

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Dayanne Diniz de Souza

**DESENVOLVIMENTO DE BLENDS DE POLIESTIRENO/POLI(ϵ -
CAPROLACTONA)**

Campina Grande - PB

2016

Dayanne Diniz de Souza

**DESENVOLVIMENTO DE BLENDA DE POLIESTIRENO/POLI(ϵ -
CAPROLACTONA)**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.**

Orientadores: Prof^ª. Dr^ª. Edcleide Maria Araújo
Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo
Agência financiadora: CAPES

Campina Grande – PB

2016

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S729d Souza, Dayanne Diniz de.
Desenvolvimento de blendas de poliestireno/poli(ε - caprolactona) /
Dayanne Diniz de Souza. – Campina Grande, 2016.
118f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade
Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

"Orientação: Profa. Dra. Edcleide Maria Araújo, Prof. Dr. Tomás
Jeferson Alves de Melo".

1. Polímeros. 2. Poliestireno. 3. Poli(ε - caprolactona). I. Araújo,
Edcleide Maria. II. Melo, Tomás Jeferson Alves de. III. Título.

CDU 678.7(043)

VITAE DO CANDIDATO

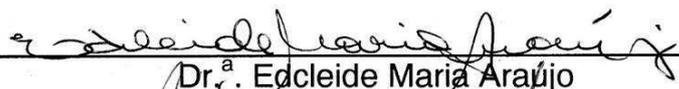
- Engenheira de Materiais pela UFCG (2009).
- Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais pela UFCG (2012) com ênfase em Petróleo e Gás pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) – PRH25.

DAYANNE DINIZ DE SOUZA

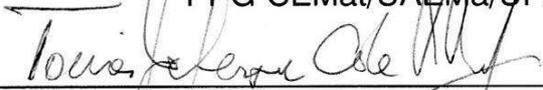
DESENVOLVIMENTO DE BLENDA POLIESTIRENO/POLI (ε –
CAPROLACTONA)

Tese apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de **Doutor em Ciência
e Engenharia de Materiais**.

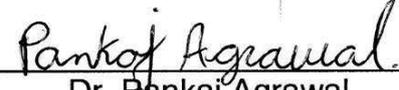
Aprovado em: 22/02/2016



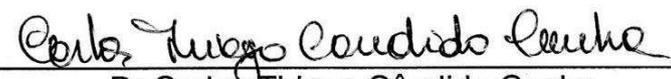
Dr.^a Edcleide Maria Araújo
Orientadora
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo
Orientador
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



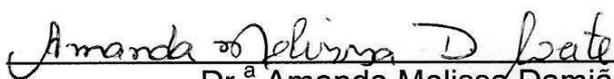
Dr. Pankaj Agrawal
Examinador Externo
PNPD/UFCG



Dr. Carlos Thiago Cândido Cunha
Examinador Externo
PNPD/UFCG



Dr.^a Renate Maria Ramos Wellen
Examinadora Externa
DEMAT-UFPB



Dr.^a Amanda Melissa Damião Leite
Examinadora Externa
ECT-UFRN

*“Há ouro e abundância de rubis,
mas os lábios do conhecimento são jóia preciosa.”
Provérbios 20:15*

AGRADECIMENTOS

A Deus, toda honra e glória pela conclusão deste trabalho e por tudo que tem feito, me conduzindo com Sua forte mão e sendo sempre o meu refúgio eterno.

Ao meu esposo Isac, por todo amor, companheirismo e compreensão que tem me dedicado nesses anos em que caminhamos juntos.

À minha mãe Joadiva que tanto lutou para me conceder sempre o melhor, me fortalecendo, apoiando e edificando meu caráter.

Ao meu irmão Bruno e à meu pai Zenaldo pelo apoio, carinho e exemplo de conduta que são.

Aos meus orientadores Prof^a. Dr^a. Edcleide e Prof. Dr. Tomás pela oportunidade em realizar este trabalho, orientação, dedicação, valiosas contribuições e, principalmente pela compreensão que sempre demonstraram por todos esses anos de parceria.

Aos professores e doutores Amanda Melissa, Pankaj, Carlos Thiago e Renate pela contribuição e dedicação como examinadores deste trabalho.

Aos meus amigos e irmãos Danyelle e Elieber que são um presente de Deus para a minha vida pessoal e acadêmica.

Aos meus amigos queridos Aluska, Bartira, Carlos Thiago, Danilo, Flávia Sérgio, Isabelle que me estimularam a vencer os desafios e oraram por mim.

À Prof^a. Dr^a. Amanda Oliveira e aos colegas Daniela Cibele, Larissa, Flávia e Rodolfo pela contribuição e dedicação de tempo nas análises deste trabalho.

Aos colegas Keila, Gustavo, Shirley, Ruth, Renata, Luana, Taciana, Rafaela e aos demais do grupo de pesquisa em processamento de polímeros e membranas, por toda a colaboração e apoio nestes anos de pesquisa.

Ao DEMa/UFSCar pela disponibilidade de sua infraestrutura na caracterização de amostras por MET, HDT e DMTA.

Ao pessoal do Laboratório de Caracterização, Emanuel, Sr. Gilberto, Francisco toda a colaboração e disponibilidade.

Ao programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela oportunidade da realização desse doutorado, em especial a Márcia e André por toda a prestatividade.

A CAPES pelo apoio financeiro.

A empresa Kraton Polymers do Brasil pelo fornecimento do copolímero estireno-etileno-butileno-estireno grafitizado com anidrido maléico (SEBS).

RESUMO

Blendas de poliestireno/poli(ϵ -caprolactona) (PS/PCL) foram obtidas em uma extrusora dupla rosca corrotacional e os corpos de prova moldados por injeção. O trabalho foi dividido em duas etapas. Na primeira etapa, as composições foram preparadas com adições de 25% em peso de PCL em duas matrizes de poliestireno com índices de fluidez diferentes (PS145D e PS158K). Na segunda etapa, três copolímeros com teores de 5% em peso foram adicionados à blenda PS/PCL com 25% de PCL. Os copolímeros utilizados foram: etileno-metacrilato de glicidila (E-GMA), etileno-acrilato de metila-metacrilato de glicidila (EMA-GMA) e o estireno-etileno-butileno-estireno grafitizado com anidrido maléico (SEBS-g-MA). Os resultados mecânicos, termomecânicos e a morfologia da primeira etapa indicaram que as blendas PS/PCL são imiscíveis e incompatíveis, sugerindo a necessidade da adição de um compatibilizante que favoreça a adesão e o refinamento da fase dispersa na matriz polimérica. Foi observado que o poliestireno PS145D apresentou resultados favoráveis para a continuidade da pesquisa e a incorporação dos copolímeros. Os resultados obtidos na segunda etapa mostraram que os copolímeros E-GMA e EMA-GMA não foram eficientes na compatibilização da blenda, possivelmente devido a estes apresentarem interações apenas com a fase de PCL na mistura. O copolímero SEBS-g-MA atuou na interface da mistura PS/PCL, melhorando a miscibilidade e a compatibilidade da blenda, aumentando com isso a tenacidade à ruptura e resistência ao impacto do poliestireno.

Palavras-chave: Poliestireno. Poli(ϵ -caprolactona). Blendas. Copolímeros. Compatibilidade.

