



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**  
**Centro de Tecnologia e Ciências**  
**Instituto de Química**

Marcia Parente Melo da Costa

**Estudo da tenacificação do poliestireno com  
elastômeros butadiênicos**

Rio de Janeiro

2009

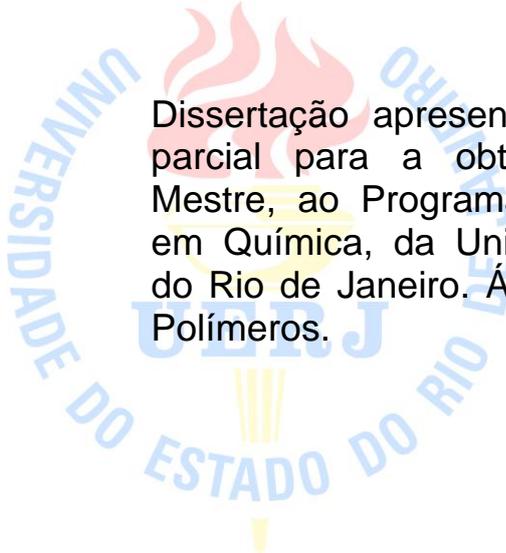
# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**Marcia Parente Melo da Costa**

**Estudo da tenacificação do poliestireno com  
elastômeros butadiênicos**



Dissertação apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Polímeros.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Fernanda Margarida Barbosa Coutinho

Rio de Janeiro

2009

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

C837 Costa, Marcia Parente Melo da.  
Estudo da tenacificação do poliestireno com elastômeros  
butadiênicos. / Marcia Parente Melo da Costa. - 2009.  
127 f.

Orientador: Fernanda Margarida Barbosa Coutinho.  
Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio  
de Janeiro, Instituto de Química.

1. Poliestireno - Teses. 2. Reologia – Teses. 3. Polímeros  
– propriedades mecânicas – Teses. I. Coutinho, Fernanda  
Margarida Barbosa. II. Universidade do Estado do Rio de  
Janeiro. Instituto de Química. III. Título.

CDU

678.744

Marcia Parente Melo da Costa

## **Estudo da tenacificação do poliestireno com elastômeros butadiênicos**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Polímeros.

Aprovado em 04 de março de 2009

Banca examinadora: \_\_\_\_\_

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Fernanda Margarida Barbosa Coutinho  
(Orientador)  
Instituto de Química da UERJ

---

Dr. Victor Jayme Roget Rodriguez Pita  
Instituto de Macromoléculas Eloísa Mano/UFRJ

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marcia Christina Amorim Moreira Leite  
Instituto de Química da UERJ

Rio de Janeiro

2009

## DEDICATÓRIA

À amiga **Regina Linhares**, responsável pelo retorno à minha carreira em um momento difícil da minha vida;

ao meu **marido** e aos meus queridos **filhos**, pela ajuda, paciência e carinho durante a elaboração deste trabalho;

aos meus pais, irmã, cunhado e sobrinhos, pela força e incentivo;

à minha sogra, cunhadas e sobrinhas, pelo apoio e carinho

à amiga e **Prof<sup>a</sup> Maria José O. C. Guimarães**, por toda a sua dedicação, incentivo e contribuição para a realização desta Dissertação;

à **Prof<sup>a</sup> Fernanda Margarida Barbosa Coutinho**, amiga e orientadora, pela sua paciência, carinho e dedicação, e por ter compartilhado comigo seu conhecimento e sua amizade.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos professores do Programa de Pós-graduação do Instituto de Química da UERJ, que compartilharam sua sabedoria e conhecimento.

Ao amigo e professor Jairo Guimarães Dias do Programa de Pós-graduação do Instituto de Química da UERJ, pelo carinho e amizade.

A Elizabeth Costinha e ao Sílvio da Biblioteca do Instituto de Química da UERJ, pela ajuda e amizade.

Ao Victor Jayme Roget Rodriguez Pita do Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano/ UFRJ, pela amizade e colaboração na realização dos ensaios mecânicos.

Aos professores do Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano/ UFRJ, Bluma Güenther Soares, Luiz Cláudio Mendes e Maria Inês Bruno Tavares, pela ajuda que me proporcionaram.

Aos técnicos, Jairo e Arceu, do Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano/ UFRJ, por toda ajuda que me proporcionaram na realização do meu trabalho.

Ao Sr. Wilson do Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano/ UFRJ, pela sua gentileza e atenção.

A todos da Biblioteca do Instituto de Macromoléculas, Patrícia, Hugo, Margareth e Graça, pela ajuda dispensada.

À Marcia Sader, Adriana, Carla, Manuel e Hugo, do Departamento de Engenharia-Metalurgia de Materiais / COPPE / UFRJ, pelas microscopias no SEM.

À Prof<sup>a</sup> Renata Antoun Simão e ao técnico Heleno, do Departamento de Engenharia-Metalurgia de Materiais / COPPE / UFRJ, pelas imagens do AFM.

À Marcia Attias e à Noêmia, do Laboratório de Ultraestrutura Celular Hertha Meyer / CCS / UFRJ, pelas microscopias no TEM.

À Juliana, do Laboratório de Cardiologia Celular e Molecular / CCS / UFRJ, pelo corte das minhas amostras no ultramicrotomo.

À Marcia Lopes, Marcelo e Fernanda Braga, do Instituto Nacional de Tecnologia (INT), por toda ajuda.

À Lorna e Flávia Omena, pela ajuda na elaboração das análises do DSC e TG.

À Ana Lúcia Nazareth, do CENPES/UFRJ, pela ajuda nas análises reológicas.

Ao Luiz F. Nicolini, da Petroflex Indústria e Comércio S/A, pela doação dos materiais.

À minha amiga e comadre, Tânia Mara Garcia, pelo incentivo e carinho.

Às minhas queridas amigas, Ivana Lourenço, Denise Nunes, Gisele Miranda e Andrea Barbalho, pelo carinho e amizade.

Finalmente, a **Deus**, pela luz e proteção em cada segundo de minha vida.

Parte desta Dissertação de Mestrado foi apresentada nas seguintes reuniões científicas:

- X Encontro Regional da SBQ Rio, 2005, sob o título “**Propriedades mecânicas e morfológicas de poliestireno tenacificado com diferentes tipos de polibutadieno**”;
- 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2006, sob o título “**Avaliação de poliestirenos de alto impacto com diferentes tipos de polibutadieno**”;
- 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat), 2006, sob o título “**Comportamento reológico de misturas poliméricas de poliestireno e polibutadienos**”;
- World Polymer Congress, 2006, sob o título “**Polystyrene Modified by Butadiene Elastomers**”;
- 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2007, sob o título “**Propriedades Mecânicas, Morfológicas e Reológicas de HIPS preparados com elastômeros butadiênicos**”;
- 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat), 2008, sob o título “**Avaliação da miscibilidade de misturas poliméricas de poliestireno com diferentes tipos de polibutadieno**”.

Parte desta Dissertação de Mestrado foi publicada ou submetida para publicação nos seguintes periódicos:

- Polímeros, **17**, 318–324 (2008) sob o título: **Estudo comparativo de diferentes tipos de polibutadieno na tenacificação de poliestireno**.
- Journal of Applied Polymer Science, **108**, 406-413 (2008) sob o título: **Preparation and characterization of high-impact polystyrene using different types of polybutadiene**.

Não são as espécies mais fortes ou as mais inteligentes que sobrevivem, mas sim as que sabem mudar.

*Charles Darwin*

## RESUMO

COSTA, Marcia Parente Melo da. *Estudo da tenacificação do poliestireno com elastômeros butadiênicos*. 2009. 187f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

Nesta Dissertação foi realizado um estudo sobre a tenacificação do poliestireno com diferentes tipos de polibutadieno (alto *cis*, baixo *cis* e copolímeros dibloco e tribloco de estireno e butadieno). Esses materiais (poliestireno de alto impacto – HIPS) foram produzidos por processo de mistura física no estado fundido. Foi realizado um estudo sobre a interação entre a fase rígida do poliestireno (PS) e a fase elastomérica do polibutadieno baixo ou alto *cis* (PB<sub>b</sub> ou PB<sub>a</sub>) das misturas poliméricas, bem como, o grau de interação dos copolímeros em bloco de estireno – butadiêno (SB ou SBS) quando a elas são adicionados, em uma percentagem de 2,5%, como agente compatibilizante. As misturas foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura (SEM), microscópio eletrônico de transmissão (TEM) e microscópio de força atômica (AFM). As propriedades mecânicas determinadas foram: dureza Shore D, resistência ao impacto (método Izod) e resistência à tração. As propriedades térmicas foram avaliadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC), termogravimetria (TG) e análise termodinâmico-mecânica (DMTA). A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR) de baixo campo também foi empregada para determinação dos tempos de relaxação de próton (T<sub>1</sub>) a fim de identificar a formação de domínios do material a nível molecular. Os resultados mostraram que todas as misturas apresentaram um comportamento pseudoplástico. As análises morfológicas indicaram uma morfologia bifásica com domínios de polibutadieno em torno de 1 μm de diâmetro, distribuídos aleatoriamente na matriz do poliestireno. Os resultados obtidos nas análises mecânicas mostraram uma melhoria nas propriedades das misturas processadas com polibutadieno alto *cis* e compatibilizadas com 2,5% do copolímero dibloco de estireno-butadieno (SB). O resultado obtido na análise termogravimétrica revelou uma melhoria da estabilidade térmica dos materiais. Os resultados das análises de DMTA mostraram duas transições distintas. Um aumento significativo da T<sub>g</sub> foi observado quando foi utilizado o PB<sub>a</sub>, indicando uma interação entre as fases. O resultado da análise de

NMR mostra uma organização molecular similar nas misturas (PS/PB) e indica que o melhor agente compatibilizante é o copolímero dibloco (SB).

Palavras-chave: Poliestireno. Polibutadieno. Misturas poliméricas. Tenacificação. Agente compatibilizante.

## ABSTRACT

This Dissertation describes a study about the toughening of polystyrene with different types of polybutadiene (high-*cis*, low-*cis* and styrene - butadiene diblock or triblock copolymers). These materials (**High Impact of PolyStyrene – HIPS**) were performed by melt blending. The mechanical properties (hardness, tensile strength and impact strength); morphology and the rheological behavior of these blends were evaluated. A study about the interaction between the rigid phase of the polystyrene (PS) and the elastomeric phase of the low or high *cis* polybutadiene ( $PB_{\ell}$  or  $PB_k$ ) of the polymeric blends was carried out. It was also studied the interaction degree of the block copolymers (SB or SBS) when they were incorporated in the blend using a percentage of 2.5% (mass fraction), as compatibilizer agent. The morphological analyses of the materials were performed in a scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM) and atomic force microscope (AFM). The mechanical properties were determined by penetration of an indenter (Shore-Durometer Hardness Type D), by tensile test using a universal testing machine and by impact test using a instrumental impact testing machine. The thermal properties were studied by differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TG) and by dynamic-mechanical thermal analysis (DMTA). The low-field nuclear magnetic resonance (NMR) was applied to determine the proton relaxation time in order to identify the heterogeneity (domain formation) of the material at the molecular level. The results showed that all polymer blends presented pseudoplastic behavior. The morphological analysis showed biphasic morphology with domains of polybutadiene dispersed heterogeneously on the PS matrix, with domains diameter around 1 $\mu$ m. The results obtained by the mechanical analysis showed an improvement on the blends processed with high *cis* polybutadiene and compatibilized with 2.5% of styrene-butadiene diblock copolymer (SB). Thermogravimetry showed an improvement on the thermal stability of the blends. It was also observed by dynamic mechanical thermal analysis two distinct transitions. An increase on the Tg was observed when was used  $PB_k$ , indicating interaction between the phases. The low field NMR results of the blends (PS/PB) presented a similar molecular organization and showed that the best compatibilizer agent was the diblock copolymer (SB).

Keywords: Polystyrene. Polybutadiene. Polymeric blends. Toughening.  
Compatibilizing agents.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura do poliestireno .....	29
Figura 2 - Estruturas poliméricas do polibutadieno .....	31
Figura 3 - Diferentes morfologias obtidas no processamento de misturas físicas: (a) fase dispersa; (b) fase co-contínua; (c) fase dispersa (inversão de fases) .....	34
Figura 4 - Curvas tensão - deformação do PS e do PS tenacificado com polibutadieno (HIPS) .....	35
Figura 5 - Mecanismo de absorção de impacto do HIPS através do microfissuramento (GRASSI et al, 2001) .....	37
Figura 6 - Propriedades dinâmico-mecânicas de um sistema polimérico de duas fases.....	38
Figura 7 - Representação gráfica da energia livre da mistura de dois polímeros: (A) imiscíveis; (B) miscíveis e (C) parcialmente miscíveis .....	40
Figura 8 - Copolímero em bloco e graftizado na interface das fases dos polímeros A e B.....	41
Figura 9 - Representação dos copolímeros em bloco: dibloco (SB) e tribloco (SBS) .....	43
Figura 10 - Processo esquemático de formação de uma mistura polimérica em uma extrusora .....	44
Figura 11 - Evolução da morfologia de uma mistura binária durante o processamento (FLORES et al, 2009).....	45

Figura 12 - Misturador tipo Banbury: (A) visão global; (B) detalhes dos rotores de mistura .....	46
Figura 13 - Comportamento reológico de um material polimérico .....	48
Figura 14 - Curva característica de uma análise de DMA e as principais (LE, 2002)	51
Figura 15 - Diagrama de blocos da metodologia empregada na parte experimental desta Dissertação.....	57
Figura 16 - Reômetro de torque (HAAKE) utilizado no processamento .....	58
Figura 17 - Reômetro MCR 301 de placas paralelas .....	60
Figura 18 - (a) Sequência de pulsos para medir o tempo de relaxação spin-lattice ( $180^\circ - \tau - 90^\circ$ ); (b) Magnetização invertida $M_z$ ap'os $180^\circ$ ; (c) Magnetização $M_z$ - retorna `a posição original .....	62
Figura 19 - Equipamento Shore-Durometer e o indutor usado.....	63
Figura 20 - Escalas SHORE.....	64
Figura 21 - (a) Máquina Universal de Ensaio - Instron e (b) modelo de corpo de prova utilizado .....	65
Figura 22 - (a) Equipamento de impacto instrumentado (CENPES/UFRJ) e (b) modelo de corpo de prova utilizado.....	66
Figura 23 - Microscópio de força atômica - Topometrix, Accurex IIL.....	68
Figura 24 - Alcance das forças de interação .....	69
Figura 25 - Curvas de torque (N.m) <i>versus</i> tempo (s) para misturas PS/PB com diferentes tipos de polibutadieno.....	71

Figura 26 - Ensaio reológico: (a) viscosidade complexa ( $\eta^*$ ); (b) módulo elástico ( $G'$ ); módulo de perda ( $G''$ ) .....	73
Figura 27 - Curvas termogravimétricas dos polímeros puros (a, b) e das misturas poliméricas (c, d, e, f) .....	78
Figura 28 - Módulo de armazenamento ( $E'$ ) versus temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) para as misturas poliméricas .....	81
Figura 29 - Módulo de perda ( $E''$ ) versus temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) para as misturas poliméricas .....	82
Figura 30 - Tan delta versus temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) para as misturas poliméricas .....	83
Figura 31 - Dureza Shore D dos materiais poliméricos .....	89
Figura 32 - Dureza da mistura polimérica PS/SBS em função do teor de PS (FLORES, 2009).....	90
Figura 33 - Propriedades mecânicas das misturas poliméricas: (a) tensão na ruptura; (b) módulo de Young; (c) alongação .....	92
Figura 34 - Ensaio de Tensão <i>versus</i> Deformação .....	93
Figura 35 - Resistência ao Impacto do PS, do HIPS comercial e das misturas .....	95
Figura 36 - Micrografias de SEM da superfície de fratura das misturas PS/PB após o teste de resistência ao impacto .....	97
Figura 37 - Micrografias de SEM das misturas PS/PB utilizando a técnica de extração com solventes (a) sem extração, (b) heptano/hexano 1:1 (3 horas) e (c) solução aquosa de HCl a 20% (3 horas).....	102
Figura 38 - Micrografias de TEM das misturas poliméricas.....	105

Figura 39 - Imagens da topografia e do contraste de fase obtidos por AFM em modo não-contato das superfícies das misturas poliméricas .....	115
Figura 40 - Micrografias de SEM (a) e TEM (b) e imagens da topografia e do contraste de fase obtidas por AFM da mistura PS/PB <sub>a</sub> /SB .....	117

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades típicas do poliestireno .....	29
Tabela 2 - Propriedades típicas do HIPS .....	33
Tabela 3 - Especificações dos polímeros utilizados .....	54
Tabela 4 - Proporções mássicas dos constituintes das misturas PS/PB.....	59
Tabela 5 - Valores das temperaturas de degradação .....	79
Tabela 6 - Valores das Tgs obtidos por DMTA das misturas PS/PB.....	84
Tabela 7 - Valores da relaxação de NMR de baixo campo para os polímeros e suas misturas.....	86
Tabela 8 - Resultados de dureza Shore D para os materiais poliméricos.....	88
Tabela 9 - Valores de resistência ao impacto de misturas compatibilizadas.....	94

## LISTA DE EQUAÇÕES

(1)	$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m$ .....	40
(2)	$\eta_r = \eta_{\text{fase dispersa}} / \eta_{\text{matriz}}$ .....	49
(3)	$M_t = \rho \cdot V n^{0,7}$ .....	58

## LISTA DE ABREVIATURAS E TERMOS TÉCNICOS

- AFM: Microscopia de Força Atômica
- ASTM: American Society for Testing and Materials
- DMTA: Análise Termodinâmico-mecânica
- DSC: Calorimetria Diferencial de Varredura
- G': Módulo elástico
- G'': Módulo de perda
- HIPS: Poliestireno de Alto Impacto
- M<sub>t</sub>: Massa total
- NMR: Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear
- PB: Polibutadieno
- PB<sub>a</sub>: Polibutadieno alto-*cis*
- PB<sub>b</sub>: Polibutadieno baixo-*cis*
- PS: Poliestireno
- SB: Copolímero dibloco de estireno-butadieno
- SBS: Copolímero tribloco de estireno-butadieno
- SEM: Microscopia Eletrônica de Varredura
- T: Temperatura
- T<sub>1H</sub>: Tempo de relaxação de próton
- TEM: Microscopia Eletrônica de Transmissão
- T<sub>g</sub>: Temperatura de transição vítrea
- TG: Termogravimetria
- T<sub>m</sub>: temperatura de fusão
- V<sub>L</sub>: Volume livre
- ΔG<sub>m</sub>: Variação da energia livre da mistura
- ΔH<sub>m</sub>: Variação de entalpia da mistura
- ΔS<sub>m</sub>: Variação de entropia da mistura
- δ: Ângulo de perda
- φ: Fração volumétrica

- $\eta^*$  : Viscosidade complexa
- $\eta_r$ : Viscosidade relativa
- $\eta$ : Viscosidade
- $\rho$ : Densidade
- $\omega$ : Frequência

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	26
1	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	28
1.1	<b>Breve histórico da produção do poliestireno</b> .....	28
1.2	<b>Poliestireno</b> .....	28
1.3	<b>Elastômeros - Polibutadieno</b> .....	30
1.4	<b>O poliestireno de alto impacto (HIPS)</b> .....	32
1.5	<b>HIPS obtido por misturas físicas</b> .....	33
1.6	<b>A tenacificação</b> .....	35
1.7	<b>Mecanismos de tenacificação</b> .....	36
1.7.1	<u>Tamanho de partículas</u> .....	36
1.7.2	<u>Tenacificação por microfibrilamento</u> .....	36
1.7.3	<u>Grau de miscibilidade</u> .....	38
1.8	<b>Miscibilidade de misturas poliméricas</b> .....	39
1.8.1	<u>Miscibilidade versus compatibilidade</u> .....	39
1.8.1.1	Miscibilidade termodinâmica .....	39
1.9	<b>Agentes compatibilizantes</b> .....	41
1.9.1	<u>Tipos de copolímeros</u> .....	42
1.9.1.1	Copolímeros em bloco .....	42
1.10	<b>Propriedades características dos polímeros</b> .....	43

1.10.1	<u>Propriedades morfológicas</u> .....	43
1.10.1.1	Influência do tempo, temperatura e velocidade de processamento .....	44
1.10.2	<u>Propriedades mecânicas</u> .....	46
1.10.2.1	Mecanismo de fratura do HIPS .....	47
1.10.3	<u>Propriedades reológicas</u> .....	48
1.10.4	<u>Propriedades térmicas</u> .....	49
1.10.5	<u>Espectrometria – Ressonância magnética nuclear de baixo campo (NMR)</u> .....	52
<b>2</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>54</b>
2.1	<b>Materiais</b> .....	<b>54</b>
2.2	<b>Equipamentos</b> .....	<b>55</b>
2.3	<b>Processamento e caracterização</b> .....	<b>56</b>
2.3.1	<u>Processamento das misturas</u> .....	<b>57</b>
2.3.2	<u>Caracterização das misturas</u> .....	<b>59</b>
2.3.2.1	Propriedades reológicas.....	<b>59</b>
2.3.2.2	Propriedades térmicas .....	<b>60</b>
2.3.2.2.1	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	<b>60</b>
2.3.2.2.2	Termogravimetria (TG).....	<b>61</b>
2.3.2.2.3	Análise termodinâmico-mecânica (DMTA) .....	<b>61</b>
2.3.2.3	Espectrometria .....	<b>61</b>
2.3.2.3.1	Ressonância magnética nuclear de baixo campo (NMR).....	<b>61</b>
2.3.2.4	Propriedades mecânicas.....	<b>63</b>
2.3.2.4.1	Dureza shore D .....	<b>63</b>
2.3.2.4.2	Resistência à tração.....	<b>64</b>
2.3.2.4.3	Resistência ao impacto .....	<b>65</b>
2.3.2.5	Propriedades morfológicas.....	<b>66</b>
2.3.2.5.1	Microscopia eletrônica de varredura (SEM) .....	<b>66</b>
2.3.2.5.2	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	<b>67</b>
2.3.2.5.3	Microscopia de força atômica (AFM).....	<b>67</b>

3	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	70
3.1	<b>Processamento das misturas</b> .....	70
3.2	<b>Propriedades reológicas</b> .....	72
3.2.1	<u>Influência das propriedades reológicas no processamento das misturas poliméricas</u> .....	74
3.3	<b>Propriedades térmicas</b> .....	74
3.3.1	<u>Avaliação das misturas quanto à estabilidade térmica</u> .....	75
3.3.1.1	Termogravimetria (TG) .....	75
3.3.1.2	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	80
3.3.2	<u>Análise termodinâmico-mecânica (DTMA)</u> .....	80
3.3.2.1	Avaliação do grau de miscibilidade das misturas por DTMA.....	84
3.4	<b>Espectrometria de ressonância magnética nuclear de baixo campo (NMR)</b> .....	85
3.4.1	<u>Avaliação do grau de miscibilidade das misturas por NMR</u> .....	85
3.5	<b>Propriedades mecânicas</b> .....	87
3.5.1	<u>Dureza Shore D</u> .....	87
3.5.2	<u>Resistência à tração</u> .....	90
3.5.3	<u>Resistência ao impacto</u> .....	94
3.5.3.1	Morfologia da superfície de fratura .....	95
3.5.3.2	Avaliação das propriedades mecânicas das misturas poliméricas tenacificadas .....	98
3.6	<b>Propriedades morfológicas</b> .....	99
3.6.1	<u>Microscopia eletrônica de varredura (SEM)</u> .....	100
3.6.2	<u>Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)</u> .....	102

3.6.3	<u>Microscopia de força atômica (AFM)</u> .....	105
3.6.3.1	Comparação entre as técnicas morfológicas SEM, TEM e AFM empregadas .....	116
4	<b>CONCLUSÕES</b> .....	118
5	<b>SUGESTÕES</b> .....	120
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	121

## INTRODUÇÃO

Misturas poliméricas (blendas) compreendem uma das classes de materiais mais úteis, definidas pela combinação de no mínimo dois polímeros, homopolímeros e/ou copolímeros sem que haja um elevado grau de reações químicas entre eles. A preparação de misturas poliméricas tem por finalidade melhorar determinadas propriedades dos componentes isolados, tais como: resistência mecânica, estabilidade dimensional, resistência à chama e processabilidade (UTRACKI, 1995; PAUL, 1978).

Para o material ser considerado uma *blenda*, os componentes devem ter concentração acima de 2% em massa do segundo componente (HAGGE et al, 2001).

A importância de novos materiais poliméricos obtidos por mistura vem mudando a indústria química e criou um vínculo entre a química e a ciência e engenharia de materiais.

A extensa aplicação dos materiais poliméricos no cotidiano, em substituição aos materiais clássicos (madeira, vidro, cerâmica e metais) e o desenvolvimento acelerado de novas técnicas de caracterização e controle dos processos de fabricação vêm crescendo nas últimas décadas.

Hoje, os pesquisadores possuem poderosas ferramentas que permitem manipular a matéria e estudar a estrutura microscópica dos materiais, bem como avaliar a sua influência nas mais diversas propriedades e, fazer a *reengenharia* desses materiais em função da aplicação particular a que se destinam.

Assim, o bom desempenho dos materiais poliméricos se relaciona com uma série de características significativas: as propriedades físicas, as propriedades químicas e as propriedades físico-químicas.

A tenacidade é uma das características mais importantes que determina se um dado polímero pode ser usado como material de engenharia. Nas misturas de termoplásticos reforçados com elastômeros, quando se aplica uma tensão, as partículas elastoméricas dispersas na matriz plástica concentram ou absorvem essa tensão, provocando uma alteração do estado de tensão da fase matricial e acarretando uma deformação plástica, melhorando assim a resistência ao impacto do material (LOTTI et al, 2000). A absorção-dissipação de energia pelas partículas

dispersas ocorre por diferentes mecanismos, tais como, cavitação (ruptura), deformação plástica (escoamento) e por deformação-cavitação.

Os fatores que afetam a resistência ao impacto desses materiais são: a fração mássica do elastômero, tamanho das partículas, distribuição e morfologia das partículas elastoméricas, temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e afinidade química ou nível de adesão interfacial entre os polímeros constituintes da mistura (CAVANAUGH et al, 1998; DAGLI et al, 1995; SUNDARARAJ et al, 1992; JOSEPH et al, 2003). Um agente compatibilizante pode ser adicionado à mistura polimérica para melhorar a adesão interfacial. No caso da adição de copolímeros em bloco, uma boa adesão entre os segmentos dos blocos do copolímero com a fase matricial e dispersa melhora a transferência de tensão entre essas fases, resultando na melhoria das propriedades interfaciais com conseqüente diminuição da separação e do tamanho das partículas da fase dispersa (AUSCHRA et al, 1993).

A tenacificação do poliestireno (poliestireno de alto impacto) tem sido conseguida a partir de sua combinação com elastômeros, utilizando processo de graftização em emulsão ou em massa. Neste trabalho, foram feitas misturas físicas no estado fundido, com o objetivo de produzir um material com características semelhantes ao poliestireno de alto impacto (HIPS) comercial. Conforme resultados obtidos, a mistura de poliestireno (PS) com polibutadieno alto-*cis* ( $PB_a$ ), compatibilizada com o copolímero de estireno-butadieno dibloco, apresentou os melhores resultados.

Esta Dissertação de Mestrado teve como objetivo geral estudar a tenacificação do poliestireno com diferentes tipos de elastômeros à base de butadieno, os mecanismos de tenacificação e sua influência nas propriedades mecânicas desses materiais.

## 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 Breve histórico da produção do poliestireno

O estudo da polimerização de estireno se iniciou quando E. Simon em 1839 divulgou em seus experimentos que o estireno foi transformado em um material que apresentava um maior ordenamento. Esse material foi chamado por ele como sendo um *styrol* (BISHOP, 1971).

F. E. Matthews patenteou um método de polimerização do estireno por processos térmicos e catalíticos, que gerava uma substância para a produção de artefatos anteriormente feitos em madeira, borracha ou vidro (SHEFTEL, 1990).

Staudinger, químico americano, contribuiu significativamente para a pesquisa fundamental sobre a polimerização de estireno. Atribui-se a ele o nome de poliestireno aos produtos dessas reações em cadeia e à química básica de compostos vinílicos (SHEFTEL, 1990).

Em 1937 a Dow Chemical Company introduziu um poliestireno de uso doméstico chamado Styron. Em 1949 foi inaugurada a primeira fábrica de poliestireno no Brasil, a Bakol S.A. em São Paulo. Logo em seguida foi iniciada a produção comercial do poliestireno de alto impacto (HIPS).

### 1.2 Poliestireno

O poliestireno (PS) é um polímero termoplástico muito usado em aplicações bastante diversificadas devido ao seu custo relativamente baixo e sua boa processabilidade. Pode ser facilmente sintetizado e reciclado; é relativamente resistente à degradação térmica e possui uma alta rigidez e uma tenacidade média-baixa. Tem excelente transparência ótica, devido à sua muito baixa cristalinidade, possui boa resistência a ácidos e bases. Essas características fazem do poliestireno um material atrativo para aplicações como: embalagens, brinquedos, rolos de filme, componentes eletrônicos, etc. (Figura 1) (BALTA-CALLEJA et al, 2004).

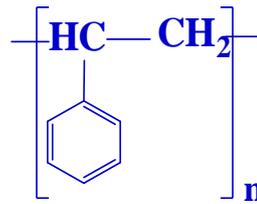


Figura 1 - Estrutura do poliestireno

PS à temperatura ambiente é um polímero vítreo e apresenta baixa absorção de energia sob impacto. Isso se deve à ausência de mobilidade local dos segmentos de suas cadeias poliméricas, pois a sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) fica em torno de 100 °C, temperatura a partir da qual ocorrem movimentos de segmentos de cadeia, responsáveis pela dissipação de energia. A Tabela 1 apresenta algumas propriedades típicas do poliestireno.

Tabela 1 - Propriedades típicas do poliestireno

Teste	Valor	Unidade
Resistência à tração	5.000 a 8.000	p.s.i.
Resistência à flexão	8000 a 14000	p.s.i.
Resistência ao impacto	0,3 a 0,4	ft-lb/in
Alongamento na ruptura	2 a 3	%
Encolhimento	0,0045	in/in
Coefficiente de expansão térmica	5 a 8 x 10 <sup>-5</sup>	in/in/°C
MFI	1 a 25	g/10 min
Ponto de amolecimento Vicat	183 a 230	°F
Densidade	1,05	g/cm <sup>3</sup>
Transparência	90	%

(DOW, 2002).

### 1.3 Elastômeros - Polibutadieno

Elastômeros são polímeros que, na temperatura ambiente, podem ser alongados até duas ou mais vezes seu comprimento e que recuperam rapidamente a sua forma e dimensões iniciais, após cessar a aplicação da tensão. Possuem, portanto, a propriedade da elasticidade.

O **polibutadieno (PB)** é um homopolímero de butadieno,  $C_4H_6$ . A polimerização do 1,3-butadieno resulta em polímeros que contêm duplas ligações em sua estrutura, as quais levam à ocorrência de isomerismo, com a formação de uma variedade de estruturas poliméricas. Uma delas é a 1,2 vinila, onde existe a possibilidade de formação de três estruturas estereoisoméricas: a isotática, a sindiotática e a atática. O outro tipo de estrutura origina-se da adição 1,4, onde a dupla ligação, que permanece na cadeia polimérica, permite a ocorrência de duas estruturas isoméricas: 1,4-*cis* e 1,4-*trans*. A Figura 2 mostra as possíveis estruturas poliméricas do polibutadieno. (BARLOW et al, 1984; PIRES et al, 2002).

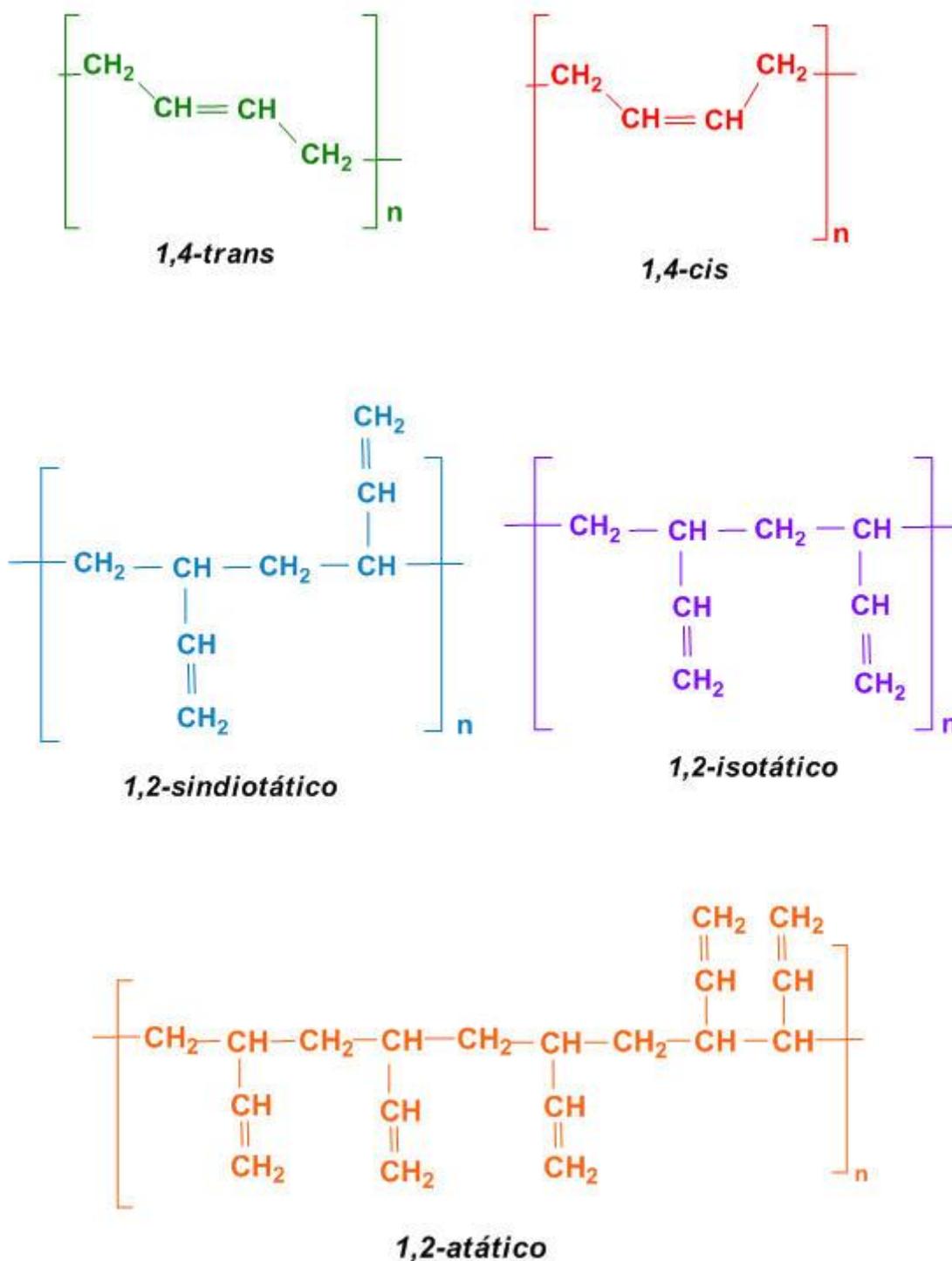


Figura 2 - Estruturas poliméricas do polibutadieno

O polibutadieno apresenta ótimas propriedades elásticas, boa resiliência, boa resistência à abrasão e bom comportamento de amortecimento. Entretanto, a sua resistência química é baixa.

