

# COMPATIBILIZAÇÃO E REAPROVEITAMENTO DA BORRACHA SBR NO PROCESSO DE TENACIFICAÇÃO DO POLIESTIRENO

Carlos Bruno Barreto Luna (UFCG) brunobarretodemaufcg@hotmail.com  
Divânia Ferreira da Silva (UFCG) divaniaf@yahoo.com.br  
Edcleide Maria Araújo (UFCG) edcleide@dema.ufcg.edu.br

**Resumo:** Neste trabalho foi avaliada a tenacificação do poliestireno (PS) utilizando como agente de reforço à borracha reciclada (SBRr). Foi realizado um estudo reológico e obtido as propriedades mecânica e termomecânica das blendas de poliestireno/composto de borracha reciclada (SBRr). O estudo reológico destas blendas foi realizado em misturador interno acoplado a um Reômetro de Torque System 90 da Haake-Blucher. As blendas de poliestireno/composto de borracha reciclada, inicialmente foram preparadas em uma extrusora de rosca dupla corrotacional e, posteriormente, os grânulos extrusados foram moldados por injeção. Os resultados evidenciaram que a resistência ao impacto aumentou com o aumento do teor de borracha. O estudo reológico evidenciou que as blendas binárias tem torque levemente superior as blendas compatibilizadas. Os resultados do ensaio de HDT revelaram que não houve perdas significativas para determinada blendas binárias, enquanto obteve blenda ternária com HDT superior ao poliestireno.

**Palavras-chave:** Blendas, poliestireno, SBRr, compatibilizante.

## COMPATIBILITY AND REUSE OF RUBBER SBR PROCESS OF POLYSTYRENE TOUGHENING

**Abstract:** In this work the toughening of polystyrene (PS) with recycled rubber as reinforcement (SBRr) was evaluated agent. A rheologic study was obtained and the mechanical and thermomechanical properties of blends of polystyrene / recycled rubber compound (SBRr). The rheological study of these blends was carried out in an internal mixer coupled to a Torque Rheometer Haake System 90-Blucher. The blends of polystyrene / rubber composite recycled initially were prepared in a twin screw extruder corrotacional and subsequently the extruded granules were injection molded. The results showed that the impact strength increased with increasing rubber content. The rheological study showed that binary blends torque is slightly higher than the compatibilized blends. The test results of HDT revealed no significant losses for certain binary blends as obtained ternary blend with superior polystyrene HDT.

**Keywords:** Blends, polystyrene, SBRr, compatibilizer.

### 1. INTRODUÇÃO

Blenda polimérica é a mistura física de dois ou mais polímeros, de forma que entre as cadeias moleculares dos diferentes polímeros existam apenas interações moleculares secundárias sem um número significativo de ligação química entre as cadeias moleculares destes polímeros distintos. A possibilidade de alterar as propriedades de um polímero através da simples adição mecânica de outros polímeros arcando com custos menores do que os de alterar o processo de polimerização, realizar reações químicas adicionais ou sintetizar um novo polímero, torna a blenda uma estratégia bastante atrativa para a indústria (BLAZEK, 2012).

Por razões termodinâmicas, grande parte das blendas poliméricas apresenta separação de fases, sendo consideradas misturas imiscíveis. O desenvolvimento de blendas imiscíveis tem como resultado a obtenção de sistemas multifásicos com morfologia de fases instáveis e, algumas vezes, com propriedades limitadas e até inferiores aos componentes poliméricos puros. Estas blendas poliméricas imiscíveis são consideradas incompatíveis e, nestes casos, é necessária a adição de um agente compatibilizante (LAURINDO, 2012). Esses agentes são copolímeros em bloco, de enxertia (graftcopolymers), funcionais ou reativos, que possuem estruturas quimicamente semelhantes, ou com grupos químicos reativos, aos componentes da blenda. Um dos efeitos do compatibilizante é reduzir a tensão interfacial entre a fase dispersa e a matriz, ou seja, apresentar um efeito emulsificante, facilitando a dispersão de uma fase na outra. Outro efeito é aumentar a interação, e, portanto a adesão, entre os contornos das fases

facilitando a transferência de tensões e, um terceiro efeito, é estabilizar a fase dispersa evitando a sua coalescência (MELO et al, 2000).