ABSTRACT

Polystyrene/polycaprolactone) blends were obtained in a twin screw co-rotational extruder and injected. This study was divided into two stages. In the first step, compositions were prepared with additions of 25 %wt of the PCL two polystyrenes with different melt indices. In the second step, three copolymers were added the PS/PCL blend with 25%wt of PCL. The copolymers used were: ethylene-glycidyl methacrylate (E-GMA), ethylene-methyl acrylate-glycidyl methacrylate (EMA-GMA) and styrene-ethylene-styrene grafted with maleic anhydride (SEBS-g-MA). The results mechanicals, thermomechanicals and morphology of the first step indicated that the PS/PCL blends are incompatibles and immiscibles, suggesting the need of adding a compatibilizer which promotes the adhesion and refinement of the dispersed phase in the polymer matrix. It was observed that polystyrene PS145D showed favorable results for continuity of the research and incorporation of the copolymers. The results obtained in the second step showed that the E-GMA and EMA-GMA copolymers were not effective in compatibilizing the blend, possibly due to these interactions only present PCL phase in the mixture. The SEBS-g-MA copolymer has acted on the interface of PS/PCL mixture, improving the miscibility and compatibility of the blend, thereby increasing the tenacity at break and impact resistance of polystyrene.

Keywords: Polystyrene. Polycaprolactone. Blends. Copolymers. Compatibility.

PUBLICAÇÕES

Artigos completos publicados em anais de congressos:

MORAIS, D.D.S.; FRANÇA, D.C.; BEZERRA, E.B.; OLIVEIRA, A.D.; ARAÚJO, E.M.; MÉLO, T.J.A. Avaliação das propriedades mecânicas e termomecânicas de blendas de poliestireno/ poli(ϵ -caprolactona). In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - 21^º CBECIMAT, p.7068-7075, 2014.

MORAIS, D.D.S.; FRANÇA, D.C.; BEZERRA, E.B.; ARAÚJO, E.M. ; MÉLO, T.J.A. Modelagem preditiva, propriedades mecânicas e Morfologia de blendas poliestireno/polímero biodegradável. In: 13^º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2015, 13^º CBPol, 2015.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do poliestireno (PS).....	4
Figura 2 - Representação estrutural da estereoregularidade do PS.	5
Figura 3 - Classificação dos polímeros biodegradáveis.	9
Figura 4 - Estrutura química da poli(ϵ -caprolactona) – PCL.....	10
Figura 5 - Esquema da rota da PCL.....	10
Figura 6 - Aplicações das Poli(ϵ -caprolactonas) – PCL.....	11
Figura 7 - Representação esquemática do GMA na blenda PLA/PCL.	15
Figura 8 - Grânulos dos polímeros utilizados (a) PS145D (b) PS158K e (c) PCL.	28
Figura 9 - Estrutura química do E-GMA	29
Figura 10 - Estrutura química do EMA-GMA.....	29
Figura 11 - Estrutura química do SEBS-g-MA.....	29
Figura 12 – Representação esquemática do processamento das composições.....	31
Figura 13 - Perfil de rosca da extrusora dupla rosca corrotacional Coperion ZSK 18K.	32
Figura 14 - Fotografia dos corpos de prova de tração, (a) poliestireno puro, (b) PS/PCL (75/25), (c) PS/PCL (50/50) e (d) poli(ϵ -caprolactona) pura.	33
Figura 15 - Curvas de torque versus tempo da PCL pura, PS145D puro e PS158K puro (a) tempo de (0 – 10) min e (b) intervalo de estabilização (5 – 10) min.	40
Figura 16 - Curvas de torque versus tempo do PS145D puro, blendas binárias e PCL pura, (a) tempo de (0 – 10) min e (b) intervalo de estabilização (5 – 10) min.	41
Figura 17 - Curvas de torque versus tempo do PS158K puro, blendas binárias e PCL pura (a) no tempo de (0 – 10) min e (b) no intervalo de estabilização (5 – 10) min. .	41
Figura 18 - Módulo de elasticidade versus teor de PCL nos poliestirenos PS145D e PS158K.	44
Figura 19 - Tensão máxima versus teor de PCL nos poliestirenos PS145D e PS158K	44
Figura 20 - Alongamento até a ruptura versus teor de PCL nos poliestirenos PS145D e PS158K.	45
Figura 21 - Comparativo entre o módulo de elasticidade inicial e os modelos preditivos para o PS145D puro, blendas binárias e PCL pura.	46
Figura 22 - Comparativo entre o módulo de elasticidade inicial e os modelos preditivos para o PS158K puro, blendas binárias e PCL pura.....	46

Figura 23 - Resistência ao impacto versus teor de PCL nos poliestirenos PS145D e PS158K.	47
Figura 24 - Módulo de elasticidade sob Flexão versus teor de PCL nos poliestirenos PS145D e PS158K.	50
Figura 25 - Tensão Máxima sob Flexão versus teor de PCL nos poliestirenos PS145D e PS158K.	50
Figura 26 - Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de fratura das blendas binárias: (a), (b) PS145D/PCL (75/25); (c) e (d) PS145D/PCL (50/50).	52
Figura 27 - Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de fratura das blendas binárias: (a), (b) PS158K/PCL (75/25); (c) e (d) PS158K/PCL (50/50).	53
Figura 28 - Curvas de torque versus tempo do PS com 10, 30 e 50% do copolímero E-GMA.	59
Figura 29 - Curvas de torque versus tempo do PS com 10, 30 e 50% do copolímero EMA-GMA.	59
Figura 30 - Curvas de torque versus tempo do PS com 10, 30 e 50% do copolímero SEBS-g-MA.	60
Figura 31 - Curvas de torque versus tempo da PCL com 10, 30 e 50% do copolímero E-GMA.	60
Figura 32 - Curvas de torque versus tempo da PCL com 10, 30 e 50% do copolímero EMA-GMA.	61
Figura 33 - Curvas de torque versus tempo da PCL com 10, 30 e 50% do copolímero SEBS-g-MA.	61
Figura 34 - Módulo de elasticidade dos polímeros puros, blendas binária e ternárias.	65
Figura 35 - Tensão máxima até a ruptura dos polímeros puros, blendas binária e ternárias.	66
Figura 36 - Alongamento até a ruptura dos polímeros puros, blendas binária e ternárias.	66
Figura 37 - Comparativo tensão x deformação do poliestireno, blendas binária e ternárias.	67
Figura 38 - Resistência ao impacto dos polímeros puros, blendas binária e ternárias.	68
Figura 39 - Módulo de elasticidade sob flexão dos polímeros puros, blendas binária e ternárias.	69

