INFLUÊNCIA DA SEQUÊNCIA DE MISTURA NAS PROPRIEDADES DE BLENDAS DE PS/SBRr COMPATIBILIZADA COM SBS

Carlos Bruno Barreto Luna ¹ Divânia Ferreira da Silva ¹ Sabrina Kelly Trajano Basílio ¹ Edcleide Maria Araújo ¹

Resumo

Blendas de poliestireno (PS) com resíduos de borracha de estireno-butadieno (SBRr) foram preparadas, utilizando 5% do agente compatibilizante estireno-butadieno-estireno (SBS). As blendas inicialmente foram processadas em uma extrusora dupla rosca corrotacional e, posteriormente, os grânulos extrusados foram moldados por injeção. As blendas foram caracterizadas mecanicamente (Impacto e Flexão) e morfologicamente (MEV). O objetivo principal foi analisar a influência da sequência de mistura na morfologia e propriedades mecânicas destas blendas. Os resultados evidenciaram que a resistência ao impacto aumentou expressivamente, enquanto que a resistência sob flexão ocorreu perdas de propriedades em relação à matriz polimérica. Quando o PS e o SBS foram misturados juntos em uma primeira etapa de extrusão, antes da incorporação do SBRr em uma segunda etapa de extrusão, ocorreu a otimização da resistência ao impacto com um aumento de 302% em relação a matriz de poliestireno. Estes resultados ilustram uma boa perspectiva de aplicação destes rejeitos industriais (SBRr), uma vez que se pode agregar valor a um material que seria descartado.

Palavras-chave: Blendas poliméricas; Poliestireno; Morfologia; Sequência de mistura.

INFLUENCE OF MIXING SEQUENCE ON THE PROPERTIES OF BLENDS OF PS/SBRr COMPATIBILIZED WITH SBS

Abstract

Blends of polystyrene (PS) containing styrene-butadiene rubber (SBRr) wastes were prepared using 5% the styrene-butadiene-styrene compatibilizer agent (SBS). The blends were initially processed in a corrotational twin screw extruder and subsequently, the extruded pellets were molded by injection. The blends were mechanically characterized (Impact and Bending) and morphologically (SEM). The main objective was to analyze the influence of mixing sequence on the morphology and mechanical properties of these blends. The results showed that the impact strength increased significantly, while losses in the resistance to flexure property occurred in comparison to the polymer matrix. When the SBS and PS were mixed together in a first extrusion step, prior to incorporation of SBRr in a second extrusion step, an optimization of the impact strength increased by 302% in relation to polystyrene matrix. These results show a good perspective of application of these industrial wastes (SBRr), since they can add value to a material that would otherwise be discarded. **Keywords:** Polymer blends; Polystyrene; Morphology; Mixture sequence.

I INTRODUÇÃO

Atualmente há uma grande preocupação com o aumento do volume de resíduos poliméricos gerados no mundo, especialmente nos grandes centros urbanos [1]. O reaproveitamento dos polímeros termofixos e das borrachas, é dificultado pelo fato destes materiais possuírem composição muito complexa e heterogênea bem como apresentarem estrutura reticulada, o que torna o material infusível, dificultando ou até mesmo impedindo o seu

reprocessamento [2]. Neste cenário, vários estudos têm sido realizados a fim de reaproveitar estes resíduos. A mistura de polímeros ou blendas poliméricas é uma das estratégias para o reaproveitamento dos resíduos de borrachas e desenvolvimento de novos materiais com propriedades diferentes daquelas dos polímeros puros, além de apresentar baixo custo, quando comparado à síntese de novos polímeros [3].

¹Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, Brasil. E-mail: brunobarretodemaufcg@hotmail.com; divaniaf@yahoo.com.br; sabrina_materiais@hotmail.com; edcleide@dema.ufcg.edu.br

As blendas poliméricas são materiais projetados e produzidos por uma mistura de dois ou mais polímeros e/ ou copolímeros [4]. A utilização de blendas surgiu como alternativa ao desenvolvimento de novos sistemas poliméricos para alcançar propriedades diferenciadas daquelas obtidas pelos polímeros ou copolímeros já existentes. A mistura entre polímeros permite combinar as propriedades dos polímeros constituintes da blenda de maneira a alcançar uma ou mais propriedades desejadas. Uma das utilizações mais empregadas das blendas é a de promover a tenacificação de polímeros frágeis, ou seja, melhorar o desempenho da resistência ao impacto. O estudo do comportamento sob impacto de materiais poliméricos é de enorme importância, haja vista o grande número de aplicações práticas sujeitas a solicitações desta ordem. Assim, a resistência ao impacto é frequentemente utilizada como um fator de decisão na seleção de materiais. Muitos materiais poliméricos considerados satisfatórios em algumas aplicações são rejeitados para outras por apresentarem tendência à fratura frágil sob impacto [5]. Neste caso, o polímero frágil pode ser modificado, por meio da mistura com outros polímeros que apresentam alta capacidade de deformação como os elastômeros, as borrachas termoplásticas ou até mesmo outros termoplásticos modificados [6].

