo que sejam viáveis economicamente. A reciclagem de polímeros pode aliar interesses econômicos com diversos benefícios ambientais e sociais (Demajorovic, 1995;

Jacobi, 2006).

A substituição da reciclagem de polímeros por misturas de polímeros descartados é economicamente interessante, pois a reciclagem provoca a quebra de cadeias do polímero prejudicando suas propriedades. A blenda de dois ou mais polímeros descartáveis pode resultar num material de baixo custo e com propriedades interessantes, sendo também alternativa inteligente para o aproveitamento do lixo plástico (Wiebeck e Harada, 2005).

O reaproveitamento de resíduos na forma de materiais para as mais diversas aplicações tem sido alternativa para solucionar vários problemas relacionados à questão ambiental, quer seja na redução do volume de resíduos gerados e seus perigos de descarte ou na diminuição da utilização de recursos naturais cada vez mais escassos (Silva, 2012).

Devido ao avanço constante no desenvolvimento de equipamentos de informática como microcomputadores e periféricos mais modernos e funcionais, equipamentos de última geração tornam-se obsoletos em poucos anos de uso, produzindo resíduos pós-consumo que ocasionam problemas ambientais e de gerenciamento de resíduos em grandes cidades. A composição destes rejeitos é variada, sendo que cerca de 20% corresponde a materiais poliméricos que são utilizados tanto na parte estrutural como na fixação de circuitos eletrônicos, dos quais o copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) e o poliestireno de alto impacto (HIPS) são os mais abundantes (Saron, 2014).

Uma solução é a reciclagem desses resíduos de polímeros termoplásticos por meio da preparação de blendas compatibilizadas de rejeito polimérico com o HIPS virgem, o qual tem o propósito de melhorar propriedades do rejeito que sofre depreciação por processos de degradação sem afetar a composição básica deste, proporcionando alternativa viável em termos de custo e desempenho para a reciclagem destes materiais. Além do aspecto econômico, a reciclagem dos rejeitos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEEs) representa uma forma de contribuir para reduzir os problemas ambientais e de gerenciamento causados pelo descarte irregular de resíduos sólidos (Saron, 2014).

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Araújo et al. (1997) adicionaram resíduos de borracha, provenientes de indústrias de calçados e de pneus ao poliestireno visando tenacificá-lo. As misturas foram realizadas em extrusora de rosca dupla e a moldagem feita por compressão e por injeção. Os efeitos da concentração (5-25% em peso) e granulometria (1200 a 180µm) dos resíduos nas propriedades mecânicas destas blendas foram avaliados e as suas superfícies de fratura examinadas por microscopia eletrônica de varredura. Ficou evidenciado que a resistência à tração tende a diminuir e a resistência ao impacto aumentar conforme o teor de borracha aumenta e a granulometria diminui também confirmado na análise morfológica das superfícies de fratura.

Radonjic (1999) estudou o efeito do teor do compatibilizante SBS na compatibilização da blenda de Poliestireno/estireno-etileno-butadieno-estireno (PS/SEBS). Foram utilizados 2,5; 5 e 10% em peso de SBS e as blendas submetidas a ensaios mecânicos e morfológicos. A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou que o tamanho das partículas dispersas de SEBS diminui à medida que se aumenta o teor do compatibilizante. Já a microscopia eletrônica de transmissão (MET) evidenciou que as partículas de SEBS agregaram-se ao PS. As propriedades mecânicas evidenciaram que a resistência ao impacto e o alongamento melhoraram, enquanto o módulo de elasticidade decaiu à medida que se aumentou o teor do compatibilizante.

Martínez-Barrera et al. (2004) investigaram as propriedades de impacto das misturas de poliestireno/SBR produzidas por diferentes concentrações e tipos de estireno-butadieno (SBR). As amostras foram irradiadas por diferentes doses de radiação gama para atingir boa estabilidade e aderência, entre a fase de borracha e a matriz de poliestireno, para melhorias nas propriedades de impacto. Os resultados mostraram que a maior resistência ao impacto foi obtida para a mistura com 10% de SBR, que possui 30% de estireno, conformação linear, microestrutura de 53% de trans, 38% cis e 9% de vinil, peso molecular de 207.000 e uma dose de 100 kGy. Várias amostras foram preparadas com 0, 3, 5 e 10% de SBR e caracterizadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia Raman. Foi possível obter blendas com até 263% de melhoria nas

propriedades de impacto em relação ao PS não modificado. Para amostras irradiadas, um possível mecanismo para explicar o aumento da tenacidade do material é a produção de ligações químicas cruzadas entre o anel benzeno do poliestireno e a matriz de polibutadieno.

Coutinho et al. (2007) avaliaram o efeito de três tipos de polibutadieno (PB) na tenacificação do poliestireno (PS): polibutadieno baixo-*cis* (PB_b), polibutadieno alto-*cis* (PB_a) e copolímero em bloco (SBS) de estireno e butadieno (PB_{co}). Eles observaram um aumento na resistência ao impacto de 138, 208 e 823%, quando utilizados polibutadieno baixo-*cis*, polibutadieno alto-*cis* e copolímero em bloco de estireno e butadieno, respectivamente. As misturas foram processadas em misturador HAAKE Rheomix 600, a 180 °C, 60 rpm durante 6 minutos, utilizando percentagem mássica de polibutadieno (PB) de 20%. As condições de processamento influenciaram na qualidade dos materiais obtidos e temperaturas de processamento superiores a 180°C provocaram a degradação do material. As misturas PS/PB exibiram morfologia bifásica com domínios de polibutadieno dispersos aleatoriamente na matriz do PS, com diâmetro de partícula inferior a 1 µm. Essas misturas apresentaram baixa adesão entre as fases termoplástica e elastomérica e alta tensão interfacial. A incorporação de material elastomérico ao PS produziu materiais opacos com alta resistência ao impacto. As misturas PS/PB_a apresentaram valores de resistência ao impacto superiores aos das misturas PS/PB_b e muito inferiores aos das misturas PS/PB_{co}. Observaram que todos os materiais tiveram resistência ao impacto superior a do HIPS comercial e apresentaram comportamento pseudoplástico, viscoelasticidade e diferentes energias de ativação para o escoamento sob as condições de cisalhamento estudadas.

Joseph et al. (2007) estudaram a reologia e a morfologia de misturas de poliestireno (PS)/polibutadieno (PB) observando o efeito da relação de mistura e de dois tipos diferentes de compatibilizantes, os copolímeros aleatórios e os copolímeros em bloco. As blendas sem compatibilizantes tiveram viscosidades aproximadamente intermediárias entre as dos componentes e desvios positivos e negativos foram observados nas curvas de viscosidade da composição em diferentes taxas de cisalhamento. A viscosidade da mistura para blendas compatibilizadas aumentou quando uma pequena percentagem de copolímero em

bloco foi adicionada. No entanto, em concentrações elevadas do compatibilizante, os valores de viscosidade estabilizaram. A investigação morfológica realizada indicou que o tamanho da fase dispersa inicialmente diminuída quando foi adicionado o copolímero em bloco seguido de uma estabilização com a maior concentração do copolímero e que o copolímero ao acaso não foi um modificador eficaz da interface de acordo com o estudo de microscopia.

Shih et al. (2011) investigaram o efeito de reticulação de peróxido sobre a estrutura e as propriedades mecânicas de espumas obtidas a partir da blenda composta de poliestireno (PS), copolímero dibloco estireno-b-butadieno (SBR-1502), e copolímero tribloco estireno-butadieno-estireno (SBS). O tamanho da célula e a distribuição dos vazios das espumas foram investigados por MEV, mostrando os menores e mais densos vazios das células de espuma de PS/SBR//SBS contendo a concentração mais alta do peróxido de dicumila (DCP). A densidade das espumas PS/SBR/SBS aumenta com o aumento do teor de DCP. A elevada densidade das espumas poliméricas proporciona propriedades mecânicas elevadas, tais como dureza, retração elástica, força ao rasgo e alongamento na ruptura.

Ribeiro et al. (2012) avaliaram a recuperação das propriedades de poliestireno de alto impacto (HIPS) reciclado por meio da incorporação de copolímeros estireno-butadieno-estireno (SBS) de estrutura linear e radial. As blendas foram processadas em uma extrusora de rosca dupla. Os copolímeros foram adicionados em teores de 5, 10 e 15% em massa. Foram avaliados o índice de fluidez, a morfologia, o comportamento sob tração, flexão e resistência ao impacto das blendas. Em todos os casos, o SBS radial foi mais eficiente na recuperação das propriedades do HIPS que o SBS linear quando comparadas às propriedades do HIPS reciclado.

Boondamnoen et al. (2012) estudaram a mistura de resíduos de borracha natural com poliestireno (WNRL/PS) para reciclagem numa proporção de 50/50% em um misturador interno (Haake) a 140°C e 60 rpm. Misturas de borracha natural vulcanizada dinamicamente (NRV/PS) e misturas de borracha natural (PS/NR) também foram preparadas da mesma forma para comparação. As propriedades de tração e morfologia de todas as misturas foram investigadas. A densidade de reticulação foi determinada utilizando a equação de Flory-Rehner. Os experimentos mostraram que a mistura PS/WNRL apresentou uma maior resistência à tração,

módulo de elasticidade e densidade de reticulação, mas um alongamento na ruptura menor do que as misturas PS/NRV e PS/NR. Verificou-se a morfologia da mistura por MEV e MET e indicou que a mistura PS/WNRL precisou de uma energia mais elevada para romper do que as misturas PS/NRV e PS/NR.

Zhang et al. (2013) prepararam blendas de resíduos de pó de borracha/poliestireno (WRP/PS) em diferentes proporções em peso com poliestireno enxertado com copolímero de borracha de estireno-butadieno (PS-g-SBR) como compatibilizante. A mistura PS/WRP na proporção 80/20% em peso mostrou alta resistência ao impacto e esta foi ainda mais elevada com a adição de SBR-g-PS. Entretanto, a mesma foi bastante reduzida com um alto teor de copolímero. A morfologia e propriedades térmicas das misturas WRP/PS foram examinadas por DSC, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e termogravimetria (TG). Os resultados de DSC indicaram que, em comparação com a mistura de PS/WRP, a temperatura de transição vítrea (T_g) do PS na mistura PS/WRP/SBR-g-PS foi deslocada para valores mais baixos de temperatura por causa da formação de ligações químicas cruzadas entre PS e WRP e, a T_g da fase WRP de ambas as misturas PS/WRP e PS/WRP/SBR-g-PS não apareceu. Os resultados de MEV indicaram que a adesão interfacial nas misturas com o copolímero PS-g-SBR foi melhorada. A morfologia da mistura PS/WRP apresentou fase contínua e fase descontínua, respectivamente, indicando a adesão interfacial moderada entre WRP e a matriz PS.

Yosefi (2013) estudou blendas de poliestireno (PS) e estireno-butadieno (SBR) misturadas fisicamente no estado fundido em diferentes proporções para formar misturas físicas de elastômeros termoplásticos. Esta mistura deverá comportar-se mais ou menos semelhante aos copolímeros em bloco sintetizados quimicamente, tais como copolímeros em bloco de estireno-butadieno-estireno (SBS). Neste estudo, as propriedades mecânicas e termomecânicas foram investigadas e comparadas as do SBS. A mistura apresentou uma morfologia de duas fases com uma interface, que mostra interações muito fracas. De acordo com a morfologia e o tamanho do domínio da fase dispersa a mistura apresentou compatibilidade. As propriedades mecânicas das misturas confirmaram a

compatibilidade e a eficácia da transferência de tensão na interface. As propriedades de impacto e tração foram melhoradas com o aumento do teor de SBR na mistura.

Luna et al. (2014) produziram blendas poliméricas a partir de uma matriz de poliestireno com resíduos de borracha reciclada (SBRr) visando à obtenção de aumento das propriedades mecânicas de resistência ao impacto e flexão em comparação com o poliestireno. Resíduos de borracha, provenientes das indústrias de calçados foram adicionados ao poliestireno visando a sua tenacificação. As blendas foram preparadas em uma extrusora de rosca dupla corrotacional e, posteriormente os grânulos extrudados foram moldados por injeção. Elas foram caracterizadas mecanicamente e foi realizado um estudo reológico em misturador interno acoplado a um Reômetro de Torque System 90 da Haake-Blucher. Os resultados obtidos com este estudo e o ensaio mecânico sob impacto mostraram que quanto maior a percentagem de SBRr adicionado, maiores os valores de torque e de resistência ao impacto de todas as blendas, enquanto que a resistência à flexão diminui.

Zhao et al. (2015) produziram elastômeros termoplásticos (TPE) baseados em blendas de poliestireno de alto impacto (HIPS)/resíduos de borracha de estireno-butadieno em pó (WSBRP) preparados por mistura mecânica e reforçados por incorporação de copolímero em bloco de estireno-butadieno-estireno (SBS) e óleo aromático (AO). O efeito do teor de SBS e AO sobre as propriedades mecânicas e morfológicas das misturas foi investigado. Os resultados ilustraram que a incorporação de SBS e AO na blenda HIPS/WSBRP melhorou as propriedades mecânicas de forma significativa. A mistura HIPS/WSBRP teve um alongamento na ruptura com o máximo de 9 pcr de SBS e 15 pcr de AO, com um aumento de cerca de 220%.

Gopalakrishnan e Kutty (2015) prepararam misturas de poliestireno (PS)/borracha natural (NR) na proporção de 85/15 vulcanizadas dinamicamente por fusão em um misturador interno a 170°C utilizando peróxido de dicumila (DCP). A concentração de DCP foi variada de 0 a 4,2 miliequivalentes (mEq). Verificou-se que a vulcanização da mistura com 2,8 mEq de DCP aumentou significativamente o módulo de Young, módulo de flexão e resistência ao impacto, com uma melhoria na tração e resistência à flexão. Os estudos por MEV revelaram que a morfologia das

blendas mudou drasticamente com a vulcanização dinâmica. Os resultados ilustraram que o módulo de perda foi melhor para as misturas dinamicamente vulcanizadas com 2,8 mEq DCP em comparação com outras misturas. Os estudos de reologia revelaram que o amortecimento da mistura foi reduzido nas condições de processamento por fusão, com um teor de 2,8 meq de DCP. A estabilidade térmica da mistura com a vulcanização dinâmica foi melhorada. Assim, a vulcanização dinâmica pode ser utilizada como uma técnica de compatibilização tecnológica para a mistura PS/NR (85/15) melhorando suas propriedades.

Na revisão específica pode-se observar que é de grande importância o reaproveitamento dos resíduos de borracha oriundos das indústrias calçadistas e de pneus, como alternativa para tenacificação de polímeros frágeis como o poliestireno. Sabe-se que mais de 50% do resíduo gerado em algumas indústrias de calçados é incinerado, prejudicando assim o meio ambiente. Entretanto, a mistura do polímero com o resíduo de borracha resulta numa blenda imiscível que necessita de um compatibilizante para diminuir a tensão interfacial e aumentar a adesão entre os componentes da mistura polimérica. O teor e tipo de resíduos e de compatibilizantes são fatores que têm muita influência nos resultados de propriedades mecânicas, principalmente com relação ao aumento de resistência ao impacto.

As condições de processamento influenciam na qualidade dos materiais obtidos com destaque para as temperaturas de processamento, que são decisivas para não provocarem a degradação do material.

Os copolímeros em bloco, especificamente o copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS) utilizado em muitas pesquisas como compatibilizante, tem se mostrado muito eficiente para promover uma melhor dispersão dos componentes e, conseqüentemente, a melhoria de propriedades dos materiais resultantes.

5 METODOLOGIA

5.1 MATERIAIS

5.1.1 Matriz polimérica

Foram utilizadas duas matrizes poliméricas de poliestireno cristal, com código de 158K e 145D, na forma de grânulos, com índices de fluidez de 4,5 g/10min e 17g/10min, respectivamente, ambos adquiridos da Unigel S.A. A Figura 2 apresenta a estrutura molecular do PS e as fichas técnicas estão nos anexos A e B.

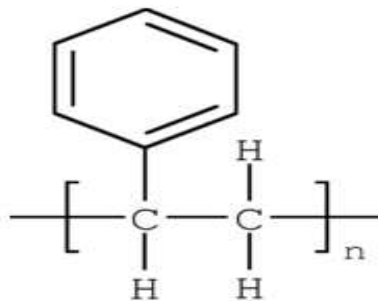


Figura 2. Estrutura molecular do poliestireno

5.1.2 Fase dispersa (carga)

Foi utilizada como carga ou fase dispersa um composto de resíduo de borracha de estireno-butadieno na forma de pó de cor preta, passante em peneiras ABNT N^o 18 (1 mm) e N^o 40 (0,42 mm), proveniente da indústria de calçados São Paulo Alpargatas S.A., localizada na cidade de Campina Grande/PB. Este composto é de resíduos das sandálias Havaianas, constituído de uma mistura complexa de copolímero de estireno-butadieno (SBR) e aditivos, tais como: cargas minerais, agentes de cura e estabilizantes, pigmentos, acelerantes, esponjantes, agentes de fluxo e agente de vulcanização (enxofre). Este composto foi identificado pela sigla SBRr e a Figura 3 apresenta a estrutura molecular do SBR.

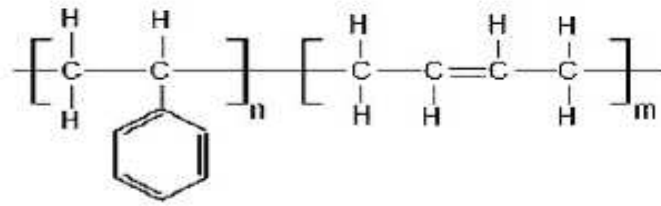


Figura 3. Estrutura molecular do SBR.

5.1.3 Compatibilizante

Foi utilizado como compatibilizante o copolímero tribloco linear de estireno-butadieno-estireno (SBS), sob o código Kraton D1101B, contendo 31% de poliestireno, na forma de grânulos, com índice de fluidez menor que 1 g/10min, adquirido da Activas S.A. Este compatibilizante foi escolhido por ser um material com grupos químicos similares a matriz e a fase dispersa. A Figura 4 apresenta a estrutura molecular do SBS e a ficha técnica encontra-se no anexo B.

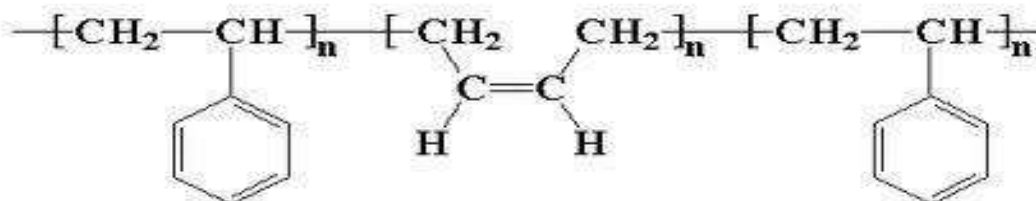


Figura 4. Estrutura molecular do SBS.

5.2 MÉTODOS

5.2.1 Preparação das misturas (blendas)

Neste trabalho, foram preparadas misturas (blendas) de poliestireno/composto de resíduo de borracha (PS/SBRr) visando a tenacificação do PS, utilizando o copolímero estireno-butadieno-estireno (SBS) como agente compatibilizante. Inicialmente, foram utilizados dois tipos diferentes de poliestirenos,

o PS 158K e o PS 145D. O objetivo era escolher qual dessas matrizes apresentaria melhores resultados de propriedades mecânicas.

Em consequência desse estudo, escolheu-se a matriz PS 158K para dar continuidade a este trabalho, por apresentar melhores propriedades, principalmente de resistência ao impacto. Além disso, analisou-se também a influência da sequência de mistura dos componentes nas propriedades obtidas.

Foram preparadas blendas binárias PS/SBRr (70/30, 60/40 e 50/50% em massa) e ternárias PS/SBRr/SBS (67,5/27,5/5; 57,5/37,5/5 e 47,5/47,5/5% em massa). O PS e o SBS utilizado na forma de grânulos como adquirido da indústria e o SBRr na forma de pó, passado em peneira ABNT N^o 40 (425 μ m), foram misturados manualmente e alimentados simultaneamente na extrusora. Posteriormente, com o objetivo de reaproveitar uma maior quantidade do composto de resíduo de borracha, este foi passado em peneira ABNT N^o 18 (1000 μ m) e foi escolhida a blenda binária PS/SBRr (50/50% em massa) que obteve o melhor resultado de resistência ao impacto para a realização das sequências de mistura nas proporções apresentadas na Tabela 1.

Para efeito de comparação, foi preparada a blenda PS/SBS na proporção 50/50% em massa. As blendas foram processadas em extrusora de rosca dupla corrotacional modular, modelo ZSK (D = 18 mm e L/D = 40), da Coperion Werner & Pfeleiderer Ltda.

Para todas as misturas, foram utilizadas as seguintes condições de processo na extrusora:

- ✓ Taxa de alimentação dos materiais na extrusora de 4 Kg/h (alimentação gravimétrica);
- ✓ Velocidade de rosca de 250 rpm;
- ✓ Perfil de temperatura nas zonas do cilindro da extrusora, cabeçote e matriz: 190, 190, 200, 200, 200, 200, 200°C.

A Figura 5 ilustra o perfil de rosca, com quatro seções de mistura, utilizado na extrusora de rosca dupla modular, interpenetrante, corrotacional.

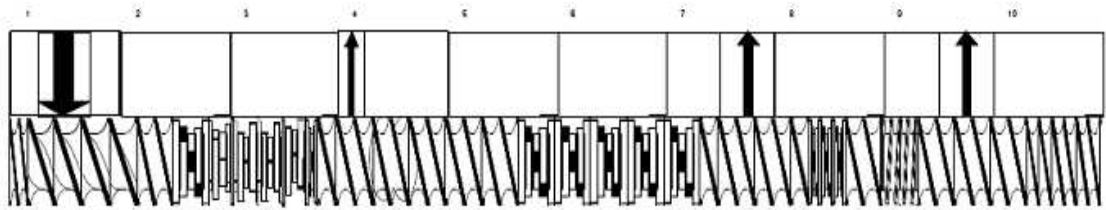


Figura 5. Perfil de rosca utilizado na extrusora de rosca dupla corrotacional.
Fonte: Freitas et al. (2012).

Tabela 1. Proporções das blendas com o SBRr passado em peneira ABNT N° 40 (0,425 mm).

Composições	PS (% em massa)	SBRr (% em massa)	SBS (% em massa)
PS/SBRr	70	30	-----
PS/SBRr	60	40	-----
PS/SBRr	50	50	-----
PS/SBRr/SBS	67,5	27,5	5
PS/SBRr/SBS	57,5	37,5	5
PS/SBS/SBRr	47,5	47,5	5

Tabela 2. Proporções das seqüências de mistura das blendas com o SBRr passado em peneira ABNT N° 18 (1 mm).

