

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-
PPGEM

**Desenvolvimento e Avaliação de Propriedades de Misturas de Poliestireno (PS)
e Copolímeros em Bloco Estireno-Butadieno-Estireno (SBS)**

Vinícius Bassanesi Veronese

Dissertação para obtenção do título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre
2003

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-
PPGEM

**Desenvolvimento e Avaliação de Propriedades de Misturas de Poliestireno (PS)
e Copolímeros em Bloco Estireno-Butadieno-Estireno (SBS)**

Vinícius Bassanesi Veronese

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2003

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte

Banca Examinadora:

Prof. Dr^a. Sônia Marli Bohrz Nachtigal - Depto. de Química Orgânica/IQ/UFRGS

Prof. Dr. Ricardo Baumhardt Neto - Depto. de Química Orgânica/IQ/UFRGS

Prof. Dr. Celso Carlino Maria Fornari Junior - ULBRA

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira
Coordenador do PPGEM

Dedico esta dissertação com muito carinho
a minha querida namorada Jéssica dos Santos
e a minha mãe, Ivone Veronese.

AGRADECIMENTOS

À professora Dra. Maria Madalena de Camargo Forte pelo estímulo, orientação e confiança depositados em mim e neste trabalho.

Ao Professor Dr. Carlos Arthur Ferreira pelas valiosas contribuições.

Aos meus colegas do Laboratório de Materiais Poliméricos do Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, especialmente a Vinícius Grassi, Letícia Socal, Fernanda Cunha, Márcia Becker, Celso Fornari, Jéferson Machado, Pedro Barrionuevo, Sandro Borges, Daniel Kiersting, Fabrício Celso, Flávia Monteiro, Giovane Gonçalves, Miguel Basso, Franco Amado, Vinícius Mordini e Cristina Cordella pela cooperação e sugestões.

Ao CNPq pela bolsa de Mestrado.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física da UFRGS, pelas análises de MET, especialmente a Moema Queiroz Vieira, Christiane de Queiroz Lopes e Giovanna Machado.

Aos professores Ronei e Juscelito da Escola Técnica SENAI Nilo Bettanin pela injeção de corpos de prova.

Ao PPGEM pelo financiamento para a apresentação de trabalho no XV CBECIMAT em Natal, especialmente a Alda Aparecida Terres, a Ana Paula Pires Freitas e ao Prof Dr. Jair Carlos Koppe.

Aos professores Dr. Ronilson Vasconcelos, Dr. Ricardo Baumhardt e Dr. Nilo M. Cardozo pela colaboração na análise dos polímeros.

As empresas Innova Petroquímica S/A, Kraton Polymers do Brasil e Petroflex S/A pelas amostras, gentilmente doadas.

A minha querida família, Ivone Veronese e Letícia Veronese pelo carinho.

A minha querida namorada Jéssica dos Santos pela dedicação e carinho.

Aos meus "sogros", especialmente ao Celso dos Santos pela confecção de corpos de prova para impacto.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	Poliestireno (PS)	3
2.2	Poliestireno de Alto Impacto (HIPS)	6
2.3	Elastômeros termoplásticos – TPEs	9
2.3.1	Poli(estireno-butadieno-estireno) em bloco (SBS) – estrutura linear	10
2.3.2	Poli(estireno-butadieno-estireno) em bloco (SBS) – estrutura radial	12
2.4	Métodos de Combinação de Pares Poliméricos	13
2.4.1	Misturas em Reator	14
2.4.2	Graftização	14
2.4.3	Copolimerização em Bloco	15
2.4.4	Redes Poliméricas Interpenetrantes (IPN)	15
2.4.5	Mistura Mecânica	15
2.5	Miscibilidade em misturas poliméricas	16
2.5.1	Parâmetro de Solubilidade	17
2.5.2	Misturas Incompatíveis	17
2.5.3	Misturas Compatíveis	18
2.5.4	Misturas Semi-compatíveis ou Mecanicamente Compatíveis	19
2.6	Misturas poliméricas com PS	19
2.6.1	Tamanho de partículas	24
2.6.2	Inversão de Fase	25
2.6.3	Adesão Interfacial	26
2.6.4	Mecanismo de Fratura Dúctil em Sistemas Tenacificados	27
2.7	Reologia	29
2.7.1	Razão de Viscosidades	30
2.7.2	Distribuição de Pesos Moleculares	31
2.7.3	Processabilidade das Misturas	31
3	OBJETIVO	32
4	MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1	Materiais	33
4.2	Preparação das Misturas	34
4.3	Obtenção dos Corpos de Prova	35
4.4	Preparação de Filmes por Prensagem	36

4.5	Cromatografia por Permeação em Gel (GPC)	36
4.6	Plastometria	37
4.7	Reometria Rotacional de Placas Paralelas	38
4.8	Reometria Capilar	38
4.9	Análises Dinâmico-Mecânicas (DMA)	40
4.10	Ensaio sob Tração	41
4.11	Ensaio de Impacto Izod	41
4.12	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	42
4.12.1	Embutimento	42
4.12.2	Obtenção da Lâmina de Vidro	42
4.12.3	Filme Suporte	43
4.12.4	Recobrimento da Tela com Carbono	43
4.12.5	Ultramicrotomia	43
4.12.6	Contraste das Amostras	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
5.1	Comentários Gerais	45
5.2	Avaliação da Viscosidade Complexa dos Polímeros Puros	46
5.3	Avaliação das Misturas Poliméricas PS/SBS e Perfis Extrudados	49
5.4	Avaliação do Comportamento Reológico das Misturas PS/SBS	53
5.5	Temperaturas de Transição Vítreas das Fases PS e PB em Função do Tipo de SBS	56
5.6	Avaliação Morfológica	60
5.7	Avaliação do Comportamento Mecânico	64
5.8	Avaliação da Resistência ao Impacto das Misturas PS/SBS	69
6	CONCLUSÕES	72
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	74
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fórmula estrutural do poliestireno (PS)	3
Figura 2: Fórmula estrutural dos iniciadores 2,2'-azo- <i>bis</i> -isobutirilnitrila (AIBN) e peróxido de benzoila	3
Figura 3: Equação da polimerização de estireno	4
Figura 4: Representação estrutural da estereorregularidade do PS	4
Figura 5: Ilustração da morfologia do HIPS (fase contínua: PS, fase dispersa: PB)	6
Figura 6: Esquema da graftização de estireno na cadeia do PB	7
Figura 7: Representação estrutural da cadeia do SBS	10
Figura 8: Esquema da morfologia do SBS (linhas = blocos de PB e bolas = domínios de PS)	11
Figura 9: Estrutura do SBS linear, e dos SBS radiais ST35 e ST70	12
Figura 10: Curva de Tensão-Deformação de elastômeros termoplásticos do tipo estrela ST70, ST35 e SBS	13
Figura 11: Microfotografia de MET do HIPS – Morfologia tipo salame, fase escura (PB) e fase clara (PS) [2]	20
Figura 12: Microfotografia de MET – Morfologia tipo <i>core</i> (PS) <i>shell</i> (PB) do HIPS, fase escura (PB) e fase clara (PS) [2]	20
Figura 13: Microfotografia de MET da mistura PS/SBR, fase escura (PB) e fase clara (PS) [2]	21
Figura 14: Microfotografia de MET da blenda PP/PS 70/30 compatibilizada com 10% de SBS [39]	22
Figura 15: Conformações propostas dos agregados PS/SBS (a) formação de microdomínios esféricos de PS, (b) formação de microdomínios lamelares e (c) região desordenada entre partículas [39]	23
Figura 16: Ilustração da alteração da morfologia de misturas em função da composição	25
Figura 17: Mecanismo de absorção de impacto do HIPS através do microfissuramento	28
Figura 18: Microfotografias das extremidades das trincas analisadas por MET [51]	29
Figura 19: Cromatograma de GPC do Copolímero SBSLK	46
Figura 20: Viscosidade Complexa x Frequência do PS e dos Copolímeros SBS a 200°C	47

Figura 21: Fotografia dos Perfis Extrudados das misturas PS/SBS com baixa (SBSRP15) e alta (SBSRK15) razão de viscosidades.	50
Figura 22: Fotografia dos corpos de prova da mistura SBSRK15 injetados sem e com pré-mistura	51
Figura 23: Índice de Fluidez do PS, HIPS e misturas PS/SBS medidos à 190°C e 2,16 Kg	53
Figura 24: Variação da Viscosidade Aparente x Taxa de Cisalhamento do PS, HIPS, SBSRK15 e SBSRP15 a 200 °C	55
Figura 25: Curvas do Módulo de perda x Temperatura na faixa de -125°C a -25°C do HIPS e das Misturas PS/SBS	57
Figura 26: Módulo de perda x Temperatura do PS, HIPS e das Misturas PS/SBS com Teores de 15% de Copolímero	58
Figura 27: Módulo de perda x Temperatura das Misturas SBSRP5, SBSRP10 e SBSRP15	59
Figura 28: Módulo de Armazenamento x Temperatura do PS, HIPS e das Misturas PS/SBS com Teores de 15% de Copolímero	60
Figura 29: Microfotografia de MET do HIPS, aumento de 60000 x	61
Figura 30: Microfotografia de MET do HIPS, aumento de 12000 x	61
Figura 31: Microfotografia de MET da mistura SBSRP5, aumento de 50000 x	62
Figura 32: Microfotografia de MET da mistura SBSLP15, aumento de 30000 x	63
Figura 33: Microfotografia de MET da mistura SBSLK15, aumento de 6000 x	64
Figura 34: Tensão x Deformação do PS, HIPS e misturas PS/10%SBS	65
Figura 35: Tensão x Deformação das Misturas PS/SBSLP com Teores de 5, 10, 15 e 20% de Copolímero	66
Figura 36: Módulos Elásticos do PS, HIPS e misturas PS/SBS	68
Figura 37: Resistência ao Impacto dos Corpos de Prova de PS, HIPS e das Misturas PS/SBS	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores médios de propriedades físicas do HIPS e PS	8
Tabela 2: Valores médios de propriedades físicas do SBS	11
Tabela 3: Tipos de polímeros e suas características	33
Tabela 4: Código e composições das misturas PS/SBS	34
Tabela 5: Massas molares e Polidispersão do PS, HIPS e SBS	45
Tabela 6: Viscosidades Complexas do PS e SBS puros à 2000C e 10Hz	48
Tabela 7: Viscosidade Aparente x Taxa de Cisalhamento das Misturas PS/SBS com Teores de 5, 10 e 15% de Copolímero Tribloco	54
Tabela 8: Valores Polímeros x Propriedades Obtidas por Ensaio de Tração com Taxa de Deformação de 10mm/min e 25°C	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- ABNT = Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ABS = terpolímero acrilonitrila-butadieno-estireno
- CP = corpo de prova
- DOP = ftalalato de dioctila
- DMA = análise dinâmico-mecânica
- DPM = distribuição de pesos moleculares
- Δ = parâmetro de solubilidade diferencial
- ΔG_m = energia livre de mistura
- ΔH_m = entalpia da mistura
- ΔS_m = entropia da mistura
- E = módulo de elasticidade
- E' = módulo de armazenamento em tensão
- E'' = módulo de perda em tensão
- EPR = copolímero em bloco (etileno-propileno)
- EVA = copolímero em bloco (etileno-acetato de vinila)
- GPC = cromatografia de permeação em gel
- G' = módulo de cisalhamento de armazenamento
- G'' = módulo de cisalhamento de perda
- δ = parâmetro de solubilidade
- h = distância entre a rosca e o barril
- HIPS = poliestireno de alto impacto
- IF = índice de fluidez
- IPN = redes de polímeros interpenetrantes
- iPP = polipropileno isotático
- LLDPE = polietileno linear de baixa densidade
- LLDPE-g-PS = polietileno linear de baixa densidade graftizado com poliestireno
- Me = massa molar entre entrelaçamentos
- MET = microscopia eletrônica de transmissão
- \overline{M}_n = massa molar numérica média
- \overline{M}_w = massa molar ponderal média
- $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ = polidispersão
- N = rotação da rosca

NR = borracha natural
 η = viscosidade aparente
 η^* = viscosidade complexa em cisalhamento
 Φ = diâmetro do barril
 θ = ângulo do filete
PM = massa molar
PAN = poli(acrilonitrila)
PB = polibutadieno
PE = polietileno
PEO = poli(óxido de etileno)
PMMA = poli(metil metacrilato)
PPO = poli(óxido de fenileno)
PS = poliestireno
PU = poliuretano
PVC = poli(cloreto de vinila)
SAN = copolímero (estireno-acrilonitrila)
SBR = copolímero (estireno/butadieno)
SBS = bloco-copoli (estireno/butadieno/estireno)
SBSLK = copolímero em bloco (estireno/butadieno/estireno) linear da Kraton
SBSLP = copolímero em bloco (estireno/butadieno/estireno) linear da Petroflex
SBSRK = copolímero em bloco (estireno/butadieno/estireno) radial da Kraton
SBSRP = copolímero em bloco (estireno/butadieno/estireno) radial da Petroflex
SEBS = copolímero em bloco (estireno/etileno-butileno/estireno)
SEBS-g-GMA = copolímero em bloco (estireno/etileno-butileno/estireno) graftizado com metacrilato de glicidila
SIS = copolímero em bloco (estireno/isopreno/estireno)
sPB = polibutadieno sindiotático
T_g = temperatura de transição vítrea
TPEs = elastômeros termoplásticos
TPU = elastômero termoplástico poliuretânico

RESUMO

Neste trabalho foram avaliados a morfologia e os comportamentos reológico, mecânico e viscoelástico de misturas de poliestireno (PS) com copolímeros em bloco de estireno-butadieno-estireno (SBS) com estruturas radial ou linear.

Os elastômeros termoplásticos foram empregados como modificadores de impacto com o objetivo de tenacificar o poliestireno.

Os polímeros puros foram caracterizados por cromatografia de permeação em gel e reometria rotacional. As misturas PS/SBS foram preparadas em extrusora de rosca simples em frações mássicas de 5, 10, 15 e 20% de SBS e analisadas por plastometria, reometria capilar, análises dinâmico-mecânicas e microscopia de transmissão.

Os corpos de prova para avaliação das propriedades mecânicas das misturas, do PS e do HIPS foram moldados por injeção e os ensaios realizados foram de resistência à tração e resistência ao impacto. Todas as misturas PS/SBS apresentaram variação de viscosidade sob cisalhamento e algumas apresentaram comportamento e resistência ao impacto similares àquelas apresentadas pelas resinas de HIPS comercial.

A morfologia das misturas PS/SBS diferentemente da observada no HIPS, não apresentou estrutura tipo salame com oclusões de PS em PB. Foram observadas partículas dispersas de PB em formas esférica e irregular distribuídas em uma matriz contínua. Isto é uma consequência da natureza química do polímero, do seu processamento, da composição e da razão de viscosidades entre os componentes.

ABSTRACT

The aim of this work was the production of polystyrene (PS) and styrene-butadiene-styrene (SBS) blends in order to improve PS toughness and to find the effects of triblock copolymers on the rheology, mechanical properties and morphology of these immiscible blends. The blends were prepared by extrusion of SBS (5, 10, 15 and 20 wt%) with different molecular weights in a polystyrene matrix. In this work were evaluated the polystyrene / styrene-butadiene-styrene triblock copolymer blends morphology and the rheological, mechanical and viscoelastic behavior. The triblock copolymers have linear or radial structure. The thermoplastic elastomers were used as impact modifiers with the aim to obtain a toughness polystyrene.

The polymers were characterized by gel chromatography and rheometry. The PS/SBS mixtures were carried out in an extruder having 5, 10, 15 and 20% of SBS. The PS/SBS mixtures were analysed by plastometry, rheometry, dynamic-mechanical analyses and MET.

The specimens for stress-strain and notched Izod impact were prepared by injection process. All PS/SBS mixtures showed a shear viscosity variation and same presented impact resistance equivalent to that presented by the HIPS.

The PS/SBS morphology was not the same observed for the HIPS, like salame, but SBS spherical or irregular particles without PS inclusion, distributed in a PS matrix. These effects were caused by SBS domains dispersed in the mixtures and were dependent on the molecular weight, molecular structure and concentration of the copolymer.

1 INTRODUÇÃO

A grande utilização dos polímeros em aplicações inovadoras e a busca por melhorias nas suas propriedades fazem com que, atualmente, diversas pesquisas desenvolvam-se neste sentido. O desenvolvimento de novos materiais procura suprir necessidades de mercado com propriedades cada vez mais específicas levando-se em consideração aspectos econômicos, técnicos e ambientais.

O poliestireno (PS), juntamente com o PE, PP e PVC tem sido um dos polímeros comerciais mais utilizados pela indústria de transformação de plástico. A produção comercial do PS iniciou em 1930, na Alemanha, e este polímero caracteriza-se pela sua transparência, facilidade de processamento, estabilidade térmica, baixa densidade, alto módulo de elasticidade, excelentes propriedades elétricas e baixo custo [1]. Entretanto, o PS possui propriedades mecânicas como ductilidade e resistência limitadas [2]. Para contornar este problema no poliestireno e em outros polímeros vítreos, a principal técnica utilizada pelas indústrias de polímeros tem sido o seu reforço com elastômeros [3].

O poliestireno de alto impacto, HIPS (*High-Impact-Polystyrene*), foi desenvolvido com objetivo de suprir uma demanda de aplicação de um poliestireno mais tenaz. Este polímero é obtido a partir da dissolução de borracha, geralmente o PB, no monômero de estireno, seguida da polimerização deste, com obtenção de uma matriz de PS com domínios de borracha dispersos nesta. Durante a polimerização, ocorre uma oclusão da fase contínua nas partículas de borracha, aumentando o volume efetivo da fase elastomérica, um dos fatores responsáveis pelo seu melhor desempenho mecânico [2].

A maneira mais comum de se melhorar as propriedades mecânicas de materiais poliméricos frágeis é a mistura destes com elastômeros através do processo de extrusão. A mistura é então feita por meios mecânicos com os polímeros no estado amorfo viscoso. As borrachas mais comumente utilizadas na tenacificação do PS são aquelas à base de um dieno como o polibutadieno, a borracha estireno-butadieno, etileno-propileno (EPR) e mais recentemente copolímeros em bloco de estireno-butadieno [4].

Os copolímeros em bloco de poliestireno-polibutadieno, em especial os copolímeros tribloco, por apresentarem propriedades elastoméricas similares àqueles das borrachas vulcanizadas, ou seja, alta resistência à tração, alta alongação e rápida recuperação, passaram a ter alto potencial como modificadores de impacto para o PS [5].

Os copolímeros tribloco SBS contendo até 30% de estireno, por apresentarem blocos estirênicos capazes de interagir com a matriz de PS, interligando portanto a fase elastomérica a matriz, podem vir a substituir com sucesso o PB na produção do HIPS sem a necessidade de graftização da borracha. Podem também ser utilizados em misturas mecânicas com o PS com interação fase dispersa/fase matriz tão boa quanto a observada no HIPS. O SBS é um agente de compatibilização natural de blendas mecânicas de PS e PB. O uso de copolímeros tribloco de SBS traz a facilidade de modificação do PS pós-reator, de acordo com as propriedades necessárias ao artefato plástico a ser produzido com relação ao binômio rigidez-impacto.

Neste trabalho foram preparadas misturas de PS comercial com copolímeros triblocos de SBS visando o desenvolvimento de novos materiais e o uso natural de copolímeros SBS como modificadores de impacto devido à possibilidade de obtenção de uma excelente interação entre a matriz e os domínios de polibutadieno.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Poliestireno (PS)

O PS é um polímero vinílico, sendo, portanto, uma cadeia hidrocarbônica com um grupo fenila unido a um dos carbonos do grupo vinila. Este é produzido a partir do monômero estireno através de polimerização via radicais livres e sua fórmula estrutural esta representada na Figura 1.

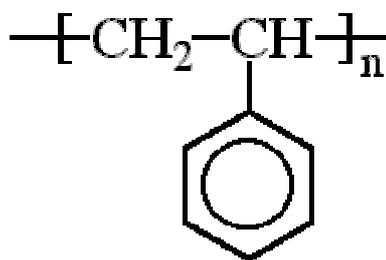


Figura 1: Fórmula estrutural do poliestireno (PS)

A polimerização vinílica via radicais livres do monômero estireno é ativada por um iniciador, por exemplo, o peróxido de benzoíla ou o 2,2'-azo-*bis*-isobutirilnitrila (AIBN) cujas fórmulas estruturais estão representadas na Figura 2.

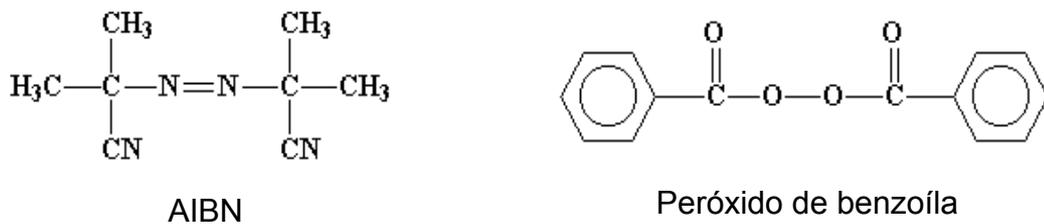


Figura 2: Fórmula estrutural dos iniciadores 2,2'-azo-*bis*-isobutirilnitrila (AIBN) e peróxido de benzoíla

Estes agem no monômero rompendo a ligação dupla, promovendo a reação de polimerização segundo o esquema apresentado na Figura 3.

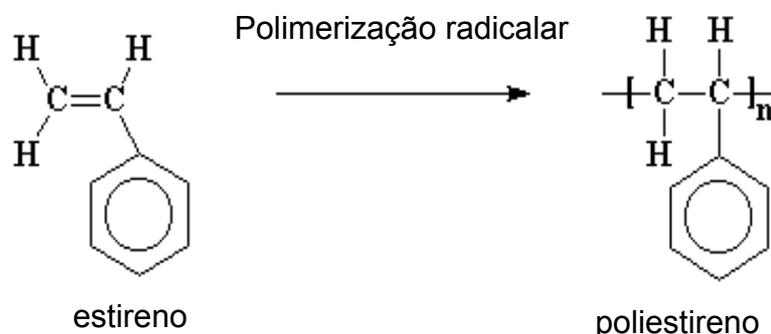


Figura 3: Equação da polimerização de estireno

Na polimerização por radicais livres se forma o poliestireno atático, tipo de configuração onde o grupo fenila está disposto espacialmente ao acaso ao longo da cadeia polimérica, sendo um polímero termoplástico amorfo. O poliestireno ainda pode ser obtido nas configurações isotática e sindiotática, nas quais o grupo fenila está disposto de maneira ordenada para um mesmo lado ou de maneira alternada em um plano ao longo da cadeia polimérica. O poliestireno sindiotático passou a ser produzido comercialmente por polimerização via catálise metalocênica e possui estrutura cristalina que funde a 270°C. A Figura 4 mostra uma representação estrutural da estereorregularidade do PS [6].

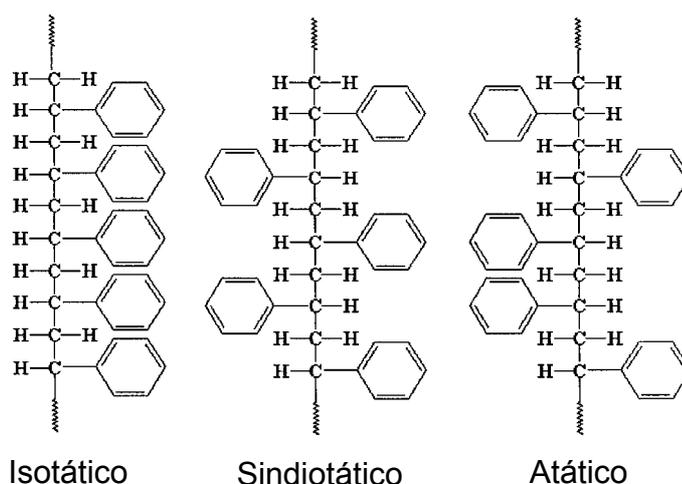


Figura 4: Representação estrutural da estereorregularidade do PS

As principais características do poliestireno são: alta temperatura de transição vítrea, transparência, facilidade de processamento, estabilidade térmica, alto módulo de elasticidade, excelentes propriedades elétricas e baixo custo. Polímeros estruturais amorfos são indicados para uso em temperaturas bem abaixo de sua temperatura de transição vítrea (Tg) [1].