Os termoplásticos modificados com elastômeros, têm despertado grande interesse de pesquisadores e da indústria devido à atraente relação custo/benefício e a possibilidade de aumento significativo da tenacidade de polímeros frágeis [7]. O Poliestireno (PS) é um termoplástico amorfo largamente usado na indústria de transformação de plásticos em embalagens rígidas, caixas de CD, copos, caneta, maçaneta de automóveis e peças internas de refrigeradores, entre várias outras aplicações, sendo obtido industrialmente por polimerização radicalar em solução [8]. O PS é facilmente sintetizado, processado, reciclado e relativamente resistente à degradação. Entretanto, possui baixa resistência ao impacto e para algumas aplicações necessita ser tenacificado [9]. Essa tenacificação pode ser feita por meio da preparação de blendas com elastômeros ou por reações de copolimerização do estireno [10].

O copolímero de estireno-butadieno (SBR) é um elastômero que possui propriedades como boa resistência ao envelhecimento, à abrasão, à água do mar [11]. Em relação à borracha natural, o SBR apresenta maiores propriedades à abrasão, maior resistência à flexão, ao calor, melhor retenção e uniformidade de cor. Porém, apresenta resiliência bem menor. Em seu processamento possui maior estabilidade de plasticidade, menor tendência a pré-vulcanização, ciclo de misturas mais curto, menor tendência à reversão e deste modo de perder propriedades [12].

Geralmente a mistura PS/elastômero é imiscível, ou seja, apresentam alta tensão interfacial e pobre adesão entre as fases, resultando em propriedades mecânicas inadequadas [13]. Um dos agentes mais usados para melhorar a interação entre dois polímeros imiscíveis é o agente compatibilizante, o qual aumenta a adesão entre os polímeros e melhora as propriedades mecânicas do material resultante [14]. Além

disso, o agente de compatibilização, também promove a formação de uma camada relativamente mais espessa na interface, o que permite a transferência de tensão aplicada entre as fases e que conduz a uma distribuição uniforme de tensão, o que pode favorecer um aumento na resistência das misturas [15].

A ordem de mistura dos componentes da blenda compatibilizada apresenta grande influência nos resultados de resistência ao impacto, embora não apresente influência significativa nos resultados de comportamento mecânico sob tração [16].

Oliveira et al. [17] investigaram o efeito da sequência de mistura de blendas de PA6/ABS compatibilizada com o copolímero estireno-anidrido maleico (SMA). Os resultados mostraram que a morfologia e propriedades mecânicas das blendas ternárias (PA6/ABS/SMA; (PA6/SMA)+ABS; (ABS/SMA)+PA6) foram bastante diferentes e dependem da sequência de mistura. A blenda preparada pela mistura simultânea de todos os componentes (PA6/ABS/SMA), em uma única extrusão, apresentou melhor tenacidade. Por outro lado, quando o ABS e o SMA foram misturados juntos em uma primeira extrusão, antes da incorporação da PA6 em uma segunda extrusão, o valor da resistência ao impacto encontrado foi menor que o da matriz PA6 e da blenda sem compatibilizante PA6/ABS. Porém, as sequências de mistura apresentaram módulos de elasticidade com valores bem próximos.

O presente trabalho tem como objetivo estudar a influência da sequência de mistura de blendas de PS/SBRr, utilizando um copolímero em bloco como agente de compatibilização (SBS), visando a obtenção de materiais com propriedades mecânicas superiores àquelas do poliestireno.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Como matriz polimérica foi utilizado o poliestireno cristal (PS) sob o código I58K Q611 na forma de grânulos, fabricado pela Unigel S.A. A fase dispersa foi utilizada um composto de borracha reciclada (SBRr), proveniente da indústria de calçados São Paulo Alpargatas S.A. da região de Campina Grande/PB. Como agente compatibilizante foi utilizado o copolímero tribloco linear (SBS), sob o código Kraton D1101B, a base de estireno e butadieno contendo 31% de poliestireno, na forma de grânulos, adquirido da Activas S.A.

2.2 Métodos

2.2.1 Preparação das blendas

Antes da preparação das misturas a fase dispersa foi passada em peneira ABNT 18 (18 mesh-1 mm). As blendas foram processadas em uma extrusora dupla rosca corrotacional da Coperion ZSK 18 mm, com temperatura

de 190°C nas zonas I e 2 e 200°C nas demais zonas, velocidade de 250 rpm e taxa de alimentação de 4 kg/h. A Figura I apresenta um esquema do processo de extrusão, bem como o perfil da rosca utilizada.