Figura 40 - Tensão máxima sob flexão dos polímeros puros, blendas binária e ternárias.	69
Figura 41 - Curvas DSC dos polímeros puros, blendas binária e ternárias, (a) 1° aquecimento e (b) 2° aquecimento e resfriamento, respectivamente.....	72
Figura 42 - Curvas TG dos polímeros puros, blendas binária e ternárias.	74
Figura 43 - Módulo de armazenamento (E') dos polímeros puros, blendas binária e ternárias.	76
Figura 44 - Módulo de perda (E'') dos polímeros puros, blendas binária e ternárias.....	77
Figura 45 - Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da blenda ternária PS/PCL-E-GMA.....	79
Figura 46 - Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da blenda ternária PS/PCL-EMA-GMA.	80
Figura 47 - Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da blenda ternária PS/PCL-SEBS-g-MA.	81
Figura 48 - Curvas de fluxo para o PS puro, blendas binária e ternárias.	82
Figura 49 - Curvas da viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para o PS puro, blendas binária e ternárias.	84
Figura 50 - Fotomicrografias obtidas por MET da blenda binária PS/PCL. PCL: estrutura em preto e PS: estrutura em cinza claro.	85
Figura 51 - Fotomicrografias obtidas por MET da blenda ternária PS/PCL/E-GMA. PCL: estrutura em preto e PS: estrutura em cinza claro.....	86
Figura 52 - Fotomicrografias obtidas por MET da blenda ternária PS/PCL/EMA-GMA. PCL: estrutura em preto e PS: estrutura em cinza claro.	86
Figura 53 - Fotomicrografias obtidas por MET da blenda ternária PS/PCL/SEBS-g-MA. PCL: estrutura em preto e PS: estrutura em cinza claro.	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais produtores comerciais da PCL.....	11
Tabela 2: Composições das blendas binárias.....	30
Tabela 3 - Composição das blendas ternárias.....	30
Tabela 4 - Valores no intervalo de estabilização (5 – 10 min) para o torque médio e temperatura média para o PS145D puro, PS158K puro e blendas binárias.	42
Tabela 5 - Propriedades mecânicas de tração para o PS145D puro, PS158K puro, blendas binárias e PCL pura.....	43
Tabela 6 - Propriedades mecânicas de impacto para o PS145D puro, PS158K puro, blendas binárias e PCL pura.....	48
Tabela 7 - Propriedades mecânicas sob flexão em 3 pontos para o PS145D puro, PS158K Puro, blendas binárias e PCL pura.....	49
Tabela 8 - Valores de HDT para o PS145D puro, PS158K Puro, blendas binárias e PCL pura.....	51
Tabela 9 - Valores no intervalo de estabilização (10 – 20 min) para o torque médio das misturas PS/copolímeros e PCL/copolímeros com teores de 10, 30 e 50% dos copolímeros.....	63
Tabela 10 - Propriedades mecânicas sob tração dos polímeros puros, blendas binária e ternárias.....	64
Tabela 11 - Propriedades mecânicas sob flexão em 3 pontos para dos polímeros puros, blendas binárias e ternárias.....	70
Tabela 12 - Temperatura de deflexão térmica dos polímeros puros, blendas binária e ternárias.....	70
Tabela 13 - Propriedades térmicas dos polímeros puros, blendas binária e ternárias.....	73
Tabela 14 - Estabilidade térmica dos polímeros puros, blendas binária e ternárias..	74
Tabela 15 - Temperaturas de transição vítrea dos polímeros puros, blendas binárias e ternárias obtidas das curvas do tan δ por DMTA.....	77
Tabela 16 - Valores de K, n e R^2 para o PS puro e blendas binária e ternárias.....	83

LISTA DE ABREVIações E SÍMBOLOS

Δ - Aquecimento

ΔG_m - Energia livre de mistura

ΔH_{mist} - Entalpia de mistura

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AC - Acetato de celulose

APS - poliestireno funcionalizado com amina NH_2

$CaCO_3$ – Carbonato de cálcio

CH_4 - metano

CO_2 – Dióxido de carbono

DMTA - Análise Térmica Dinâmico-Mecânica

DRX – Difração de raios-X

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

E' – Módulo de amortecimento

E'' – Módulo de perda

E_b - Módulo de elasticidade da blenda

E_d - Módulo inicial da fase dispersa

E-GMA - Copolímero de etileno/metacrilato de glicidila

E_m - módulo de elasticidade inicial da matriz

EMA- Etileno-acrilato de metila

EMA-GMA - Copolímero de etileno-acrilato de metila-metacrilato de glicidila

FTIR - Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier

GMA - metacrilato de glicidila

IPT-ICB – Instituto de Pesquisas Tecnológicas/Instituto de Ciências Biomédicas da USP

MA - Anidrido maléico

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MET– Microscopia eletrônica de transmissão

O_2 - Oxigênio

\varnothing_d - fração de volume livre da fase dispersa.

P(3HB) – Polihidroxibutirato

PB – Polímero biodegradável

PBAT - Poli(butilenoadipato- tereftálico)

PBS - poli(butilenosuccinato)
PBSA - Poli(butilenosuccinato-co-adipato)
PC - policarbonato
PCL - Poli(ϵ -caprolactona)
PDLLA – Poli(DL-ácido láctico)
PE - polietileno
PEA - Poliesteramida
PEAD – Polietileno de alta densidade
PEG - Polietileno glicol
PE-g-GMA - Polietileno grafitizado com metacrilato de glicidila
PEO-PPO-PEO - Poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno)
PET - Poli(tereftalato de etileno)
PHB -Polihidroxibutirato
PHB-V - Polihidroxibutirato-co-valerato
PLA – Poli(ácido láctico)
PLLA – Poli(L-ácido láctico)
PP – Polipropileno
PS – Poliestireno
PTAT - poli(tetrametilenoadipato-co-tereftálico)
PVC - Poli(cloreto de vinila)
ROP - polimerização por abertura do anel lactônico
SAN - Estireno-co-acrilonitrila
SEBS - Copolímero estireno-etileno-butileno-estireno
SEBS-g-MA - Copolímero estireno-etileno-butileno-estireno grafitizado com anidrido maléico
SEBS-g-PC – Copolímero estireno-etileno-butileno-estireno enxertado com policarbonato
Tan δ – Coeficiente de amortecimento
 T_c – Temperatura de cristalização
 T_g – Temperatura de transição vítrea
TG – Termogravimetria
 T_m – Temperatura de fusão
TPS - Amido termoplástico
TSDC - Técnica de despolimerização termicamente estimulada

ρ_d - densidade da fase dispersa

ρ_m - densidade da matriz.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1.	Poliestireno - PS.....	4
2.2.	Polímeros Biodegradáveis.....	7
2.2.1.	Classificação dos Polímeros Biodegradáveis.....	8
2.3.	Poli(ϵ -caprolactona) - PCL.....	9
2.4.	Blendas Poliméricas	11
2.5.	Compatibilidade e compatibilização	14
2.6.	Blendas de Poli(ϵ -caprolactona) (PCL).....	19
2.7.	Blendas poliméricas com Poliestireno (PS).....	23
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1.	Materiais.....	28
3.2.	Metodologia.....	30
3.2.1.	Preparação das blendas	30
3.3.	Caracterização das blendas	33
3.3.1.	Reometria de Torque	33
3.3.2.	Reometria Capilar	34
3.3.3.	Ensaio Mecânico de Tração.....	34
3.3.4.	Modelagem preditiva.....	35
3.3.5.	Resistência ao impacto Izod	36
3.3.6.	Ensaio de Flexão em 3 pontos.....	36
3.3.7.	Temperatura de Deflexão Térmica (HDT).....	37
3.3.8.	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	37
3.3.9.	Termogravimetria (TG).....	38
3.3.10.	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA).....	38
3.3.11.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	38
3.3.12.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	38
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO – 1ª ETAPA.....	40
4.1.	Reometria de Torque.....	40
4.2.	Ensaio Mecânico de Tração	42
4.3.	Modelagem preditiva	45
4.4.	Resistência ao impacto Izod.....	47

4.4.	Ensaio de Flexão em 3 pontos	49
4.5.	Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)	51
4.7.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	51
5.	CONCLUSÕES – 1ª ETAPA.....	54
6.	ESTUDO DA COMPATIBILIZAÇÃO DA BLENDAS POLIESTIRENO/POLI(ε-CAPROLACTONA) COM COPOLÍMEROS CONTENDO GRUPOS METACRILATO DE GLICIDILA OU GRUPOS ANDRIDO MALÉICO	56
6.1.	INTRODUÇÃO	56
7.	RESULTADOS E DISCUSSÃO – 2ª ETAPA.....	58
7.1.	Reometria de torque.....	58
7.2.	Ensaio Mecânico de tração	64
7.3.	Resistência ao impacto	67
7.4.	Ensaio de Flexão em 3 pontos	68
7.5.	Temperatura de deflexão térmica - HDT	70
7.6.	Calorimetria exploratória diferencial – DSC.....	71
7.7.	Termogravimetria – TG	73
7.8.	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica - DMTA	75
7.9.	Microscopia eletrônica de varredura – MEV	78
7.10.	Reometria Capilar.....	81
7.11.	Microscopia eletrônica de transmissão - MET	84
8.	CONCLUSÕES – 2ª ETAPA.....	88
9.	SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	90
10.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91
	APÊNDICES	99
	APÊNDICE A – Curvas de reometria de torque da temperatura versus tempo dos polímeros puros e blendas binárias.....	100
	APÊNDICE B – Ensaio mecânico de tração dos polímeros puros, blendas binárias e ternárias.....	101
	APÊNDICE C – Calorimetria exploratória Diferencial (DSC) dos polímeros puros, blenda binária e blendas ternárias.	106
	APÊNDICE D- Curvas DTG's dos polímeros puros, blenda binária e blendas ternárias.	110
	APÊNDICE E- Coeficiente de amortecimento (Tan δ) dos polímeros puros, blendas binária e ternárias.	111