Composições	PS (% em massa)	SBRr (% em massa)	SBS (% em massa)
PS/SBRr	50	50	-----
PS/SBRr/SBS	47,5	47,5	5
PS/SBRr + SBS	47,5	47,5	5
PS/SBS + SBRr	47,5	5	47,5

5.2.2 Moldagem das amostras

Os corpos de prova para os ensaios de tração (ASTM D638), flexão (ASTM D790), impacto Izod (ASTM D256) e HDT (ASTM D648) foram moldadas por injeção, utilizando-se uma injetora FLUIDMEC, Modelo H3040. As imagens dos corpos de provas estão apresentadas no APÊNDICE A. A temperatura de moldagem foi de 180°C na 1ª zona e 190°C na 2ª zona, a temperatura do molde de 20°C e o tempo de resfriamento de 25 s.

5.3 CARACTERIZAÇÕES DAS BLENDS

5.3.1 Caracterização Reológica

5.3.1.1 Reometria de torque

As curvas reológicas foram obtidas em misturador interno acoplado a um Reômetro de Torque System 90 da Haake-Blucher, nas seguintes condições: T = 200°C, t = 10 min e 50 rpm.

5.3.2 Caracterização Mecânica

5.3.2.1 Ensaio sob Tração

As análises de tração uniaxial foram realizadas em corpos de prova injetados segundo a norma ASTM D638, utilizando uma máquina de ensaios universal da marca EMIC DL 2000, com velocidade de carregamento de 5 mm/min e célula de carga de 50 kN. Os testes foram conduzidos à temperatura ambiente e os resultados foram analisados em uma média de cinco corpos de prova.

5.3.2.2 Ensaio sob Flexão

Os testes de flexão foram realizados em uma máquina de ensaio universal AG-X50 da Shimadzu, segundo a norma ASTM D790, operando em modo de flexão em três pontos a uma velocidade de 1,6 mm/min e separação entre os apoios de 64 mm. Os testes foram conduzidos à temperatura ambiente e os resultados foram analisados em uma média de cinco corpos de prova.

5.3.2.3 Ensaio sob Impacto

Os ensaios sob impacto Izod foram realizados em corpos de prova entalhados segundo a norma ASTM D256, em um aparelho da marca Ceast modelo Resil 5,5 J operando com martelo de 2,75 J. Os resultados foram analisados em uma média de cinco corpos de prova e em temperaturas variadas. As temperaturas utilizadas foram as seguintes: -20, -5, 5, temperatura ambiente, 45, 55, 65, 75, 85°C. Para os ensaios em temperaturas variadas, os corpos de prova foram colocados em um forno apropriado acoplado ao aparelho, onde permaneceram, após a estabilização da temperatura, por pelo menos 40 minutos.

5.3.3 Caracterização Térmica e Termomecânica

5.3.3.1 Temperatura de deflexão térmica (HDT)

A temperatura de deflexão térmica (HDT) foi obtida, conforme a norma ASTM D648, em um equipamento Ceast, modelo HDT 6 VICAT, com uma tensão de 1,82 MPa, taxa de aquecimento de 120°C/h (método A). A temperatura foi determinada após a amostra ter defletido 0,25 mm. Uma série de cinco amostras foi ensaiada e as temperaturas de deflexão térmica, com seus respectivos desvios-padrão, reportados.

5.3.3.2 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

A análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) foi realizada em um equipamento de DMTA da marca TA Instruments Explorer, modelo Q 800. O modo de solitação dinâmico-mecânico foi o de flexão em dois pontos, adequado para os corpos de prova tipo Izod utilizados nos ensaios. A taxa de aquecimento foi de 3°C/min e frequência de 1 Hz, na faixa de temperatura de -100 a 150°C.

5.3.3.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise térmica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada em aparelho DSC Q20 da TA Instruments sob as seguintes condições: aquecimento da temperatura de aproximadamente -60 até 150°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio, rampa de 1 min de isoterma. O resfriamento foi realizado nas mesmas condições anteriores, partindo-se de 150 até -60°C. A quantidade de amostra ensaiada foi de 5 mg.

5.3.3.4 Termogravimetria (TG)

A análise por termogravimetria (TG) foi realizada a partir da temperatura ambiente até 500°C, com uma taxa de aquecimento de 3°C/min em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min, em um equipamento TA-600 da Shimadzu.

5.3.4 Caracterização Morfológica

5.3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada na superfície de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de impacto Izod em um microscópio eletrônico de varredura, Shimadzu SSX-550 Superscan, a uma

voltagem de 15 kV, sob alto vácuo e as superfícies de fratura das amostras entalhadas recobertas com ouro.

5.3.4.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A morfologia das blendas foi analisada pela observação de imagens obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão (MET), Philips, modelo CM120, operando a uma voltagem de aceleração de 120 KV.

As amostras foram retiradas da região média do corpo de prova de impacto Izod injetado na direção perpendicular ao fluxo de injeção. Em seguida, submetidas ao “trimming” (corte na forma de trapézio) e foram criogenicamente microtomadas, ou seja, cortadas em seções ultrafinas, 40 nm de espessura, com faca de diamante, por um micrótomo tipo Riechert-Jung Ultracut E, com temperatura da amostra entre -60 e -75°C e temperatura da faca em -50°C. Foram utilizadas telas ou “grids” de cobre para coletar as amostras fatiadas que se encontravam imersas em uma solução de DMSO:água (3:2). Após secagem, as amostras foram tingidas com vapor de solução de tetróxido de ósmio (OsO_4), por 15 horas para tingir a fase borrachosa do SBRr. Após o tingimento, os “grids” com as amostras tingidas foram analisados no MET.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Reometria de torque

A Figura 6 apresenta as curvas de torque do PS, SBRr e das blendas binárias. Observa-se que o PS apresentou menor valor de torque, ou seja, apresentou uma viscosidade mais baixa quando comparado com as blendas, indicando menor consumo de energia para seu processamento, apesar de ser um polímero viscoso com baixo índice de fluidez de 4,5 g/10min. O resíduo SBRr apresentou um torque ainda mais baixo do que o PS, apesar deste ser proveniente de borracha vulcanizada e que contém cargas minerais, aditivos como óleos plastificantes e lubrificantes, que podem ter contribuído para a redução do torque.

Para as blendas binárias (Figura 6) observa-se que a composição com 30% apresentou o mesmo valor de torque em função do tempo que o PS e, as composições com 40 e 50% de SBRr, apresentaram torques maiores, ou seja, mesmo com altos teores de carga SBRr, apresentou pouca influência no torque do PS sob as condições de mistura estudada. O aumento no torque das misturas comparado ao PS e SBRr, pode indicar algum tipo de interação entre os polímeros.

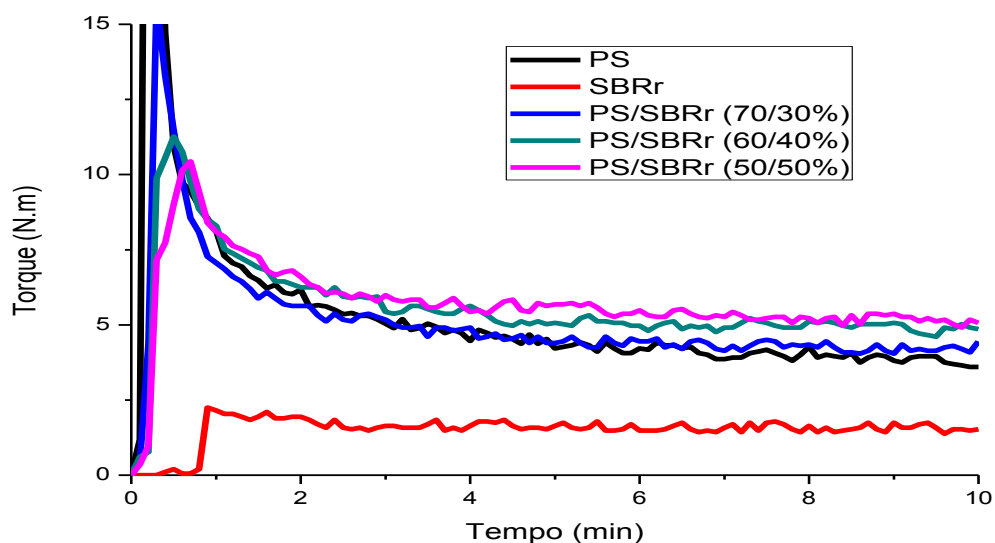


Figura 6. Curvas de torque das blendas binárias.

A Figura 7 apresenta as curvas de torque das blendas ternárias. Observa-se que todas as composições apresentaram praticamente os mesmos valores de torque e que este permanece constante a partir de 2 min, indicando estabilidade das misturas e, que a adição do agente compatibilizante SBS às misturas de PS/SBRr aumentou a viscosidade, por conseguinte o torque destes sistemas.

O aumento do torque com a adição do SBS pode está relacionado ao baixo índice de fluidez do SBS, ou seja, maior viscosidade, bem como possíveis interações entre grupos químicos similares, como os blocos de poliestireno do SBS e as moléculas do PS e do SBRr. O aumento no torque das misturas em relação ao PS e ao SBRr, provavelmente pode está relacionado com algum tipo de interação entre os polímeros.

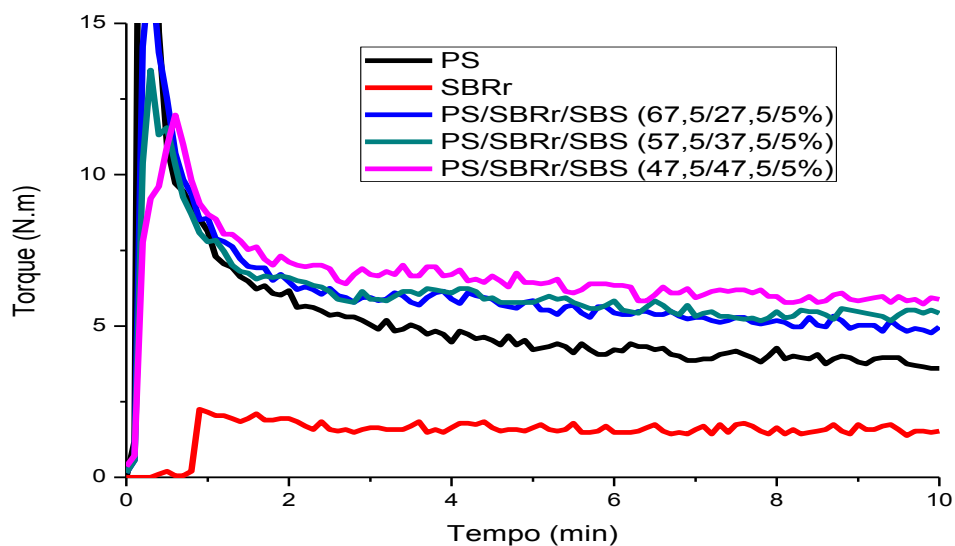


Figura 7. Curvas de torque das blendas ternárias.

6.2 Ensaio mecânico sob impacto

6.2.1 Influência da concentração de SBRr

A Figura 8 apresenta os valores de resistência ao impacto do PS, blendas binárias, ternárias e a tendência destas com o aumento do teor de elastômero.

O PS é caracterizado como um material rígido, porém frágil, o que pode ser confirmado pelo baixo valor determinado de sua resistência ao impacto, em torno de 24 J/m. Observa-se na Figura 8 que a resistência ao impacto das blendas binárias PS/SBRr aumenta à medida que se adiciona um maior teor de SBRr na mistura. Isto pode ser atribuído à capacidade das partículas de borracha, que quando embebidas em polímeros vítreos e submetidas ao campo de tensões associadas a uma trinca que se propaga, de deformarem e cavitarem, concentrando assim energia de deformação elástica e plástica durante o processo de fratura como também observado por Araújo et al. (1997).

Segundo Veronese (2003), quando se aumenta o teor de elastômero em uma mistura este pode conferir ao material uma morfologia com maior número de partículas dispersas e, portanto, capaz de concentrar e dissipar melhor a energia de impacto.

As partículas dispersas do elastômero dissipam uma parte da energia de impacto sob a forma de calor pela vibração térmica de seus átomos e pelos movimentos de relaxação de segmentos da macromolécula. A energia restante é dissipada na formação de diversas microfissuras na interface da matriz com o elastômero, ou seja, no equador das partículas. Essas microfissuras irão propagar-se até encontrar uma nova partícula de borracha na qual a energia irá novamente ser dissipada sob forma de calor e novas microfissuras serão nucleadas, num processo de redistribuição da energia de impacto até a fratura do material (Grassi et al., 2001).

Visando o aumento da adesão entre as fases foi adicionado às blendas PS/SBRr um teor de 5% do compatibilizante SBS (ver Figura 8). A eficiência dos copolímeros em bloco na compatibilização de blendas poliméricas está relacionada com sua capacidade de reduzir a tensão interfacial entre as fases, prevenindo a coalescência das partículas que constituem a fase dispersa e melhorando a adesão entre as fases (Líbio, 2011).

Observa-se na Figura 8 que a adição de 5% de SBS na blenda PS/SBRr resultou em uma mistura com energia de impacto superior em relação às blendas binárias, evidenciando-se que as blendas nessas composições mostraram-se compatíveis do ponto de vista tecnológico. A blenda PS/SBRr/SBS (47,5/47,5/5%)

em massa, com o maior teor de SBRr e adição do compatibilizante SBS apresentou o melhor resultado de resistência ao impacto, com um aumento de aproximadamente 240% em relação ao PS. Este aumento na resistência ao impacto pode indicar uma melhor adesão entre as fases e, portanto, maior dissipação de energia criada pelo microfibrilamento (Mello, 2010).

Comparando-se a resistência ao impacto das blendas binárias PS/SBRr com as ternárias PS/SBRr/SBS, provavelmente o SBS atuou na interface entre os dois componentes melhorando a adesão entre os segmentos dos blocos do SBS com as fase matriz e a dispersa e, por conseguinte, a transferência de tensão entre essas fases, resultando na melhoria das propriedades interfaciais com consequente diminuição da coalescência e do tamanho da fase dispersa como observado por meio das micrografias obtidas por MET e também por Líbio (2011).

Observa-se que os resultados de resistência ao impacto (Figura 8) corroboram com os resultados de reometria de torque, onde na presença do SBS, a influência do SBRr é mais significativa, possivelmente por estar havendo interações entre o SBRr e o SBS. O valor da resistência ao impacto para a blenda ternária com maior teor de SBRr e mesmo teor de SBS, foi de quase três vezes maior em relação ao PS, o que pode ser considerado um excelente resultado devido ao alto teor de resíduo vulcanizado reaproveitado na mistura.

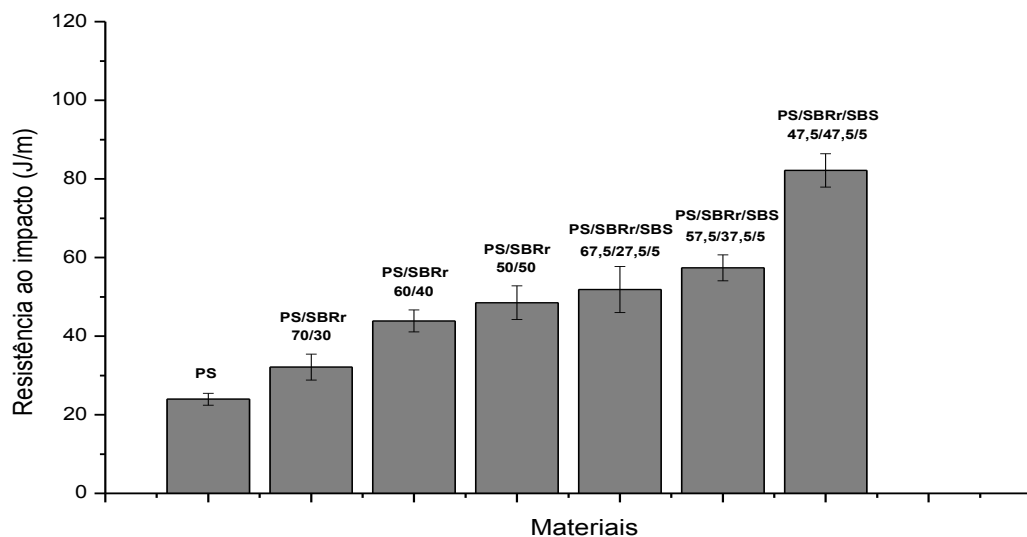


Figura 8. Resistência ao impacto do PS, das blendas binárias e ternárias.

6.2.2 Influência da sequência de mistura

A Figura 9 apresenta os valores de resistência ao impacto do PS, blenda binária, e das sequências de mistura.

Foi realizada sequências de mistura a partir da composição 50/50% em massa, visto que esta foi a que apresentou melhor resultado de resistência ao impacto (ver Figura 9). Como reportado por Araújo (2001) e Oliveira et al. (2011), valores diferenciados nas propriedades são obtidos a partir do estudo da sequência de mistura em blendas compatibilizadas, que pode ser devido à formação de uma morfologia mais estável para a blenda de melhor resultado de resistência ao impacto, bem como, a sequência de mistura pode afetar a localização do compatibilizante na interface.

Na Figura 9, observa-se que a sequência de mistura PS/SBS + SBRr foi a mais eficaz no processo de tenacificação, onde foi encontrado um aumento de aproximadamente 285% em relação à matriz pura. As misturas PS/SBRr/SBS e PS/SBRr + SBS aumentaram 223% e 280%, respectivamente em relação à matriz. Isto pode ser atribuído à composição do SBS, visto que este é um copolímero tribloco linear de estireno e butadieno que pode ter promovido uma maior interação entre o PS e o SBR. Já o SBRr é constituído do copolímero estireno-butadieno e aditivos que podem dificultar a interação entre as fases, além de ser um composto de resíduo de borracha vulcanizada, cargas minerais e demais aditivos.

Mas não foi o que ocorreu como pode ser observado nas curvas de reometria de torque (Figuras 6 e 7), onde provavelmente houve interação do SBRr na matriz aumentando a viscosidade e conseqüentemente o torque das misturas.

A granulometria passada em peneira ABNT N° 18 (1000 μm) aparentemente parece não influenciar nas propriedades das blendas. Segundo Rabello (2000), com a diminuição no tamanho das partículas tem-se uma melhor distribuição de tensões e, como conseqüência, um aumento na área superficial das fissuras, representando um aspecto positivo na tenacificação. Por outro lado, partículas menores significam uma menor distância entre as microfibrilações, o que pode levar à formação de trincas com mais facilidade. Existe, portanto, um tamanho de partícula ideal, bem

como a distância entre elas, para se obter um máximo efeito de tenacificação pelo mecanismo de microfibrilamento, situando-se geralmente na faixa de 0,1- 1 μm .

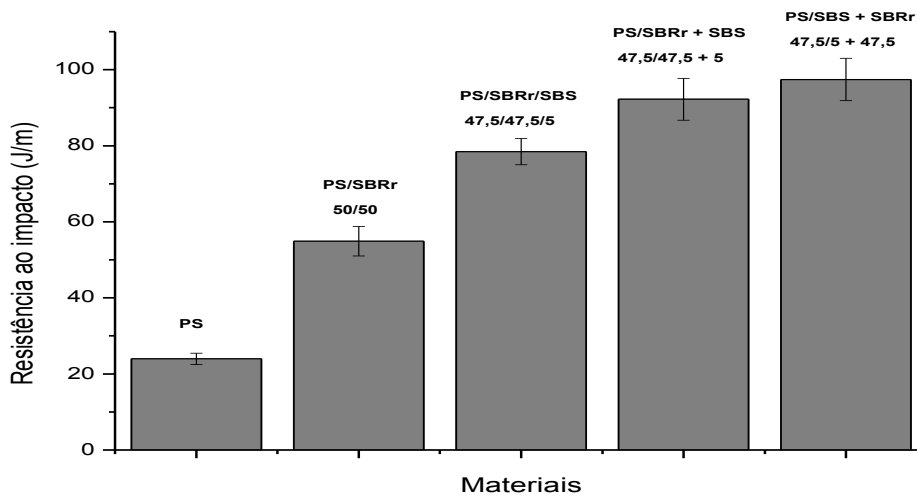


Figura 9. Resistência ao impacto do PS, blenda binária e das sequências de mistura.

6.2.3 Influência da temperatura na resistência ao impacto das blendas da sequência de mistura.

A Figura 10 apresenta os valores de resistência ao impacto de amostras entalhadas de PS, blenda binária e das sequências de mistura em função de temperaturas variadas.

A Figura 10 apresenta as curvas de resistência ao impacto em função da temperatura, para a blenda binária e as sequências de mistura com 5% do compatibilizante SBS. Os valores respectivos da resistência ao impacto versus temperatura se encontram na Tabela do Apêndice B. Observa-se que a temperatura de transição dúctil-frágil para todas as blendas se mantém na faixa de -20°C e acima desta temperatura as blendas começam a aumentar sua resistência ao impacto, com destaques para as blendas compatibilizadas. Vale salientar que mesmo na temperatura de -20°C , as blendas ternárias, independente da sequência de mistura, apresentaram o dobro da resistência ao impacto da blenda binária.

Observa-se que em toda a faixa de temperatura a blenda binária apresentou resistência ao impacto mais baixa. Já as blends da sequência de mistura obtiveram os melhores resultados de resistência ao impacto o que confirma os dados anteriores de resistência ao impacto sob temperatura ambiente. A blenda binária PS/SBRr e a ternária PS/SBRr/SBS, cujos materiais foram misturados simultaneamente, tiveram sua resistência ao impacto praticamente inalterada na faixa de temperatura entre 45 e 85°C.

Segundo Hage Jr. et al. (1997), o efeito da temperatura no comportamento de impacto é de grande importância para muitas aplicações dos termoplásticos de engenharia, que necessitam de grande ductilidade em temperaturas subambiente. A utilização de resíduo de borracha para tenacificação de matrizes poliméricas é um grande desafio, devido à dificuldade em se processar o mesmo. No entanto, sua reutilização foi de grande importância, face aos resultados obtidos.