Para estudar o efeito do copolímero SBS na compatibilização da blenda PS/SBRr por meio das propriedades mecânicas e morfológica, três sequências de mistura foram preparadas com SBS, além da blenda não compatibilizada:

- PS/SBRr + SBS o PS é pré-misturado com o SBRr em uma etapa de extrusão e granulado. A essa mistura foi adicionado o SBS em uma segunda etapa de extrusão:
- PS/SBS + SBRr o PS é pré-misturado com o SBS em uma etapa de extrusão e granulado. A essa mistura foi adicionado o SBRr em uma segunda etapa de extrusão;
- 3. PS/SBRr/SBS todos os componentes foram misturados simultaneamente em uma única etapa de extrusão;
- 4. PS/SBRr todos os componentes foram misturados simultaneamente em uma única etapa de extrusão.

Para cada sequência de mistura acima foi utilizado um total de 2kg de materiais distribuídos nas seguintes proporções:

- 1. PS/SBRr + SBS (47,5/47,5 + 5) % em peso;
- 2. PS/SBS + SBRr (47,5/5 + 47,5) % em peso;
- 3. PS/SBRr/SBS (47,5/47,5/5) % em peso;
- 4. PS/SBRr (50/50) % em peso.

Após o processamento das blendas, para todas as sequências de mistura, os grânulos extrudados foram secos, numa estufa a vácuo com temperatura de 60°C por 48 horas. Logo após a secagem, os grânulos extrudados foram moldados por injeção na forma de corpos de prova para ensaios de impacto Izod (ASTM D256) e flexão (ASTM D790). Os corpos de prova foram moldados numa temperatura de 180°C na zona I e 190°C na zona 2, tendo um ciclo de injeção de 25s.

2.3 Técnicas de Caracterização

2.3.1 Ensaio sob impacto

Os ensaios sob impacto Izod foram realizados em corpos de prova entalhados segundo a norma ASTM D256, em um aparelho da marca Ceast modelo Resil 5.5, operando com martelo de 2,75J em temperatura ambiente. Os resultados foram analisados em uma média de 8 corpos de prova.

2.3.2 Ensaio sob flexão

Os testes sob flexão foram conduzidos em temperatura ambiente em uma Máquina Universal de Ensaio da Shimadzu com capacidade de 50kN, segundo a norma ASTM D790, operando em modo de compressão a uma velocidade de 1,6 mm/min e separação entre os apoios de 64mm. Os resultados foram analisados em uma média de 8 corpos de prova.

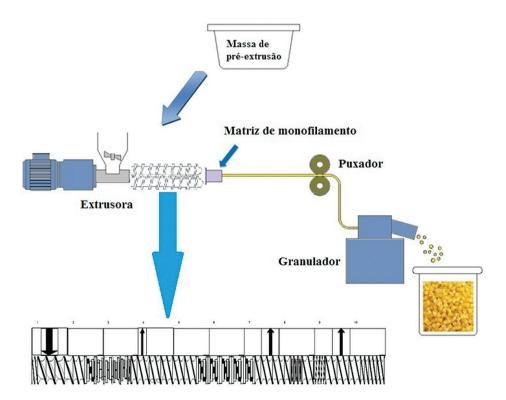


Figura 1. Perfil de rosca utilizado na extrusora dupla rosca corrotacional [18-19].

2.3.3 Microscopia eletrônica de varredura

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas na superfície de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de impacto Izod em um microscópio eletrônico de varredura, Shimadzu SSX-550 Superscan, a uma voltagem de I5kV, sob alto vácuo e as superfícies de fratura das amostras entalhadas recobertas com ouro.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Resistência ao Impacto

A Tabela I apresenta os valores de resistência ao impacto do PS, da blenda binária e das ternárias e a tendência destas com a sequência de mistura.

Conforme a Tabela I observa-se que o PS apresentou a mais baixa resistência ao impacto em torno de 24 J/m. O PS pode ser caracterizado como um material rígido, porém frágil o que é confirmado pela baixa resistência ao impacto. Este comportamento do PS em relação à resistência ao impacto pode ser atribuído aos grupos laterais volumosos que tende a ancorar a cadeia polimérica, bem como aumentar a rigidez e consequentemente dificultando a dissipação de energia sob impacto, levando o material a fratura frágil.