O maior uso de polibutadieno encontra-se na produção de pneus para carros e caminhões, além de buchas, correias, solados, mangueiras e amortecedores.

O polibutadieno alto-*cis* é um dos principais elastômeros utilizados na produção do chamado *pneu ecológico*, por apresentar menor resistência ao rolamento e por liberar menos calor o que garante maior economia de combustível, e assim liberar menos substâncias tóxicas na atmosfera (PIRES et al, 2002).

#### 1.4 O poliestireno de alto impacto (HIPS)

Termoplásticos constituídos de mistura física de poliestireno (PS) e polibutadieno (PB) são materiais de alta importância para determinadas aplicações. O poliestireno exibe características de processamento superiores e possui boas características dielétricas. Entretanto, apresenta algumas limitações, pois é muito quebradiço.

O elastômero incorporado ao plástico é responsável pela relaxação do material em nível molecular, a qual dissipa parte da energia em calor, tendo efeito sinérgico na absorção de impacto. Essa incorporação ao plástico promove uma diminuição no valor do módulo elástico, o que significa que o plástico tenacificado deforma-se sob tensões mais baixas (YANG et al., 1998; ASLETHA et al, 1999).

As propriedades do HIPS, principalmente a resistência ao impacto, são dependentes de fatores como: teor e tipo de borracha; tamanho e morfologia das partículas; 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 a matriz plástica (GRASSI et al, 2001). A Tabela 2 apresenta as propriedades típicas do Poliestireno de Alto Impacto.

Tabela 2 - Propriedades típicas do HIPS

Teste	Valor	Unidade
Resistência à tração	2.000 a 7.000	p.s.i.
Resistência à flexão	2.000 a 8.000	p.s.i.
Resistência ao impacto	1,2 a 2,1	ft-lb/in
Alongamento na ruptura	10 a 60	%
Encolhimento	0,006	in/in
Coefficiente de expansão térmica	5 a 8 x 10 <sup>-5</sup>	in/in/°C
MFI	1 a 10	g/10 min
Ponto de amolecimento Vicat	185 a 220	°F
Massa específica	1,035 a 1,04	g/cm <sup>3</sup>
Brilho	5 a 100	%

(DOW, 2002).

A mistura física de PS e PB é uma nova classe de termoplásticos que exhibe melhor processabilidade, boa flexibilidade e resistência ao impacto (JOSEPH et al, 2002).

### 1.5 HIPS obtido por misturas físicas

A combinação de propriedades de diferentes polímeros, através de misturas poliméricas, tem sido uma das formas mais interessantes para a formação de novos materiais poliméricos. Na sua grande maioria, as misturas poliméricas são imiscíveis, e, portanto, apresentam estrutura morfológica bifásica. Esse tipo de mistura pode apresentar diferentes estruturas morfológicas que dependem basicamente da composição da mistura, da tensão interfacial, das condições de processamento e das propriedades reológicas dos seus componentes. Normalmente, observa-se uma morfologia do tipo dispersa, quando um dos polímeros encontra-se em baixa concentração. Com o aumento da fase em menor proporção (fase dispersa), as partículas tornam-se muito próximas e começam a coalescer. Quando isso ocorre esses dois polímeros passam a constituir uma fase **co-contínua**. Acima dessa concentração, maiores teores do componente em menor

concentração são incorporados, e pode-se observar uma inversão de fases (Figura 3) (JOSEPH et al, 2003; COOK et al., 1993).

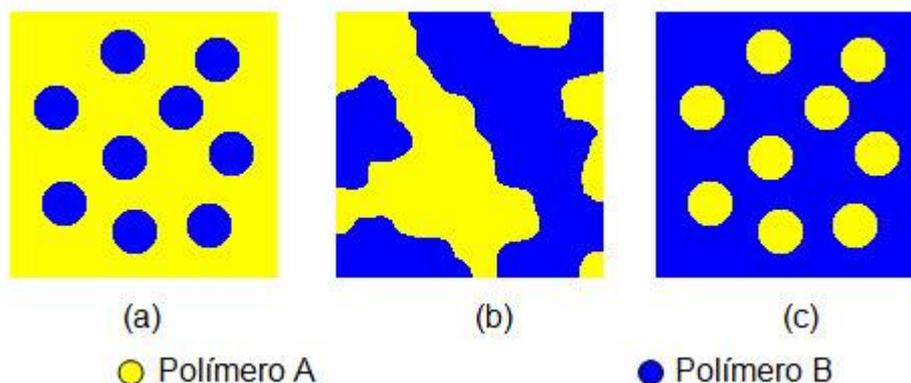


Figura 3 - Diferentes morfologias obtidas no processamento de misturas físicas: (a) fase dispersa; (b) fase co-contínua; (c) fase dispersa (inversão de fases)

Esse tipo de morfologia co-contínua não é formado em uma única fração volumétrica, mas sim em uma faixa de composição. A faixa de co-continuidade depende da tensão interfacial, da elasticidade dos componentes no estado fundido e também das condições de processamento (VERHOOGT et al, 1994; WILLEMSE et al, 1998; VEENSTRA et al, 1999 e 2000; BOER et al, 1998).

Misturas poliméricas com estrutura co-contínua encontram diversas aplicações, como materiais com propriedades de barreira, compósitos condutores e materiais com modificadores de resistência ao impacto (RAY et al, 1994; MAMAT et al, 1997).

Portanto, a fase dispersa (Figura 3c) no estado final da mistura, rotulada como “inversão de fase” dependerá da concentração e da viscosidade de cada componente da mistura (SUNDARARAJ et al, 1996).

Os Poliestirenos de alto impacto (HIPS) podem ser obtidos a partir da combinação do **poliestireno** com **polibutadieno**, utilizando concentrações de elastômero em torno de 23 % por mistura física no estado fundido.

No processamento de misturas poliméricas, variáveis como tempo, temperatura e velocidade, são importantes para a definição do tamanho das partículas elastoméricas dispersas.

## 1.6 A tenacificação

As boas propriedades de impacto apresentadas pelos HIPS dependem principalmente do processo de tenacificação.

É essencialmente importante uma perfeita adesão entre as fases (borrachosa e vítrea) e uma homogeneidade adequada entre as partículas de borracha e a massa plástica pois, caso contrário, podem ocorrer mais facilmente a formação de trincas.

A tenacificação de polímeros de baixa resistência ao impacto, especialmente os chamados vítreos, como o PS, pode ser feita por:

- ✓ Adição de plastificantes;
- ✓ Copolimerização com monômero que gere polímeros flexíveis, diminuindo a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do material;
- ✓ Utilização de modificadores de impacto, através dos seguintes métodos:
  - Adição de partículas de borracha através de mistura mecânica;
  - Polimerização do polímero vítreo na presença do componente elastomérico, obtendo-se um copolímero do tipo graftizado (RABELLO, 2000).

A presença de uma fase elastomérica na matriz do poliestireno pode modificar significativamente o seu comportamento **tensão x deformação** (Figura 4) (MAESTRINI et al., 1996).

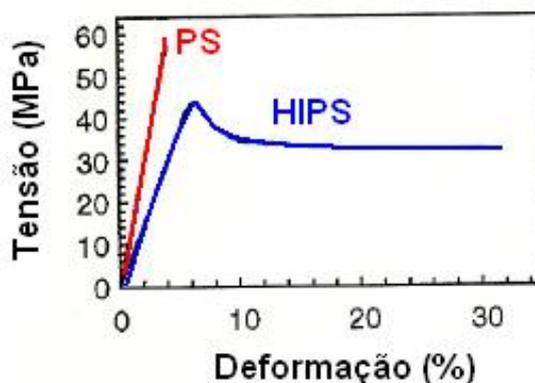


Figura 4 - Curvas tensão - deformação do PS e do PS tenacificado com polibutadieno (HIPS)

O comportamento mecânico do polímero tenacificado por borracha está relacionado com a sua morfologia. Aspectos como tamanho de partículas, concentração e grau de adesão entre as fases definem a eficiência do aditivo.

## 1.7 Mecanismos de tenacificação

### 1.7.1 Tamanho de partículas

O tamanho de partículas de borracha interfere diretamente no processo, na estrutura morfológica e nas propriedades da mistura (KATIME et al, 1995).

Partículas de tamanho muito grande apresentam resultados interessantes na absorção de impacto, porém tendem a reduzir demasiadamente as propriedades mecânicas do artefato. Partículas com tamanho muito pequeno promovem uma melhor distribuição das tensões internas, porém, proporcionam maior área superficial das micro-trincas, o que é interessante no que se refere ao efeito de tenacificação do material (ECHTE, 1989).

Sendo assim, o estudo relacionado ao tamanho de partículas borrachosas ainda é bastante discutido e estudado por diversos pesquisadores. Alfarraj & Nauman (2004), ressaltam a *bimodalidade* da distribuição de tamanhos das partículas borrachosas, que favorecem uma melhor tenacificação.

Assim, a concentração, o tamanho, a morfologia e as propriedades da fase tenacificadora são extremamente relevantes em relação ao desempenho do material.

### 1.7.2 Tenacificação por microfibrilamento

O mecanismo de microfissuramento é, sem dúvida, o principal responsável pela absorção e dissipação de energia de impacto no HIPS.

A Figura 5 mostra o mecanismo de absorção de impacto do HIPS através do microfissuramento (GRASSI et al, 2001). As partículas de borracha absorvem a energia de impacto, podendo atuar de duas formas:

- (1) como iniciadores ou nucleadores de microfissuras e

(2) como terminadores de microfissuras, evitando a transformação rápida das microfissuras em fratura (MAESTRINI et al., 1996; MAGALHÃES et al., 1995).



Figura 5 - Mecanismo de absorção de impacto do HIPS através do microfissuramento (GRASSI et al, 2001)

A vantagem desse mecanismo é que se tem uma distribuição de tensões e, portanto, possibilitar uma dissipação significativa da energia aplicada antes da geração das trincas. Além disso, o crescimento da fissura é interrompido e reiniciado quando encontra outra partícula de borracha.

A formação de microfissuras, resultante da absorção de energia de impacto é diminuída em função dos seguintes fatores:

- (1) Boa adesão borracha-matriz (DAGLI et al., 1995; PIORKOWSK et al., 1993);
- (2) Tamanho ideal das partículas, ou seja, partículas pequenas, com tamanho menor que 1  $\mu\text{m}$ , são menos eficientes na tenacificação do que partículas maiores (2 – 5  $\mu\text{m}$ ), preferencialmente com um grande número de pequenas oclusões de poliestireno (GRASSI et al., 2001);
- (3) Alto teor e a baixa Tg da borracha;
- (4) Morfologia esférica das partículas tenacificadoras; e
- (5) Alto coeficiente de expansão térmica da borracha.

### 1.7.3 Grau de miscibilidade

O grau de miscibilidade entre as fases pode ser avaliado indiretamente por determinações da temperatura de transição vítrea. Fases completamente imiscíveis apresentam duas Tg's com valores iguais às Tg's dos componentes isolados, formando duas fases. Sistemas completamente miscíveis apresentam uma só Tg, a qual é proporcional à fração dos componentes na mistura. No caso de misturas parcialmente miscíveis, observam-se duas transições vítreas, mas com posições deslocadas: a Tg da fase vítrea diminui enquanto que a Tg da fase borrachosa aumenta. Normalmente as misturas poliméricas são apenas parcialmente miscíveis, ocorrendo segregação de fases durante a sua preparação.

A Figura 6 apresenta as propriedades dinâmico-mecânicas da mistura polimérica.

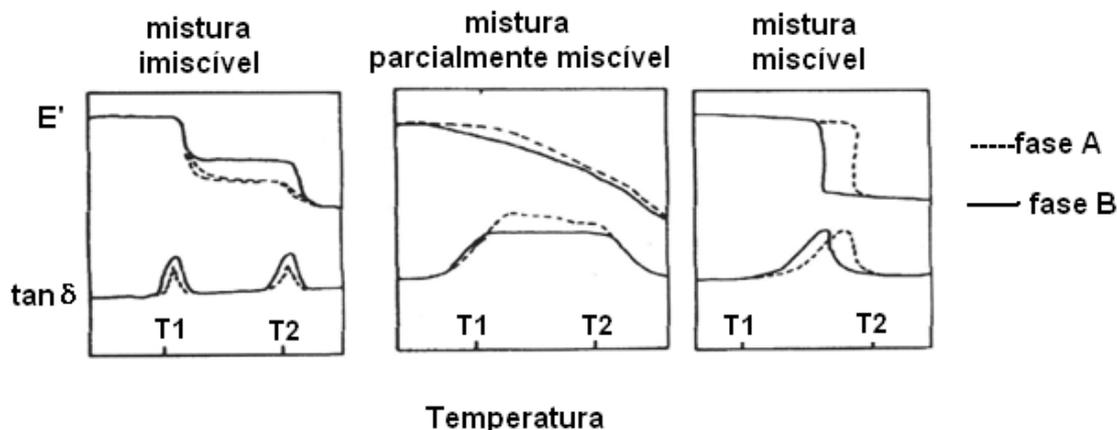


Figura 6 - Propriedades dinâmico-mecânicas de um sistema polimérico de duas fases

A curva temperatura *versus* amortecimento ( $\tan \delta$ ) e módulo de armazenamento ( $E'$ ) mostra dois picos ( $T_1$  e  $T_2$ ). Cada pico é característico da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de cada fase da mistura.

## 1.8 Miscibilidade de misturas poliméricas

O desenvolvimento de novos materiais de engenharia a partir de misturas envolvendo dois ou mais polímeros, sem dúvida, constitui uma das mais importantes estratégias capazes de reunir, em um único material, propriedades específicas de cada um dos componentes, a custo reduzido (SOARES et al, 2002).

Misturas poliméricas são constituídas, por no mínimo, dois polímeros, homopolímeros e/ou copolímeros. Um sistema polimérico, por razões práticas, somente é considerado como uma mistura quando o teor do componente em menor proporção excede a 2% (UTRACKI, 1995).

As propriedades mecânicas, térmicas, reológicas e morfológicas de uma mistura polimérica dependem fortemente do seu estado de miscibilidade. Esse estado é determinado pelas interações termodinâmicas entre os componentes da mistura em função de suas estruturas físicas e químicas (BARLOW et al, 1984).

O desenvolvimento de misturas poliméricas pode ser abordado do ponto de vista termodinâmico (miscibilidade) ou tecnológico (compatibilidade).

### 1.8.1 Miscibilidade versus compatibilidade

A miscibilidade está ligada a fatores termodinâmicos, e descreve misturas que são completamente miscíveis e homogêneas em nível molecular e, portanto, não apresentam separação de fases (DEANIN et al, 1993).

A compatibilidade está associada a um ganho em propriedades específicas, que vai tornar a mistura viável comercialmente. A maioria das misturas tecnologicamente compatíveis forma sistemas com morfologia multifásicas, que produzem vantagens sinérgicas no balanço de propriedades não apresentadas pelos componentes do sistema (DEANIN et al, 1993).

#### 1.8.1.1 Miscibilidade termodinâmica

A completa miscibilidade entre dois polímeros só ocorrerá se a energia livre de mistura ( $\Delta G_m$ ) for favorável, ou seja, negativa. Essa energia pode ser expressa por:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T.\Delta S_m \quad (1)$$

Onde  $\Delta H_m$  e  $\Delta S_m$  são, respectivamente, a entalpia e a entropia da mistura e  $T$  é a temperatura. Para que ocorra a miscibilidade dos componentes, o termo  $T.\Delta S_m$  deverá ser maior que  $\Delta H_m$ .

A Figura 7 mostra o comportamento de uma mistura polimérica binária através da energia livre de Gibbs.

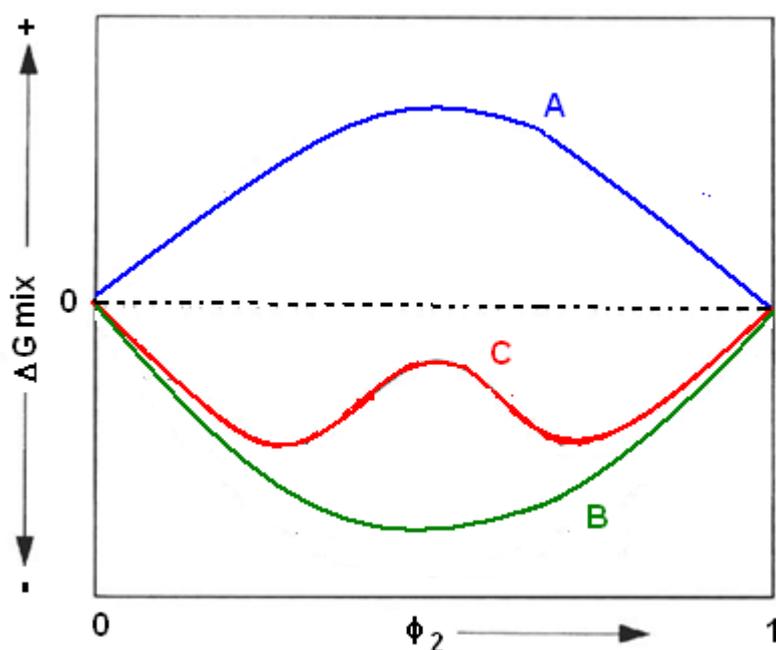


Figura 7 - Representação gráfica da energia livre da mistura de dois polímeros: (A) imiscíveis; (B) miscíveis e (C) parcialmente miscíveis

A entalpia de mistura ( $\Delta H$ ) depende das forças de atração / repulsão entre os constituintes da mistura. Como na maioria dos casos o que predomina é a força de repulsão entre as moléculas,  $\Delta H$  é, portanto positivo, desfavorecendo o processo de mistura.

A entropia ( $\Delta S$ ) resulta da desorganização do sistema no processo de mistura. No caso das misturas poliméricas, devido ao tamanho das moléculas e às forças de repulsão entre elas, a entropia do sistema é muito baixa, desfavorecendo o processo de mistura. Assim, a entalpia e a entropia não contribuem para o

decréscimo da energia livre de mistura e, portanto, a miscibilidade termodinâmica não é alcançada para quase a totalidade das misturas.

### 1.9 Agentes compatibilizantes

A modificação de polímeros rígidos e quebradiços pela adição de um elastômero é uma prática usual na obtenção de materiais com bom potencial de aplicação. Para que o material final apresente boas propriedades mecânicas é necessário que haja boa aderência entre as diferentes fases, e uma morfologia adequada. Essas condições nem sempre são alcançadas em misturas poliméricas imiscíveis, contendo duas ou mais fases. Isso torna necessário a utilização de um compatibilizante que atue na interface do sistema, reduzindo o tamanho dos domínios e garantindo a sua distribuição homogênea através da matriz, bem como uma boa adesão entre as diferentes fases (FAVIS et al, 1991).

Misturas físicas de PS/PB mostram imiscibilidade devido à baixa atração intermolecular de seus componentes. Uma das maneiras para controlar esse problema é organizar as fases e aumentar a área interfacial a fim de que essas fases sejam capazes de interagirem efetivamente (AVGEROPOULOS et al., 2000).

Barlow (1984) representa graficamente, de uma forma simples, o aumento da adesão interfacial, pela incorporação de um agente compatibilizante, que pode ser um copolímero em bloco ou graftizado. A Figura 8 mostra como esses copolímeros atuam na interface das fases das misturas físicas imiscíveis, diminuindo a tensão interfacial.

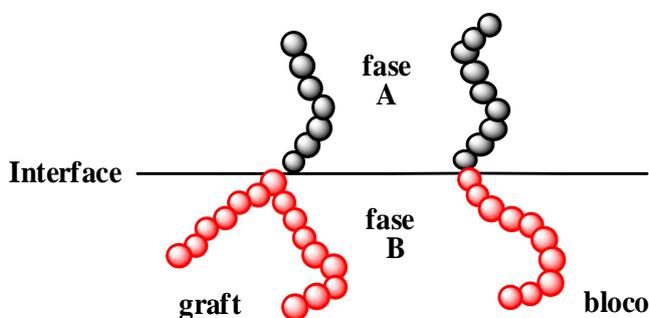


Figura 8 - Copolímero em bloco e graftizado na interface das fases dos polímeros A e B

A boa adesão entre os segmentos dos blocos do copolímero com as fases formadas pelos polímeros constituintes serve como mecanismo para melhorar a transferência de tensão entre as fases, resultando em uma melhoria nas propriedades (JOSEPH et al., 2003; FAYT et al., 1985).

O compatibilizante, na interface entre os dois polímeros imiscíveis, desempenha duas funções: promove uma boa adesão entre as fases e age como surfactante, diminuindo a tensão interfacial e estabilizando a microestrutura da mistura física (CAVANAUGH et al., 1998).

### 1.9.1 Tipos de copolímeros

Diferentes tipos de copolímeros podem ser empregados como agente compatibilizante: copolímeros aleatórios; copolímeros graftizados e copolímeros em bloco. Nesta Dissertação de Mestrado foram empregados os copolímeros em bloco de estireno e butadieno.

#### 1.9.1.1 Copolímeros em bloco

Os copolímeros em bloco são uma classe única de materiais poliméricos que sofrem separação de fase da ordem nanométrica e têm uma variedade de aplicações, inclusive como dispersantes, compatibilizantes e modificadores de viscosidade. Copolímeros em bloco com dois monômeros incompatíveis podem ser organizados em uma variedade de arquiteturas moleculares, tais como: dibloco, tribloco, multibloco, e graftizados, que resultam em diferentes morfologias e propriedades mecânicas. A Figura 9 mostra os dois tipos de copolímeros em bloco usados nesta Dissertação: copolímero dibloco estireno-*b*-butadieno (SB) e copolímero tribloco estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno (SBS).

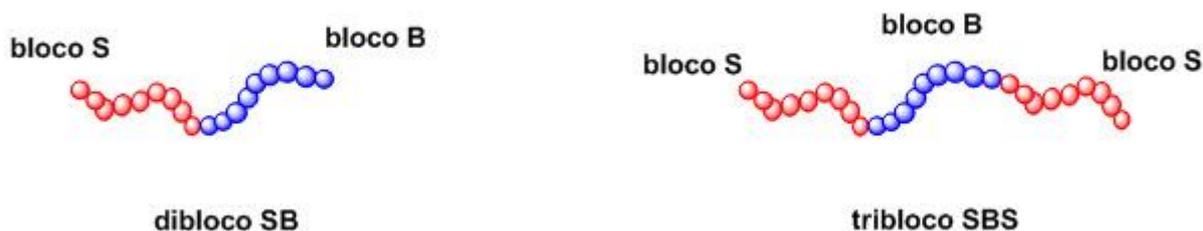


Figura 9 - Representação dos copolímeros em bloco: dibloco (SB) e tribloco (SBS)

Em seu artigo de 1998, Cavanaugh estudou a relação da estrutura molecular dos copolímeros (dibloco, multibloco ou aleatório) em relação à sua eficácia como compatibilizadores de blendas PS/PB. O compatibilizador mais efetivo foi o copolímero dibloco, o qual se entrelaça favoravelmente com ambas as fases dos homopolímeros, promovendo um bom resultado quanto à resistência ao impacto.

## 1.10 Propriedades características dos polímeros

### 1.10.1 Propriedades morfológicas

As misturas poliméricas apresentam dois tipos básicos de morfologia: dispersa, na qual um componente está disperso em uma matriz contínua, e co-contínua, onde os componentes formam duas fases contínuas. O tipo específico de morfologia que é formada durante o processamento depende da natureza dos constituintes (tensão interfacial, razões de viscosidade e elasticidade); das frações volumétricas dos constituintes, e das condições de processamento (temperatura, velocidade de rotação do parafuso, tempo de residência na extrusora, etc.) (GUIMARÃES, 2001). A morfologia de uma mistura polimérica é principalmente entendida, como a descrição qualitativa do arranjo e distribuição das fases dos componentes nessa mistura. A estabilidade morfológica é função da tensão interfacial entre as fases e da termodinâmica do sistema.

O processamento de uma mistura é uma etapa de extrema importância, pois as suas condições influenciam preponderantemente na morfologia do material e conseqüentemente nas propriedades mecânicas da mistura final. O tempo e a velocidade de preparação de uma mistura física (PS/PB), bem como a sua temperatura de processamento causam efeitos significativos na mistura.

### 1.10.1.1 Influência do tempo, temperatura e velocidade de processamento

Macosko e Scott (1995), atribuem a morfologia final de uma mistura ao processamento obtido em extrusora de dupla rosca, o qual é dependente do mecanismo de fusão de seus componentes. A Figura 10 mostra esquematicamente uma extrusora e a morfologia inicial e final do material processado. A Figura 11 mostra a evolução da morfologia de uma mistura binária durante o processamento.

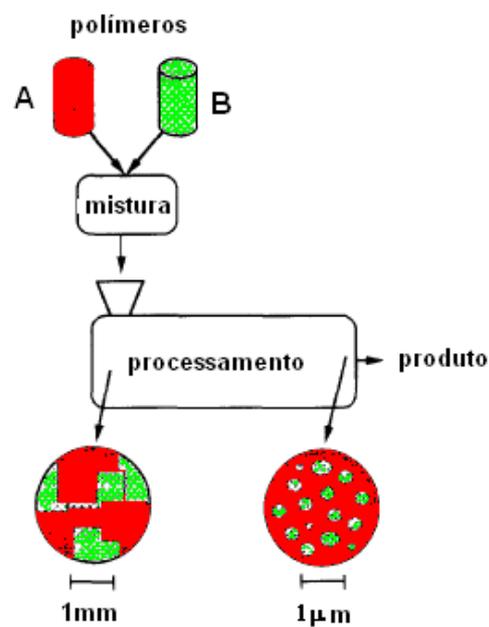


Figura 10 - Processo esquemático de formação de uma mistura polimérica em uma extrusora

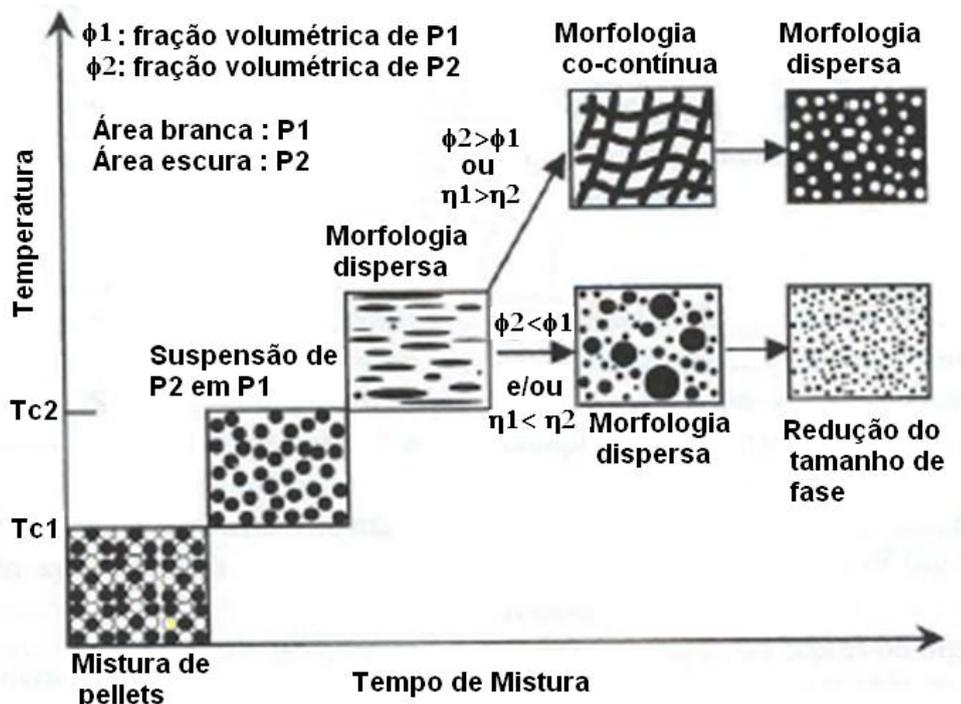


Figura 11 - Evolução da morfologia de uma mistura binária durante o processamento (FLORES et al, 2009)

Durante o estágio inicial de fusão ou amolecimento dos constituintes da mistura, ocorre uma variação na temperatura, tensão e deformação, onde somente parte dos constituintes da mistura começa a fundir e ocorrer assim à deformação. Portanto no início do processamento é observada uma morfologia co-contínua e no final uma morfologia dispersa.

Misturas físicas de PS/PB, processadas em um misturador tipo Banbury, apresentam diferenças significativas nos tamanhos das partículas nos tempos entre 60 – 120 segundos, em que a fusão e o amolecimento do material ocorrem. Após esse tempo, não há alteração significativa quanto ao tamanho das partículas. Ao contrário dos misturadores de cilindros, os misturadores internos possibilitam uma boa mistura (Figura 12).

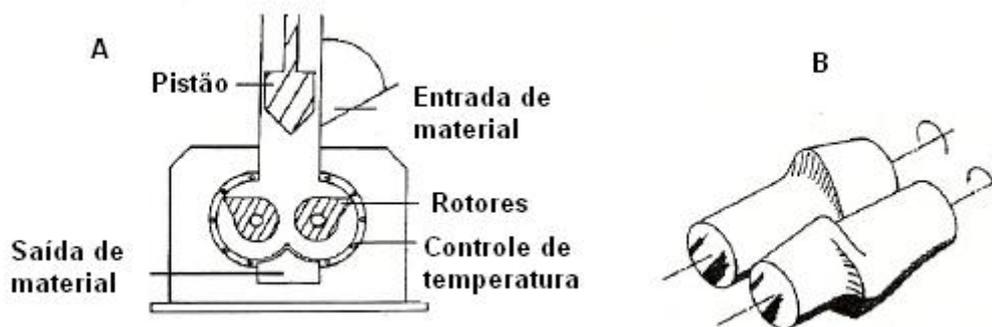


Figura 12 - Misturador tipo Banbury: (A) visão global; (B) detalhes dos rotores de mistura

A temperatura também colabora para modificações significativas na morfologia. De acordo com Joseph & Thomas (2003) à medida que a temperatura de processamento aumenta, o diâmetro das partículas diminui. Devido à redução da tensão interfacial, não é mais observada uma diferença pronunciada, fato esse explicado pelo cisalhamento induzido pelas fases coalescentes. O constante cisalhamento produzido pelos rotores do misturador (Figura 11) e a consequente coalescência das partículas contribuem para uma diminuição no diâmetro das partículas.

#### 1.10.2 Propriedades mecânicas

O comportamento mecânico de materiais poliméricos é baseado nas deformações causadas pela aplicação de forças externas. A natureza dessas forças varia conforme o tipo de tensão ao qual o material está sendo submetido. A aplicação final é governada, principalmente, por suas propriedades mecânicas. Essas propriedades, por sua vez, são dependentes do nível de homogeneidade, compatibilidade e da adesão interfacial entre os constituintes do sistema.

A tenacificação de um dado material polimérico modifica significativamente as suas propriedades mecânicas. Essas modificações podem ser quantificadas através de ensaios de tensão-deformação.

O processo de tenacificação produz, geralmente, aparecimento ou modificação do pico de escoamento sob tensão, aumento do alongamento na ruptura, esbranquecimento do material (*stress whitening*) durante o alongamento,

aumento da energia de ruptura e diminuição acentuada do módulo elástico (GUIMARÃES, 2001).

Misturas poliméricas compatibilizadas, em geral, apresentam tamanhos de domínios de fases menores, maior área de contato interfacial e maior adesão interfacial do que as misturas incompatíveis correspondentes. No entanto, somente a diminuição do tamanho dos domínios nas misturas não garante o melhoramento das propriedades mecânicas (DAGLI et al., 1995).

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

Vários estudos têm sido conduzidos com o propósito de melhorar a resistência ao impacto dos HIPS. Alfarraj e colaboradores (2004) estudaram vários tipos de misturas físicas avaliando a sua resistência ao impacto. A acentuada influência sobre a mistura física do copolímero dibloco (S-B), como agente compatibilizante, mostrou uma evidente adesão entre as fases e uma elevada resistência ao impacto. Entretanto, a mistura de PS/PB sem o agente compatibilizante possuiu uma resistência ao impacto muito baixa quando comparada com as misturas compatibilizadas.

#### 1.10.2.1 Mecanismo de fratura do HIPS

Os principais mecanismos de deformação plástica de sistemas que envolvem plásticos e borrachas são o escoamento por cisalhamento e a deformação de microfissuras (*crazing*) (RIOS-GUERREROS et al, 2000).

As microfissuras são as regiões onde ocorrem interpenetrações de buracos (vazios) e das fibrilas, sendo esta estrutura capaz de sustentar tensões, evitando assim uma fratura pré-matura (SAHIN et al, 2004).

Bubeck (1991) e Magalhães (1995) relataram que as microfissuras respondem por cerca de metade da deformação plástica ocorrida nos HIPS e que a deformação devida a mecanismos de não-fissuramento ocorrem antes da deformação devida a mecanismos de microfissuramento. As partículas de borracha em um plástico tenacificado estão restringidas pela matriz circundante e estão

submetidas a tensões de tração substanciais. Essa deformação é suficiente para produzir cavitações na borracha (RIOS-GUERREROS et al, 2000).

### 1.10.3 Propriedades reológicas

É essencial conhecer o comportamento viscoelástico de misturas poliméricas, não apenas como forma de se alcançar condições otimizadas de processamento, mas também para se obter valiosas informações sobre o tipo de escoamento e seu efeito sobre a morfologia e as propriedades mecânicas finais. A viscosidade, propriedade reológica fundamental de um fluido, é afetada pelas condições de processamento (taxa de cisalhamento, temperatura e pressão) e pelo tipo de material utilizado (estrutura química, peso molecular e polidispersão, presença de ramificações de cadeia curta e longa) e pela presença de cargas e aditivos.

A Figura 13 mostra uma curva típica de comportamento reológico de um material quando submetido a uma ampla faixa de taxa de cisalhamento a temperatura constante.