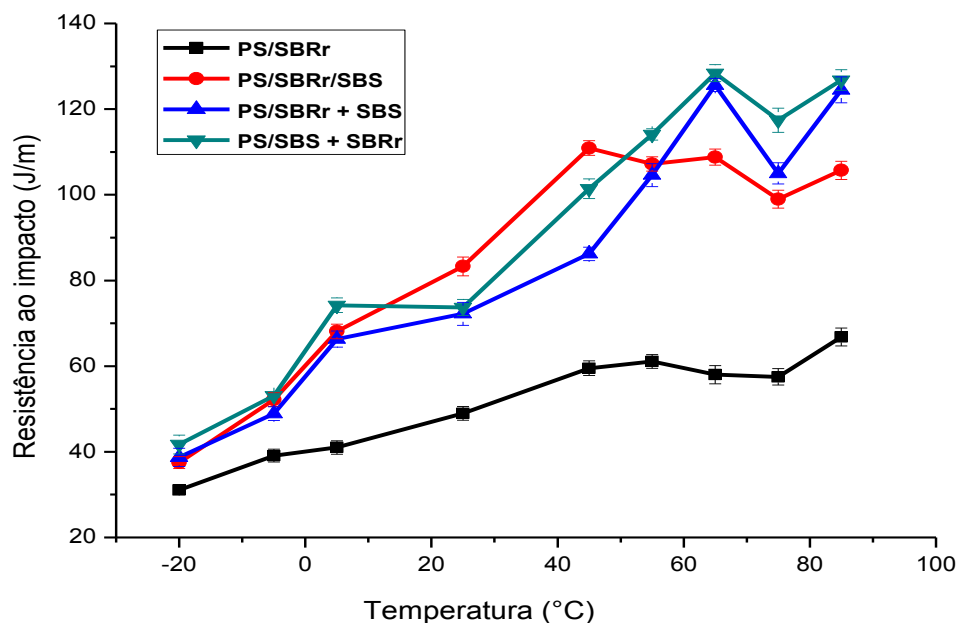


Figura 10. Resistência ao impacto do PS/SBRr e da sequência de mistura da blenda PS/SBRr (50/50%) em função da temperatura.

6.3 Ensaio Mecânico sob Tração

6.3.1 Influência da concentração de SBRr

As Figuras 11 e 12 apresentam os valores de módulo de elasticidade sob tração e resistência à tração do PS, blendas binárias e ternárias e a tendência destas com a variação na concentração do SBRr.

Observa-se na Figura 11 que o PS apresentou valor de módulo de elasticidade sob tração superior aos das blendas. Isto está relacionado à estrutura molecular do PS que possui anéis aromáticos em sua cadeia o que lhe conferem rigidez tornando-o um polímero vítreo e com temperatura de transição vítrea em torno de 100°C (Veronese, 2003).

Pode-se afirmar que as blendas com e sem compatibilizante apresentam um comportamento mais elastomérico que o PS, apresentando uma maior deformação elástica em determinado nível de tensão. Observou-se que a adição de um material tenaz e flexível a uma matriz rígida e amorfa provoca uma redução na rigidez (módulo) e na resistência à tração das blendas e que estas variações são mais acentuadas com o aumento do teor de borracha incorporada. Isto pode ser atribuído também à composição deste composto de borracha que contém grandes quantidades de cargas inativas tais como: carbonato de cálcio, caulim etc. (Araújo et al., 1997).

Na Figura 11 observa-se também os resultados das blendas PS/SBRr com 5% em massa do compatibilizante SBS. Estas blendas apresentaram propriedades mecânicas dependentes do teor de SBRr. O aumento do teor de SBRr promoveu o decaimento do módulo de elasticidade. Isto possivelmente pode estar relacionado ao aumento da adesão entre as fases, que proporcionou uma maior ductilidade do material como também visto por Mello (2010).

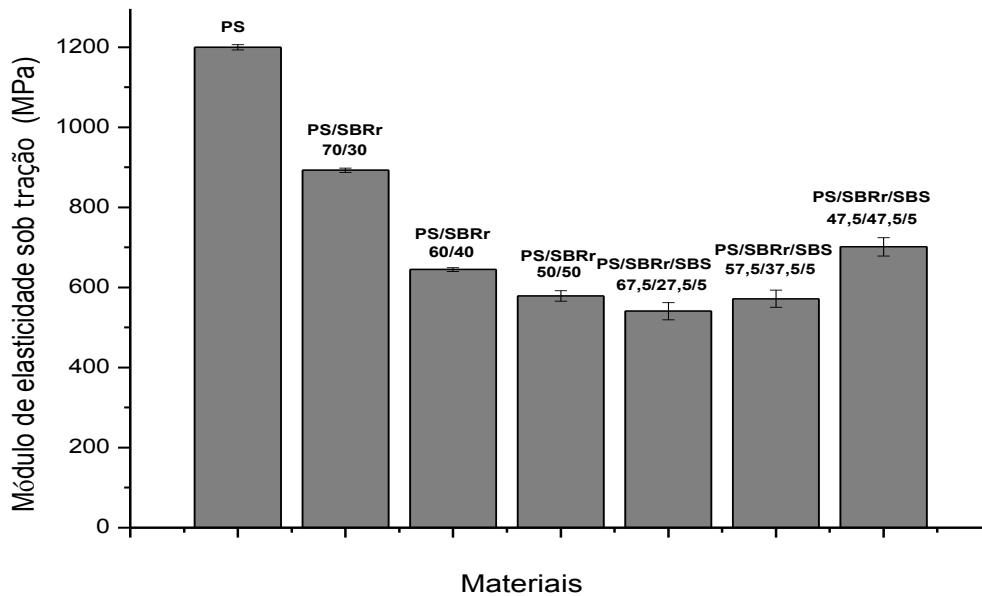


Figura 11. Módulo de elasticidade sob tração do PS, blendas binárias e ternárias.

Nas blendas PS/SBRr ilustradas na Figura 12, observa-se que a medida que se aumentou o teor de borracha decaiu a resistência à tração. Uma explicação para o decaimento nesta propriedade segundo Serrano (2009) é que o comportamento da queda da resistência à tração pode ser devido a uma possível dificuldade de dispersar o resíduo SBRr reticulado na matriz polimérica, ocasionando uma perda nestas propriedades à medida que ocorre a elevação de seu teor na blenda.

E também devido à propriedade de elasticidade inerente ao SBRr, a qual torna a mistura mais dúctil, diminuindo assim, sua capacidade de resistir a uma tensão sob tração.

Segundo Melo et al. (2000), à medida que se aumenta o teor de elastômero na mistura com uma matriz rígida, a resistência à tração do sistema tende a diminuir, porém pode aumentar com a adição de compatibilizante, pois este atua na interface do sistema promovendo redução da tensão interfacial, a dispersão e a adesão entre as fases, melhorando as propriedades das blendas.

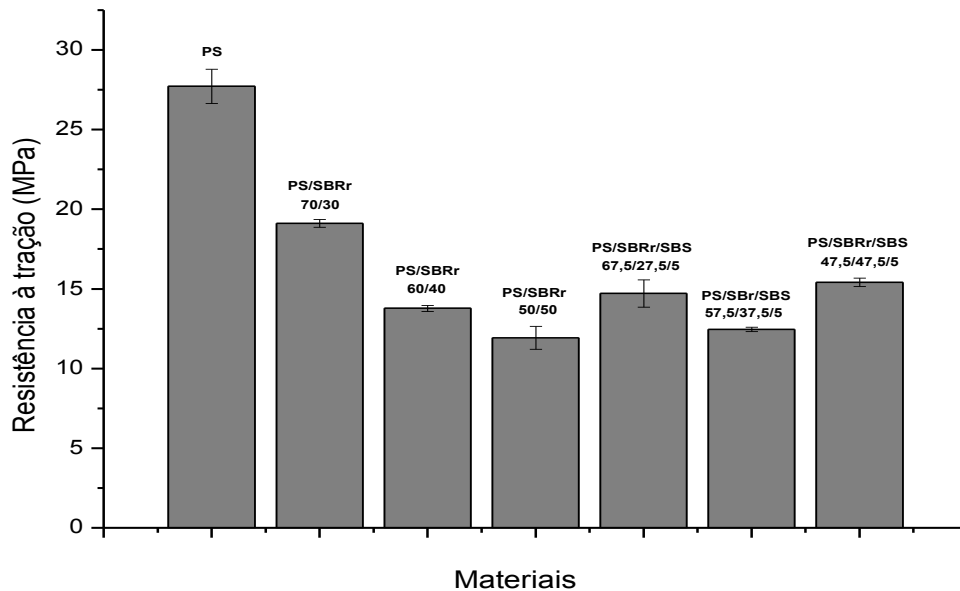


Figura 12. Resistência à tração do PS, blendas binárias e ternárias.

6.3.2 Influência da sequência de mistura

As Figuras 13 e 14 apresentam os valores do módulo de elasticidade sob tração e da resistência à tração do PS, blenda binária e das sequências de mistura.

Na Figura 13 observa-se que as blendas da sequência de mistura apresentaram valores de módulo de elasticidade menor do que a blenda binária, isto pode ser devido a uma melhor dispersão da mistura com o compatibilizante, promovendo aumento de ductilidade e, portanto, decaimento desta propriedade.

O estudo de Hahn (2012), confirma os resultados obtidos para blendas PS/SBRr, o qual aponta uma redução de propriedades mecânicas de módulo de elasticidade, diretamente proporcional ao aumento do percentual de resíduo de borracha, mesmo com a utilização de diferentes compatibilizantes.

Segundo Melo et al. (2000), o aumento do módulo de elasticidade nas blendas compatibilizadas é um indicativo que a adição do compatibilizante promoveu interação entre as fases presentes, fortalecendo a interface do sistema, o que é fundamental para a transferência de tensões entre as fases.

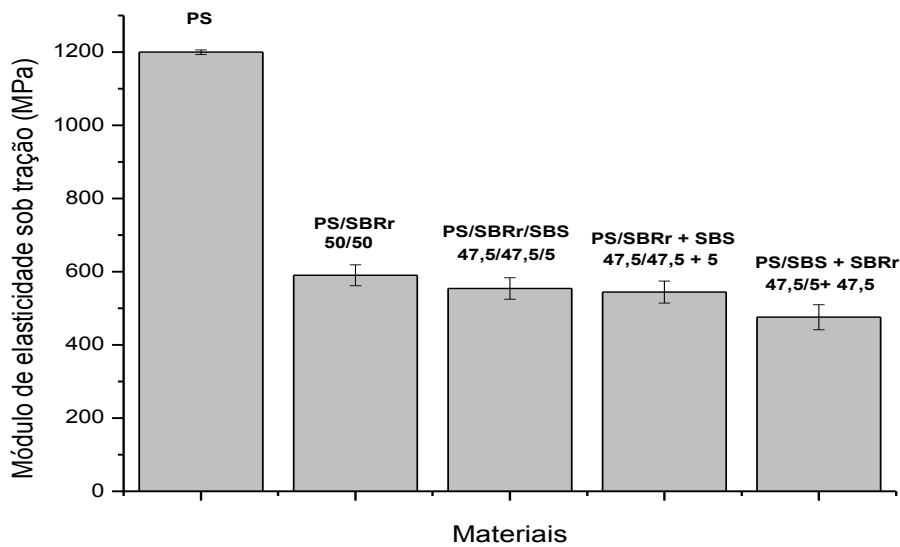


Figura 13. Módulo de elasticidade sob tração do PS, da blenda binária e das sequências de mistura.

Na Figura 14 observa-se que a blenda binária apresentou maior valor de resistência ao impacto quando comparada as blendas das sequências de mistura. Isto pode está relacionado à influência do compatibilizante que pode ter promovido maior interação entre os componentes aumentando a ductilidade destas blendas e portanto diminuindo sua resistência ao impacto. Porém, a falta de interação acarreta a presença de microvazios nas interfaces, o que facilita a formação e propagação de trincas, resultando em baixa resistência à tração.

O SBS é um copolímero tribloco linear de estireno-butadieno-estireno, portanto isto pode ter promovido uma maior interação entre o PS e o SBRr. Já o SBRr é um composto de resíduo de borracha vulcanizada, contendo como matriz o copolímero de estireno e butadieno e demais aditivos (cargas minerais, etc..) que podem dificultar a interação entre as fases. Isto explica também os resultados observados na Figura 14, onde se realizou a sequência de mistura para se observar com mais precisão a influência do compatibilizante.

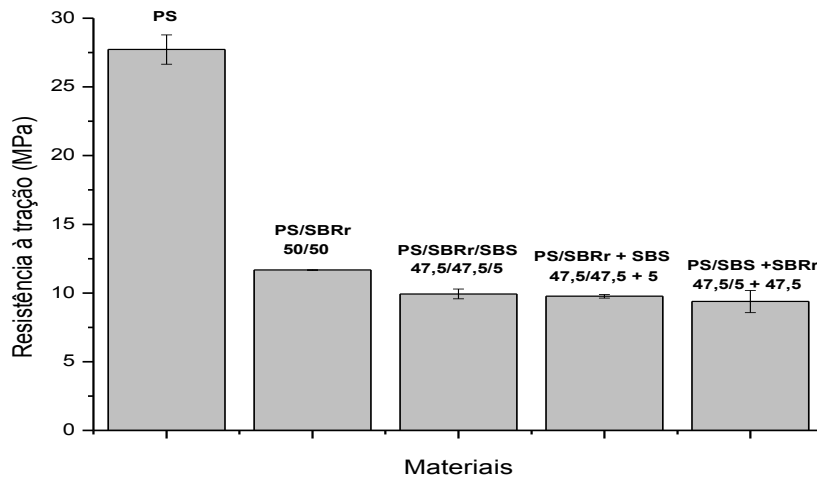


Figura 14. Resistência à tração do PS, da blenda binária e das sequências de mistura.

6.4 Ensaio Sob Flexão

6.4.1 Influência da concentração de SBRr

As Figuras 15 e 16 apresentam os valores do módulo de elasticidade sob flexão e da resistência à flexão do PS, blendas binárias, ternárias e a tendência destas com o aumento do teor de SBRr.

O módulo de elasticidade sob flexão de uma mistura depende principalmente das propriedades dos componentes individuais e da adesão interfacial entre eles (Ribeiro, 2012).

Observa-se na Figura 15, que o módulo de elasticidade sob flexão de todas as blendas binárias apresentou valores abaixo do PS. Estas blendas tiveram uma redução com o aumento do teor de elastômero nos materiais em estudo, sendo essa redução mais pronunciada para a blenda PS/SBRr (50/50%) em massa. Este decaimento pode ser atribuído a uma possível incompatibilidade entre as fases PS e SBRr na mistura, o que resultou possivelmente em uma fraca adesão entre as mesmas (Mello, 2010). Já a blenda ternária PS/SBRr/SBS (57,5/37,5/5%) em massa

teve o maior valor isto pode ser devido a um tamanho de partícula e teor de borracha ideal que favoreceu o aumento desta propriedade nesta composição.

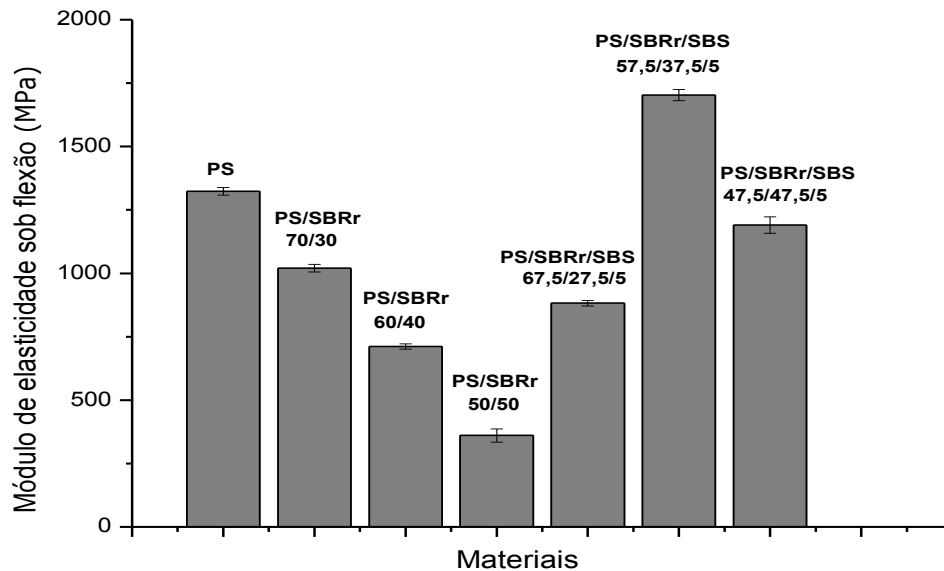


Figura 15. Módulo de elasticidade sob flexão do PS, das blendas binárias e ternárias.

Na Figura 16 observa-se que os valores de resistência à flexão decaíram com o aumento do teor de SBRr. De acordo com Sonnier et al. (2007), isto pode ser atribuído à baixa reatividade química do pó de borracha, que ocasiona uma fraca interação interfacial entre as partículas do pó e a matriz polimérica.

Estes resultados corroboram também com o trabalho de Líbio (2011) que utilizou como matriz polimérica o PS e como fase dispersa os elastômeros SBS e SEBS.

Visando melhores resultados foram preparadas blendas ternárias PS/SBRr/SBS com 5% do compatibilizante SBS. Observa-se na Figura 16 que os resultados foram em geral inferiores ao PS. Porém, em relação às blendas binárias, os resultados foram superiores em comparação à mesma proporção e com resultados similares nas proporções PS/SBRr (70/30%) e PS/SBRr/SBS (67,5/27,5/5%) em massa. O resultado mais expressivo foi para a blenda PS/SBRr/SBS (57,5/37,5/5%) em massa tanto para a resistência à flexão como para

o módulo de elasticidade sob flexão. Observa-se que a blenda PS/SBRr/SBS (47,5/47,5/5%) em massa obteve resultado inferior comparado as outras blendas compatibilizadas (Líbio, 2011). Conforme previsto para os materiais termoplásticos, o módulo de elasticidade sob flexão foi maior que o módulo de elasticidade sob tração.

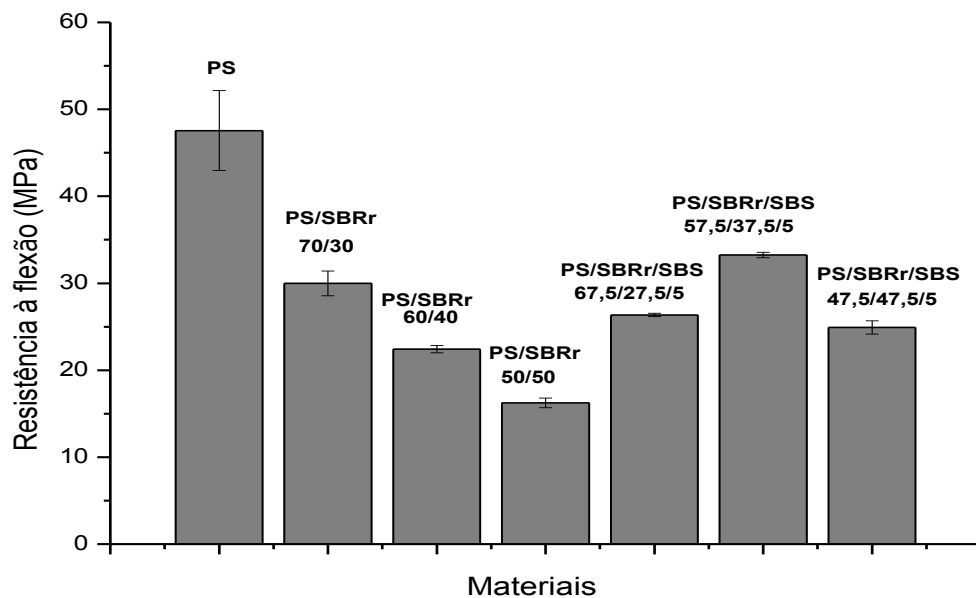


Figura 16. Resistência à flexão do PS, blendas binárias e ternárias.

6.4.2 Influência da sequência de mistura

As Figuras 17 e 18 apresentam os valores do módulo de elasticidade sob flexão e da resistência à flexão do PS, blenda binária e das sequências de mistura.

Observa-se na Figura 17 uma redução nos valores do módulo de elasticidade sob flexão das blendas da sequência de mistura em comparação ao PS.

Segundo Sakurai et al. (1999) o módulo de elasticidade sob flexão de uma mistura depende, principalmente das propriedades dos componentes individuais. Observa-se que a sequência de mistura PS/SBS + SBRr obteve o menor valor de módulo em comparação as outras blendas. Isto pode ser devido ao SBS, que apresenta baixo módulo de elasticidade à temperatura ambiente, contribuindo de forma significativa para o baixo desempenho neste sistema para esta propriedade.

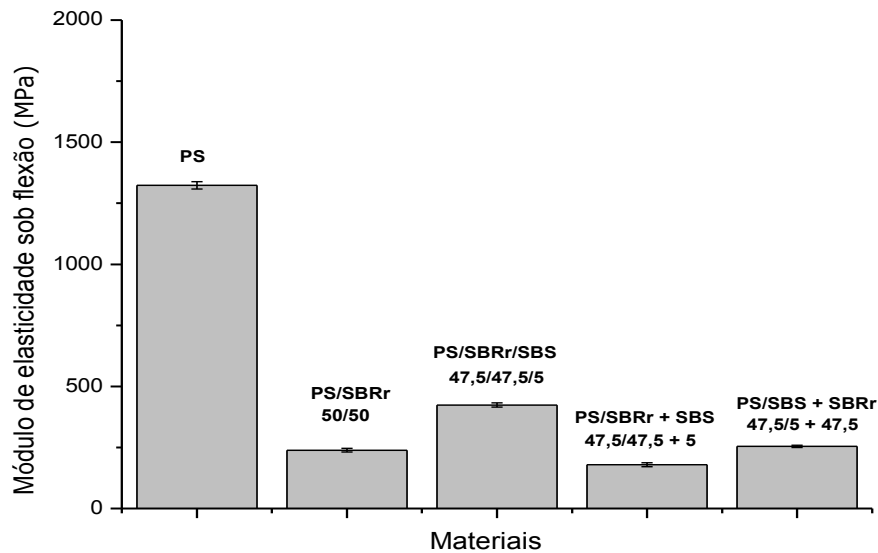


Figura 17. Módulo de elasticidade sob flexão do PS, blenda binária e das sequências de misturas.

Na Figura 18 verifica-se os valores de resistência à flexão. Observa-se que todas as blendas obtiveram praticamente os mesmos valores de resistência à flexão, onde neste caso não houve influência da sequência de mistura para esta propriedade, mas por outro lado a blenda com composição PS/SBS + SBRr 47,5/5 + 47,5% em massa foi a que mais reduziu.

A explicação para a redução desta propriedade na blenda com esta composição pode estar relacionado a granulometria utilizada, onde o SBRr foi passado em peneira ABNT N^o 18 (1000 μ m), sendo considerada uma granulometria grosseira, e provavelmente promoveu uma baixa adesão da matriz de PS com o SBRr, e conseqüentemente ocasionou baixo desempenho desta propriedade.