A resistência ao impacto de termoplásticos é frequentemente elevada pela incorporação de uma fase elastomérica, isto é, esta fase auxilia na tenacificação da matriz [20]. Na Tabela I observa-se que a resistência ao impacto da blenda binária PS/SBRr aumentou substancialmente em relação ao PS, correspondendo a 126% de aumento. As partículas de borracha quando misturadas com um polímero frágil como o poliestireno, pode induzir os mecanismos de tenacificação, como por exemplo, o microfibrilamento no material. A vantagem deste mecanismo é que se tem uma distribuição de tensões e, portanto, possibilita-se uma dissipação significativa da energia aplicada antes da geração das trincas [21]. Sanchez et al. [22], reportaram que as partículas de borrachas atuam como inibidores de crescimento catastrófico das fissuras. Porém, é importante notar que apesar da blenda PS/SBRr apresentar um aumento significativo da resistência ao impacto em relação ao PS, a mesma apresenta uma fraca adesão interfacial, pois as duas fases matriz polimérica (PS) e fase dispersa (SBRr) são ligadas por forças de Van der Waals, que são ligações fracas

Tabela I. Resistência ao impacto dos materiais investigados

Materiais	Resistência ao Impacto (J/m)
PS	24 ± 2
PS/SBRr	54 ± 4
PS/SBRr/SBS	78 ± 4
PS/SBRr + SBS	91 ± 6
PS/SBS + SBRr	96 ± 6

e resulta em uma baixa adesão [23]. Como apresentada na Figura 2b, pode-se confirmar essa baixa adesão.

Visando o aumento da adesão entre as fases foi adicionado a blenda PS/SBRr um teor de 5% do compatibilizante SBS. De acordo com Joseph et al. [24], o compatibilizante proporcionará o aumento da compatibilidade dos pares poliméricos, diminuição da tensão interfacial, estabilização morfológica da blenda, melhor adesão entre as fases, redução da coalescência e melhores resultados das propriedades mecânicas. Nota-se na Tabela I que a ordem da sequência de mistura das blendas compatibilizadas apresentou influência nos resultados de resistência ao impacto. A sequência de mistura PS/SBS + SBRr, foi a mais eficaz no processo de tenacificação, com aumento de 302% em relação à matriz. As misturas PS/SBRr/SBS e PS/SBRr +SBS aumentaram 223% e 280% respectivamente em relação à matriz. Analisando os resultados das blendas ternárias, observa-se que a adição de 5% de SBS na blenda PS/SBRr resultou na produção de misturas com energia de impacto superior em relação a blenda binária, evidenciando assim que as sequências de mistura mostraram-se compatíveis do ponto de vista tecnológico para aplicações industriais. Além disso, nota-se a eficácia da utilização do copolímero na compatibilização desse sistema. Possivelmente o SBS atuou como inibidor de crescimento de microfissuras e fraturas nessas blendas ternárias, uma vez que proporcionou uma maior adesão entre as fases vítrea e borrachosa, permitindo maior transferência de energia mecânica sob impacto da matriz para a fase dispersa [25].

De acordo com a Tabela I observa-se que a mistura PS/SBS + SBRr apresentou a otimização da resistência ao impacto em relação as sequências PS/SBS/SBRr e PS/SBRr + SBS. A otimização desta blenda, pode estar relacionada com a morfologia gerada durante o processamento. A blenda PS/ SBS + SBRr apresentou redução do tamanho dos domínios das partículas de borrachas (Figura 2d) em relação as blendas PS/SBRr/SBS (Figura 2c) e PS/SBRr + SBS (Figura 2e). Como reportado na literatura por Oliveira et al. [16], os valores diferenciados de resistência ao impacto destas blendas podem ser devido à formação de uma morfologia mais estável para a blenda de melhor resultado de resistência ao impacto, bem como a sequência de mistura pode ter afetado a localização do compatibilizante na interface. Além disso, o melhor resultado da blenda PS/SBS + SBRr em relação as outras blendas compatibilizadas, possivelmente é devido ao fato de apresentar melhor dispersão das partículas de borracha, assim como um efeito de compatibilização mais eficaz na interface [26].

O tamanho ideal das partículas de borracha quando se busca a tenacificação do material é aquela que promove um aumento mais significativo na resistência ao impacto. Geralmente a maior efetividade na resistência ao impacto se dá em distribuição bimodal de partículas de borrachas com uma população dispersa de partículas grandes e outras de partículas pequenas. Portanto, sugere-se que as partículas menores iniciam as microfissuras, enquanto as maiores finalizam e controlam a propagação das mesmas [23,25,27].