Poliestireno (PS) é um polímero termoplástico, facilmente sintetizado, processado e reciclado. É relativamente resistente á degradação, entretanto, possui baixa resistência ao impacto. Para certas aplicações o poliestireno necessita ser tenacificado. A tenacificação é um dos parâmetros mais importantes que determina se um dado polímero pode ser usado como material de engenharia (COUTINHO et al, 2007).O reforçamento com elastômeros é reconhecidamente a técnica mais utilizada por grande parte das indústrias de polímeros para aumentar a resistência à fratura e a tenacidade desses materiais (PIZZOL & GRASSI, 2008).Nas misturas de termoplásticos com elastômeros, quando se submete o material a uma carga, as partículas elastoméricas dispersas podem concentrar ou absorver tensões, provocando uma alteração do estado tensorial da fase matricial e uma intensa deformação plástica (LEITZKE, 2007).

O SBRr (copolímero de estireno-butadieno) é um elastômero considerado de uso geral. Possui propriedades como razoável resistência ao envelhecimento, boa resistência à abrasão e boa resistência à água do mar (SILVA, 2012). No desenvolvimento de formulações para compostos elastoméricos utiliza-se um grande número de aditivos como cargas, agente de cura, ativador, acelerador, retardador, auxiliar de processo, plastificante, antidegradante ou antioxidante, que ajudam a proteger a borracha contra os efeitos da deteriorização por envelhecimento, exposição à luz solar e ozônio e outras substâncias com funções mais específicas como, por exemplo, retardante de chama, agentes de expansão, dentre outros. Cada um desses componentes desempenha um papel de impacto tanto nas propriedades quanto no custo da formulação (SERRANO, 2009).

A maioria das blendas PS/elastômeros é imiscível, ou seja, existe segregação entre suas fases. Nestes casos, será necessária a adição de um agente compatibilizante para melhorar a interação entre as fases e tornar a blenda compatível em seu estado de mistura. Entre os agentes compatibilizantes podemos citar o copolímero de estireno/butadieno/estireno (SBS), que possui a capacidade de proporcionar aumento na miscibilidade, ou seja, promover uma melhor dispersão entre as fases de blendas poliméricas imiscíveis reduzindo sua tensão interfacial de modo a melhorar as propriedades de resistência ao impacto, resistência à tração, alongamento na ruptura, entre outras (CIGANA et al., 1996).

O objetivo desse trabalho é o desenvolvimento de blendas de poliestireno com composto de borracha reciclada (SBRr), visando obter melhores ou aproximadas propriedade mecânicas, termomecânica e reológica em comparação com o poliestireno.

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1. MATERIAIS**

#### **Matriz Polimérica**

Foi utilizado o Poliestireno cristal, sob o código 145D Q610, na forma de grânulos, adquirido da Unigel S.A.

#### **Fase Dispersa**

Como fase dispersa foi utilizado um composto de borracha reciclada (SBRr), proveniente da indústria de calçados São Paulo Alpargatas S.A (Sandálias Havaianas). da região de Campina Grande/PB. Este composto é constituído de uma mistura complexa de SBR (copolímero de estireno-butadieno), cargas, aditivos de processamento, agentes de cura e estabilizantes.

## **Compatibilizante**

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

## **2.2. MÉTODO**

### **Preparação das blendas**

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

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

Após a secagem, os grânulos extrudados foram moldados por injeção na forma de corpos de prova para ensaios de tração (ASTM D638), flexão (ASTM D790) e impacto Izod (ASTM D256). Os corpos de prova foram moldados numa temperatura de 180° na zona 1 e 190° na zona 2, tendo um ciclo de injeção de 25s.

### **Caracterização das Amostras**

#### **Ensaio de Impacto**

Os ensaios de impacto Izod foram realizados em corpos de prova entalhados segundo a norma ASTM D256, em um aparelho da marca Ceast modelo Resil 5.5, operando com martelo de 2,75J e os resultados analisados em uma média de 10 corpos de prova.

#### **Ensaio de Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)**

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

#### **Reometria de Torque**

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

## **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **3.1. Ensaio de Impacto**

A Figura 1 ilustra os valores de resistência ao impacto de amostras de PS puro, blendas binárias (PS/SBRr) e ternárias (PS/SBRr/SBS) e a tendência destas com o aumento do teor de elastômeros nas mesmas.