O PS possui bom escoamento sob condições de moldagem por injeção, o que o torna um polímero ideal para esta técnica. Como existem vários *grades* ou tipos de PS, este pode ser processado por vários métodos de transformação industrial como: co-extrusão, termoformagem, extrusão-termoformagem para fabricação de embalagens de alimentos e extrusão de chapas [6].

Atualmente o PS é utilizado em diversas aplicações como por exemplo em embalagens, caixas de CD, copos, gabinetes de computador, maçanetas de automóveis, equipamentos aeronáuticos, utensílios domésticos, partes de secadores de cabelo, canetas etc [1]. A aplicação dos diversos tipos de PS se dá de acordo com as propriedades desejadas no produto. O PS possui algumas deficiências quanto à alta fragilidade e instabilidade em ambientes externos sob a ação de raios UV, o que o torna amarelado e o fragiliza. Além disto o PS é atacado por uma larga variedade de solventes, incluindo detergentes para louça [7].

Atualmente as desvantagens do poliestireno têm sido compensadas por uma formulação mais apropriada ou por mistura com outros polímeros. O poliestireno de alto impacto foi uma das alternativas para se melhorar as propriedades do PS vítreo.

2.2 Poliestireno de Alto Impacto (HIPS)

O desenvolvimento do HIPS surgiu da necessidade de se melhorar a resistência ao impacto do PS devido à fragilidade à fratura e baixa tenacidade deste. Assim, no HIPS esta propriedade é superior devido principalmente à presença de domínios discretos de polibutadieno (PB) dispersos na matriz de PS conforme ilustração da sua morfologia na Figura 5.

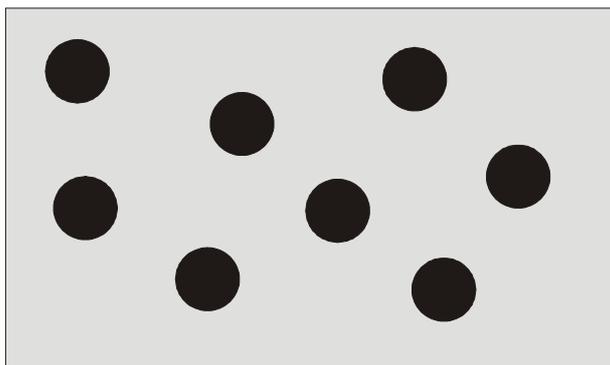


Figura 5: Ilustração da morfologia do HIPS (fase contínua: PS, fase dispersa: PB)

O HIPS comercial é produzido, atualmente, por polimerização em massa. A reação se processa através do uso de iniciadores, geralmente peróxido de benzofila, ou termicamente. O poliestireno 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 poliestireno 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 [2].

Durante a polimerização do PS ocorre graftização deste nas cadeias de PB através da abstração dos hidrogênios alílicos pelos radicais, seguida da adição de estireno ou de cadeias de PS em crescimento no radical. A graftização permite que as duas fases poliméricas imiscíveis tornem-se parcialmente compatíveis. As moléculas de PB graftizadas atuam como um agente de compatibilização entre o PS e o PB.

A Figura 6 mostra o esquema da reação de graftização de estireno na cadeia de PB.

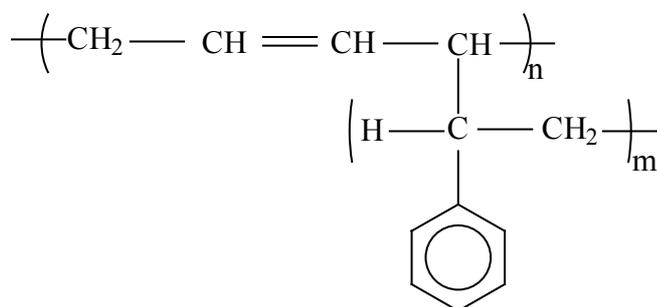


Figura 6: Esquema da graftização de estireno na cadeia do PB

A melhoria na resistência ao impacto e ductilidade do PS vítreo deve-se, principalmente, à introdução de um componente flexível (T_g em torno de -80°C) na matriz rígida de PS e ao grau de reticulação da borracha. A reticulação promove uma melhor interação química entre as cadeias de PS da matriz e do PB, com aumento da adesão interfacial entre as fases. Em média, cerca de 80% do estireno é convertido em homopolímero de PS e 20% é graftizado nas cadeias de PB [2].

As propriedades do HIPS, principalmente a resistência ao impacto, são dependentes de fatores como teor e tipo de borracha, tamanho e morfologia das partículas, volume da fase tenacificadora, grau de entrecruzamento e graftização, massa molar e distribuição de massas molares do PS, comportamento viscoelástico da borracha e grau de adesão entre borracha e matriz [2].

Com a adição de PB no PS, este deixa de ser transparente, tornando-se um polímero de coloração branca. O HIPS comercial obtido em processos de polimerização em massa é produzido com concentração máxima de 14% em peso de PB. Devido ao elevado aumento da viscosidade do meio e ao custo de produção, o conteúdo de borracha normalmente é inferior a 10%. A borracha incorporada é responsável pela relaxação do material em nível molecular, a qual dissipa parte da energia em calor, tendo efeito sinérgico na absorção de impacto. A introdução de uma fase elastomérica na matriz de um polímero rígido, seja vítreo ou semi-cristalino como o PS, PP ou HDPE, promove uma diminuição no valor do módulo elástico, o que significa que o material tenacificado deforma-se em tensões menores que as

verificadas para o homopolímero puro [8, 9]. Valores típicos de algumas propriedades do PS e HIPS estão apresentados na Tabela 1:

Tabela 1: Valores médios de propriedades físicas do HIPS e PS

Propriedades	HIPS	PS
Densidade (g/cm ³)	0,99-1,27	1,04-1,1
Absorção de água (%)	0-0,2	0-0,01
Tensão máxima (Mpa)	14-48	25-69
Módulo Elástico (GPa)	1,1-3,03	1,79-4
Temperatura máxima de serviço (°C)	67-104	69-91

As aplicações do HIPS na sua maioria são destinadas para a produção de artigos industriais, que requerem certa resistência ao impacto ou boa tenacidade, como: peças de máquinas e veículos, caixas para rádio, televisão e microcomputadores, grades de ar condicionado, peças internas e externas de aparelhos eletrônicos, de telecomunicações, toca-fitas de carro, cabos e armações para guarda-chuvas e gabinetes para geladeiras. O HIPS também é utilizado na indústria calçadista e na de embalagens de proteção contra choque, bem como em aplicações domésticas e de higiene, como pratos, talheres, copos de café, água, refrigerantes e iogurte, utensílios diversos como brinquedos, jogos e artigos descartáveis [1,10].

O estudo das propriedades e aplicações do HIPS, ainda requerem elucidações de alguns pontos como a necessidade de uma melhor distinção entre o conteúdo de fase gel e fração volumétrica da segunda fase, que em uma primeira análise pode parecer apenas uma questão de conversão densidade-volume entre os constituintes, mas na realidade é uma questão mais complexa. A correta quantificação do índice de graftização e o desenvolvimento de métodos mais eficientes para a caracterização da fase borracha ainda permanece em aberto [2].

Um novo desafio que se vislumbra no desenvolvimento de novos *grades* ou tipos de HIPS é a incorporação de novos tipos de borracha, principalmente elastômeros termoplásticos à base de estireno, disponíveis no mercado.

2.3 Elastômeros termoplásticos – TPEs

Os elastômeros termoplásticos (TPEs) são copolímeros em bloco, normalmente triblocos, e formam uma classe de polímeros que combinam as propriedades da borracha vulcanizada com a processabilidade dos termoplásticos [9,11]. Os TPEs mais conhecidos são o SBS, SIS, SEBS, EPR e TPU. Estes elastômeros possuem domínios com entrecruzamentos de cadeias termicamente reversíveis, pois estes são junções físicas, não covalentes. A grande vantagem dos TPEs sobre os elastômeros convencionais como NR, SBR e NBR é a ausência de ligações químicas cruzadas, o que permite o seu processamento e reciclagem por processos térmicos [9,12].

Os TPEs ou copolímeros triblocos se caracterizam por possuir os blocos externos, ou extremidades, à base de um polímero rígido com alto valor de Tg, ou de um polímero estereorregular capaz de cristalizar. A associação destes blocos em domínios rígidos ou semi-cristalinos faz com que os mesmos sejam pontos de junção de uma segunda fase flexível formada pelo bloco central do copolímero tribloco, normalmente é um elastômero.

Os TPEs geralmente são utilizados em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea (Tg) da fase flexível. A Tg dos elastômeros se encontra numa faixa de temperatura bem abaixo da ambiente, em torno de -50°C a -90°C . As cadeias poliméricas dos elastômeros não possuem nenhuma conformação definida assumindo uma estrutura tipo “novelo de lã”. Os blocos flexíveis possuem forças secundárias fracas e alta mobilidade de segmentos de cadeias local, por isso apresentam grande deformação a baixas tensões. Durante sua deformação ocorrem deslizamentos de segmentos de moléculas reversíveis que podem ser de 500 a 1000% devido ao baixo grau de reticulação, sendo que a deformação plástica pode ser reduzida através da reticulação das cadeias [13].

2.3.1 Poli(estireno-butadieno-estireno) em bloco (SBS) – estrutura linear

O SBS é um elastômero termoplástico obtido por polimerização aniônica que geralmente utiliza o butil-lítio como iniciador. Trata-se de um copolímero tribloco onde os blocos externos são poliestireno e o bloco central é uma cadeia de polibutadieno, conforme a representação estrutural mostrada na Figura 7 [14]:

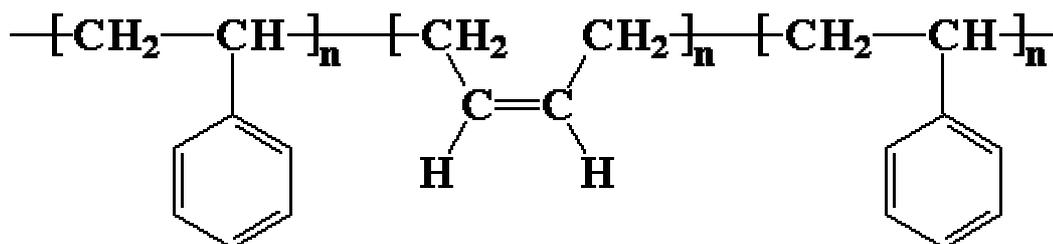


Figura 7: Representação estrutural da cadeia do SBS

O SBS é formado por duas fases, uma de poliestireno e outra polibutadieno, as quais são imiscíveis e mantêm muitas das suas características individuais quando misturadas. Por exemplo, uma blenda não reticulada formada por estes dois homopolímeros apresenta duas Tgs, que são características dos respectivos homopolímeros. Isto significa que à temperatura ambiente, a fase de poliestireno no copolímero SBS é rígida enquanto a fase do polibutadieno é elastomérica. Se a fase de PS estiver em menor volume, esta consistirá em regiões de microdomínios dispersos. As extremidades do copolímero em bloco SBS são formadas por segmentos de poliestireno, estes microdomínios rígidos de poliestireno agem como pontos de junção física da fase elastomérica, similar às borrachas convencionais vulcanizadas, inclusive em termos de propriedades [15]. Quando o SBS é aquecido os domínios perdem sua resistência permitindo o fluxo do material. Quando o material é resfriado os domínios retomam sua rigidez e as propriedades originais são readquiridas. Isto porque existem distintos *clusters* de PS unidos entre si, separados por blocos de PB [5,16], como pode ser visto na Figura 8, a qual apresenta um esquema da morfologia dos blocos de polibutadieno (cadeias) ligados aos *clusters* de blocos de poliestireno (bolas pretas).

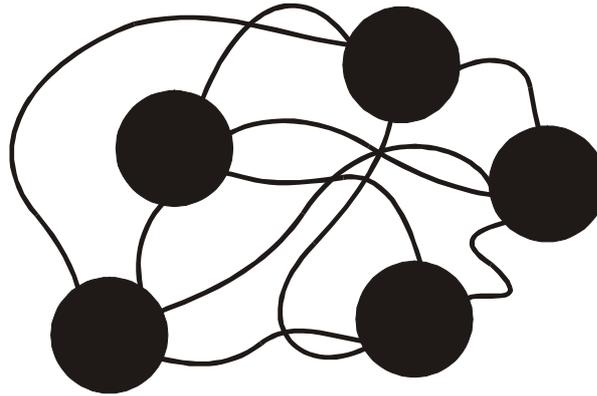


Figura 8: Esquema da morfologia do SBS (linhas = blocos de PB e bolas = domínios de PS)

Comparando o SBS com a borracha natural (NR) observa-se que ambos apresentam tensão de escoamento em torno de 30 MPa e alongações de até 800%. Estes valores são superiores aos obtidos com SBR vulcanizado e com PB. Isto ocorre devido a junção das macromoléculas de PS que formam pequenos domínios rígidos que atuam como ligações físicas e pontos de reforço similarmente a partículas de reforço em vulcanizados convencionais [5,16].

No copolímero tribloco SBS, a concentração de poliestireno e a massa molar entre entrelaçamentos (Me) controlam o módulo de elasticidade (E). A tensão de escoamento é outra propriedade que depende do teor de PS [5]. Valores típicos de algumas propriedades do SBS estão apresentados na Tabela 2:

Tabela 2: Valores médios de propriedades físicas do SBS

Propriedades	SBS
Densidade (g/cm ³)	1,1
Absorção de água (%)	0,07
Tensão máxima (Mpa)	20-40
Módulo Elástico (GPa)	1,1-1,55
Temperatura máxima de serviço (°C)	59-65

Por ser uma borracha resistente, o SBS é usado para fabricação de solas de sapatos entre outras aplicações onde a durabilidade seja um fator importante. Devido a composição e estrutura do SBS, este também é muito utilizado em misturas poliméricas como agente compatibilizante entre polímeros imiscíveis e

como tenacificador de algumas misturas. Muitos estudos tem sido realizados no sentido de melhorar as propriedades mecânicas do SBS [14].

Sakurai e colaboradores [15], desenvolveram um método em solução onde o SBS é reticulado quimicamente na presença de um solvente (DOP) e submetido a uma separação microfásica pela extração deste. Foi observado que o grau de separação de fases diminui com a presença das ligações cruzadas, sendo que estas promovem um aumento do módulo de armazenamento, da tensão de escoamento e de ruptura e da deformação de ruptura.

2.3.2 Poli(estireno-butadieno-estireno) em bloco (SBS) – estrutura radial

A síntese, morfologia e propriedades destes polímeros foram estudadas por L.J. Fetters e colaboradores [5] usando primeiro divinil benzeno e mais tarde policlorosilanos como iniciadores polifuncionais. Polimerizações em “sistema vivo” têm sido desenvolvidas para a síntese de copolímeros em bloco tipo estrela no qual os braços diferem quanto a massa molar ou composição.

Um iniciador difuncional, poli(estiril)lítio com 1,3-bis(1-feniletênil) benzeno $[(PS)_2(MDDPE)Li_2]$ pode iniciar o crescimento seqüencial dos segmentos em bloco de butadieno e estireno para formar um SBS de estrutura tipo estrela ou radial, onde três ou mais diblocos seqüenciais radiais podem estar ligado ao centro da molécula.

O efeito da composição nas propriedades também tem sido investigado para comparação entre elastômeros termoplásticos de estrutura tipo estrela e de estrutura linear como mostrado na Figura 9 [5]. Os valores 15, 35 e 70 significam as massas molares (vezes 10^3) dos blocos de PB e PS do copolímero SBS. As cadeias em zig-zag representam o PB e as cadeias lineares representam o PS. A designação ST significa elastômero de ramificações tipo estrela.

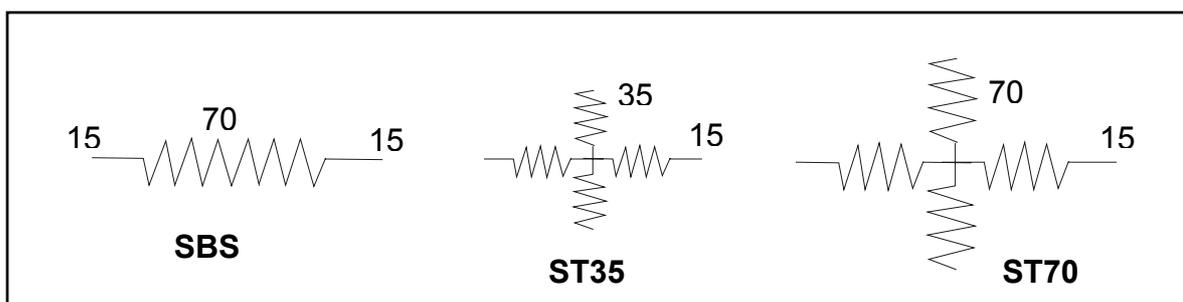


Figura 9: Estrutura do SBS linear, e dos SBS radiais ST35 e ST70

A Figura 10 mostra curvas de tensão-deformação dos copolímeros SBS, ST35 e ST70 onde a composição ST35 apresenta maior tensão de ruptura que o ST70 e que o SBS linear. Isto ocorreu porque o bloco de PB do ST35 é menor em relação aos outros copolímeros, ou seja o teor de PS deste é maior e conseqüentemente sua resistência mecânica. Apesar do copolímero radial apresentar um pequeno efeito nas propriedades tênséis, suas ramificações geram uma grande queda na viscosidade do fundido quando comparado ao SBS linear.

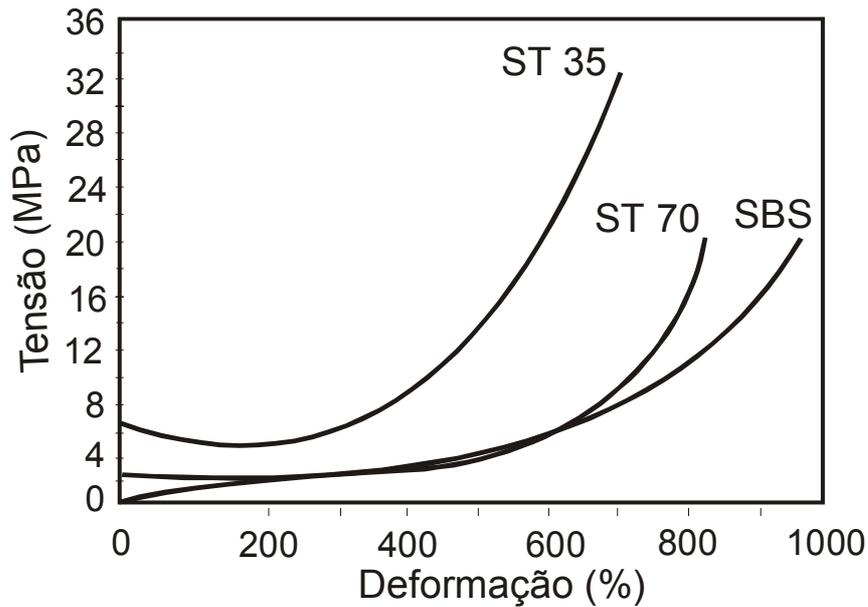


Figura 10: Curva de Tensão-Deformação de elastômeros termoplásticos do tipo estrela ST70, ST35 e SBS

2.4 Métodos de Combinação de Pares Poliméricos

Os principais métodos para se misturar polímeros são: misturas em reator, graftização, copolimerização em bloco, redes interpenetrantes e mistura mecânica. Estes serão brevemente apresentados a seguir sendo enfatizados aspectos da mistura mecânica [17]:

2.4.1 Misturas em Reator

Blendas de reator geralmente são desenvolvidas para se obter um balanço de propriedades no polímero. Soares e colaboradores [18], sintetizaram blendas de HDPE/LLDPE em reator e observaram que além de haver miscibilidade, as propriedades físicas das blendas condiziam com a natureza dos componentes individuais e um balanço de rigidez e tenacidade pôde ser obtido alterando-se a composição das blendas.

Mirabella Junior [19], comparou copolímeros de PP e EPR sintetizados em reator com blendas pós-reator e observou que morfologicamente ambas blendas apresentaram partículas segregadas de EPR na matriz rígida de PP. Porém, as blendas sintetizadas em reator apresentaram resistência ao impacto superior.

2.4.2 Graftização

No método de copolimerização por graftização o primeiro polímero, usualmente uma borracha, é dissolvido no monômero de outro polímero. Durante a polimerização, o segundo polímero é ligado ao primeiro. Frequentemente a polimerização ocorre com agitação e o resultado é a dispersão da fase borrachosa na matriz polimérica [17].

A iniciação típica da graftização envolve a abstração de hidrogênios alílicos do primeiro polímero por radicais livres gerados no meio devido à decomposição térmica de um iniciador ou de um radical propagante. Em seguida ocorre a adição de um macroradical de um segundo polímero em crescimento na cadeia e assim sucessivamente com a formação da graftização [20].

Yuan e Zao [21] graftizaram cadeias de PA em SBS dissolvido em tolueno utilizando peróxido de benzoíla como iniciador e observaram que o mecanismo que leva a graftização é similar àquele da graftização de PS em PB, como ocorre no HIPS.

No HIPS, onde ocorre em torno de 20% de graftização na conversão, o PB é o polímero graftizado por cadeias de PS em crescimento. Durante a graftização, surgem estruturas diferenciadas, sendo as mais comuns as estruturas em “T” e “H”. Estas estruturas são responsáveis pela melhor adesão entre a matriz de PS e a partícula de borracha [2].

2.4.3 Copolimerização em Bloco

Copolímeros em bloco têm sido obtidos por polimerização aniônica. Nesta técnica a reação se dá pelo crescimento de um bloco até o final do consumo do primeiro monômero permanecendo a extremidade da cadeia ativa. Então um segundo monômero é adicionado resultando num copolímero em bloco. Os exemplos mais comuns são o SBS, SIS e SEBS [17].

2.4.4 Redes Poliméricas Interpenetrantes (IPN)

As IPNs podem ser formadas por preparação de um polímero reticulado onde um segundo monômero pode ser polimerizado *in situ* e reticulado sem reagir com o primeiro. É uma combinação íntima de dois polímeros em forma de rede, no qual pelo menos um polímero é sintetizado ou reticulado na presença de outro. IPNs podem ser usadas como elastômeros, resinas, revestimentos, adesivos e espumas. Como exemplos de IPNs podem ser citados os sistemas PU/PMMA, PU/PS e PU/PAN [22,23].

2.4.5 Mistura Mecânica

Do ponto de vista de preparação, o método mais versátil de produção de polímeros híbridos é a mistura física de dois ou mais polímeros. Em muitos casos esta técnica também é a mais econômica. Neste caso não ocorre reação química entre os componentes. A interação molecular entre as cadeias poliméricas é predominantemente do tipo secundária [24].

As propriedades e utilidade das misturas físicas são extremamente dependentes do grau de compatibilidade dos componentes. A grande maioria das misturas físicas amorfas são altamente incompatíveis. Um número muito pequeno de pares poliméricos amorfos são termodinamicamente compatíveis e realmente solúveis um no outro. Blendas que dispõem de um grau intermediário de compatibilidade também existem. Estas são usualmente baseadas em copolímeros randômicos e também são ditas “mecanicamente” compatíveis. Este tipo de blendas será descrito no ítem a seguir [25].

2.5 Miscibilidade em misturas poliméricas

A completa miscibilidade entre dois polímeros ou entre os segmentos de um copolímero em bloco só ocorrerá se a energia livre de mistura (ΔG_m) for favorável, ou seja, negativa. Esta energia livre pode ser expressa por:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde ΔH_m e ΔS_m são a entalpia e entropia da mistura e T é a temperatura absoluta. Então para ocorrer miscibilidade dos componentes o termo $T \cdot \Delta S_m$ deve ser maior que ΔH_m .

Para misturas de polímeros hidrocarbônicos, ΔH_m é geralmente positivo e ΔS_m sempre será positivo, mas se aproximará de zero quando as massas molares dos segmentos forem grandes. Então se $T \cdot \Delta S_m$ se aproxima de zero e é menor que ΔH_m , não ocorre a condição de miscibilidade acima descrita e pode-se esperar a formação de domínios quando houver um alto grau de diferença estrutural entre os segmentos, uma alta massa molar de segmentos e baixas temperaturas. Por esta razão muitos pares de polímeros são imiscíveis [5].