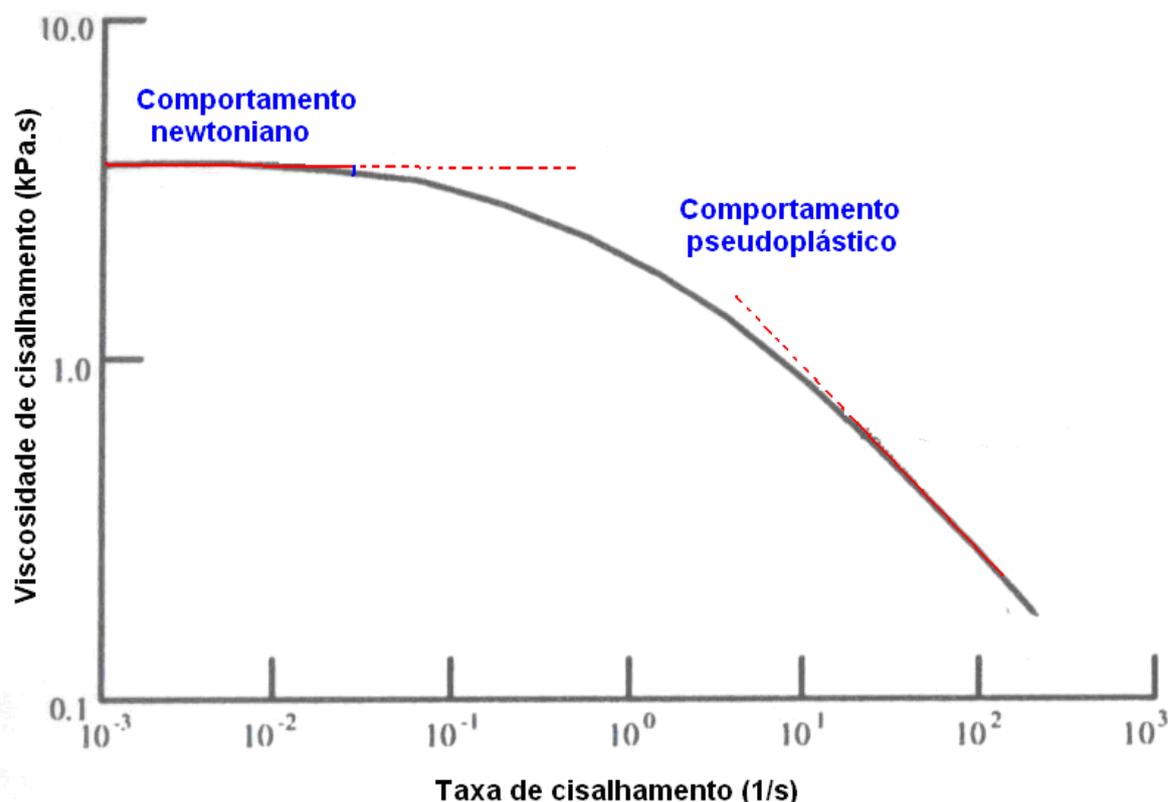


Figura 13 - Comportamento reológico de um material polimérico

Para baixas taxas de cisalhamento, o material se comporta como um fluido newtoniano, com viscosidade constante e independente da taxa de cisalhamento. Entretanto, para elevadas taxas de cisalhamento o material adquire um comportamento pseudoelástico, com a viscosidade decrescendo continuamente.

Joseph e colaboradores (2002) estudaram as características elásticas de misturas poliméricas (PS/PB) com e sem adição de agente compatibilizante em diferentes temperaturas e composições. Foi observado que as misturas compatibilizadas e com menor teor de PS proporcionaram ao material uma melhoria da elasticidade.

A razão de viscosidade tem sido um parâmetro importante para determinar os efeitos do processamento no estado fundido, particularmente de misturas feitas por extrusão (Equação 2). Quando a razão de viscosidade é alta, em geral, as partículas de borracha de alguns micrometros de diâmetro, durante o escoamento do fundido, aglomeram-se e, devido às colisões sofridas, promovem um aumento no tamanho das partículas.

$$\eta_r = \eta_{\text{fase dispersa}}/\eta_{\text{matriz}} \quad (2)$$

De acordo com estudo microrreológico de misturas físicas, realizado por Lee e Han (2000), em extrusora de dupla rosca, as partículas da fase dispersa são mais facilmente quebradas quando a razão de viscosidade entre a fase dispersa e a matriz está entre 0,1 e 1,0.

#### 1.10.4 Propriedades térmicas

A análise termodinâmico-mecânica (DMTA) tem como um dos principais objetivos relacionar as propriedades macroscópicas, tais como as propriedades mecânicas, às relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais e a deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares. Essa técnica tem sido amplamente aplicada no estudo de homopolímeros e de sistemas poliméricos mais complexos, tais como copolímeros e blendas, podendo-se obter informações diversas (LUCAS et al, 2001).

A grande vantagem das análises dinâmico-mecânicas é a capacidade de detectar as chamadas relaxações secundárias do material, que ocorrem abaixo de sua  $T_g$ , como movimentos de grupos ou parte de grupos laterais da cadeia. Cada movimentação torna-se responsável pela alteração de alguma característica física do material, influenciando em seu comportamento mecânico. Essas movimentações são chamadas de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  e assim sucessivamente, conforme a ocorrência. No entanto, a movimentação  $\alpha$  do polímero A não é necessariamente a mesma movimentação  $\alpha$  de um polímero B (LUCAS et al, 2001).

A Figura 14 mostra a curva característica do módulo de armazenamento em função da temperatura em uma varredura sob frequência constante, e as principais transições que podem ser vistas a partir dela. Em (1) tem-se  $T_m$ , a fusão do material, onde ele perde sua resistência elástica pelo escorregamento completo entre cadeias. Em (2) tem-se o patamar borrachoso, região onde há grande escorregamento entre cadeias, decorrente do maior volume livre da estrutura em função da temperatura. Na região (3), relativa à  $T_g$ , há uma grande variação de módulo, que decresce até o chamado patamar borrachoso. As cadeias das porções amorfas do material adquirem mobilidade em larga escala, há um amolecimento da porção amorfa. A queda observada na região (4) refere-se a movimentações rotacionais de grupos laterais de cadeia, e de grupamentos de até 8 átomos das cadeias principais. Essas movimentações, geralmente, são associadas à tenacidade do material. Em (5) ocorrem o estiramento e movimentações restritas desses mesmos grupos, e em (6) movimentos mínimos localizados. Para um material 100% cristalino não se observa a  $T_g$ . Para um material termorrígido não se observa a fusão.

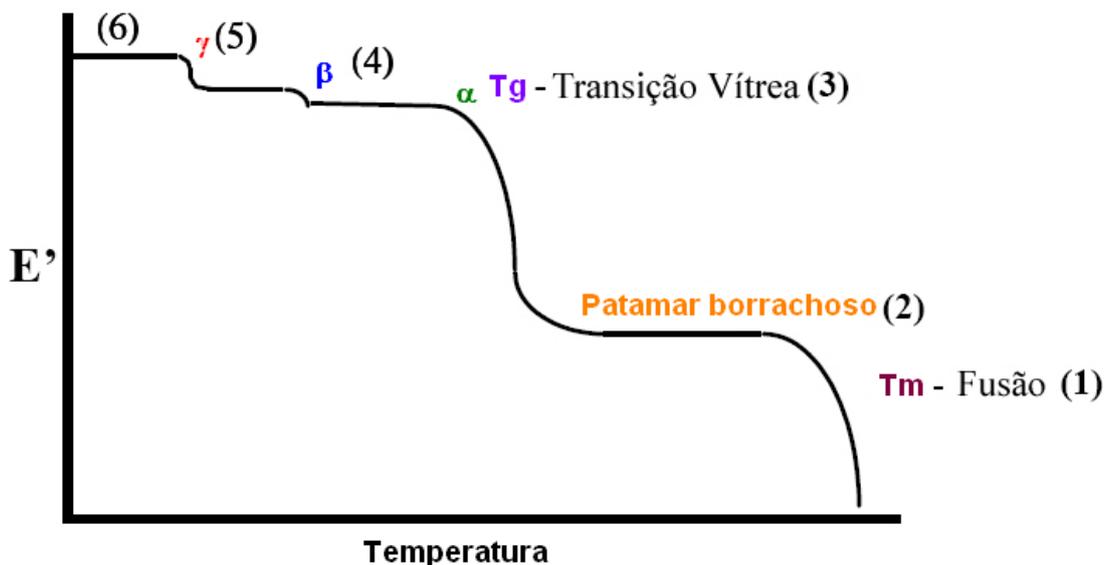


Figura 14 - Curva característica de uma análise de DMA e as principais (LE, 2002)

As movimentações de grupos laterais de cadeia, caracterizadas pela  $T_\beta$ , estão associadas à tenacidade do material, ou à sua capacidade de absorver energia e/ou deformar-se sob a ação de uma força aplicada, especialmente em condições de impacto.

Materiais poliméricos apresentam comportamento mecânico intermediário ao elástico e ao viscoso, sendo denominados viscoelásticos. A contribuição elástica e viscosa para o comportamento mecânico do polímero depende da temperatura e da escala de tempo do experimento.

Assim, a avaliação da miscibilidade em mistura polimérica por DMTA tem sido utilizada por muitos pesquisadores. Além da possibilidade de detecção de transições de componentes em baixas concentrações em blendas, a análise da largura das transições permite obter informações sobre a micro-heterogeneidade das fases.

A utilização da técnica dinâmico-mecânica em sistemas poliméricos traz importantes contribuições a respeito das estruturas químicas e morfológicas desses sistemas, sendo possível determinar, além das principais relaxações, como a transição vítrea, fusão e cristalização, relaxações de menor magnitude, como é o caso das relaxações secundárias (SÁNCHEZ et al, 2000).

### 1.10.5 Espectrometria – Ressonância magnética nuclear de baixo campo (NMR)

A evolução da espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR) tornou-se uma técnica poderosa, utilizada para investigação de materiais poliméricos. Por meio de NMR podem-se analisar amostras no estado sólido ou em solução, obtendo-se resultados precisos acerca da composição química, taticidade, movimento molecular, flexibilidade de cadeia, cristalinidade e entrelaçamentos físicos.

Através das análises de NMR, diferentes tipos de compostos podem ser estudados, fornecendo informações importantes sobre a estrutura molecular desses materiais. A avaliação da homogeneidade bem como a interação existente em sistemas cristalinos ou amorfos podem ser estudadas (CALLAGHAN, 1991). O emprego da técnica de NMR no estado sólido tem sido crescente devido ao grande interesse no estudo da dinâmica molecular.

A estrutura física de polímeros com muitas fases, diferentes tamanhos de domínios e heterogeneidades podem ser estudados por NMR no estado sólido, especialmente por medidas de relaxação. São obtidas informações qualitativas e em alguns casos até quantitativas. A estrutura do polímero (física ou química) pode ser relacionada com as condições de processo e propriedades de uso final. Muitos estudos têm sido feitos para medir o tempo de relaxação de polímeros, como uma função da temperatura, de modo a obterem-se suas temperaturas de transição, as quais podem ser relacionadas tanto com as transições térmicas, quanto mecânicas e dielétricas (CHENG et al, 1994).

O número crescente de novas misturas poliméricas, tornando necessária sua caracterização, principalmente quanto à compatibilidade levou à utilização da espectrometria de NMR (MCGRATH et al, 1995; KAPLAN, 1984; SILVA et al, 1995).

Na maioria dos casos, a compatibilização das misturas está relacionada com a mobilidade molecular e a capacidade de interação entre as fases poliméricas. Estudos de tempo de relaxação  $T_{1\rho}$  têm sido muito empregados na elucidação da compatibilidade de misturas (COSTA et al, 1997; KWAK et al, 1997).

JOSEPH e colaboradores (2005) estudaram o efeito de compatibilização dos copolímeros aleatório e tribloco (SBS) nas misturas PS/PB. Esses autores puderam observar mudanças significativas, favorecendo o sistema compatibilizado pelo copolímero tribloco SBS. Nesse artigo, a mistura PS/PB compatibilizada com o

copolímero tribloco SBS teve um aumento significativo nas propriedades mecânicas do material.

Hoje, a espectrometria de NMR é uma técnica importante na investigação da heterogeneidade de misturas poliméricas. Como em muitas outras aplicações de NMR, a grande flexibilidade das análises de NMR tem resultado em diferentes abordagens e isso faz dessa técnica, uma poderosa ferramenta para caracterização de materiais poliméricos.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e os métodos utilizados nesta Dissertação de Mestrado encontram-se descritos a seguir.

### 2.1 Materiais

Os materiais utilizados para a preparação das misturas foram: poliestireno cristal (PS), polibutadieno com baixo teor de unidades repetitivas 1,4 *cis* - polibutadieno baixo-*cis* (PB<sub>b</sub>), polibutadieno com alto teor de unidades repetitivas 1,4 *cis* - polibutadieno alto-*cis* (PB<sub>a</sub>), copolímero tribloco de estireno-butadieno-estireno (SBS), copolímero dibloco de estireno-butadieno (SB). As características desses materiais estão listadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Especificações dos polímeros utilizados

Especificações	PS	PB <sub>b</sub>	PB <sub>a</sub>	PB <sub>SBS</sub> *	PB <sub>SB</sub> **
Produtor	EDN	Petroflex	Petroflex	Petroflex	Petroflex
Nome comercial	Styron 688G	BR 45	BRNd 40	TR 1061.C	TR 2410
Característica do polímero	Termoplástico	Elastômero	Elastômero	Elastômero termoplástico	Elastômero Termoplástico
Temperatura de transição vítrea (°C)	100	-92	-110	-98	-95
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,05	0,89	1,00	0,4	0,4
Índice de Fluidez (g/10min)	3	-	-	6	2,7
Viscosidade Mooney	-	47,0	42,0	-	-
Teor de unidade 1,4 <i>cis</i>	-	36,0	97,8	-	-

\*Copolímero tribloco de estireno-butadieno-estireno (m/m = 31/69).

\*\*Copolímero dibloco de estireno-butadieno (m/m = 40/60).

Além dos materiais poliméricos, foram também utilizados os seguintes produtos químicos:

n-Heptano – Procedência: Vetec; grau de pureza: P.A., usado como recebido;

n-Hexano – Procedência: Vetec; grau de pureza: P.A., usado como recebido;

HCl – Procedência: Vetec; grau de pureza: P.A., a 20 %.

## 2.2 Equipamentos

Os principais equipamentos utilizados na preparação e caracterização das misturas poliméricas foram:

- Reômetro de torque HAAKE Rheomix 600 com rotores tipo Roller<sup>1</sup>.
  - Injetora Battenfeld Plus 35/75<sup>2</sup>.
  - Prensa de bancada Carver Inc, com pratos de aquecimento<sup>1</sup>.
  - Prensa de bancada Carver Inc, com pratos de resfriamento<sup>1</sup>.
  - Máquina Universal de Ensaio - Instron, modelo ASTM, com célula de carga de 1 KN<sup>1</sup>.
  - Equipamento para ensaio de impacto instrumentado, modelo Resil Impactor CEAST SPA<sup>3</sup>.
  - Calorímetro diferencial de varredura, T.A. Instruments, modelo 2910 MDSC.
  - Analisador Termogravimétrico – T.A. Instruments, modelo TGA Q50.
  - Analisador termodinâmico-mecânico (DMTA) - Rheometrics Scientific, model MK III<sup>1</sup>.
  - Espectrômetro de ressonância magnética nuclear de baixo campo - Maran Ultra (Resonance Oxford-UK)<sup>1</sup>.
  - Equipamento *Shore-Durometer* Type "D-2" - ASTM D2240<sup>1</sup>.
  - Microscópio eletrônico de varredura digital – Jeol JSM 6460LV<sup>4</sup>.
  - Microscópio eletrônico de transmissão – Zeiss, modelo EM 900<sup>5</sup>.
  - Microscópio de Força Atômica (AFM) – Topometrix, modelo Accurex IIL<sup>4</sup>.
  - Reômetro dinâmico – Anton Paar Physica MCR 301<sup>1</sup>.
  - Micrótopo – Leica Microsystems Nussloch GmbH, modelo RM 2125<sup>6</sup>
-

*A autora agradece às seguintes instituições que permitiram a utilização de seus equipamentos durante a realização do projeto de Mestrado:*

<sup>1</sup>*Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA)/Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro/RJ.*

<sup>2</sup>*Laboratório de Tecnologia de Materiais Poliméricos/Instituto Nacional de Tecnologia (INT), Rio de Janeiro/RJ.*

<sup>3</sup>*Centro de Pesquisas da Petrobrás Leopoldo Miguez (CENPES)/Cidade Universitária, Rio de Janeiro/RJ.*

<sup>4</sup>*Programa de Engenharia - Metalúrgica e de Materiais/COPPE (UFRJ), Rio de Janeiro/RJ.*

<sup>5</sup>*Laboratório de Ultraestrutura Celular Hertha Meyer/Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho/CCS(UFRJ), Rio de Janeiro/RJ.*

<sup>6</sup>*Laboratório de Cardiologia Celular e Molecular/ Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho/CCS(UFRJ), Rio de Janeiro/RJ.*

### **2.3 Processamento e caracterização**

A metodologia empregada nesta Dissertação para o processamento e caracterização das misturas é mostrada na Figura 15.

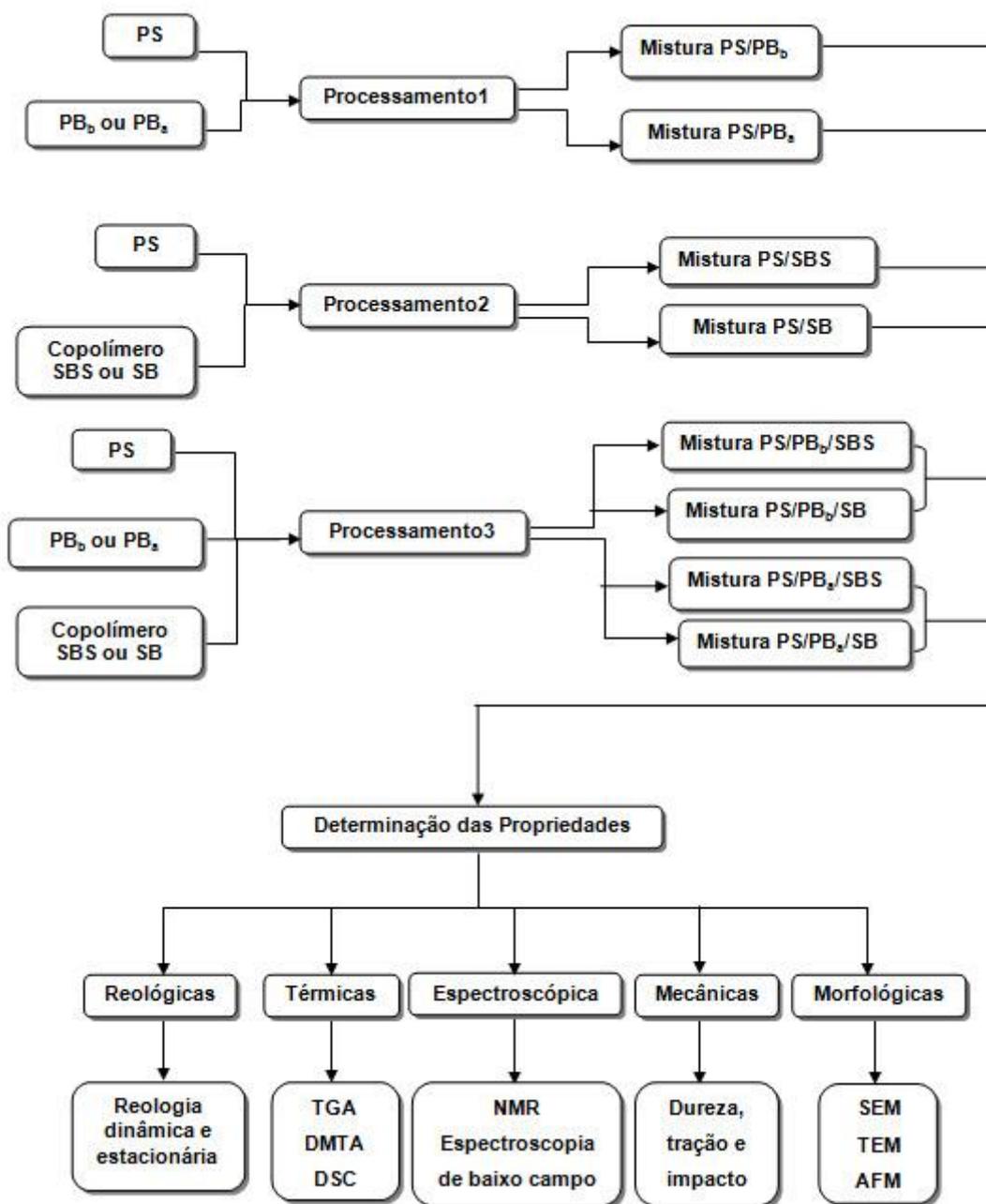


Figura 15 - Diagrama de blocos da metodologia empregada na parte experimental desta Dissertação

### 2.3.1 Processamento das misturas

As misturas PS/PB foram processadas em câmara de mistura Rheomix 600, acoplada a um reômetro de torque Rhecord 900 (HAAKE) a 180°C, 60 rpm por 6 minutos (Figura 16). Além do PS puro, foram processadas oito composições: duas

empregando fração mássica de 20% dos diferentes tipos de polibutadieno (PB<sub>b</sub> e PB<sub>a</sub>); quatro com adição dos copolímeros em bloco PB<sub>SBS</sub> e PB<sub>SB</sub>, como agentes compatibilizantes, com fração mássica de 2,5 % e outras duas composições com fração mássica de 20% dos copolímeros em bloco SBS e SB (Tabela 4).

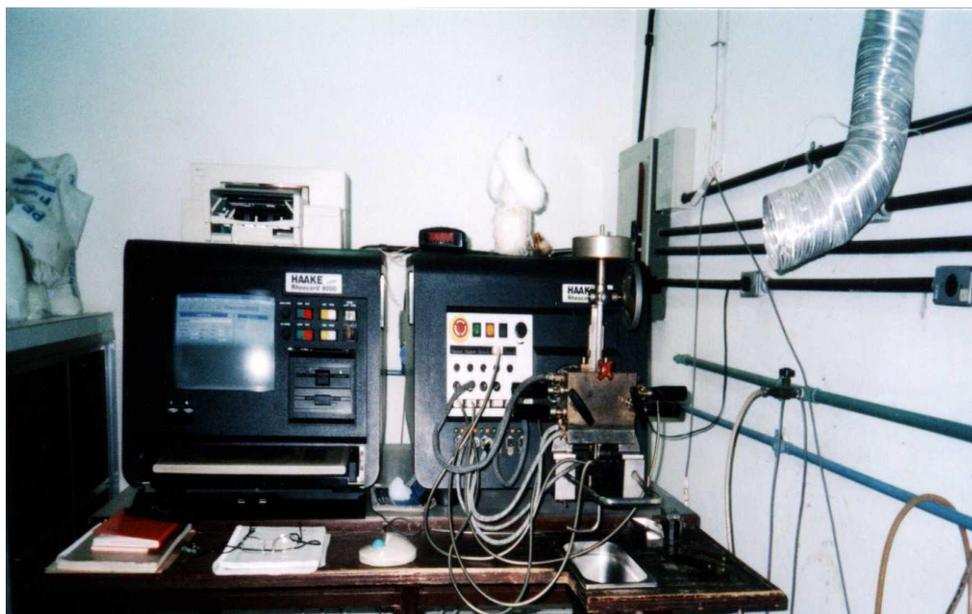


Figura 16 - Reômetro de torque (HAAKE) utilizado no processamento

A massa total ( $M_t$ ) a ser processada no misturador foi calculada de acordo com a Equação 3, seguindo as especificações do equipamento (Haake System, 1989).

$$M_t = \rho \cdot V_n \cdot 0,7 \quad (3)$$

Onde:

$M_t$  = massa total

$\rho$  = densidade do material a ser misturado

Fator 0,7 corresponde a 70% do volume ocupado da câmara

$V_n$  = volume livre da câmara de mistura,  $\text{cm}^3$  ( $V_L = 69 \text{ cm}^3$ , rotor *roller*).

Tabela 4 - Proporções mássicas dos constituintes das misturas PS/PB

Amostra	PS	PB <sub>b</sub>	PB <sub>a</sub>	PB <sub>SBS</sub> <sup>*</sup>	PB <sub>SB</sub> <sup>**</sup>
PS/PB	100	-	-	-	-
PS/PB <sub>b</sub>	80	20	-	-	-
PS/PB <sub>a</sub>	80	-	20	-	-
PS/PB <sub>b</sub> +SBS	80	20	-	2,5	-
PS/PB <sub>a</sub> +SBS	80	-	20	2,5	-
PS/PB <sub>b</sub> +SB	80	20	-	-	2,5
PS/PB <sub>a</sub> +SB	80	-	20	-	2,5
PS/SBS	80	-	-	20	-
PS/SB	80	-	-	-	20

\*Copolímero tribloco de estireno-butadieno-estireno (m/m = 31/69).

\*\*Copolímero dibloco de estireno-butadieno (m/m = 40/60).

Após o processamento, os corpos de prova, para a realização dos ensaios de caracterização, foram produzidos em injetora Battenfeld Plus 35/75 a 200°C.

### 2.3.2 Caracterização das misturas

As misturas foram caracterizadas quanto às suas propriedades mecânicas (tração, resistência ao impacto e dureza), térmicas, morfológicas, reológicas e quanto ao grau de interação entre as fases poliméricas utilizando NMR de baixo campo.

#### 2.3.2.1 Propriedades reológicas

A reologia estuda a deformação e o fluxo de matéria, quando um dado material é submetido a uma tensão qualquer em função do tempo. A resposta à tensão aplicada é uma deformação que pode ser instantânea ou se processar com o tempo, a resistência a essa deformação é a viscosidade do material (Bretas et al, 2000). As análises reológicas foram realizadas em reômetro dinâmico da Anton Paar Physica MCR 301 com geometria de placas paralelas (Figura 17), na temperatura de 190°C e taxa de cisalhamento na faixa de  $10^{-1}$  a  $10^2$  s<sup>-1</sup>. Todas as análises foram realizadas na região de viscoelasticidade linear, pela utilização de uma tensão constante de 100Pa e sob atmosfera de N<sub>2</sub>.

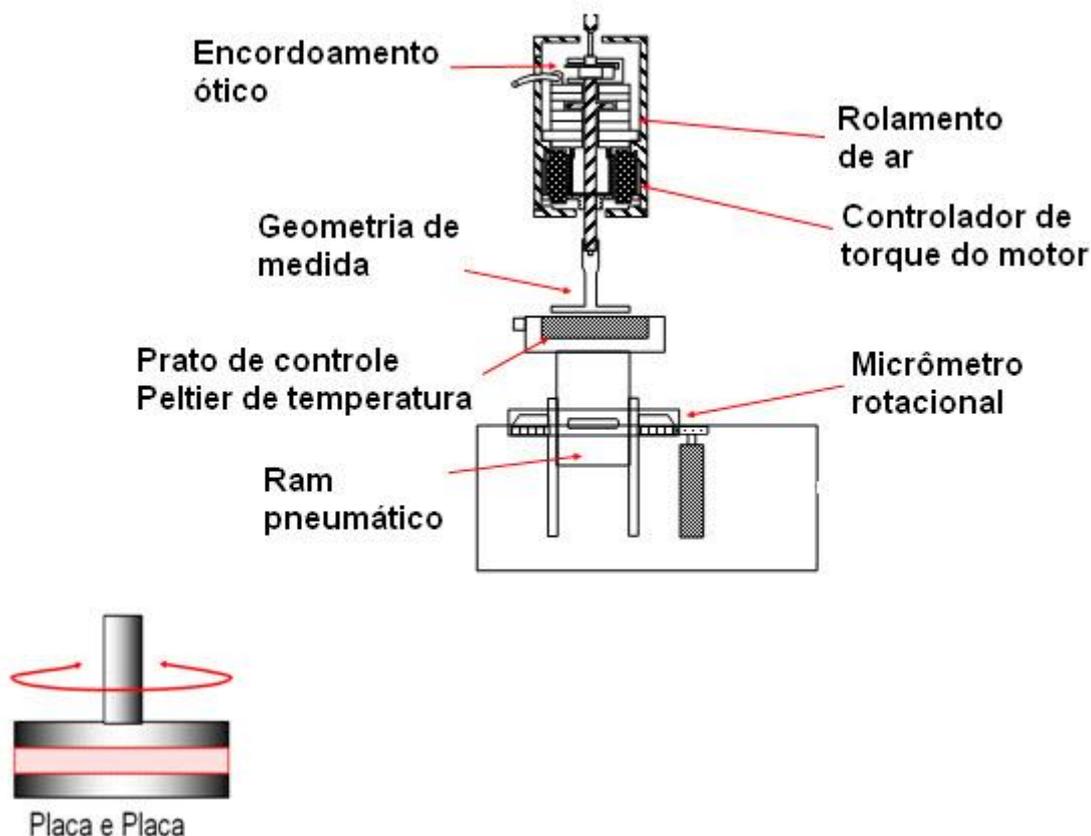


Figura 17 - Reômetro MCR 301 de placas paralelas

### 2.3.2.2 Propriedades térmicas

#### 2.3.2.2.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura permite avaliar o comportamento térmico de um polímero. São obtidas as temperaturas relacionadas às transições térmicas do material. As amostras obtidas neste trabalho foram avaliadas em um calorímetro diferencial de varredura (DSC) - T.A. Instruments, modelo 2910 MDSC, calibrado com padrão de índio. Foram utilizados cerca de 10 mg de amostra na faixa de temperatura de 0°C a 150°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min e fluxo de nitrogênio de 100 cm<sup>3</sup>/min.

#### 2.3.2.2.2 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria é um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo. Desse modo, a partir do aquecimento controlado de uma amostra obtém-se uma curva termogravimétrica (TG) que apresenta informações sobre a estabilidade térmica do material e a quantidade de resíduo obtido durante o processo de degradação térmica (LUCAS et al., 2001).

As análises foram realizadas em analisador termogravimétrico T.A. Instruments, modelo TGA Q50, na faixa de temperatura de 30°C a 700°C, com razão de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio.

#### 2.3.2.2.3 Análise termodinâmico-mecânica (DMTA)

A análise dinâmico-mecânica (DMA) ou análise termodinâmico-mecânica (DMTA) tem como um dos principais objetivos relacionar as propriedades macroscópicas, tais como as propriedades mecânicas, às relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais e a deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares.

As propriedades viscoelásticas ( $G'$ ,  $G''$  e  $\tan \delta$ ) do PS e das misturas foram determinadas em função da temperatura usando analisador termodinâmico-mecânico, modelo Q800 V7. Os corpos de prova medindo 17 mm de comprimento, 13 mm de largura e 4 mm de espessura foram obtidos por injeção. As análises foram conduzidas na faixa de temperatura de - 150°C a 150°C, sob taxa de aquecimento de 3°C/min, flexão em um ponto e frequência de 1 Hz.

#### 2.3.2.3 Espectrometria

##### 2.3.2.3.1 Ressonância magnética nuclear de baixo campo (NMR)

A espectrometria de ressonância magnética nuclear de baixo campo,  $T_1H$ , informa sobre a dinâmica molecular dos domínios formados nos materiais na faixa de 15 a 50 nm. É uma análise não destrutiva que permite caracterizar uma amostra em diferentes estados físicos: sólido, líquido ou gasoso. É uma técnica com boa

sensibilidade e pode fornecer informações detalhadas da mobilidade em nível molecular.

As análises foram realizadas em um espectrômetro de baixo campo, Maran Ultra (Resonance Oxford –UK) operando na frequência de observação de 23 MHz para o núcleo de hidrogênio nas seguintes condições de análise:

- ✓ Frequência de observação de H: 23 MHz
- ✓ Técnica de inversão/recuperação ( $180 - \tau - 90$ )
- ✓ Faixa de Tau ( $\tau$ ): 0,1 a 5.000 ms
- ✓ Número de medidas: 20
- ✓ Tempo de reciclo: 5s
- ✓ Número de acúmulos: 4

Os tempos de relaxação spin-rede do núcleo de hidrogênio foram processados empregando o programa computacional do espectrômetro, WINFIT (Figura 18).

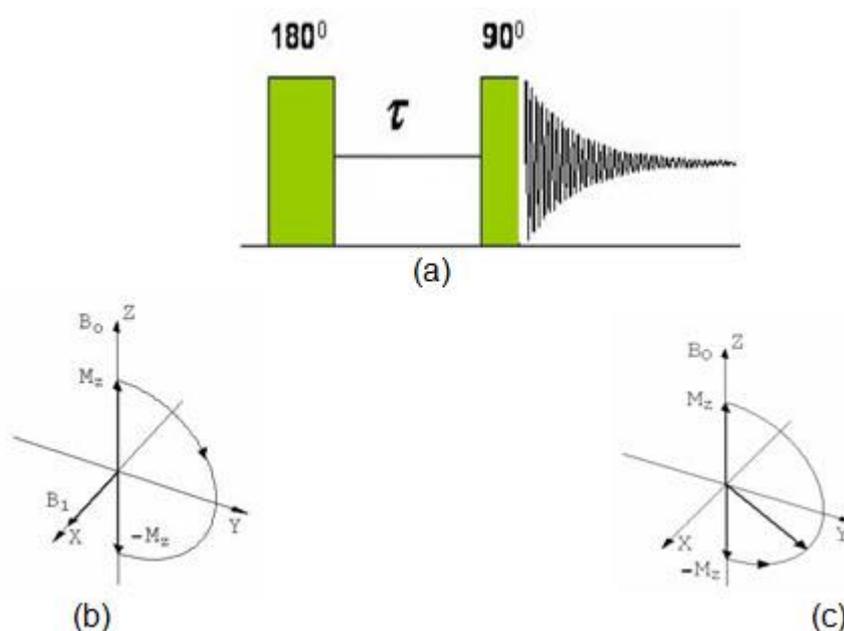


Figura 18 - (a) Sequência de pulsos para medir o tempo de relaxação spin-lattice ( $180^\circ - \tau - 90^\circ$ ); (b) Magnetização invertida  $M_z$  ap'os  $180^\circ$ ; (c) Magnetização  $M_z$  - retorna `a posição original

### 2.3.2.4 Propriedades mecânicas

#### 2.3.2.4.1 Dureza shore D

A medida da resistência à penetração ou ao risco foi realizada de acordo com a norma ASTM D2240, no equipamento *Shore-Durometer* Type "D-2" (Figura 19), cuja força de aplicação é feita por mola calibrada através de indentores (Figura 19) padronizados para o durômetro. Os corpos de prova, com espessura que variou de 6 a 10 mm, foram condicionados segundo a indicação do método em relação à temperatura, umidade e tempo. Foi utilizada a média de cinco determinações em uma escala de 0-100 Shore D.

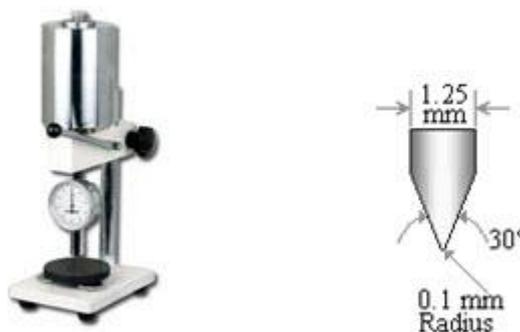


Figura 19 - Equipamento Shore-Durometer e o indutor usado

Em geral a escala Tipo A é usada para plásticos moles e borrachas, e a Tipo D para os plásticos mais duros. Cada escala Shore é, então, dividida em escalas menores, que vão de 0 (materiais moles) à 100 (materiais duros), sendo que há uma equivalência entre as escalas conforme mostra a Figura 20. ([www.recompur.com.br/shore.htm](http://www.recompur.com.br/shore.htm))

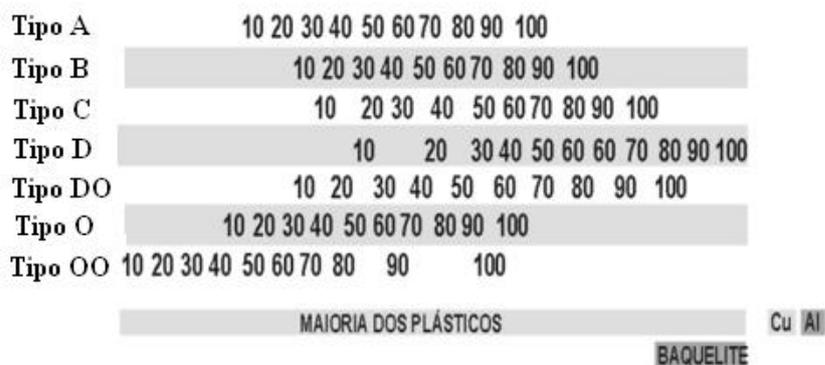


Figura 20 - Escalas SHORE

#### 2.3.2.4.2 Resistência à tração

A resistência à tração foi avaliada de acordo com o método ASTM 638/03 (Annual Book of ASTM, 1996). Foram feitas medidas contínuas de resistência desenvolvida pelo material polimérico quando este sofria alongamento em uma razão constante de deformação.