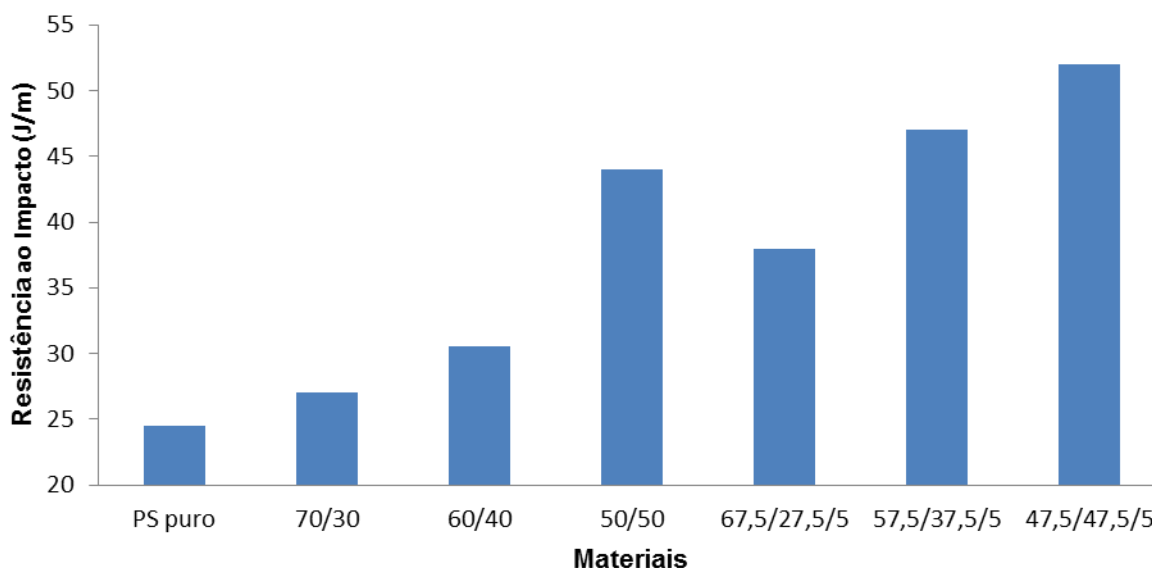


Figura 1. Resistência ao Impacto de Todo os materiais

Como se observa na Figura 1 o PS puro apresentou a mais baixa resistência ao impacto em torno de 24,5 J/m. Conforme a literatura o PS à temperatura ambiente é um polímero vítreo a apresenta baixa absorção de energia sob impacto. Isto possivelmente pode ser atribuído à ausência de mobilidade local dos segmentos de suas cadeias poliméricas, pois a sua temperatura de transição vítrea fica em torno de 100°C, temperatura a partir da qual ocorrem movimentos de segmentos de cadeia, responsável pela dissipação de energia (COSTA, 2009).

De acordo com Figura 1, as blendas binárias PS/SBRr 70/30, 60/40 e 50/50% aumentam a resistência ao impacto a medida que aumenta o teor de borracha. Isto pode ser atribuído à capacidade das partículas de borracha, que quando embebidas em polímeros vítreos e submetidas ao campo de tensões associadas a uma trinca que se propaga, de deformarem e cavitarem absorvendo assim energia de deformação elástica e plástica durante o processo de fratura (ARAÚJO, 1997). O melhor resultado da blenda PS/SBRr na proporção 50/50% em relação as blendas 70/30 e 60/40% pode ter sido devido ao maior teor de elastômero.

Visando melhores resultados foi adicionado às blendas PS/SBRr um teor de 5% do compatibilizante SBS. Nota-se na Figura 1 que à medida que aumentou o teor de borracha e mantendo-se constante o teor do compatibilizante a resistência ao impacto aumentou expressivamente, sendo a otimização do resultado para a blenda 47,5/47,5/5%, obtendo-se um aumento de 116% em relação ao PS puro. De acordo com (COUTINHO et al., 2007), isto pode ser atribuído ao fato do compatibilizante melhorar a adesão interfacial. No caso de copolímeros em bloco, uma boa adesão entre os segmentos dos blocos do copolímero com as fases matricial e dispersa, melhora a transferência de tensão entre essas fases na melhoria das propriedades interfaciais com conseqüente diminuição da separação e do tamanho da fase dispersa. Portanto, provavelmente o SBS atuou como inibidor do crescimento de microfissuras e fraturas nessas blendas, uma vez que proporcionou uma maior adesão entre as fases vítrea e borrachosa, permitindo maior transferência de energia mecânica sob impacto da matriz para a fase dispersa (GRASSI e FORTE, 2001).