ANEXOS	112
ANEXO A – Fichas técnicas dos Poliestirenos	113
ANEXO B – Ficha técnica da PCL (CAPA®6500)	115
ANEXO C – Ficha técnica dos copolímeros.....	117

1. INTRODUÇÃO

Com os avanços da tecnologia e o aumento da população global os materiais poliméricos têm encontrado uma gama de aplicações, tanto na indústria quanto nos diversos aspectos da vida. No entanto, em sua maioria esses polímeros são inertes ao ataque imediato de microrganismos, ou seja, não são biodegradáveis, a exemplo dos conhecidos “polímeros convencionais ou *commodities*” tais como polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli(cloreto de vinila) (PVC) e poli(tereftalato de etileno) (PET). Com isso, a preocupação com o meio ambiente ganha proporções cada vez maiores, gerando assim, uma busca incessante por tecnologias que resultem em produtos e subprodutos que obedeçam a um ciclo sustentável fechado (Tokiwa *et al.*, 2009, Masek e Zaborski, 2014, Rizzarelli *et al.*, 2016).

A substituição em partes dos polímeros convencionais por polímeros biodegradáveis constitui uma alternativa viável à sustentabilidade, uma vez que existe a possibilidade de misturar polímeros de naturezas diferentes, como por exemplo, na forma de blendas, garantindo assim a sua aplicabilidade e, melhorando com isso, as propriedades mecânicas e biodegradabilidade dos materiais resultantes (Franchetti e Marconato, 2006, Matta *et al.*, 2014). Além disso, o uso de polímeros biodegradáveis em blendas oferece uma série de vantagens, tais como: aumento da fertilidade do solo, uma vez que o ciclo destes polímeros proporciona matéria húmica estabilizada; acúmulo de baixos volumes de materiais plásticos descartados no meio ambiente e redução do custo na gestão de resíduos. Por outro lado, os polímeros biodegradáveis podem ainda ser reciclados em metabólitos úteis (monômeros ou oligômeros) por microrganismos e enzimas.

Neste sentido, os poliésteres são os compostos mais conhecidos, devido a sua excelente biodegradabilidade. Estes polímeros contêm grupos funcionais ésteres em suas estruturas, os quais são facilmente atacados por fungos após a hidrólise e oferecem uma variedade de propriedades, desde polímeros rígidos altamente cristalinos a polímeros dúcteis (Chandra e Rustgi, 1998; Rosa *et al.*, 2005).

A Poli(ϵ -caprolactona) (PCL) é um poliéster biodegradável que possui características específicas, tais como, baixo ponto de fusão, baixa resistência

mecânica e solubilidade em uma ampla variedade de solventes (Labet e Thielemans, 2009). No entanto, torná-la um material de aplicação prática por si própria é ainda um desafio. Algumas pesquisas têm tentado melhorar as propriedades da PCL por incorporação de uma grande variedade de polímeros, por exemplo, com poli (cloreto de vinila) (PVC), policarbonato (PC), estireno-co-acrilonitrila (SAN) e amido termoplástico (TPS). Esta capacidade para a formação de um vasto leque de misturas, tanto compatíveis quanto incompatíveis, torna a PCL um dos componentes preferidos em estudos teóricos e fundamentais de blendas (Avérous, 2004; Balsamo *et al.*, 2006, Masek e Zaborski, 2014).

O desenvolvimento de blendas sintéticas na qual um dos componentes é um poliéster sintético biodegradável, e o outro é um polímero sintético não biodegradável, segundo Biresaw *et al.* (2004b) apresenta vantagens, uma vez que o polímero sintético não biodegradável fornece melhoras nas propriedades funcionais (por exemplo, nas propriedades mecânicas), enquanto que o poliéster sintético proporciona a biodegradabilidade e biocompatibilidade necessárias para a aplicação requerida, além do que se tem a possibilidade de aplicações mais comuns destes, como por exemplo, em embalagens, produção de peças injetadas, copos, garrafas, utensílios, etc. Entretanto, apesar desse potencial, existe ainda um número limitado de estudos que explorem as propriedades destas blendas.

Termoplásticos tais como o Poliestireno (PS), apresentam um alto consumo, devido ao seu baixo custo e vasto número de aplicações. No entanto, a baixa degradabilidade, elevada hidrofobia (o que torna difícil a eliminação dos artigos de PS após o uso) e, principalmente baixa resistência ao impacto (Corazza Filho, 1987; Baltá-Calleja *et al.*, 2004), o torna um bom candidato a tenacificação por meio da mistura com outros polímeros, tais como os polímeros biodegradáveis, a exemplo da poli(ϵ -caprolactona). Uma vez que na temperatura ambiente a PCL apresenta baixo módulo de elasticidade e elevado valor de alongamento até a ruptura, o que contrasta com o PS, que na temperatura ambiente apresenta alto módulo de elasticidade e baixo alongamento até a ruptura, devido a sua alta temperatura de transição vítrea de aproximadamente 100°C. Além disso, o uso da PCL em blendas com o PS poderia oferecer a possível degradação de artigos de PS por processos biológicos.

Diante do exposto, este trabalho se propôs a desenvolver blendas poliméricas de poliestireno com poli(ϵ -caprolactona) com o objetivo de melhorar e

modificar o desempenho das propriedades dessa mistura, utilizando para isso um material biodegradável, como a PCL, o que poderá lhe conferir também um aumento na degradabilidade. Logo, o trabalho foi dividido em duas etapas, nas quais especificamente os objetivos foram:

- ✓ Obter blendas de PS/PCL com diferentes teores da poli(ϵ -caprolactona) e estudar os efeitos nas propriedades das blendas PS/PCL por meio de ensaios reológicos, mecânicos, termomecânicos e morfológicos, visando avaliar a miscibilidade e compatibilidade destas blendas;
- ✓ Variar o índice de fluidez dos poliestirenos na blenda PS/PCL e avaliar sua influência na miscibilidade/compatibilidade das misturas;
- ✓ Avaliar a partir dos resultados obtidos a necessidade de compatibilização das blendas e escolher uma composição da mistura binária PS/PCL para dar continuidade ao trabalho;
- ✓ Utilizar os copolímeros etileno/metacrilato de glicidila (E-GMA), etileno-acrilato de metila-metacrilato de glicidila (EMA-GMA) e o copolímero em bloco estireno-(etileno-butileno)-estireno grafitizado com anidrido maléico – (SEBS-g-MA) com 5% em peso, como compatibilizantes da blenda PS/PCL com 25% de PCL na mistura e, estudar comparativamente a influência desses copolímeros contendo na miscibilidade e compatibilidade da blenda PS/PCL por meio das propriedades mecânicas, térmicas, reológicas e a morfologia da mistura;
- ✓ Avaliar a contribuição da poli(ϵ -caprolactona) e dos copolímeros para a melhoria da tenacidade do poliestireno.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Poliestireno - PS

As resinas de poliestireno são conhecidas desde 1845 e tiveram grande importância no início da segunda guerra (1939), devido a estudos realizados por Ostro Mislensky e Staudinger, na Alemanha. Nos anos 1990 foi um dos termoplásticos mais consumidos, devido ao seu baixo custo, boas propriedades elétricas (como baixa condutibilidade elétrica), transparência, alto brilho (Corazza Filho, 1995).