Quando os efeitos da adição de um homopolímero em um copolímero em bloco são considerados, e se o homopolímero é estruturalmente idêntico a um dos segmentos do copolímero em bloco, estes não serão miscíveis a menos que a massa molar do homopolímero seja menor que aquela do segmento correspondente no copolímero em bloco [26]. Por exemplo, se um homopoliestireno com massa molar maior que aquela do segmento correspondente no copolímero em bloco SBS for misturado com este, não haverá miscibilidade com os domínios de poliestireno formando uma fase separada. Se a massa molar do homopoliestireno for similar a massa molar dos segmentos de PS no copolímero em bloco, poderá haver um certo grau de mistura entre estes. Uma mistura significativa entre o homopoliestireno e os domínios de poliestireno somente será obtida se a massa molar do homopolímero for bem menor que a massa molar do segmento de PS no copolímero em bloco. As mesmas considerações são aplicáveis à fase elastomérica [5].

2.5.1 Parâmetro de Solubilidade

Pelos valores dos parâmetros de solubilidade (δ) de polímeros em misturas pode-se verificar se pares são ou não compatíveis. O parâmetro de solubilidade diferencial (Δ) definido como $(\delta_1 - \delta_2)$, é um parâmetro importante que governa a separação de fases entre dois segmentos amorfos de alta massa molar, quanto menor for este, ou seja, quanto mais próximo de zero for a diferença entre os parâmetros de solubilidade individuais, maiores serão as chances de se obter uma mistura compatível [25]. Sistemas PS/PB possuem parâmetro de solubilidade diferencial elevado, pois o PS possui δ_{PS} igual a $9,1(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ enquanto o PB possui δ_{PB} igual a $5,4(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$, sendo a diferença igual a $3,7(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$.

As massas molares exercem uma grande influência no parâmetro diferencial mínimo para obtenção de sistema bifásico. Dois segmentos de alta massa molar podem produzir sistemas bifásicos mesmo quando o valor do parâmetro de solubilidade diferencial for pequeno [25].

2.5.2 Misturas Incompatíveis

Quando a blenda polimérica for composta de polímeros com alta massa molar, geralmente tem-se grande incompatibilidade. Poliestireno/polibutadieno, polibutadieno/estireno-butadieno reticulado (SBR) e polisulfona/poli(dimetilsiloxano) são sistemas que exemplificam este tipo de blenda [25]. A incompatibilidade pode ser observada tanto em soluções diluídas como no estado sólido e na fusão. Essa é uma consequência direta da relação da energia livre (ΔG):

Os polímeros possuem baixa entropia de mistura (ΔS) devido às altas massas molares. A entalpia (ΔH) de mistura dos polímeros é positiva sendo esta mistura endotérmica suficiente para produzir energia livre positiva, resultando em uma mistura polimérica incompatível. A incompatibilidade dos componentes da blenda é uma consequência da tendência de cada componente agregar-se formando fases separadas. Nestes sistemas de duas fases, a dispersão das partículas é geralmente grande, heterogênea e caracterizada por pobre adesão interfacial. Estas características são determinantes nas propriedades óticas e físicas do material. A baixa adesão interfacial e a incompatibilidade dos polímeros geralmente resultam em misturas com propriedades mecânicas pobres, como exemplo, resistência à tração,

elongação e resistência ao impacto. É presumível um alto grau de concentração de tensões na vizinhança da interface. As propriedades térmicas destas blendas refletem as transições características de ambos os componentes [25].

Sistemas poliméricos PET/PP são incompatíveis devido às diferenças na natureza química e polaridade dos polímeros. Estas misturas exibem duas fases morfológicas claramente distintas, onde a fase dispersa forma esferas com baixa adesão à fase contínua exibindo resistência ao impacto ruim [16].

2.5.3 Misturas Compatíveis

Não é comum a existência de pares poliméricos realmente compatíveis, ou seja, completamente solúveis um no outro. O exemplo mais conhecido é o poliestireno-poli(2,6-dimetil-1,4-óxido de fenileno) (PPO). Outros exemplos incluem blendas de policaprolactona e poli(cloreto de vinila), blendas de polibenzoxazina e POE e blendas de copolímero butadieno-acrilonitrila com poli(cloreto de vinila) [27]. Acredita-se que a compatibilidade do PS com PPO seja devido aos parâmetros de solubilidade idênticos, também podendo existir alguma interação intermolecular que contribua para a compatibilização. Os dois exemplos de blendas com poli(cloreto de vinila) referidos acima possuem compatibilidade com seus pares devido à fortes interações “ácido-base” entre os substituintes polares. Estas interações produzem mistura exotérmica e geram energia livre negativa, resultando em sistemas compatíveis [25].

Ramesh e colaboradores [28], investigaram a miscibilidade de blendas de PVC/PMMA e PVC/PEO em solução de tetrahidrofurano (THF). Para isto realizaram medidas viscosimétricas e constataram que as interações polímero-polímero foram dominantes em relação às interações polímero-solvente. A atração entre os dois componentes poliméricos ocorreu porque os átomos de hidrogênio ligados ao carbono alfa presentes no PVC são espécies aceitadoras de elétrons e os átomos de oxigênio presente no PMMA e PEO são espécies doadoras. A interação pode ser observada porque aumenta o volume hidrodinâmico da macromolécula causando aumento da viscosidade.

2.5.4 Misturas Semi-compatíveis ou Mecanicamente Compatíveis

Algumas blendas, mais freqüentemente as formadas por copolímeros randômicos, apresentam um sistema intermediário de miscibilidade parcial. Exemplos destas blendas são o copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) e o elastômero estireno-butadieno reticulado (SBR), sendo este último um dos primeiros modificadores de impacto a ser utilizado, porém ineficiente para o PS. A compatibilidade entre as fases da blenda é devido ao fato dos parâmetros de solubilidade serem próximos.

Heino e colaboradores [16], com intuito de melhorar a compatibilidade e tenacidade de blendas PET/PP incompatíveis e com baixa adesão, misturaram estes em extrusora com 3 diferentes tipos de SEBS e observaram que os copolímeros funcionalizados, principalmente o SEBS-g-GMA, aumentou a adesão entre as fases devido a interação entre os blocos centrais etileno/butileno e a fase de PP e a interação entre os grupos funcionais GMA com os grupos finais do PET.

Cameron e colaboradores, observaram que a miscibilidade em blendas de PMMA e SAN preparadas em solução de metanol contendo 50% em massa de cada componente depende da concentração de acrilonitrila no copolímero SAN. O intervalo de miscibilidade encontrado esteve entre 9 e 30% de acrilonitrila no copolímero [29].

2.6 Misturas poliméricas com PS

Existem patentes na literatura que descrevem misturas de poliestireno e copolímeros ou poliolefinas com o objetivo de se melhorar a resistência ao impacto do PS [30,31,32,33,34]. No entanto, comercialmente, o polímero à base de estireno mais utilizado é o HIPS.

No HIPS a morfologia da mistura se evidencia pela oclusão da fase PS nos domínios elastoméricos de PB, devido a graftização do PS nas cadeias de PB. Cerca de 20% do PS encontra-se graftizado, apresentando morfologia denominada tipo salame, observada em HIPS produzido por polimerização em massa, ou *core-shell*, quando produzido por polimerização em emulsão. Já em misturas pós-reator, a morfologia da blenda PS/SBR é bem diferenciada, apresentando domínios dispersos

de borracha na matriz de PS sem as oclusões de PS características do HIPS. Na mistura mecânica não existe o mesmo tipo de interação interfacial entre as fases de PS e borracha [2].

As Figuras 11, 12 e 13 mostram os três tipos de morfologia, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), do HIPS tipo salame, *core-shell* e obtidas por mistura mecânica de PS e SBR, respectivamente.

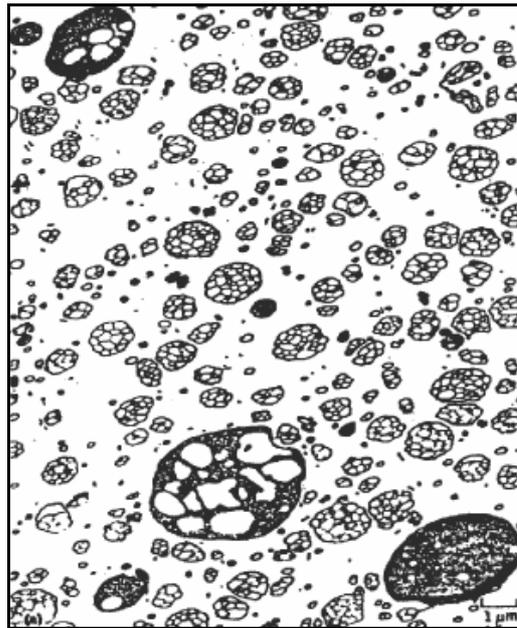


Figura 11: Microfotografia de MET do HIPS – morfologia tipo salame, fase escura (PB) e fase clara (PS) [2]

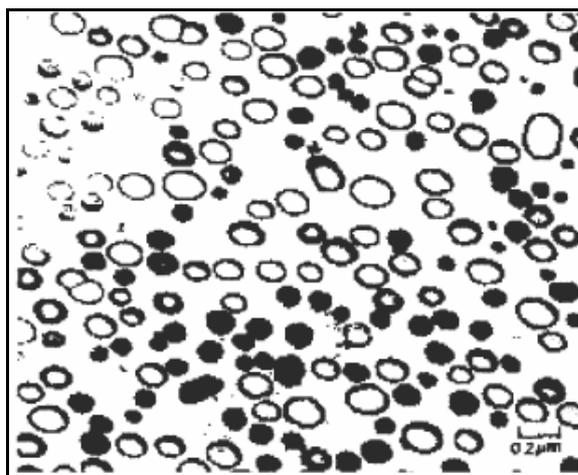


Figura 12: Microfotografia de MET – morfologia tipo *core(shell)*(PB) do HIPS, fase escura (PB) e fase clara (PS) [2]

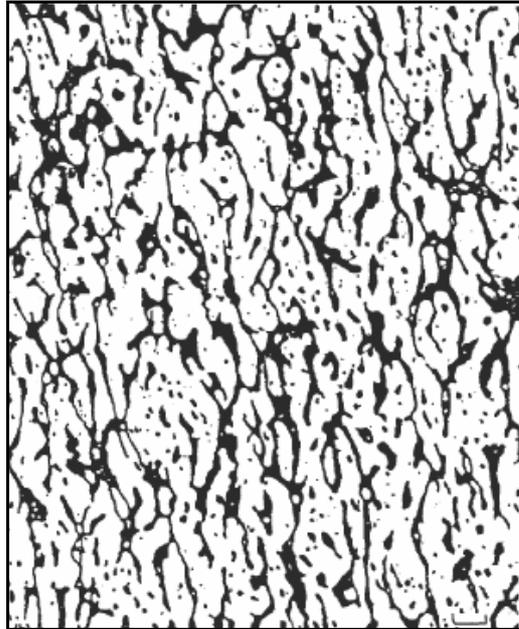


Figura 13: Microfotografia de MET da mistura PS/SBR, fase escura (PB) e fase clara (PS) [2]

No estudo do efeito de reforço de uma fase dispersa de PS ou polibutadieno sindiotático (sPB) nas propriedades mecânicas do SBS com alta concentração de PB, tanto as misturas SBS/sPB quanto as misturas SBS/PS apresentaram separação de fases [38].

O SBS possui como principal característica pequenas deformações entre as Tgs do bloco de PB e do bloco de PS onde o módulo de Young é praticamente constante. Os domínios de PS atuam como pontos de reticulação quando os blocos de PS estão no estado vítreo evitando o escoamento da fase PB neste intervalo de temperatura. O copolímero perde suas propriedades em temperaturas próximas a 60°C, quando os blocos de PS atingem sua Tg, sendo que a Tg do bloco de PS de um copolímero pode ser significativamente menor que a do homopolímero com a mesma massa molar [38].

Misturas de polímeros imiscíveis permitem combinar as propriedades desejáveis de cada componente da mistura. Por exemplo, quando se deseja combinar o alto módulo elástico do PS com a ductilidade do PP, um agente de compatibilização pode ser adicionado para aumentar a adesão entre as fases imiscíveis reduzindo a tensão superficial e o tamanho da fase dispersa, aumentando assim a adesão entre as fases e conseqüentemente as propriedades mecânicas da mistura [35,36].

As misturas de PS com copolímeros diblocos ou triblocos têm sido muito estudadas, principalmente em misturas ternárias como iPP/aPS/SBS, PS/PE/SBS e PP/HIPS/SEBS [3,35,37]. Geralmente o objetivo destes estudos está em obter-se melhoria das propriedades mecânicas, relacionando-as com a morfologia da estrutura obtida. Em misturas de PS/PB é observada uma susceptibilidade à oxidação térmica em temperaturas elevadas [38].

Gregor Radonjic [39] preparou e comparou misturas PP/PS utilizando os copolímeros SBS, SEP e SEBS como agente de compatibilização. O acréscimo destes diminuiu a tensão interfacial entre as fases reduzindo a coalescência das partículas dispersas na mistura. Mais especificamente, formaram-se partículas PS/SBS na matriz de PP como na Figura 14.



Figura 14: Microfotografia de MET da blenda PP/PS 70/30 compatibilizada com 10% de SBS [39]

O SBS não se localiza somente na interface entre as fases de PP e PS, mas forma com o PS, partículas dispersas no PP, onde o SBS localiza-se dentro dos agregados preservando a característica bifásica da microestrutura dos copolímeros estireno/borracha triblocos. Pode ser assumido que o PS dos blocos finais do copolímero SBS penetram nas partículas de PS homopolímero ligando-as pelos blocos centrais de PB. Radonjic propôs modelos para o SBS, mostrados na Figura 15, que explicam os agregados PS/SBS onde os blocos terminais de SBS podem se ligar as partículas de PS ou a outros blocos terminais de SBS [39].

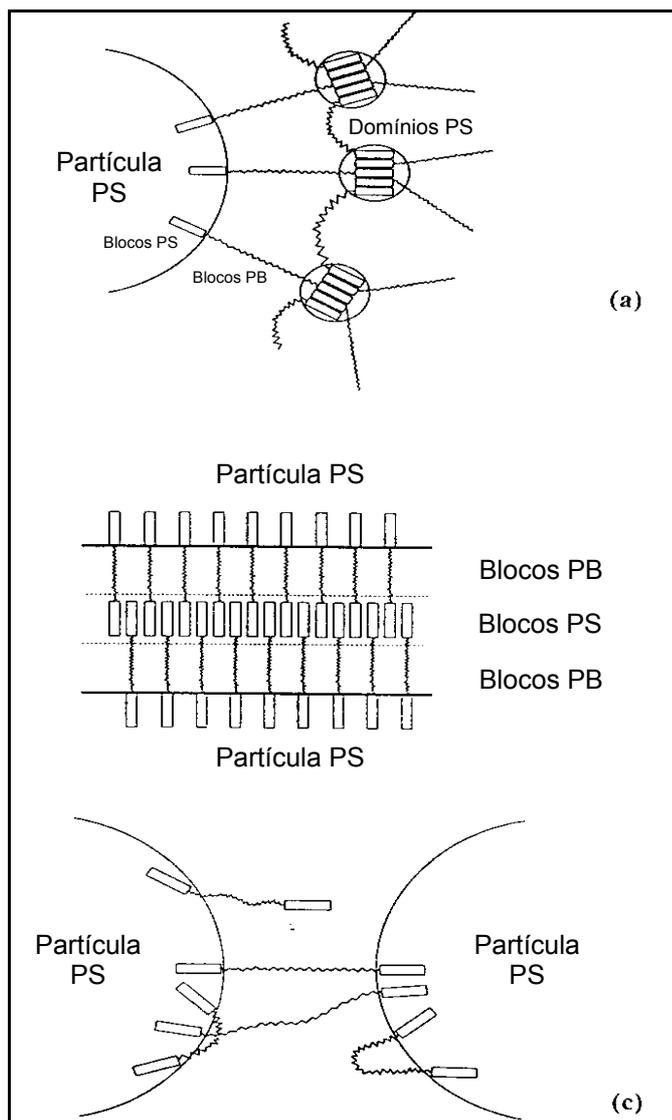


Figura 15: Conformações propostas dos agregados PS/SBS (a) formação de microdomínios esféricos de PS, (b) formação de microdomínios lamelares e (c) região desordenada entre partículas [39]

Sardelis e colaboradores [40] desenvolveram blendas de reator através da polimerização do monômero estireno na presença do copolímero SBS com e sem agitação da mistura. Eles observaram que quando o sistema era agitado, a estrutura morfológica encontrada era a “core-shell” e quando não havia agitação do sistema, a estrutura era lamelar. Ao realizarem alguns ensaios mecânicos, concluíram que o desempenho desta blenda em relação à resistência à tração, alongação e resistência ao impacto não igualou as blendas PS/PB ou HIPS.

2.6.1 Tamanho de partículas

Atualmente, o principal método de medida do tamanho de partícula é a técnica de espalhamento de luz. A difração de uma radiação tipo laser é colhida para pequenos ângulos de espalhamento e, através de um tratamento matemático, via matrizes (software) é feita uma medida do tamanho das partículas levando-se em conta as suas três dimensões [41]. O resultado é relacionado com a contribuição da frequência de cada tamanho de partículas. Dessa forma obtém-se também uma curva de distribuição de tamanhos de partícula. Essa medida ainda pode ser feita através de técnicas microscópicas, porém a medida é feita somente em duas dimensões [42].

O tamanho dos domínios encontrados nos copolímeros em bloco (0,01-0,1 μ m) é bem menor que os encontrados em blendas incompatíveis (>1 μ m). Isto é devido à presença de ligações intersegmentais, as quais exercem influências restritivas à entropia do sistema [25]. O tamanho de partículas de borracha interfere diretamente no processo, estrutura morfológica e propriedades finais da mistura [43]. O tamanho ideal das partículas quando se busca a tenacificação do material é aquele que promove maior aumento na resistência ao impacto do material. No caso do HIPS, as partículas menores (1-2 μ m) promovem maior aumento da resistência ao impacto que as partículas maiores (3-4 μ m), porém a maior efetividade na resistência ao impacto se dá em distribuição bimodal de partículas de borracha com uma população de partículas pequenas e outra de partículas maiores. A principal explicação para este comportamento é que as partículas pequenas iniciam as microfissuras, ao passo que as maiores terminam e controlam a propagação das mesmas [2,16,44].

A propriedade de resistência à tensão pode ser aperfeiçoada pela diminuição do tamanho de partículas e teor de borracha e pelo aumento da massa molar da matriz. Já uma maior alongação pode ser obtida pelo aumento do diâmetro médio das partículas e teor de borracha. O aumento do cisalhamento que ocorre durante o processo é um parâmetro que pode contribuir para a diminuição do tamanho das partículas [2].

O tipo de morfologia obtida em copolímeros em bloco de duas fases amorfas depende das frações volumétricas das fases, do método de fabricação da amostra e das propriedades reológicas dos componentes [45]. O maior componente

normalmente é uma fase contínua e o menor componente uma fase dispersa. Com o desenvolvimento de técnicas de tingimento utilizando tetróxido de ósmio e tetróxido de rutênio, as morfologias das fases presentes em misturas e copolímeros podem ser observadas por microscopia eletrônica. No caso de um copolímero em bloco SBS, acrescentando-se fase dispersa de butadieno em reator, ocorrerá mudança da morfologia de esfera para cilindro quando a concentração de PB atingir aproximadamente de 20 a 30%. Quando as duas fases estão em frações volumétricas equivalentes elas podem se apresentar em fases co-contínuas com estruturas lamelares. Acima disto, tem-se reversão de fase [5,25]. Estas mudanças na morfologia dos copolímeros em bloco podem ser observadas na Figura 16.



Figura 16: Ilustração da alteração da morfologia de misturas em função da composição

2.6.2 Inversão de Fase

Durante a polimerização do HIPS ocorre um processo muito comum que também ocorre em misturas mecânicas. É um processo chamado de inversão de fase que ocorre da seguinte forma: inicialmente o volume da fase poliestireno é menor que o volume da fase polibutadieno solúvel em estireno, e a fase poliestireno se dispersa em pequenos glóbulos na solução de polibutadieno. À medida que a polimerização progride, o volume da fase poliestireno cresce em relação ao polibutadieno. Quando o volume de poliestireno ultrapassa o volume do polibutadieno, a fase que era contínua converte-se na fase dispersa. A este fenômeno se chama inversão de fase.

Para que haja inversão de fase, é necessário que a massa seja continuamente agitada. Sem agitação não se obtêm inversão de fase. A agitação desempenha um importante papel, não somente para que ocorra a inversão de fase, mas para fixar o tamanho das partículas do elastômero [1].

2.6.3 Adesão Interfacial

A adesão interfásica entre duas fases pode ser relacionada com a resistência à tração do material. A baixa resistência à tração nos copolímeros tribloco ocorre devido a pobre adesão entre as fases. As massas molares dos blocos externos dos copolímeros tribloco exercem influência acentuada sobre a adesão interfásica. Quanto menor forem as massas molares, melhor será a mistura entre as fases, ou seja, menor será a tensão interfacial e maior será sua adesão interfásica [5]. Pares de segmentos mais compatíveis devem produzir uma interfase mais difusa. Segmentos relativamente incompatíveis de alta massa molar devem apresentar interface afinada e de volume insignificante [25].

A disparidade entre as polaridades das duas fases também está relacionada com a tensão interfacial. Quanto maior for esta disparidade, maior será a incompatibilidade das fases [46]. No caso de um PB (apolar) misturado com PS (polar), sua tensão interfacial será suficientemente grande para impedir o surgimento de uma fase única, não ocorrendo forte adesão entre as fases. A alta viscosidade do fundido e o fato de que as duas fases, matriz polimérica e borracha são ligadas apenas por forças de Van der Waals, que são ligações fracas, resultam em uma adesão interfacial pobre [17].

Copolímeros em bloco têm sido agentes interfaciais efetivos para misturas de homopolímeros incompatíveis. Cada bloco de um copolímero dibloco ou multibloco é usualmente miscível, ou tem grande afinidade, com uma das duas fases dos homopolímeros. Assim, estes blocos podem agir pela migração para a interface entre os homopolímeros. Acredita-se que cada bloco do copolímero, então localizado em sua respectiva fase, reduz a tensão interfacial, promovendo a adesão entre as fases e reduzindo o tamanho médio da fase dispersa, o que resulta em um acréscimo na resistência mecânica da blenda [11,35,47].

Feng e colaboradores [48], desenvolveram um copolímero graftizado LLDPE-g-PS que age como um agente interfacial reduzindo a tensão interfacial e melhorando a adesão entre as fases do sistema LLDPE/SBS. O mecanismo de compatibilização possível deste sistema imiscível é que o copolímero LLDPE-g-PS conecta-se ao LLDPE e o SBS através da solubilização dos segmentos idênticos de LLDPE e de PS presentes no SBS.

2.6.4 Mecanismo de Fratura Dúctil em Sistemas Tenacificados

Os principais mecanismos de deformação plástica de sistemas que envolvem plásticos e borrachas são o escoamento por cisalhamento e fissuramento.

Quando uma tensão é aplicada a um corpo de prova polimérico, o primeiro mecanismo de deformação tipicamente envolve fluxo de cadeias poliméricas com cisalhamento, devido aos efeitos de amolecimento sob tensão de polímeros vítreos. As bandas de cisalhamento, que são finas regiões planas de elevada deformação são iniciadas em regiões onde há pequenas heterogeneidades, devido a imperfeições internas ou da superfície, ou à concentração de tensões [24,25,49].

O segundo mecanismo é a deformação de microfissuras (*crazing*), que é um processo conjunto de escoamento localizado e de início da fratura. Quando um polímero vítreo é submetido à tração, pequenos buracos se formam em um plano perpendicular à tensão aplicada, produzindo uma trinca inicial. No entanto, em vez dos buracos coalescerem para formar uma trinca verdadeira, eles são estabilizados por fibrilas de material polimérico orientado, evitando o seu aumento. As microfissuras são as regiões onde ocorrem interpenetrações dos buracos e das fibrilas, sendo esta estrutura capaz de sustentar tensões [24].

