

ESTUDO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO E REOLÓGICO DE BLENDAS DE PS/SBRr E PS/SBRr/SBS

Carlos Bruno Barreto Luna^{1*}, Divânia Ferreira da Silva², Edcleide Maria Araújo³

- 1) Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 882, Bairro Universitário, UAEMA/CCT, Cep: 58429-140, Campina grande, PB. Graduando em Engenharia de Materiais pela UFCG. Correo electrónico: brunobarretodemaufcg@hotmail.com
- 2) Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 882, Bairro Universitário, UAEMA/CCT, Cep: 58429-140, Campina grande, PB. Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da UFCG. Correo electrónico: divaniaf@yahoo.com.br
- 3) Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 882, Bairro Universitário, UAEMA/CCT, Cep: 58429-140, Campina grande, PB. Professora Doutora em Engenharia de Materiais da UFCG, Correo electrónico: edcleide@dema.ufcg.edu.br

Recibido: Diciembre 2013; Aceptado: Enero 2014

RESUMO

O poliestireno (PS) é um dos termoplásticos mais utilizados pela indústria de transformação de plástico. Entretanto, possui propriedades mecânicas como ductilidade e resistência limitadas. Misturas de PS com borracha são frequentemente usadas para melhorar suas propriedades e é a principal técnica utilizada pelas indústrias para tenacificação dos polímeros frágeis. O objetivo deste trabalho foi preparar blendas de poliestireno/resíduos de borracha (SBRr), utilizando dois tipos diferentes de poliestirenos (158K e 145D) e o compatibilizante (SBS), com o intuito de tenacificar o poliestireno. As blendas foram caracterizadas mecanicamente e foi realizado um estudo reológico. As blendas de PS/SBRr, inicialmente foram preparadas em uma extrusora de rosca dupla corrotacional e, posteriormente, os grânulos extrusados foram moldados por injeção. O estudo reológico destas blendas foi realizado em misturador interno acoplado a um reômetro de torque. Os resultados obtidos com o estudo reológico e o ensaio mecânico sob impacto mostraram que quanto maior a percentagem de SBRr adicionado maiores os valores de torque e de resistência ao impacto de todas as blendas. Os resultados de flexão evidenciaram uma queda nas propriedades.

Palavras-chaves: Blendas poliméricas, SBRr, compatibilizante, propriedades mecânicas, propriedade reológica.

ABSTRACT

Polystyrene (PS) is one of the most widely used thermoplastic plastic processing industry. However, the mechanical properties has limited ductility and strength. Rubber mixtures are often used to improve their properties and is the main technique used by industries for toughening brittle polymers. The objective of this work was to prepare blends of polystyrene/rubber waste (SBRr), using two different types of polystyrene (158K and 145D) and compatibilizer (SBS), in order to toughen polystyrene. The blends were characterized mechanically and rheological study was performed. The blends of PS/SBRr were initially prepared in a twin screw extruder corrotacional and subsequently the extruded granules were injection molded. The rheological study of these blends was carried out in an internal mixer coupled to a Torque Rheometer. The results obtained from the study rheological and mechanical impact under test showed that the higher the percentage of added SBRr higher values of torque and impact resistance of all the blends. The results showed a decrease in flexural properties.

Keyword: Polymer blends, SBRr, compatibilizer, mechanical properties, rheological property.

INTRODUÇÃO

A reciclagem de borracha representa ainda hoje um desafio que não foi completamente solucionado. Por ser um rejeito mais difícil de reaproveitar que termoplásticos, este tipo de resíduo necessita de mais pesquisas, tanto nas técnicas de recuperação quanto na aplicação final [1].

Atualmente, várias metodologias vêm sendo desenvolvidas para aproveitamento desses resíduos considerando a importância da proteção do meio ambiente e a conservação de energia [2].