O PS é um polímero vinílico, que possui uma cadeia hidrocarbônica com um grupo fenila unido a um dos carbonos do grupo vinila. Este é produzido a partir do estireno, através de polimerização via radicais livres (Billmeyer Jr, 1984). A Figura 1 ilustra a estrutura química do poliestireno obtido a partir do seu monômero estireno.

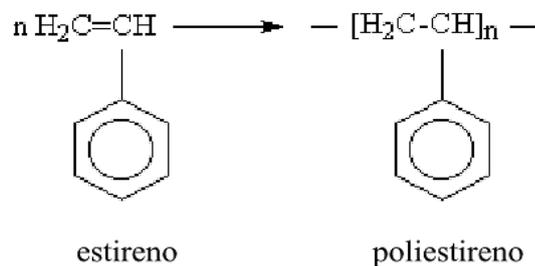


Figura 1 - Estrutura química do poliestireno (PS)

A polimerização por radicais livres forma o poliestireno atático, tipo de configuração onde o grupo fenila está disposto espacialmente ao acaso ao longo da cadeia polimérica, sendo um polímero termoplástico amorfo. O poliestireno ainda pode ser obtido nas configurações isotática e sindiotática, nas quais o grupo fenila está disposto de maneira ordenada para um mesmo lado ou de maneira alternada em um plano ao longo da cadeia polimérica (Canevarolo Jr, 2002). Na Figura 2 pode ser observada uma representação estrutural da estereoregularidade do PS.

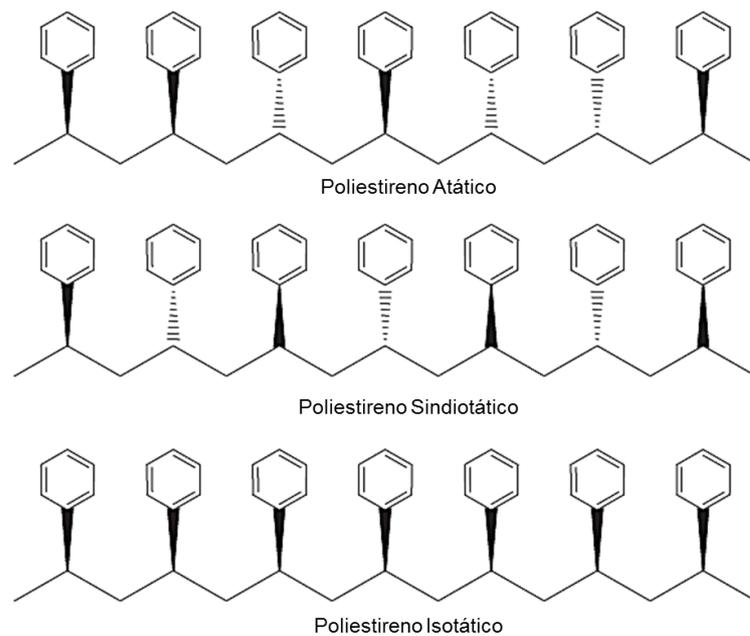


Figura 2 - Representação estrutural da estereoregularidade do PS. (Sastri, 2013)

Comumente, o poliestireno atático é chamado de poliestireno cristal, uma vez que é considerado amorfo (Sheirs, 2003). O poliestireno cristal recebe este nome por ser muito transparente, parecendo um cristal.

Comercialmente, os poliestirenos mais comuns são: o poliestireno cristal e o poliestireno de alto impacto (HIPS). O HIPS é o poliestireno modificado com elastômeros de polibutadieno. Os *grades* de alto impacto contêm tipicamente 6 - 12% de elastômeros e os *grades* de médio impacto cerca de 2 - 5%. O HIPS apresenta algumas características, como facilidade de processamento, boa estabilidade dimensional, resistência ao impacto e rigidez. Essas resinas competem em muitas vezes com os polímeros de engenharia, que tem um custo mais elevado para aplicações em eletrodomésticos e eletrônicos comuns (Sastri, 2013).

O Poliestireno (PS) à temperatura ambiente é um polímero vítreo e apresenta baixa absorção de energia sob impacto, devido a ausência de mobilidade local de segmentos de cadeia, uma vez que a sua T_g ocorre entre 90 e 100°C, temperatura a partir da qual ocorrerem movimentos de segmentos de cadeia responsáveis pela dissipação de energia (Grassi *et al.*, 2001). A unidade repetitiva tem a mesma composição (C_8H_8) com o monômero de baixa massa molar, o estireno, do qual o poliestireno é sintetizado. No caso de graus comerciais do poliestireno, o valor médio da massa molar é de 104000 (Fried, 1995).

Por apresentar baixa resistência ao impacto, a tenacificação do PS pode ser feita principalmente por adição de plastificantes, copolimerização com monômeros que gerem polímeros flexíveis, diminuindo a temperatura de transição vítrea (T_g) do material, utilização de modificadores de impacto por meio da adição de partículas de borracha na mistura mecânica e polimerização do polímero vítreo na presença do componente elastomérico, obtendo-se um copolímero do tipo graftizado (Rabello, 2000).

As principais características do PS atático são (Manrich, 2005):

- ✓ Não possui ponto de fusão por ser amorfo. Existe um tipo de poliestireno que é cristalino e este possui ponto de fusão em torno de 270°C , mas não tem sido comercializado em larga escala;
- ✓ Alto grau de pseudoplasticidade (n varia de 0,25 a 0,4), chegando a ser maior que o LDPE;
- ✓ Amolece facilmente com a aplicação de baixos torques da rosca da extrusora;
- ✓ Possui calor específico no estado amolecido (200°C) duas vezes maior que a temperatura ambiente;
- ✓ Por ser amorfo, possui baixo encolhimento, sendo uma de suas características, a facilidade de ser orientado sob cisalhamento, o que causa o seu acentuado comportamento pseudoplástico;

Em relação a sua resistência química, o PS não é resistente a hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos e solventes orgânicos clorados. Também não é resistente a éteres cíclicos, cetonas, ácidos ou bases. Sendo moderadamente resistente a álcoois alifáticos de alto peso molecular, diluentes ácidos aquosos ácidos e bases e lixívia; e resistente a álcoois de baixo peso molecular, óxidos de etileno e agentes de desinfecção (Sastri, 2013).

O PS é bastante utilizado em artigos industriais, como peças de máquinas e veículos, caixas para rádio e televisão, grades de aparelhos de ar condicionado, peças internas e externas de aparelhos eletrodomésticos, circuladores de ar, ventiladores, refrigeradores, eletrônicos, artigos descartáveis, solas e saltos de calçados, etc (Corazza Filho, 1995).

2.2. Polímeros Biodegradáveis

Os polímeros biodegradáveis surgiram em 1923, quando o microbiologista Maurice Lemoigne obteve a primeira composição registrada de poli(hidroxialcanoato) – PHA, através de uma bactéria (*Bacillus megaterium*). Em meados de 1960, as propriedades termoplásticas foram descobertas e utilizadas pela empresa W.R.Grace Co, que produziu comercialmente o P(3HB) (Zanatta *et al.*, 2008). No Brasil, o desenvolvimento de uma tecnologia para produção de plásticos biodegradáveis empregando como matéria-prima derivados da cana-de-açúcar se iniciou na década de 90, a partir de um projeto cooperativo desenvolvido pelo IPT-ICB, Copersucar e Universidade de São Paulo, realizada na usina de açúcar e álcool - Usina da Pedra (Franchetti e Marconato, 2006).