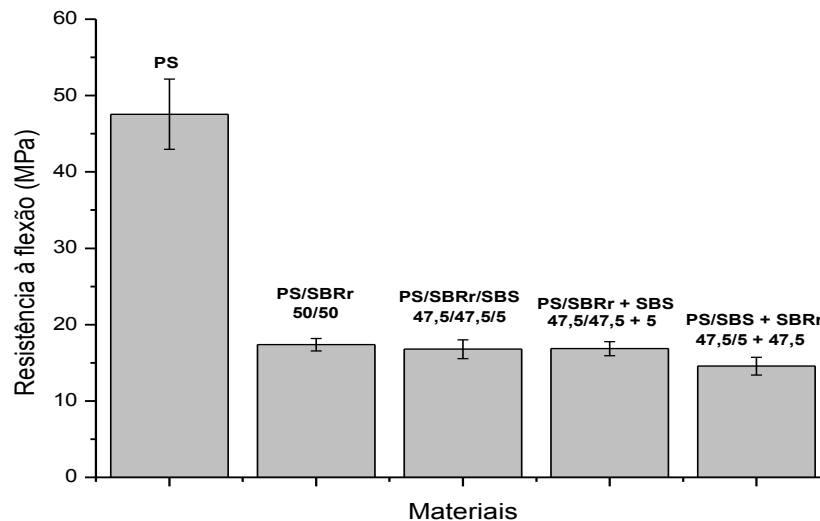


Figura 18. Resistência à flexão do PS, blenda binária e das seqüências de mistura.

6.5 Temperatura de Deflexão Térmica

6.5.1 Influência da concentração de SBRr

A Figura 19 apresenta os resultados de temperatura de deflexão térmica (HDT) para o PS, blendas binárias e ternárias com 5% do compatibilizante SBS e a tendência destas com a variação da concentração do SBRr.

Observa-se na Figura 19 que o maior valor da HDT foi para o PS e o menor para a blenda binária PS/SBRr (50/50%) em massa. Analisando-se os resultados fica evidenciado que todas as misturas ficaram com temperatura de deflexão térmica abaixo do PS. Isto pode ser atribuído ao fato do PS ser caracterizado como um material rígido, e possivelmente necessitando de uma maior temperatura para que o corpo de prova sofra deflexão.

Na Figura 19 os valores de HDT das blendas binárias e ternárias corroboram com a hipótese, ou seja, o teor de elastômero influenciou a temperatura de deflexão térmica. Estas blendas tiveram uma redução da HDT com o aumento do teor de elastômero adicionado. Isso pode ser devido às blendas terem se tornado mais

flexíveis com a presença do elastômero, necessitando, de uma menor temperatura para que o corpo de prova sofra deflexão.

Segundo Grassi et al. (2001), a temperatura de deflexão térmica não sofre influência com a variação da maioria das variáveis, mas somente com o aumento do teor de borracha, pois é uma propriedade que depende mais significativamente da fase contínua, que é responsável pela rigidez do material.

Verifica-se que a adição de SBRr ao PS diminuiu a HDT do mesmo, e também que 50% de SBR na mistura binária provocou uma queda no valor da HDT de 25%, quando comparado ao PS. Isso pode ser devido ao fato do SBR ser um elastômero que apresenta alta flexibilidade, devido ao seu alto valor de polibutadieno (>70%), e conseqüentemente atua tornando o sistema PS/SBR mais flexível, gerando com isso uma perda no comportamento da HDT.

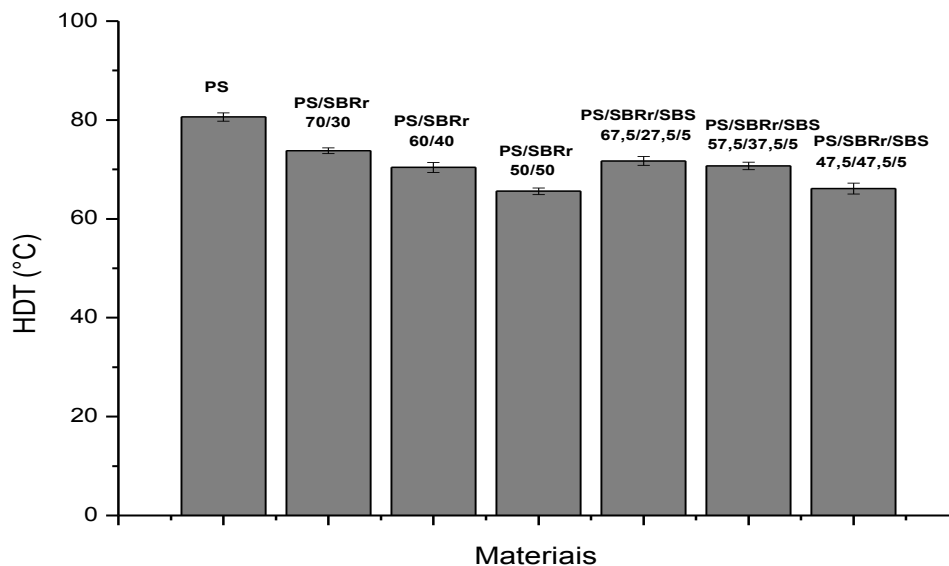


Figura 19. Temperatura de deflexão térmica do PS, blends binárias e ternárias.

6.5.2 Influência da sequência de mistura

A Figura 20 apresenta os resultados de temperatura de deflexão térmica (HDT) para o PS, blenda binária e as sequências de mistura.

A Figura 20 apresenta os valores da HDT para o PS, blenda binária e as sequências de mistura. Observa-se que praticamente não houve alteração da HDT com as sequências de mistura estudadas.

Os valores observados nestas blendas são muito interessantes do ponto de vista tecnológico, considerando o teor elevado de SBRr adicionado de 50%, ou seja, embora o maior valor de resistência ao impacto tenha sido alcançado com o maior teor de borracha nas blendas, a queda no valor da HDT não foi tão drástica. O valor da HDT para o PS ficou em torno de 80°C e, mesmo com a adição de 50% de SBRr, o valor da HDT ficou em torno de 60°C dependendo da sequência de mistura e a sequência de mistura PS/SBRr + SBS 47,5/47,5 +5% em massa obteve o maior valor de HDT indicando uma maior estabilidade térmica dentre todas as outras blendas das sequências. É interessante ressaltar que não houve uma redução drástica da HDT das blendas, mesmo usando um resíduo de borracha, comparando-se, por exemplo, a determinados polímeros de engenharia. A HDT do poliestireno de alto impacto (HIPS) é em torno de 75°C, ou seja, o resultado da HDT obtido para as blendas estudadas nesta pesquisa tem valor compatível às referências comerciais (SILVA, 2011).

Para efeito de comparação o Apêndice B apresenta todos os valores das propriedades mecânicas e termomecânicas obtidas para o poliestireno e suas blendas.

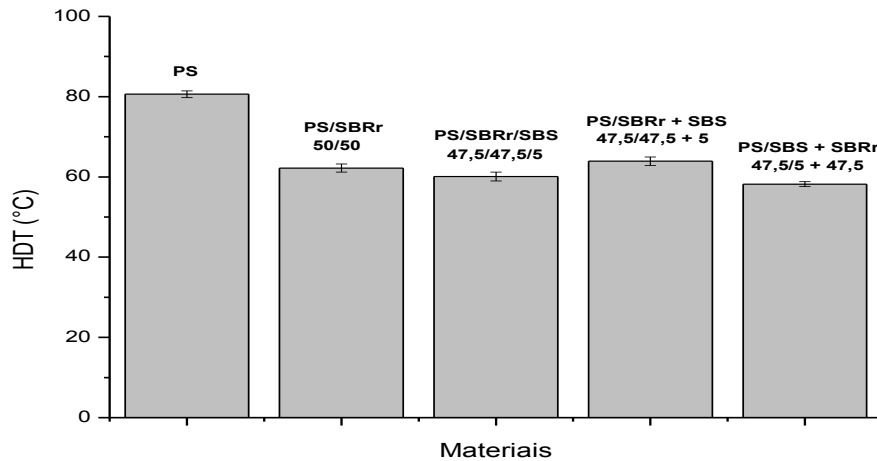


Figura 20. Temperatura de deflexão térmica do PS, blenda binária e das sequências de mistura.

6.6 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

Por meio da análise térmica dinâmico-mecânica é possível obter informações sobre transições termodinâmicas de primeira ordem como a fusão em condições de aquecimento, bem como transições termodinâmicas de pseudo-segunda ordem, como é o caso da transição vítrea e das relaxações secundárias associadas às fases cristalina e amorfa (Cassu, 2005).

A Figura 21 ilustra a tangente de perda $\tan(\delta)$ em função da temperatura para o PS, blenda binária e a sequência de mistura da blenda PS/SBRr (50/50%) em massa. Observa-se a presença de dois picos de transição bem distintos: a aproximadamente -36°C referente à fase do polibutadieno presente no SBRr e a 112°C relacionado à temperatura de transição vítrea (T_g) do PS.

A presença destes dois picos, ou seja, duas T_g 's caracteriza um sistema imiscível. Para a blenda binária e a sequência de mistura houve um deslocamento do pico da T_g do PS para valores menores de aproximadamente 101°C . Isto pode ser devido à influência da presença do elastômero SBRr na blenda que apesar de formar uma fase dispersa por ser uma blenda imiscível, apresenta além disso, uma T_g um pouco abaixo da T_g do PS. A redução de 11°C na T_g do PS, sugere que tanto

o SBRr quanto o SBS, apresentou algum tipo de interação com a fase de PS modificando o amortecimento da matriz.

Segundo Cassu (2005), a miscibilidade ou a extensão da segregação de fases em blendas pode ser avaliada por DMTA. Um dos critérios para a avaliação da miscibilidade em blendas é a análise da transição vítrea. Sob este critério, uma blenda é considerada miscível quando apresenta uma única transição vítrea situada em uma faixa de temperatura intermediária às transições dos componentes puros. A condição para a aplicação deste critério é que haja uma diferença de pelo menos 20°C entre as temperaturas de transição vítrea dos componentes da blenda. Uma blenda parcialmente miscível apresenta duas ou mais transições vítreas, correspondentes às diferentes fases, deslocadas em relação à Tg dos componentes puros. Neste caso, cada fase é constituída de uma mistura miscível contendo diferentes composições. Por outro lado, blendas imiscíveis apresentam transições vítreas características aos componentes puros. Desta forma, os resultados apresentados confirmam a imiscibilidade da blenda produzida.

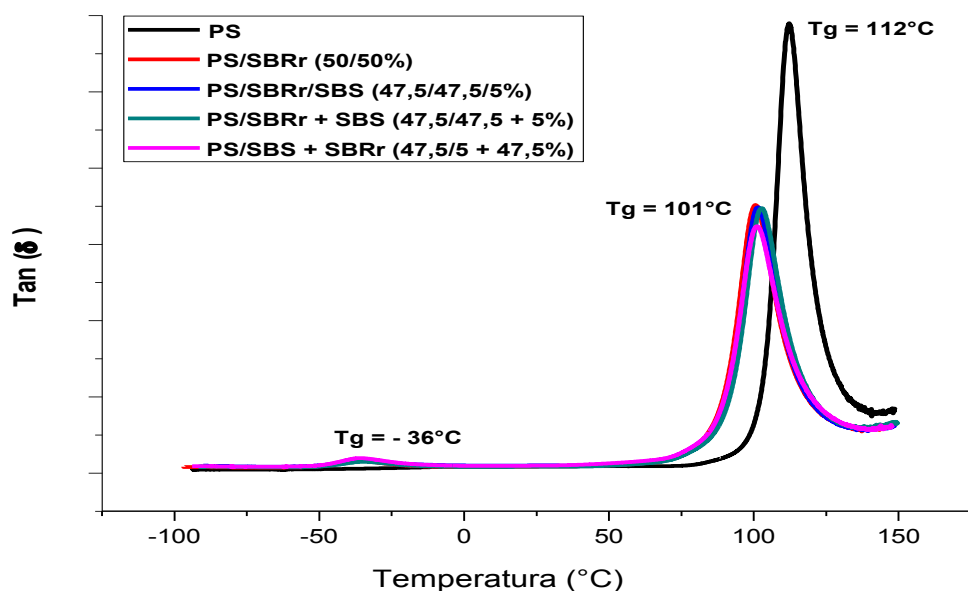


Figura 21. Curvas da tangente de perda $\tan(\delta)$ em função da temperatura para o PS, blenda binária e as seqüências de mistura.

Na Figura 22, observa-se as curvas do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para o PS, blenda binária e a sequência de mistura da blenda PS/SBRr (50/50%) em massa. A transição vítrea é caracterizada pela queda abrupta do módulo de armazenamento (E'), característica de polímeros amorfos.

Nas curvas relativas às misturas poliméricas observa-se uma queda inicial, em torno de -36°C , que se deve à transição vítrea da fase elastomérica (PB). Observa-se ainda que a introdução do resíduo de borracha tende a diminuir o módulo E' . Uma queda mais acentuada do módulo E' , próximo a T_g do PS, foi observada para a sequência de mistura PS/SBS + SBRr (47,5/5 + 47,5%) em massa. Este resultado corrobora com os resultados do módulo de elasticidade sob tração do material (Figura 13).

Foi visto que esta sequência apresentou menor módulo de elasticidade e, conseqüentemente, maior resistência ao impacto em relação às demais misturas. Isto pode ser atribuído à presença do compatibilizante SBS que é um copolímero tribloco linear de estireno e butadieno que pode ter promovido uma maior interação entre o PS e o SBRr.

Observa-se também na Figura 22, um *plateau* que determina o módulo de armazenamento dos polímeros. Na faixa de aplicação da mistura que é acima da T_g da fase do polibutadieno presente no SBRr e abaixo da T_g do PS, as misturas com elastômero baixam o módulo de armazenamento da matriz PS. Isto ocorre devido à presença da fase elastomérica que dissipa rapidamente a energia mecânica recebida. Os resultados de DMTA estão de acordo com os resultados apresentados nas propriedades mecânicas das blendas.

Uma característica de todos os dados dinâmico-mecânicos é que o pico de $\tan(\delta)$ não aparece no mesmo ponto do módulo de perda (Apêndice D). Uma vez que o fator de amortecimento (δ) pode ser interpretado matematicamente como sendo a variável que define a taxa de mudança do módulo de elasticidade. Ela deve ser utilizada para a determinação de temperaturas de transição. Além disso, o $\tan(\delta)$ é uma relação matemática entre o E' e o E'' . Em materiais amorfos, o valor de $\tan(\delta)$ normalmente excede a unidade, indicando que o comportamento viscoso é dominante (Moreira et al., 2002).

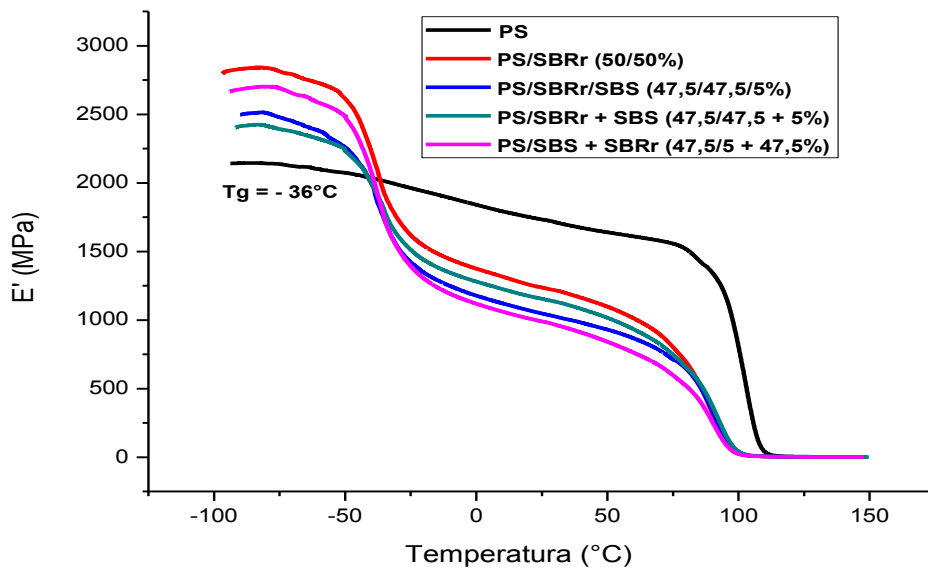


Figura 22. Curvas do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para PS, blenda binária e as sequências de mistura.

6.7 Calorimetria Exploratória Diferencial

A análise térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica muito utilizada para a investigação analítica térmica de materiais poliméricos. Ela permite detectar e quantificar a cristalinidade, a transição vítrea, processos de degradação, envelhecimento e os processos de cura, além de permitir a caracterização de misturas poliméricas e copolímeros, por meio das mudanças de energia calorífica em uma substância, quando submetida a um programa pré-determinado de temperatura. É possível detectar e medir transições físicas acompanhadas de modificação na energia calorífica, como a temperatura de fusão cristalina (T_m) e a temperatura de transição vítrea (T_g) (Costa, 2009).

A Figura 23 ilustra as curvas DSC do PS, blenda binária e da sequência de mistura da blenda PS/SBRr (50/50%) em massa. Observa-se que as curvas DSC não apresentam a temperatura de fusão cristalina, pois se trata de um material amorfo. Claramente, pode ser vista a T_g do poliestireno, por meio da descontinuidade da curva, em torno de 80°C. Para as blendas os valores de T_g foram próximos, mas abaixo do valor da T_g do PS, corroborando com o

comportamento apresentado nas análises de DMTA e HDT. Por meio desta técnica não se consegue observar a T_g da fase elastomérica (PB) do SBRr presente nas blendas que seria provavelmente em torno de -36°C , como visto por DMTA, o que pode ser atribuído à maior sensibilidade da técnica de DMTA em relação ao DSC (Canevarolo, 2004).

Na Figura 23b, pode ser vista a etapa de resfriamento da blenda. Nesta não aparece nenhum pico de cristalização, confirmando a característica amorfa predominante da blenda em estudo.

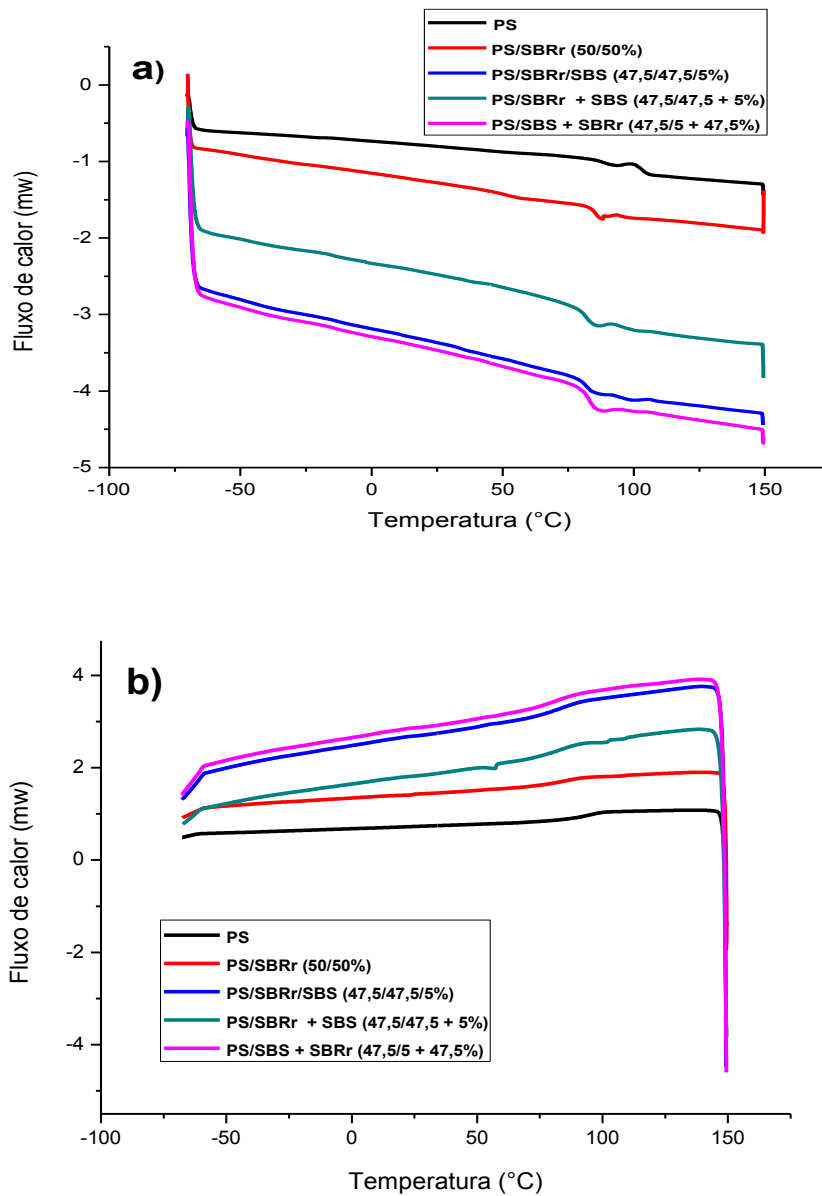


Figura 23. Curvas DSC do PS, blenda binária e das sequências de mistura a) aquecimento e b) resfriamento.

6.8 Termogravimetria

A Figura 24 apresenta o comportamento do PS, da blenda binária e da sequência de mistura durante a análise de termogravimetria (TG).

O desenvolvimento de inúmeras pesquisas com foco na melhoria das propriedades de blendas poliméricas imiscíveis se deve às fracas interações interfaciais entre os polímeros da blenda, principalmente do ponto de vista termodinâmico. A principal estratégia é o uso de um modificador adequado que aumente a adesão e diminua a tensão interfacial presente nas blendas imiscíveis (Oliveira et al., 2013).

Na Figura 24 observa-se que a temperatura de início da perda de massa (T_i) para as blendas começa a ocorrer em uma temperatura maior que a do PS. A temperatura final de degradação (T_f) para as amostras de PS foi de 430°C, para PS/SBRr, PS/SBRr/SBS e PS/SBRr + SBS de 470°C e PS/SBS + SBRr de 476°C.

Em todas as amostras testadas não foram verificadas perdas de massa na faixa de temperatura entre 25 e 150°C, indicando que os materiais não apresentaram quantidades significativas de umidade ou outras substâncias voláteis nesta faixa de temperatura (Ribeiro, 2012).

Para todas as misturas com SBRr foi observada uma pequena faixa de perda de massa a aproximadamente 280°C, como também observado por Alvares (2008). Esta perda pode estar relacionada à presença de aditivos de processamento. Fica evidenciado que a mistura com o composto de resíduo de SBRr favorece a um aumento da estabilidade térmica do PS. Pode verificar ainda, a presença de resíduo, acima de 400°C, para as blendas, resultantes do composto de borracha utilizado.