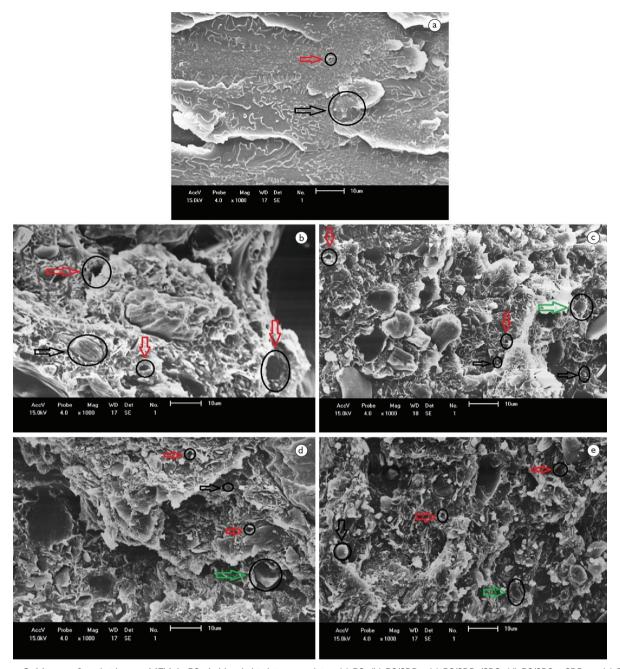


Figura 2. Micrografias obtidas por MEV do PS, da blenda binária e ternárias: (a) PS; (b) PS/SBRr; (c) PS/SBRr/SBS; (d) PS/SBS +SBRr; e (e) PS/SBRr + SBS.

Esta distribuição bimodal pode ser confirmada pela Figuras 2c, 2d e 2e. Portanto, este comportamento bimodal das partículas de borracha nas blendas de PS/SBRr compatibilizada com SBS, provavelmente foi essencial para obter resultados superiores ou similares aos reportados na literatura [28-31].

3.2 Resistência sob Flexão

A Tabela 2 apresenta os valores da resistência à flexão e do módulo de elasticidade sob flexão do PS, da blenda PS/SBRr e das blendas preparadas por meio de três sequências de mistura.

Conforme a Tabela 2, a presença de 50% e 47,5% de SBRr na blenda binária e ternárias respectivamente, alterou as propriedades de resistência sob flexão e rigidez em relação a matriz de PS. Observa-se que no geral todos os valores da resistência à flexão e do módulo de elasticidade das blendas ternárias e binária foram abaixo daqueles obtidos para o PS. O decaimento destas propriedades das blendas em relação à matriz de PS está relacionado ao fato das partículas dispersas serem elastomérica e consequentemente aumentar a flexibilidade da cadeia [28]. Além disso, o módulo de elasticidade das misturas geralmente depende dos valores dos módulos dos componentes. Como os elastômeros possuem

baixo módulo, e a temperatura ambiente encontram-se no estado borrachoso, o elevado teor de elastômero na mistura diminui o módulo [32]. O alto valor destas propriedades para o PS em relação às blendas está relacionado à estrutura química do PS, que possui anéis aromáticos em sua cadeia lateral que conferem rigidez a este polímero tornando-o um polímero vítreo [23]. De acordo com Asaletha et al. [33], a incorporação de uma fase elastomérica em uma matriz rígida como o PS, promove um decaimento do valor do módulo de elasticidade, o que significa que o material tenacificado deforma-se em tensões menores que as verificadas para o polímero puro.

Com relação às sequências de mistura e a blenda binária, observa-se que os valores da resistência à flexão foram praticamente constantes e sem grandes diferenças significativas entre eles. Porém, nota-se dentre as blendas ternárias e binária, a que otimizou o resultado do módulo de elasticidade foi a mistura simultânea PS/SBRr/SBS. Este melhor resultado na mistura simultânea pode ser atribuído possivelmente à ação interfacial do compatibilizante aumentando a adesão entre as fases e tornando o material mais rígido [34]. De acordo com a Tabela 2, nota-se que a mistura simultânea PS/SBRr/SBS aumentou 49% na propriedade de rigidez em relação à PS/SBRr. Este decréscimo do módulo da blenda PS/SBRr em relação a blenda PS/SBRr/SBS, pode ser atribuído à baixa interação física do pó de borracha, que ocasiona uma fraca interação interfacial entre as partículas do pó e a matriz polimérica [35]. Esta baixa interação da blenda PS/SBRr é confirmado pela fotomicrografia 2b (Figura 2), na qual se verifica grandes quantidade de vazios. Já o sistema PS/ SBS + SBRr apresentou um aumento de aproximadamente 23% da rigidez em relação a mistura PS/SBRr + SBS. Esta melhor efetividade na rigidez no sistema PS/SBS+ SBRr em relação a PS/SBRr + SBS, possivelmente pode ser atribuída ao fato do SBRr ser um resíduo de calçado, constituído de uma mistura complexa de cargas, aditivos de processamento, agentes de curas e estabilizantes. Portanto, provavelmente pode ter ocorrido um deslocamento do compatibilizante da interface da blenda PS/SBRr + SBS durante a segunda etapa de processamento, reduzindo a interação dos pares poliméricos da mistura.

De acordo com a Tabela 2, nota-se que o compatibilizante SBS não promoveu significativa melhora destas propriedades em relação à matriz. Isto pode estar relacionada ao elevado teor de elastômero na mistura, o qual diminui a interação das fases, e pode enfraquecer a interface do sistema e dificultar a transferência de tensões entre as fases, diminuindo a resistência sob flexão [32].

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 2 apresentam as micrografias obtidas por MEV do PS, da blenda binária e ternárias com 5% em peso de SBS com aumento de 1.000x. Estas micrografias foram obtidas da superfície de fratura dos corpos de prova do PS e das blendas binárias e ternárias submetidas ao ensaio de impacto Izod.