Os conceitos para biopolímeros e polímeros biodegradáveis são usados frequentemente com algumas confusões. Contudo, os biopolímeros consistem em polímeros ou copolímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis, ou seja, da biomassa, tais como: milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina, e outras (Norma ABNT NBR 15448-1). As fontes renováveis são assim conhecidas por possuírem um ciclo de vida mais curto quando comparado com as fontes fósseis, como o petróleo, o qual leva milhares de anos para se formar. Já os polímeros biodegradáveis, são polímeros que se degradam primariamente quando dispostos em ambientes bioativos pela ação enzimática de microrganismos, tais como, bactérias, fungos e algas (Norma ASTM D6400-04), podendo ser consumidos em semanas ou meses sob condições favoráveis de biodegradação (Mohanty *et al.*, 2005). Eles podem ser provenientes de fontes naturais renováveis como milho, celulose, batata, cana-de-açúcar, ou serem sintetizados por bactérias a partir de pequenas moléculas como o ácido butírico ou o ácido valérico dando origem ao polihidroxibutirato – PHB e ao polihidroxibutirato-co-valerato – PHB-V, respectivamente, ou até mesmo serem derivados de fonte animal, como a quitina, ou de fontes petrolíferas, a exemplo da PCL (Avérous, 2004, Sinha Ray e Bousmina, 2005).

As aplicações iniciais dos polímeros biodegradáveis foram na área médica como fios de sutura, complemento de estruturas faltantes (implantes), sistemas de liberação controlada de drogas, enxerto vascular entre outros, devido a sua biocompatibilidade, capacidade de dissolução no interior dos organismos e

propriedades mecânicas adequadas a tais aplicações. Com o tempo, percebeu-se em decorrência de suas propriedades que esses materiais poderiam ser aplicados em outras áreas como, por exemplo: setor de embalagens, setor agrícola (containers de plantas, liberação controlada de substâncias químicas, etc.) (Chandra e Rustgi, 1998).

2.2.1. Classificação dos Polímeros Biodegradáveis

Dependendo da evolução e do processo de síntese, várias classificações de diferentes polímeros biodegradáveis podem ser propostas.

Avérous (2004) classifica os polímeros biodegradáveis em quatro diferentes categorias, nas quais somente três são obtidas de fontes renováveis (i-iii):

- (i) Polímeros agrícolas extraídos da biomassa, como o amido, a celulose, as proteínas, quitina, etc.;
- (ii) Polímeros obtidos da produção microbiana, como o polihidroxialcanoatos (PHA);
- (iii) Polímeros quimicamente sintetizados usando monômeros obtidos de fontes renováveis, ex.: Poli(ácido láctico) (PLA);
- (iv) Polímeros usando monômeros obtidos de fontes fósseis, tais como: Poli(ϵ -caprolactona) (PCL), Poliesteramida (PEA), Poli(butileno succinato-co-adipato) (PBSA), poli(butileno adipatoco- tereftálico) (PBAT).

A Figura 3 ilustra um fluxograma classificando alguns polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção.

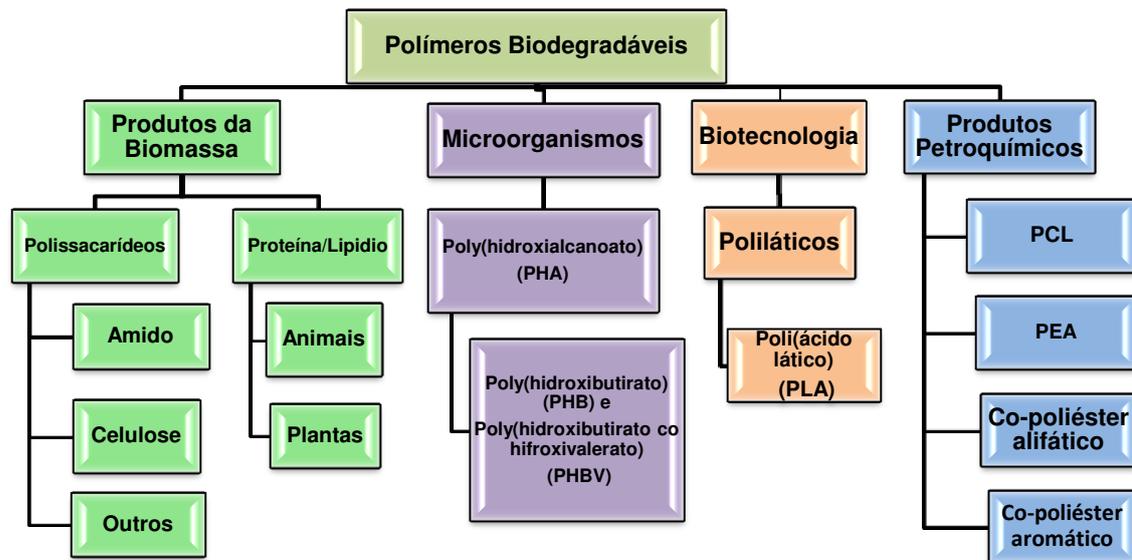


Figura 3 - Classificação dos polímeros biodegradáveis. (Avérous, 2004).

A maior parte dos polímeros biodegradáveis contém ligações hidrolisáveis de amida, por isto, os mais utilizados são os poliésteres que, por sua vez, podem ser divididos em dois grandes grupos, os alifáticos e os aromáticos. Os principais polímeros biodegradáveis são os poliésteres baseados nos ácidos hidróxi-carbônicos. Entre os mais conhecidos, destacam-se o poli(hidroxibutirato) - PHB, a poli(ϵ -caprolactona) – PCL, o poli(ácido láctico) – PLA e copoliésteres biodegradáveis comerciais (Ecoflex, da BASF, e Eastar Bio GP da Eastman Chemical Company) (Pelicano, 2008).

2.3. Poli(ϵ -caprolactona) - PCL

A poli(ϵ -caprolactona) (PCL) foi um dos primeiros polímeros sintetizados pelo grupo Carothers em 1930. Tornou-se comercialmente disponível a partir de pesquisas que visavam desenvolver polímeros sintéticos que poderiam ser degradados por microrganismos (Annwoodruff e Hutmacher, 2010).

A Poli(ϵ -caprolactona) – PCL é um poliéster linear biodegradável quimicamente, sintetizado usando monômeros obtidos de fontes fósseis, parcialmente cristalino, tendendo a decrescer sua cristalinidade com o aumento do peso molecular. Possui baixo ponto de fusão entre 60° C, temperatura de transição vítrea (T_g) de -60°C e temperatura de decomposição de 350°C, além de fácil

processabilidade e boa resistência a água, óleo e cloro (Rudnick *et al.*, 2008; Labet e Thielemans, 2009). A Figura 4 ilustra a estrutura química da PCL.

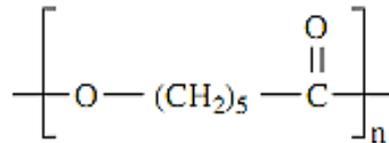


Figura 4 - Estrutura química da poli(ε-caprolactona) – PCL.
(Rudnick, 2008)

A PCL pode apresentar uma gama de pesos moleculares por meio da polimerização do monômero caprolactona, o principal método industrial de síntese é a polimerização por abertura do anel lactônico (ROP), Figura 5, os catalisadores utilizados na obtenção destes materiais envolvem compostos organometálicos a base de estanho e zinco, enzimas e mais recentemente o iodo. A polimerização por abertura do anel lactônico (ROP) pode ser realizada em massa, em solução, em emulsão ou em suspensão. Iniciadores eficientes como óxidos, carboxilatos e alcóxidos, são necessários para dar início e controlar a polimerização por ROP. Quando a polimerização é catalisada por enzimas, conseguem-se melhores resultados quando comparada a obtida por métodos químicos convencionais (Rudnick *et al.*, 2008).