Na Figura 24b, pode ser vista a derivada da perda de massa (DTG) dos materiais estudados. Segundo Dutra et al. (2004), essa curva DTG facilita a identificação de misturas pelo fato de que, mesmo se a degradação de cada componente ocorrer em uma mesma faixa de temperatura, a perda de massa de cada um, provavelmente, acontecerá em diferentes velocidades, o que resultará em diversas máximas no pico DTG e permitirá a melhor definição das etapas de decomposição ou até, muitas vezes, um perfil característico de cada mistura.

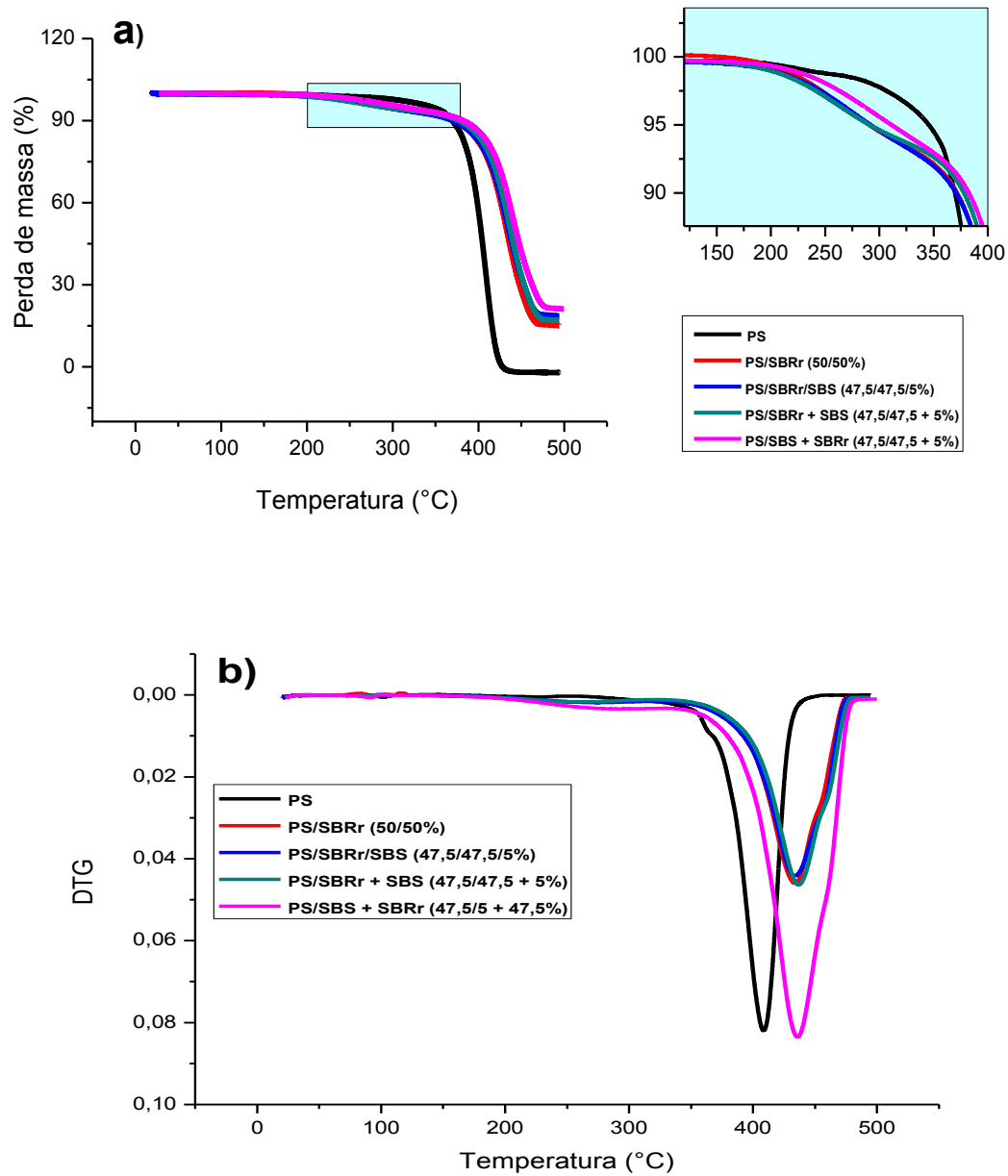


Figura 24. Curvas TG do PS, blenda binária e das seqüências de mistura. a) perda de massa e b) derivada da perda de massa.

6.9 Microscopia Eletrônica de Varredura

6.9.1 Influência da concentração de SBRr

Nas Figuras 25 a 35 estão apresentadas as micrografias obtidas por MEV do PS, blendas binárias, ternárias com 5% em massa de SBS e das sequências de mistura com aumentos de 100x e 500x. Estas micrografias foram obtidas da superfície de fratura dos corpos de prova do PS e das blendas submetidas ao ensaio de impacto Izod.

As Figuras 25 a 31 apresentam as micrografias obtidas por MEV do PS, das blendas binárias e das ternárias com a influência da concentração de SBRr.

Observa-se uma diferença entre a morfologia do PS (Figura 25), que apresenta fratura frágil e a blenda PS/SBRr/SBS 47,5/47,5/5% em massa na qual são observados locais de deformação plástica durante o ensaio de impacto.

Nas Figuras 25 a 28, pode-se observar má adesão entre as fases, provavelmente devido à fraca interação interfacial entre estas, indicando a imiscibilidade do sistema e ainda devido a esta fraca interação interfacial existem vazios entre os domínios de borracha e a matriz.

A micrografia da superfície de fratura das blendas binárias PS/SBRr mostra a presença de vazios resultantes do “deslocamento” das partículas de elastômero durante o teste de impacto, as quais haviam sido distribuídas na matriz polimérica durante a mistura mecânica. A morfologia irregular e as superfícies bem definidas dos vazios indicam baixa adesão interfacial entre os dois polímeros, mostrando sua incompatibilidade e corroborando com as propriedades mecânicas obtidas.

Como se pode constatar nas Figuras 29 a 31, a adição do agente compatibilizante à blenda promoveu uma melhor adesão interfacial entre os domínios de SBRr e a matriz PS. Este resultado mostra que quando é adicionado o compatibilizante, há uma discreta diminuição do tamanho da partícula da fase dispersa. A redução do tamanho das partículas dispersas bem como o aumento da interação entre as fases foram provavelmente o fator responsável pelo aumento das propriedades de impacto do material. Os menores valores de resistência à tração das blendas compatibilizadas, além da contribuição do maior teor de borracha,

podem ser relacionados, também ao aumento do número de partículas dispersas, de menor tamanho, as quais atuam como irregularidades na matriz polimérica [14].

O SBS pode ter proporcionado uma maior adesão entre as fases vítrea e borrachosa, favorecendo o mecanismo de microfibrilamento e, permitindo assim maior transferência de energia mecânica sob impacto da matriz para a fase dispersa (Grassi e Forte, 2001).

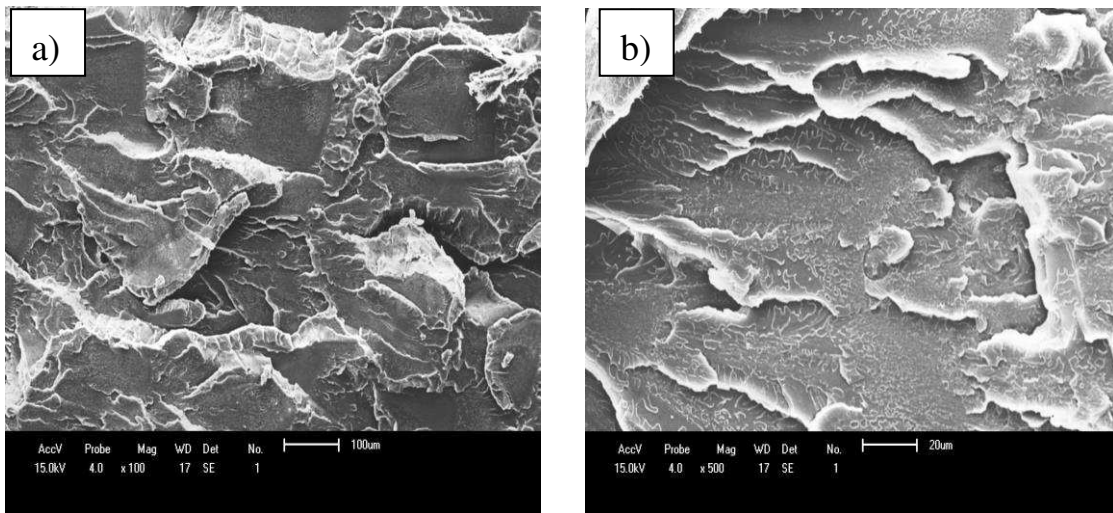


Figura 25. Micrografias obtidas por MEV do PS. a) aumento de 100x e b) aumento de 500x.

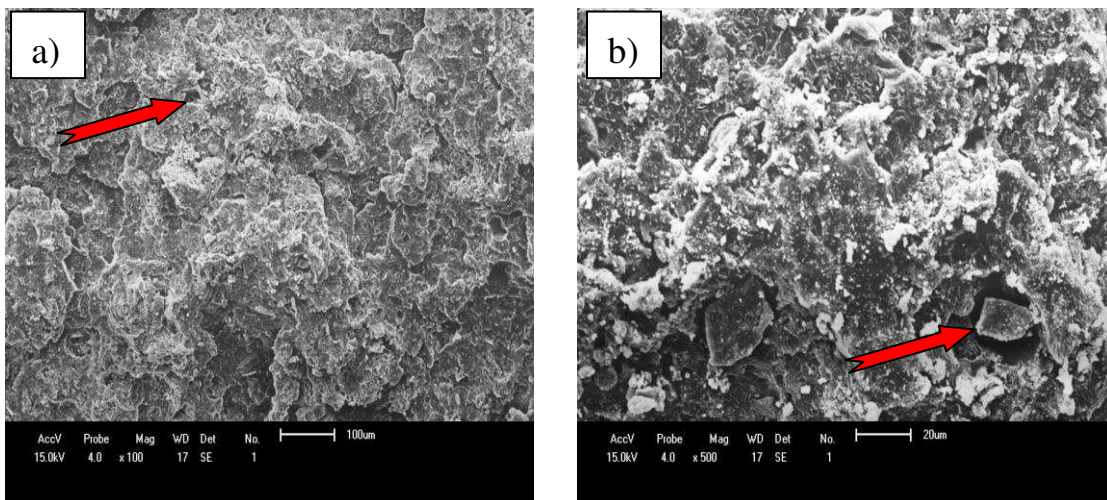


Figura 26. Micrografias obtidas por MEV da blenda PS/SBRr 70/30% com granulometria de 425 µm. a) aumento de 100x e b) aumento de 500x.

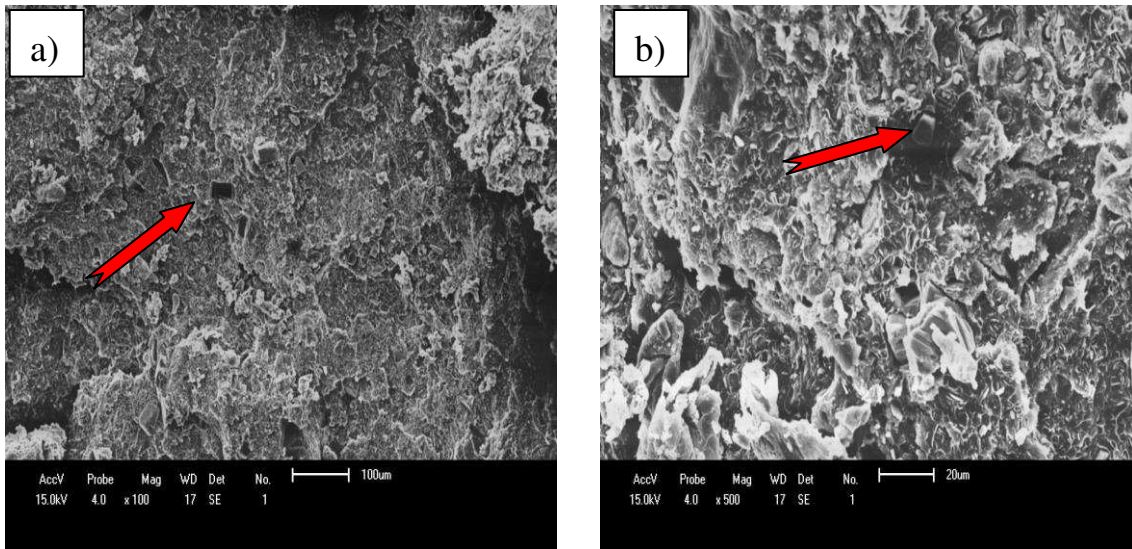


Figura 27. Micrografias obtidas por MEV da blenda PS/SBRr 60/40% com granulometria de 425 µm. a) aumento de 100x e b) aumento de 500x.

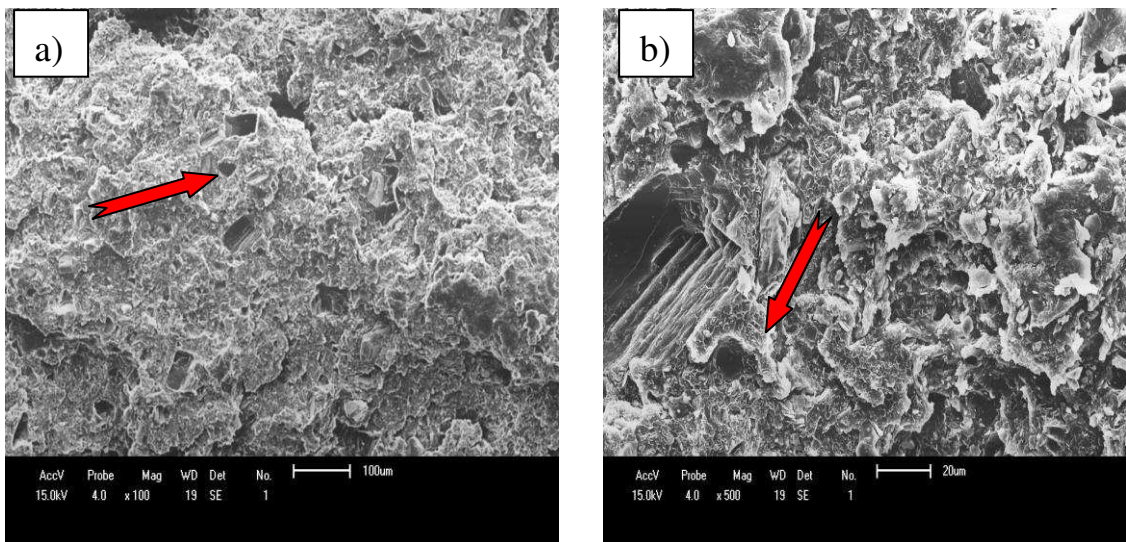


Figura 28. Micrografias obtidas por MEV da blenda PS/SBRr 50/50% com granulometria de 425 µm. a) aumento de 100x e b) aumento de 500x.

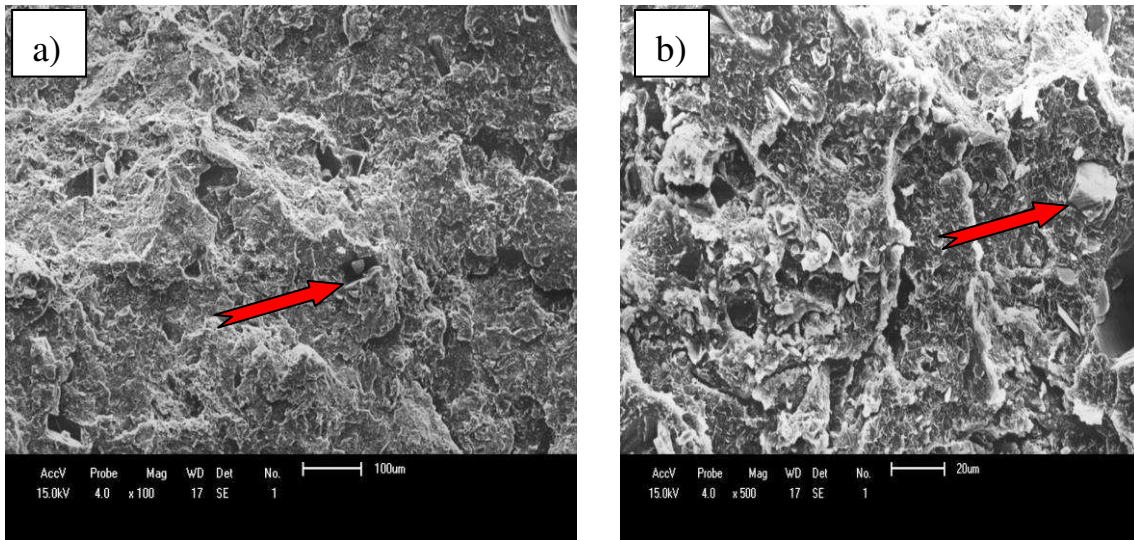


Figura 29. Micrografias obtidas por MEV da blenda PS/SBRr/SBS 67,5/27,5/5% com granulometria de 425 µm. a) aumento de 100x e b) aumento de 500x.

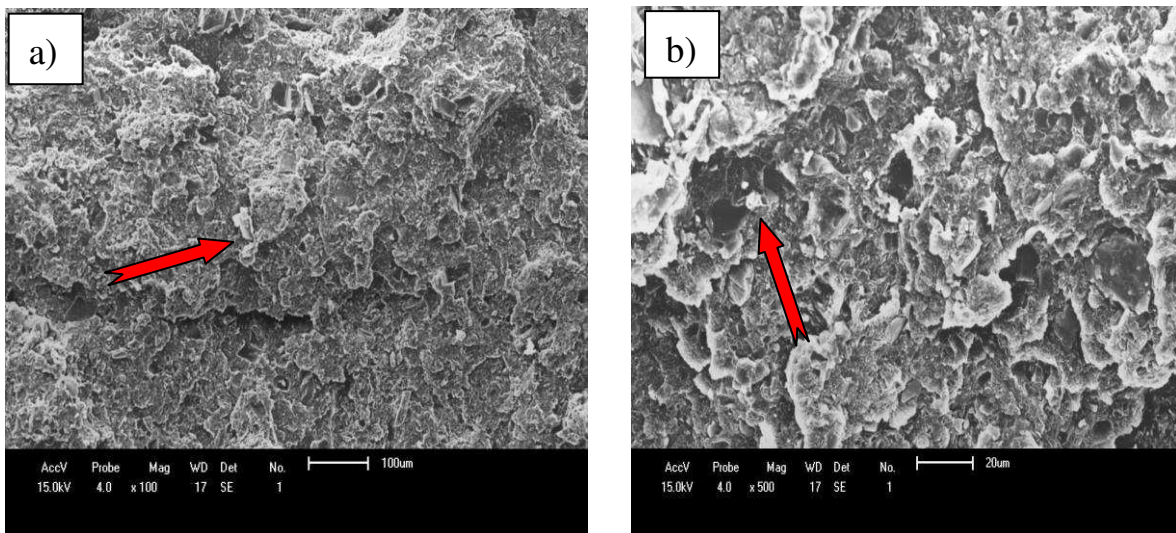


Figura 30. Micrografias obtidas por MEV da blenda PS/SBRr/SBS 57,5/37,5/5% com granulometria de 425 µm. a) aumento de 100x e b) aumento de 500x.

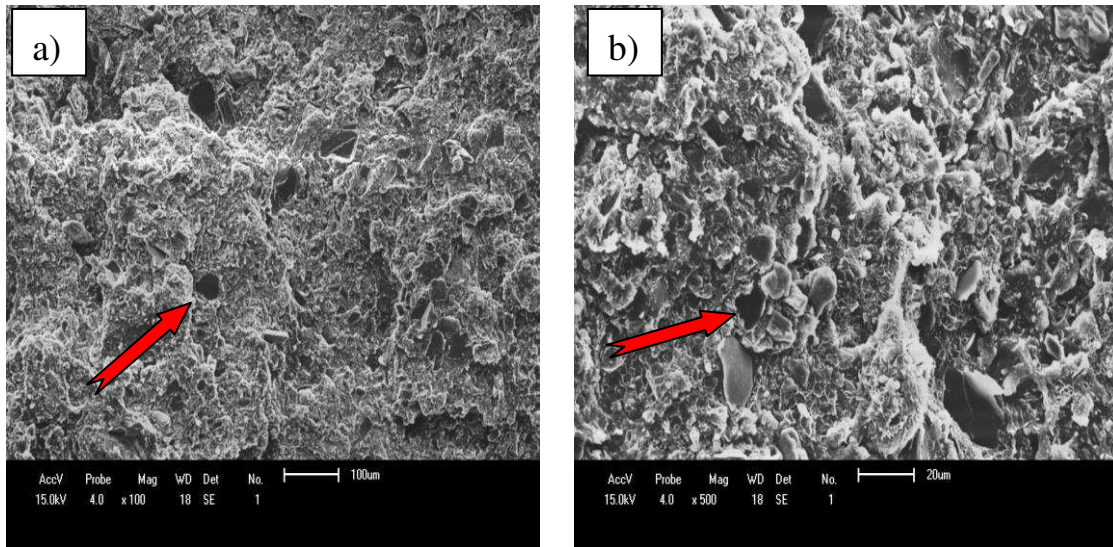


Figura 31. Micrografias obtidas por MEV da blenda PS/SBRr/SBS 47,5/47,5/5% com granulometria de 425 µm. a) aumento de 100x e b) aumento de 500x.

6.9.2 Influência da sequência de mistura

As Figuras 32 a 35 apresentam as micrografias obtidas por MEV do PS, da blenda binária e das sequências de mistura.

Nas Figuras 32 e 35 observam-se espaços vazios entre as fases, o que indica uma fraca adesão entre a fase dispersa e a fase contínua, caracterizando um sistema imiscível. A má adesão ocorre devido à alta tensão interfacial existente entre os componentes, o que torna a interface com baixa resistência. (Chuayhjuljit et al., 2005). De fato, como podem ser verificadas nas Figuras 29 e 30, várias partículas foram arrancadas totalmente da matriz durante a fratura do corpo de prova. Pode-se verificar que os vazios deixados na blenda PS/SBRr 50/50% em massa (Figura 32) são de tamanhos diferentes e muitos desses vazios tem diâmetros variados.