Schmitt e Keskula [25] sugeriram um mecanismo para absorção da energia, onde as partículas de borracha servem como concentradoras de tensões e então iniciam o desenvolvimento de muitas microfissuras entorno das partículas de borracha. Em adição, eles sugeriram que as partículas de borracha ajudam a parar o crescimento catastrófico das fissuras. Estas microfissuras atuam como mecanismo capaz de absorver e dissipar a energia do impacto. Este tipo de mecanismo pode ser visualizado na Figura 17:

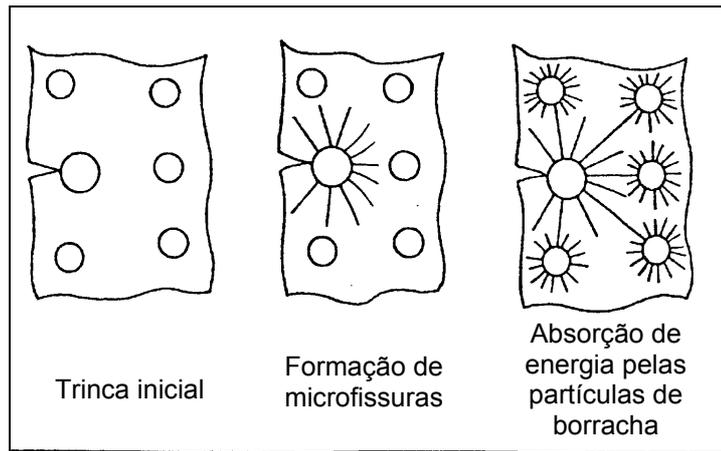


Figura 17: Mecanismo de absorção de impacto do HIPS através do microfissuramento

A eficiência da tenacificação depende em geral do tipo específico do modificador empregado, e de alguns parâmetros a este relacionado, como fração volumétrica, tamanho e distribuição de tamanhos de partículas, temperatura de transição vítrea e afinidade química com a matriz ou nível de adesão interfacial. A tenacificação, ou mudança de comportamento de frágil para dúctil, sofre também influência das condições do teste (velocidade e temperatura), e das propriedades mecânicas da matriz [50].

L. Rios-Guerrero e colaboradores [51], descreveram os processos de deformação do HIPS por análises da fratura por MET. Corpos de prova injetados sofreram pequeno impacto causado por um martelo para produzir uma pequena trinca sem ruptura. Como esperado, observaram que na extremidade de uma trinca que se propaga surgem microfissuras. Três tipos de cavitação foram observadas na extremidade da trinca: (1) pequenos vazios dentro das partículas de borracha; (2) grandes buracos na interface entre partículas de borracha e a matriz polimérica; (3) cavidades interfaciais com partículas entre a membrana de borracha e as oclusões de poliestireno.

As fissuras são geradas no plano paralelo à trinca ou cisalhamento. O termo “banda de dilatação” é usado para denotar uma zona que possui extensiva cavitação e “banda de cisalhamento” é usado para designar o volume onde a partícula de borracha é alongada. Como pode ser visto nas microfotografias mostradas na Figura 18, a largura da extremidade da trinca possui em torno de 60 μm e comprimento de 250 μm .

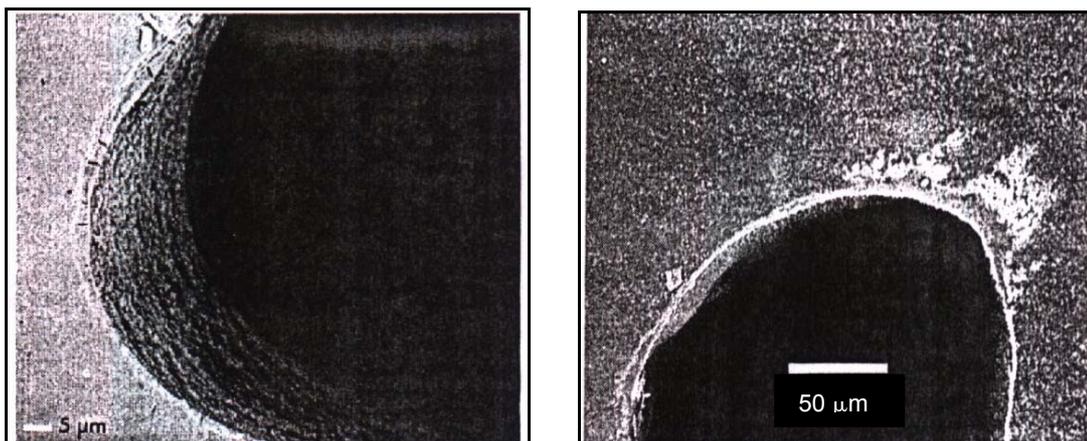


Figura 18: Microfotografias das extremidades das trincas analisadas por MET [51]

2.7 Reologia

Os materiais poliméricos, sólidos, fundidos ou em solução, podem ser considerados como um tipo especial de material, já que apresentam ao mesmo tempo características tanto de materiais sólidos como de materiais líquidos. Esta propriedade é conhecida como viscoelasticidade e é inerente aos materiais de elevada massa molar. Quando um fluído está em movimento há vários tipos de forças atuando sobre ele devido às forças de convecção, à ação gravitacional, aos gradientes de pressão e às interações moleculares. Durante o fluxo, a elevada massa molar das macromoléculas faz com que estas adquiram inúmeras conformações, o que leva ao emaranhamento e desemaranhamento entre elas, fazendo com que formem entre si laços ou nós temporários, existindo uma densidade variável de emaranhamentos. Então para determinar as condições de processamento ideais torna-se, necessário conhecer as propriedades reológicas do polímero no processo, pois estas influenciarão as propriedades mecânicas, ópticas e elétricas do produto final.

Uma das características dos polímeros em bloco SBS e SIS, é a alta viscosidade no estado fundido devido ao fato de algumas ligações físicas persistirem durante o processamento [25]. Esta se apresenta maior para o SBS e o SIS em comparação ao polibutadieno, poliisopreno e SBR com massas molares equivalentes [5].

A viscosidade, tanto Newtoniana quanto não-Newtoniana, quantifica a resistência ao escoamento do material. Quanto maior essa viscosidade, maior será a sua resistência ao escoamento. Se a viscosidade diminui com a taxa de cisalhamento, ele terá um comportamento pseudoplástico, observado na maioria dos polímeros como o poliestireno, poliamida e polietileno [52].

Joseph S. e colaboradores [11] estudaram as características elásticas de blendas mecânicas PS/PB no estado amorfo viscoso em altas temperaturas em diferentes composições. Foi observado que o aumento da taxa de cisalhamento gerou extrudados com superfície rugosa devido à fratura do fundido que ocorre quando o polímero é deformado elasticamente e a tensão de cisalhamento excede a resistência do fundido. Também foi observado que a rugosidade do extrudado aumenta com o teor de borrachas, o qual é atribuído ao decréscimo da resistência do fundido e aumento da viscosidade devido a natureza da borracha PB.

2.7.1 Razão de Viscosidades

A razão de viscosidades ($\eta_r = \eta_{\text{fase dispersa}}/\eta_{\text{matriz}}$) tem sido um parâmetro importante para determinar os efeitos do processamento no fundido, particularmente de misturas feitas por extrusão. Em geral, as partículas de borracha são pequenas, usualmente alguns micrometros de diâmetro, e durante o escoamento do fundido é comum ocorrer aglomeração destas com aumento do tamanho médio causado por colisões quando a razão de viscosidades é grande. Por exemplo, para realizar uma mistura onde a matriz possui viscosidade pequena em relação à fase dispersa, esta matriz reduz a habilidade de transferir tensões de cisalhamento para o elastômero, causando um aumento no tamanho médio de partículas [53].

De acordo com o estudo microreológico de blendas de PE e borracha SBR reciclada feitos por Lee e Han [53] em extrusora de rosca dupla, as partículas da fase dispersa são mais facilmente quebradas quando a razão de viscosidades entre a fase dispersa e a matriz está entre 0,1 e 1,0.

2.7.2 Distribuição de Pesos Moleculares

A razão M_w/M_n é conhecida como índice de polidispersidade e é um indicativo da distribuição de massas molares do polímero (DPM). A massa molar e a DPM influenciarão a quantidade de emaranhamentos possíveis entre as moléculas. Por exemplo, quanto maior a massa molar, maior a probabilidade de ocorrer emaranhamentos; quanto maior a DPM, menor essa probabilidade. Logo, esses parâmetros influenciarão o comportamento reológico do polímero [13].

2.7.3 Processabilidade das Misturas

A processabilidade é um termo que descreve a capacidade do material de ser transformado em alguma forma utilizável via solução ou fusão. A alta viscosidade e as características elásticas dos copolímeros em bloco no estado fundido freqüentemente necessitam de maior temperatura e pressão de processo pelo fato das ligações físicas permanecerem no estado fundido [25].

Em copolímeros em bloco amorfos, a separação de fases é dependente do parâmetro de solubilidade diferencial (Δ) e das massas molares dos segmentos. A processabilidade aumenta quando os valores deste parâmetro Δ e das massas molares são menores [25]. Massas molares elevadas de polímeros presentes na mistura em teores consideráveis além de dificultar a homogeneização da mistura causam grande desgaste do equipamento, extrusoras e injetoras, podendo até causar o entupimento destas.

Na indústria de polímeros são freqüentemente utilizados aditivos químicos, como os fluorelastômeros, compostos de organossilicones e nitrato de boro que minimizam a rugosidade superficial durante o processamento [54].

Peón e colaboradores [54], observaram que polietilenos lineares de DPM estreita, sintetizados com catalisadores metalocênicos apresentaram baixa processabilidade com defeitos “escama de peixe” quando extrudados. Porém, quando o polietileno é misturado com teores acima de 50% em massa do copolímero EVA, as distorções cessam e o extrudado passa a apresentar superfície lisa. Este efeito está relacionado às ramificações de EVA, que plastificam a mistura, facilitando a processabilidade da blenda.

3 OBJETIVO

O objetivo desta dissertação foi avaliar a eficiência do elastômero termoplástico SBS na tenacificação de Poliestireno dito Cristal, em misturas realizadas pelo processo de extrusão e/ou injeção, visando posterior uso “in situ” na síntese do HIPS e correlacionar o tipo de resina SBS utilizada com as propriedades reológicas, térmicas e mecânicas das misturas obtidas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os polímeros utilizados na realização deste trabalho foram o Poliestireno Cristal (PS), o poliestireno de alto impacto (HIPS) e quatro copolímeros tribloco estireno-butadieno-estireno (SBS). A Tabela 3 apresenta os tipos de polímeros e suas características.

Tabela 3: Tipos de polímeros e suas características

Polímero	Fabricante	Especificação	Código	Tipo de Estrutura	Teor de PS (%)*
PS	Innova	N 2560	PS	Linear	100
HIPS	Innova	SRL 600	HIPS	Linear	94
SBS	Petroflex	TR 4181	SBSRP	Radial	50
	Petroflex	TR 1072	SBSLP	Linear	30
	Kraton	KD 1186BT	SBSRK	Radial	30
	Kraton	KD 1151BT	SBSLK	Linear	31

* Valor informado pelo fabricante.

Os copolímeros em bloco SBS foram selecionados segundo a sua estrutura, sendo dois de cadeia linear (TR 1072 e KD 1151BT) e dois com estrutura radial (TR 4181 e KD 1186BT). Os dois SBS lineares apresentam percentual de estireno e massa molar ($\overline{M_w}$) da mesma ordem de grandeza e diferem somente quanto ao fabricante. Os dois SBS radiais diferem quanto ao percentual de estireno, massa molar e fabricantes. A seleção dos SBS teve como propósito avaliar o tipo de estrutura e massa molar.

4.2 Preparação das Misturas

As misturas de PS e SBS foram preparadas em quatro composições distintas contendo 5, 10, 15 e 20% de SBS. O código das composições utilizadas estão na Tabela 4:

Tabela 4: Código e composições das misturas PS/SBS

Código	Teores (%) PS/SBS	Tipo de SBS
SBSLP5	95/5	Linear - Petroflex
SBSLP10	90/10	Linear - Petroflex
SBSLP15	85/15	Linear - Petroflex
SBSLP20	80/20	Linear - Petroflex
SBSRP5	95/5	Radial - Petroflex
SBSRP10	90/10	Radial - Petroflex
SBSRP15	85/15	Radial - Petroflex
SBSRP20	80/20	Radial - Petroflex
SBSLK5	95/5	Linear - Kraton
SBSLK10	90/10	Linear - Kraton
SBSLK15	85/15	Linear - Kraton
SBSLK20	80/20	Linear - Kraton
SBSRK5	95/5	Radial - Kraton
SBSRK10	90/10	Radial - Kraton
SBSRK15	85/15	Radial - Kraton

Inicialmente os grãos dos polímeros foram misturados fisicamente sem aquecimento, manualmente, preparando-se 0,3 Kg de material por mistura.

As misturas físicas foram então homogeneizadas ou misturadas no estado amorfo viscoso em uma extrusora de laboratório Ciola MP18 de rosca simples, L/D igual a 22, para a produção de filmes, medidas de IF e de reometria capilar.

Inicialmente a extrusora foi aquecida a 210°C na zona de aquecimento 1 e 220°C na zona 2 para que o bico da extrusora aquecesse, pois nesta região da extrusora não há zona de aquecimento. O pré-aquecimento da extrusora levou aproximadamente 45 minutos e com a rotação da rosca de 10 rpm o material foi então adicionado nesta. Após a adição do material, a temperatura foi lentamente reduzida para 200°C nas duas zonas de aquecimento e a rotação foi elevada lentamente até 60 rpm. Este foi o melhor procedimento encontrado para obtenção de um “espaguete” ou extrudado sem bolhas, sendo adotado para todas as misturas,

independente de sua composição. Foram tomadas amostras para análise, após o descarte de uma primeira parte do material extrudado.

Depois de extrudadas, as misturas foram resfriadas ao ar, à temperatura ambiente (25°C) e granuladas em uma Peletizadora Seibt modelo PS 50. As misturas foram granuladas a 50 rpm obtendo-se grãos em tamanhos diferenciados, devido à variação no inchamento dos “espaguetes”.

Não foi possível preparar-se misturas de PS com o elastômero termoplástico radial SBSRK em teores acima de 15%, pois a extrusora entupia rapidamente, tendo sido necessário a desmontagem e retirada da rosca para desentupi-la.

4.3 Obtenção dos Corpos de Prova

Os corpos de prova em formato gravata para os ensaios de tração foram confeccionados, utilizando-se uma injetora de plásticos Sandretto IS-100/09 do Senai “Nilo Bettanin”. O molde foi confeccionado segundo a norma ISO 527-2 e os parâmetros de máquina foram ajustados de maneira a se obter a melhor homogeneização possível do material e conseqüentemente do corpo de prova. Para a confecção dos corpos de prova foram preparados manualmente cerca de 2,0 Kg de misturas de PS/SBS contendo 5, 10, 15 e 20% de elastômero termoplástico. As misturas foram injetadas separadamente e intercaladas com certa quantidade de PS para a limpeza da máquina. As misturas foram injetadas diretamente, sem extrusão prévia uma vez que o parafuso da injetora foi capaz de homogeneizar os polímeros garantindo boa reprodutibilidade de resultados nos ensaios mecânicos e boa aparência ao produto. Porém, devido a dificuldade de misturar-se PS com o elastômero SBSRK na injetora, visualmente observado nos corpos de prova das misturas, o que comprometeria os resultados, apenas estas foram pré-misturadas, no estado amorfo viscoso, na extrusora de rosca simples obtendo-se melhor homogeneização nos corpos de prova. Os parâmetros utilizados para a extrusão dos 2,0 Kg de SBSRK para as composições com 5, 10 e 15% de elastômero termoplástico foram os mesmos do item 4.2. Os parâmetros utilizados para a moldagem por injeção dos corpos de prova foram os seguintes:

Pressão de injeção = 60 bar

Velocidade de injeção = 70%

Pressão de recalque = 60 bar

Curso de máquina = 23 mm

Pressão de fechamento = 125 bar

Temperatura do Molde = 26°C

Temperatura do Bico = 80°C

Temperatura da Zona de alimentação = 200°C

Temperatura da Zona de compressão = 185°C

Temperatura da Zona de dosagem = 170°C

Tempo de Injeção/Recalque = 9 seg.

4.4 Preparação de Filmes por Prensagem

Para a obtenção de filmes do PS, do HIPS e das misturas utilizou-se uma prensa Carver modelo C. Inicialmente foi feito um pré-aquecimento dos polímeros na prensa a 200°C, durante 2 minutos, e após estes foram prensados com uma pressão de 0,5 tonelada durante mais 2 minutos. Em seguida os filmes das misturas foram recortados em seis partes com área cônica e o procedimento repetido mais uma vez para melhorar a homogeneidade destes.

4.5 Cromatografia por Permeação em Gel (GPC)

As análises dos polímeros puros foram realizadas em um aparelho da Waters modelo 2410 com detector de índice de refração. Foram utilizadas três colunas do tipo *styragel* com partículas de 5µm de diâmetro, calibradas com padrões de poliestireno. O solvente utilizado foi tetrahidrofurano (THF) à temperatura de 35 °C. Determinou-se por esta técnica as massas molares médias \overline{M}_n e \overline{M}_w e a polidispersão ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) dos copolímeros SBS.

Na cromatografia por permeação em gel, a amostra polimérica é dissolvida em um solvente apropriado e esta solução é então injetada em uma coluna cromatográfica empacotada com partículas de um gel poroso. Uma vez que os poros têm tamanhos diversos, as moléculas impulsionadas por um fluxo permanente de

solvente são separadas em frações com diferentes massas molares, de acordo com o tempo de residência dessas frações na coluna. As moléculas menores passam através dos poros, levando mais tempo para a eluição, enquanto as moléculas maiores, excluídas da maioria dos poros, eluem mais rapidamente através da coluna, ocorrendo desta forma à separação das mesmas

4.6 Plastometria

As medidas de índice de fluidez dos polímeros e misturas foram realizadas num Plastômetro da Microtest 4105B segundo a norma ASTM 1238-95. Os parâmetros de ensaio adotados para todas as misturas foram os correspondentes aos utilizados para o PS, ou seja, 190°C e 5 Kg.

As análises de índice de fluidez foram feitas segundo o seguinte procedimento. Após a estabilização da temperatura, a amostra foi adicionada ao barril com auxílio de um funil, sendo compactada com um pistão para a retirada de bolhas. Após 4 minutos, tempo suficiente para o polímero tornar-se amorfo viscoso, coloca-se o peso adequado para a análise. O primeiro corte foi realizado quando a marca inferior do pistão atingiu a borda do cilindro. Após o tempo sugerido pela norma (60 segundos) efetuou-se o segundo corte. Este procedimento foi repetido pelo menos 10 vezes, sendo os pedaços de “espaguetes” da amostra pesados em balança de precisão. Para o cálculo do índice de fluidez da amostra realizada em cada medida foi determinada a relação:

$$\text{IF (g/10min)} = \frac{\text{massa (g)} \times 10 \text{ (min.)}}{\text{tempo de corte (min.)}}$$

O erro das medidas de IF da amostra foi calculado segundo a relação:

$$\text{Erro (\%)} = \frac{\text{maior medida de IF} - \text{menor medida de IF}}{\text{menor medida de IF}} \times 100$$

São aceitáveis variações de até 10% e quando o erro excedeu este valor, o IF mais afastado foi descartado e o erro novamente calculado. O IF da amostra foi a média de várias medidas (em torno de 8) de IF válidas ou com variação menor que 10%.

4.7 Reometria Rotacional de Placas Paralelas

As análises de reometria rotacional foram realizadas num reômetro Rheometric Scientific ARES, sendo utilizadas duas freqüências, uma baixa, a 0,1 rad/s e uma alta igual a 400 rad/s para se observar a linearidade dos módulos G' e G'' com a deformação do material. Pela observação do gráfico obtido se escolheu uma deformação que apresente linearidade para as duas freqüências sendo então esta utilizada na realização dos ensaios. As deformações utilizadas variaram de 1.0% a 5.0%. Para a análise final da medida das viscosidades foram utilizadas freqüências que variaram de 0.1 rad/s a 400 rad/s.

Os corpos de prova ou pastilhas foram preparados por prensagem a 200°C com pressão de 1 tonelada durante dois minutos em uma prensa Carver.

O reômetro de discos paralelos é constituído por dois discos idênticos, sendo que um dos quais gira numa dada velocidade angular intercalado por um espaço diminuto onde o material em análise é colocado. Na reometria de discos paralelos, a medida das propriedades reológicas é feita a partir de um fluxo de arraste imposto pela rotação do disco superior. Este tipo de reômetro é utilizado para medir viscosidades a baixas taxas de cisalhamento ($<100\text{s}^{-1}$) ou baixas freqüências, diferenças entre tensões normais, propriedades em regime transiente e propriedades em regime oscilatório, entre outras [13,55].

4.8 Reometria Capilar

As análises de reometria capilar do PS, HIPS e misturas foram realizadas no Reômetro Kayeness Inc Galaxy III, modelo 9052, com diâmetro de barril igual a 9,525 mm segundo a norma ASTM D3835-90.

As análises foram realizadas a temperatura de 200°C, força de empacotamento de 1000 N, utilizando-se uma matriz com 1,00 mm de diâmetro e 20 mm de comprimento, em taxas crescentes de cisalhamento de 5 a 1400 s^{-1} . O intervalo de taxa de cisalhamento utilizado foi escolhido em função das taxas que se desenvolveram na extrusora de rosca simples na preparação das misturas. Os cálculos destas taxas de cisalhamento foram realizados levando-se em consideração

a geometria da rosca. A equação utilizada baseia-se na teoria do fluxo de arraste [13, 56] sendo:

$$\text{Taxa de cisalhamento} = \frac{\text{velocidade linear da rosca}}{\text{altura do filete}} = \frac{\pi \cdot \Phi \cdot N}{h \cdot \cos \theta}$$

onde: Φ = diâmetro do barril

N = rotação da rosca

h = distância da rosca ao barril

θ = ângulo do filete

Como os canais da rosca não têm profundidade constante, foi calculada a variação das taxas de cisalhamento utilizando-se como profundidade do canal, respectivamente, 3 pontos distribuídos pela rosca mais à distância entre o barril e o topo do filete. Os valores utilizados para os parâmetros da equação foram os seguintes:

diâmetro do barril = 18 mm,

diâmetro do filete = 17,8 mm,

diâmetro da rosca na zona de alimentação = 11,6 mm,

diâmetro da rosca na zona de compressão = 14,5 mm,

diâmetro da rosca na zona de dosagem = 16,8 mm,

ângulo do filete = 21,6° e

rotação de rosca = 60 rpm.

As taxas de cisalhamento calculadas para os três pontos na rosca foram 570, 1043 e 3042 s⁻¹, enquanto no topo do filete, onde pouco material circula, a taxa de cisalhamento calculada foi de 18252 s⁻¹.

As análises de reometria capilar foram realizadas utilizando-se aproximadamente 10 gramas de material colocadas e compactadas no barril do reômetro. A corrida foi iniciada pelo abaixamento do pistão no sistema e uma força pré-determinada de 1000N foi aplicada sobre o material para efeito de empacotamento durante o tempo de amolecimento. Após o empacotamento do material iniciou-se a variação da taxa de cisalhamento, havendo uma célula de carga que mede a força aplicada ao material ao longo de diversas posições do pistão, a qual é registrada para o cálculo da viscosidade. Sendo as dimensões da matriz e as

pressões aplicadas conhecidas, pela variação da pressão, a viscosidade pode ser determinada em diferentes tensões de cisalhamento [13]. O pistão segue em posições subseqüentes em velocidades maiores, ocasionando um aumento da taxa de cisalhamento. A viscosidade aparente é determinada pela relação $\eta_{ap} = \text{tensão de cisalhamento} / \text{taxa de cisalhamento}$ e é expressa graficamente em função da taxa de cisalhamento [13].

4.9 Análises Dinâmico-Mecânicas (DMA)

As análises dinâmico-mecânicas foram realizadas no DMA 2980 TA Instruments. O método utilizado neste trabalho foi o *multi-frequency – Clamp Tension Film* de tensão-deformação, com a temperatura variando de -110°C a 120°C com aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e frequência de 1Hz. A aquisição dos pontos foi de 1 ponto a cada 2 segundos. Os corpos de prova foram recortados de filmes prensados nas dimensões de 20 mm x 5 mm x 0,4 mm.

Esta técnica é utilizada para obter-se informações sobre as mudanças nas propriedades viscoelásticas de polímeros em função da temperatura, tempo ou frequência, quando estes são submetidos a uma deformação oscilatória constante.