### 3.2. Ensaio de temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

O ensaio de temperatura de deflexão térmica é de fundamental importância em polímeros. A partir do mesmo pode-se determinar uma temperatura máxima de trabalho para um dado polímero, acima da qual o mesmo possivelmente não conseguirá desempenhar as funções para a qual foi projetado. Este ensaio é comumente realizado na indústria automotiva (MIGUEL, 2010).

Conforme a Figura 2 observa-se o comportamento para o ensaio de HDT para o PS puro, das blendas binárias e ternárias com 5% do compatibilizante SBS. Verifica-se que o valor máximo para a HDT foi de 72 °C para a blenda ternária 67,5/27,5/5% e o menor valor de 65,2°C para a blenda na proporção de 47,5/47,5/5 %. Analisando-se os resultados na Figura 2 fica evidenciado que todas as misturas apresentaram uma temperatura de deflexão térmica abaixo do PS puro, com exceção a blenda compatibilizada 47,5/47,5/5 %. Este resultado do PS pode ser atribuído ao fato de ser caracterizado como um material rígido e, possivelmente necessitando de uma maior temperatura para que o corpo de prova sofra deflexão.

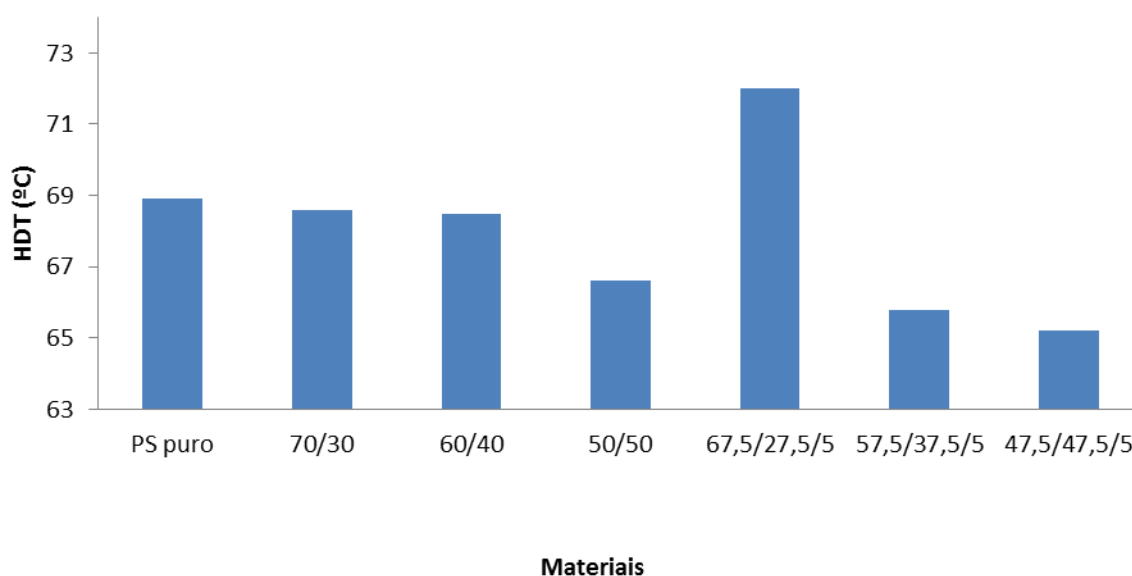


Figura 2. Temperatura de deflexão térmica de todos os materiais.

De acordo com (GRASSI e FORTE, 2001), afirmam que a temperatura de deflexão térmica não sofre influência com a variação da maioria das variáveis, mas somente com o aumento do teor de borracha. Afinal, o HDT é uma propriedade que depende mais significativamente da fase contínua, que é responsável pela rigidez do material. Conforme a Figura 2 nota-se que as blendas binárias e ternárias ratificam a teoria, ou seja, o teor de elastômero influenciou a temperatura de deflexão térmica. Nota-se que tanto as blendas binárias, quanto as ternárias decaíram a temperatura de deflexão térmica como o aumento de teor de elastômero. Isto pode ser atribuído ao fato das blendas terem se tornado mais flexível com a presença do elastômero, necessitando, assim de uma menor temperatura para que o corpo de prova sofresse deflexão. Pode-se notar na Figura 2 que as blendas binárias 70/30 e 60/40%, praticamente tiveram o mesmo comportamento e estão com valores próximos ao PS puro, ou seja, não houve grandes perdas desta propriedades para essas duas blendas.