As propriedades tênséis foram medidas em máquina de ensaio Universal - Instron, com célula de carga de 1 KN a 23,8°C e 58 % de umidade relativa (Figura 21). Os corpos de prova, obtidos por injeção, foram ensaiados segundo a norma ASTM 638/03. As análises foram conduzidas com velocidade de estiramento de 3 mm/min e cerca de sete corpos de prova foram utilizados para cada composição.

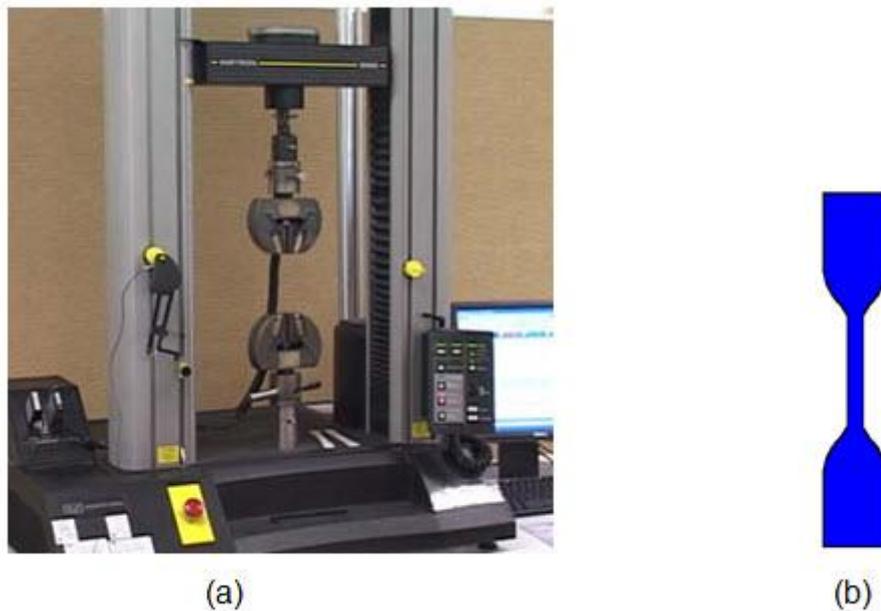


Figura 21 - (a) Máquina Universal de Ensaio - Instron e (b) modelo de corpo de prova utilizado

#### 2.3.2.4.3 Resistência ao impacto

A resistência ao impacto foi determinada em equipamento de impacto instrumentado *Resil Impactor Ceast SP* (Figura 22). Os testes foram realizados de acordo com a norma ASTM D256 (Annual Book of ASTM, 1993), utilizando corpos de prova, medindo 83 mm de comprimento  $\times$  13 mm de largura  $\times$  3,45 mm de espessura, obtidos por injeção. Os corpos de prova foram entalhados seguindo as especificações da norma e analisados segundo o método Izod, utilizando um pêndulo de 2,0 J. O valor de 7 determinações originou a média de energia (J/m) durante o ensaio. Os dados foram coletados através de uma interface DAS4000 WIN e do software D4EXTWIN.

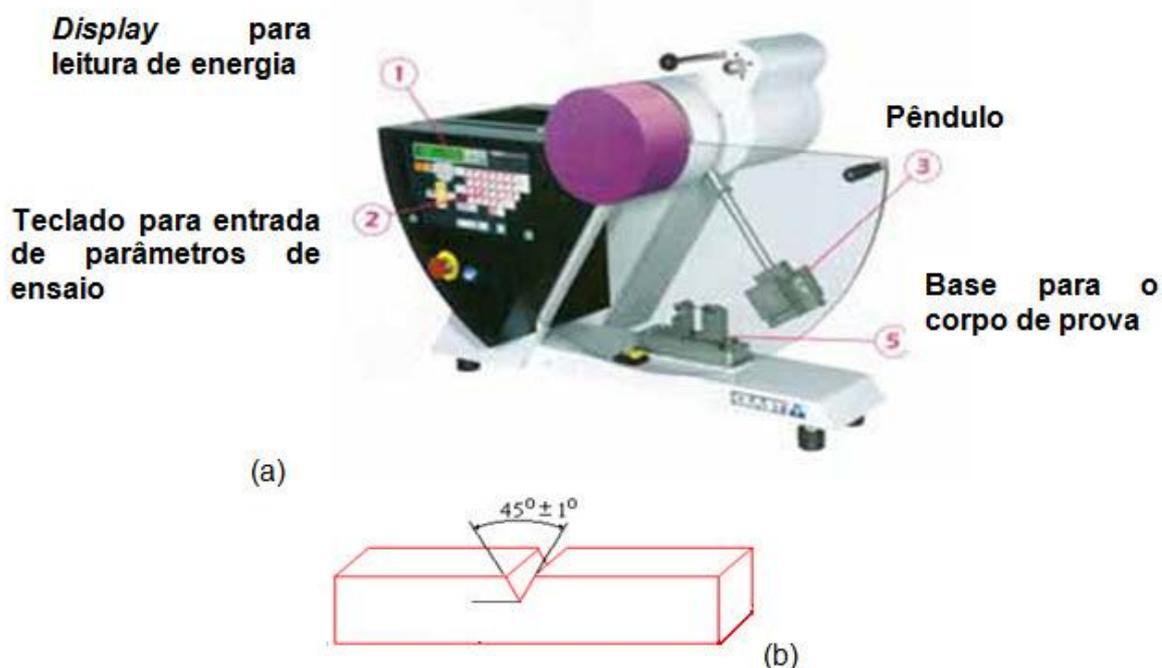


Figura 22 - (a) Equipamento de impacto instrumentado (CENPES/UFRJ) e (b) modelo de corpo de prova utilizado

### 2.3.2.5 Propriedades morfológicas

#### 2.3.2.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

O microscópio eletrônico de varredura usa um feixe de 2 a 3 nm de elétrons, que varrem a superfície da amostra para gerar elétrons secundários, oriundos do material analisado, que são detectados por um sensor (DURAN et al, 2006).

A morfologia das misturas poliméricas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (SEM), em equipamento *Jeol JSM 6460LV*, com voltagem de operação de 15kV. Os corpos de prova obtidos por compressão foram mantidos por um período de 5 minutos em nitrogênio líquido e fraturados. A fase elastomérica do PB foi extraída com uma mistura de heptano/hexano (1:1) e solução aquosa de HCl a 20% por um período de 3 horas em temperatura ambiente. Esses solventes têm por finalidade extrair a fase elastomérica, permitindo assim a visualização dos domínios de polibutadieno na matriz de poliestireno. Posteriormente os corpos de prova foram

secos a temperatura ambiente e recobertos com uma fina camada de ouro. O diâmetro médio de partícula foi calculado, utilizando o programa Global Lab.

A morfologia da superfície de fratura, após o teste de impacto, foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura. O procedimento da análise foi o mesmo, porém a voltagem foi de 20 kV.

#### 2.3.2.5.2 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A imagem obtida no microscópio eletrônico de transmissão é formada por um feixe de elétrons que atravessa a amostra. O TEM vem sendo largamente utilizado como forma de elucidar aspectos morfológicos e microestruturais de materiais poliméricos (SCHAFFAZICK et al., 2003; GRASSI et al., 2001).

As amostras foram submetidas à tingimento para permitir a observação das diferentes fases do material. Foram tingidas com solução aquosa de tetraóxido de ósmio ( $\text{OsO}_4$ ), a 0,5% (m/v), cortadas em ultramicrótomo e dispostas em *grid* de cobre e em seguida analisadas no microscópio eletrônico de transmissão.

#### 2.3.2.5.3 Microscopia de força atômica (AFM)

Os estudos em polímeros envolvendo a *microscopia de força atômica* abrangem desde a simples visualização da morfologia até o exame mais avançado da estrutura e das propriedades do material em escalas nanométricas. No caso desta Dissertação, a AFM, foi empregada a fim de estudar a morfologia da superfície e a distribuição de fases por topografia das misturas poliméricas.

As análises de AFM foram conduzidas em um equipamento do tipo Topometrix, modelo Accurex IIL (Figura 23), no modo de não-contato, isto é, há uma separação da agulha em relação à amostra em torno de 10 a 100 nm. Somente forças de interação de longo alcance interagem com a amostra, como as de van der Waals, eletrostática e força de dipolo magnético (Figura 24). A medida é feita quando a haste é posta a vibrar próximo de sua frequência de ressonância pelo uso de um elemento piezoelétrico. Variações no valor da frequência de ressonância ocorrerão devido à força de interação entre agulha e a superfície. O uso da propriedade de resposta em frequência da haste faz com que haja uma melhora na relação sinal/ruído.

Todas as imagens foram adquiridas em uma amplitude constante e todos os parâmetros (frequência de ressonância, ângulo de fase) foram escolhidos, de modo a não se ter modificação substancial na superfície da amostra durante a varredura.

As amostras foram simplesmente aderidas à superfície de um fragmento de silício com uma fita de dupla face. Uma largura de 20  $\mu\text{m}$  foi inicialmente varrida, sendo então feito um aumento na área.

Cantilever

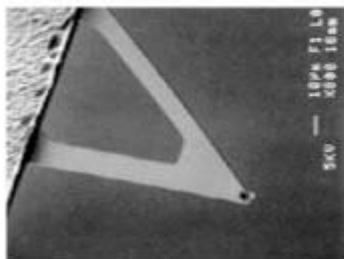


Figura 23 - Microscópio de força atômica - Topometrix, Accurex ILL

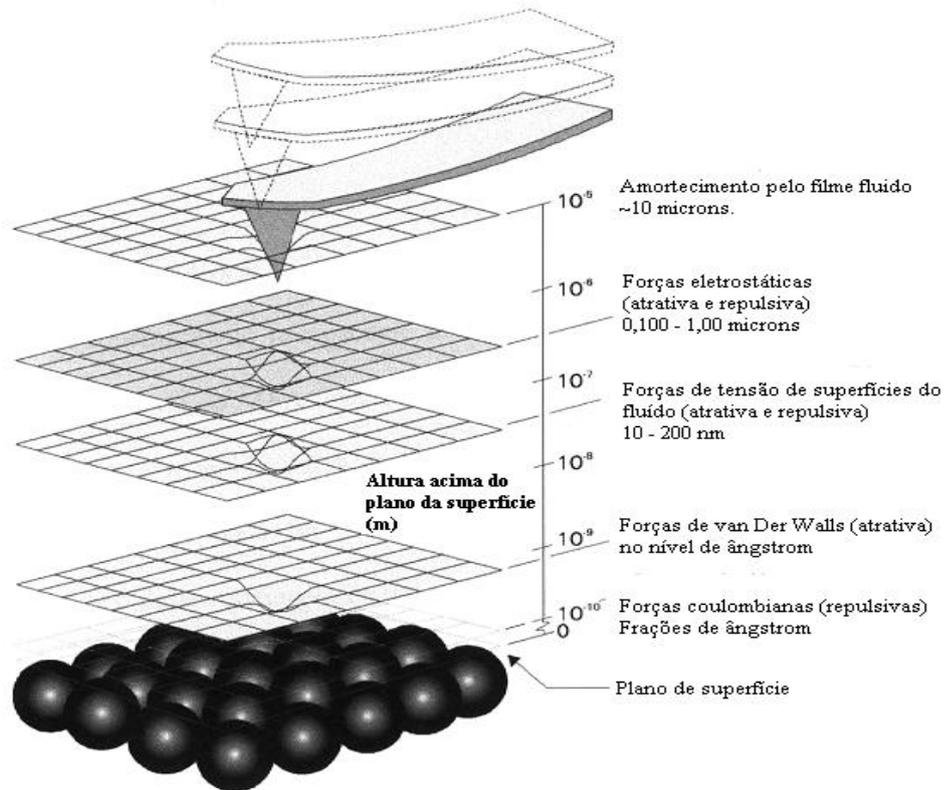


Figura 24 - Alcance das forças de interação

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As misturas poliméricas à base de poliestireno e polibutadieno obtidas por processo termomecânico foram avaliadas quanto as suas propriedades reológicas e térmicas, mecânicas e quanto a sua morfologia.

#### 3.1 Processamento das misturas

O processamento de uma mistura é uma etapa de extrema importância, pois as suas condições têm influência acentuada sobre a morfologia do material e conseqüentemente sobre as propriedades mecânicas da mistura final. O tempo e a velocidade de preparação de uma mistura física (PS/PB), bem como a sua temperatura de processamento afetam significativamente o material obtido (JOSEPH et al, 2003).

As condições de processamento usadas neste trabalho exerceram influência marcante sobre a qualidade dos materiais obtidos. No estudo realizado nesta Dissertação, foi observado nos materiais que temperaturas de processamento mais altas que 180°C provocavam a degradação do material (MUNTEANU et al, 2005; ALIEN et al, 2001). A incorporação de elastômero à matriz do poliestireno (PS) produziu materiais opacos de coloração branca leitosa. A Figura 25 mostra as curvas **torque versus tempo** das misturas poliméricas obtidas com poliestireno e diferentes tipos de polibutadieno.

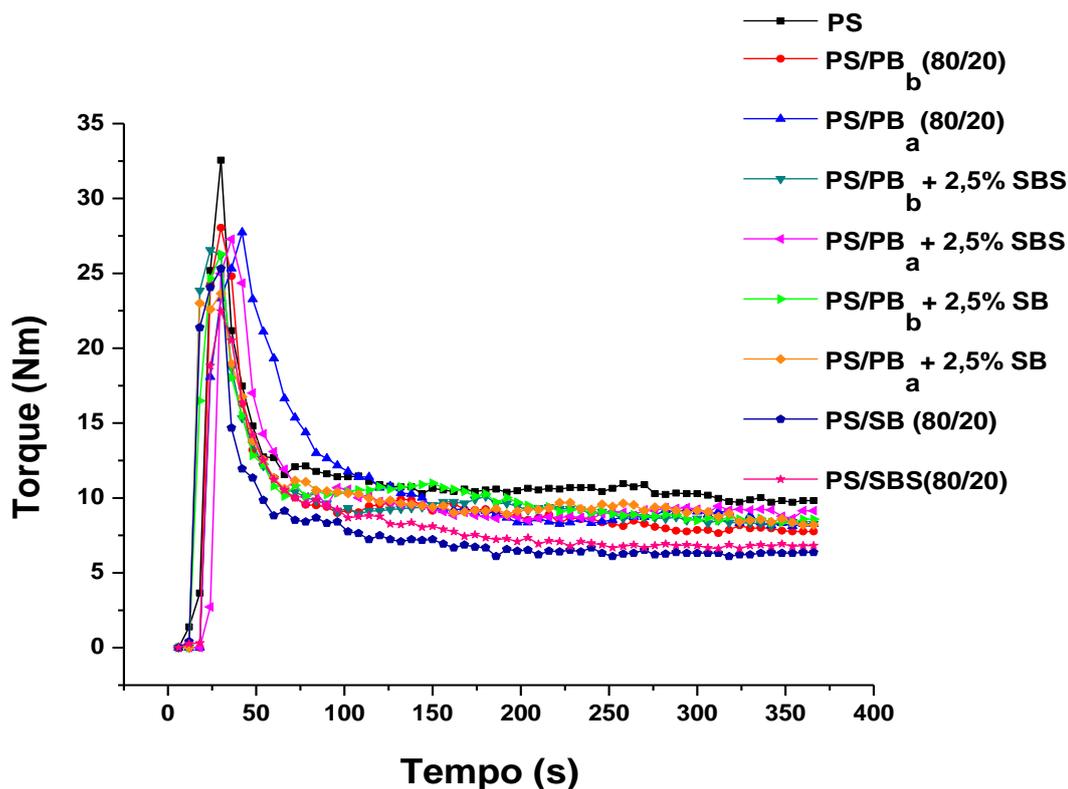


Figura 25 - Curvas de torque (N.m) versus tempo (s) para misturas PS/PB com diferentes tipos de polibutadieno

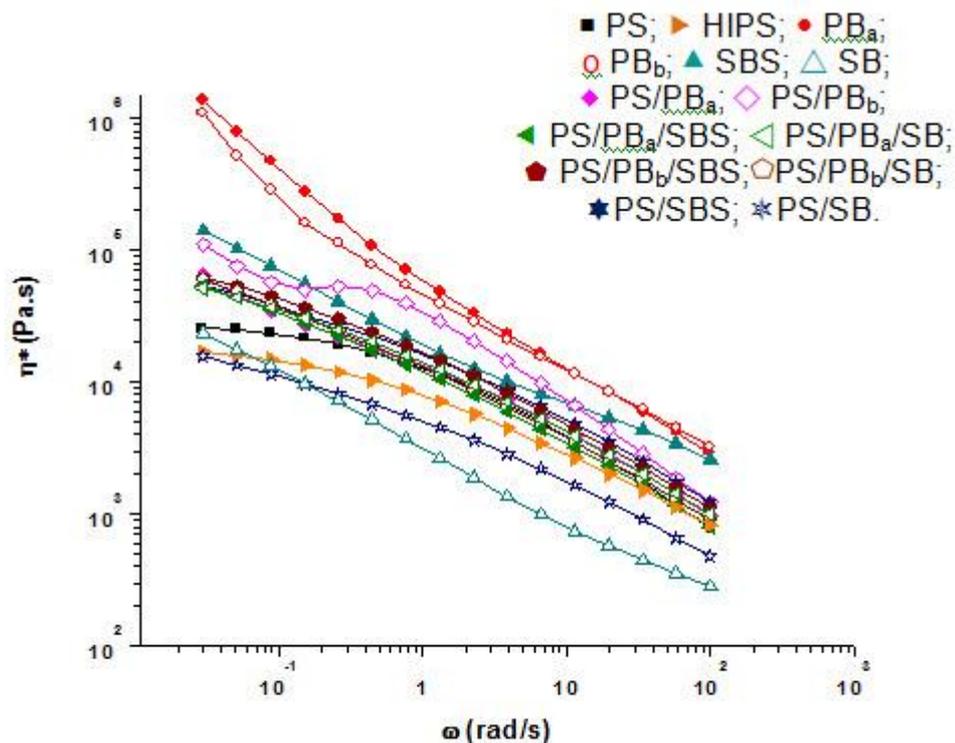
Foi observado que o poliestireno demanda um torque maior (durante todo o processamento) do que as demais misturas poliméricas. Na presença de um material elastomérico, como o polibutadieno (PB), a mistura se torna mais flexível e por isso mais fácil de ser processada. Entretanto, a área sob a curva do gráfico, que quantifica a energia despendida durante a preparação das misturas, mostra que o consumo de energia para o processamento das misturas é menor em relação ao polímero puro (PS). A partir de 120 segundos não ocorrem mais variações do torque, indicando que os materiais estão completamente fundidos e homogêneos.

Sendo assim, as misturas de PS com os copolímeros em bloco SBS e SB tenderam a apresentar um torque, ligeiramente menor, isto é, apresentaram uma viscosidade ligeiramente mais baixa que as misturas PS/PB, despendendo menos energia para seu processamento. As misturas com polibutadieno com baixo teor de unidades *cis* ( $PB_b$ ), são ligeiramente mais viscosas do que as com polibutadieno alto *cis* ( $PB_a$ ). Entretanto, verifica-se que a adição de um agente compatibilizante às misturas PS/PB não alterou significativamente o seu perfil de viscosidade.

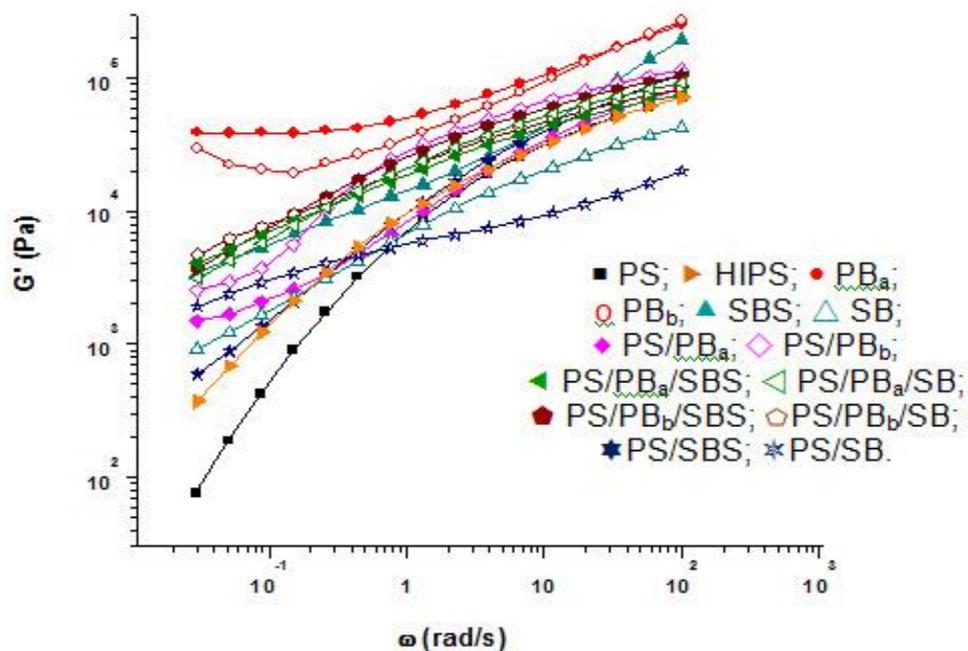
### 3.2 Propriedades reológicas

É de essencial importância se conhecer o comportamento viscoelástico de misturas poliméricas, não apenas como forma de se alcançar condições otimizadas de processamento, mas também, para se obter valiosas informações sobre o tipo de escoamento e seu efeito sobre a morfologia e as propriedades mecânicas finais do material. A viscosidade, propriedade reológica fundamental de um fluido, é afetada pelas condições de processamento (taxa de cisalhamento, temperatura e pressão) e pelo tipo de material utilizado (estrutura química, peso molecular e polidispersão, presença de ramificações de cadeia curta e longa) e pela presença de cargas e aditivos (BRETAS et al, 2000).

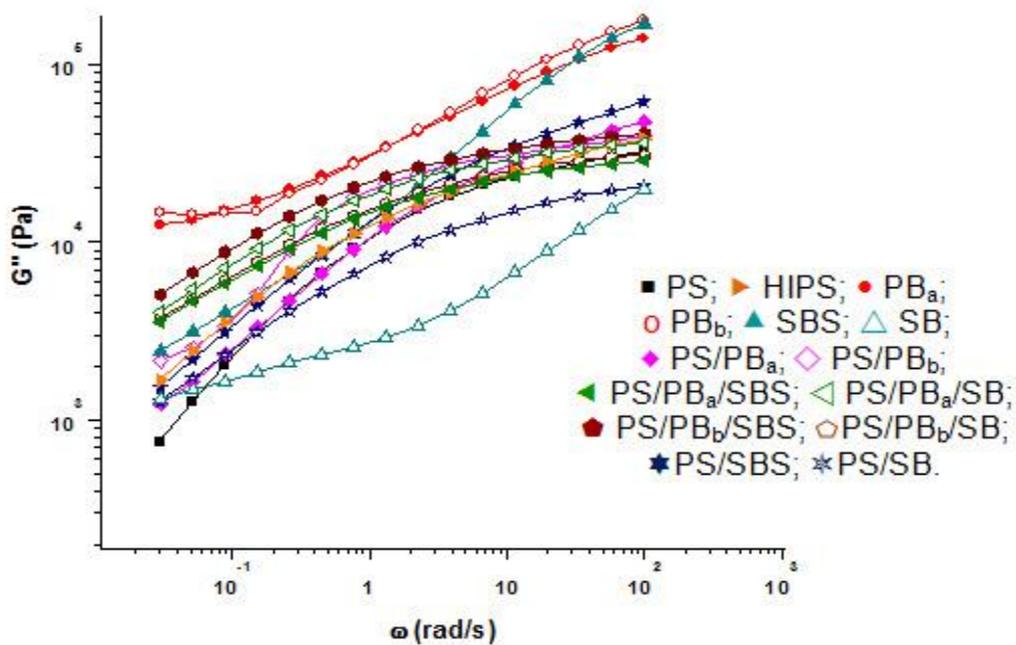
A Figura 26 apresenta as análises reológicas de misturas físicas de poliestireno com diferentes tipos de polibutadieno (polibutadieno alto-*cis*, polibutadieno baixo-*cis*, copolímeros tribloco e dibloco de estireno-butadieno).



(a)



(b)



(c)

Figura 26 - Ensaio reológico: (a) viscosidade complexa ( $\eta^*$ ); (b) módulo elástico ( $G'$ ); módulo de perda ( $G''$ )

Todas as amostras apresentaram comportamento pseudoplástico e viscoelasticidade em toda a faixa de freqüências estudada. Os PB's apresentam os maiores valores de viscosidade ( $\eta$ ), enquanto o PS apresentou os menores valores.

As misturas físicas de poliestireno com os diferentes tipos de polibutadieno apresentaram comportamento viscoelástico, com os módulos elástico ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) aumentando com o aumento da freqüência aplicada. Quanto maior a freqüência, maior é a energia armazenada e dissipada pelos respectivos materiais.

### 3.2.1 Influência das propriedades reológicas no processamento das misturas poliméricas

Comparando as curvas do comportamento reológico das misturas poliméricas obtidas (Figura 26), dos polímeros puros e das misturas com os resultados de torque *versus* tempo mostrados na Figura 25, pode-se afirmar que os valores de torque na região do "plateau" caracterizam a natureza viscosa do material no estado fundido.

Os módulos de elasticidade e de perda referentes às misturas variaram de forma intermediária entre os componentes puros, do mesmo modo que o observado para a viscosidade. Esse comportamento corrobora os resultados mostrados nas curvas de **torque versus tempo** das misturas com diferentes tipos de polibutadieno, que variaram de forma intermediária entre os componentes puros. Tais resultados indicam que um processamento relativamente mais fácil foi conseguido quando o PB foi adicionado como modificador de impacto.

### 3.3 **Propriedades térmicas**

Dentre as técnicas de análise térmica mais utilizada na caracterização de misturas poliméricas estão a calorimetria diferencial de varredura (DSC), a termogravimetria (TG), a análise termomecânica (TMA) e análise dinâmico-mecânica ou termodinâmico-mecânica (DMA ou DMTA).

Neste trabalho para a caracterização das misturas de poliestireno/polibutadieno (PS/PB) foram utilizadas a termogravimetria (TG) e análise dinâmico-mecânica ou termodinâmico-mecânica (DMA ou DMTA).

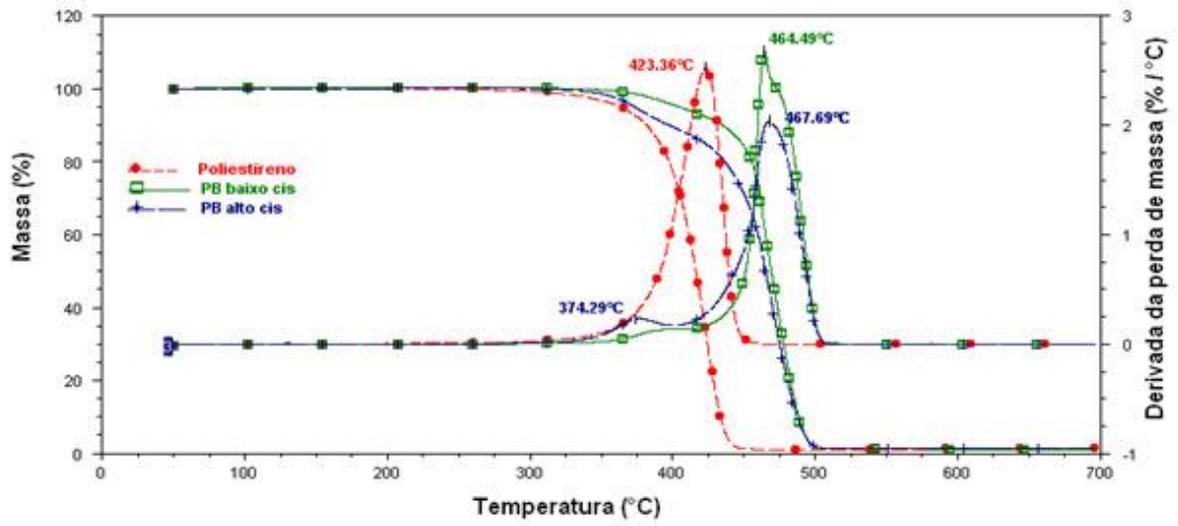
### 3.3.1 Avaliação das misturas quanto à estabilidade térmica

A estabilidade térmica de materiais poliméricos é um parâmetro importante para avaliação do bom desempenho mecânico dos materiais.

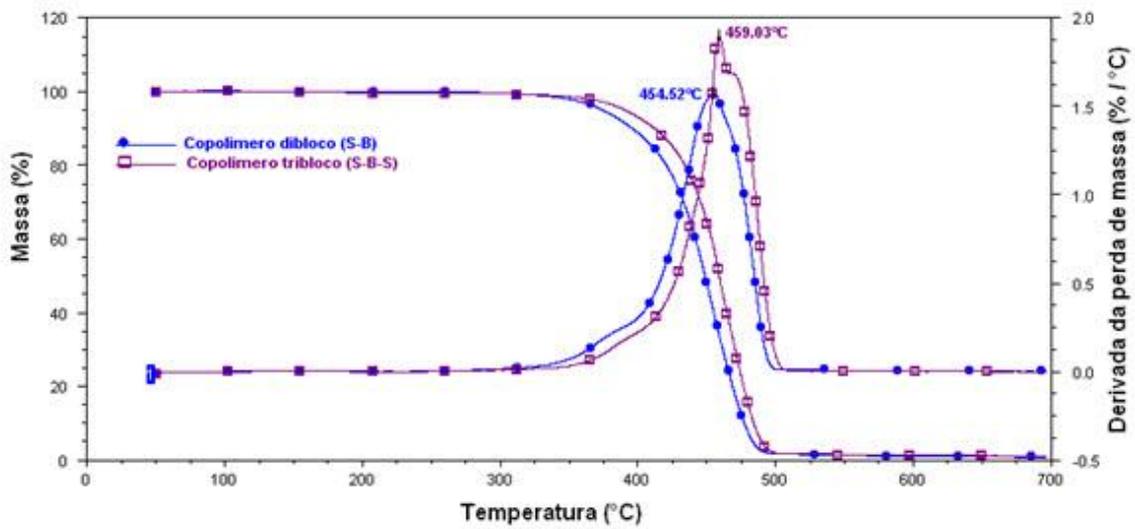
A termogravimetria (TG) foi empregada neste trabalho com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica das misturas processadas.

#### 3.3.1.1 Termogravimetria (TG)

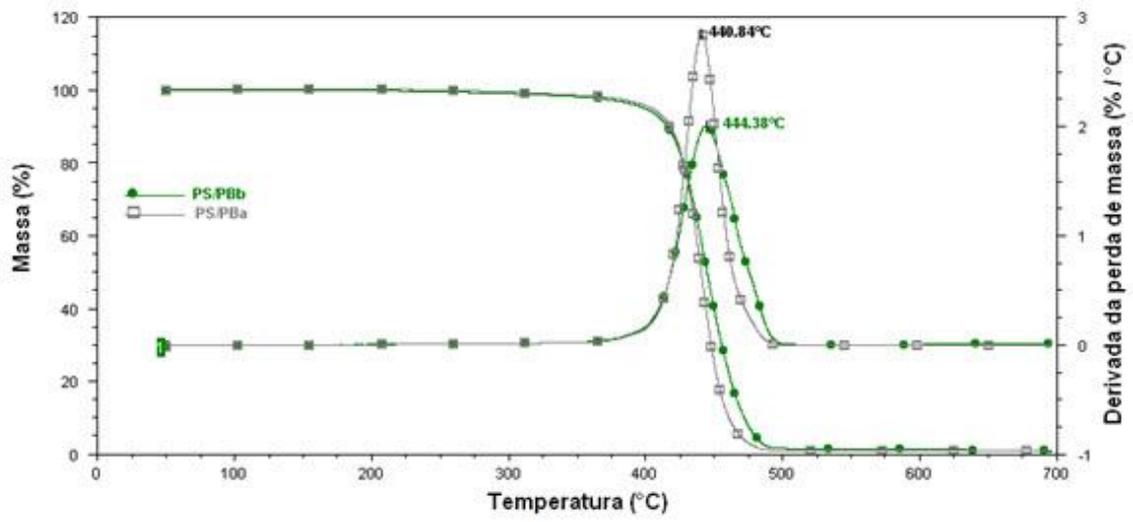
O uso da termogravimetria teve como objetivo verificar se a temperatura de mistura estava próxima da temperatura em que o material começava a degradar, com conseqüente diminuição de suas propriedades mecânicas. Assim, essa caracterização teve como alvo determinar o início da temperatura de degradação dos polímeros puros e das misturas poliméricas. A Figura 27 (a); (b); (c); (d); (e); (f), apresenta os resultados sob forma de curva termogravimétrica (TG/DTG), na qual a variação de massa é registrada em função da temperatura ou do tempo. Observa-se que a temperatura inicial e final para todos os materiais analisados neste trabalho estão na faixa de 300°C a 500°C. Durante essa análise foram obtidas duas curvas que se identificam como a curva de perda de massa da amostra relacionada à temperatura (TG) e a derivada dessa curva de decomposição (DTG). O pico presente na curva DTG da amostra é, fisicamente, a temperatura na qual a perda de massa da amostra é máxima.