Ensaio dinâmico-mecânico utiliza métodos que compreendem a variação da temperatura e/ou da frequência medindo-se a quantidade de energia armazenada (módulo de armazenamento) e a quantidade de energia dissipada (módulo de perda) na forma de calor pelo material. A razão entre os módulos de armazenamento e perda, denominada tangente de Delta ($\text{Tan } \delta$), permite avaliar a diferença entre as componentes elástica e viscosa do material em estudo. O módulo de armazenamento (E') corresponde à resposta elástica, sendo que quanto mais rígido for o material, maior será seu módulo de armazenamento. O módulo de perda corresponde à resposta viscosa, de maneira que quanto mais flexível maior o módulo de perda do material, e maior a sua capacidade de dissipar energia mecânica [57].

4.10 Ensaio sob Tração

Os ensaios sob tração de deformação foram realizados em uma máquina EMIC DL 10.000 com célula de carga de 50 KN e extensômetro Trd6 do Instituto de Química da UFRGS, segundo a norma ISO 527-1. O software utilizado é o Tesc 1.10 e a velocidade do ensaio foi de 10 mm/min sendo selecionadas as curvas que apresentaram comportamento médio. Para isto foram ensaiados três corpos de prova de todas as misturas, PS e HIPS. As misturas SBSLK5, SBSLK10, SBSLK15 e SBSLK20 por apresentarem certa dispersidade nos resultados quanto à elongação de ruptura foram ensaiadas mais 3 vezes, totalizando para estas misturas, seis corpos de prova analisados.

Através destes ensaios foi possível construir a curva tensão x deformação da qual se obteve a tensão de escoamento, tensão de ruptura, módulo de elasticidade, elongação no escoamento e de ruptura dos polímeros.

4.11 Ensaio de Impacto Izod

Para a avaliação da resistência ao impacto Izod, foram utilizados 5 corpos de prova segundo a norma ASTM D256-97. Estes CPs foram obtidos a partir dos corpos de prova injetados em forma de gravata, sendo serrados e fresados nas dimensões de 64 x 10 x 4 mm. O entalhe foi usinado com um ângulo de 45° (22,5° para cada lado) com 2 mm de profundidade. Os ensaios foram realizados num equipamento EMIC Ensaio de Impacto AIC 1, com pêndulo de 2,7 J do Instituto de Química da UFRGS em temperatura ambiente em torno de 23°C.

Os ensaios de impacto são classificados como de curtíssima duração, onde os polímeros são submetidos a solicitações num espaço de tempo muito pequeno (milissegundos). Vários métodos de avaliação de impacto podem ser utilizados como o teste de impacto Izod ou Charpy, teste de impacto por queda livre de dardo e teste de impacto sob tração. Neste trabalho foi utilizado o primeiro, onde a amostra é entalhada e submetida ao impacto de um pêndulo. Este consiste de um pêndulo liberado de uma altura fixa, que oscila para bater e quebrar um CP posicionado no ponto mais baixo da oscilação, após o qual se movimenta até uma altura máxima medida no final da primeira oscilação. Um entalhe com dimensões controladas é feito no corpo de prova, mimetizando uma trinca. A fratura se inicia nas vizinhanças

da ponta do entalhe, e se propaga através da seção transversal da amostra. Este se comporta como um agente concentrador de tensão, minimizando a deformação plástica e reduzindo o espalhamento da energia para a fratura. A energia necessária para romper o corpo de prova é a soma das energias para iniciar e propagar a trinca [24].

4.12 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises de MET das amostras de HIPS, SBSRP5, SBSLP15 e SBSLK15 foram realizadas no microscópio JEM – 1200 EX II, do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS. A tensão de aceleração utilizada para estas análises foi de 80 kV. A técnica consiste de um filamento de Tungstênio + ânodo + venedi que juntos geram um feixe de elétrons, este feixe eletrônico atravessa a amostra e por sua vez a imagem pode ser visualizada no ecrã (placa com tinta fluorescente). O conjunto ainda consiste de uma coluna de alto vácuo (ddp) e uma série de lentes: condensadora, objetiva, intermediária e projetora. Nitrogênio líquido é utilizado para resfriar a mostra, ou seja, para proteger a amostra e o microscópio evitando a liberação de voláteis.

A seguir estão descritos em ordem todos os passos necessários para a preparação da amostra a ser analisada no microscópio eletrônico de transmissão.

4.12.1 Embutimento

A amostra a ser analisada foi recortada de um filme do polímero ou mistura e embutida em resina epóxi ARALDITE ACM ou em resina EPON. A cura da resina ocorre em aproximadamente 3 dias em estufa a 60 °C.

4.12.2 Obtenção da Lâmina de Vidro

A partir de uma barra de vidro especial para fabricação de navalhas previamente limpa com detergente, e colocada com a face irregular voltada para baixo, corta-se a mesma na primeira marca sinalizada pelo equipamento. A seguir faz-se um corte na diagonal da lâmina e sobre esta face, na hipotenusa da lâmina, cola-se uma “barca” de plástico, com função de reter água.

4.12.3 Filme Suporte

As telas de cobre (200 mesh) a serem utilizadas como suporte para a amostra devem ser revestidas com um filme de colódio. Para tal uma solução de 1,1% de FORMVAR Resin em clorofórmio é depositada sobre a tela para fixar a amostra sobre a mesma. Caso as telas sejam novas, esta etapa não se faz necessária.

4.12.4 Recobrimento da Tela com Carbono

O carbono da fibra de carbono é evaporado e reveste a tela para conferir maior estabilidade ao filme de colódio, ou seja, proteger o filme para que este não frature durante a incidência do feixe de elétrons sobre o mesmo. O equipamento utilizado para o recobrimento é o BAL-TEC SCD 050 Sputter Coater.

4.12.5 Ultramicrotomia

A técnica de ultramicrotomia foi utilizada para a obtenção de secções ultra-finas dos materiais poliméricos embutidos, através de corte mecânico de precisão. O ultramicrótomo consiste de um sistema de corte, e de um sistema mecânico de precisão para o controle do avanço da navalha, da velocidade e espessura do corte. As espessuras obtidas são da ordem de 70 nm. Desta forma, cuidados especiais são necessários para que esta espessura possa ser atingida, verificando-se a qualidade da navalha, o isolamento do equipamento contra vibrações, o correto embutimento do material, a escolha adequada dos parâmetros e a temperatura de corte [58].

As amostras foram trimadas com navalha de vidro (45°) em forma de trapézio em um ultramicrotomo LEICA, modelo ultracut UCT Stereo Zoom 6 Photo, em fatias de aproximadamente 70 nm, com velocidade de 6 mm/s. Os cortes foram realizados no sentido perpendicular a face da amostra e coletados em água para serem colocados sobre as telas de cobre. A seguir as amostras são contrastadas [58].

4.12.6 Contraste das Amostras

A amostra de HIPS foi tratada com vapor de tetróxido de rutênio (RuO_4) por 16 horas, sendo este um dos mais eficientes agentes contrastantes. Exposições em tempos muito longos pode ocasionar a queima da amostra. As demais amostras foram contrastadas com tetróxido de ósmio (OsO_4) 1% diluído em água por 8 horas,

devido a pouca disponibilidade dos óxidos. Os dois métodos demonstram-se eficientes e alguns pesquisadores inclusive utilizam um seguido do outro [39, 59]. Os agentes contrastantes reagem com as ligações duplas do polibutadieno escurecendo-o, o que permite um contraste para identificação no microscópio de transmissão.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Comentários Gerais

Para avaliar a eficiência e utilidade do SBS como polímero tenacificador do poliestireno Cristal foram selecionadas quatro amostras levando-se em consideração os dois tipos de estrutura macromolecular, com as quais estes são comercialmente produzidos, ou seja estrutura linear e radial, o que pode influenciar na interação destes com a matriz de PS. Destes elastômeros testados, dois são de estrutura linear com massas molares e teor de estireno semelhantes, entretanto de fornecedores diferentes, e dois são de estrutura radial com massas molares e percentual de estireno diferentes, também de diferentes fornecedores. Os elastômeros termoplásticos, copolímeros tribloco SBS, normalmente contém em torno de 30% de estireno, teor este que lhes confere propriedades elásticas semelhantes à borracha vulcanizada. Procurou-se desta forma ter uma amostragem dos copolímeros tribloco SBS e evitar-se a seleção de um tipo que poderia não ser a melhor escolha.

Uma vez que a mistura dos polímeros é feita no estado amorfo viscoso, a ordem de grandeza da massa molar e a estrutura física do SBS podem influenciar na homogeneidade da mistura. A Tabela 5 apresenta os valores das massas molares médias e de $\overline{M_w}/\overline{M_n}$ de todos os polímeros utilizados, sendo que aquelas do PS e do HIPS foram informadas pelo fabricante e as demais foram determinadas por cromatografia de permeação em gel.

Tabela 5: Massas molares e Polidispersão do PS, HIPS e SBS

	PS*	HIPS*	SBSRP	SBSLP	SBSLK		SBSRK	
$\overline{M_n}$ (g/mol)	121000	92000	184000	140000	1° Pico 151000	2° Pico 74000	1° Pico 397000	2° Pico 106000
$\overline{M_w}$ (g/mol)	225000	170000	194000	151000	156000	75000	448000	107000
Polidispersidade	1,85	1,85	1,05	1,07	1,03	1,01	1,12	1,02

* Massa molar fornecida pelo fabricante.

Pelo cromatograma de GPC das amostras de SBS fornecidas pela Kraton verificou-se que estas apresentam um segundo pico relativo a uma fração de menor massa molar, significativamente menor que o pico principal. Esta fração tem sido atribuída a moléculas de SBS com estrutura linear e radial que contém somente um ou dois blocos de PS, respectivamente. A Figura 19 apresenta o espectro do elastômero termoplásticos SBSLK, de estrutura radial, onde se pode observar os dois picos. O primeiro pico refere-se ao copolímero SBS propriamente dito e o segundo pode ser atribuído a um copolímero dibloco SB, devido a não incorporação do terceiro bloco, de poliestireno, na segunda etapa da síntese do copolímero SBS. Este pico de menor intensidade corresponde a 32% do total do polímero. No caso do copolímero SBSRK, o segundo pico equivale a 19%.

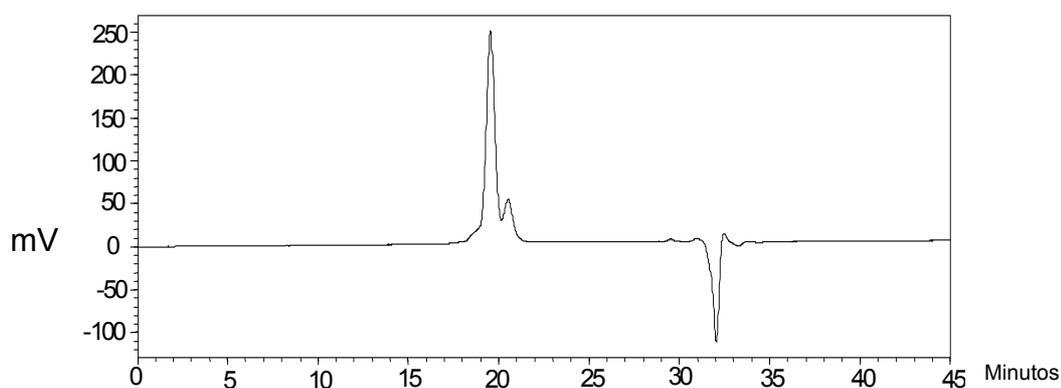


Figura 19: Cromatograma de GPC do Copolímero SBSLK

Nesta dissertação não foi utilizada uma amostra de SBS linear com maior massa molar por não se encontrar disponível no mercado.

5.2 Avaliação da Viscosidade Complexa dos Polímeros Puros

A Viscosidade Complexa (η^*) é uma propriedade reológica dependente do tempo em que o polímero é submetido a deformações em cisalhamento oscilatório. Esta propriedade depende da temperatura, da massa molar, da distribuição da massa molar e da estrutura molecular do polímero [13].

As medidas de viscosidade complexa foram realizadas nas mesmas condições para todas as amostras com o intuito de se comparar as viscosidades complexas dos copolímeros e PS puros e averiguar o efeito da estrutura macromolecular e

massa molar no comportamento viscoso e conseqüentemente nas propriedades mecânicas das misturas.

Figura 20 mostra as curvas de viscosidade complexa das diferentes amostras de SBS e PS, obtidas a 200°C em freqüências de 0,015 a 63 Hz. Nestas condições, todas as amostras apresentaram um *plateau* Newtoniano a baixas freqüências ou até 4 Hz . Acima deste valor observou-se um decaimento das curvas reológicas com o aumento da taxa de cisalhamento, sendo este mais significativo a partir de 10 Hz devido ao desemaranhamento das macromoléculas característico dos polímeros que possuem comportamento pseudoplástico.

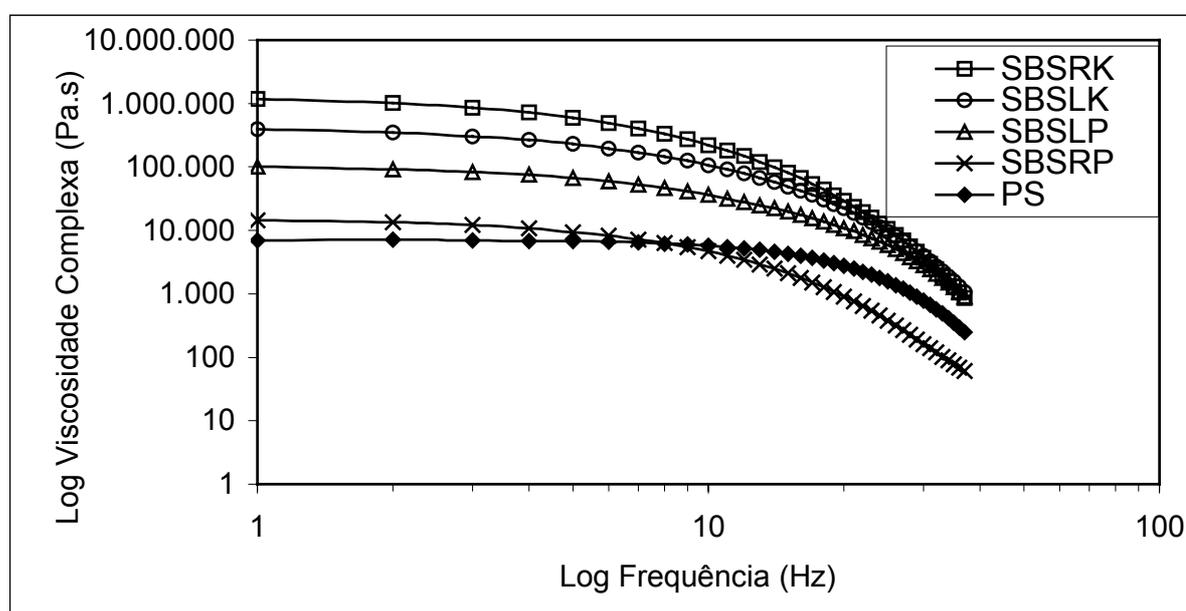


Figura 20: Viscosidade Complexa x Freqüência do PS e dos Copolímeros SBS a 200°C

Dos copolímeros SBS lineares, SBSLK e SBSLP, o copolímero SBSLK apresentou valores de viscosidades maiores devido a sua massa molar \overline{M}_w e \overline{M}_n ser superior a do SBSLP. Ambos copolímeros SBS lineares, apesar de apresentarem menor \overline{M}_w que o PS apresentaram maiores viscosidades complexa, provavelmente devido à menor distribuição de massas molares de ambos.

Os copolímeros radiais em geral, por serem de estrutura tipo estrela com quatro extremidades, possuem distância entre as moléculas maiores que os copolímeros lineares, ou seja, possuem maior volume livre entre as moléculas, o que permite maior movimentação dos seus segmentos intermoleculares. Assim os emaranhamentos das suas cadeias dependerão da extensão dos braços ou blocos

BS. Por isto, para o SBSRP ($\overline{M}_w = 194690$ g/mol) mesmo com massa molar superior a dos copolímeros lineares não se observa maiores valores de viscosidade em toda a taxa de cisalhamento avaliada. Já para o SBSRK ($\overline{M}_w = 448167$ g/mol) que possui massa molar bastante elevada em relação aos demais copolímeros, neste ocorre uma maior densidade de entrelaçamentos, o que eleva também a sua viscosidade.

O PS puro possui massa molar maior que a dos copolímeros lineares, porém sua DPM (1,85) por ser consideravelmente maior que a DPM dos demais ($\approx 1,05$) indica que pode existir o efeito de plastificação pela fração de menor massa molar que confere ao PS uma curva com valores de viscosidades inferiores aos obtidos para os copolímeros lineares.

A Tabela 6, apresenta os valores de viscosidade complexa a 10 Hz e a razão de viscosidades entre a dos copolímeros SBS e a do PS puro a 200°C na frequência de 10 Hz. Os valores de viscosidade complexa e das razões de viscosidades fase dispersa/fase contínua permitem avaliar a boa ou má processabilidade das misturas e as suas características morfológicas.

Tabela 6: Viscosidades Complexas do PS e SBS puros à 200°C e 10Hz

Polímeros Puros	η^* (Pa.s)	Razão de Viscosidades (η_r)
		(SBS/PS)
SBSLK	4720	5,22
SBSRK	4563	5,04
SBSLP	3303	3,65
SBSRP	191	0,2
PS	904	-

Verifica-se que os elastômeros termoplásticos da Kraton, quer seja linear ou radial apresentam a 200 °C e 10 Hz viscosidades maiores, em torno de cinco vezes a do PS puro, enquanto aqueles da Petroflex apresentam valores de razão diferenciados de 3,6 e 0,2 para o linear e radial, respectivamente. Verifica-se assim, que apesar dos dois SBS lineares apresentarem massa molar e polidispersão da mesma ordem de grandeza, a composição química e extensão dos blocos devem ser diferentes, o que mostra ter influência no comportamento reológico do material.

Apesar do SBS radial da Petroflex ter maior massa molar que ambos lineares a razão de viscosidades desse foi inferior a dos demais, o que mostra novamente que o valor da viscosidade está além da ordem de grandeza da massa molar e estrutura, devendo ainda ser considerado a microestrutura da macromolécula, ou seja a configuração e extensão dos blocos do elastômero termoplástico.

5.3 Avaliação das Misturas Poliméricas PS/SBS e Perfis Extrudados

Durante o processamento das misturas PS/SBS observou-se que as misturas de PS com os copolímeros SBSLP, SBSLK e SBSRK apresentavam perfis extrudados de superfície irregular enquanto a mistura de PS com o copolímero SBSRP apresentava perfil de superfície lisa. Com intuito de se obter todas as misturas com perfis de superfície lisa foram testadas na extrusora diversas combinações de temperatura e de rotação de rosca, porém nas misturas de PS com os copolímeros SBSLP, SBSLK e SBSRK não se obteve perfis de superfície lisa. Assim, todas as misturas foram realizadas sob temperatura de 200°C e rotação de 60 rpm, conforme já descrito no item 4.2.

A Figura 21 mostra uma fotografia dos perfis extrudados em extrusora de rosca simples das misturas SBSRP15 e SBSRK15 de cor branca opaca e com boa homogeneidade visível a olho nu. Observa-se que a mistura SBSRP15, com viscosidade próxima à do PS, apresentou perfil de superfície lisa enquanto a mistura SBSRK15 apresentou perfil de superfície rugosa.

A diferença nos perfis de superfície lisa e rugosa pode ser explicada pela razão de viscosidades entre os copolímeros SBS e o PS ou pelo índice de fluidez dos componentes. Segundo Lee e Han [53] que realizaram experimentos em extrusora de rosca dupla, partículas da fase dispersa são mais facilmente quebradas quando a razão de viscosidades entre fase dispersa/matriz está entre 0,1 e 1,0. Conforme mostrado na Tabela 6, a razão de viscosidades da mistura PS/SBSRP (0,2) é a única que está dentro da faixa estipulada pelos pesquisadores. Neste caso, quando a matriz possui viscosidade maior que a fase dispersa, a transferência de tensões de cisalhamento ao copolímero é maior e quando as tensões de cisalhamento excedem a resistência do copolímero no estado viscoso, as cadeias poliméricas se separam diminuindo o tamanho médio de partículas e facilitando o fluxo do material [53].

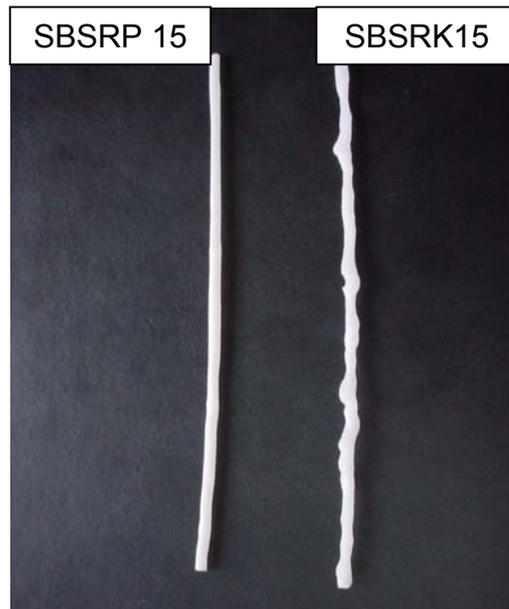


Figura 21: Fotografia dos Perfis Extrudados das misturas PS/SBS com baixa (SBSRP15) e alta (SBSRK15) razão de viscosidades.

O perfil de superfície rugosa das demais misturas também pode ser explicado pela razão de viscosidades. A razão de viscosidades entre o copolímero SBSRK e a matriz polimérica de PS (5,0) é extremamente elevado, sendo a viscosidade da fase dispersa bem maior que a viscosidade da matriz. Neste caso, assim como nas misturas com os copolímeros SBSLK e SBSLP, durante o processamento, a transferência de tensões de cisalhamento ao copolímero não é tão eficiente e não há separação das cadeias poliméricas permanecendo então partículas maiores que dificultam o fluxo das misturas ocasionando uma superfície do extrudado irregular. Este efeito foi acentuando na medida que se aumentou o teor de SBS na mistura.

A dificuldade de homogeneização das misturas com razão de viscosidades altas pode ser observada também na moldagem dos corpos de prova por injeção para o copolímero radial SBSRK de alta massa molar. A heterogeneidade das fases foi visível a olho nu, fato este que compromete as propriedades mecânicas e a aparência da mistura. Para solucionar este problema foi realizada uma pré-mistura antes da injeção das misturas de PS/SBSRK com concentrações de 5, 10 e 15% de copolímero. Estas pré-misturas foram realizadas na extrusora de rosca simples, conforme já descrito na parte experimental. A Figura 22 mostra fotografias de uma parte dos corpos de prova injetados com e sem a pré-mistura onde observa-se a presença de duas fases completamente imiscíveis no corpo de prova injetado sem pré-mistura.

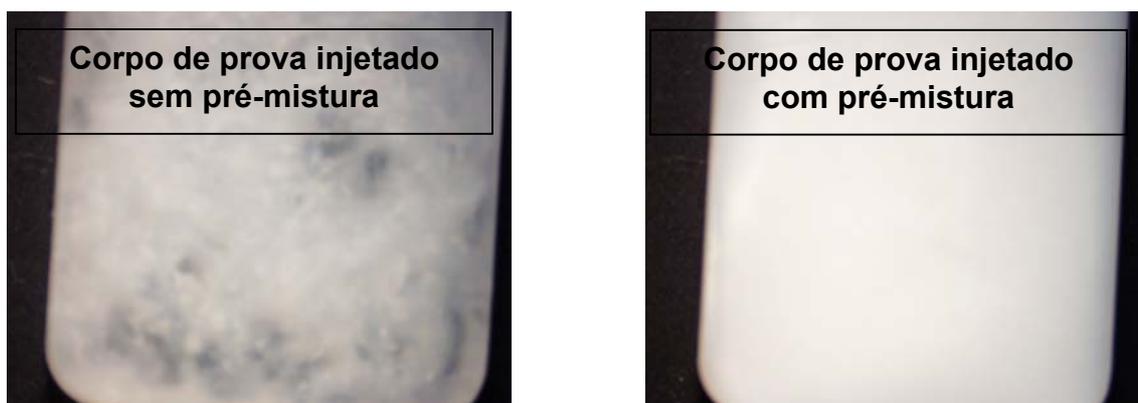


Figura 22: Fotografia dos corpos de prova da mistura SBSRK15 injetados sem e com pré-mistura

As misturas PS/SBSLK, PS/SBSLP e PS/SBSRP não necessitaram a etapa de pré-mistura, uma vez que os corpos de prova apresentaram bom aspecto visual. Essas misturas foram apenas misturadas manualmente e injetadas e apesar das duas primeiras apresentarem razão de viscosidades altas, 5,22 e 3,65, respectivamente, não apresentaram separação de fase visível a olho nu, bem como a variação das propriedades, que foram determinadas pelos ensaios dos corpos de prova, permaneceu dentro do erro aceitável. Neste caso, pode-se atribuir a dificuldade de misturar o PS com o SBSRK na injetora, à ordem de grandeza da massa molecular.