O reaproveitamento 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. Uma das maneiras de se reaproveitar os resíduos de borrachas é por meio de misturas com termoplásticos, ou seja, a produção de blendas poliméricas. Nestes casos, os resíduos infusíveis dispersam-se na matriz termoplástica durante o processamento, atuando como cargas flexíveis. Em geral, borrachas são adicionadas a termoplásticos ou termorrígidos com o objetivo de tenacificá-los e este efeito pode ser esperado independente da borracha ser reciclada ou não [3].

O poliestireno é um polímero termoplástico, facilmente sintetizado, processado e reciclado. É relativamente resistente à degradação, entretanto, possui baixa resistência ao impacto [4]. Para contornar este problema no PS e em outros polímeros vítreos, a principal técnica utilizada pelas indústrias de polímeros tem sido o seu reforço com elastômeros [5].

A maioria das blendas PS/elastômeros é imiscível, ou seja, existe segregação de fases. Em blendas imiscíveis, as propriedades finais são resultados da contribuição individual de cada um dos componentes. O desenvolvimento de blendas imiscíveis tem como resultado a obtenção de propriedades limitadas e até inferiores aos componentes poliméricos puros. Estas blendas poliméricas imiscíveis são consideradas incompatíveis e, nestes casos, é necessária a adição de um agente compatibilizante para melhorar a interação entre as fases e tornar a blenda compatível em seu estado de mistura [6]. Os agentes compatibilizantes geralmente são copolímeros em bloco ou enxertados e podem provocar um decréscimo no tamanho da fase dispersa, reduzir a energia interfacial entre as fases, promover a estabilidade da mistura, mesmo com segregação dos materiais envolvidos, melhorar a adesão interfacial e modificar a tenacidade do material em relação ao termoplástico [7–8].

Este trabalho teve o objetivo de preparar blendas de poliestireno/resíduos de borracha (SBRr), utilizando dois tipos diferentes de poliestirenos (158 K e 145 D) e verificar o efeito do compatibilizante (SBS) nas propriedades mecânicas e reológica.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais

Matrizes poliméricas

Foram utilizados os poliestirenos cristais 158 K, com índice de fluidez de 4,5 g/10 min e 145 D com índice de fluidez de 17 g/10 min, ambos na forma de grânulos, adquiridos da *Unigel/SP*.

Fase dispersa. Foi utilizado um composto de borracha reciclada (SBRr), proveniente da indústria de calçados *São Paulo Alpargatas S.A.* da região de *Campina Grande/PB*. Este composto

é constituído de uma mistura complexa de SBR (copolímero de estireno–butadieno), cargas, aditivos de processamento, agentes de cura e estabilizantes.

Compatibilizante. Como compatibilizante foi utilizado o copolímero tribloco linear (SBS), Kraton D1101B, a base de estireno e butadieno contendo 31% de poliestireno, na forma de grânulos, adquirido da Activas S.A.

Metodologia

Preparação das Blendas. As blendas binárias PS/SBRr foram preparadas nas proporções 70/30; 60/40 e 50/50% em peso e as ternárias PS/SBRr/SBS nas proporções 67,5/27,5/5; 57,5/37,5/5 e 47,5/47,5/5% em peso. A fase dispersa das blendas foi passada numa peneira ABNT N° 40 (0,420 mm).

As blendas foram processadas em uma extrusora dupla rosca corrotacional da Coperion ZSK 18 mm, com temperatura de 190°C nas zonas 1 e 2 e 200°C nas demais zonas, velocidade de 250 rpm e taxa de alimentação de 4kg/h. Os grânulos extrudados foram secos, numa estufa a vácuo com temperatura de 60°C durante 48 horas.

Após a secagem, os grânulos extrudados foram moldados por injeção na forma de corpos de prova para ensaio de impacto Izod (ASTM D256) e flexão (ASTM D790). Os corpos de prova foram moldados numa temperatura de 180° C na zona 1 e 190°C na zona 2, tendo um ciclo de injeção de 25 s. O estudo reológico foi realizado em misturador interno acoplado a um *reômetro de torque system 90* da *Haake–Blucher*, na temperatura de 200°C, velocidade de 50 rpm e tempo de 10 min.