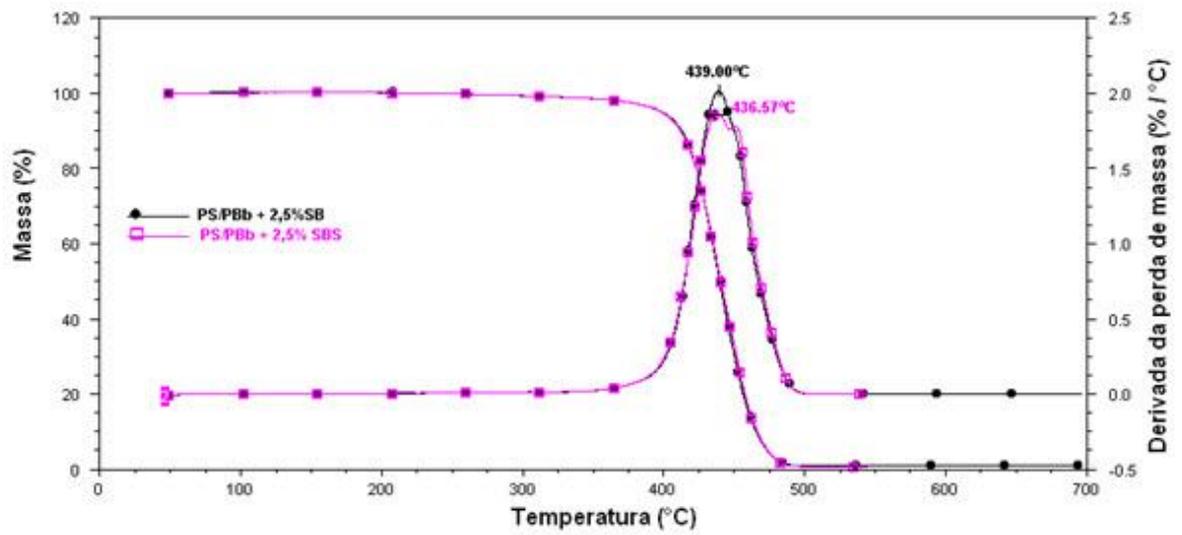
(a)



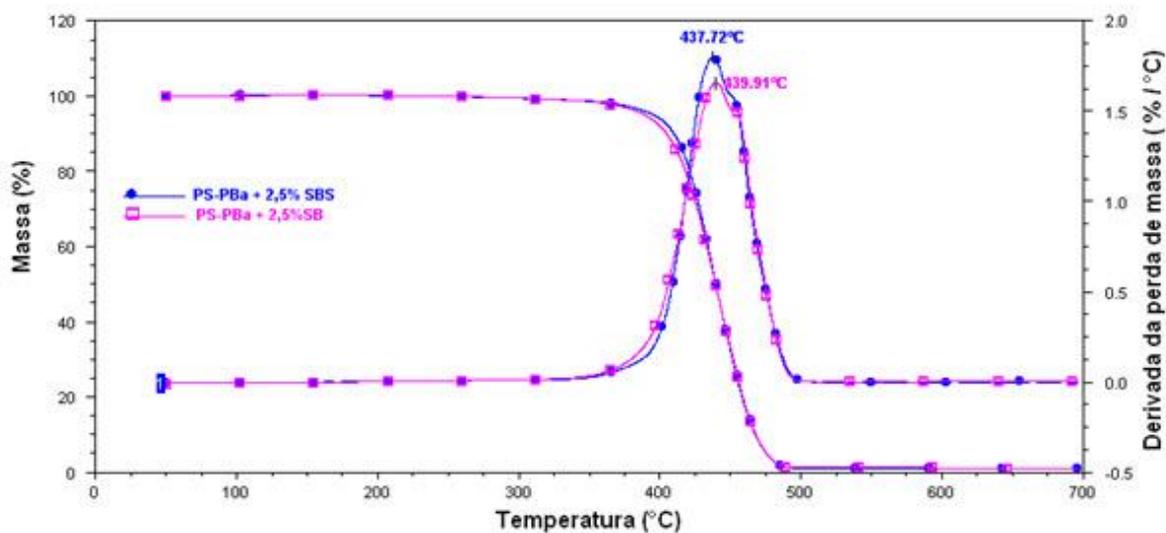
(b)



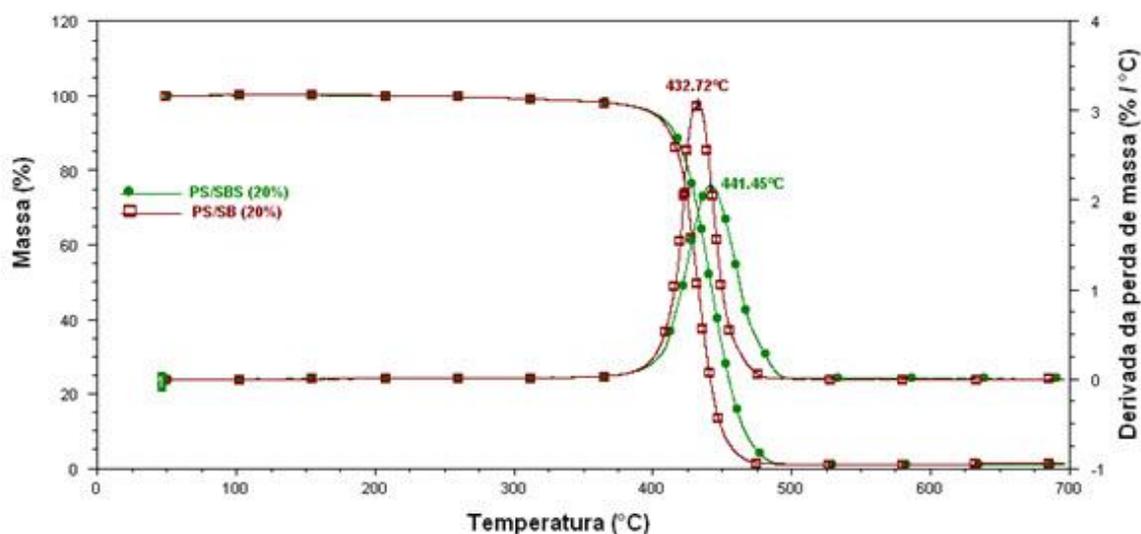
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 27 - Curvas termogravimétricas dos polímeros puros (a, b) e das misturas poliméricas (c, d, e, f)

A termogravimetria diferencial é útil em algumas determinações complexas e qualquer variação na velocidade de perda de peso pode ser prontamente identificada pelos picos que indicam reações consecutivas. Assim, variações de massa que ocorram em temperaturas próximas podem ser identificadas. Os resultados podem ser influenciados pelos seguintes fatores: **efeitos instrumentais** (velocidade de aquecimento, atmosfera do forno, geometria do cadinho) e **efeitos**

**característicos da amostra** (peso, tamanho, modo de preparação). A Tabela 5 mostra os parâmetros de perda de massa, “*on set*” (temperatura inicial de degradação) e a temperatura máxima de decomposição para todas as misturas poliméricas e para os polímeros puros.

Tabela 5 - Valores das temperaturas de degradação

	<b>Amostras</b>	<b><i>on set</i> (°C) - T<sub>i</sub></b>	<b>T<sub>f</sub></b>	<b>DTG (°C)</b>
<b>P O L I M E R O S  P U R O S</b>	PS	375	448	423
	PB <sub>b</sub>	425	494	465
	PB <sub>a</sub>	410	494	468
	Copolímero (SBS)	423	498	459
	Copolímero (SB)	405	490	455
<b>M I S T U R A S  P O L I M É R I C A S</b>	PS/PB <sub>b</sub>	425	492	441
	PS/PB <sub>a</sub>	425	475	444
	PS/PB <sub>b</sub> +2,5%SBS	400	478	437
	PS/PB <sub>b</sub> +2,5%SB	400	478	439
	PS/PB <sub>a</sub> +2,5%SBS	378	480	438
	PS/PB <sub>a</sub> +2,5%SB	392	480	440
	PS/SBS	400	498	441
	PS/SB	400	475	433

Como podem ser observados na Tabela 5, os resultados obtidos, através das curvas termogravimétricas, revelaram que com a adição de elastômero, a temperatura de degradação aumentou, proporcionando uma maior estabilidade térmica aos materiais. Na presença de um agente compatibilizante (SBS ou SB), observa-se uma diminuição da temperatura de degradação, provocados provavelmente pelo aumento da fase estirênica do material.

Nenhuma das amostras analisadas apresentou formação de resíduos.

### 3.3.1.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A calorimetria de varredura diferencial (DSC), na área de polímeros, permite detectar e quantificar a cristalinidade, a transição vítrea, processos de degradação, envelhecimento e os processos de cura, além de permitir a caracterização de misturas poliméricas e copolímeros. O DSC mede as mudanças de energia calorífica em uma substância, quando submetida a um programa pré-determinado de temperatura, é possível detectar e medir transições físicas acompanhadas de modificação na energia calorífica, como a temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) e a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) (LEITE, 1996).

Nesta Dissertação, a análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC), foi empregada somente para determinar a temperatura de amolecimento das misturas poliméricas, para utilização nas análises reológicas (DMTA).

### 3.3.2 Análise termodinâmico-mecânica (DTMA)

A análise termodinâmico-mecânica foi aplicada às misturas preparadas neste trabalho, pois devido a sua alta sensibilidade, que permite um estudo detalhado da  $T_g$ , do processo de relaxação e de transições secundárias, tem-se apresentado como uma técnica bastante eficiente no estudo das interações e da compatibilidade de misturas poliméricas (OLIVEIRA, 2001). A análise termodinâmico-mecânica permite a separação das contribuições elástica e viscosa em materiais viscoelásticos, em função tanto da temperatura como do tempo.

O comportamento dinâmico-mecânico de sistemas heterogêneos depende de fatores tais como: a composição, a flexibilidade das cadeias, a adesão entre as fases e as propriedades individuais dos componentes (SÁNCHEZ et al, 2000). No caso de misturas imiscíveis aparecem duas  $T_g$ s, uma devido à fase elastomérica (PB) e outra devido à fase rígida (PS).

A Figura 28 apresenta as curvas relativas ao módulo de armazenamento do PS puro, do HIPS comercial e de todas as misturas processadas com diferentes tipos de elastômeros butadiênicos.

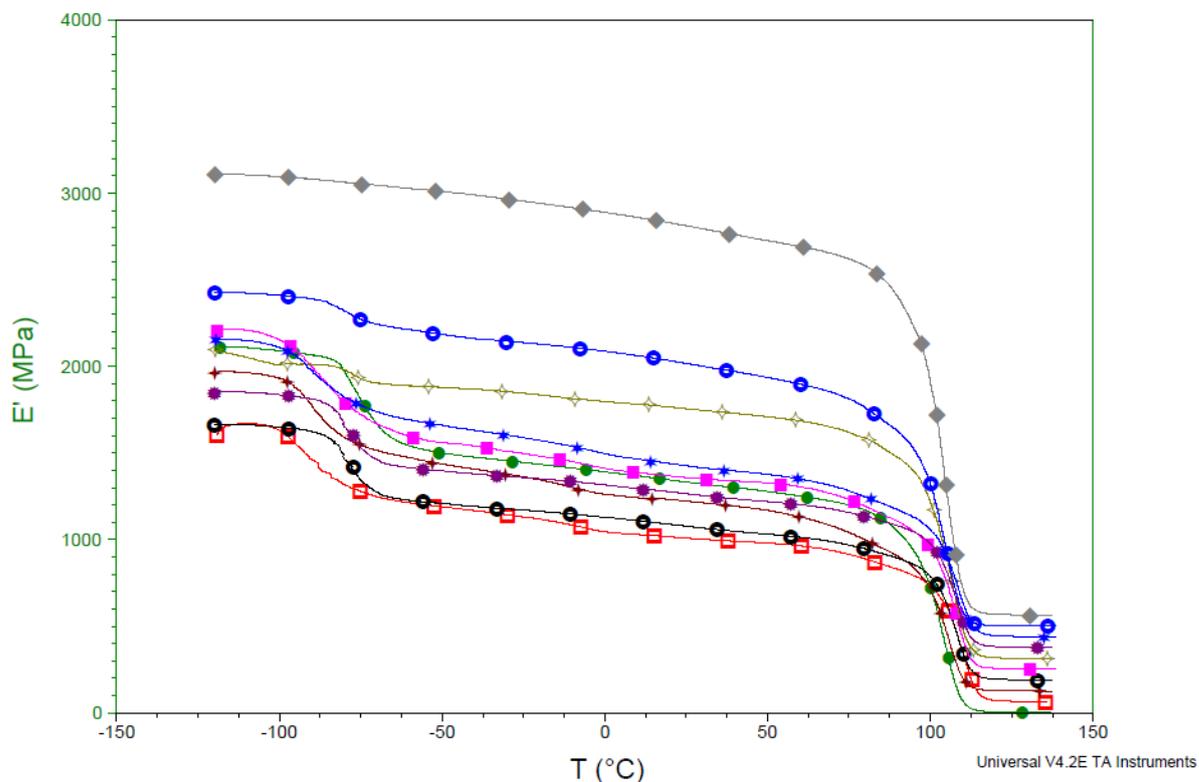


Figura 28 - Módulo de armazenamento ( $E'$ ) versus temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) para as misturas poliméricas

◆ PS; ● HIPS; □ PS/PB<sub>b</sub>; + PS/PB<sub>a</sub>; ○ PS/PB<sub>b</sub>/SBS; ■ PS/PB<sub>a</sub>/SBS; ● PS/PB<sub>b</sub>/SB;  
 ★ PS/PB<sub>a</sub>/SB; ◇ PS/SBS; ○ PS/SB

Todas as curvas apresentam o mesmo comportamento dinâmico-mecânico, típico de polímeros amorfos, em função da temperatura. A transição vítrea é caracterizada pela queda abrupta do módulo de armazenamento ( $E'$ ), característica de polímeros amorfos.

Nas curvas relativas às misturas poliméricas observa-se uma pequena queda inicial, em torno de  $-80^{\circ}\text{C}$ , que se deve à transição vítrea da fase elastomérica. Observa-se uma queda mais acentuada quando se usa polibutadieno alto-*cis* (PB<sub>a</sub>) na mistura, caracterizando uma tendência a uma melhor interação desse elastômero com a matriz PS.

A Figura 29 mostra as curvas do módulo de perda ( $E''$ ) versus a temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) para as misturas.

O máximo do pico da curva de  $E''$  (MPa) versus  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) corresponde à situação de máxima dissipação de energia mecânica, que na região de transição vítrea está associada à mudança do estado vítreo para o elástico.

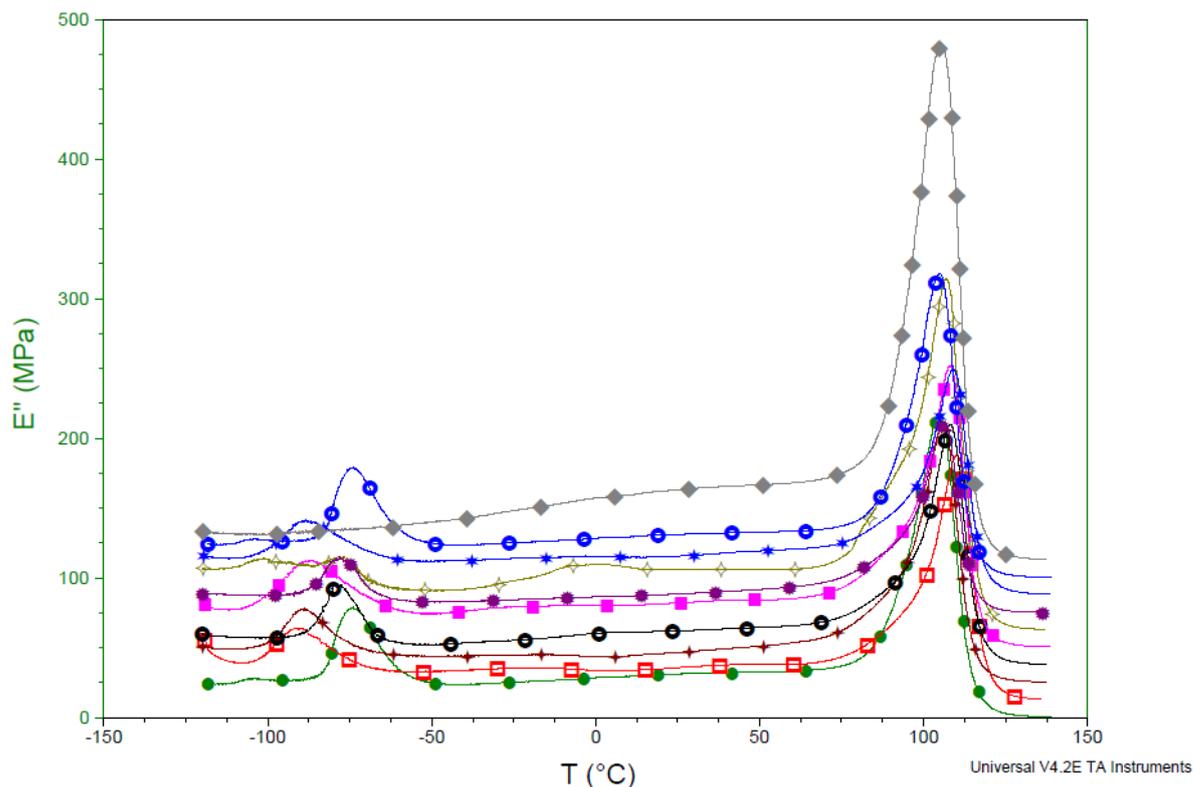


Figura 29 - Módulo de perda ( $E''$ ) versus temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) para as misturas poliméricas

◆ PS; ● HIPS; □ PS/PB<sub>b</sub>; + PS/PB<sub>a</sub>; ○ PS/PB<sub>b</sub>/SBS; ■ PS/PB<sub>a</sub>/SBS; ● PS/PB<sub>b</sub>/SB;  
 ★ PS/PB<sub>a</sub>/SB; ◇ PS/SBS; ○ PS/SB

Tratando-se de um sistema bifásico, espera-se encontrar, duas diferentes transições vítreas. As curvas do módulo de perda ( $E''$ ) (Figura 29) apresentam duas Tgs correspondentes a de seus homopolímeros, uma característica de misturas imiscíveis. Os picos localizados na região entre 90 e 110 $^{\circ}\text{C}$  correspondem a Tg do PS (100 $^{\circ}\text{C}$ ) e na região de -100 a -50 $^{\circ}\text{C}$  correspondem a Tg da fase elastomérica (PB). As misturas nas quais os copolímeros diblocos e triblocos estão em uma percentagem mássica de 20%, apresentaram valores ligeiramente mais altos, provavelmente devido ao aumento da fase rígida estirênica. A adição de uma

percentagem mássica de 2,5% do copolímero em bloco SBS ou SB resultou em uma variação insignificante da  $T_g$  nas misturas poliméricas contendo  $PB_a$ . Entretanto, nas misturas contendo  $PB_b$  observa-se uma variação nos valores da  $T_g$ , indicando a influência do agente compatibilizante nessas misturas PS/ $PB_b$  (Tabela 6).

O pico das curvas da tangente de perda ( $\tan \delta$ ) para todas as amostras foi similar, em torno de  $100^\circ\text{C}$ , atribuído a transição vítrea da fase rígida (PS) e não apresentou um aumento significativo no valor da  $\tan \delta$  para as misturas poliméricas (Tabela 6).

A Figura 30 apresenta as curvas da tangente de perda ( $\tan \delta$ ) para todas as amostras.

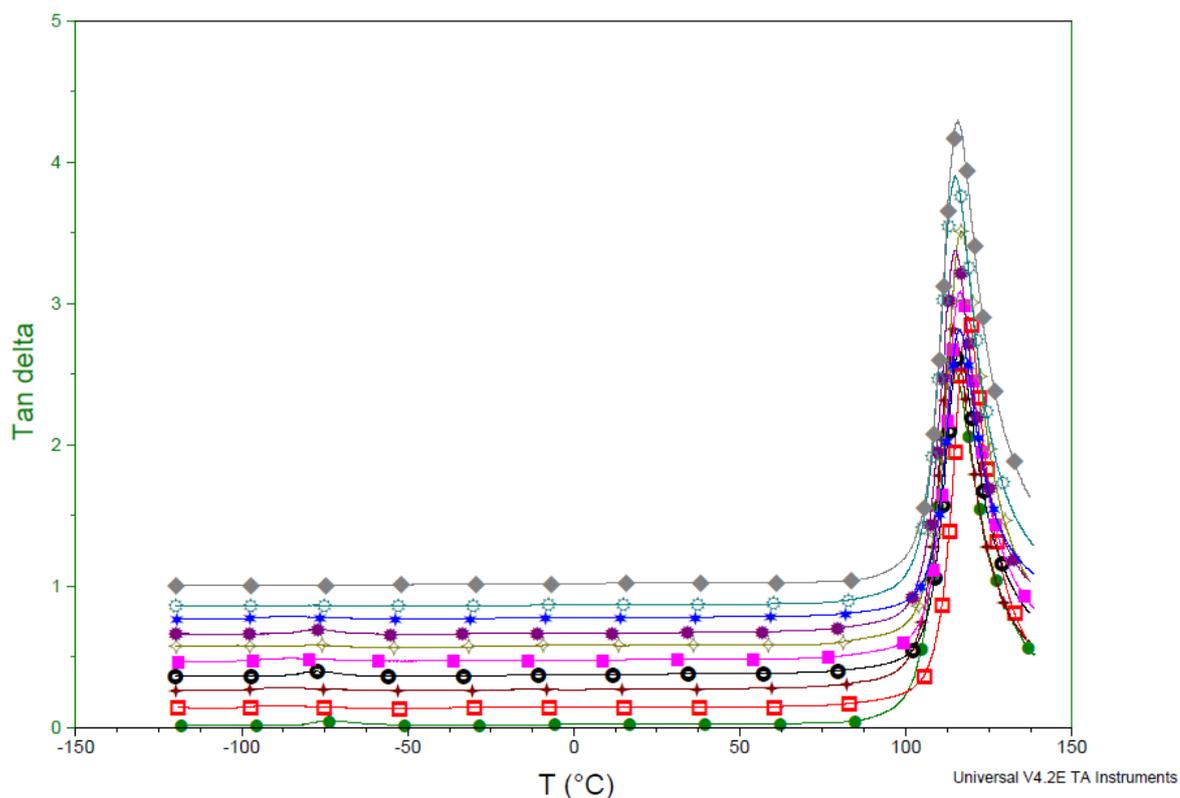


Figura 30 - Tan delta versus temperatura ( $^\circ\text{C}$ ) para as misturas poliméricas  
◆ PS; ● HIPS; □ PS/ $PB_b$ ; + PS/ $PB_a$ ; ○ PS/ $PB_b$ /SBS; ■ PS/ $PB_a$ /SBS; ● PS/ $PB_b$ /SB;  
★ PS/ $PB_a$ /SB; ◇ PS/SBS; ○ PS/SB

### 3.3.2.1 Avaliação do grau de miscibilidade das misturas por DTMA

Blendas são definidas como uma mistura física entre dois ou mais homopolímeros ou copolímeros. Um dos critérios para a avaliação da miscibilidade em blendas é a análise da transição vítrea. A condição para a aplicação desse critério é que haja uma diferença de pelo menos 20 °C entre as temperaturas de transição vítrea dos componentes da blenda (CASSU et al, 2005). Assim, a técnica dinâmico-mecânica tem sido amplamente aplicada no estudo de sistemas poliméricos mais complexos, tais como copolímeros e blendas.

A Tabela 6 apresenta os valores de T<sub>g</sub> determinados por DMTA para todas as misturas, para o PS e para o HIPS comercial.

Tabela 6 - Valores das T<sub>g</sub>s obtidos por DMTA das misturas PS/PB

Amostras	T <sub>g</sub> °C		Tan δ
	PS	PB	
PS	105	-----	116
HIPS (comercial)	105	- 74	114
PS/PB <sub>b</sub>	110	- 91	119
PS/PB <sub>a</sub>	106	- 89	114
PS/PB <sub>b</sub> /SBS	108	- 79	116
PS/PB <sub>a</sub> /SBS	108	- 88	116
PS/SBS	107	- 77	117
PS/PB <sub>b</sub> /SB	106	- 78	115
PS/PB <sub>a</sub> /SB	109	- 88	117
PS/SB	105	- 79	115

T<sub>g</sub> (°C) PS = 100°C; T<sub>g</sub> (°C) PB<sub>b</sub> = - 92°C; T<sub>g</sub> (°C) PB<sub>a</sub> = - 110°C.

As curvas obtidas na análise termodinâmico-mecânica, das quais foram extraídos os resultados mostrados na Tabela 8, ilustram o comportamento da Tan δ, E' e E'', em função da temperatura, para as misturas processadas.

STAUDINGER et al (2007), em seus estudos, relataram que a área sob o pico na tangente de perda ( $\tan \delta$ ) e a inclinação da região do “plateau” no módulo de armazenamento entre as transições vítreas da fase rígida e a fase elastomérica têm sido indicadores da miscibilidade entre as fases. Dependendo da concentração dos constituintes da mistura, ocorrerá uma melhoria gradual na miscibilidade.

Para todas as misturas estudadas neste trabalho foi observada incompatibilidade das fases, confirmada pelo aparecimento de duas transições. Contudo, valores de  $T_g$  correspondente à fase elastomérica  $PB_a$  sofreu um aumento significativo quando comparado à fase elastomérica  $PB_b$ , indicando uma maior interação entre as fases.

### **3.4 Espectrometria de ressonância magnética nuclear de baixo campo (NMR)**

A ressonância magnética nuclear de baixo campo é a parte da espectroscopia que estuda a estrutura e as interações moleculares através de medidas da interação de campo eletromagnético oscilante com os núcleos presentes em um campo magnético estático. O espectro de NMR fornece informações, difíceis de serem obtidas por outros métodos espectroscópicos, sobre a estrutura e dinâmica molecular. Embora esse método tenha sido o último a estar disponível para o químico, é o que mais se desenvolveu nos últimos anos (RODRIGUES et al, 2006 e 2008).

#### **3.4.1 Avaliação do grau de miscibilidade das misturas por NMR**

Medidas do tempo de relaxação  $T_{1H}$  de sistemas poliméricos permitem avaliar o comportamento de misturas em termos de homogeneidade e dão algumas indicações sobre o grau de miscibilidade dos polímeros (SILVA et al, 1995; GOMES et al, 2005).

Por meio das análises de NMR, diferentes tipos de compostos podem ser estudados, sendo fornecidas informações importantes sobre a estrutura molecular desses materiais. A avaliação da homogeneidade bem como da interação existente em sistemas cristalinos ou amorfos podem ser feitas. O emprego da técnica de NMR

no estado sólido tem crescido devido ao grande interesse de se conhecer a dinâmica molecular dos materiais (PRETO et al, 2007).

Os valores dos tempos de relaxação *spin-lattice* de próton ( $T_1H$ ) para as amostras estudadas são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 - Valores da relaxação de NMR de baixo campo para os polímeros e suas misturas

Amostras	$T_1H$ (ms)	Tempo de relaxação  (ms)
PS	714	-----
PB <sub>b</sub>	95	-----
PB <sub>a</sub>	207	-----
SBS	119	133
		132
SB	101	107
		108
PS/PB <sub>b</sub> (80/20)	412	77 (PB <sub>b</sub> )
		702 (PS)
PS/PB <sub>a</sub> (80/20)	378	178 (PB <sub>a</sub> )
		688 (PS)
PS/PB <sub>b</sub> + 2,5% SBS	259	88 (PB <sub>b</sub> )
		745 (PS)
PS/PB <sub>a</sub> + 2,5% SBS	377	139 (PB <sub>a</sub> )
		836 (PS)
PS/PB <sub>b</sub> + 2,5% SB	252	87 (PB <sub>b</sub> )
		685 (PS)
PS/PB <sub>a</sub> + 2,5% SB	353	139 (PB <sub>a</sub> )
		645 (PS)
PS/SBS (80/20)	450	60 (PB)
		616 (PS)
PS/SB (80/20)	481	50 (PB)
		614 (PS)

Dois domínios foram detectados para cada amostra, um atribuído à mobilidade da região amorfa (valor baixo) e o outro à região rígida (valor alto). A região rígida parece ser responsável pelo controle do processo de relaxação, desde que a proporção desses domínios seja muito maior do que os da região amorfa.

As misturas poliméricas (PS/PB) apresentaram dois domínios. Ambas PS/PB<sub>b</sub> e PS/PB<sub>a</sub> apresentaram um domínio correspondente ao PB (valor menor) e outro

correspondendo ao PS (valor maior) que controla o processo de relaxação. Para os sistemas ternários, foram detectados também dois domínios, similares aos sistemas binários. No entanto, para o sistema PS/PB<sub>a</sub> /SB houve uma melhor miscibilidade, indicada pela diminuição do valor de T<sub>1</sub>H para a fase de PS. Comportamento oposto foi observado no sistema PS/PB<sub>a</sub> /SBS, mostrando uma separação de fase com domínios distintos para cada polímero. Para ambos os sistemas em que os copolímeros tribloco (SBS) e dibloco (SB) estão em uma percentagem mássica de 20%, uma boa homogeneidade foi observada.

### 3.5 Propriedades mecânicas

A análise do comportamento mecânico de um material polimérico se baseia no estudo das deformações causadas pela aplicação de forças externas. A natureza dessas forças varia de acordo com as situações às quais o material é submetido, tais como, forças de tração, compressão, cisalhamento, torção e flexão.

A aplicabilidade final de uma mistura polimérica é, principalmente, ditada por suas propriedades mecânicas. Essas propriedades, por sua vez, são fortemente dependentes do nível de homogeneidade, compatibilidade e de adesão entre os componentes do sistema (GUIMARÃES, 2001).

#### 3.5.1 Dureza Shore D

A dureza de um material mede o quanto ele é resistente à penetração ou ao risco feito por objetos de materiais mais duros que o testado. A Tabela 8 apresenta os resultados de dureza Shore D do PS, do HIPS comercial e das misturas poliméricas processadas com diferentes tipos de elastômeros, com e sem adição do agente compatibilizante.

Tabela 8 - Resultados de dureza Shore D para os materiais poliméricos

<b>Materiais</b>	<b>Dureza shore D</b>
PS	72 ± 1
HIPS	52 ± 2
PS/PB <sub>b</sub>	56 ± 1
PS/PB <sub>a</sub>	55 ± 1
PS/PB <sub>b</sub> /SBS	62 ± 2
PS/PB <sub>a</sub> /SBS	60 ± 1
PS/PB <sub>b</sub> /SB	59 ± 1
PS/PB <sub>a</sub> /SB	58 ± 1
PS/SBS	64 ± 1
PS/SB	60 ± 2

Tendo como base o valor do poliestireno, que fica entre 72 e 75, pode-se notar que, de um modo geral, os valores obtidos para as misturas poliméricas estudadas apresentaram valores mais baixos. Tal fato se deve à incorporação do elastômero na matriz de poliestireno, que confere ao material certa maleabilidade, provocando a redução do valor da dureza Shore D desses materiais poliméricos. Observa-se que na presença do agente compatibilizante dibloco (SB) e tribloco (SBS), as misturas apresentaram valores de dureza ligeiramente superiores, quando comparados ao HIPS, sendo isso mais evidente na presença do copolímero tribloco (SBS) na mistura PS/SBS. A Figura 31 apresenta graficamente esses resultados.

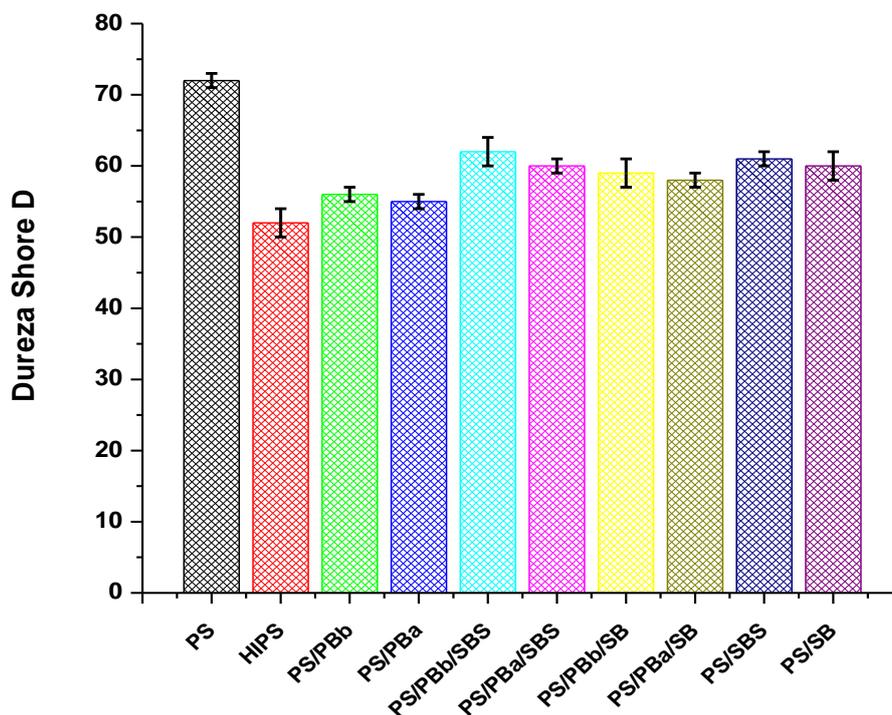


Figura 31 - Dureza Shore D dos materiais poliméricos

Em seu recente artigo de 2009, Flores e colaboradores estudaram as propriedades mecânicas dos materiais poliméricos através do teste de indentação, uma maneira simples e rápida de medir as propriedades mecânicas do material. Nesse artigo, os autores comparam a microdureza dos copolímeros tribloco (SBS) com o teor de poliestireno incorporado na mistura. A Figura 32 mostra o aumento da dureza do copolímero SBS em função do teor de PS.

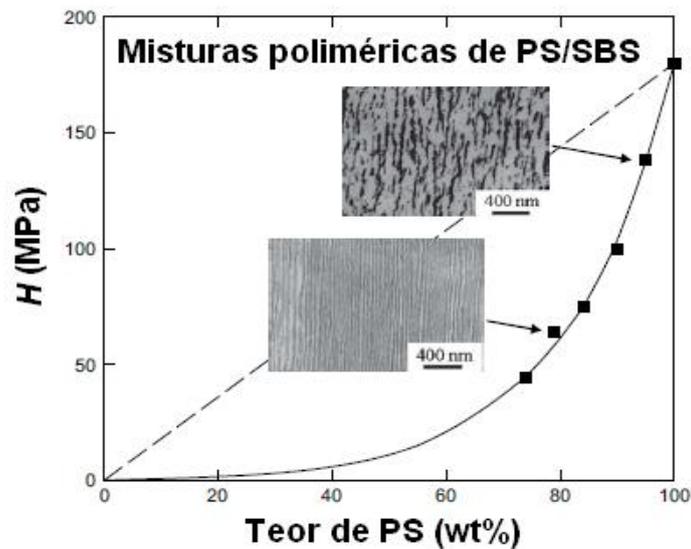


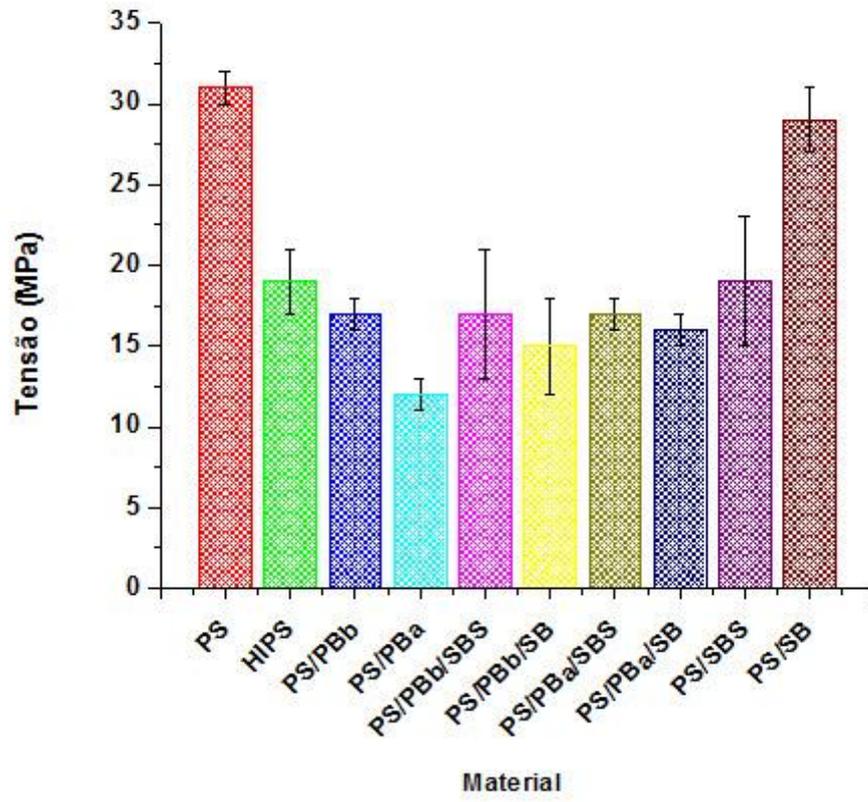
Figura 32 - Dureza da mistura polimérica PS/SBS em função do teor de PS (FLORES, 2009)

O trabalho desses pesquisadores corrobora os resultados obtidos nesta Dissertação.