Aparentemente, nas Figuras 32 e 33 não se observa grandes diferenças entre si na morfologia desses sistemas, bem como se evidencia a presença de vazios indicando baixa adesão entre a matriz e as partículas de borracha. Mas a blenda compatibilizada (Figura 33) obteve melhores resultados na propriedade de tenacidade, o que indica a ação do compatibilizante melhorando a adesão entre os componentes desta blenda. As Figuras 25 e 35 apresentam uma morfologia mais

homogênea e regular, indicando uma melhor dispersão e adesão entre os componentes, apesar da imiscibilidade entre a matriz e a fase dispersa, visualizada por meio da morfologia. Portanto, as morfologias destas blendas (Figuras 34 e 35) corroboram os resultados das propriedades mecânicas desses sistemas, que foram superiores às dos sistemas não compatibilizados. Podem-se visualizar outras micrografias com aumento de 100x no apêndice D.

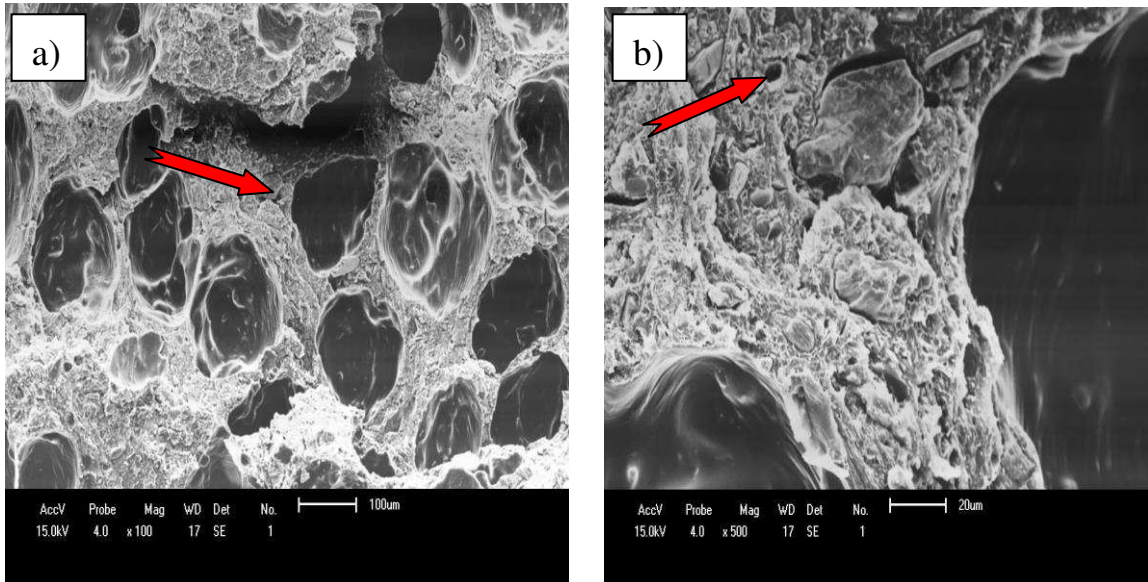


Figura 32. Micrografias obtidas por MEV da blenda PS/SBRr 50/50% com granulometria de 1000 μm . a) aumento de 100x e b) aumento 500x.

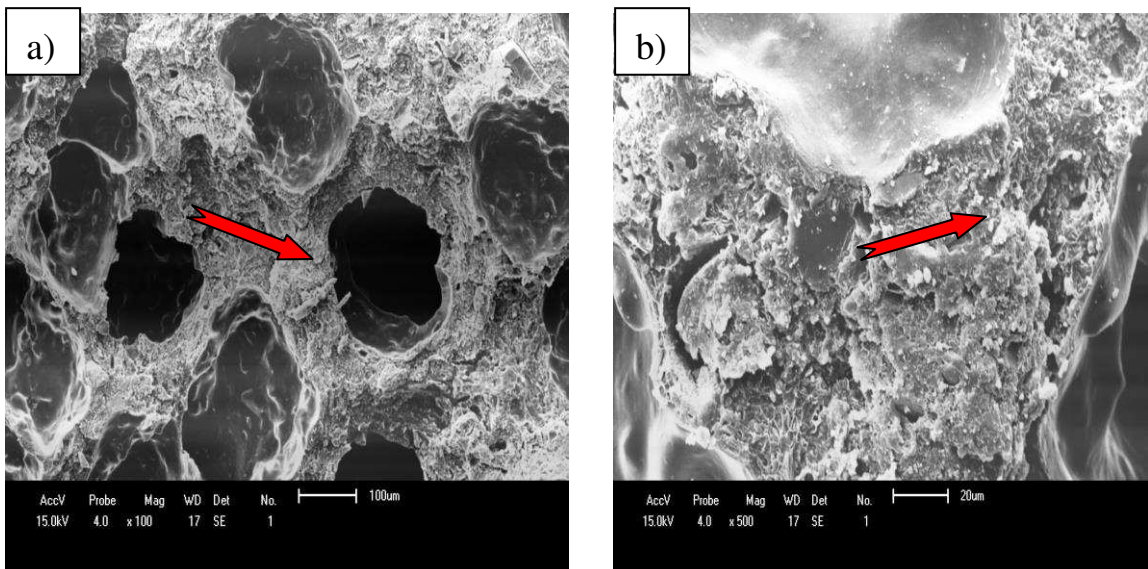


Figura 33. Micrografias obtidas por MEV da sequência de mistura da blenda PS/SBRr/SBS 47,5/47,5/5% com granulometria de 1000 μm . a) aumento de 100x e b) aumento 500x.

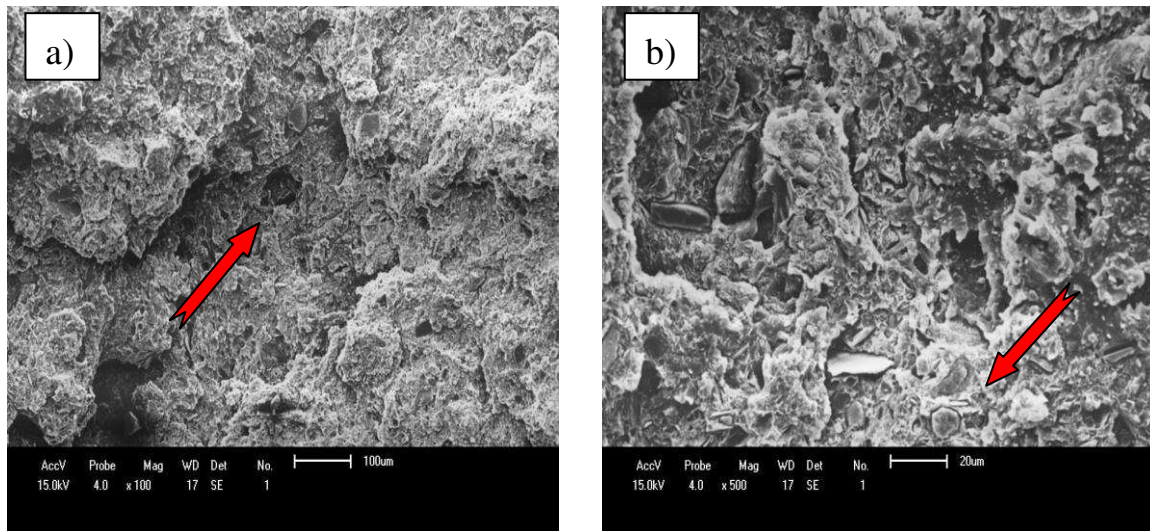


Figura 34. Micrografias obtidas por MEV da seqüência de mistura da blenda PS/SBRr + SBS 47,5/47,5 + 5% com granulometria de 1000 µm. a) aumento de 100x e b) aumento 500x.

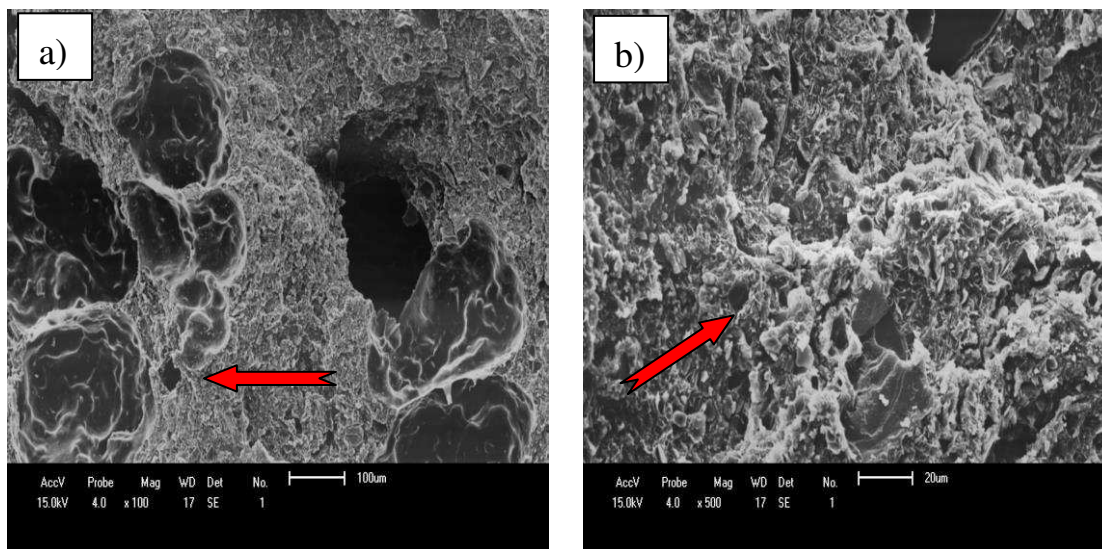


Figura 35. Micrografias obtidas por MEV da seqüência de mistura da blenda PS/SBS + SBRr 47,5/5 + 47,5% com granulometria de 1000 µm. a) aumento de 100x e b) aumento de 500x.

6.10 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As Figuras 36 a 39 apresentam as micrografias obtidas por MET da blenda binária e das sequências de mistura com aumentos de 7.100x e 66.000x.

De maneira geral, pode-se afirmar que a análise morfológica por MET é uma poderosa técnica para caracterização de plásticos tenacificados (Rovere et al., 2008).

As Figuras 36 a 39 apresentam as micrografias obtidas por MET da blenda binária e das sequências de mistura. Para uma melhor visualização das fases presentes, a fase polibutadieno foi tingida com tetróxido de ósmio (OsO_4). Por meio desta técnica de tingimento é possível observar os domínios elastoméricos (partículas escuras) no interior da fase de PS.

Na Figura 36 observa-se uma distribuição não homogênea dos domínios de SBRr por toda a matriz de PS, podendo-se verificar regiões com concentração de borracha formando aglomerados de SBRr mal dispersos ao longo da matriz, o que pode caracterizar uma má dispersão. A baixa resistência ao impacto exibida por esta blenda pode ser atribuída à presença destes aglomerados que reduzem a capacidade da matriz de suportar trincas, favorecendo o processo de fratura frágil do material como pode ser verificado nos resultados anteriores para estas propriedades e também reportado por Laurindo (2012).

As Figuras 37 a 39 ilustram as blendas das sequências de mistura. Pode-se verificar que as morfologias apresentadas são um pouco diferentes entre si. Isto indica que a sequência de mistura dos componentes afeta a morfologia da blenda. Estas blendas apresentam domínios de SBRr alongados e com uma ampla distribuição de tamanho das partículas de borracha, como também observado por Oliveira et al. (2011).

A Figura 37 apresenta uma redução do tamanho desses domínios, embora ainda existam alguns domínios de SBRr relativamente alongados. Nesta sequência, há tendência a uma melhor dispersão do SBRr na matriz de PS. Por outro lado, a sequência PS/SBS + SBRr (Figura 39) resultou aparentemente em uma redução do tamanho dos domínios dispersos. É interessante destacar que a sequência da blenda da Figura 39 (a) apresenta em sua morfologia umas regiões que aparentam

ser crazes, como se a fase de SBRr estivesse ancorada na matriz de PS. Este último sistema apresentou melhor resultado de resistência ao impacto (Figura 9) comparado aos valores obtidos para as demais blendas.

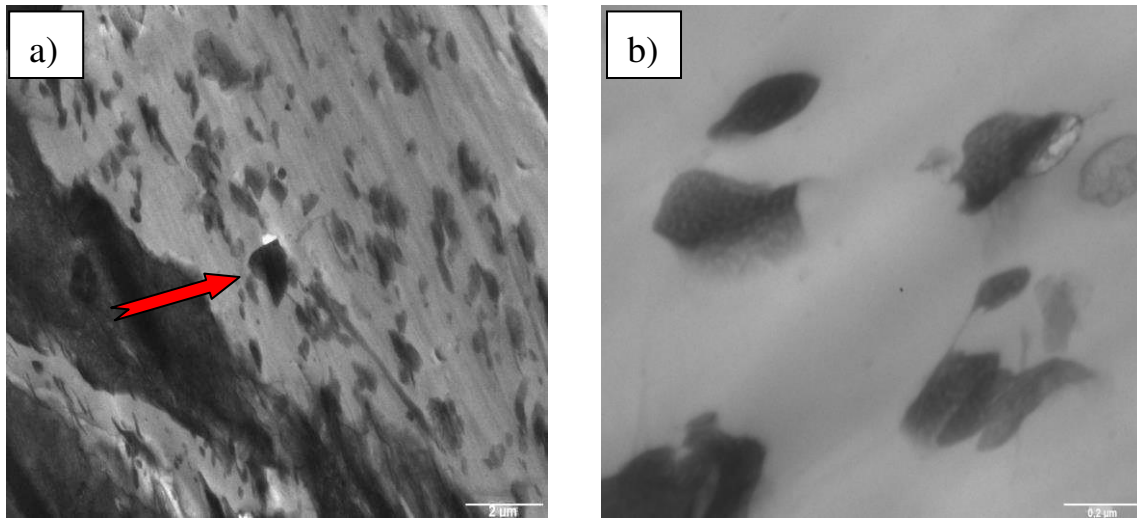


Figura 36. Micrografias obtidas por MET da blenda PS/SBRr 50/50% em massa com aumentos a) 7.100x e b) 66.000x.

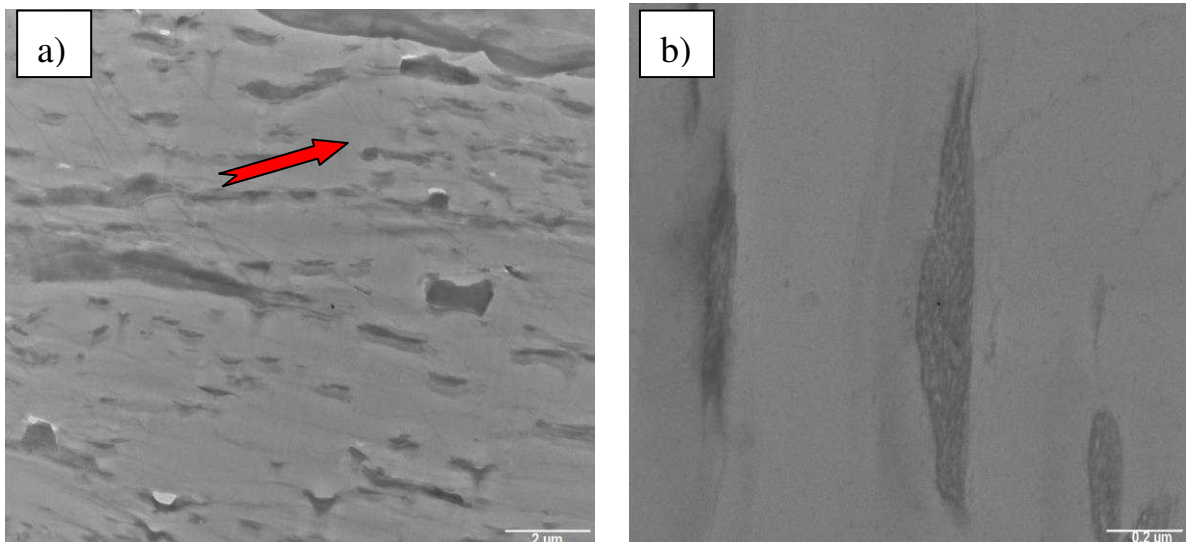


Figura 37. Micrografias obtidas por MET da sequência de mistura da blenda PS/SBRr/SBS 47,5/47,5/5% em massa com aumentos a) 7.100x e b) 66.000x.

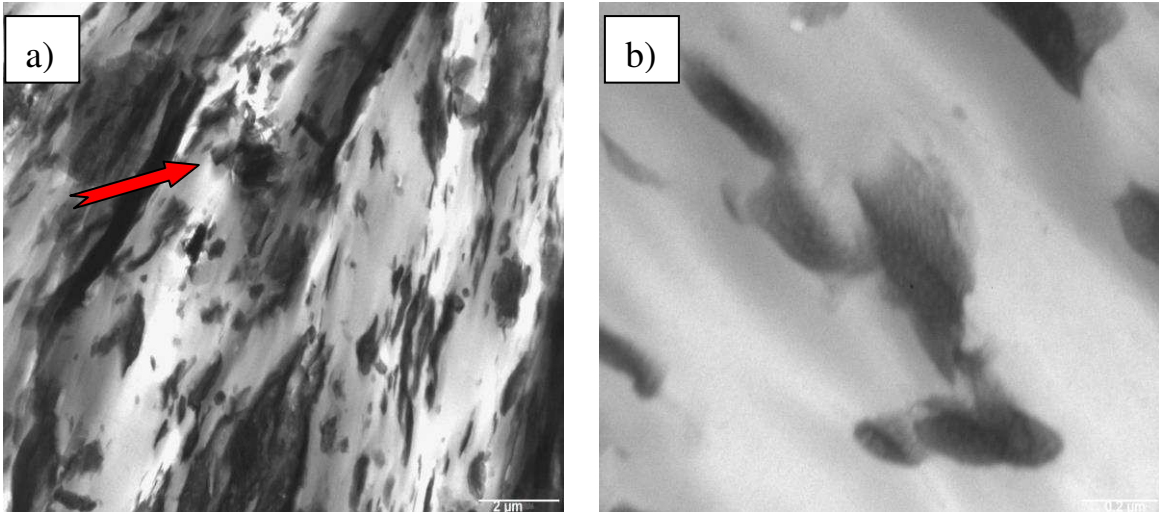


Figura 38. Micrografias obtidas por MET da sequência de mistura da blenda PS/SBRr + SBS 47,5/47,5 + 5% em massa com aumentos a) 7.100x e b) 66.000x.

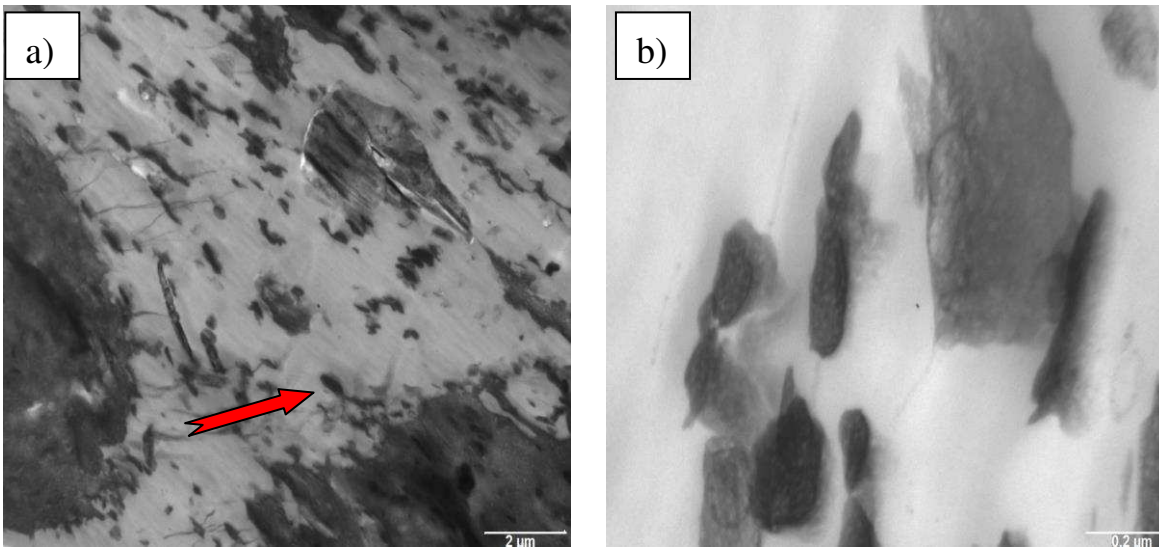


Figura 39. Micrografias obtidas por MET da sequência de mistura da blenda PS/SBS + SBRr 47,5/5 + 47,5% em massa com aumentos a) 7.100x e b) 66.000x.

7 CONCLUSÕES

- ✓ Blendas de Poliestireno/composto de resíduo de borracha foram desenvolvidas, onde o PS foi tenacificado e o SBRr reaproveitado.

- ✓ A resistência ao impacto de todas as blendas aumentou em relação ao PS, com aumento maior para as blendas ternárias, indicando que o SBS possivelmente atuou na interface promovendo uma melhor adesão entre as fases.

- ✓ O reaproveitamento do SBRr por meio da sua incorporação em blendas de PS/SBRr representa interesse tecnológico, pois estas apresentaram aumentos significativos nas propriedades de impacto, sem redução expressiva da rigidez e da HDT.

- ✓ As blendas produzidas por sequência de mistura obtiveram melhores propriedades em relação às preparadas simultaneamente.

- ✓ A mistura de um polímero vítreo (PS) com um resíduo (SBRr), é uma boa alternativa para melhoramento de propriedades e obtenção de um produto final viável para diversas aplicações. Além disso, tem-se um grande apelo e a vantagem de se minimizar o impacto ambiental causado pelo lixo plástico, contribuindo assim para o desenvolvimento sustentável e agregando valor a um material que seria descartado.

- ✓ Devido a 40% do resíduo de SBRr ser reaproveitado no processo de produção e 60% incinerado, a alternativa de reaproveitamento do resíduo industrial SBRr em composições com até 50% deste, mostrou ser viável em misturas com o PS, resultando em materiais com diferentes propriedades dos componentes puros.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Incorporar outros elastômeros à matriz de PS, visando obter blendas com propriedades superiores às obtidas neste trabalho.
- Estudar a influência de outros teores e tipos de compatibilizantes nas propriedades das blendas.
- Estudar e avaliar a estrutura química das blendas por meio da técnica de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (NMR).
- Estudar a degradação das blendas pela análise ultravioleta (UV).
- Verificar o comportamento das blendas por meio do envelhecimento artificial.
- Avaliar a influência da ação do intemperismo nas propriedades mecânicas da blenda PS/SBRr.
- Utilizar a sequência de mistura (PS/SBRr) + SBRr com melhores resultados de resistência ao impacto e fazer um estudo minucioso da sua degradação e sugerir uma aplicação tecnológica para esse material.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **D 256 – Standard Test Method for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics**. Pennsylvania, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **D 638 – Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**. Pennsylvania, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **D 648 – Standard Test Method for Deflection temperature of Plastics under Flexural Load in the Edgewise position**. ASTM, Pennsylvania, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, **D 790 – Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating**, ASTM, Pennsylvania, 2007.