Ensaio sob impacto. Os ensaios de 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 e os resultados analisados em uma média de 10 corpos de prova.

Ensaio sob flexão. Os testes de flexão foram conduzidos numa máquina universal de ensaio da *Shimadzu* com capacidade de 50 kN, 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 a partir de uma média de 8 corpos de prova.

Reometria de torque. O ensaio de reometria de torque foi realizado em um misturador interno *Rheomix 600*, acoplado a um *reômetro de torque system 90* da *Haake Büchler*, operando com rotores do tipo roller, velocidade de rotação de 60 rpm sob temperatura de 240°C, durante 10 minutos em atmosfera de Ar. A massa total dentro da câmara de mistura foi mantida constante em 55 g para todas as composições.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Resultados de resistência ao impacto. A Tabela 1 ilustra os resultados das propriedades obtidas do ensaio sob impacto de ambos os poliestirenos 158 K e 145 D, avaliando-se o comportamento dos componentes individualmente, das blendas binárias PS 158K/SBRr, PS 145D/SBRr e ternárias com 5% em peso do copolímero SBS.

Tabela 1. Resistência ao Impacto do PS 158K e 145 D e das blendas binárias e ternárias.

<i>Materiais a Base do PS 158 K</i>	<i>RI (J/m)</i>	<i>Materiais a Base PS 145 D</i>	<i>RI (J/m)</i>
PS 158K	24 ± 2	PS 145D	24 ± 5
PS/SBRr 70/30	32 ± 3	PS/SBRr 70/30	25 ± 6
PS/SBRr 60/40	44 ± 3	PS/SBRr 60/40	30 ± 5
PS/SBRr 50/50	49 ± 4	PS/SBRr 50/50	44 ± 4
PS/SBRr/SBS 67,5/27,5/5	52 ± 6	PS/SBRr/SBS 67,5/27,5/5	38 ± 2
PS/SBRr/SBS 57,5/37,5/5	57 ± 3	PS/SBRr/SBS 57,5/37,5/5	47 ± 3
PS/SBRr/SBS 47,5/47,5/5	82 ± 4	PS/SBRr/SBS 47,5/47,5/5	52 ± 4

Conforme a Tabela 1 nota-se que ambos os poliestirenos PS 158 K e 145 D apresentaram as mais baixas resistências ao impacto dentre todos os materiais. Isto pode ser atribuído ao fato do PS puro ser caracterizado como um material rígido, porém frágil, o que pode ser confirmado pelo baixo valor determinado de resistência ao impacto em torno de 24 J/m.

Observa-se na Tabela 1 que a resistência ao impacto de todas as blendas binárias PS/SBRr de ambos os poliestirenos 158K e 145 D, aumentou com o aumento do teor de SBRr. Como relatado na literatura estes bons resultados na resistência ao impacto das blendas PS/resíduo de borracha é devido às partículas dispersas da borracha absorverem a energia de impacto e dissiparem estas 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 interfase 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 a fratura do material [9].

Segundo *Hahn* [8] a adição adequada de um compatibilizante, deverá: reduzir a energia interfacial entre as fases, permitir uma dispersão mais fina durante a mistura, promover a estabilidade da mistura e melhorar a adesão interfacial. Visando o aumento da adesão entre as fases foi adicionado às blendas PS/SBRr um teor de 5% do compatibilizante SBS. Nota-se que as blendas

compatibilizadas aumentaram expressivamente em relação aos poliestirenos 158 K e 145 D, sendo a otimização para as blendas PS/SBRr/SBS 47,5/47,5/5 de ambos os poliestirenos. As blendas ternárias PS/SBRr/SBS 47,5/47,5/5 aumentaram 242 e 117% aproximadamente em relação aos PS 158 K e 145 D respectivamente. Segundo a literatura este aumento das blendas ternárias pode ser atribuído à capacidade do compatibilizante SBS, em reduzir a tensão superficial entre as fases, prevenindo a coalescência das partículas que constituem a fase dispersa e melhorando a adesão entre as fases [10]. De acordo com Mello [11], estes bons resultados das blendas compatibilizadas podem ser atribuídos ao fato ao surgimento de uma terceira fase elastomérica (SBS) nestas blendas.