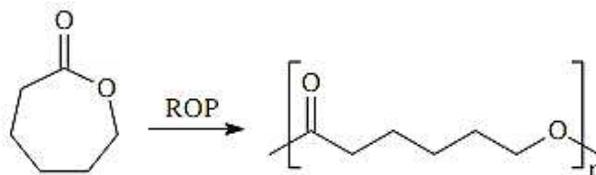


Figura 5 - Esquema da rota da PCL.
(Rudnick, 2008)

A PCL é um material biodegradável não tóxico. Sua alta permeabilidade a baixas espécies moleculares à temperatura corporal (aproximadamente a 36°C) e biocompatibilidade faz com que esse polímero seja um candidato promissor para aplicações biomédicas, tais como a dosagens controladas de fármacos e na área de engenharia de tecidos (Luciani *et al.*, 2008; Annwoodruff e Hutmacher, 2010). Sendo usado principalmente em resinas termoplásticas poliuretanas, em revestimentos de superfície, em adesivos, couro sintético e tecido, em solado para sapatos e talas

ortopédicas, sacos biodegradáveis suturas, e fibras (Funabashi *et al.*, 2007). A Figura 6 ilustra algumas aplicações mais comuns da PCL:

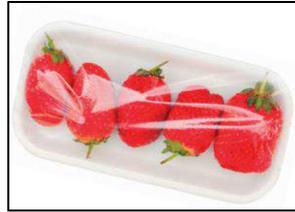


Figura 6 - Aplicações das Poli(ϵ -caprolactonas) – PCL.
(Perstorp, 2012)

A Tabela 1 apresenta a disposição comercial da PCL por alguns das principais companhias em vários países do mundo.

Tabela 1 - Principais produtores comerciais da PCL.

Nome comercial	Fornecedor	Origem	Endereço eletrônico
Tone	Union Carbide	Estados Unidos	www.unioncarbide.com
CAPA	PERSTORP	Bélgica	www.perstorp.com
Placcel	Daicel Chem. Ind.	Japão	www.daicel.co.jp/english/kinouhin/category/capro.html

Fonte: Rudnick (2008).

A Poli(ϵ -caprolactona) pode ser processada por técnicas usuais de processamento de termoplásticos, incluindo extrusão sopro e de filme, extrusão de chapas e moldagem por injeção.

2.4. Blendas Poliméricas

Blendas poliméricas são materiais formados pela mistura de pelo menos dois polímeros ou copolímeros. A preparação de blendas tem a vantagem de ser um método de obtenção de novos materiais mais rápido e econômico do que a síntese de novos tipos de polímeros, além de ser versátil, pois características diferentes podem ser obtidas apenas com a mudança da composição da mistura. Experimentalmente, elas podem ser preparadas por mistura mecânica, sendo o método mais utilizado industrialmente a extrusão, ou pela dissolução dos polímeros

em um solvente comum, seguida da evaporação do solvente, liofilização ou precipitação em um não solvente (Utracki, 1989).

Basicamente, o desenvolvimento de blendas poliméricas é fortemente dependente de dois parâmetros importantes (Sadiku-Agboola *et al.*, 2011):

- ✓ Controle da interface entre os componentes;
- ✓ O controle da morfologia.

De acordo com o comportamento de fases, as blendas poliméricas podem ser classificadas em três categorias: miscíveis, parcialmente miscíveis e imiscíveis.

A miscibilidade em blendas poliméricas depende de fatores termodinâmicos, e a existência de um estado de equilíbrio no qual os componentes da mistura sejam solúveis um no outro é o que define a miscibilidade. O critério para a miscibilidade entre polímeros é expresso pela equação da energia livre de mistura de Gibbs e (ΔG_{mist}), dada pela Equação 1 (Fox e Allen, 1986):

$$\Delta G_{mist} = \Delta H_{mist} - T \Delta S_{mist} \quad (1)$$

Onde: ΔH_{mist} é a entalpia de mistura, ΔS_{mist} é a entropia de mistura e T a temperatura (K) na qual se encontra a mistura.

A condição necessária para que haja miscibilidade é que ΔG_{mist} seja menor que zero e que $\partial^2 G / \partial \phi_i^2$ seja maior do que zero, onde ϕ_i é a fração volumétrica do componente i. A entropia da mistura (ΔS_{mist}) depende do número de moléculas presentes e está associada ao número de mols do componente i, (n_i) de acordo com a Equação 2 (Fox Allen, 1986):

$$\frac{\Delta S_{mist}}{R} = n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 \quad (2)$$

Onde: R é a constante universal dos gases. Portanto, de acordo com a relação acima, quanto maior a massa molar, menor o número de moléculas, e a entropia do sistema torna-se menor. Para sistemas poliméricos a variação da entropia de misturas não é significativamente alta e a maior contribuição para a miscibilidade é a influência da entalpia de mistura (ΔH_{mist}) na energia livre. O ΔH_{mist} tende a ser endotérmico e seu valor pode ser obtido por aproximação através do

parâmetro de interação (χ_{12}) entre os componentes 1 e 2 através da Equação 3 (Cowie, 1991):

$$\chi_{12} = \frac{V_0}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (3)$$

Onde: V_0 é o volume molar do solvente e δ_1 e δ_2 são os parâmetros de solubilidade dos polímeros 1 e 2.

Existem duas linhas de raciocínio para explicar a contribuição favorável da ΔH_{mist} no ΔG_{mist} . Na primeira, há de se considerar as interações favoráveis entre os polímeros a serem misturados, mas também devem ser consideradas interações desfavoráveis entre segmentos de cadeia ou blocos diferentes de uma mesma cadeia polimérica. A interação favorável entre cadeias de polímeros diferentes é conhecida, como por exemplo, quando dois polímeros contendo extremidades polares formam ligações intermoleculares tipo dipolo-dipolo (Cowie, 1991). Na segunda, considera-se que as interações desfavoráveis entre os segmentos de cadeia ou blocos de um mesmo polímero podem facilitar a miscibilidade com outros polímeros. Se um copolímero possui na sua cadeia segmentos de natureza química diferente com uma interação desfavorável entre eles, possivelmente irão favorecer misturas com outros polímeros, minimizando o contato entre seus próprios grupos.

Esta abordagem teórica tem sido utilizada para explicar as janelas de miscibilidade que ocorrem com blendas de copolímeros, que ocorrem numa determinada faixa de composição, cuja expressão da energia livre apresentada na Equação 1 permite a descrição do fenômeno (Utraki, 1989).

Quando um material é submetido a um esforço mecânico, a transferência de tensão de uma fase para outra ocorre na interface. Se a interação entre as fases for baixa, nesta região ocorrerá um acúmulo de tensões que acabará originando uma fratura (Utraki, 1989). Entretanto, as blendas imiscíveis podem adquirir boas propriedades mecânicas se a interface for modificada pela ação de agentes que sejam capazes de reduzir a tensão interfacial, melhorando a dispersão de uma fase na outra e, assim aumentando a adesão interfacial e estabilizando a fase dispersa contra a coalescência. Estes agentes podem ser compatibilizantes, adicionados

como um terceiro componente ou gerados *in situ*, ou então um polímero parcialmente miscível com os componentes da blenda (Folkes e Hope, 1993).

2.5. Compatibilidade e compatibilização

Enquanto miscibilidade tem um significado estritamente termodinâmico, a compatibilidade é definida em termos operacionais e, é também relativa. Uma mistura pode ser mais ou menos compatível se está mais perto ou mais distante da miscibilidade. Um sistema “totalmente compatível” é assim miscível. O grau de compatibilidade de uma blenda imiscível é medido ou determinado de acordo com o interesse aplicacional da mistura. Assim, a compatibilidade de uma determinada blenda pode estar relacionada à quão boa seja uma propriedade em particular desta. No entanto, há vários fatores envolvidos no resultado de um teste específico (por exemplo, tamanho da amostra e configuração, procedimento de teste), que não se relacionam diretamente com a compatibilidade e, há em geral, várias maneiras de alterar essas propriedades sem afetar a compatibilidade. Uma medida mais direta e significativa é a morfologia: a escala em que os polímeros são misturados, isto é, o tamanho dos domínios na separação de fases. O tamanho e o crescimento dos domínios de fases são respostas do sistema que refletem as forças motrizes termodinâmicas para separação de fases. É também importante perceber que o maior grau de compatibilidade nem sempre significa as melhores propriedades de engenharia. Em alguns casos, tais como, a modificação de impacto de polímeros, certa quantidade de separação de fases é importante para produzir propriedades desejadas. O objetivo então é conseguir um nível controlado da separação de fases (Datta e Lohse, 1996).