A Figura 2a evidencia a micrografia do PS, a qual apresenta um aspecto liso e homogêneo, que está associado à natureza frágil deste polímero de baixa tenacidade. Além disso, observam-se estrias correspondentes às marcas e degraus deixados pela trinca responsável pela ruptura do corpo de prova e que foi nucleada a partir do entalhe. Esta trinca que se propagou deixou marcas envolvendo pequenas cavidades (seta vermelha) existentes no material, possivelmente resultante das bolhas introduzidas durante o processamento (seta preta).

Conforme a micrografia 2b da blenda PS/SBRr, observa-se a baixa adesão interfacial e a baixa dispersão das fases devido a imiscibilidade dos constituintes, onde as partículas de borracha aparecem na forma de domínios esféricos grandes (seta preta), caracterizando a formação de fases separadas. Nota-se a presença de vazios, os quais indicam uma baixa adesão entre as fases que ocorre devido à alta tensão interfacial. A presença de vazios é devido às partículas de elastômeros que são arrancadas durante o teste de impacto, as quais haviam sido distribuídas na matriz polimérica durante a mistura mecânica [36]. A morfologia irregular desta blenda PS/SBRr e a presença dos vazios indicam baixa adesão interfacial entre os dois polímeros, mostrando sua imiscibilidade [37]. Por meio da morfologia da superfície de fratura da Figura 2b, pode-se ratificar os resultados das propriedades mecânicas desse sistema, que foram inferiores no processo de tenacificação em relação às dos sistemas compatibilizados.

De acordo com as micrografias das Figuras 2c, 2d, e 2e, a adição do agente compatibilizante SBS às blendas promoveu uma melhor adesão interfacial entre os domínios e a matriz. Além disso, visualiza uma diminuição dos domínios das partículas de borracha (setas pretas) e dos vazios (setas vermelhas) em relação às blendas binárias. Estes resultados mostram que quando é adicionado um compatibilizante a uma blenda incompatível, a fase dispersa tende a apresentar

Tabela 2. Resistência sob flexão dos materiais investigados

Materiais	Resistência sob flexão (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)
PS	48 ± 5	1146 ± 18
PS/SBRr	19 ± 2	250 ± 15
PS/SBRr/SBS	18 ± 2	490 ± 16
PS/SBRr + SBS	18 ± 2	230 ± 10
PS/SBS + SBRr	18 ± 3	300 ± 15

uma redução de tamanho das partículas de borracha. O compatibilizante se localiza na interface, aumentando a adesão entre as fases, reduzindo a tensão interfacial e prevenindo a coalescência entre as partículas [38]. Então, provavelmente a diminuição do tamanho das partículas das micrografias das sequências de mistura possivelmente foi o fator responsável pelo aumento das propriedades de resistência ao impacto.

Dentre as sequências de mistura, a Figura 2d apresenta uma maior quantidade de partículas alongadas e larga (seta verde). Conforme as Figuras 2c e 2e, mostra a presença de partículas de borracha arrancadas, bem como partículas parcialmente recobertas pela matriz (seta verde). Estes fatos são de grande importância, pois evidencia que a adesão matriz/compatibilizante/borracha destas blendas foi boa. A blenda de mistura simultânea PS/SBRr/SBS aparentemente apresentou uma morfologia mais estável em relação as outras sequências de mistura. Porém, essa blenda não apresentou melhor resultado de resistência ao impacto, uma vez que o valor obtido foi menor que o valor encontrado das blendas PS/SBS + SBRr e PS/SBRr + SBS (Tabela I). Possivelmente outros fatores contribuíram para menor resistência deste sistema simultâneo. Uma causa possível pode estar relacionada ao aumento da viscosidade da fase PS [16].

4 CONCLUSÕES

Blendas de PS/SBRr compatibilizadas com o copolímero SBS foram estudadas. A blenda sem compatibilizante PS/SBRr pode ser considerada incompatível, devido à baixa interação molecular entre os componentes e suas propriedades. As propriedades mecânicas de resistência ao impacto das blendas compatibilizadas são bastante diferentes e dependem da sequência de mistura. Podese concluir que a mistura (PS/SBS) + SBRr foi a mais eficaz no processo de tenacificação. O alto teor de borracha reduz as propriedades de resistência sob flexão. As blendas de PS/SBRr são uma boa alternativa para reciclagem dos resíduos de borracha, resultando num novo material com propriedades específicas. Além disso, pode-se agregar valor a um material que seria descartado.