Resultados da resistência sob flexão. Nas Tabelas 2 e 3 encontram-se os resultados das propriedades mecânicas sob flexão dos PS (158 K e 145 D), das blendas binárias (PS/SBRr) e ternárias (PS/SBRr/SBS) com 5% em peso de SBS.

Tabela 2. Resistência a flexão e módulo de elasticidade do PS 158K, das blendas binárias e ternárias.

<i>Materiais a Base do PS 158K</i>	<i>RF (MPa)</i>	<i>E (MPa)</i>
PS 158K (Puro)	48 ± 5	1.323 ± 8
PS/SBRr 70/30	30 ± 1	1.020 ± 8
PS/SBRr 60/40	22 ± 0,4	711 ± 7
PS/SBRr 50/50	16 ± 0,6	361 ± 10
PS/SBRr/SBS 67,5/27,5/5	26 ± 0,2	882 ± 8
PS/SBRr/SBS 57,5/37,5/5	33 ± 0,3	1.703 ± 8
PS/SBRr/SBS 47,5/47,5/5	25 ± 0,8	1.191 ± 5

E: Módulo de elasticidade; RF: Resistência à flexão.

Tabela 3. Resistência a flexão e módulo de elasticidade do PS 145 D, das blendas binárias e ternárias.

<i>Materiais a Base do PS 145D</i>	<i>RF (MPa)</i>	<i>E (MPa)</i>
PS 145D (Puro)	38 ± 2	1146 ± 9
PS/SBRr 70/30	25 ± 1	1069 ± 8
PS/SBRr 60/40	24 ± 1	1122 ± 9
PS/SBRr 50/50	20 ± 3	667 ± 7
PS/SBRr/SBS 67,5/27,5/5	21 ± 1	780 ± 1
PS/SBRr/SBS 57,5/37,5/5	17 ± 1	377 ± 6
PS/SBRr/SBS 47,5/47,5/5	18 ± 4	657 ± 2

E: Módulo de elasticidade; RF: Resistência à flexão.

Observa-se nas Tabelas 2 e 3 que as blendas binárias PS/SBRr decaíram as propriedades de resistência a flexão e módulo de elasticidade em relação ao PS puro. Isto pode ser atribuído ao fato do PS ser um polímero rígido e que os resíduos empregados são elastoméricos. Nota-se que as blendas com ambos os polímeros tiveram uma diminuição das propriedades sob flexão com o aumento do teor de elastômero nos materiais em estudo, sendo essa redução maior para a blenda PS/SBRr na proporção 50/50%. Isto pode ser atribuído ao fato da mistura 50/50%, apresentar menor rigidez de acordo com o aumento da tenacidade observado no ensaio de resistência ao impacto. Segundo *Sonnier et al.* [12] afirmam que esta queda nas blendas binárias pode ser atribuída à baixa reatividade química do pó de borracha, que ocasiona uma fraca interação interfacial entre as partículas do pó e a matriz polimérica.

Visando melhores resultados foram preparadas blendas ternárias PS/SBRr/SBS com 5% de compatibilizante SBS para ambos os PS. Conforme a Tabela 2, os resultados teve uma melhora e otimização para a blenda 57,5/37,5/5% tanto na resistência à flexão como no módulo de elasticidade. Segundo a literatura, isto pode ser atribuído possivelmente à ação interfacial do compatibilizante aumentando a adesão entre as fases e tornando o material mais rígido [10]. De acordo com a Tabela 3, verifica-se que o efeito do compatibilizante não foi muito expressivo para esta matriz de poliestireno e obtiveram-se resultados inferiores aos das blendas binárias. Como relatado na literatura esta redução nas propriedades das blendas ternárias, pode ser atribuído a uma eventual incompatibilidade entre as fases PS e SBRr na mistura, o que resultou possivelmente em uma fraca adesão entre as mesmas e a formação provavelmente de uma morfologia grosseira de fases [11].