As variações no perfil do extrudado também podem ser explicadas, simplificada, pelo índice de fluidez, pois a mistura com o copolímero SBSRP apresentou índice de fluidez (9,0 g/min.) bem superior ao do PS (2,6 g/min.), o que mostra que o mesmo atua como lubrificante para o homopolímero.

O índice de fluidez é um parâmetro relacionado com a facilidade do material fluir em um capilar que geralmente depende da estrutura molecular, da massa molar, da composição e da polidispersidade do polímero [60].

Para se compreender e comparar o que ocorre quando os copolímeros SBS são misturados ao PS em termos de fluidez, é importante conhecer os índices de fluidez dos componentes puros. O índice de fluidez (g/10min.) dos copolímeros puros realizados em 200°C e 5,0 Kg, informados pelos fabricantes são inferiores a 1,0 para os copolímeros SBSLK e SBSRK, igual a 1,0 para o SBSLP, enquanto para

o SBSRP é de 9,0 g/10min. A maior fluidez do copolímero SBSRP em relação aqueles de $\overline{M_w}$ semelhante (SBSLP e SBSLK) está relacionada a sua estrutura radial, o que lhe confere baixa viscosidade e conseqüentemente maior fluidez.

A Figura 23 mostra os índices de fluidez do PS, HIPS e das misturas PS/SBS realizados a 190°C e 2,16Kg. Apesar do índice de fluidez estar relacionado inversamente com a massa molar do polímero, ou seja, quanto maior a massa molar, menor o índice de fluidez, verifica-se que esta relação não se aplica quando existem diferenças na composição e estrutura dos polímeros [60].

Comparando-se a amostra comercial de HIPS utilizada como referência e o PS observa-se que o índice de fluidez do HIPS (2,3 g/10min.) é levemente inferior ao índice de fluidez do PS (2,6 g/10min.) selecionado para modificação com os elastômeros termoplásticos. As polidispersidades de ambos são idênticas e de valor igual a 1,85, sendo a massa molar do PS superior. No caso de amostras comerciais a fluidez das resinas não depende somente da massa molar, mas do teor de óleo mineral adicionado, um lubrificante interno que é utilizado para diminuir a viscosidade do polímero e auxiliar o seu processamento reduzindo as forças de cisalhamento entre as moléculas. O PS deste caso com $\overline{M_w}$ igual a 225000 g/mol possui aproximadamente 4% de óleo, enquanto o HIPS com $\overline{M_w}$ igual a 170000 g/mol contém aproximadamente 2,5% do mesmo óleo [1].

Neste trabalho não foi utilizado lubrificante interno nas misturas para avaliar-se somente o tipo de SBS utilizado.

Observa-se que ocorre um aumento ou diminuição do valor do índice de fluidez das misturas em função do tipo de SBS ou do índice de fluidez deste. Isto ocorre porque os copolímeros possuem índices de fluidez maiores ou menores que o da matriz de poliestireno e quando misturados tendem a aumentar ou baixar a fluidez da mistura. Observa-se que o IF das misturas PS/SBSLK e PS/SBSRK diminui com o aumento do teor do copolímero de 5 a 15%. Esses copolímeros possuem índice de fluidez menor que 1 g/10min e o seu acréscimo na mistura, portanto, baixa a sua fluidez. Algumas misturas podem ter a sua fluidez tão reduzida que durante o seu processamento na extrusora podem entupir o cilindro tornando-se inviável nas condições pré-estabelecidas, e em alguns casos o desmonte do equipamento é necessário para a realização da limpeza. Isto ocorreu com as misturas SBSRK10 e SBSRK15 durante o seu processamento em grande quantidade (2Kg) na extrusora

de laboratório, sendo que o índice de fluidez das misturas foi de 1,3 e 0,8 g/10min, respectivamente.

O aumento do teor do SBSRP nas misturas com PS aumenta a fluidez da mistura, uma vez que este copolímero possui alto índice de fluidez (9,0 g/10min) em relação a matriz de PS e atua como um lubrificante interno diminuindo o esforço do equipamento e facilitando a processabilidade destas misturas. O valor do IF das misturas de PS/SBSRP aumentou de 3,1 para 4,4 g/10min com a adição de 5 a 15% do SBS.

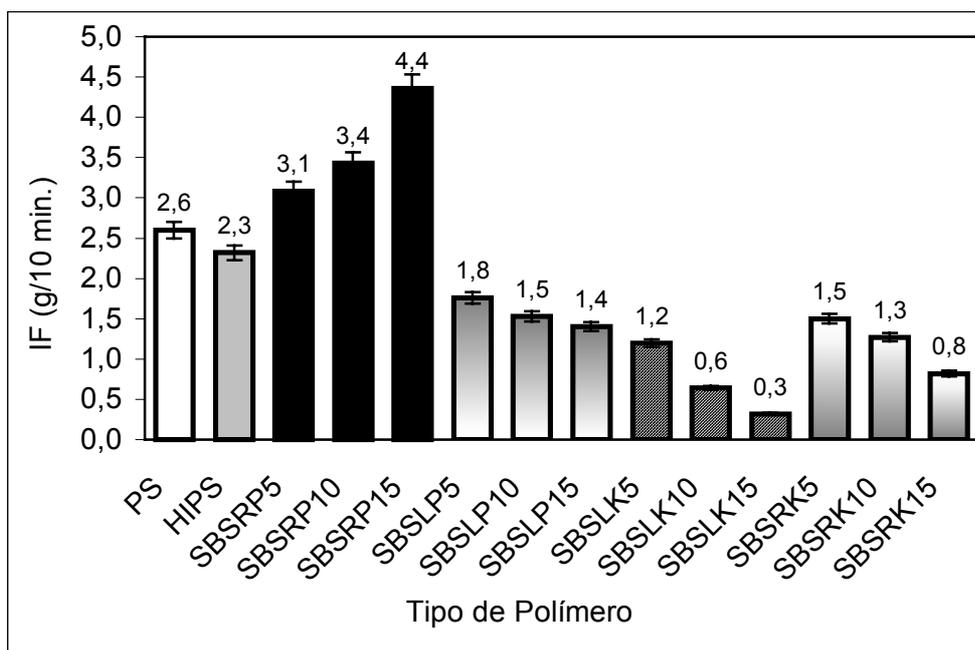


Figura 23: Índice de Fluidez do PS, HIPS e misturas PS/SBS medidos à 190°C e 2,16 Kg

5.4 Avaliação do Comportamento Reológico das Misturas PS/SBS

A Tabela 7 mostra os valores de viscosidade aparente (η_{ap}) medida em três taxas de cisalhamento a 200°C, do PS e HIPS puros e das misturas PS/SBS com teores de 5, 10 e 15% de elastômero. Todos os polímeros e misturas apresentaram comportamento não-Newtoniano, ou seja, as viscosidades decresceram com o aumento da taxa de cisalhamento de 5 a 1400 s^{-1} . Este comportamento, já era esperado uma vez que os polímeros no estado viscoso são pseudoplásticos e o aumento da taxa de cisalhamento causa desentrelaçamentos das macromoléculas com uma diminuição acentuada da viscosidade em taxas elevadas.

O aumento do teor de SBS na matriz de PS aumentou a viscosidade das misturas mais ou menos dependendo das características do elastômero, ou seja, a estrutura molecular, massa molar e polidispersão.

No caso dos copolímeros, SBSLK, SBSLP e SBSRK que elevam a viscosidade das misturas PS/SBS mediante acréscimo do teor de copolímero. Isto ocorre porque estes copolímeros possuem viscosidade complexa maior que a viscosidade da matriz de PS.

Tabela 7: Viscosidade Aparente x Taxa de Cisalhamento das Misturas PS/SBS com Teores de 5, 10 e 15% de Copolímero Tribloco

Taxa de Cisalhamento (s^{-1})	Viscosidade Aparente (Pa.s)		
	SBSLK5	SBSLK10	SBSLK15
12	5065	5682	6127
600	287	310	343
1400	148	158	175
	SBSLP5	SBSLP10	SBSLP15
12	2793	3017	3020
600	166	182	182
1400	89	94	97
	SBSRK5	SBSRK10	SBSRK15
12	3090	3458	3816
600	176	192	204
1400	92	100	107
	SBSRP5	SBSRP10	SBSRP15
12	2511	2492	1927
600	155	154	140
1400	82	82	74
	PS	HIPS	
12	4118	4419	
600	248	301	
1400	129	160	

No caso do SBS radial de menor massa molar e maior índice de fluidez observa-se um comportamento inverso. O efeito da polidispersão pode ser desconsiderado neste caso porque os quatro copolímeros utilizados possuem

valores equivalentes ($I \approx 1,05$). Os copolímeros lineares SBSLK e SBSLP de massas molares equivalentes ($\overline{M_w} \approx 150000$ g/mol) possuem cadeias tribloco com blocos centrais de PB e duas extremidades de PS que interagem fisicamente com o PS homopolímero, elevando a viscosidade do sistema PS/SBS. Os copolímeros radiais SBSRK e SBSRP possuem cadeias em bloco tipo estrela com blocos centrais de PB e quatro extremidades de PS que interagem com o PS homopolímero. Estes devido ao fato de possuírem quatro extremidades, que podem ser consideradas “ramificações longas”, devem facilitar a interação com a matriz. No entanto, a ordem de grandeza das ramificações é que irá influenciar um maior ou menor entrelaçamento. No caso do SBSRP estes devem ter baixo grau de entrelaçamento entre as suas extremidades ou blocos de PS com a matriz, atuando mais como lubrificante interno.

A Figura 24 mostra a variação da viscosidade aparente com a taxa de cisalhamento a 200°C do PS puro, do HIPS e das misturas SBSRK15 e SBSRP15, as quais apresentam respectivamente as curvas de viscosidade aparente *versus* taxa de cisalhamento mais próxima e mais distante daquela do HIPS usado como referência. Ambos os copolímeros SBSRK e SBSRP das misturas são radiais e com polidispersão idênticas, então se considera que a mistura SBSRK15 apresenta o comportamento mais próximo do apresentado pelo HIPS porque possui maior massa molar em relação ao SBSRP15.

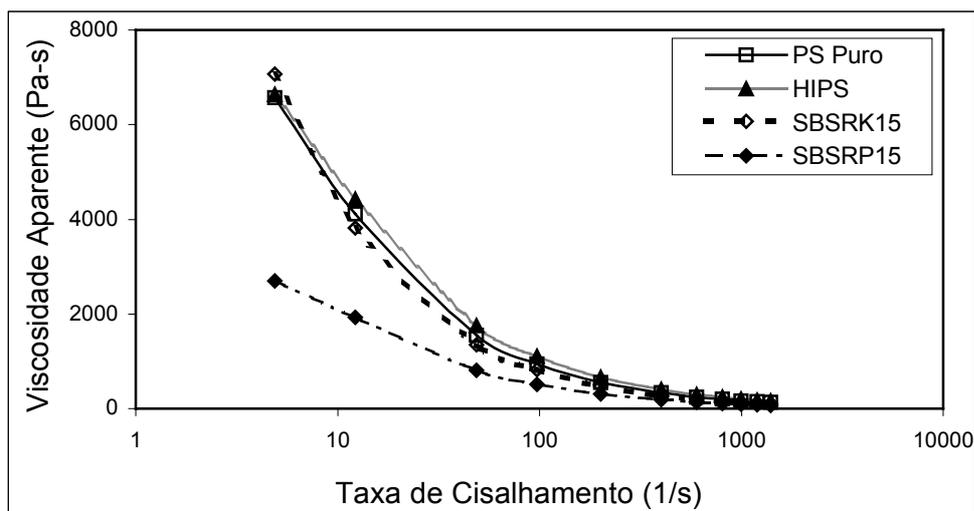


Figura 24: Variação da Viscosidade Aparente x Taxa de Cisalhamento do PS, HIPS, SBSRK15 e SBSRP15 a 200 °C

5.5 Temperaturas de Transição Vítreas das Fases PS e PB em Função do Tipo de SBS

Para se avaliar as temperaturas de transição vítrea das fases de PS e PB das misturas PS/SBS realizou-se a análise dinâmico-mecânica de filmes sob tensão do PS, HIPS e das misturas PS/SBS com variação da temperatura de -110°C a 120°C , com rampa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ na frequência de 1 Hz.

O comportamento dinâmico-mecânico de sistemas heterogêneos além das condições de análise dependem de fatores como composição, morfologia das fases, adesão entre as fases e propriedades individuais dos componentes [26].

No caso das misturas imiscíveis PS/SBS e do copolímero graftizado HIPS aparecem duas Tgs, uma devido ao bloco de PB (em torno de -80°C) e outra devido ao bloco de PS (em torno de 106°C), ou seja, a matriz do homopoliestireno se compatibiliza com o poliestireno presente nos blocos do copolímero SBS.

A Figura 25 apresenta as curvas de módulo de perda na faixa de temperatura de -125°C a -25°C , com os valores de temperatura de transição vítrea (T_g) da fase PB assinalados para cada mistura de PS/SBS e no HIPS, determinado como o máximo do pico de módulo de perda (E'').

A fase de PB presente no HIPS apresentou T_g em aproximadamente -73°C e as misturas SBSRP15, SBSLP15, SBCLK15 e SBSRK15, todas com 15% de elastômero, apresentaram T_g respectivamente em -82°C , -85°C , -87°C e -90°C . Esta variação em torno de 8°C é observada nos copolímeros comerciais devido à variações na microestrutura, na estrutura do copolímero e massa molar definidos na síntese dos copolímeros [16]. Uma vez que os blocos de PB se mantêm em domínios, estes valores não variam significativamente nas misturas com PS. É conhecido que a configuração cis do PB apresenta menor T_g em relação a trans e vinílica por ser mais flexível [43]. A massa molar também influencia no valor da T_g . Assim quanto menor a M_n dos blocos de PB, menor será a T_g da fase elastomérica.

Todas as misturas apresentaram temperatura de flexibilização da fase inferior a apresentada pelo HIPS, sendo esta diferença considerável e em torno de 9 a 17°C , o que pode vir a ter influência nas propriedades mecânicas da mistura a 25°C

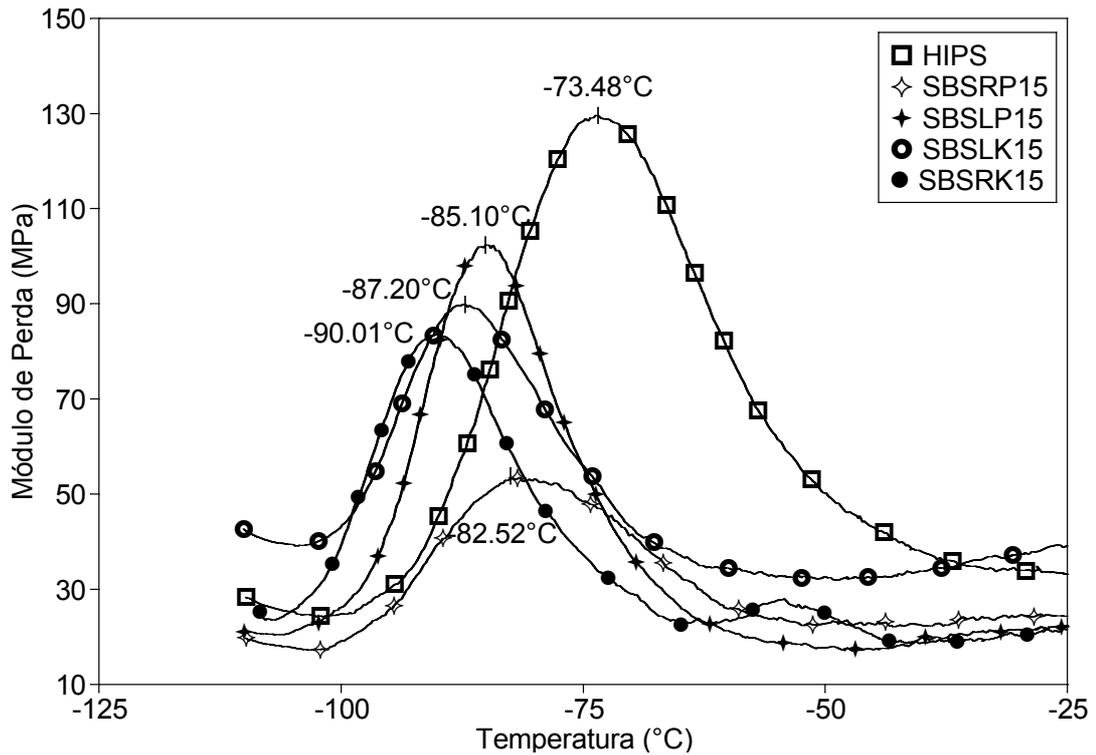


Figura 25: Curvas do Módulo de perda x Temperatura na faixa de -125°C a -25°C do HIPS e das Misturas PS/SBS

A Figura 26 da mesma maneira que a anterior mostra as curvas de módulo de perda na faixa de temperatura de 50°C a 125°C , com os valores da T_g da fase PS das misturas PS/SBS, HIPS e do PS puro assinalados, sendo o máximo da curva neste intervalo. O PS homopolímero apresentou T_g de 106°C , e o HIPS apresentou T_g a 105°C , sendo estes valores bastante próximos já esperado. As misturas SBSLK15, SBSLP15, SBSRK15 e SBSRP15 apresentaram T_g respectivamente em 108°C , 104°C , 101°C e 95°C .

A variação da T_g da fase vítrea das misturas pode ser atribuída a variação do tamanho dos blocos de PS do copolímero SBS, quer seja o copolímero tribloco linear ou radial, com a diminuição da M_n do elastômero termoplástico linear ou radial, conforme já observado e postulado para os polímeros em geral.

Observa-se que os picos das curvas do módulo de perda tanto na região da transição vítrea da fase elastomérica ou vítrea apresentaram perfis e larguras diferenciadas, características de cada material, no entanto aqueles relativos a fase vítrea não são bimodais indicando uma boa homogeneização dos blocos de PS com a matriz de PS.

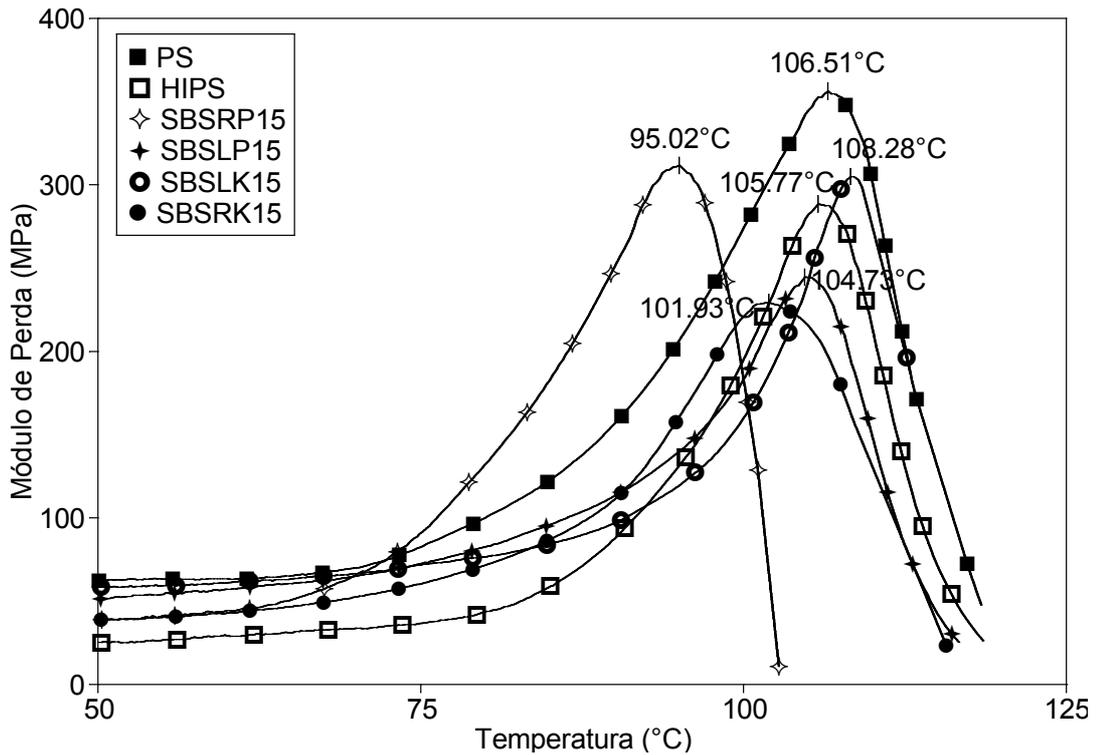


Figura 26: Módulo de perda x Temperatura do PS, HIPS e das Misturas PS/SBS com Teores de 15% de Copolímero

Segundo Sánchez e colaboradores [26] que prepararam misturas de PB com SBS em Banbury e analisaram a Tg destas, nenhuma mudança foi observada na transição vítrea dos blocos de PB na mistura em relação aquele do PB no SBS puro.

Para avaliar uma possível mudança na Tg das fases de PS e PB em função do teor do elastômero termoplástico foram analisadas as misturas PS/SBSRP com teores de 5, 10 e 15% de SBS.

A Figura 27 mostra as curvas de módulo de perda *versus* temperatura na faixa de -125°C a 125°C e os valores da Tg das fases PS e PB nas misturas SBSRP5, SBSRP10 e SBSRP15 analisadas nas mesmas condições das demais misturas. Não se observou nenhuma mudança significativa na transição vítrea de ambas as fases de PS e PB, observando uma variação de 5°C a 6°C com o aumento do elastômero termoplástico na mistura.

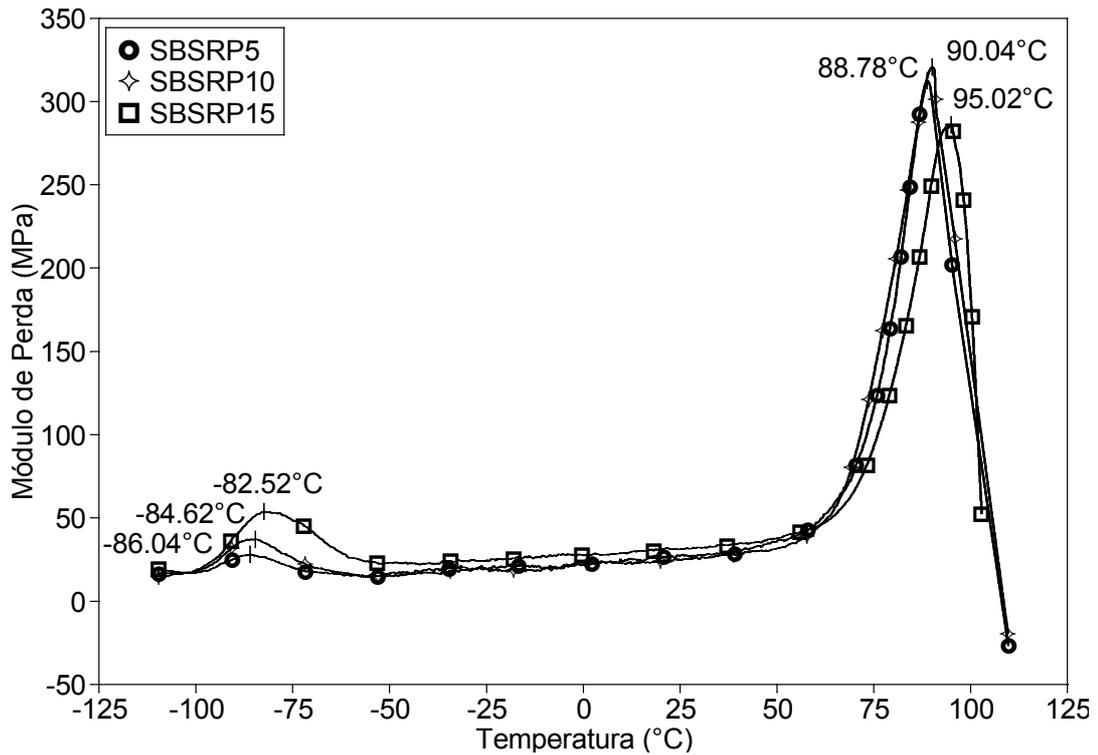


Figura 27: Módulo de perda x Temperatura das Misturas SBSRP5, SBSRP10 e SBSRP15

A Figura 28 apresenta o espectro de relaxação dinâmico-mecânica do PS puro, HIPS e das misturas de PS com 15% de SBS onde se observa um *plateau* que determina o módulo de armazenamento dos polímeros. Na faixa de aplicação da mistura que é acima da T_g do PB 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.