AKCELROD L.; **Fundamentos da Ciência dos Polímeros**; Editora Manole: Barueri, 2007.

ARAÚJO, E. M.; CARVALHO, L. H.; FOOK, M. V. L. **Propriedades Mecânicas de Blendas PS/Resíduos de Borracha-Influência da Concentração, Granulometria e Método da Moldagem**. Polímeros, v. 19, n. 3, p. 45-52, São Carlos, 1997.

ARAÚJO, E. M. **Tenacificação da poliamida 6 com ABS por meio da técnica de compatibilização in situ com o uso de copolímeros acrílicos reativos**, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2001.

AZEREDO, A. P.; FARAH M.; QUENTAL A. C. **Compatibilização de Blendas de Polipropileno e EPR através de extrusão reativa**, 12º Congresso Brasileiro de Polímeros (12ºCBPol), 2013.

BALTÁ-CALLEJA, F. J.; CAGIO, M. E.; ADHIKARI, R. & MICHLER G. H. **Relating microhardness to morphology in styrene/butadiene block copolymer/polystyrene blends**, Polymer, n. 45, p. 247, 2004.

BARLOW, F. W. **Rubber Compounding - Principles, Methods and Technics**, Marcel Dekker, 1988.

BARRA, G. M. O.; ROEDER J.; SOLDI V.; PIRES A. T. N.; AGNELLI J. A. M. **Blendas de Compatibilizante**. Polímeros, v. 13, n. 2, p. 94-101, São Carlos, 2003.

BLAZEK G. R. **Estudo da blenda poli(3-hidroxi-butirato)/poli(etilenoglicol)**. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2012.

BOONDAMNOEN, O.; OHSHIMA, M.; AZURA.; A.R.; CHUAYJULJIT, S.; ARIFFIN, A. **Recycling Waste Natural Rubber Latex by Blending With Polystyrene Characterization of Mechanical Properties**, International Journal of Modern Physics: Conference Series, v. 6, p. 391-396, 2012.

BULHÕES C. C. J. R. **Tenacificação de polipropileno com elastômeros olefínicos para aplicações com requisitos de transparência ótica**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, 2011.

CANEVAROLO S. V. JR. **Técnicas de Caracterização de polímeros**, editora Artliber, São Paulo, 2004.

CARVALHO F. P. de **Blendas de poli(metacrilato de metila) e do elastômero saturado poli[acrilonitrila-g-(etileno-copropileno-co-dieno)-g-estireno] obtidas por polimerização in situ**. Tese (Doutorado em Físico-química), Instituto de Química - Departamento de Físico-Química, UNICAMP, 126p. São Paulo, 2010.

CASSU, S. N.; MARIA ISABEL FELISBERTI, M. I. **Comportamento Dinâmico-Mecânico e Relaxações em Polímeros e Blendas Poliméricas**, Química Nova, v. 28, n. 2, p. 255-263, 2005.

CHUAYHJULJIT, S.; MOOLSIN, S.; POTIYARAJ, P. **Use of Natural Rubber-g-Polystyrene as a Compatibilizer in Casting Natural Rubber/Polystyrene Blend Films**. Journal of Applied Polymer Science, v. 95, p. 826-831, 2005.

COSTA, M. P. M. **Estudo da Tenacificação do Poliestireno com Elastômero Butadiênicos**. Dissertação de Mestrado, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 2009.

COUTINHO, F. M. B.; COSTA, M. P. M.; GUIMARÃES, M. J. C.; SOARES, B. G. **Estudo Comparativo de Diferentes Tipos de Polibutadieno na Tenacificação de Poliestireno**, Polímeros, v. 17, n. 4, p. 318-324, São Carlos, 2007.

COUTINHO, F. M. B.; COSTA, M. P. M.; GUIMARÃES, M. J. C.; SOARES, B. G. **Preparation and characterization of high impact polystyrene using different types of polybutadiene**, Journal of Applied Polymer Science, v. 108, p. 406-413, 2008.

DEMAJOROVIC, J. **Da política tradicional de tratamento do lixo à política de gestão de resíduos sólidos**. Revista de Administração de Empresas, v. 35, n. 3, p. 88-93, 1995.

DUTRA R. C. L., DINIZ, M. F., RIBEIRO, A.P., “**Determinação do teor de NR/SBR em misturas: associação de dados DTG e FTIR**”, *Polímeros*, v. 14, n. 5, pp. 334-338 2004.

FERREIRA, L. A. S.; PESSAN, L. A.; JÚNIOR, E. H. **Comportamento Mecânico e Termomecânico de Blendas Poliméricas PBT/ABS**. *Polímeros*, v. 19, n. 3, p. 67-72, São Carlos-SP, 1997.

FREITAS B. R.; AGRAWAL P.; SILVA M. P.; SOARES E. P.; ARAÚJO E. M.; MELO T. J. **A Distribuição de Tempos de Residência em uma Extrusora Dupla Rosca Corrotacional Modular ZSK-18 mm**. 12º Congresso Brasileiro de Polímeros (12ºCBPol), 2012.

GOPALAKRISHNAN, J.; KUTTY, S. K. N. **Mechanical, thermal, and rheological properties of dynamically vulcanized natural rubber-toughened polystyrene**, *Journal of Elastomers and Plastics*, v. 47, n. 2, p. 153-169, 2015.

GRASSI, G. V.; FORTE, M. M. C.; DAL PIZZOL, M. F. **Aspectos Morfológicos E Relação Estrutura Propriedades de Poliestireno de Alto Impacto**, *Polímeros*, v.11, n. 3, p. 158-168, São Carlos, 2001.

HAGE JR., E. HALE, W. KESKKULA, H., PAUL, D. R. **Impact modification of poly(butylene terephthalate) by ABS materials**. *Polymer*, v. 38, n. 13, p. 3237-3250, 1997.

HAGE JR. E.; PESSAN, L. A. **Aperfeiçoamento em tecnologia de plásticos. Módulo 7: blendas poliméricas**, São Carlos: ABPol, 2001.

HAGE, JR.; PESSAN, L. A.; **Blendas poliméricas: apostila do curso de aperfeiçoamento em plásticos**, São Carlos, 2002.

HAHN, D. A. **Desenvolvimento de blendas, utilizando pó de borracha e polímeros recicláveis**. Dissertação de Mestrado, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Feevale, Novo Hamburgo-RS, 2012.

JACOBI, P. **Gestão compartilhada dos resíduos sólidos no Brasil: inovação com inclusão social**, São Paulo-SP, 2006.

JOSEPH, S.; MENON, A. R. R.; JOSEPH, A.; THOMAS, S. **Melt rheology and extrudate morphology studies of polystyrene/polybutadiene blends in the presence and absence of compatibilisers**, *Journal Materials Science*, v. 42, p. 2054-2063, 2007.

LAURINDO V. **Desenvolvimento de blendas poliméricas policarbonato/poli(tereftalato de butileno) (PC/PBT) compatibilizadas e nanoestruturadas**. Dissertação Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-

Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar), São Carlos-SP, 2012.

LIBIO, I. C. **Efeito de Agentes de Compatibilização em Blendas de PS/EPDM.** Dissertação de Mestrado, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, 2011.

LOURENÇO, E.; FELISBERTI, M. I.; **Mechanical properties of photoaged in situ polymerized PS/EPDM blends**, Journal of Polymer Science, v. 106, p. 3617, 2007.

LUNA, C. B. B.; SILVA, D. F.; ARAÚJO, E. M.; **Reaproveitamento dos resíduos de borracha em blendas com poliestireno**, Estudos Tecnológicos em Engenharia (ETEC) v. 10, n. 1, 2014.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros.** 2. ed. São Paulo: Edgard Blüncher, 2001.

MARTÍNEZ-BARRERA G.; H. LÓPEZ, V. M. CASTAÑO V. M.; RODRÍGUEZ R. **Studies on the rubber phase stability in gamma irradiated polystyrene-SBR blends by using FTIR and Raman spectroscopy**, Radiation Physics and Chemistry, v. 69, p.155, 2004.

MASSAROTTO, M. **Obtenção e caracterização de compósitos celulares à base de resíduo de SBR proveniente da indústria calçadista.** Dissertação de Mestrado, Programa de pós-graduação em Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2007.

MATTIOLI, L. M. L., MONTEIRO, MÁRCIO, A., ROBSON, H. F. **PGIRPN- Plano de Gerenciamento Integrado de Resíduos Pneumáticos**, Belo Horizonte-MG, 2009.

MÉLO, T. J. A.; CARVALHO, L. H; CALUMBY, R. B. R.; BRITO, K. G. Q.; D'ALMEIDA, J. R. M.; SPIETH, E. **Propriedades Mecânicas e Morfologia de uma Blenda Polimérica de PP/HIPS compatibilizada com SEBS**, Polímeros, v. 10, n. 2, p. 82-89, São Carlos, 2000.

MELLO, F. BIER. Blenda PP/HIPS: **Compatibilização, Propriedades e Processamento por Rotomoldagem.** Dissertação de Mestrado, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, 2010.

MOREIRA, A. C. F.; JÚNIOR, F O. C.; SOARES, B. G. **Morfologia Co-Contínua na Mistura Poliestireno/Copolímero de Etileno-Acetato de Vinila**, Polímeros, v. 12, n. 3, p. 136-146, São Carlos, 2002.

MORTON, M. **Rubber Technology**, 2nd Edition, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.

MOTHE, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: Comercial, 2002.

NAGDI, K. **Borracha de butadieno estireno (SBR)**, Manuale della Gomma, Tecniche Nuove, 1987.

OLIVEIRA, A. D. **Dispersão seletiva de argila montmorilonita em blendas poliméricas de PA6/ABS**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar), São Carlos, 2009.

OLIVEIRA A. D, LAROCCA N. M, PESSAN L. A. **Efeito da sequência de mistura nas propriedades de blendas PA6/ABS compatibilizadas com o copolímero SMA**. Polímeros, v. 21, n. 1, p. 27-33, São Carlos-SP, 2011.

OLIVEIRA R. V. B.; FERREIRA, C. I.; PEIXOTO L. J. F.; BIANCHI, O.; SILVA, P. A.; DEMORI, R.; SILVA, R. P.; VERONESE, V. B. **Mistura Polipropileno/Poliestireno: Um Exemplo da Relação Processamento-Estrutura-Propriedade no Ensino de Polímeros**, Polímeros, v. 23, n. 1, p. 91-96, São Carlos-SP, 2013.

PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A.; RODOLFO, A. JR. **Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR**, Polímeros, v. 16, n. 3, p. 174-181, São Carlos-SP, 2006.

RABELLO, M. S. **Aditivação de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2000. 242 p.

RADONJIC, G. **Compatibilization Effects of Styrenic/Rubber Block Copolymers in Polypropylene/Polystyrene Blends**. Journal of Applied Polymer Science, v. 72, n. 2, p. 291-307, 1999.

REZENDE R. L.; GONELLA L. B.; OLIVEIRA R. V. B.; ZENI M.; ZATTERA A. J. **Reciclagem e reaproveitamento de resíduos de SBR**, XXI Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica em Engenharia (CRICTE), Caxias do Sul-RS, 2006.

RIBEIRO, V. F., DOMINGOS JR, N. S., RIEGEL I. C. **Estudo da recuperação das propriedades de poliestireno de alto impacto (HIPS) através da incorporação de borracha termoplástica tipo estireno-butadieno-estireno (SBS)**, Polímeros, v. 22, n. 2, São Carlos, 2012.

RIOS F. R. A.; SILVA V. R.; SOARES E. A.; LEAL A. F.; NASCIMENTO J. W. B. **Incorporação do SBR na confecção de compósitos de matriz cimentícia**, Revista Educação Agrícola Superior- ABEAS, v. 24, n. 1, p.13-19, 2009.

ROVERE J.; CORREIA C. A.; GRASSI V. G.; DAL PIZZOL M. F. **Caracterização morfológica do poliestireno de alto impacto (HIPS)**, Polímeros, v. 18, n.1, P.12-19, São Carlos, 2008.

SAKURAI, S.; AIDA, S.; NOMURA, S. **Mechanical Properties of Polystyrene-Block-Polybutadiene-Block-Polystyrene Triblock Copolymers Crosslinked in the Disordered State**, *Polymer*, v. 40, n. 8, p. 2071-2076, 1999.

SARON C. **Reciclagem mecânica de polímeros termoplásticos usados em equipamentos de informática**. Projeto de pesquisa FAPESP, Escola de Engenharia de Lorena (EEL). Universidade de São Paulo (USP). Lorena-SP, Brasil, 2014.

SERRANO, C. L. R. **Uso de Resíduos de SBR Proveniente da Indústria de Calçados em Composição de SBR**. Tese de Doutorado, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, 2009.

SHIH, R. S; KUO, S. W, CHANG, F. C. **Thermal and mechanical properties of microcellular thermoplastic SBS/PS/SBR blend: effect of crosslinking**, *Polymer*, v. 52, p. 752-759, 2011.

SILVA D. F. **Desenvolvimento de Blendas de Poliamida 6/Composto de Borracha Reciclada**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEMat/UFCG). Campina Grande, 2011.

SILVA, D. F.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. **Desenvolvimento de blendas de poliamida 6/composto de borracha reciclada (SBR-R)**. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, Campina Grande-PB, v. 7, n. 2, p.104-110, 2012.

SILVA, D. F.; PAZ, R. A.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. **“Preparation of Polyamide 6/PE-g-MA/Compound by Recycled Rubber (SBRr) Blends”**, *Materials Science Forum*, v. 775-776, p. 659-663, 2014.

SILVA, D. F.; SILVA, G.; LUNA, C. B. B. ; ARAÚJO, E. M. ; MELO, T. J. A. **Preparation of polystyrene/SBS/compound by recycled rubber (SBRr) blends**. In: 20th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials-ISMAM 2013, v. 1, 1-1, Torino, 2013.

SILVA, D. F.; ARAUJO, E. M.; MELO, T. J. A. **Development of Polyamide 6/Compound by Recycled Rubber Blends Using Graphitized Polyethylene or Polypropylene with Maleic Anhydride as Compatibilizer Agent**. *Journal of Aerospace Technology and Management (Impresso)*, v. 5, p. 231-240, 2013.

SPERLING, L. H. **Polymeric multicomponent materials: an introduction**. New York: John Wiley & Sons, 2001.

VERONESE, V. B. **Desenvolvimento e Avaliação de Misturas de Poliestireno (PS) e Copolímero em Bloco Estireno-Butadieno-Estireno (SBS)**. Dissertação de Mestrado, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, 2003.

VOSSEN, C. A., **Nanocompósitos de ABS/PA e Argila Organofílica**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 88 f. São Paulo, 2009.

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicações**. 1ª ed. Artliber Editora Ltda., p. 82-94, 2005.

YAHYA, G.; PARISI, E.; FLORES, A.; GALLEGO, C.; ALDEA, M. **A whi7-anchored loop controls the g1 cdk-cyclin complex at start**. *Molecular Cell*, v. 53 n.1, p.15-26, 2014.

YEE, M. **Estudo do comportamento reológico da mistura polimérica PMMA/PS compatibilizada ou não**. Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

YOUSEFI, A. A. **Segmental Mobility in the Vicinity of Tg in PS/SBR Blends: Nanodomain Size Prediction of the Dispersed Phase**, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 127, n. 1, p. 659-665, 2013.

ZHANG, J.; CHEN, H.; ZHOU, Y.; KE, C.; LU, H. **Compatibility of waste rubber powder/polystyrene blends by the addition of styrene grafted styrene butadiene rubber copolymer: effect on morphology and properties**, *Polymer Bulletin*, v. 70, n. 10, p. 2829-2841, 2013.

ZHAO, J.; WEI, D.; WANG, Z. **Thermoplastic Elastomers Based on High-Impact Polystyrene/Waste Styrene Butadiene Rubber Powder Blends Enhanced by Styrene–Butadiene–Styrene Block Copolymer and Aromatic Oil**, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, v. 54, n. 3, 2015.

APÊNDICE A



Figura 40. Imagens dos corpos de prova das blendas obtidas por injeção.

APÊNDICE B

Tabela 3. Propriedades mecânicas do PS e das blendas binárias e ternárias.

Composições	ET (MPa)	RT (MPa)	EF (MPa)	RF (MPa)	RI (J/m)	HDT (C°)
PS	1200 ± 7	30 ± 5	1323 ± 15	48 ± 5	24 ± 2	81 ± 0,9
PS/SBRr 70/30	893 ± 6	18 ± 1	1020 ± 15	30 ± 1	32 ± 3	74 ± 0,6
PS/SBRr 60/40	645 ± 5	15 ± 2	711 ± 11	22 ± 0,4	44 ± 3	70 ± 1
PS/SBRr 50/50	579 ± 13	12 ± 0,8	361 ± 26	16 ± 0,6	49 ± 4	66 ± 0,7
PS/SBRr/SBS 67,5/27,5/5	541 ± 21	13 ± 3	882 ± 11	26 ± 0,2	56 ± 3	72 ± 0,9
PS/SBRr/SBS 57,5/37,5/5	572 ± 21	13 ± 0,1	1703 ± 22	33 ± 0,3	56 ± 3	71 ± 0,8
PS/SBRr/SBS 47,5/47,5/5	702 ± 23	15 ± 1	1191 ± 32	25 ± 08	82 ± 4	66 ± 4

Tabela 4. Propriedades mecânicas da sequência de mistura da blenda PS/SBRr (50/50%) em peso.

Composições	ET (MPa)	RT (MPa)	EF (MPa)	RF (MPa)	RI (J/m)	HDT (C°)
PS/SBRr 50/50	594 ± 48	12 ± 1	667 ± 21	20 ± 3	55 ± 4	67 ± 2
PS/SBRr/SBS 47,5/47,5/5	615 ± 36	13 ± 0,5	752 ± 47	21 ± 1	78 ± 4	72 ± 0,4
PS/SBS + SBRr 47,5/5 + 47,5	334 ± 22	11 ± 0,1	349 ± 55	17 ± 1	97 ± 6	66 ± 2
PS/SBRr + SBS 47,5/47,5 + 5	373 ± 40	8 ± 0,3	641 ± 28	18 ± 4	92 ± 6	65 ± 0,8

ET: Módulo de elasticidade sob tração; RT: Resistência à tração; EF: Módulo de elasticidade sob flexão; RF: Resistência à flexão; RI: resistência ao impacto; HDT: Temperatura de deflexão térmica.

APÊNDICE C

Tabela 5. Resistência ao Impacto a Temperatura ambiente.

Material	Média	Desvio
PS/SBRr	49,0	1,6
PS/SBS/SBRr	83,3	2,2
PS/SBRr + SBS	72,2	2,7
PS/SBS + SBRr	73,7	2,0

Tabela 6. Resistência ao Impacto a Temperatura 45°C.

Material	Média	Desvio
PS/SBRr	59,5	1,7
PS/SBS/SBRr	110,9	1,7
PS/SBRr + SBS	86,2	1,6
PS/SBS + SBRr	101,4	2,3

Tabela 7. Resistência ao Impacto a Temperatura 55°C.

Material	Média	Desvio
PS/SBRr	61,1	1,6
PS/SBS/SBRr	107,2	1,7
PS/SBRr + SBS	104,6	2,7
PS/SBS + SBRr	114,1	1,3

Tabela 8. Resistência ao Impacto a Temperatura 65°C.

Material	Média	Desvio
PS/SBRr	58,0	2,1
PS/SBS/SBRr	108,8	1,9
PS/SBRr + SBS	125,6	1,5
PS/SBS + SBRr	128,4	2,0

Tabela 9. Resistência ao Impacto a Temperatura 75°C.

Material	Média	Desvio
PS/SBRr	57,5	1,9
PS/SBS/SBRr	99,0	2,1
PS/SBRr + SBS	105,0	2,5
PS/SBS + SBRr	117,4	2,8

Tabela 10. Resistência ao Impacto a Temperatura 85°C.

Material	Média	Desvio
PS/SBRr	66,8	2,1
PS/SBS/SBRr	105,7	2,1
PS/SBRr + SBS	124,5	3,0
PS/SBS + SBRr	126,8	2,4

Tabela 11. Resistência ao Impacto a Temperatura 5°C.

Material	Média	Desvio
PS/SBRr	41,0	1,6
PS/SBS/SBRr	68,1	1,7
PS/SBRr + SBS	66,3	1,9
PS/SBS + SBRr	74,2	1,7

Tabela 12. Resistência ao Impacto a Temperatura -5°C.

Material	Média	Desvio
PS/SBRr	39,1	1,5
PS/SBS/SBRr	52,2	1,6
PS/SBRr + SBS	48,9	1,6
PS/SBS + SBRr	53,1	0,4

Tabela 13. Resistência ao Impacto a Temperatura -20°C.

Material	Média	Desvio
PS/SBRr	31,1	0,9
PS/SBS/SBRr	37,5	1,4
PS/SBRr + SBS	38,7	2,1
PS/SBS + SBRr	41,7	2,2

APÊNDICE D

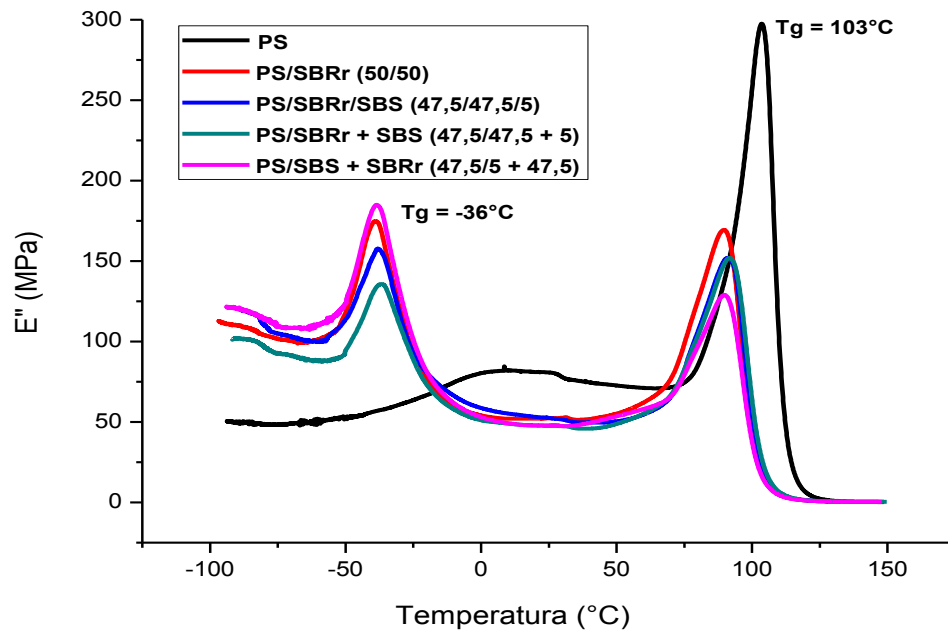


Figura 41. Curvas do módulo de perda (E'') em função da temperatura para o PS, blenda binária e para a sequência de mistura da blenda PS/SBRr (50/50%).