Resultados de reometria de torque. As Figuras 1 e 2 ilustram as curvas de variação do torque em função do tempo dos polímeros puro (PS 158 K e SBRr), das blendas binárias e ternárias respectivamente.

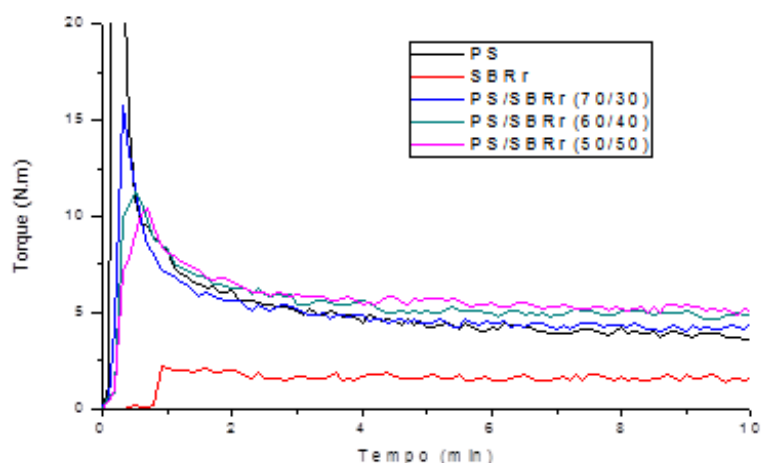


Figura 1. Curvas de torque em função do tempo dos polímeros puros e das blendas binárias.

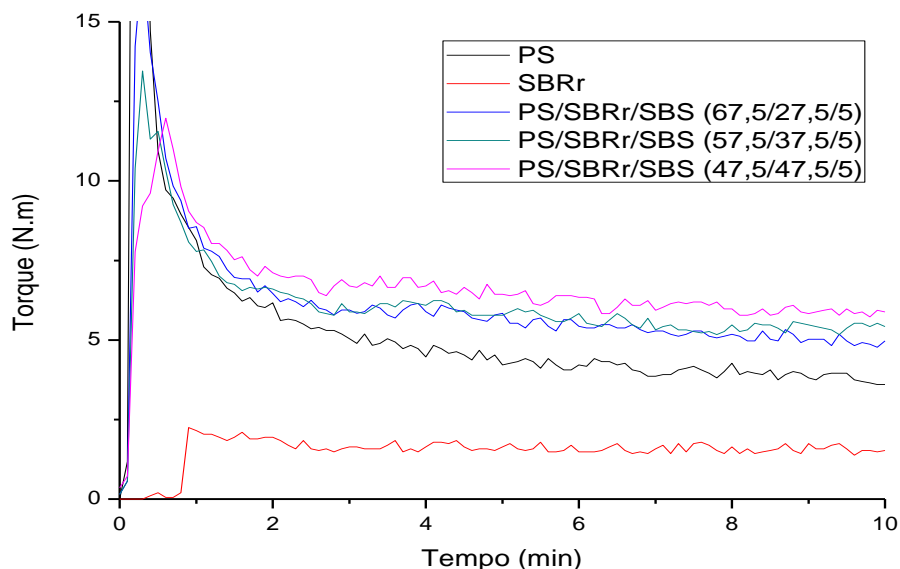


Figura 2. Curvas de torque em função do tempo dos polímeros puros e das blends ternárias.

As Figuras 3 e 4 ilustram as curvas de variação do torque em função do tempo dos polímeros puro (PS 145 D e SBRr), das blends binárias e ternárias respectivamente.