### 3.5.2 Resistência à tração

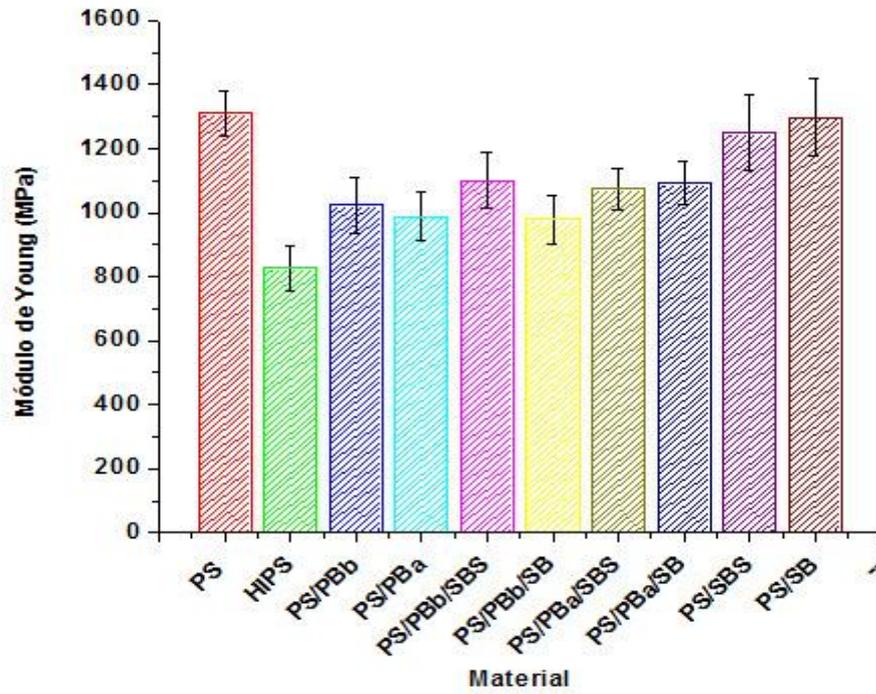
Os resultados das análises de tensão-deformação permitiram a determinação do módulo de Young, da resistência à tração e do alongamento na ruptura.

Na Figura 33 são mostradas as propriedades mecânicas de todos os materiais usados e preparados neste trabalho.



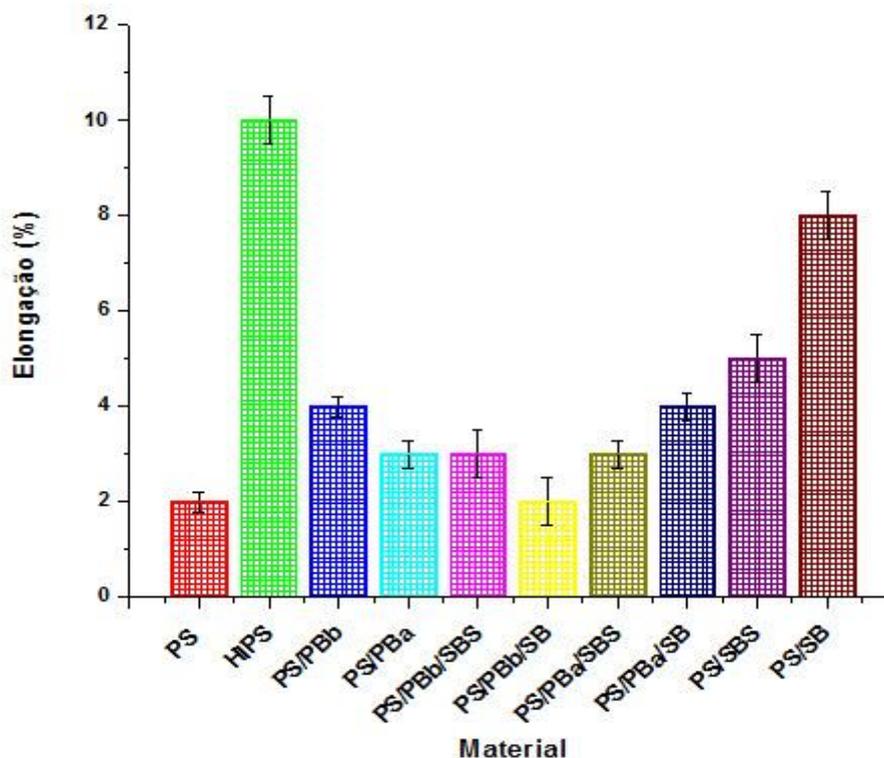
Material

(a)



Material

(b)



(c)

Figura 33 - Propriedades mecânicas das misturas poliméricas: (a) tensão na ruptura; (b) módulo de Young; (c) elongação

Os resultados representados na Figura 34c mostram que o módulo de Young e a tensão de ruptura, para todas as misturas, decresceram em relação aos valores obtidos para o poliestireno. O alongamento foi maior para todas as misturas contendo PB<sub>b</sub> e PB<sub>a</sub> em relação ao PS puro. Quando o copolímero (SBS e SB) foi incorporado em uma fração mássica de 2,5% um leve aumento foi observado em ambos os tipos de polibutadieno. No entanto, quando foram incorporados os copolímeros tribloco (SBS) e dibloco (SB) em 20%, observou-se um aumento significativo na elongação desses materiais.

A Figura 34 apresenta as curvas típicas de comportamento tênsil do polímero puro (PS), do HIPS comercial e das misturas com diferentes tipos de polibutadieno.

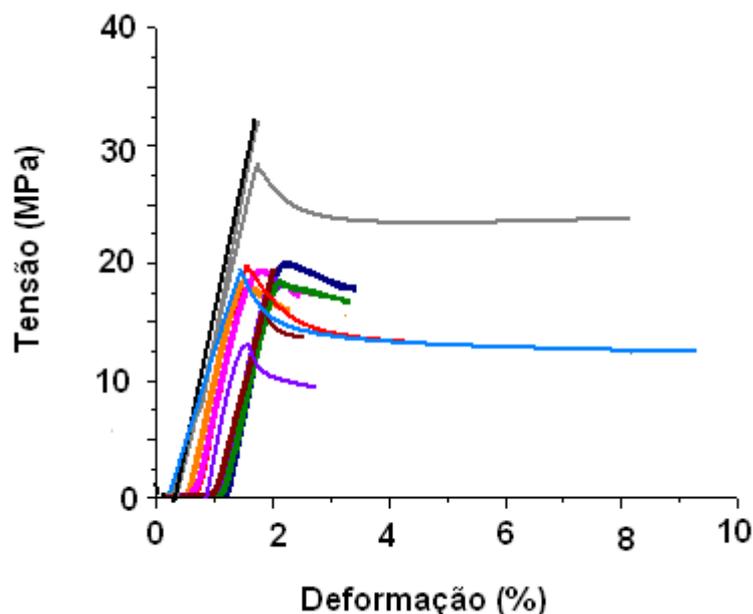


Figura 34 - Ensaio de Tensão versus Deformação

■ PS; ■ HIPS; ■ PS/PB<sub>b</sub>; ■ PS/PB<sub>a</sub>; ■ PS/PB<sub>b</sub>/SBS; ■ PS/PB<sub>a</sub>/SBS; ■ PS/PB<sub>b</sub>/SB; ■ PS/PB<sub>a</sub>/SB; ■ PS/SBS; ■ PS/SB

O poliestireno puro, como era de se esperar, exibiu um comportamento duro e quebradiço, sem ponto de escoamento, enquanto que as misturas poliméricas apresentaram resistência à tração mais baixa e uma pequena flexibilidade antes da ruptura. No entanto, as misturas de PS quando o copolímero dibloco ou tribloco (20%) foi incorporado à matriz de PS, exibiram certo grau de tenacidade e flexibilidade. A incorporação de partículas borrachosas na matriz de poliestireno provocou um mecanismo de múltiplas microfissuras (*crazings*), melhorando a tenacificação (KATIME et al, 1995; TANG et al, 2001).

Nos ensaios de tração, todas as misturas tornaram-se esbranquiçadas na região de estiramento. O fenômeno de esbranquecimento sob tensão (stress whitening) desses materiais, durante o processo de deformação, é geralmente a manifestação de um processo de cavitação em escala fina. Isso sugere que tanto o PS quanto o PB podem cavitarem, produzindo microcavidades com conseqüente modificação do índice de refração do material durante a deformação plástica nas condições de teste utilizadas (COUTINHO et al, 2007).

### 3.5.3 Resistência ao impacto

A tenacidade é um dos parâmetros mais importantes dos materiais poliméricos. Determina se um dado polímero pode ser usado ou não como um material de engenharia.

Nas misturas de termoplásticos reforçados com elastômeros, quando se aplica uma tensão, as partículas elastoméricas dispersas concentram ou absorvem essa tensão, provocando uma alteração do estado de tensão da fase matricial e uma intensa deformação plástica. A absorção-dissipação de energia pelas partículas dispersas se processa por diferentes mecanismos, tais como, ruptura (cavitação), deformação plástica (escoamento), ou por duplo processo de cavitação-deformação.

A Tabela 9 e a Figura 35 apresentam os resultados de resistência ao impacto dos HIPS. Os resultados dos ensaios são valores médios de nove determinações. A resistência ao impacto do PS tenacificado com polibutadieno alto-*cis* é maior do que a do PS produzido com polibutadieno baixo *cis*.

Tabela 9 - Valores de resistência ao impacto de misturas compatibilizadas

<b>Materiais</b>	<b>RI (J/m)</b>
PS	13 ± 2
HIPS comercial	65 ± 5
PS/PB <sub>b</sub>	40 ± 2
PS/PB <sub>a</sub>	48 ± 3
PS/PB <sub>b</sub> /SBS	52 ± 5
PS/PB <sub>a</sub> /SBS	55 ± 3
PS/PB <sub>b</sub> /SB	60 ± 5
PS/PB <sub>a</sub> /SB	85 ± 6
PS/SBS	52 ± 4
PS/SB	73 ± 2

O tamanho médio das partículas de modificador no processo de tenacificação varia para cada par termoplástico-elastômero e afeta significativamente os processos de deformação-ruptura. A adição do agente compatibilizante às misturas PS/PB acarretou um aumento considerável nos valores de resistência ao impacto,

uma vez que o copolímero em bloco de estireno e butadieno aumentou a adesão entre as fases termoplástica e elastomérica e diminuiu a tensão interfacial, favorecendo a formação de uma morfologia mais estável.

A resistência ao impacto atingida teve um aumento de 130% e 112% respectivamente nas misturas PS/PB<sub>a</sub>/SB e nas misturas PS/SB.

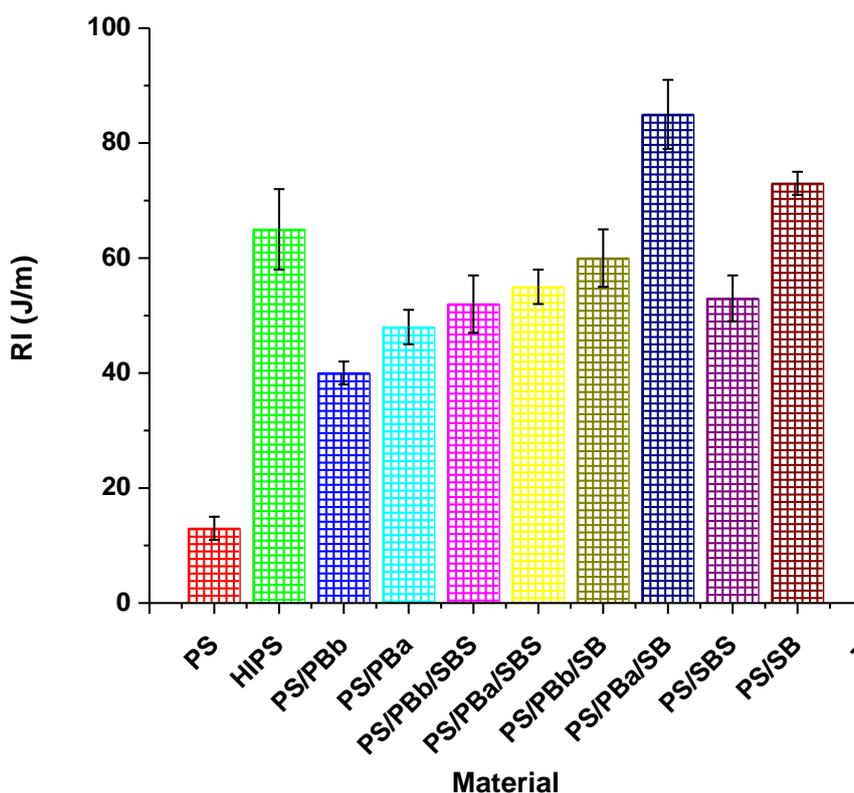
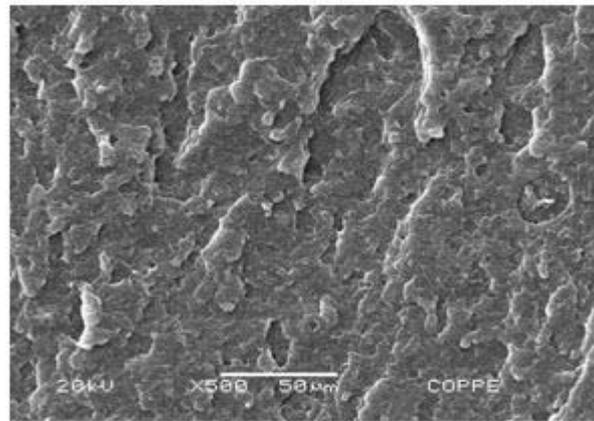


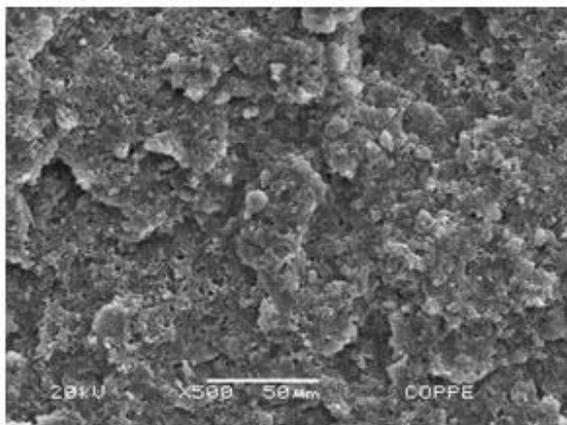
Figura 35 - Resistência ao Impacto do PS, do HIPS comercial e das misturas

### 3.5.3.1 Morfologia da superfície de fratura

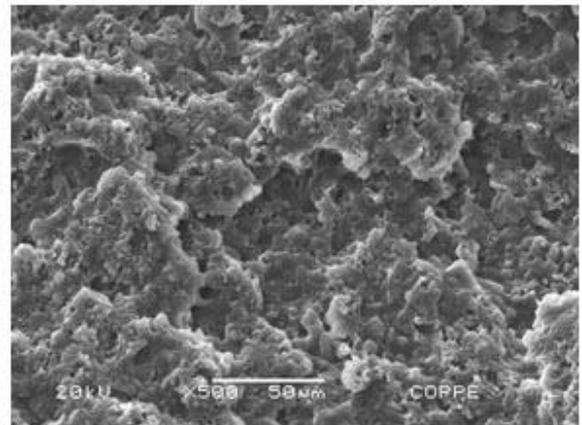
O tipo de mecanismo operante na tenacificação de PS utilizando os diferentes tipos de polibutadienos, foi observado através de análise de microscopia eletrônica de varredura (SEM) das superfícies de fratura após o teste de resistência ao impacto (Figura 36).



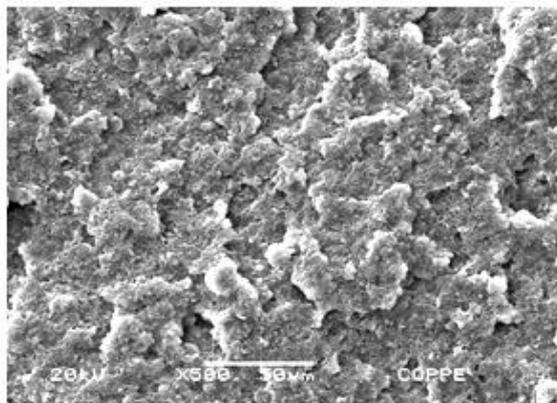
HIPS comercial  
(a)



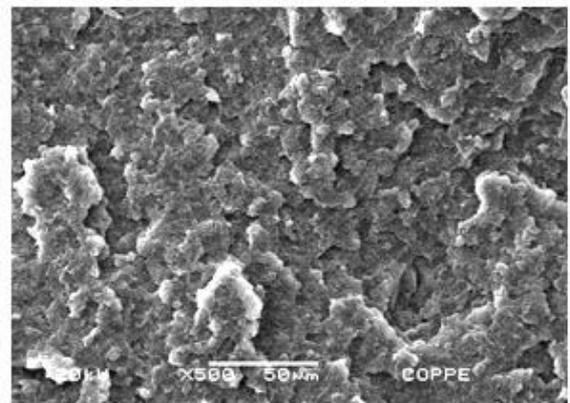
PS/PB<sub>b</sub>  
(b)



PS/PB<sub>a</sub>  
(c)



PS/PB<sub>b</sub>/SB  
(d)



PS/PB<sub>b</sub>/SB  
(e)

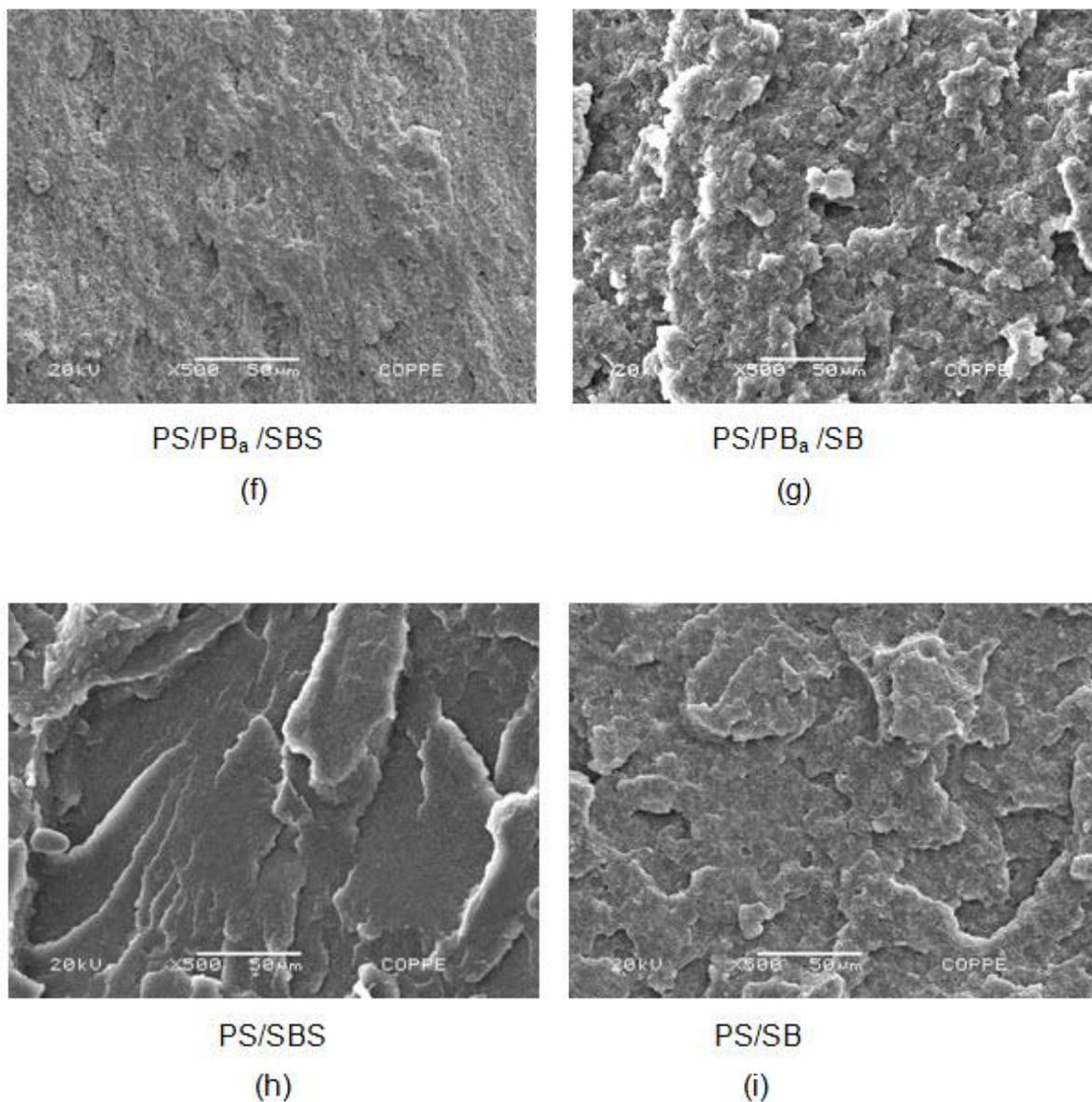


Figura 36 - Micrografias de SEM da superfície de fratura das misturas PS/PB após o teste de resistência ao impacto

Os resultados de resistência ao impacto das misturas podem ser comparados com as micrografias de superfície de fratura.

Observa-se que as misturas poliméricas obtidas com os polibutadienos PB<sub>b</sub> e PB<sub>a</sub> apresentam mecanismo de microfissuramento das partículas de elastômero como também, em menor proporção, da matriz de PS. Na presença de um agente compatibilizante, a morfologia desses materiais adquiriu certa estabilização, porém a mistura com PB<sub>a</sub>/SBS mostrou um aspecto mais uniforme e rígido (55 J/m). Na

mistura produzida com os copolímeros em bloco SBS e SB, observa-se que o mecanismo operante foi o de microfissuramento. A micrografia da mistura PS/SBS possui aspecto de uma fratura frágil e rígida, características do PS, talvez devido a uma quantidade maior de segmentos estirênicos proveniente do copolímero tribloco (SBS). A elevada resistência ao impacto exibida pela mistura com o copolímero dibloco (SB) é devida ao aumento da adesão entre as fases termoplástica e elastomérica e a diminuição da tensão interfacial, conferindo ao material uma morfologia mais estável. Todas as amostras apresentaram também o fenômeno de esbranquecimento sob tensão na região de ruptura.

### 3.5.3.2 Avaliação das propriedades mecânicas das misturas poliméricas tenacificadas

A tenacidade é uma das características mais importantes que determina se um dado polímero pode ser usado ou não como material de engenharia. A eficiência da tenacificação depende, em geral, do tipo específico do modificador empregado e de alguns parâmetros como: tamanho e distribuição de tamanhos de partículas; temperatura de transição vítrea; nível de adesão interfacial etc. (LOTTI et al, 2001; SENGUPTA et al, 2005).

As boas propriedades de impacto apresentadas pelos HIPS dependem principalmente do processo de tenacificação.

É essencialmente importante uma perfeita adesão entre as fases (borrachosa e vítrea ou semi-cristalina) e uma distribuição homogênea das partículas de borracha na massa plástica, pois, caso contrário pode ocorrer mais facilmente a formação de trincas.

Neste trabalho, uma fração mássica de 20% de elastômero foi incorporada na matriz rígida de poliestireno. Essas partículas elastoméricas atuam como concentradores de tensão e conseqüentemente, uma grande deformação plástica é produzida. A presença de uma fase elastomérica na matriz do poliestireno pode modificar significativamente o seu comportamento **tensão x deformação** (MAESTRINI et al., 1996; TANG et al, 2001).

Partículas de tamanho muito grande apresentam resultados interessantes na absorção de impacto, porém tendem a reduzir demasiadamente as propriedades mecânicas esperadas do artefato. Partículas com tamanho muito pequeno

promovem uma melhor distribuição das tensões internas, porém, proporcionam maior área superficial das micro-trincas, o que é interessante no que se refere ao efeito de tenacificação do material (MAGALHÃES et al, 1995).

Sendo assim, o estudo relacionado ao tamanho de partículas borrachosas ainda é bastante discutido e estudado por diversos pesquisadores. Alfarraj & Nauman, 2004, ressaltam a *bimodalidade* da distribuição de tamanhos das partículas borrachosas, que favorecem uma melhor tenacificação.

Assim, a concentração, o tamanho, a morfologia e as propriedades da fase tenacificadora são de alta relevância em relação ao desempenho do material.

### 3.6 Propriedades morfológicas

A morfologia de uma mistura polimérica é, principalmente, entendida como a descrição qualitativa do arranjo e distribuição das fases dos componentes nessa mistura.

A morfologia gerada em um processo de mistura pode ser do tipo dispersa, estratificada ou co-contínua. O tipo específico de morfologia obtida está diretamente relacionado às condições de processamento, composição e, principalmente, às propriedades reológicas dos componentes da mistura. A estabilidade morfológica é função da tensão interfacial entre as fases e da termodinâmica do sistema.

Entender a morfologia de uma mistura polimérica é muito importante a fim de determinar a relação entre a sua estrutura e as propriedades dos materiais. Métodos microscópicos como SEM; TEM e AFM podem detectar detalhes, em uma faixa que varia de milímetro a subnanômetro e que, entretanto, são ferramentas comumente usadas para a visualização da morfologia de uma mistura (SENGUPTA et al 2005).

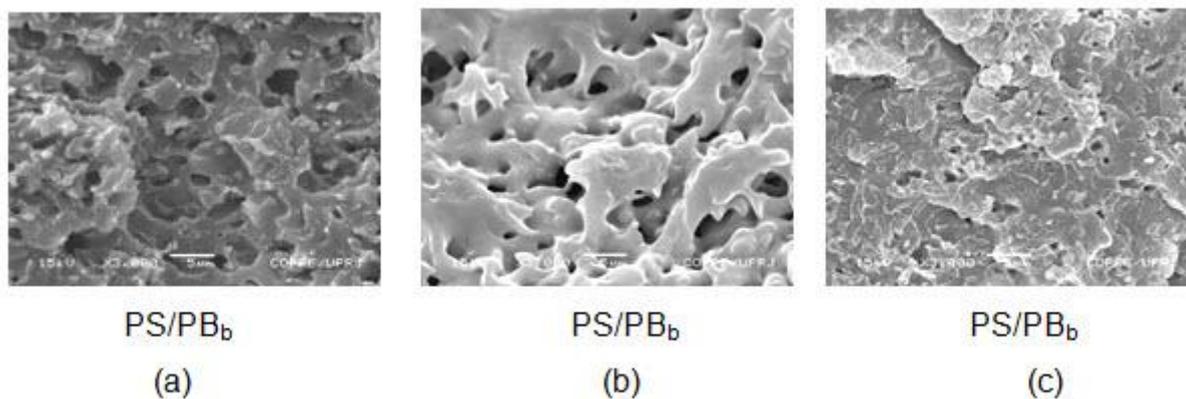
Nesta Dissertação foram realizados três tipos de microscopia: microscopia eletrônica de varredura (SEM); microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e microscopia de força atômica (AFM). Em cada uma dessas técnicas, o aspecto morfológico e microestrutural foram analisados com o objetivo de avaliar a morfologia bifásica e o grau de miscibilidade dessas misturas poliméricas.

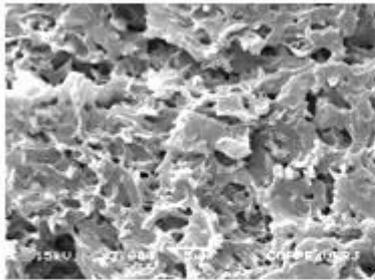
### 3.6.1 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Os HIPS obtidos com diferentes tipos de polibutadieno apresentaram morfologia bifásica com domínios de polibutadieno dispersos aleatoriamente na matriz do PS. A Figura 37 apresenta as micrografias de SEM de poliestireno tenacificado. Observa-se, que quando se utiliza mistura de heptano/hexano (1:1), ocorre o inchamento da matriz de poliestireno enquanto que com a solução aquosa de HCl a 20% a matriz não é alterada, permitindo uma melhor definição dos domínios elastoméricos. O diâmetro das partículas elastoméricas dispersas na matriz do poliestireno ficou em torno de 1  $\mu\text{m}$ . Observa-se ainda que esses elastômeros apresentaram características morfológicas similares.

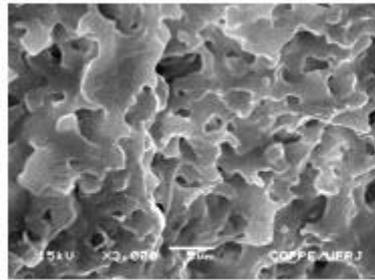
Essas misturas exibiram uma adesão fraca entre as duas fases e uma alta tensão interfacial. A morfologia desses materiais pode ser estabilizada com o uso de um agente compatibilizador, que tornará os domínios mais regulares e menores, aumentando assim a adesão entre as fases. (COUTINHO et al., 2007).

O compatibilizante na interface entre os dois polímeros imiscíveis desempenha duas funções: promove uma boa adesão entre as fases e atua como surfactante, diminuindo a tensão interfacial e estabilizando a microestrutura da mistura física (CAVANAUGH et al., 1998).

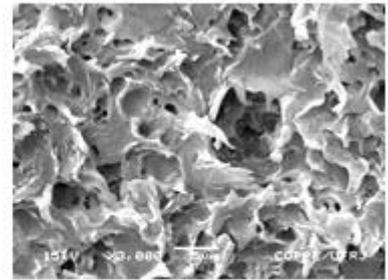




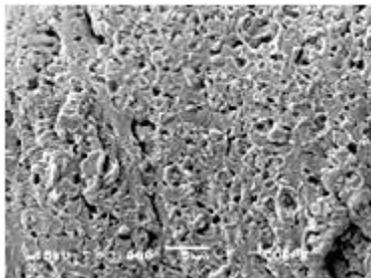
PS/PB<sub>b</sub> / SBS  
(a)



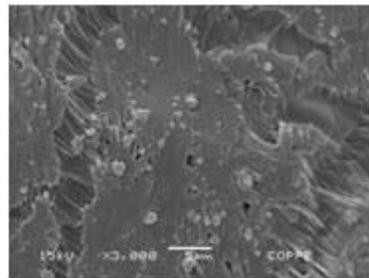
PS/PB<sub>b</sub> / SBS  
(b)



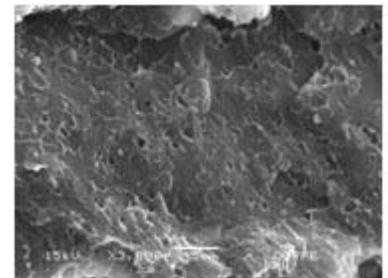
PS/PB<sub>b</sub> / SBS  
(c)



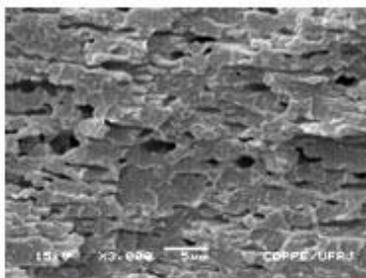
PS/PB<sub>b</sub> / SB  
(a)



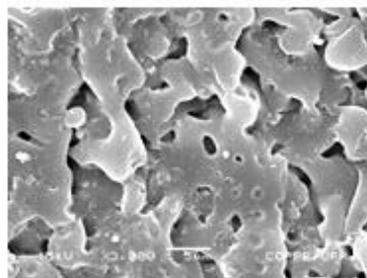
PS/PB<sub>b</sub> / SB  
(b)  
5 μm



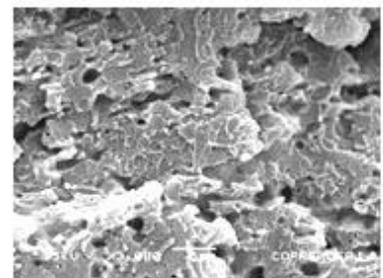
PS/PB<sub>b</sub> / SB  
(c)



PS/PB<sub>a</sub>  
(a)



PS/PB<sub>a</sub>  
(b)



PS/PB<sub>a</sub>  
(c)

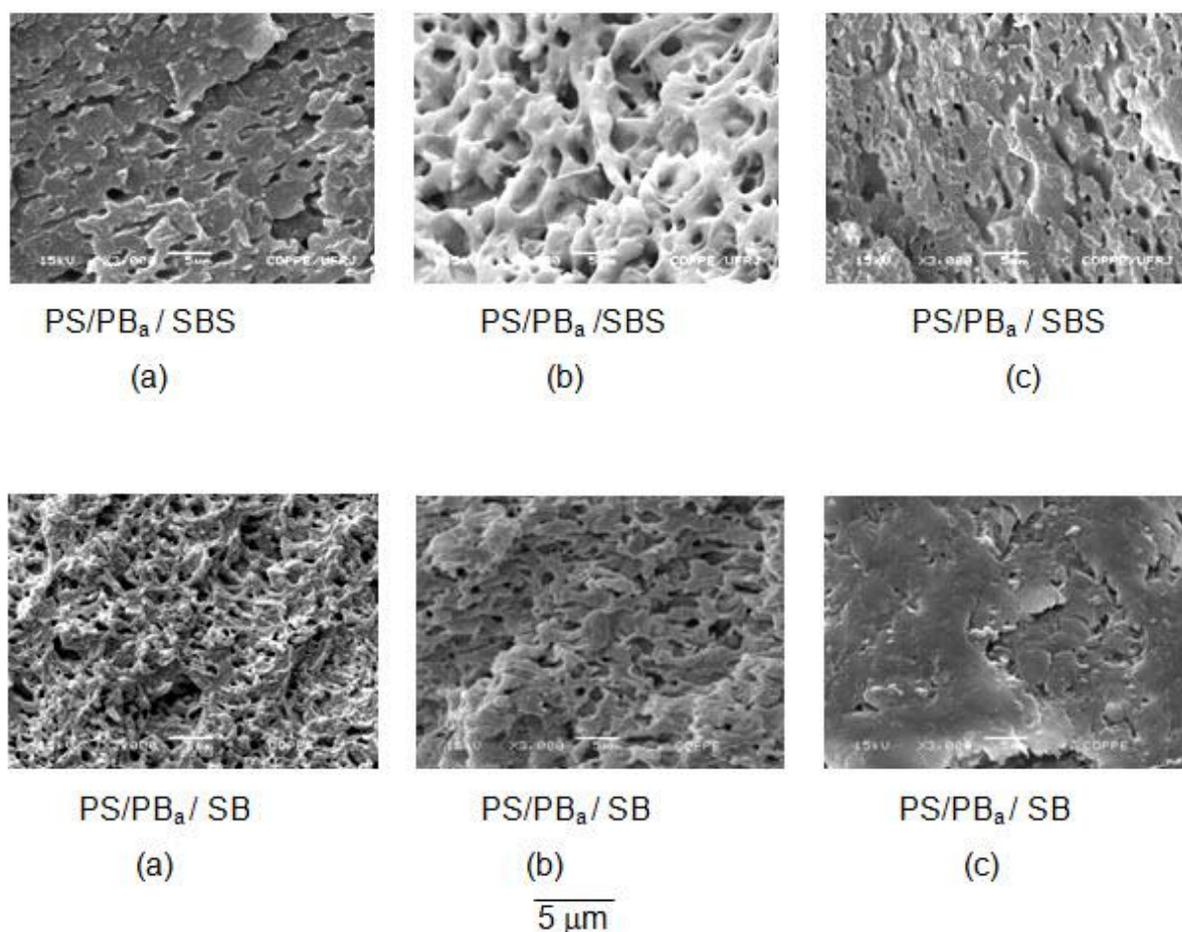


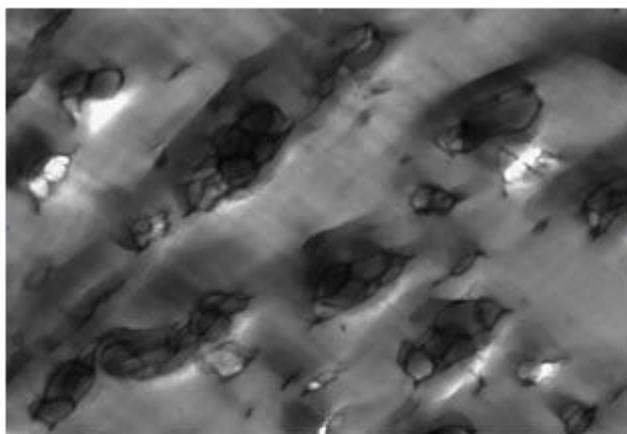
Figura 37 - Micrografias de SEM das misturas PS/PB utilizando a técnica de extração com solventes (a) sem extração, (b) heptano/hexano 1:1 (3 horas) e (c) solução aquosa de HCl a 20% (3 horas)

### 3.6.2 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A microscopia eletrônica de transmissão tem sido largamente utilizada como forma de elucidar aspectos morfológicos e macroestruturais dos materiais, que são determinantes nas aplicações tecnológicas que requerem um bom desempenho (GRASSI, et al 2001; DAGLI et al 1995).