A blenda ternária 67,5/27,5/55% foi a que obteve o melhor resultado de HDT e com um aumento de 4,5% em relação ao PS puro nesta propriedade. Uma possível explicação para esse fato, segundo a literatura, é que as características mais importantes no desempenho de uma blenda sob temperatura de deflexão térmica são a contribuição individual dos componentes e a morfologia gerada pelas fases nas blendas. Geralmente, a fase contínua

numa morfologia de fases proporciona maior contribuição a HDT da blenda polimérica. A fase contínua, na maioria das vezes, é a própria matriz da blenda (FERREIRA et al.,1997). Então, provavelmente o PS como uma matriz rígida, aliada ao aumento da compatibilidade entre os pares poliméricos devido ao efeito do compatibilizante, contribuíram significativamente para o desempenho desta blenda. O valor observado nesta blenda é muito interessante do ponto de vista tecnológico, uma vez que foi superior ao PS.

### 3.3. Reometria de Torque

As Figuras 3 e 4 ilustram as curvas de variação do torque em função do tempo dos polímeros puro (PS e SBRr), das blendas binárias e ternárias respectivamente. Observa-se nas Figuras 3 e 4 que após 2 min de processo, o torque tende a ficar praticamente constante, com pequenas oscilações em torno de um valor médio. Este comportamento indica estabilidade da viscosidade para as condições de processo utilizadas, ou seja, velocidade de 60 rpm e temperatura de 240°C.

Nota-se que o PS apresentou torque superior em relação ao SBRr. Isto pode ser atribuído ao fato do PS ser um polímero viscoso, com baixo índice de fluidez (17 g/10min), e caracterizado como um material rígido (duro), porém frágil, o que pode ser confirmado pela presença de anéis benzênicos em sua estrutura química, os quais atrapalham a mobilidade local de segmentos de cadeia a baixas tensões (SILVA, 2013). Na Figura 3 observa-se que a viscosidade das blendas binárias aumenta, à medida que eleva o teor de borracha nas misturas. Conforme a Figura 4 observa-se que os valores dos torques das blendas PS/SBRr/SBS (67,5/27,5/5; 57,5/37,5/5; 47,5/47,5/5%), praticamente foram os mesmos, indicando que a adição do agente compatibilizante SBS às misturas PS/SBRr não alterou significativamente o seu perfil de viscosidade.

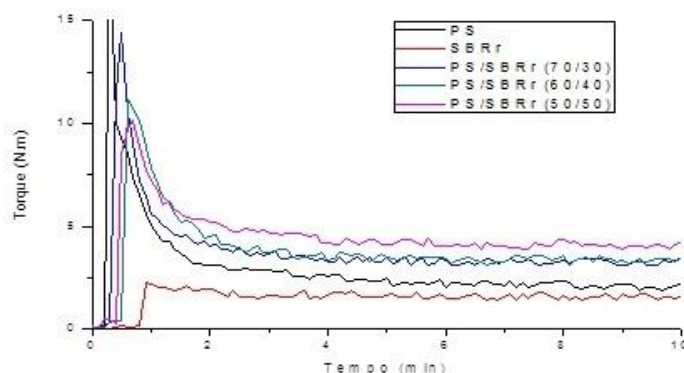


Figura 3. Curvas de torque em função do tempo dos polímeros puros e blendas binárias.

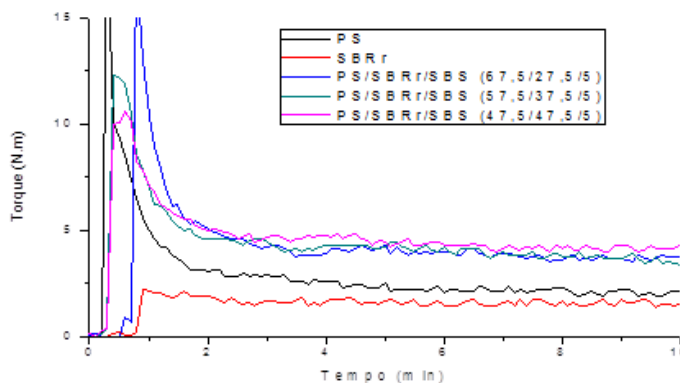


Figura 4. Curvas de torque em função do tempo dos polímeros puros e blendas ternárias.