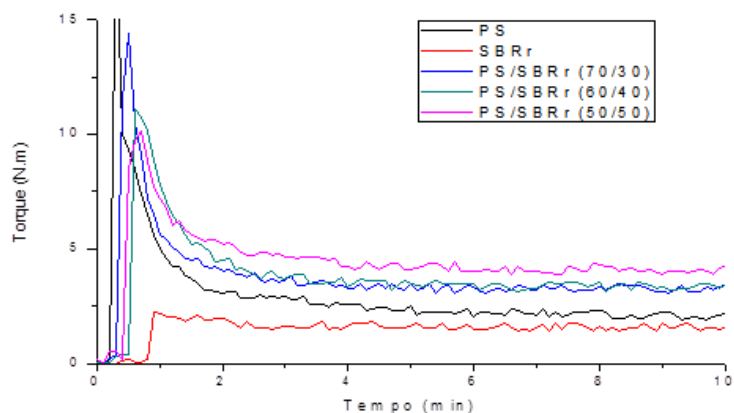


Figura 3. Curvas de torque em função do tempo dos polímeros puros e blends binárias.

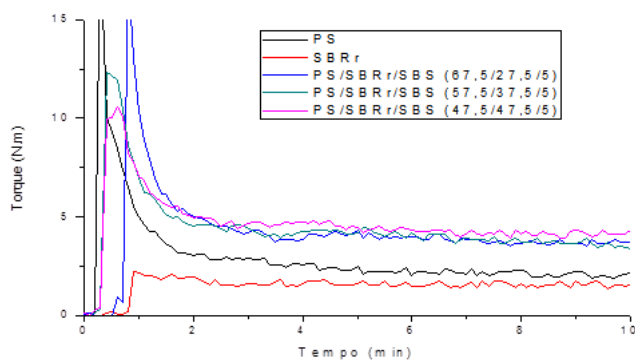


Figura 4. Curvas de torque em função do tempo dos polímeros puros e das blends ternárias.

Observa-se nas Figuras 1 a 4 que após 2 min de processo, o torque tende a ficar praticamente constante, com pequenas oscilações em torno de um valor médio. Este comportamento indica estabilidade da viscosidade para as condições de processo utilizadas, ou seja, velocidade de 60 rpm e temperatura de 240°C. Analisando as Figuras de 1 a 4, verifica-se que o PS 158 K apresentou o maior valor de torque quando comparado com SBRr e PS 145 D. Isto é devido ao fato do PS 158 K ser um polímero viscoso, com baixo índice de fluidez (4,5 g/10 min).

Nas Figuras de 1 a 3 nota-se que a viscosidade das blendas binárias aumenta, à medida que eleva o teor de borracha nas misturas. De acordo com a literatura os valores de torque das blendas binárias aumentam com o aumento da porcentagem do SBRr adicionado, implicando uma elevação de viscosidade, provavelmente porque o SBRr esteja agindo como uma carga [13]. Nota-se que a blenda na proporção 50/50% apresentou um torque ligeiramente maior que os demais materiais. De acordo com Serrano [14], a viscosidade aumenta com a elevação do teor de resíduos de SBRr. Este aumento na viscosidade será maior em função do resíduo de SBRr ser um polímero já reticulado que resistirá a fluir durante o processo.

De acordo com as Figuras 2 e 3 as blendas ternárias apresentaram praticamente os mesmos valores de torque, indicando que a adição do agente compatibilizante SBS às misturas PS/SBRr não alterou significativamente o seu perfil de viscosidade. As blendas 47,5/47,5/5% apresentaram o maior torque entre todos os materiais processados. O efeito nesta blenda possivelmente está relacionado à viscoelasticidade do compatibilizante e promoção de uma melhor adesão entre as fases PS e SBRr [11].