Agradecimentos

Os autores agradecem a UFCG/CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela concessão de bolsa de estudo do doutorado, ao PIBIC, à São Paulo Alpargatas/PB pelo fornecimento de matéria prima e ao PNPD/CAPES e MCTI/CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- Burlein GAD, Rocha MCG. Mechanical and morphological properties of LDPE/ PHB blends filled with castor oil pressed cake. Materials Research. 2014;17(1):97-105. http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392013005000196.
- 2 Luna CBB, Silva DF, Araújo EM. Análise do comportamento termomecânico, térmico e mecânico de blendas de PA6/Resíduos de borracha. Revista de Engenharia e Tecnologia. 2014;6(1):160-169.
- 3 Nascimento WA, Lima JCC, Agrawal P, Mélo TJA. Blendas de PP/PA6: efeito da concentração de PA6 e compatibilizantes reativos nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas. Revista Eletrônica de Materiais e Processos. 2013;8(3):155-162.
- 4 Bezerra EB, Araújo EM, Leite AMD, Melo TJA. Avaliação térmica de membranas poliméricas obtidas a partir de blendas de PA6/Compatibilizadas. In: 12° Congresso Brasileiro de Polímeros CBPol. 2013 Set. 22-26; Florianópolis, Brasil. Florianópolis; 2013. p. 1-4.
- 5 Canevarolo SV Jr. Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2. ed. São Paulo: Artliber; 2006.
- 6 Prezenszky AC. Análise da influência das condições de mistura por extrusão sobre o comportamento de blendas poliméricas PBT/ABS [dissertação de mestrado]. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos; 2011.
- 7 Passador FR, Pessan LA, Rodolfo A. Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa de blendas PVC/NBR. Polímeros. Ciência e Tecnologia. 2006;16(3):174-181.
- 8 Coutinho FMB, Costa MPM, Guimarães MJC, Soares BG. Preparation and characterization of high-impact polystyrene using different types of polybutadiene. Journal of Applied Polymer Science. 2008;108(1):406-413. http://dx.doi.org/10.1002/app.27656.
- 9 Baltá-Calleja FJ, Cagiao ME, Adhikari R, Michler GH. Relating micro hardness to morphology in styrene/butadiene block copolymer/polystyrene blends. Polymer. 2004;45(1):247-254. http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2003.10.089.
- 10 Akcelrud L. Fundamentos da ciência dos polímeros. Barueri: Manole; 2007.
- 11 Silva DF, Araújo EM, Melo TJA. Desenvolvimento de blendas de poliamida 6/composto de borracha reciclada (SBRr). Revista Eletrônica de Materiais e Processos. 2012;7(2):104-110.