Dentre as blendas ternárias a da proporção 47,5/47,5/5%, apresentou o maior torque entre todos os materiais processado. Segundo a literatura este efeito nesta blenda possivelmente esta relacionado à viscoelasticidade deste compatibilizante e pela promoção de uma melhor adesão entre as fases de PS e SBRr (MELLO, 2010).

Analisando as figuras 3 e 4, nota-se que as blendas binárias tiveram torques superiores em relação às ternárias. Segundo a literatura mistura realizada em câmara fechada, expõe os materiais ao cisalhamento, que é menos agressivo se a tensão interfacial entre os materiais for mínima, o que segundo o autor é função do compatibilizante. Esta afirmação fica comprovada comparando as Figuras 3 e 4, o torque das misturas com compatibilizante é levemente inferior aos valores nas misturas sem compatibilizante (HAHN, 2012).

#### 4. CONCLUSÕES

A resistência ao impacto tanto para as blendas binárias quanto para as ternárias aumentou em relação ao PS puro e este aumento foi mais expressivo para as blendas compatibilizadas. Com relação ao comportamento termomecânico, a blenda ternária 67,5/27,5/5% foi a mais interessante do ponto de vista tecnológico, uma vez que o valor obtido da HDT foi superior ao PS puro, enquanto as binárias 70/30 e 60/40% ficaram praticamente no mesmo patamar do PS puro, ou seja, não houve grande perda desta propriedade para estas blendas. As blendas binárias tiveram um aumento superficial no torque quando comparada com as blendas ternárias.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a UFCG/CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela concessão de bolsa de estudo do doutorado e PIBIC e a São Paulo Alparbatas/PB pelo fornecimento das matérias primas.

#### REFERÊNCIAS

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

BLAZEK, G. R. **Estudo da Blenda Poli(3-Hidroxitirato)/Poli(Etilenoglicol)**. Dissertação de Mestrado, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2012.

CIGANA, P. P.; FAVIS, B. D.; JEROME, R. Diblock copolymers as emulsifying agents in polymer blends: Influence of molecular weight, architecture, and chemical composition. **Journal Polymer Science: parte B: Polymer Physics**, v.34, p.1691, 1996.

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

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

FERREIRA, L. A. S.; PESSAN, L. A.; JÚNIOR, E. H. Comportamento Mecânico e Termo-Mecânico de Blendas Poliméricas PBT/ABS. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.19, n.3, p. 67-72,1997.

GRASSI, V. G.; FORTE, M. M. C. Aspectos Morfológicos e Relação Estrutura-Propriedades de Poliestireno de Alto Impacto. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.11, n.3, p.158-168, 2001.

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

LAURINDO, V. **Desenvolvimento de blendas poliméricas policarbonato/poli (Tereftalato de Butileno) (PC/PBT) compatibilizadas e nanoestruturadas**. Dissertação de Mestrado, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2012.

LEITZKE, T. C.; PEZZIN, A. P. T.; PEZZIN, S. H. Blendas SAN/NBR: Influência do teor de acrilonitrila e da viscosidade da borracha nitrílica nas propriedades mecânicas. **Revista Matéria**, v. 12, n. 4, pp. 568-573, 2007.

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

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

MIGUEL, J.J.P. **Estudo Comparativo das Propriedades Térmicas e Mecânicas do Polipropileno Reforçado com Óxido de Zinco, Carbonato de Cálcio e Talco**. Dissertação de Mestrado, Centro de Ciências e Tecnologia, Faculdade de Tecnologia Senai Cimatec, Salvador- BA, 2010.

PIZZOL, M. F. D.; GRASSI, V. G. Caracterização Morfológica do Poliestireno de Alto Impacto (HIPS). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.18, n.1, p.12-19, 2008.

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

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

SILVA, D. F.; SILVA, G.; LUNA, C. B. B.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. **Desenvolvimento de Blendas de Poliestireno / Composto de Borracha Reciclada**. Anais do 12 Congresso Brasileiro de Polímeros, p. 1-4, v.1, Santa Catarina,SC,2013.