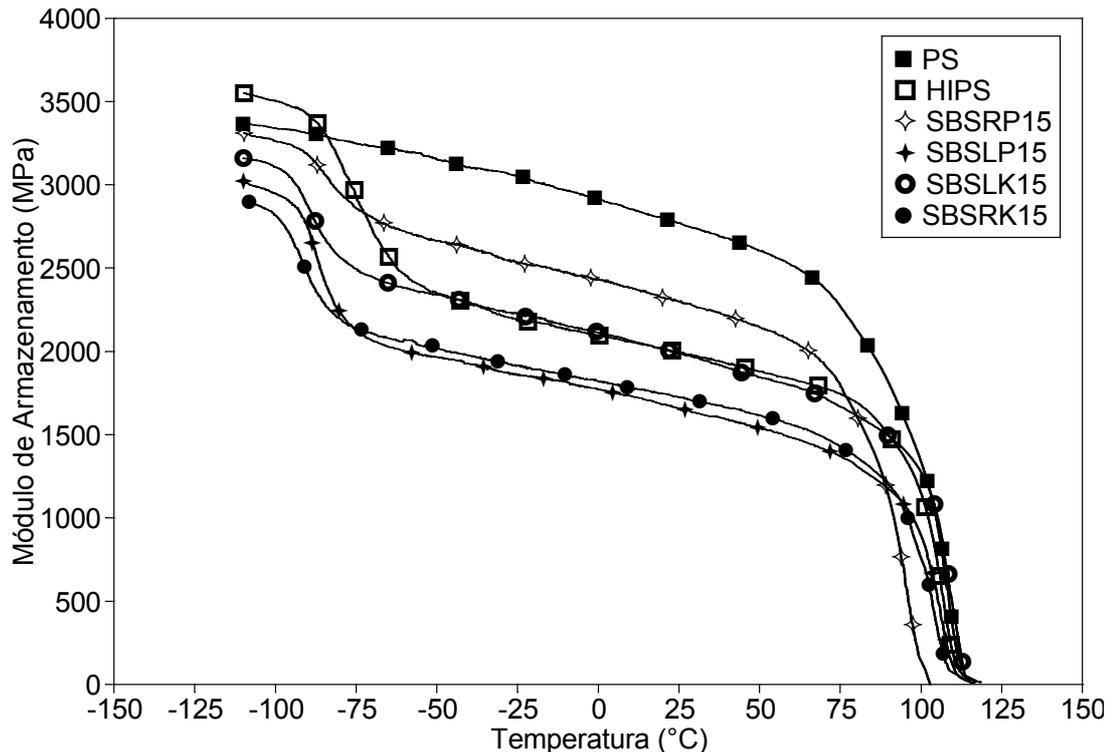


Figura 28: Módulo de Armazenamento x Temperatura do PS, HIPS e das Misturas PS/SBS com Teores de 15% de Copolímero

5.6 Avaliação Morfológica

A morfologia final de um sistema é uma conseqüência da natureza química do material, do seu processamento, da composição e da razão de viscosidades entre os componentes. O tamanho, a forma e a distribuição dos domínios da fase dispersa são resultantes de efeitos no estado amorfo-viscoso, ou efeitos viscoelásticos, equilibrados pela tensão interfacial e condições de mistura. A redução no tamanho da fase dispersa dentro de certo limite é importante no resultado final, pois aumenta a área interfacial e melhora a transferência de tensões impostas ao material [37].

As Figuras 29 e 30 mostram microfotografias obtidas em MET do HIPS contrastado em OsO₄ com aumentos de 60 mil vezes e 12 mil vezes, respectivamente, nas quais pode-se observar a morfologia tipo salame, conforme já descrita na literatura [2]. Esta morfologia é uma conseqüência do processo de síntese do HIPS, através da polimerização em massa. A fase oclusa de PS (clara) possui cerca de 0,1µm de diâmetro, enquanto o tamanho da partícula observada (PB(escuro) + PS ocluso) possui em torno de 1,42µm. Segundo a literatura [2], existe um tamanho de partícula mais efetivo para a tenacificação do HIPS sendo

preferíveis distribuições bimodais de 1 a 2 e 3 a 4 μm , pois partículas com diâmetro médio menor que 1,0 μm não contribuem para a resistência ao impacto do material.

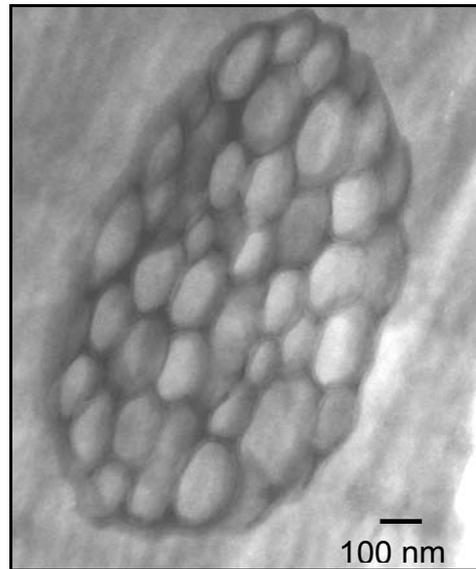


Figura 29: Microfotografia de MET do HIPS, aumento de 60000 X

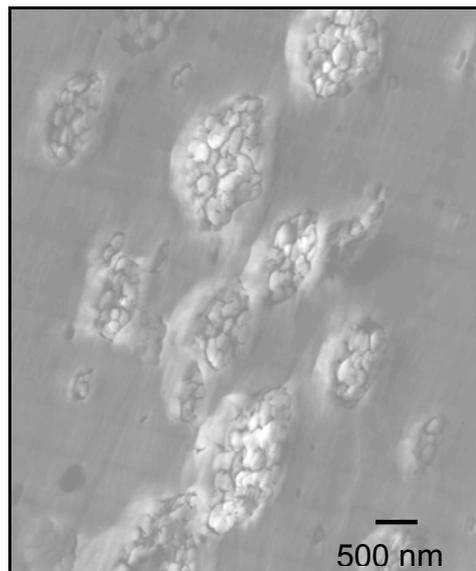


Figura 30: Microfotografia de MET do HIPS, aumento de 12000 X

A Figura 31 apresenta a microfotografia de MET da mistura SBSRP5 em aumento de 50 mil vezes, contrastada em OsO_4 , na qual pode se observar que o polibutadieno (escuro) do copolímero presente na mistura e o PS (claro) conforme já sabido serem imiscíveis, apresentam também duas fases.

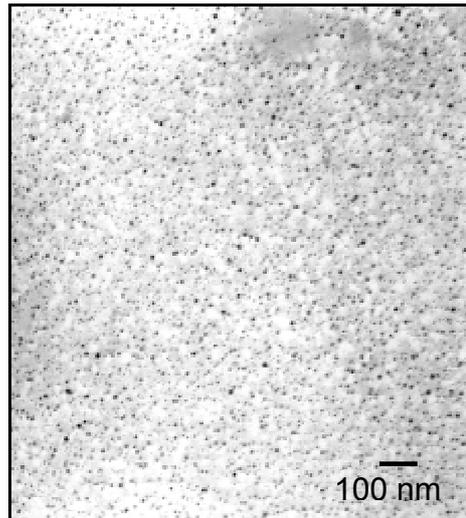


Figura 31: Microfotografia de MET da mistura SBSRP5, aumento de 50000 X

Os blocos de estireno do copolímero SBS radial na microfotografia não se diferem da matriz do PS homopolímero, assim como não foram observadas duas transições vítreas distintas na curva de módulo de perda. Isto demonstra que existe miscibilidade entre os blocos externos do SBS pelo entrelaçamento destes nas cadeias do PS homopolímero. Tal fato pode ser comprovado pela presença de uma fase contínua (clara).

As partículas dispersas de polibutadieno são pontuais e possuem forma arredondada, com tamanho médio de partícula em torno de $0,00125\mu\text{m}$, muito aquém daquele observado no HIPS. Observa-se nesta uma dispersão fina e uma distribuição homogênea de tamanho de partículas de PB. Essas características apresentadas pela mistura SBSRP5 podem ser relacionadas à baixa viscosidade complexa do copolímero SBSRP ($191\text{ Pa}\cdot\text{s}$ a $200^\circ\text{C}/10\text{Hz}$) em relação àquela do PS puro ($904\text{ Pa}\cdot\text{s}$ a $200^\circ\text{C}/10\text{Hz}$) o que faz com que as partículas do copolímero sejam facilmente quebradas pela transferência de tensões de cisalhamento e se espalhem ou se distribuam na matriz de poliestireno.

A Figura 32 mostra a microfotografia de MET da mistura SBSLP15 com aumento de 30 mil vezes contrastada com OsO_4 . Esta mistura contém 15% de elastômero linear na qual se observam partículas de polibutadieno dispersas com forma irregular, tendo $1,2\mu\text{m}$ de comprimento e aproximadamente $0,5\mu\text{m}$ de largura. Tamanho de partícula consideravelmente maior que o observado para a mistura SBSRP5 que contém 5% do polímero radial. Esta variação no tamanho de partículas

de PB, uma vez que estas foram processadas nas mesmas condições e com a mesma matriz polimérica, pode ser atribuído a princípio ao maior teor de SBS. A matriz de PS possui viscosidade complexa (904 Pa.s a 200°C/10Hz) menor que a do copolímero SBSLP (3303Pa.s a 200°C/10Hz), então esta matriz reduz a habilidade de transferir tensões de cisalhamento ao copolímero possibilitando um maior tamanho médio das partículas de PB. Durante o processamento ou escoamento ocorrem aglomerações causadas por colisões de partículas que aumentam o tamanho médio destas [53].

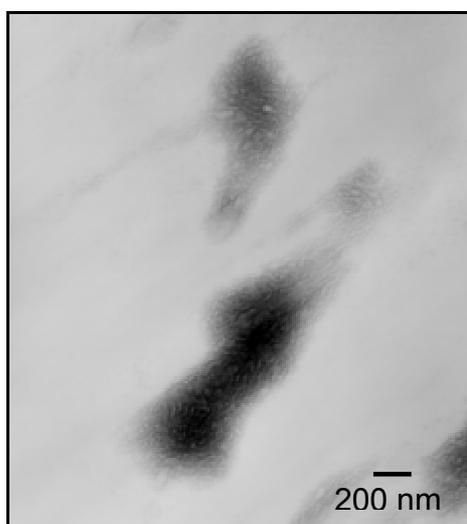


Figura 32: Microfotografia de MET da mistura SBSLP15, aumento de 30000 X

A Figura 33 apresenta a microfotografia da mistura SBSLK15 contendo 15% de SBS linear. No caso deste copolímero se observou uma inversão de fases onde o PB passa a ser teoricamente a fase contínua e o PS a fase dispersa. Para que haja inversão de fase real, é necessário que a massa seja continuamente agitada [1]. Neste caso as partículas PS apresentaram distribuição regular com tamanho médio de partículas em torno de 1,57 μ m. Esta inversão de fases é inesperada e estudos mais aprofundados devem ser realizados para se justificar a ocorrência deste fenômeno com teores de somente 15% de elastômero. No SBS têm-se 70% de PB, o que corresponde na mistura PS/SBS a 10,5% do elastômero.

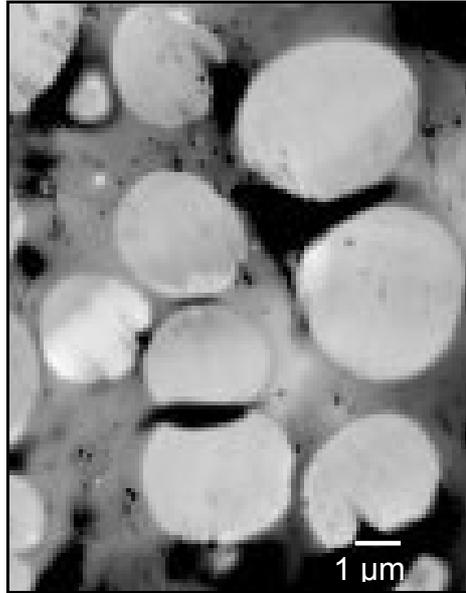


Figura 33: Microfotografia de MET da mistura SBSLK15, aumento de 6000 x

As análises de MET das demais misturas, tanto em tipo quanto em composição, não foram realizadas por não existir mais tempo hábil, devido a complexidade da técnica e disponibilidade de horas no equipamento. Entretanto, as análises de MET que se conseguiu realizar neste trabalho mostram o potencial como ferramenta na avaliação da morfologia das misturas.

5.7 Avaliação do Comportamento Mecânico

A obtenção de misturas por extrusão é uma das técnicas utilizadas para a tenacificação de polímeros frágeis pela incorporação de um elastômero formando uma segunda fase dispersa. Características estruturais dos elastômeros, tais como estrutura e T_g e características morfológicas da blenda, tais como tamanho médio de partícula e sua distribuição definem a eficiência da tenacificação da blenda. Com relação aos ensaios de tração, parâmetros como taxa de deformação e temperatura também afetam a resposta mecânica dos polímeros [24].

A Figura 34 mostra as curvas tensão-deformação do PS, HIPS e misturas de PS com 10% de SBS a 25°C, obtidas em ensaios de tração com taxa de deformação de 10 mm/min. Verifica-se que as misturas passam a apresentar ponto de escoamento diferentemente do comportamento apresentado pelo PS que apresenta fratura frágil. As misturas PS/SBS apresentam então fratura dúctil similar ao HIPS,

com tensão de escoamento e deformação de rupturas diferenciadas devido aos diferentes tipos de elastômeros.

A elongação de cada mistura é dependente do teor e do tamanho de partículas de borracha e da massa molar da matriz. As misturas de PS/SBS com 10% de elastômero apresentaram deformação na ruptura de 8, 10, 13 e 19% inferiores à observada para o HIPS que foi igual a 23%. Considerando-se que o teor do elastômero PB no HIPS é de 6% e os teores de PB nas misturas SBSRP10 de 5% e nas SBSLK10, SBSLP10 e SBSRK10 é de 7%, a maior elongação de ruptura observada no HIPS não se deve ao teor de PB, mas por este apresentar graftização e principalmente pelo tamanho das partículas de borracha (1,42 μm) maior em relação as partículas de PB das misturas.

Entre as misturas PS/SBS mostradas na Figura 34, a que apresentou maior elongação de ruptura foi a SBSRK10 e isto pode ser relacionado a dois motivos: a) a mistura foi pré-misturada, o que melhorou a interação entre as suas fases permitindo maior deformação da mesma e b) o copolímero SBSRK é o de maior massa molar e a relação entre massa molar e elongação de ruptura é proporcional. Comparando-se essa mistura com a SBSRP10 de menor elongação de ruptura deve-se levar em consideração que esta última possui o copolímero com menor teor de PB (50%) e conseqüentemente, o menor teor de PB (5%). Esse fato e o tamanho de partículas extremamente pequeno (0,00125 μm) contribuíram para sua menor elongação em relação às demais misturas.

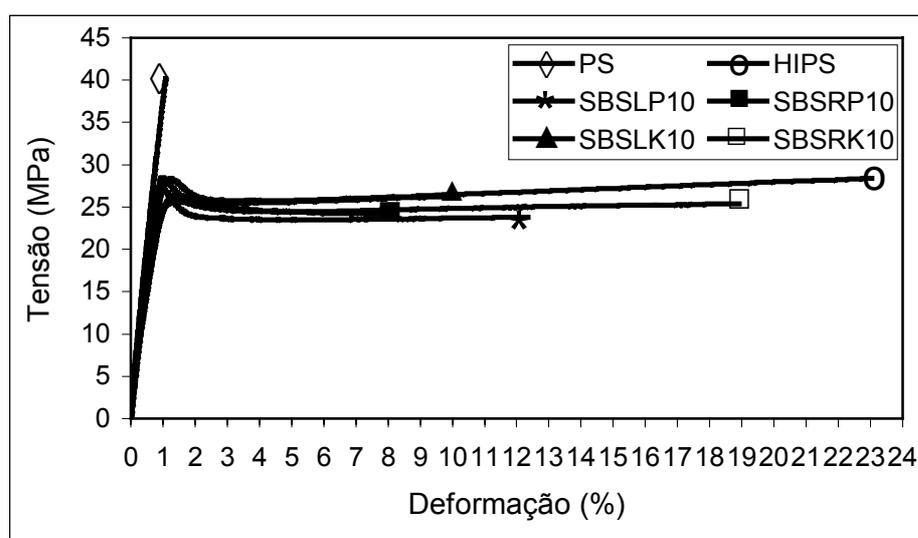


Figura 34: Tensão x Deformação do PS, HIPS e misturas PS/10%SBS

A Figura 35 mostra as curvas de tensão-deformação das misturas PS/SBSLP com teores de 5, 10, 15 e 20% do copolímero. Observa-se que o aumento do teor de elastômero na mistura, diminui a tensão de escoamento e de ruptura e aumenta gradativamente a deformação de ruptura.

A diminuição das tensões de escoamento e ruptura com o aumento do teor de elastômero é um efeito esperado, entretanto a sua deformação maior ou menor é relacionado as propriedades do elastômero na mistura. O elastômero termoplástico SBSLP deforma-se facilmente podendo chegar a 850% de deformação quando tensionado, o que explica o aumento da deformação de ruptura mediante o aumento do teor de elastômero na mistura. Porém a elevação do teor de elastômero na mistura diminui a interação das fases PS e PB, o que pode enfraquecer a interface do sistema e dificultar a transferência de tensões entre as fases diminuindo a resistência da mistura [37].

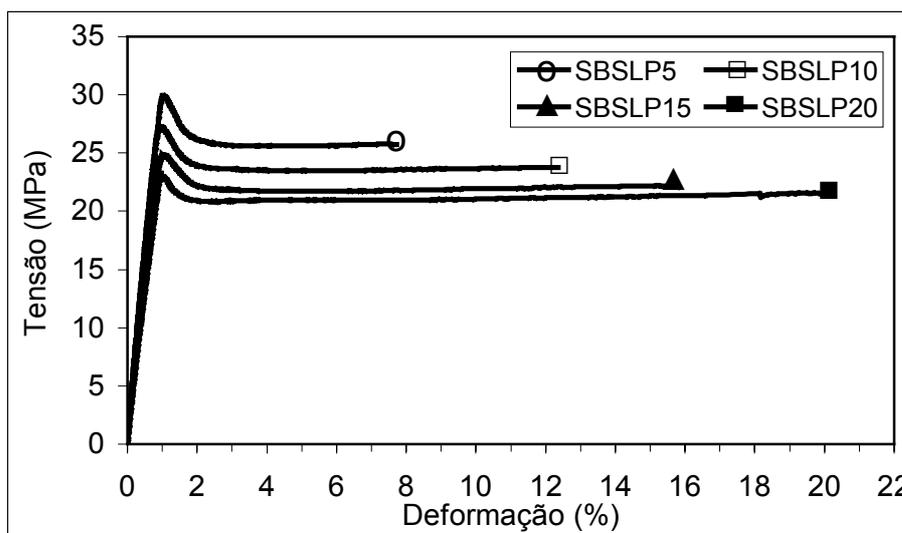


Figura 35: Tensão x Deformação das Misturas PS/SBSLP com Teores de 5, 10, 15 e 20% de Copolímero

A Tabela 8 mostra os valores de tensão e deformação de escoamento e tensão e deformação de ruptura a 25°C, obtidos em ensaios de tração com taxa de deformação de 10 mm/min do PS, HIPS e misturas PS/SBS com teores de 5, 10, 15 e 20% de todas as misturas com os copolímeros tribloco. Observa-se que o PS possui a maior resistência a ruptura (40 MPa) e deformação em torno de 1%. Isto está relacionado à estrutura química do PS que possui anéis aromáticos em suas cadeias laterais que conferem rigidez a este polímero tornando-o um polímero vítreo.

O HIPS apresenta tensão de escoamento e ruptura igual a 28 MPa, enquanto a sua deformação na ruptura é extremamente aumentada, o que justifica o seu alto impacto.

Ainda na Tabela 8, observa-se que a tensão de escoamento e de ruptura das misturas PS/SBS variam com o aumento do teor de elastômero nestas, diminuindo em todos os casos apenas em função da quantidade de elastômero. Verifica-se que ocorre uma variação mais significativa da deformação na ruptura, sendo que o aumento desta é dependente tanto do teor como do tipo de elastômero. Nota-se que as misturas SBSRK15 e SBSLP20 apresentaram deformação na ruptura igual ao HIPS, porém apresentaram menor tensão de escoamento e de ruptura que este. Nenhuma alteração significativa na deformação de escoamento foi observada para todas as misturas. Quanto mais elastômero, menor a resistência da mistura.

Tabela 8: Valores Polímeros x Propriedades Obtidas por Ensaio de Tração com Taxa de Deformação de 10mm/min e 25°C

Polímeros/ Misturas	Tensão no Escoamento (MPa)	Deformação no Escoamento (%)	Tensão de Ruptura (MPa)	Deformação na Ruptura (%)
PS	-	-	40	1
HIPS	28	1,4	28	23
SBSRP5	31	1,2	26	6
SBSRP10	28	1,0	24	8
SBSRP15	26	1,0	21	11
SBSRP20	25	1,0	20	14
SBSRK5	30	1,6	29	14
SBSRK10	26	1,6	25	19
SBSRK15	23	1,7	22	23
SBSLP5	30	1,1	25	8
SBSLP10	27	1,1	23	13
SBSLP15	24	1,2	22	16
SBSLP20	22	1,2	21	21
SBSLK5	31	1,1	29	8
SBSLK10	26	1,5	26	10
SBSLK15	24	1,5	24	12
SBSLK20	22	1,3	21	14
Desvio Padrão	0,7	0,05	1,06	2,2

A Figura 36 apresenta os valores e tendência do módulo elástico do PS, do HIPS e das misturas PS/SBS com o aumento do teor de elastômero, calculados conforme a norma ISO 527-1. Observa-se que o PS puro, apresenta módulo igual a 4,4 GPa, enquanto o HIPS é igual a 2,9 GPa mostrando redução em torno de 34% devido à presença das partículas de borracha (PB+PS) e morfologia. Pode-se verificar que os módulos elásticos das misturas são menores que o do PS, no entanto são semelhantes ou maiores que aquele apresentado pelo HIPS, conforme o tipo e concentração do elastômero. Nas misturas, assim como no HIPS, estes valores dependem dos valores de módulo dos componentes e de suas frações volumétricas [50]. Como os elastômeros SBS possuem baixo módulo, aproximadamente 3MPa a 300% de deformação, à temperatura ambiente encontram-se no estado borrachoso. A medida em que se aumenta o teor de elastômero na mistura, diminui-se o módulo elástico. Observa-se ainda que os valores dos módulos elásticos das misturas variam em torno de 12% das misturas contendo 5% para aquelas com 15% de elastômero.