APÊNDICE E

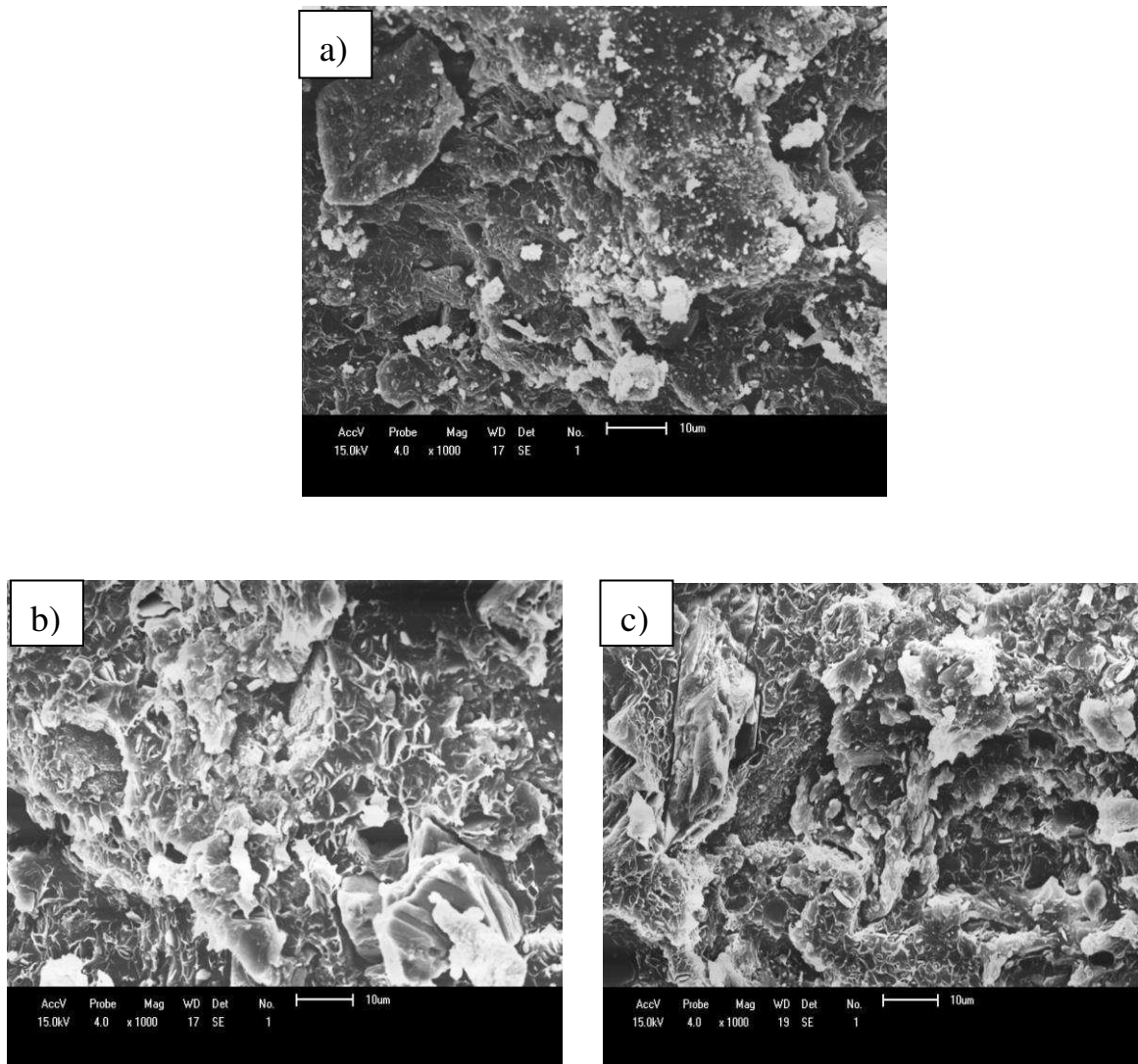


Figura 42. Micrografias obtidas por MEV com aumento de 1000x e granulometria do SBRr de 425 µm das blendas a) PS/SBRr 70/30%, b) PS/SBRr 60/40% e c) PS/SBRr 50/50%.

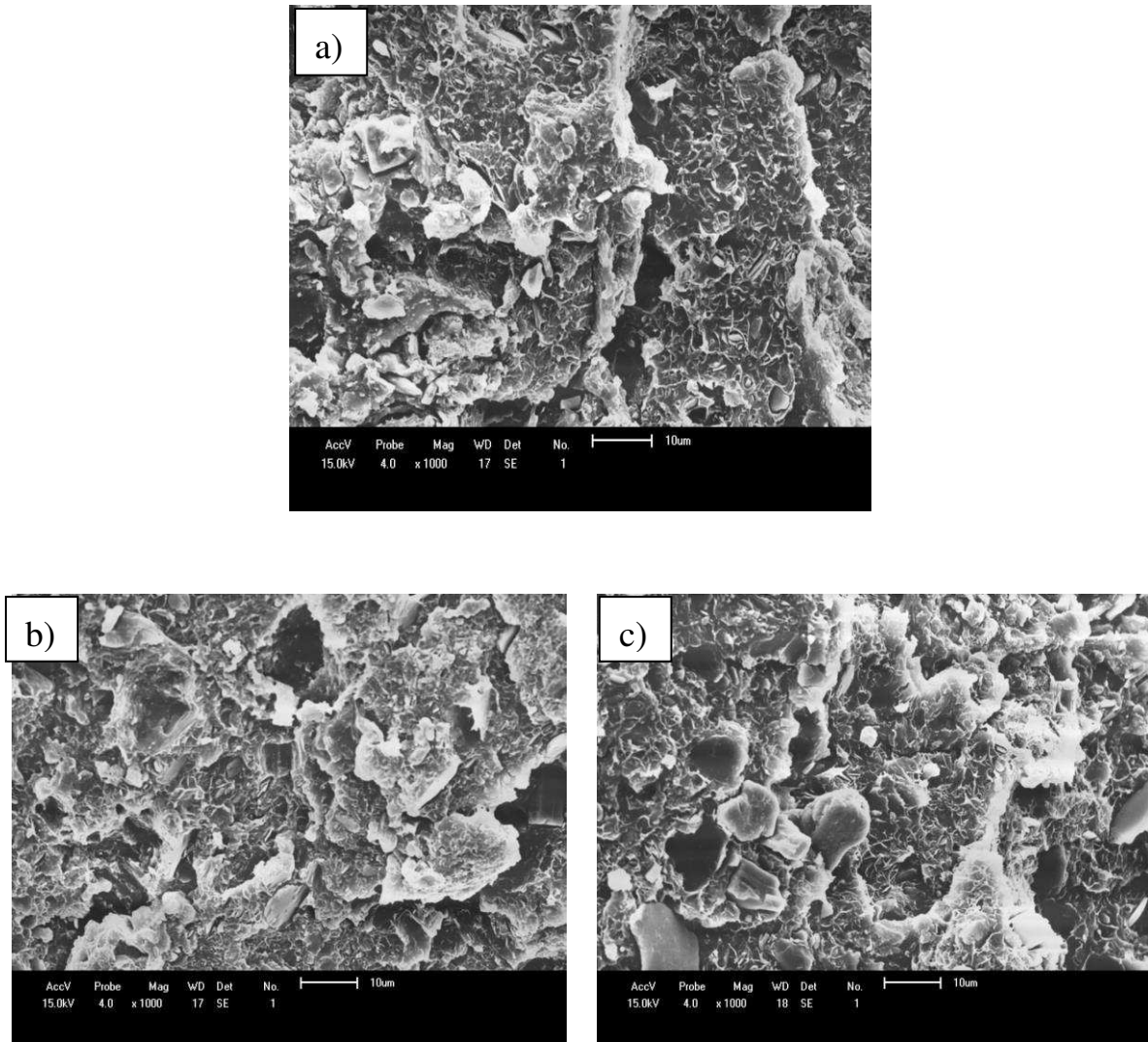


Figura 43. Micrografias obtidas por MEV com aumento de 1000x e granulometria do SBRr de 425 µm das blendas a) PS/SBRr/SBS 67,5/27,5/5%, b) PS/SBRr/SBS 57,5/37,5/5% e c) PS/SBRr/SBS 47,5/47,5/5%.

158K Q611

Poliestireno Cristal

DESCRIÇÃO

Poliestireno cristal que apresenta como característica principal excelente propriedade de brilho e transparência. Adequado para peças que estejam sujeitas à ação do calor e que necessitem de uma excelente estabilidade dimensional. Indicado para extrusão de chapas transparentes e em mistura com poliestireno alto impacto.

PROCESSOS

Embora o poliestireno pode ser processado por qualquer método aplicado à transformação, este produto é mais adequado à moldagem por injeção e extrusão. Perfil de temperatura recomendado é de 160 a 240°C, dependendo do tempo de residência e equipamento utilizado. Valores de referência de contração para projetos de molde : - 0.4%.

APLICAÇÕES

Peças técnicas, componentes eletrônicos, CD box, artigos para escritório, esferográficas, embalagens de uso geral e para a linha de cosméticos, artigos para análises laboratoriais, perfilados, artigos fabricados por extrusão e difusores de luz.

APROVAÇÕES

Se usado em sua forma natural e sob as condições de processos adequadas, o Polystyrol está em conformidade com as normas FDA Title 21 CFR Section 177.1640, para ser usado em artigos em contato com alimentos.

OBSERVAÇÕES

1- As descrições, dados e informações contidas nesta ficha técnica são de natureza meramente informativas, transmitidas de boa fé, visando a aplicação tecnicamente mais adequada do produto. Os dados fornecidos são valores típicos para orientação de nossos clientes, não devendo ser entendidos como limites de especificação, pois muitos fatores podem influenciar os parâmetros das propriedades. Nesse sentido, inexistente qualquer responsabilidade pela sua boa ou má observância, além do que abstermo-nos de garantir sua infabilidade, ou de que sua aplicação constitua infração de qualquer privilégio industrial, próprio ou de terceiros. Para qualquer informação ou esclarecimentos adicionais, nosso departamento técnico coloca-se inteiramente à disposição

2- Este produto está em conformidade com a Resolução 105/99 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA (Brasil/Mercosul)

FICHA TÉCNICA



158K Q611

Poliestireno Cristal

Propriedades	ISO			ASTM				
	Norma	Unidades	Valores	Norma	Unidades	Valores	Unidades	Valores
Índice de Fluidez*	1133	cm ³ /10min	4	D-1238	g/10min	4,5	g/10min	4,5
Módulo de elasticidade (tração)	527	Mpa	3.250	D-638	PSI	450.000	Mpa	3.250
Resistência à tração (ruptura)	527	Mpa	50	D-638	PSI	7.200	Mpa	50
Elongação (ruptura)	527	%	2,5	D-638	%	2,5	%	2,5
Resistência impacto CHARPY**/IZOD***@ 23° C	179/1eA	Kj/m ²	3**	D-256/A	Lbf ² ft/in	0,35***	J/m	19***
Ponto de amolecimento VICAT**** (B/50)	306	°C	96	D-1525	°C	96	°C	96
Temperatura de deflexão (carga)***** (A) @ 264psi	75	°C	90	D-648	°C	90	°C	90
Densidade	1183	g/cm ³	1,04	D-792	g/cm ³	1,04	g/cm ³	1,04
Absorção de água	62	%	0,03	D-570	%	0,03	%	0,03

Classificação conforme UL - 94HB

* Ensaio sob a condição : 200 °C / 5 kg;

** Corpo de prova 125x10x4 mm;

*** Corpo de prova moldado por injeção de 63/12,6/3,5 mm (C/L/E);

Raio de entalhe de 0,25R +/- 0,05. Profundidade 2,54 mm,

**** Teste efetuado com peso de 5kg e aquecimento 50°C/h;

***** Corpo de prova moldado por injeção de 128/13/6,3 mm (C/L/E). Carga de teste de 264 psi.

FICHA TÉCNICA



145D

Poliestireno Cristal

DESCRIÇÃO

Poliestireno cristal de alta fluidez para uso geral, excelente propriedade de fluxo, brilho e transparência. Adequado para uma grande variedade de aplicações na injeção de produtos de paredes finas, bem como para coextrusão (camada de brilho), moldes de múltiplas cavidades, etc.

PROCESSOS

Embora o poliestireno pode ser processado por qualquer método aplicado à transformação, este produto é mais adequado à moldagem por injeção e coextrusão. Perfil de temperatura recomendado é de 160 a 240°C, dependendo do tempo de residência e equipamento utilizado. Valores de referência de contração para projetos de molde : - 0.4%.

APLICAÇÕES

Brinquedos, utensílios domésticos diversos, artigos escolares, talheres, embalagens para cosméticos, recipientes de uso geral, peças de paredes finas e camada de brilho para chapas coextrudadas.

APROVAÇÕES

Se usado em sua forma natural e sob as condições de processos adequadas, o Polystyrol está em conformidade com as normas FDA Title 21 CFR Section 177.1640, para ser usado em artigos em contato com alimentos.

OBSERVAÇÕES

1- As descrições, dados e informações contidas nesta ficha técnica são de natureza meramente informativas, transmitidas de boa fé, visando a aplicação tecnicamente mais adequada do produto. Os dados fornecidos são valores típicos para orientação de nossos clientes, não devendo ser entendidos como limites de especificação, pois muitos fatores podem influenciar os parâmetros das propriedades. Nesse sentido, inexistente qualquer responsabilidade pela sua boa ou má observância, além do que abstermo-nos de garantir sua infabilidade, ou de que sua aplicação constitua infração de qualquer privilégio industrial, próprio ou de terceiros. Para qualquer informação ou esclarecimentos adicionais, nosso departamento técnico coloca-se inteiramente à disposição

2- Este produto está em conformidade com a Resolução 105/99 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA (Brasil/Mercosul).

FICHA TÉCNICA



145D

Poliestireno Cristal

ISO

ASTM

Inglês

Internacional

Propriedades	Norma	Unidades	Valores	Norma	Unidades	Valores	Unidades	Valores
Índice de Fluidez*	1133	cm ³ /10min	16	D-1238	g/10min	17	g/10min	17
Módulo de elasticidade (tração)	527	Mpa	3.200	D-638	PSI	450.000	Mpa	3.200
Resistência à tração (ruptura)	527	Mpa	40	D-638	PSI	5.800	Mpa	40
Elongação (ruptura)	527	%	1,5	D-638	%	1,5	%	1,5
Resistência impacto CHARPY**/IZOD***@ 23° C	179/1eA	Kj/m ²	3**	D-256/A	Lbft/in	0,35***	J/m	19***
Ponto de amolecimento VICAT**** (B/50)	306	°C	88	D-1525	°C	88	°C	88
Temperatura de deflexão (carga)***** (A) @ 264psi	75	°C	78	D-648	°C	78	°C	78
Densidade	1183	g/cm ³	1,04	D-792	g/cm ³	1,04	g/cm ³	1,04
Absorção de água	62	%	0,03	D-570	%	0,03	%	0,03

Classificação conforme UL - 94HB

* Ensaio sob a condição : 200 °C / 5 kg;

** Corpo de prova 125x10x4 mm;

*** Corpo de prova moldado por injeção de 63/12,6/3,5 mm (C/L/E);

Raio de entalhe de 0,25R +/- 0,05. Profundidade 2,54 mm,

**** Teste efetuado com peso de 5kg e aquecimento 50°C/h;

***** Corpo de prova moldado por injeção de 128/13/6,3 mm (C/L/E). Carga de teste de 264 psi.

K0430 South America Mar 2006	Kraton® D1101 B	Data Document
------------------------------------	------------------------	----------------------

Description

Kraton® D1101B is a clear, linear triblock copolymer based on styrene and butadiene with a polystyrene content of 31%. It is supplied from South America in the physical form identified below.

- D1101BT supplied as a dusted pellet
- D1101BM supplied as a dusted powder
- D1101BU supplied as an undusted pellet

Kraton D1101B is used as a modifier of bitumen or thermoplastics and in compound formulations. It may also find use as an ingredient in formulating adhesives, sealants and coatings.

Sales Specifications

<u>Property</u>	<u>Test Method</u>	<u>Units</u>	<u>Sales Specification Range</u>
Ash (Product Form "U")	ISO 247-B	% mass	0.1 max.
Ash (Product Form "M")	ISO 247-B	% mass	5.0 max.
Ash (Product Form "S" or "T")	ISO 247-B	% mass	0.5 max.
Bound styrene	KM03	%mass	30-32
Volatile matter	KM04	%mass	0.5 max.
Total extractables	KM05	%mass	1.0 max.
Antioxidant content	KM08	%mass	0.10 min.

Typical Properties (These are typical values and may not routinely be measured on finished product)

<u>Property</u>	<u>Test Method</u>	<u>Units</u>	<u>Typical Value</u>
Bound styrene	KM03	%mass	31
Solution viscosity ^[a]	KM06	Pa.s	4.0
Melt flow rate 200°C/5kg	ISO 1133	g/10 min	<1
Specific gravity	ISO 2781	Mg/m ³	0.94
Hardness ^[b]	ISO 868	Shore A (15s)	70
Tensile strength ^[c]	ISO 37	MPa	33
Elongation at break ^[c]	ISO 37	%	880
Modulus 300% ^[c]	ISO 37	Mpa	2.9

^[a] Measured on 25% mass solution in toluene at 25°C using a Brookfield viscometer, LTF or LTV model

^[b] Measured on compression molded slabs

^[c] Measured on films cast from a solution in toluene

Packaging

Kraton Polymers are available in a number of different package types. For information specific to this grade, please contact your local Kraton Polymers representative.

End Use Requirements

If the finished article is intended for use in food contact and packaging applications, toys, or human contact areas, manufacturers of the final product should observe all relevant regulations. Some of these regulations require tests to be carried out on the final product, e.g. migration. These are the responsibility of the final product manufacturer.

Information on the food packaging clearances of individual products is available from Kraton Polymers.

Medical, Healthcare and Cosmetic Applications and Trademark Usage

Kraton Polymers products should not be used in any devices or materials intended for implantation in the human body as defined by the U.S. Food and Drug Administration under 21 CFR 812.3(d) and 21 CFR 860.3(d).

Kraton Polymers products may, in certain circumstances, be used in the following products or applications with prior written approval for each specific product or application:

(a) Cosmetics (exclusive of packaging or delivery applications).

(b) Drugs and other Pharmaceuticals (exclusive of packaging or delivery applications).

Kraton Polymers trade names, trademarks, logos or other similar identifying characteristics should not be used in the manufacture, sale, or promotion of cosmetics, drugs, and pharmaceutical products or other medical/healthcare applications or materials.

Kraton Polymers has no specific expertise in these markets and applications, and does not intend to perform testing, clinical studies or other investigations of the suitability of its products for specific applications.

Each customer or user of Kraton Polymers products is solely responsible for determining the suitability of the materials it selects for the intended purpose and acknowledges that it has not relied on any representations of Kraton Polymers regarding suitability for use in its intended cosmetics, drugs, pharmaceutical products or materials.

Please contact your Kraton Polymers Sales Representative for more details before using our products in these specific applications.

Safety and Handling Precautions

Read the Safety Data Sheet carefully and thoroughly before beginning any work. Additional information relating to the health, safety, storage, handling and processing of Kraton Polymers products can be found in "Health and Safety Aspects of Kraton D and Kraton G Polymers" (Document K0155), available from your local Sales Representative or the company website. Kraton Polymers also recommends that customers or users consult other sources of safety information, for example, the current edition of the "Code of Practice on the Toxicity and Safe Handling of Rubber Chemicals," British Rubber Manufacturers Association Limited.

Kraton Polymers products and compounds can accumulate electrostatic charges when rubbed, chafed or abraded. Processing and storage equipment for use with Kraton Polymers products should provide a means of dissipating any charges that may develop.

When processing Kraton Polymers products, maintain a fire watch if the material reaches 225°C (437°F) for Kraton IR and Kraton D (polymers and compounds), and 280°C (536°F) for Kraton G (polymers and compounds). The temperatures listed above are indicated only for safety reasons (risk of fire and product degradation) and are not necessarily recommended for processing. Degradation of the polymer (polymer breakdown) will start at lower temperatures depending on the specific processing conditions. Therefore, operating below these temperatures does not guarantee the absence of product degradation.

Kraton Polymers products (the neat resin or the base product) are high molecular weight polymers which are non-toxic and biologically inactive.

Warranty

The information contained in this publication is, to the best of Kraton Polymers' knowledge, true and accurate, but any recommendations or suggestions that may be made are without guarantee or warranty of any kind whatsoever, since the manufacturing conditions to which Kraton Polymers' products will be subject are beyond Kraton Polymers' control. Customers of Kraton Polymers must make their own assessment to determine the suitability of a Kraton Polymers product for a particular purpose. Further, nothing contained herein shall be construed as a recommendation to use any Kraton Polymers product in conflict with existing patents of Kraton Polymers or any third party. All products purchased from or supplied by Kraton Polymers are subject to the terms and conditions of sale set out in the applicable contract, order acknowledgement and/or bill of lading. Kraton Polymers warrants only that its products will meet the specifications designated in any such contract, order acknowledgement or bill of lading.

Kraton POLYMERS MAKES NO OTHER WARRANTIES REGARDING ITS PRODUCTS, WHETHER OF FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE, MERCHANTABILITY, OR OTHERWISE, AND NONE SHALL BE IMPLIED. FURTHER, Kraton POLYMERS MAKES NO REPRESENTATIONS AND ASSUMES NO RESPONSIBILITY WHATSOEVER WITH RESPECT TO FREEDOM FROM INFRINGEMENT OF ANY PATENT AND/OR COPYRIGHT RESULTING FROM ITS CUSTOMERS' USE OF Kraton POLYMERS' PRODUCTS OR INFORMATION.

For further information:

USA Tel (toll free): +1-800-4-Kraton (+1 800-457-2866)

USA Tel: +1-281-504-4950

USA Fax: +1-281-504-4953

In Europe / Africa

Europe Fax: +44-(0)1244 405949

In South America

Fax: +55-(0)19-3874-7275

In Asia Pacific

Tel Japan +81-3-3769-5990

Taiwan +886-2-2545-1538

China +86-21-6289-6161

South East Asia / India +91-11-2923-0324

Australia +61-41-937-5055

Or contact your local Kraton Polymers Representative

Visit us at www.kraton.com

Email info@kraton.com



K0430 DDa-06S
D1101 B
03/25/2006