Nas Figuras de 1 a 4, que os valores dos torques das blendas binárias e ternárias, apresentam um aumento quando comparados ao PS puro. Esses resultados pode ser consequência de um processo de entrecruzamentos de cadeias, devido à insaturação presente na cadeia do elastômero [10].

CONCLUSÕES

Blendas de poliestireno/composto de borracha reciclada (SBRr) foram produzidas e suas propriedades mecânicas e reológicas avaliadas. A matriz de PS 158K apresentou melhores resultados de resistência sob impacto e flexão, quando comparado ao PS 145 D. As blendas com maior porcentagem de SBRr apresentaram maior valor de torque. Os resultados evidenciam que blendas de PS/composto de borracha reciclada obtidas por meio de mistura mecânica podem ser adequadas do ponto de vista tecnológico para aplicações industriais e podem ser uma boa alternativa para o reaproveitamento do composto de SBRr, resultando num novo material com propriedades específicas.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Scuracchio CH, Garcia PS, Cruz SA, Prestes SMD, Mancini SD “Reciclagem de Borracha Através de Micro-Ondas e Ozônio: Tratamentos do Rejeito e Incorporação a Termoplástico”. Anais do 12º Congresso Brasileiro de Polímero, Santa Catarina, SC, 2013.
- [2] Massarotto M, Zanchet A, Zattera AJ, Crespo JS, Zeni M “Obtenção e Caracterização de Compósitos Elastoméricos com Resíduos de SBR da Indústria Calçadista”, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, **11**(2), 110 (2010)
- [3] Schuster RH “Recycling of Rubber: Problems and Strategies”. Anais do 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, São Paulo, SP, 1993.
- [4] Coutinho FMB, Costa MPM, Guimarães MJOC, Soares BG “Estudo Comparativo de Diferentes Tipos de Polibutadieno na Tenacificação de Poliestireno”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia. Campinas*, **17**(4), 318 (2007)
- [5] Veronese VB “Desenvolvimento e Avaliação de Misturas de Poliestireno (PS) e Copolímero em Bloco Estireno–Butadieno–Estireno (SBS)”. Dissertação de Mestrado, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre–RS, 2003.
- [6] Laurindo V “Desenvolvimento de blendas poliméricas policarbonato/poli (Tereftalato de Butileno) (PC/PBT) compatibilizadas e nanoestruturadas”. Dissertação de Mestrado, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos–SP, 2012.
- [7] Barra GMO, Roeder J, Soldi V, Pires ATN, Agnelli JAM “Blendas de Poliamida 6/Elastômero: Propriedades e Influência da Adição de Agente Compatibilizante”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **3**(2), 94 (2003)
- [8] Hahn DA “Desenvolvimento de blendas, utilizando pó de borracha e polímeros recicláveis”. Dissertação de Mestrado, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Feevale, Novo Hamburgo–RS, 2012
- [9] Grassi VG, Forte MMC “Aspectos Morfológicos e Relação Estrutura–Propriedades de Poliestireno de Alto Impacto”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia. Porto Alegre*, **11**(3), 158 (2001)
- [10] Libio IC “Efeito de Agentes de Compatibilização em Blendas de PS/EPDM”. Dissertação de Mestrado, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre–RS, 2011.
- [11] Mello F “Blenda PP/HIPS: Compatibilização, Propriedades e Processamento por Rotomoldagem”, Dissertação de Mestrado, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre–RS, 2010.
- [12] Sonnier R, Leroy E, Clerc L, Bergeret A, Cuesta–Lopez JM “Polyethylene/ground tyre rubber blends: Influence of particle morphology and oxidation on mechanical properties”, *Polymer Testing: Material Properties. França*, **26**, 274 (2007)
- [13] Silva DF “Desenvolvimento de Blendas de Poliamida 6/Composto de Borracha Reciclada”. Dissertação de Mestrado, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande–PB, 2011
- [14] Serrano CLR “Uso de Resíduos de SBR Proveniente da Indústria de Calçados em Composição de SBR”. Tese de Doutorado, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre–RS, 2009