- 12 Serrano CLR. Uso de resíduos de SBR Proveniente da indústria de calçados em composição de SBR [tese de doutorado]. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2009.
- 13 Zhang J, Chen H, Zhou Y, Ke C, Lu H. Compatibility of waste rubber powder/polystyrene blends by the addition of styrene grafted styrene butadiene rubber copolymer: effect on morphology and properties. Polymer Bulletin. 2013;70(10):2829-2841. http://dx.doi.org/10.1007/s00289-013-0991-3.
- 14 Wiebeck H, Harada J. Plásticos de engenharia: tecnologia e aplicações. São Paulo: Artliber; 2005.
- 15 Li YY, Wang Y, Li QW, Sheng J. Compatibilization of styrene-butadiene-styrene block copolymer in polypropylene/polystyrene blends by analysis of phase morphology. Journal of Applied Polymer Science. 2007;103(2):365-370.
- 16 Oliveira AD, Larocca NM, Paul DR, Pessan LA. Effects of mixing protocol on the performance of nanocomposites based on polyamide 6/acrylonitrile-butadiene-styrene blends. Polymer Engineering and Science. 2012;52(9):1909-1919. http://dx.doi.org/10.1002/pen.23152.
- 17 Oliveira AD, Larocca NM, Pessan LA. Efeito da sequência de mistura nas propriedades de blendas PA6/ABS compatibilizadas com o copolímero SMA. Polímeros. Ciência e Tecnologia. 2011;21(1):27-33.
- 18 Fleming RR, Pardini LC, Alves NP, Brito Júnior CAR, Sales RCM, Marques VG. Avaliação de blendas de pan/polímeros biodegradáveis por calorimetria. Revista Matéria. 2012;17(1):909-918. http://dx.doi.org/10.1590/S1517-70762012000100004.
- 19 Freitas BR, Agrawal P, Silva MP, Soares EP, Araújo EM, Mélo TJA. In: 12° Congresso Brasileiro de Polímeros CBPol. 2013 Set. 22-26; Florianópolis, Brasil. Florianópolis; 2013. p. 1-4.
- 20 Costa HM, Ramos VD, Silva WS, Sirqueira AS. Otimização de propriedades mecânicas de misturas ternárias de polipropileno (PP)/borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM)/pó de pneus (SRT) sob tração e impacto usando a metodologia da superfície de resposta (MSR). Polímeros. Ciência e Tecnologia. 2012;22(1):27-33.
- 21 Ribeiro VF. Estudo da recuperação das propriedades mecânicas de poliestireno de alto impacto reciclado através da incorporação de borrachas termoplásticas tipo estireno-butadieno-estireno [monografia]. Novo Hamburgo: Centro Universitário FEEVALE; 2008.
- 22 Sanchez EV, Ribelles JLG, Pradas MM, Figueroa BR, Colomer FR. Morphology and thermomechanical properties of blends os styrene-butadiene- styrene triblock copolymer with polystyrene and syndiotatic polybutadiene homopolymers. European Polymer Journal. 2000;36(9):1893-1901. http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057(99)00270-0.
- 23 Veronese VB. Desenvolvimento e avaliação de misturas de poliestireno (PS) e copolímero em bloco estirenobutadieno-estireno (SBS) [dissertação de mestrado]. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2003.
- 24 Joseph S, Lauprêtre F, Negrell C, Thomas S. Compatibilising action of random and triblock copolymers of poly(styrene-butadiene) in polystyrene/polybutadiene blends: a study by electron microscopy, solid state nmr spectroscopy and mechanical measurements. Polymer. 2005;46(22):9385-9395. http://dx.doi.org/10.1016/j. polymer.2005.07.053.
- 25 Grassi VG, Forte MMC. Aspectos morfológicos e relação estrutura-propriedades de poliestireno de alto impacto. Polímeros. Ciência e Tecnologia. 2001;11(3):158-168.
- 26 Kim BK, Lee YM, Jeong HM. Physical properties of ABS/SMA/Nylon-6 ternary blends: effect of blending sequence. Polymer. 1993;34(10):2075-2080. http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(93)90734-R.
- 27 Kudva RA, Keskkula H, Paul DR. Properties of compatibilized nylon 6/ABS blends: Part I. effect of ABS type. Polymer. 2000;41(1):225-237. http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00105-6.
- 28 Luna CBB, Silva DF, Araújo EM. Estudo do comportamento mecânico e reológico de blendas de PS/SBRr e PS/SBRr/SBS. Revista Iberoamericana de Polímeros. 2014;15(3):149-157.
- 29 Costa MPM. Estudo da tenacificação do poliestireno com elastômero butadiênicos [dissertação de mestrado]. Rio de Janeiro: Universidade do Estado do Rio de Janeiro; 2009.
- 30 Silva DF, Araújo EM, Mélo TJA. Development of Polyamide 6/Compound by Recycled Rubber Blends Using Graphitized Polyethylene or Polypropylene with Maleic Anhydride as Compatibilizer Agent. Journal of Aerospace Technology and Management. 2013;5(2):231-240. http://dx.doi.org/10.5028/jatm.v5i1.164.
- 31 Otack H, Kim HR, Kim JK, Park JY. The morphology and mechanical properties of the blends of syndiotactic polystyrene and polystyrene-block poly(ethylene-co-butylene) block polystyrene copolymers. Korea-Australia Rheology Journal. 2001;13(2):83-87.

- 32 Souza LS, Borges TF. Influência da adição de copolímero em bloco de estireno-butadieno (SBS) no poliestireno de alto impacto (HIPS) reprocessado [monografia]. São José dos Campos: Universidade do Vale do Paraíba; 2011.
- 33 Asaletha R, Kumaran MG, Thomas S. Thermoplastic elastomers from blends of polystyrene and natural rubber: morphology and mechanical properties. European Polymer Journal. 1999;35(2):253-271. http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057(98)00115-3.
- 34 Libio IC. Efeito de agentes de compatibilização em blendas de PS/EPDM [dissertação de mestrado]. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2011.
- 35 Sonnier R, Leroy E, Clerc L, Bergeret A, Lopez-Cuesta JM. Polyethylene/ground tyre rubber blends: Influence of particle morphology and oxidation on mechanical properties. Polymer Testing: Material Properties. 2007;26(2):274-281. http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2006.10.011.
- 36 Melo TJA, Calumby RB, Brito KGQ, D'almeida JRM, Spieth E. Propriedades mecânicas e morfológicas de uma blenda polimérica de PP/HIPS compatibilizada com SEBS. Polímeros. Ciência e Tecnologia. 2000;10(2):82-89.
- 37 Silva DF, Bezerra DC, Reul LA, Araújo EM, Mélo TJA, Medeiros VN. Rheological study of polyamide 6/waste styrene-butadiene rubber (SBR) blends. Materials Science Forum. 2012;727-728:1908-1912. http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.727-728.1908.
- 38 Mathew P, Thomas S. Compatibilisation of heterogeneous acrylonitrile—butadiene rubber/polystyrene blends by the addition of styrene—acrylonitrile copolymer: effect on morphology and mechanical properties. Polymer. 2003;44(4):1295-1307. http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00356-7.

Recebido em: 20 Maio 2014 Aceito em: 31 Out. 2014