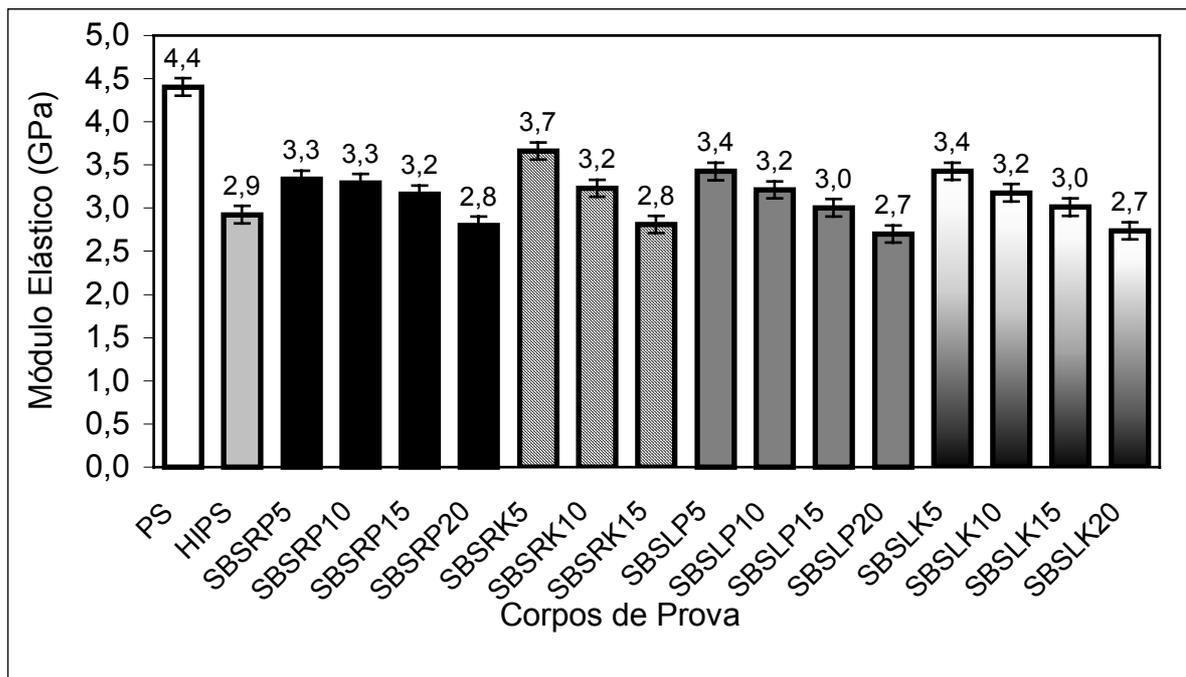


Figura 36: Módulos Elásticos do PS, HIPS e misturas PS/SBS

5.8 Avaliação da Resistência ao Impacto das Misturas PS/SBS

Os parâmetros que têm influência na resistência ao impacto de polímeros tenacificados são a concentração, tamanho de partículas, morfologia e as propriedades da fase tenacificadora. Como já foi mencionado, existe um tamanho médio de partículas mais efetivo para a tenacificação do polímero sendo preferíveis distribuições bimodais de 1-2 e 3-4 μm , pois partículas com diâmetro médio menor que 1 diminuem a resistência ao impacto [2,13].

A Figura 37 mostra valores de resistência ao impacto a 20°C de amostras entalhadas de PS puro, HIPS e de misturas PS/SBS e a tendência destes com o teor de elastômero nas mesmas. Conforme esperado, o PS puro apresentou baixa resistência ao impacto (1,72 KJ/m^2) devido ao seu comportamento frágil uma vez que se encontra abaixo de sua T_g . O HIPS apresentou valor bem mais expressivo resistindo a 5,8 KJ/m^2 . Isto ocorre porque o HIPS além da fase rígida de PS possui uma fase dispersa e flexível de elastômero (PB). As partículas dispersas do elastômero absorvem a energia do impacto e dissipam esta 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. 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 ocorrer a fratura do material [2].

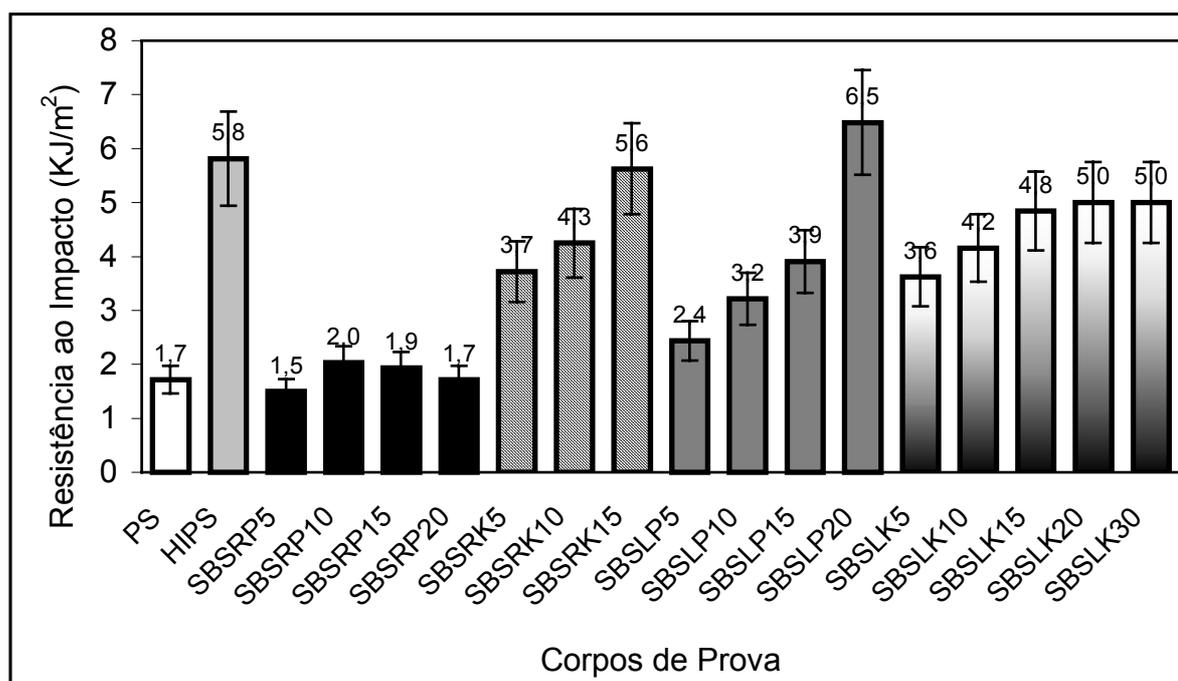


Figura 37: Resistência ao Impacto dos Corpos de Prova de PS, HIPS e das Misturas PS/SBS

Para as misturas PS/SBSRK, PS/SBSLP e PS/SBSLK observou-se que o aumento do teor do elastômero na mistura melhora a sua resistência ao impacto. Os melhores resultados foram obtidos com as misturas SBSLP20 (6,5 KJ/m²) e SBSRK15 (5,6 KJ/m²), ambos superando em mais de três vezes o valor obtido com o PS puro (1,7 KJ/m²) e atingindo valores comparáveis ao obtido com HIPS comercial. O resultado de impacto da mistura SBSLP20 significativamente maior que o da SBSLP15 pode ser devido ao maior teor (20%) de SBS nesta. Durante o processamento, este teor maior causa maior número de colisões com aglomeração das partículas de polibutadieno obtendo-se tamanho de partículas provavelmente maiores que as do SBSLP15 (1,2 μm) e portanto capaz de absorver melhor a energia do impacto [2,51]. O bom desempenho frente ao impacto da mistura SBSRK15 pode estar relacionado ao fato desta ter sido pré-misturada em extrusora de rosca simples antes da moldagem dos corpos de prova para o ensaio IZOD. A maior homogeneização da mistura em relação às demais, também com 15% de copolímero, pode ter sido um fator positivo.

As misturas de PS/SBSRP não melhoraram a resistência ao impacto da matriz PS, pois o copolímero SBSRP possui elevado teor de PS (50%), o que lhe confere baixa viscosidade. Assim, estas misturas apresentaram razão de viscosidades muito

pequena (<1) e durante o processamento na injetora, o cisalhamento facilmente rompe as gotículas do copolímero levando a tamanhos de partículas insignificantes ($0,00125\mu\text{m}$) com baixa capacidade de dissipar energia e de resistência ao impacto. Neste caso, considerando-se que o SBSRP tem massa molar da mesma ordem de grandeza que os demais lineares, além do maior teor de estireno, este pode ser um fator determinante na sua baixa resistência ao impacto.

De uma maneira geral as misturas SBSLK com estrutura linear apresentaram boa resistência ao impacto sendo levemente inferior ao do HIPS, bem como bons valores de módulo elástico. Um aumento do teor de elastômero na mistura de 15 a 30% não tem efeito ou não aumenta a sua resistência ao impacto devido aos tipos de estrutura linear. Observa-se que tanto as misturas SBSLK e as SBSRK com estruturas linear e radial, com menor e maior massa molar, respectivamente, apresentaram bons resultados de resistência ao impacto. Verifica-se neste caso que existe influência do tipo de estrutura e massa molar e que o comportamento da mistura, no caso semelhante, é resultado da combinação destes dois parâmetros. Ou seja, a “ramificação” da estrutura, ou não linearidade deve ser compensada por uma maior massa molar.

6 CONCLUSÕES

Pelas diferentes técnicas de análise para avaliar a modificação das propriedades do PS, observou-se que o copolímero tribloco, SBS, provocou mudanças significativas nas propriedades reológicas, mecânicas e morfológicas nas misturas deste com o PS.

Com relação às propriedades reológicas concluiu-se que a variação destas estão intimamente relacionadas com a viscosidade, estrutura química e massa molar do copolímero puro e da matriz polimérica.

Pelos estudos de reologia observou-se que o perfil do extrudado das misturas é uma consequência da razão de viscosidade entre o SBS e a matriz de PS. Razões de viscosidade de misturas maiores que um elevam a viscosidade do sistema gerando perfis irregulares durante o processamento da mistura. Misturas com razão de viscosidades menor que um baixam a viscosidade do sistema mediante aumento no teor de copolímero na mistura apresentando perfis lisos e boa processabilidade.

O sistema PS/SBSRP de estrutura radial apresentou excelente processabilidade durante a extrusão e injeção, no entanto apresentou resistência ao impacto insatisfatória. Em contra-partida, as demais misturas, PS/SBSLP, PS/SBSLK e PS/SBSRK com processamento mais difícil apresentaram melhor resistência ao impacto.

Com relação ao comportamento mecânico, o SBS pode ser utilizado em diferentes concentrações como tenacificador do PS, pois este quando misturado ao PS causa aumento na deformação elástica e queda no módulo elástico garantindo tenacidade ao material à medida que se acrescenta elastômero ao sistema. Em compensação tem-se uma diminuição da resistência à tração da mistura.

Verifica-se com relação a tenacificação do PS que os elastômeros termoplásticos apresentam bom potencial de uso desde que seja levado em consideração não só a sua estrutura e massa molar, mas também a sua concentração na mistura. Pode-se, portanto, através do balanço destes três fatores obter-se um material com boa tenacidade, uma vez que não se observa queda nos valores de módulo elástico, ao contrário, estes são aceitáveis e da ordem de grandeza do HIPS, para todos os elastômeros termoplásticos avaliados.

O aumento do teor dos elastômeros SBSLK, SBSLP e SBSRK aumentou a resistência ao impacto das misturas em relação ao PS puro podendo esta ser triplicada dependendo do tipo e teor de copolímero utilizado.

Levando-se em consideração o binômio módulo-resistência ao impacto pode-se verificar que as misturas com o elastômero de estrutura radial e alta massa molar, SBSRK, e aqueles com estrutura linear e massa molar média, SBSLK e SBSLP, apresentaram melhor performance.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar através de MET a morfologia de misturas de polímeros rígidos (amorfos ou cristalinos) modificados com elastômeros, tipo PS/SBS, Poliolefinas/SBS e o efeito do processamento sobre as propriedades das misturas.

Obtenção de HIPS através da síntese de PS/SBS em reator e avaliação das propriedades finais comparativamente ao HIPS comercial.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Boletim Técnico, "Innova-Etilbenzeno, Estireno, Poliestireno", 1998.
- 2 Grassi, V. G. e Forte, M.M.C., **Aspectos Morfológicos e Relação Estrutura-Propriedades de Poliestireno de Alto Impacto**, Polímeros: Ciência e Tecnologia, v.11, n°3, p.158-168, 2001.
- 3 Wang, Z., Chan, C.M., Zhu, S.H. and Shen, J., **Compatibilization of Polystyrene and Low Density Polyethylene Blends by a Two-step Crosslinking Process**, Polymer, v.39, n°26, p.6801-6806, 1998.
- 4 Kayano, Y., Keskkula, H.; Paul, D. R., **Evaluation of the Fracture Behavior of Nylon 6/SEBS-g-MA Blends**, Polymer, v.38, n°8, p.1885-1902, 1997.
- 5 Holden, G., Legge, N.R., Quirk, R, Schroeder, H.E., **Thermoplastic Elastomers**, 2ª edição, Hanser Publisher, Munich, 1996.
- 6 <http://www.psrc.usm.edu>, The University of Southern Mississippi, USM School of Polymers and High Performance Materials, 16/04/2003.
- 7 Fred, W., Billmeyer Jr., **Textbook of Polymer Science**, 2ª Edição, 1971.
- 8 Yang, Y., Chiba, T., Saito, H., Inoue, T., **Physical Characterization of a Polyolefinic Thermoplastic Elastomer**, Polymer, v.39, n°15, 1998.
- 9 Asaletha, R., Kumaran, M.G., Thomas,S., **Thermoplastic Elastomers from Blends of Polystyrene and Natural Rubber: Morphology and Mechanical Properties**, European Polymer Journal, v.35, p.253-271, 1999.
- 10 Utracki, L. A., **Polymer Alloys and Blends**, Hanser Pub., Munich, 1989.
- 11 Joseph, S., Oommen, Z., Thomas, S., **Melt Elasticity and Extrudate Characteristics of Polystyrene/Polybutadiene Blends**, Materials Letters, v.53, p.268-276, 2002.
- 12 Wang, T., Huang, F., **Preparation and Characterization of Novel Thermoplastic Elastomers by Step/Chain Transformation Polymerization**, Polymer, v.41, p.5219-5228, 2000.
- 13 Bretas, R.E.S., D'Avila, M.A., **Reologia de Polímeros Fundidos**, Editora da UFSCar, 2000.

-
- 14 <http://www.psrc.usm.edu/spanish/sbs.htm> 16/04/2003
- 15 Sakurai S., Aida S., Nomura S., **Mechanical Properties of Polystyrene-Block-Polybutadiene-Block-Polystyrene Triblock copolymers Crosslinked in the Disordered State**, Polymer, v40, p.2071-2076, 1999.
- 16 Heino M., Kirjava J., Hietaoja P., Seppälä J., **Compatibilization of Polyethylene Terephthalate/ Polypropylene Blends with Styrene-Ethylene/Butylene-Styrene (SEBS) Block Copolymers**, Journal Applied Polymer Science, v65, n°2, p.241-249, 1997.
- 17 Manson, J.A., Sperling, L.H., **Polymer Blends and Composites**, Plenum Press, New York and London, 1981.
- 18 Shan, C., Soares, J.B.P., Penlidis, A., **HDPE/LLDPE Reactor Blends with Bimodal Microstructures-Part II: Rheological Properties**, Polymer, v.44, p.177-185, 2003.
- 19 Mirabella Jr., F.M., **Impact Polypropylene Copolymers: Fractionation and Structural Characterization**, Polymer, v.34, n°8, p.1729-1735, 1993.
- 20 Russel, K.E., **Free Radical Graft Polymerization and Copolymerization at Higher Temperatures**, Progress in Polymer Science, v.27, p.1007-1038, 2002.
- 21 Yuan, G., Zhao, Y., **Grafting of Liquid Crystalline Polymers on a Styrene-Butadiene-Styrene Triblock Copolymer and Orientation Induction**, Polymer, v.38, n°1, p.119-125, 1997.
- 22 Athawale, V., Kolekar, S., **Interpenetrating Polymer Networks Based on Polyol Modified Castor Oil Polyurethane and Polymethyl Methacrylate**, European Polymer Journal, v.34, n°10, p.1447-1451, 1998.
- 23 Xie, H-Q., Guo, J-S., **Adhesives Made from Interpenetrating Polymer Networks for Bonding Rusted Iron Without Pretreatment**, Int. J. Adhesion and Adhesives, v.17, n°3, p.223-227, 1997.
- 24 Canevarolo, S.V.Jr., **Ciência dos Polímeros - Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros**, Editora Artliber Ltda, São Paulo, 2002
- 25 Noshay, A., McGrath, J.E., **Block Copolymers – Overview and Critical Survey**, Academic Press, New York, 1977.

-
- 26 Sanchez, E.V., Ribelles, J.L.G., Pradas, M.M., Figueroa, B.R., Colomer, F.R., **Morphology and Thermomechanical Properties of Blends of Styrene-Butadiene-Styrene Triblock Copolymer with Polystyrene and Syndiotactic Polybutadiene Homopolymers**, European Polymer Journal, v36, p.1893-1901, 2000.
- 27 Lü, H., Zheng, S., **Miscibility and Phase Behavior in Thermosetting Blends of Polybenzoxazine and Poly(ethylene oxide)**, Polymer, Aceito em Maio de 2003, Não Publicado.
- 28 Ramesh, S., Yahaya, A.H., Arof, A.K., **Miscibility Studies of PVC Blends (PVC/PMMA and PVC/PEO) Based Polymer Electrolytes**, Solid State Ionics, v.148, p.483-486, 2002.
- 29 Cameron, N., Cowie, J.M.G., Ferguson, R., Ribelles, J.L.G., Más Estelles, J., **Transition from Miscibility to Immiscibility in Blends of Poly(methyl metacrilato) and Styrene-acrylonitrile Copolymers with Varyng Copolymer Composition: A DSC Study**, European Polymer Journal, v.38, p.597-605, 2002.
- 30 Shine, A.D.; Smith, S.D.; Noda, I., U.S. Patent 5 567 769, 1996.
- 31 Atheunisse, C., U.S. Patent 5 474 855, 1995.
- 32 Wang, Z.Chan, C., U.S. Patent 6 063 867, 2000.
- 33 Kreibich, K., Hagel, K., U.S. Patent 3 230 186, 1966.
- 34 Recklinghausen, M., Recklinghausen, K., The Patent Office London, 932 900.
- 35 Hermes, H.E. and Higgins, J.S., **Effects of Processing Conditions and Copolymer Molecular Weight on the Mechanical Properties and Morfology of Compatibilized Polymer Blends**, Polymer Engineering and Science, v38, n°5, p.847-856, 1998.
- 36 D'Orazio, L., Guarino, R., Mancarella, C., Martuscelli, E., Cecchin, G., **Isotatic Polypropylene/Polystyrene Blends: Effects of the Addition of a Graft Copolymer of Propylene with Styrene**, Journal Applied Polymer Science, v.65, n°8, p.1539-1553, 1997.

-
- 37 Melo, T., Carvalho, L., Calumby, R., Brito, K., D'Almeida, J., Spieth, E., **Propriedades Mecânicas e Morfologia de uma Blenda Polimérica de PP/HIPS Compatibilizada com SEBS**, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.10, nº2, p.82-89, 2000.
- 38 Greguric, T. H., Rek, V., Jelcic, Z., Hace, D., and Gomzi, Z., **Determination of the Kinetic Parameters of the Thermal Oxidative Degradation of Styrene/Butadiene Copolymers**, *Polymer Engineering and Science*, v39, p.1394-1397, 1999
- 39 Radonjic, G., **Compatibilization Effects of Styrenic/Rubber Block Copolymers in Polypropylene/Polystyrene Blends**, *Journal of Applied Polymer Science*, v.72, p.291-307, 1999.
- 40 Sardelis, K., Michels, H.J., Allen, G., F.R.S., **Toughened Polystyrene Containing Block, Graded Block and Randomized Copolymers of Butadiene-Styrene**, *Polymer*, v.28, p.244-250, 1987.
- 41 Salomons, G.J.;Singh, M.A.; Bardouille, T.; Foran, W.A., **Small-Angle X-ray Scattering Study of Craze Formation and Dynamics in Thermoplastics**, *American Chemical Society Macromolecules*, v32, p.1264, 1999.
- 42 Maestrini, C.; Merlotti, M.; Vighi, M.; Malaguti, E., **Second Fase Volume Fraction and Rubber Particle Size Determinations in Rubber-toughened Polymers: A Simple Stereological Approach and its Application to the Case of High Impact Polystyrene**, *Journal of Materials Science*, v.27, p.5994-6016, 1992.
- 43 Katime, I., Quintana, J.R., Price, C., **Influence of the Microestrutural on the Mechanical Properties of High-Impact Polystyrene**, *Materials Letters*, v.22, p.297-301, 1995.
- 44 Boletim Técnico, **“Toughened Blends of Polystyrene and Ethylene-Styrene Interpolymers”**, Dow Deutschland Inc, 1999.
- 45 Veenstra, H., Van Dam, J., de Boer, A.P., **On the Coarsening of Co-continuous Morphologies in Polymer Blends: Effect of Interfacial Tension, Viscosity and Physical Cross-links**, *Polymer*, v.41, p.3037-3045, 2000.

-
- 46 Paul, D.R., Newman S., **Polymer Blends**, Academic Press, San Diego, New York, 1978.
- 47 Odje, S., Vu-Khanh T., Cigana P., Favis B.D., **Influence of Triblock Copolymer Interfacial Modifiers on Fracture Behavior of Polystyrene/Ethylene-Propylene Rubber Blends**, Polymer Engineering and Science, v39, p.1265-1276, 1999.
- 48 Feng, H., Chaohui, Y., Tian, J., Feng, Z., Huang, B., **Compatibilization Effect of Graft Copolymer on Immiscible Polymer Blends: 1. LLDPE/SBS/LLDPE -g-PS systems**, Polymer, v.39, n°10, p.1787-1792, 1998.
- 49 Seo, Y., Hwang, S.S., Kim, K.U., **Influence of the Mechanical Properties of the Dispersed Phase Upon the Behavior of Nylon/Rubber Blends: Crosslinking Effect**, Polymer, v.34, n°8, p.1667-1675, 1993.
- 50 Guimarães, M.J., Rocha, M.C.G., Coutinho, F.M.B., **Polietileno de Alta Densidade Tenacificado com Elastômero Metalocênico: 1. Propriedades Mecânicas e Características Morfológicas**, Polímeros: Ciência e Tecnologia, v.12, n°2, p.76-84, 2002.
- 51 Rios-Guerrero, L., Keskkula, H., Paul, D.R., **Deformation Processes in High Impact Polystyrene as Revealed by Analysis of Arrested Cracks**, Polymer, v.41, p.5415-5421, 2000.
- 52 Wilkes, G.L., **An Overview of the Basic Rheological Behavior of Polymer Fluids with an Emphasis on Polymer Melts**, Journal of Chemical Education, v.58, n°11, p.880-892, 1981.
- 53 Lee, J. K., Han, C. D., **Evolution of Polymer Blend Morphology During Compounding in a Twin Screw Extruder**, Polymer, v.41, p.1799-1815, 2000.
- 54 Peón, J., Aguilar, M., Vega, J.F., del Amo, B., Martínez-Salazar, J., **On the Processability of Metallocene Catalysed Polyethylene: Effects of Blending with Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer**, Polymer, v.44, p.1589-1594, 2003.
- 55 Navarro, R. F., **Fundamentos de Reologia de Polímeros**, EDUCS, Caxias do Sul, 1997.

56 Scuracchio, C. H., Isayev, A.I., Bretas, R.E.S., **Estudo Microreológico de Blendas de Polietileno e Borracha SBR Reciclada e Desvulcanizada**, Anais do 6° Congresso Brasileiro de Polímeros, p.1785-1787.

57 Celso, F., **Obtenção, Funcionalização e Caracterização de IPNs Compostas de Poliuretano e Poliestireno**, UFRGS, Dissertação de Mestrado, PPGEM, 2003.

58 Machado G., **Estudo da Morfologia e Cristalinidade em Polipropileno Isotático Submetido a Deformação Uniaxial em Temperatura Ambiente**, UFRGS, Tese de Doutorado, PGCIMAT, Porto Alegre, 2002.

59 Smit, I., Radonjic, G., **Effects of SBS on Phase Morphology of iPP/aPS Blends**, Polymer Engineering and Science, v. 40, n°10, p.2144-2159, 2000.

60 Becker, M.R., **Preparação e Avaliação das Propriedades de Misturas de Polietileno de Baixa Densidade com Polietileno Linear de Baixa Densidade**, UFRGS, Dissertação de Mestrado, PPGEM, 2002.