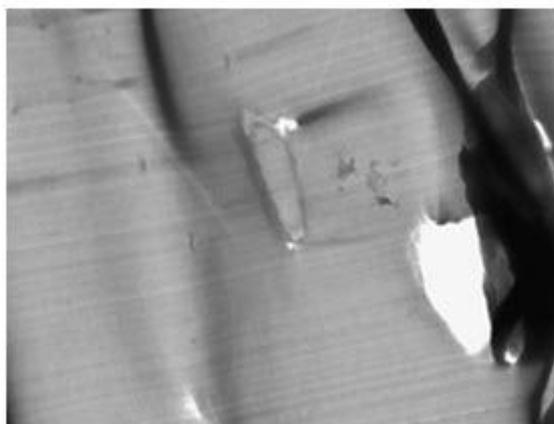
Assim, nesta Dissertação, a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi usada com a finalidade de investigar estruturas heterogêneas e obter uma melhor visualização da dispersão da fase elastomérica na matriz de poliestireno dos materiais em escala micrométrica (RADOVANOVIC et al, 2004; ADHIKARI et al, 2003).

A Figura 38 (a), apresenta a micrografia do TEM do HIPS comercial obtido por polimerização em massa. Observa-se nessa micrografia a estrutura “*salami*”. Essa morfologia consiste de partículas de diferentes tamanhos, com sub-inclusões de PS envoltos por uma membrana de elastômero, dispersa em uma matriz de PS. As micrografias 38 (b - i) referem – se as misturas físicas de poliestireno (PS) com diferentes tipos de elastômeros butadiênicos (PB).

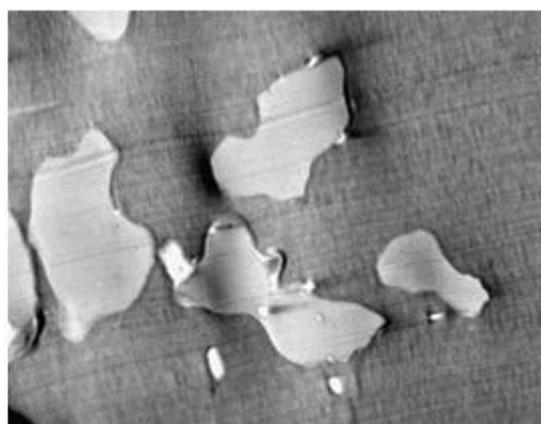


HIPS comercial

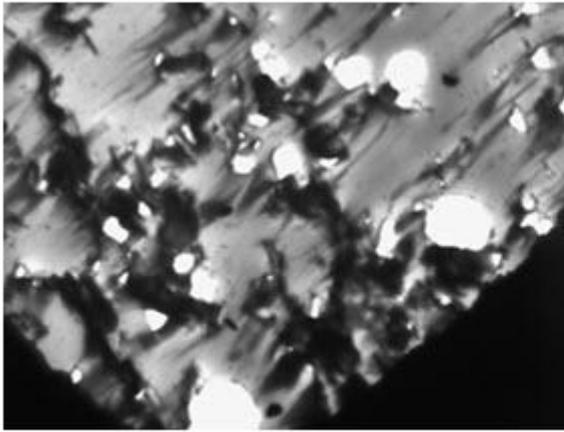
(a)

PS/PB<sub>b</sub>

(b)

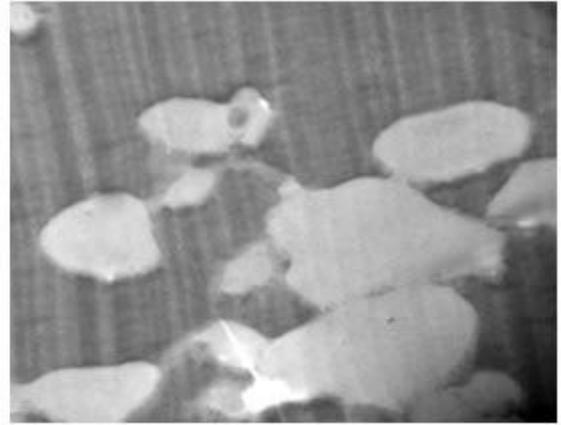
PS/PB<sub>a</sub>

(c)



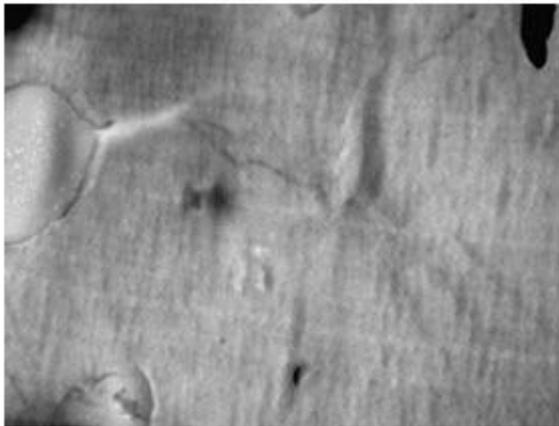
PS/PB<sub>b</sub>/SBS

(d)



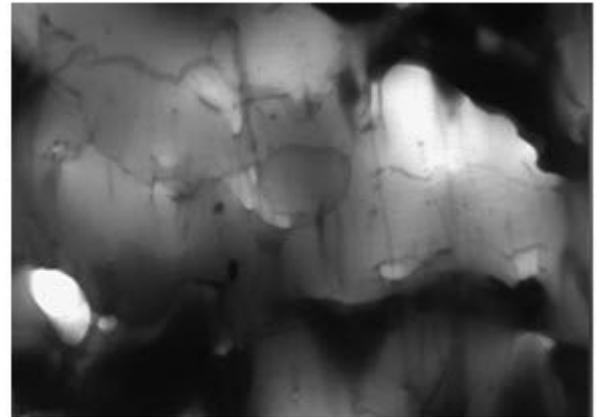
PS/PB<sub>b</sub>/SB

(e)



PS/PB<sub>a</sub>/SBS

(f)



PS/PB<sub>a</sub>/SB

(g)

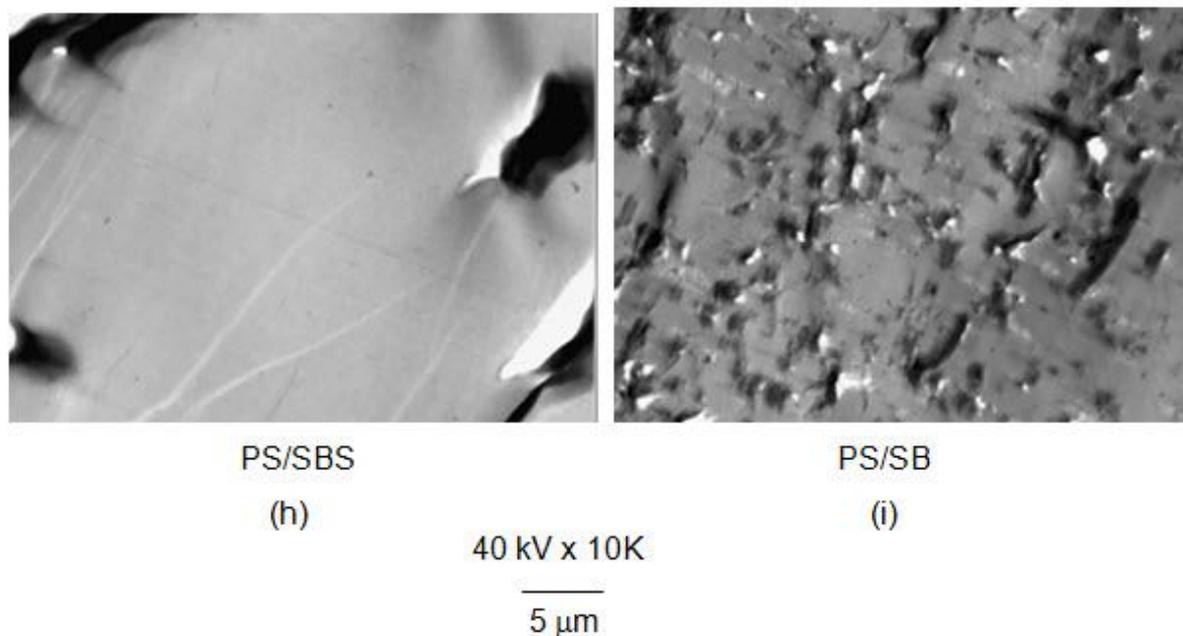


Figura 38 - Micrografias de TEM das misturas poliméricas

As misturas poliméricas contendo PB<sub>b</sub> e compatibilizadas com os copolímeros tribloco (SBS) e dibloco (SB) (Figura 38 d-e), apresentaram um comportamento morfológico diferenciado. Na presença do copolímero tribloco (SBS) observou-se uma morfologia com um aspecto mais rígido, devido, provavelmente, ao aumento do teor de estireno proveniente do copolímero (SBS), enquanto que na presença do copolímero dibloco (SB), uma melhor visualização dos domínios foi ocorreu (Figura 38-e). Analisando as micrografias da Figura 38(f-g), nota-se que a presença do PB<sub>a</sub> influenciou a morfologia desses materiais. Observa-se uma morfologia com domínios mais bem distribuídos. No entanto, pelas micrografias apresentadas, não foi possível avaliar o grau de miscibilidade dessas misturas.

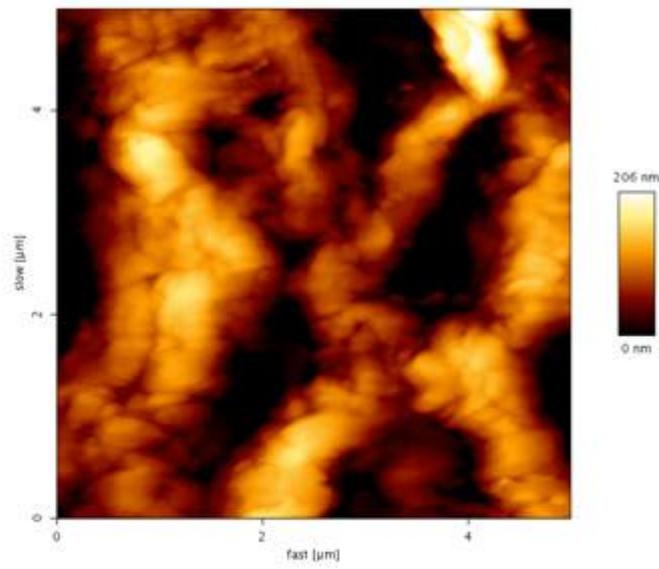
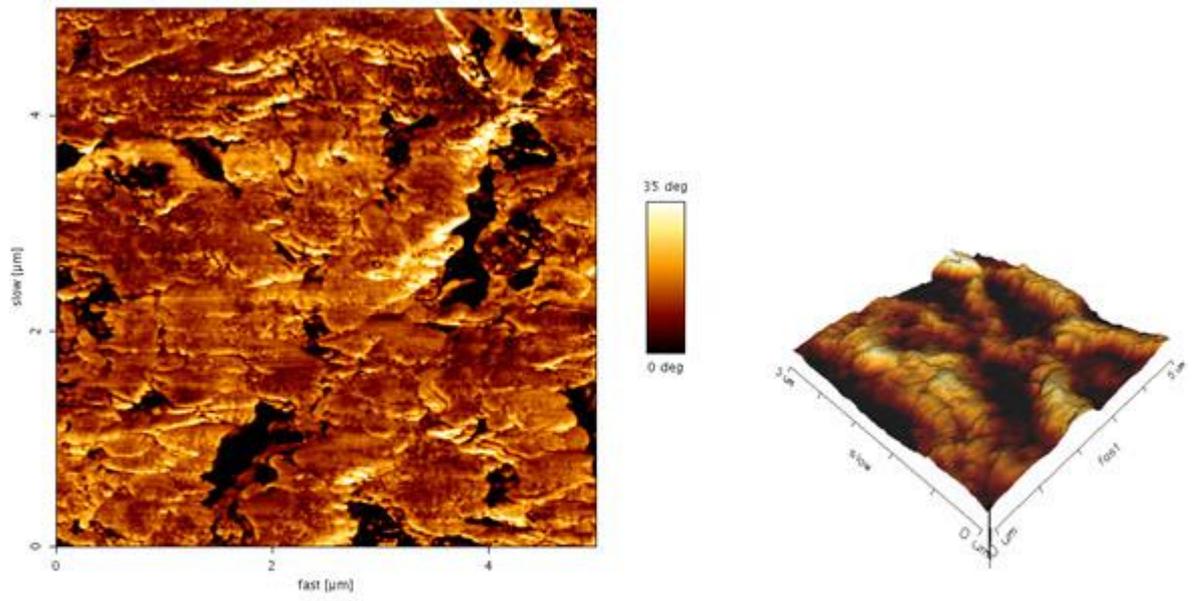
Assim, com a finalidade de obter maiores esclarecimentos sobre a morfologia desses materiais, foi utilizada a microscopia de força atômica (AFM).

### 3.6.3 Microscopia de força atômica (AFM)

A microscopia de força atômica (AFM) tem sido muito empregada na análise morfológica da superfície de vários polímeros comerciais. Assim, essa análise foi efetuada com o objetivo de avaliar o grau de interação entre as fases das misturas poliméricas processadas neste trabalho.

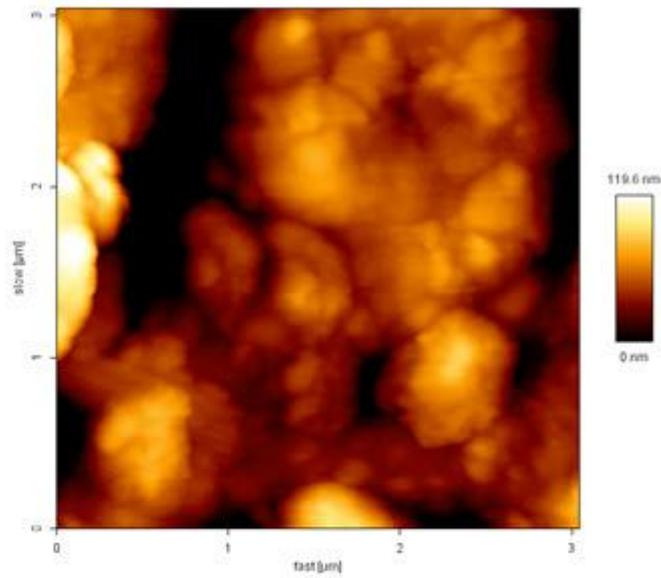
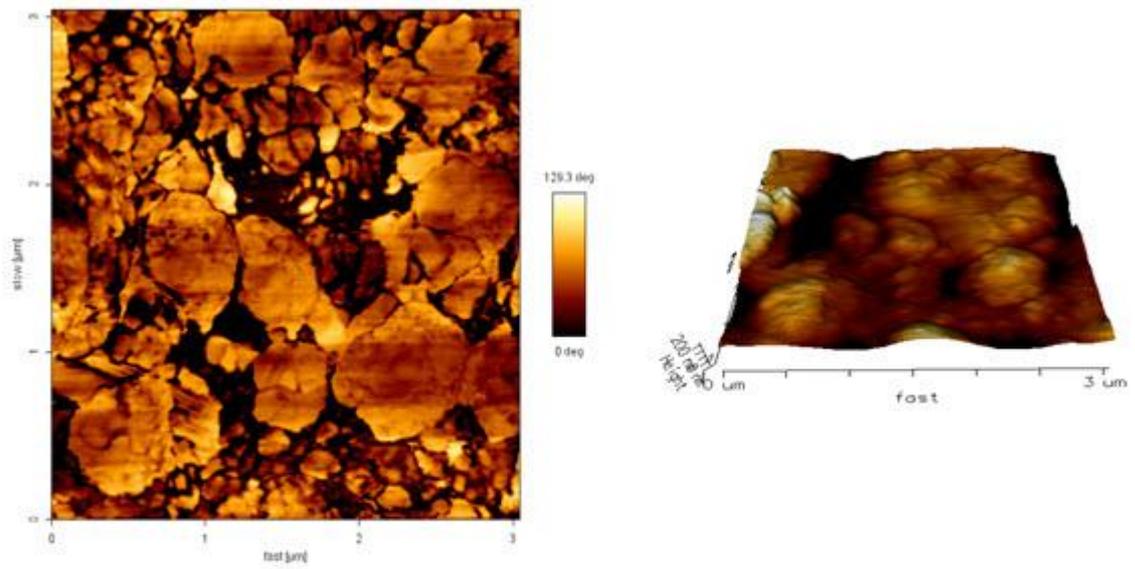
A técnica de contraste de fase realizado por AFM foi conduzida através do monitoramento da diferença de fase entre a oscilação da haste e o sinal, que movimenta a cerâmica piezoelétrica durante a varredura. Assim, é possível detectar variações na composição, adesão, atrito e viscoelasticidades (SEO et al, 2008; THONGGOOM et al, 2008; DURAN et al, 2006).

A Figura 39 (a-i) apresenta imagens de contraste de fase obtidas por AFM da superfície das misturas poliméricas

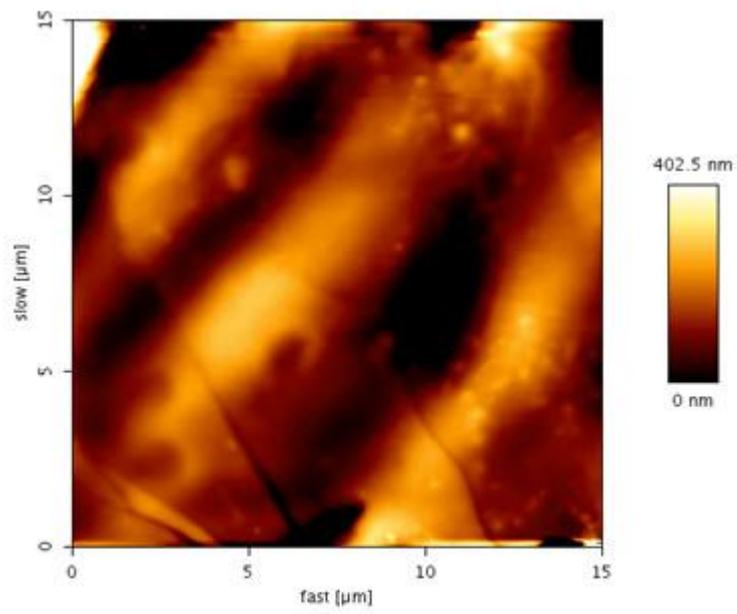
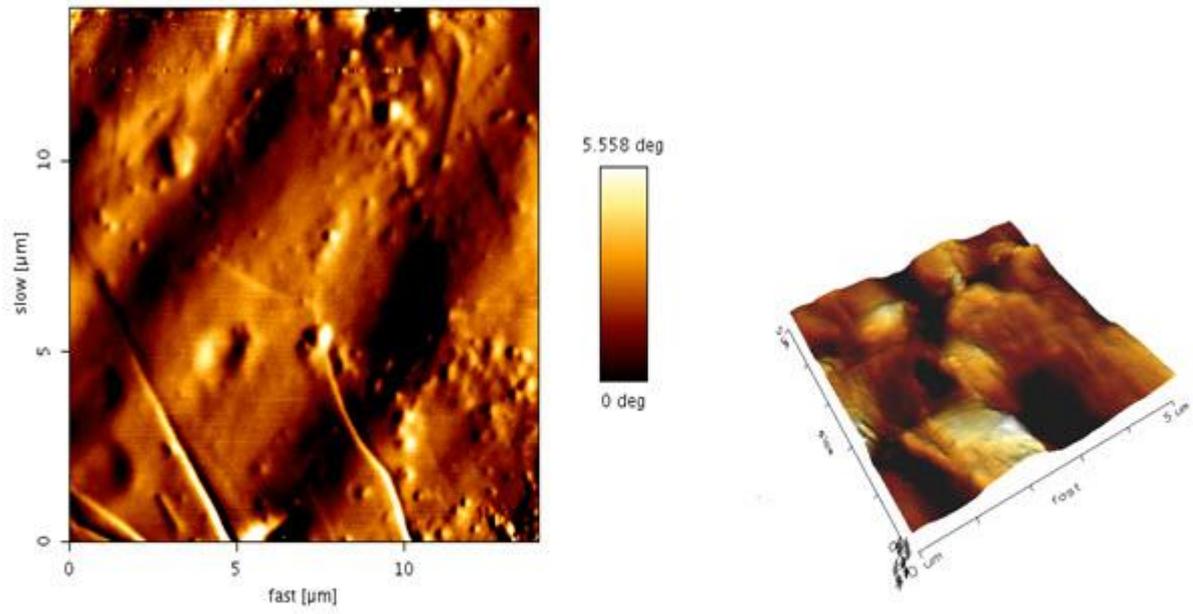


HIPS comercial

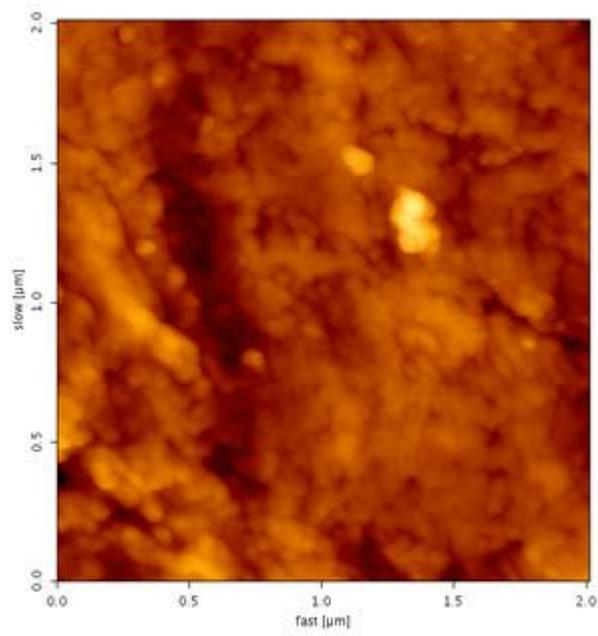
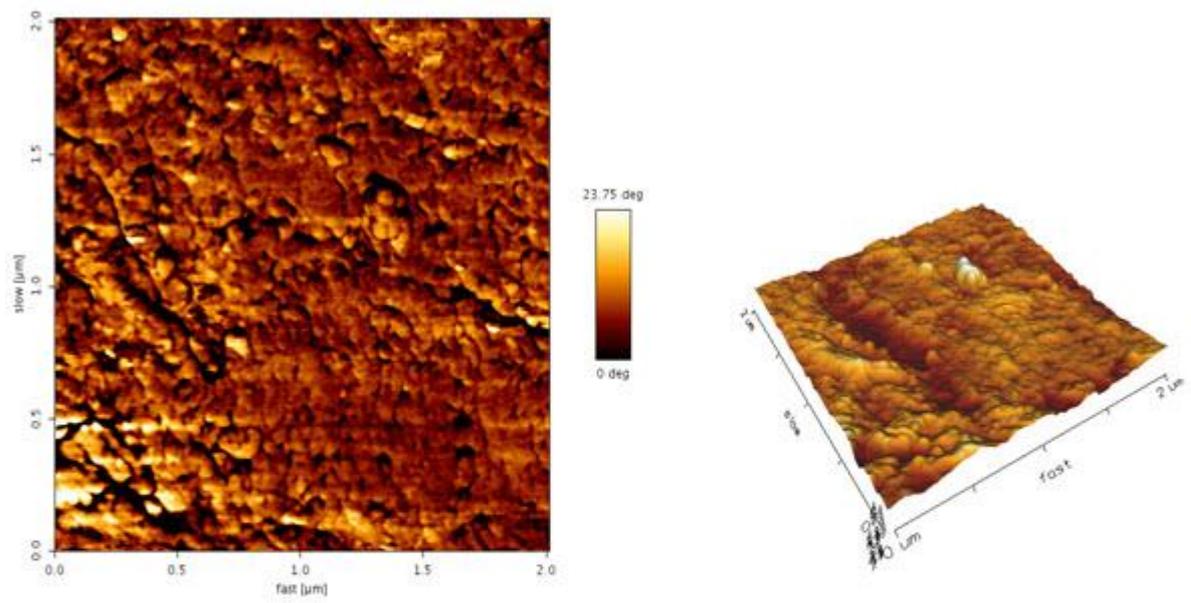
(a)



PS/PB<sub>b</sub>  
(b)

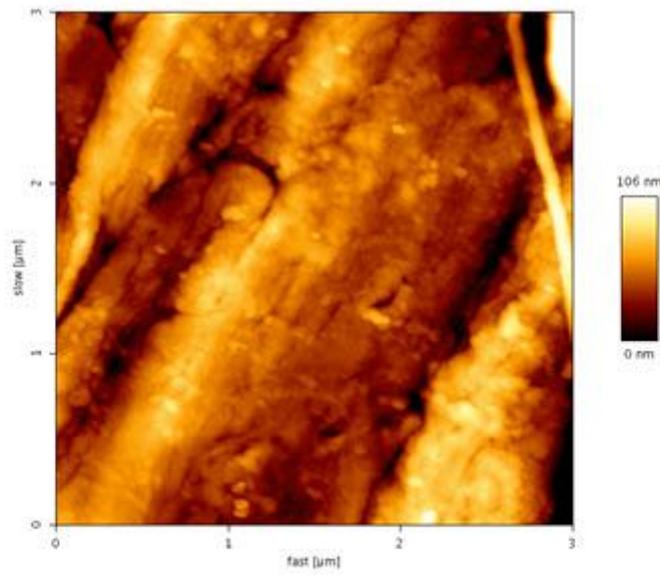
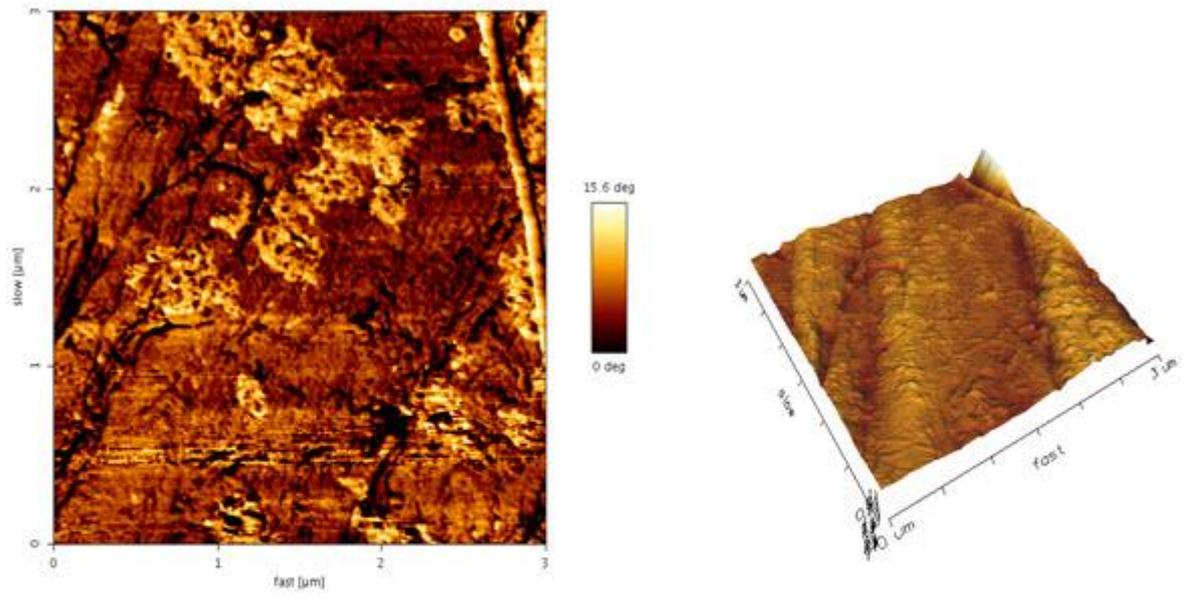


PS/PB<sub>a</sub>  
(c)



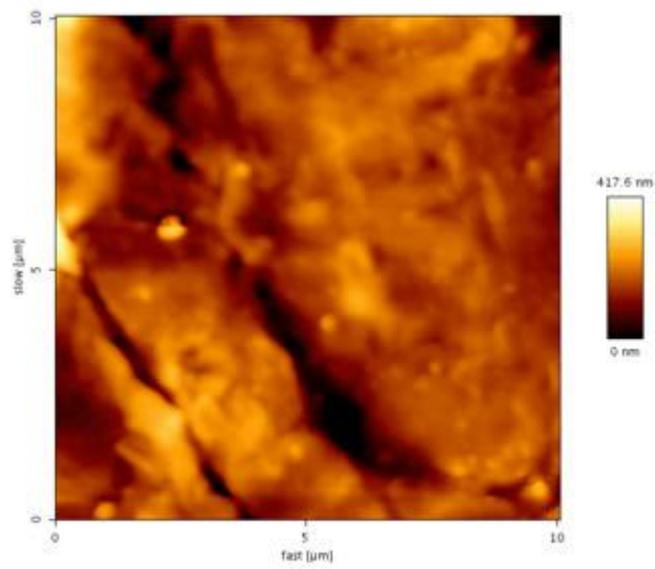
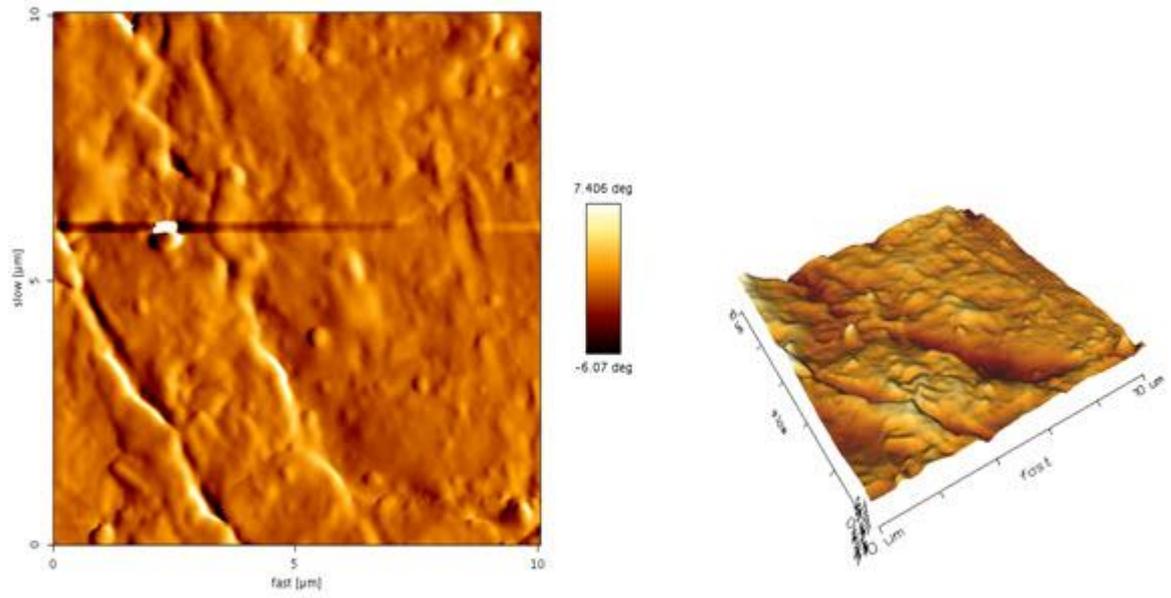
PS/PB<sub>b</sub>/SBS

(d)

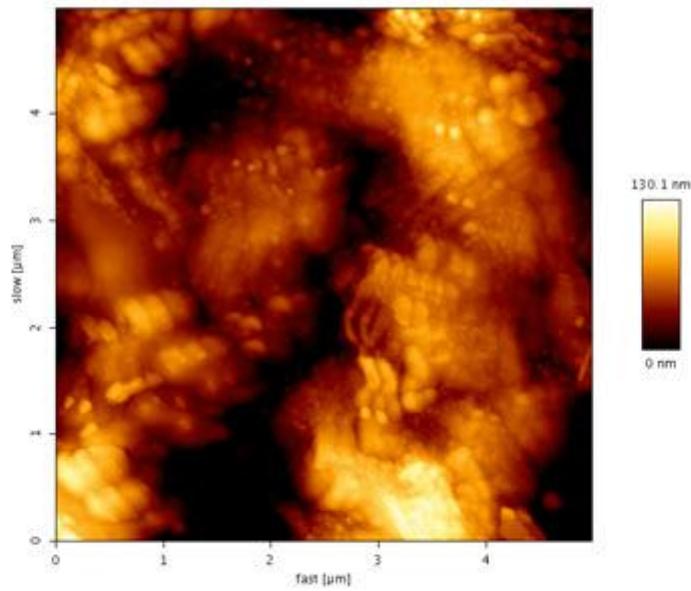
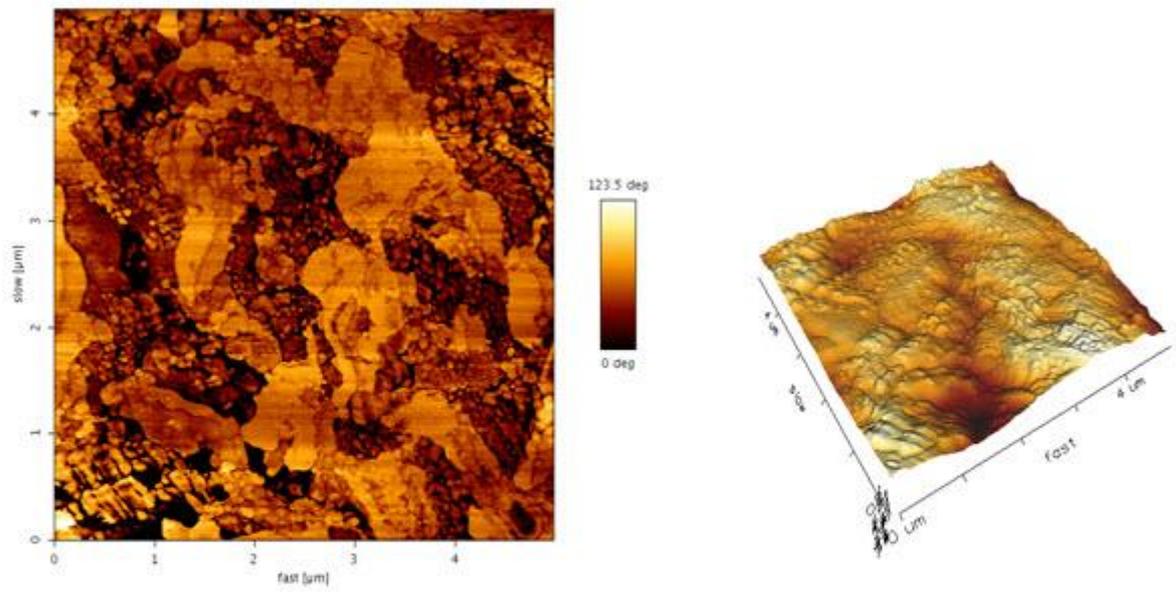


PS/PB<sub>b</sub>/SB

(e)

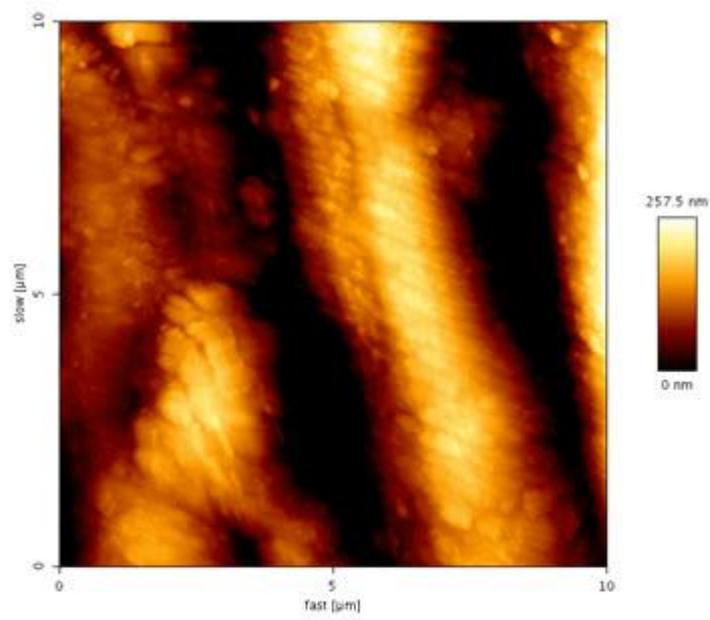
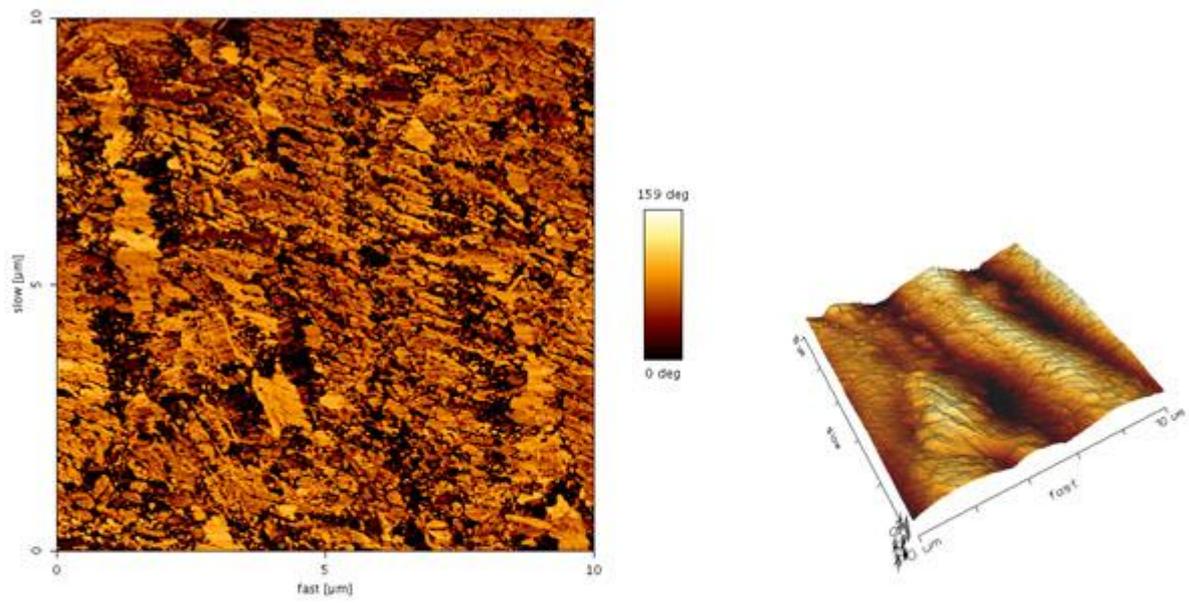


PS/PB<sub>a</sub>/SBS  
(f)

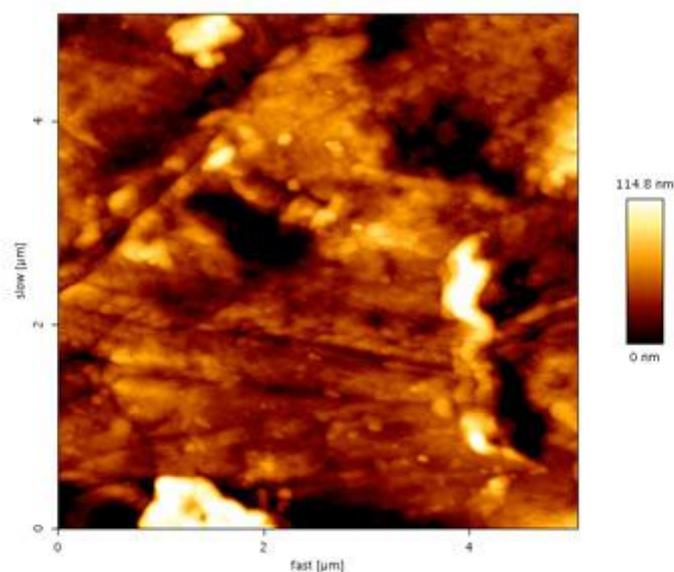
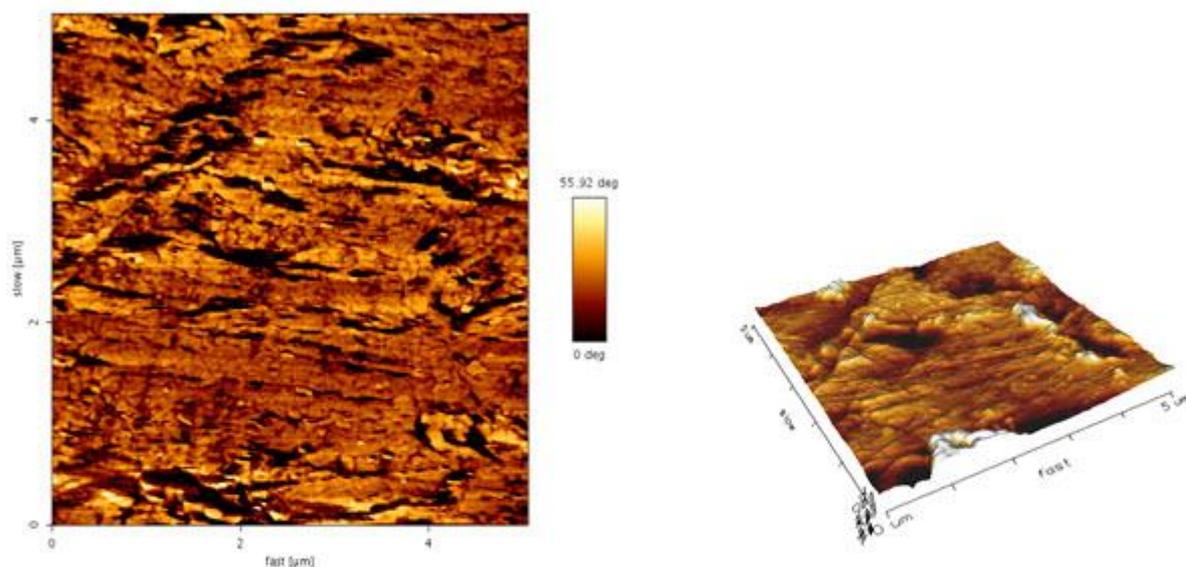


PS/PB<sub>a</sub>/SB

(g)



PS/SBS  
(h)



PS/SB

(i)

Figura 39 - Imagens da topografia e do contraste de fase obtidos por AFM em modo não-contato das superfícies das misturas poliméricas

Foi observado que todas as imagens de contraste de fase apresentaram duas fases distintas. A fase escura corresponde à fase rígida do material (PS) e a fase clara corresponde a fase elastomérica do PB. Observou-se que dependendo do tipo

de elastômero e do copolímero utilizado, a morfologia variou significativamente. Nas misturas com o copolímero tribloco (SBS), uma imagem de maior rugosidade, possivelmente devido ao teor mais alto de estireno. Foi verificada uma influência pouco significativa em relação ao tipo de elastômero empregado nessas imagens. Todavia, na mistura obtida com o PB<sub>a</sub>/SB foi observada uma melhor interação entre as fases, corroborando o resultado obtido por microscopia eletrônica de varredura (SEM).

### 3.6.3.1 Comparação entre as técnicas morfológicas SEM, TEM e AFM empregadas

As técnicas de caracterização morfológicas empregadas no projeto desta Dissertação tiveram importância fundamental para a avaliação da interação entre os componentes das misturas. Em cada método microscópico (SEM, TEM e AFM) puderam ser detectados detalhes, que variaram em uma escala de milímetro a subnanômetro.

Tanto na microscopia de força atômica (AFM) quanto na microscopia eletrônica de varredura (SEM) e na microscopia eletrônica de transmissão (TEM), características morfológicas similares e uma distribuição dos domínios elastoméricos foram observadas.

Com os resultados obtidos por TEM e a análise da topografia das amostras obtidas por AFM foi possível estimar a interação entre as fases. A influência do copolímero dibloco (SB) e do tribloco (SBS) como agente compatibilizante, também foi estimada pelas imagens de contraste de fase do AFM e pelas micrografias do TEM e SEM, que mostraram a presença de domínios menores e mais regulares, aumentando assim a adesão entre as fases.

Os resultados morfológicos apontam a mistura PS/PB<sub>a</sub>/SB, como a que apresentou melhor interação entre as fases. Esse resultado corroborou os resultados obtidos nas análises de DMTA, NMR e resistência ao impacto.

A Figura 40 apresenta as micrografias da microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) bem como, a imagem de topografia e contraste de fase obtida na microscopia de força atômica (AFM) da mistura PS/PB<sub>a</sub>/SB.

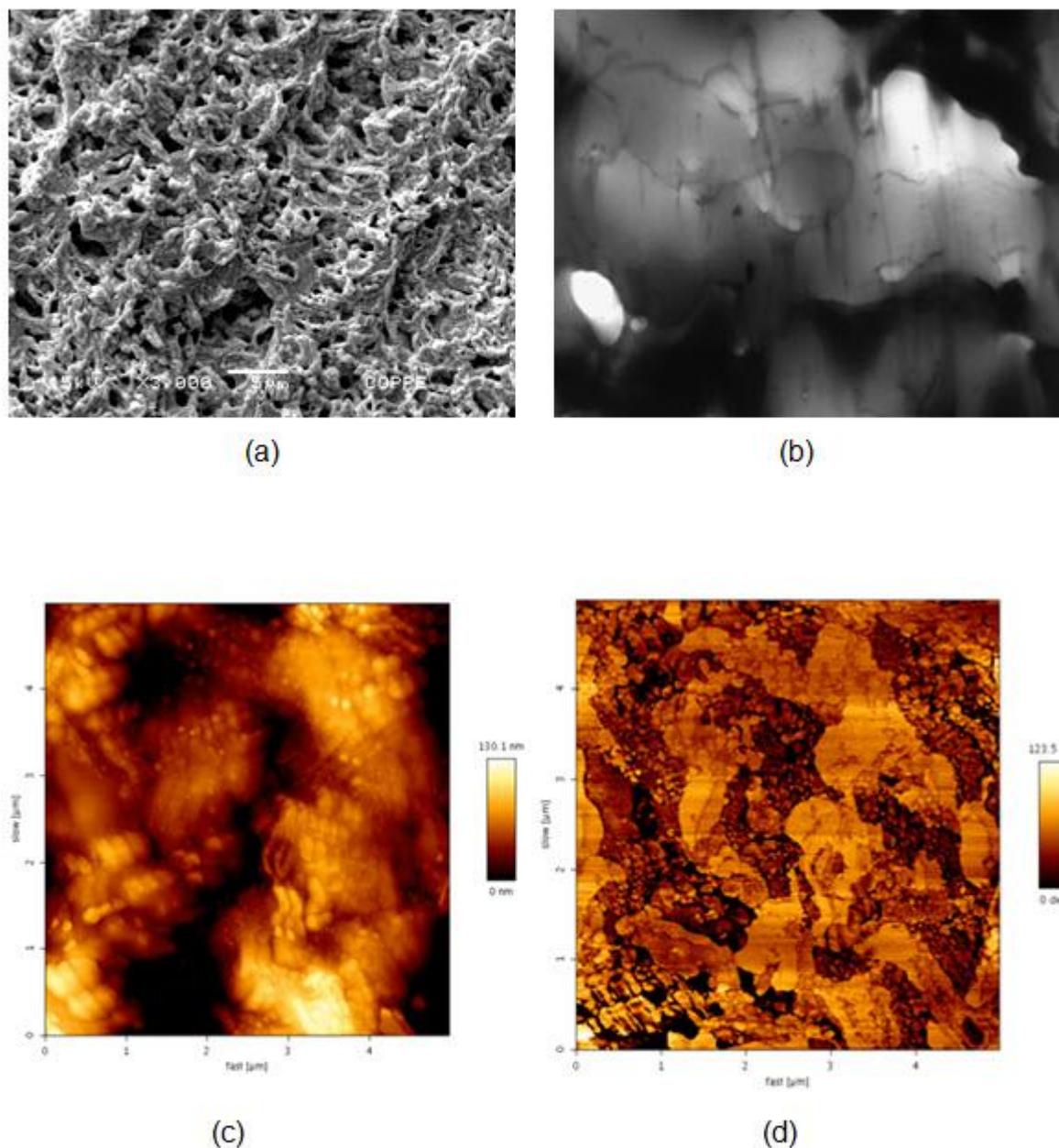


Figura 40 - Micrografias de SEM (a) e TEM (b) e imagens da topografia e do contraste de fase obtidas por AFM da mistura PS/PB<sub>a</sub>/SB

Tanto na microscopia de força atômica (AFM) quanto na microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM), características morfológicas similares e uma distribuição dos domínios elastoméricos foram observadas.

#### 4 CONCLUSÕES

As condições de processamento tiveram influência marcante na qualidade dos materiais obtidos. Temperaturas de processamento mais altas que 180°C provocaram a degradação do material.

As misturas poliméricas exibiram morfologia bifásica com domínios de polibutadieno dispersos heterogeneamente na matriz de poliestireno.

O tamanho das partículas elastoméricas ficou em torno de 1  $\mu\text{m}$ . Essas misturas apresentaram fraca adesão entre as fases termoplástica e elastomérica e uma alta tensão interfacial.

A incorporação de material elastomérico à matriz do PS produziu materiais opacos com alta resistência ao impacto. Os HIPS obtidos com polibutadieno alto *cis* apresentaram valores de resistência ao impacto superiores aos dos HIPS com polibutadieno convencional. Quando a esse material foi incorporado o copolímero dibloco (SB), como agente compatibilizante, o valor de resistência ao impacto foi superior a do HIPS comercial.

As amostras apresentaram comportamento pseudoplástico para o escoamento sob condições de cisalhamento.

A análise termodinâmico mecânica (DMTA) mostrou duas transições distintas. O valor da  $T_g$  correspondendo à fase elastomérica ( $PB_a$ ) teve um aumento significativo, quando comparado à fase elastomérica das misturas físicas PS/ $PB_b$ , indicando uma interação entre as fases.

A espectrometria de ressonância magnética nuclear de baixo campo (NMR) mostrou uma organização molecular similar, porém há uma indicação de que o melhor agente compatibilizante seja o copolímero dibloco (SB), que promove uma melhor interação entre os domínios das misturas poliméricas, o qual pode ser evidenciada pelas micrografias de SEM.

A termogravimetria revelou um aumento da temperatura de degradação, quando o elastômero ( $PB_a$ ) foi incorporado às misturas, proporcionando uma maior estabilidade térmica aos materiais.

A microscopia de força atômica, através do contraste de fases e da topografia, em conjunto com a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e a microscopia eletrônica de varredura (SEM) confirmam os resultados acima expostos.

A boa adesão e uma adequada interação entre as partículas de borracha do polibutadieno alto-*cis* (PB<sub>a</sub>) e a matriz plástica de poliestireno (PS), produziram os melhores resultados em todas as propriedades analisadas.

O copolímero dibloco estireno-*b*-butadieno (SB), devido a sua estrutura, é o compatibilizante mais efetivo, devido ao entrelaçamento favorável com ambas as fases dos homopolímeros, promovendo um bom resultado quanto à resistência ao impacto.

Novos materiais de engenharia com alta resistência ao impacto podem ser obtidos pela tenacificação de poliestireno com quantidades determinadas dos diferentes tipos de polibutadieno, podendo competir assim com os HIPS comerciais.

## 5 SUGESTÕES

- ✓ Desenvolvimento de estudo morfológico com microscopia de força atômica (AFM) e correlação com as propriedades mecânicas dos materiais.
- ✓ Processamento dessas mesmas misturas na presença de peróxido.
- ✓ Estudo reológico desses materiais.
- ✓ Analisar e correlacionar a dinâmica molecular desses materiais com as propriedades mecânicas.

## REFERÊNCIAS

ADHIKARI, R.; MICHLER, G. H.; GODEHARDT, R.; IVAN'KOVA, E. M. Deformation behaviour of styrene/butadiene star block copolymer/hPS blends: influence of morphology. *Polymer*, v. 44, 2003, p. 8041-8051.

ALFARRAJ, A.; NAUMAN E. B. Super HIPS: improved high impact polystyrene with two sources of rubber particles, *Polymer*, 45, 2004, p.8435 – 8442.

ALIEN, N. S.; EDGE, M.; WILKINSON, A.; LIAUW, C. M.; MOURELATOU, D.; BARRIO, J.; MARTINEZ-ZAPORTA, M. Degradation and stability of styrene-ethylene-butadiene styrene (SEBS) block copolymer. *Polymer Degradation and Stability*, v. 71, 2001, p. 113-122.

ASLETHA, R.; KUMARAN, M. G.; THOMAS, S. Thermoplastic elastomers from blends of polystyrene and natural rubber: morphology and mechanical properties. *European Polymer Journal*, v. 35, 1999, p. 253-271.

ASTM D 2240 – Test method for rubber property – Durometer hardness. Annual Book of ASTM, section 8 – plastics, 2008.

ASTM D 256 – Standard test methods for impact resistance of plastics. Annual Book of ASTM, section 8 – plastics, 2008.

ASTM D638-03 - Standard test methods for tensile properties of plastics. Annual Book of ASTM, section 8 – plastics, 2008.

AUSCHRA, C.; STADLER, R.; VOIGT-MARTIN J. G. Poly(styrene-*b*-methyl methacrylate) block copolymer as compatibilizing agents in blends of poly(styrene-*co*-acrylonitrile) and poly(2,6-dimethyl-1,4phenylene ether). *Polymer*, v. 34, 1993, p. 2081-2093.

AVGEROPOULOS, A.; Poulos, Y.; HDJICHRISTIDIS, N. Well-defined, model long chain branched polyethylene. Synthesis and characterization. *Macromolecules*, v. 33, 2000, p. 2424-2436.

BALTÁ-CALLEJA, F. J.; CAGIAO, M. E.; ADHIKARI, R.; MICHLER, G. H. Relating microhardness to morphology in styrene/butadiene block copolymer/polystyrene blends. *Polymer*, v. 45, 2004, p. 247-254.

BARLOW, J. W.; PAUL, D. R. Mechanical compatibilization of immiscible blends, *Polym. Eng. and Sci.*, v. 24, 1984, p. 525-534.

BISHOP, R. B. Practical polymerization for polystyrene. Cahnerns publishing Co, 1971.

BOER, A. P.; WILLEMSE, R. C.; van DAM, J.; GOTSIS, A. D. Co-continuous morphologies in polymer blends: a new model. *Polymer*, v. 39, 1998, p. 5879-5887.

BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. Reologia de polímeros fundidos. Editora UFScar, São Carlos, 2000.

BUBECK, R. A.; BUCKLEY, D. J.; KRAMER, E. J.; BROWN, H. R. Modes of deformation in rubber-modified thermoplastics during tensile impact. *Journal Mater. Sci.*, v. 26, 1991, p. 6249-6259.

CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. *Química Nova*, v. 28, 2005, p. 255-263.

CALLAGHAN, P. T. Principles of nuclear magnetic resonance microscopy. Oxford University Press. New York. 1991.

CAVANAUGH, T. J.; BUTTLE, K.; TURNER, J. N.; NAUMAN, E. B. The study of various styrene-butadiene copolymers as compatibilisers in bulk blends of polystyrene/polybutadiene. *Polymer*, v. 39, 1998, p. 4191-4197.

CHENG, H. N.; EARLY, T. A. NMR studies of polymeric materials – An Overview. *Macromolecules Symp.*, v.86, 1994, p. 1-14.

COOK, D. G.; RUDIN, A.; PLUMTREE, A. Latex rubber-modified polystyrene as a model system for HIPS – effect of rubber particle parameters, *Plastics Rubber and Composites Processing and Applications*, v. 20, 1993, p. 219 – 227.

COSTA, D. A.; SILVA, E. P.; OLIVEIRA, C. M. F.; TAVARES, M. I. B. Carbon-13 NMR high resolution study at solid of polyamide 6/PPO blends containing compatibilizer-block copolymer and polycarbonate. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.64, 1997, p. 1635-1640.

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

DAGLI, G.; ARGON, A. S.; COHEN, E. R. Particle-size effect in craze plasticity of high impact polystyrene. *Polymer*, v. 36, 1995, p. 2173-2180.

DEANIN, R. D., CHUANG, C. H. Polyolefin polyblends. *Hand- book of polyolefins: synthesis and properties*, 1993, p. 779.

Dow Chemical Company. Resinas de poliestireno cristal (Styron\* 688G), 2002, formulário No. 682-10009-0402AD.

Dow Chemical Company. Resinas de Poliestireno de alto impacto (Styron\* 484), 2002, formulário No. 682-10005-0402AD.

DURAN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. 1ª ed. Ed.: Art Liber: São Paulo, 2006, p. 101-133.

ECHTE, A. Rubber-toughened styrene polymers. *Advances in Chemistry Series*, 222, 1989, p. 15-64.

FAVIS, B. D; THERRIEN, D. Factors influencing structure formation and phase size in an immiscible polymer blend of polycarbonate and polypropylene prepared by twin-screw extrusion. *Polymer*, v. 32, 1991, p. 1474-1481.

FAYT, R.; HADJIANDREOUS, P.; TEYSSIE, P. Molecular design of multicomponent polymer systems. Emulsifying effect of poly(ethylene-*b*-styrene) copolymer in high-density polyethylene polystyrene blends, *J. Polym. Sci.*, v. 23, 1985, p. 337-342.

FLORES, A.; ANIA, F.; BALTÁ-CALLEJA, F. I. From the glass state to ordered polymer structures: A microhardness study. *Polymer*, v. 50, 2009, p. 729-746.

GOMES, R. G.; TAVARES, M. I. B. The evaluation of polyisobutylene/paraffin blend miscibility by nuclear relaxation. *Polymer Testing*. v. 42, 2005, p. 406-409.

GRASSI, V. G.; PIZZOL, M. F. D.; FORTE, M. M. Aspectos morfológicos e relação estrutura-propriedade de poliestireno de alto impacto. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 11, 2001, p. 158-168.

GUIMARÃES, M. J. O. C.. Estudo das propriedades de polietileno de alta densidade tenacificado com elastômero metalocênico. Tese de Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros. Instituto de Macromoléculas/UFRJ, 2001.

GUIMARÃES, M. J. O. C.; COUTINHO, F. M. B.; ROCHA, M. C. G.; BRETAS, R. E. S.; FARAH, M. Reologia de polietileno de alta densidade tenacificado com polietileno elastomérico. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, v.13, 2003, p. 135-140.

HAGGE, E.; PESSAN, L. A. Aperfeiçoamento em tecnologia de plásticos, módulo 7: blendas poliméricas, São Carlos, 2001.

JOSEPH, S.; LAUPRÊTRE, F.; NEGRELE, C.; THOMAS, S. Compatibilizing 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*, v. 46, 2005. p. 9385–9395.

JOSEPH, S.; OOMMEN, Z.; TOMAS, S. Melt elasticity and extrudate characteristics of polystyrene/polybutadiene blends. *Materials Letters*, v. 53, 2002, p. 268-276.

JOSEPH, S.; THOMAS, S. Morphology, morphology development and mechanical properties of polystyrene/polybutadiene blends. *European Polymer Journal*, v. 39, 2003, p. 115-125.

KAPLAN, S. An NMR study of compatibility of polystyrene/poly(vinyl methyl ether) blends. ACS Polymer Preprint, v. 25, 1984, p.356-357.

KATIME, J.; QUINTANA, J. R.; PRICE, C. Influence of microstructure on the mechanical properties of high impact polystyrene. Material Letters, v. 22, 1995, p. 297-301.

KWAK, S. Y.; KIM, S. Y.; NAKAJIMA, N. Dynamic mechanical and solid state NMR determination of molecular-scale heterogeneity in a raw elastomer, a microcrystalline polymer, and their blend. J. Polym. Phys., v. 35, 1997, p. 709-716.

LE, L. Dynamic mechanical analysis (DMA). Basics and Beyond. Perkin Elmer Inc., 2002.

LEE, J. K.; HAN, C. D. Evolution of polymer blend morphology during compounding in a twin screw extruder. Polymer, v. 41, 2000, p. 1799-1815.

LEITE, M. C. A. M. Estudo da influência de poli(óxido de etileno) e de poli(óxido de propileno) em misturas com poli(metacrilato de metila) e com policarbonato. Tese de Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros. Instituto de Macromoléculas/UFRJ, 1996

LOTTI, C.; CORREA, C. A.; CANEVAROLO, S. U. Mechanical and morphological characterization of polypropylene toughened with olefinic elastomer. Mat. Res., v. 3, 2000, p. 37-44.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica. 2ª ed. E-Papers Serviços Editoriais: Rio de Janeiro: 2001.

MACOSKO, C. W.; SCOTT, C. E. Morphology development during the initial stages of polymer-polymer blending. Polymer, v. 36, 1995, p. 461-470.

MAESTRINI, C.; MONTI, L.; KAUSCH, H.H. Influence of particle-craze interactions on the sub-critical fracture of core-shell HIPS. Polymer, v.37, 1996, p.1607-1619.

MAGALHÃES, A. M. L.; BORGGREVE, R. J. M. Contribution of the crazing process to the toughness of rubber-modified polystyrene. Macromolecules, v. 28, 1995, p. 5841-5851.

MAMAT, A.; VU-KHANK, T.; CIGANA, P.; FAVIS, B. D. Influence of rubber content in ABS in wide range on the mechanical. J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., v. 35, 1997, p. 2583-2594.

MANRICH, S. Processamento de termoplásticos. Ed. Artliber, 2005, 5ª edição.

- McGRATH, K. J.; NGAI, K. L.; ROLAND, C. M. A comparison of segmental dynamics in polymers by solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. *Macromolecules*, v. 28, 1995, p. 2825-2830.
- MUNTEANU, S. B.; BREBU, M.; VASILE, C. Thermal and thermo-oxidative behaviour of butadiene-styrene copolymers with different architectures. *Polymer Degradation and Stability*, v. 89, 2005, p. 501-512.
- OLIVEIRA, P. J. Utilização de EVA modificado com grupos mercaptans na compatibilização de misturas NBR/EVA. Tese de Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros. Instituto de Macromoléculas/UFRJ, 2001.
- PAUL, D. R. Background and perspective-polymer blends. Academic Press, v. 1, 1978, p. 1-2.
- PIRES, N. M. T.; COUTINHO, F. M. B.; COSTA, M. A. S.; SANTA MARIA, L. C.; MELLO, I. L.; NUNES, D. S. S.. Principais características do polibutadieno alto *cis* produzido pela tecnologia de neodímio. *Revista Química Industrial*, v. 719, 2002, p. 15-20.
- PIORKOWSKA, E.; ARGON, A. S.; COHEN, E. R. Izod impact strength of polystyrene-based blends containing low molecular weight polybutadiene. *Polymer*, v. 34, 1993, p. 4435 - 4444.
- PRETO, M.; TAVARES, M. I. B.; SILVA, E. P. Low-field NMR study of nylon 6/silica composites. *Polymer Testing*, v. 26, 2007, p. 501-504.
- RABELLO, M. Aditivação de polímeros. Artliber Ltda. 2000, p. 211-237.
- RADOVANOVIC, E.; CARONE, E. Jr.; GONÇALVES, M. C. Comparative AFM and TEM investigation of the morphology of nylon 6-rubber blends. *Polymer Testing*, v. 23, 2004, p. 231-237.
- RAY, I.; ROY, S.; CHAKI, T. K.; KHASTGIR, D. Studies on Thermal Degradation Behaviour of EVA/LDPE Blend. *Journal of Elastomers and Plastics*, v.26,1994, p.168-182.
- RECOMPUR [homepage na Internet]. Barueri: Recompur [acesso em 2008 Nov 17]. Disponível em: <http://www.recompur.com.br/>.
- RIOS-GUERRERO, L.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Deformation processes in high impact polystyrene as revealed by analysis of arrested cracks. *Polymer*, v. 41, 2000, p. 5415-5421.
- RODRIGUES, T. C. Tese de Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros. Instituto de Macromoléculas/UFRJ. 2008.
- RODRIGUES, T. C.; TAVARES, M. I. B.; MIGUEZ, E.; SOARES, I.; MOREIRA, A. Characterization of different polyethylenes by low and high field NMR. MACRO 2006. 41<sup>st</sup> International Symposium on Macromolecules Proceedings.

SAHIN, T.; SINMAZÇELIK, T.; ARICI, A. Investigation about the effect of previous impacts on the impact behavior of high impact polystyrene (HIPS). *Journal of Materials Science*, v. 39, 2004, p. 2543-2546.

SÁNCHEZ, 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*, v. 36, 2000, p. 1893-1901.

SCHAFFAZICK, S. R.; GUTERRES, S. S.; FREITAS, L. L.; POHLMANN, A. R. Caracterização e estabilidade físico-química de sistemas poliméricos nanoparticulados para administração de fármacos. *Química Nova*, v. 26, 2003, p. 726-737.

SENGUPTA, P.; NOORDERNEER, J. W. M. A comparative study of different techniques for microestrutural characterization of oil extended thermoplastic elastomer blends. *Polymer*, v. 46, 2005, p. 12298-12305.

SEO, Y. S.; KIM, E.; KWON, S. Y.; JING, H.; SHIN, K. W. AFM-Study of phase-separated morphology in immiscible blend thin films. *Ultramicroscopy*, v. 108, 2008, p. 1186-1190.

SHEFTEL, V. O. Toxic properties of polymers and additives. Rappa Technology limited, 1990.

SILVA, N. M.; FERREIRA, M. I. P.; TAVARES, M. I. B. Characterization of EPDM/atactic polypropylene blends. *Polymer Testing*, v.14, 1995, p. 329-341.

SOARES, B. G.; MOREIRA, A. C. F.; CARIO, F. O. Morfologia co-contínua na mistura poliestireno/copolímero de etileno-acetato de vinila. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 12, 2002, p. 138-146.

STAUDINGER, U.; SATAPATHY, B. K.; THUNGA, M.; LACH, R.; WEIDISCH, R.; KNOLL, K. Influence of phase miscibility and morphology on crack resistance behavior and kinetics of crack propagation of nanostructure binary styrene-(styrene/butadiene)-styrene triblock copolymer blends. *Acta Materialia*, v. 55, 2007, p. 5844-5858.

SUNDARARAJ, U.; DORI, Y.; MACOSKO, C. W. Sheet formation in immiscible polymer blends: model experiments on initial blend morphology. *Polymer*, v. 36, 1995, p. 1957-1968.

SUNDARARAJ, U.; MACOSKO, C. W. Evidence for inversion of phase continuity during morphology development in polymer blending. *Polym. Eng. Sci.*, v. 36, 1996, p. 1760-1781.

SUNDARARAJ, U.; MACOSKO, C. W.; ROLAND, R. J.; CHAN, H. T. Morphology development in polymer blends. *Polym. Eng. Sci.*, v. 32, 1992, p.1814-1823.

TANG, C. Y.; TSUI, C. P.; SHEN, W.; LI, C. C.; PENG, L. H. Modelling of non-linear stress-strain behavior of HIPS with craze damage in tensile loading-unloading process. *Polymer Testing*, v. 20, 2001, p. 15-28.

THONGGOOM, R.; THAMASIRIANUNT, P.; SANGUANSAP, K.; TANGBORIBOONRAT, P. Bulk phase separation study by atomic force microscope friction imaging of natural rubber/poly(methyl methacrylate) film. *Polymer Testing*, v. 27, 2008, p. 368-377.

UTRACKI, L. A. History of commercial polymer alloys and blends from a perspective of the patent literature. *Polymer Engineering and Science*, v. 35, 1995, p. 2-17.

VEENSTRA, H.; van DAM, J.; 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, 2000, p. 3037-3045.

VEENSTRA, H.; van LENT, B. J. J.; van DAM, J.; BOER, A. P. Co-continuous morphologies in polymer blends with SEBS block copolymers. *Polymer*, v. 40, 1999, p. 6661-6672.

VERHOOGT, H.; van DAM, J.; BOER, A. P. Morphology-processing relationship in interpenetrating polymer blends. *Adv. Chem.*, v. 239, 1994, p. 333-341.

WILLENSE, R. C.; BOER, A. P.; DAM, J. U.; GOTSIS, A. D. Co-continuous morphology in polymer blends: A new model. *Polymer*, v. 39, 1998, p. 5879-5887.

YANG, Y.; CHIBA, T.; SAITO, H.; INOUE, T. Physical characterization of a polyolefinic thermoplastic elastomer. *Polymer*, v. 39, 1998, p. 3365-3372.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)