A compatibilização refere-se a qualquer modificação de uma blenda que aumente a sua compatibilidade. Por exemplo, pode-se ter a têmpera de uma blenda com um baixo grau de separação de fase, a qual pode ter sido congelada através da cristalização ou vitrificação de um ou de ambos os componentes. O cisalhamento ou as mudanças de pressão podem aumentar a região de miscibilidade no diagrama de fases de uma blenda, e com isso influenciar a compatibilidade em uma determinada faixa de condições (Datta e Lohse, 1996; Utracki, 2002; Sadiku-Agboola *et al.*, 2009). O uso de compatibilizantes monoméricos também pode favorecer a

compatibilização, uma vez que esses monômeros podem se difundir mais facilmente para a interface entre as fases poliméricas imiscíveis. A Figura 7 ilustra a representação esquemática da atuação de um compatibilizante monomérico, o metacrilato de glicidila (GMA), utilizado em uma blenda imiscível de Poli(ácido láctico)/Poli(ϵ -caprolactona) (Shin e Han, 2013).

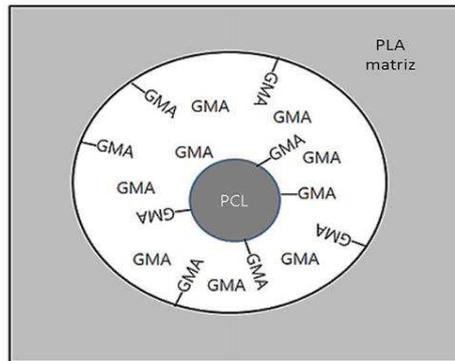


Figura 7 - Representação esquemática do GMA na blenda PLA/PCL. (Shin e Han, 2013)

Os compatibilizantes poliméricos quando adicionados a uma blenda aumentam, em geral, o grau de compatibilidade e diminuem a escala de separação de fases na mistura. O desempenho desses polímeros acontece na interface entre as fases poliméricas e por isso eles podem ser considerados como agentes tenso ativos poliméricos (Datta e Lohse, 1996; Utracki, 2002).

Neste sentido, o uso de agentes compatibilizantes tem sido empregado com bastante frequência no desenvolvimento de blendas nas quais se requirite um melhor desempenho sinérgico dos componentes envolvidos na mistura. Enfocaremos nesse tópico alguns estudos que utilizaram copolímeros ou monômeros como agentes compatibilizantes com grupos funcionais semelhantes aos empregados nesta tese:

Balsamo *et al.* (2006) investigaram a dinâmica molecular e a cinética de cristalização de blendas de Poliestireno-anidrido maléico (PSMA) com PCL, pela técnica de despolimerização termicamente estimulada (TSDC). Foram preparadas diferentes composições das misturas PSMA/PCL por extrusão e compressão de filmes, respectivamente: (0/100, 10/90, 30/70, 40/60, 70/30, 90/10, 100/0)% em peso, respectivamente. Variações na temperatura de cristalização, fusão e na cristalinidade da PCL foram observadas por DSC. Além disso, a presença de um grau entálpico assimétrico seguiu as previsões de Fox e demonstraram miscibilidade

entre os componentes da blenda. Por TSDC, verificaram-se duas dinâmicas segmentares, com diferentes composições como consequência das ligações entre as cadeias. Para a cristalização isotérmica, uma depressão acentuada foi observada no ponto de equilíbrio da T_m da PCL, através do aumento no tempo de meia-cristalização com o conteúdo de PSMA na blenda. Misturas com maior conteúdo de PCL exibiram anéis esferulíticos, com uma periodicidade que aumentou com a temperatura de cristalização e com o teor de PSMA. A mistura 40/60 apresentou uma maior miscibilidade com a existência de interações moleculares.

Jose *et al.* (2006) avaliaram o comportamento térmico e de cristalização de blendas de PA 6,6 em misturas com os copolímeros SEBS e o SEBS-g-MA. As blendas foram extrusadas e injetadas com 10, 20 e 50% em peso dos copolímeros na PA 6,6. Segundo os autores as misturas com o SEBS-g-MA são mais estáveis termicamente por TG, mostrando apenas uma temperatura máxima de degradação e uma maior energia de ativação, determinada através do método de Coatse-Redfern. As blendas PA 6,6/SEBS-g-MA apresentaram por MEV uma morfologia mais refinada e uniforme, assim como também uma melhor dispersão da fase elastomérica, o que segundo os autores, se deve a reações químicas na interface entre os grupos anidrido maléico e os grupos amina da PA 6,6. Por DSC, observou-se que a cristalinidade das blendas foi pouco afetada pela fase borrachosa nas misturas. Os autores concluíram que a melhor estabilidade térmica das blendas funcionalizadas está diretamente relacionada à melhor estabilidade morfológica das misturas.

Rosa *et al.* (2007) estudaram o efeito da adição do polietileno grafitizado com metacrilato de glicidila (PE-g-GMA) como compatibilizante nas blendas de PCL com acetato (AC). As blendas foram preparadas por evaporação do solvente (*casting*), nas proporções PCL/AC: (100/0; 80/20; 60/40; 20/80; 40/60; 0/100)% em peso, respectivamente. A incorporação de PE-g-GMA reduziu e aumentou o grau cristalinidade da PCL nas misturas 80/20 e 20/80, respectivamente, devido à reorganização das cadeias de PCL, promovida por este polímero. Não se observou mudanças na cristalinidade das demais blendas. A adição de PE-g-GMA aumentou a resistência à tração da PCL e da mistura 40/60, mas reduziu a resistência à tração e o alongamento do AC, promovendo também aumento no alongamento até a ruptura da PCL e das misturas 80/20 e 60/40 (PCL/AC). Por MEV, se observou que o PE-g-GMA aumentou a dispersão da PCL na blenda, o que indicou uma maior

interação entre as cadeias poliméricas. Os autores concluíram que o PE-g-GMA é um eficiente compatibilizante para blendas PCL/AC.

Pracella *et al.* (2010) estudaram compósitos de PS/fibras de celulose e PS/aveia compatibilizadas com os copolímeros contendo grupos reativos (SEBS-g-MA, PEG e PSMA). A adição dos copolímeros aos compósitos de PS/celulose determinou uma mudança significativa da morfologia com melhor adesão interfacial e redução dos fenômenos de arrancamento. Já para os compósitos de PS/aveia e PS/CaCO₃, a adição de PEG e SEBS-g-MA, respectivamente, causou uma melhoria da dispersão e nas interações interfaciais. Os autores verificaram interações entre o anidrido maléico e os grupos hidroxila das fibras de celulose, devido a deslocamentos as bandas de estiramentos do grupo (-CO) e do éster (-COO) referentes ao espectro da celulose. As amostras compatibilizadas apresentaram um aumento significativo do módulo de elasticidade para a composição PS/celulose (60/40) com a adição de PSMA (16 pcr), enquanto que a resistência a tração e o alongamento na ruptura diminuíram. Caso contrário ocorreu com a adição do SEBS-g-MA, o que causou um comportamento dúctil, com menor módulo e aumento do alongamento à ruptura, o que segundo os autores, pode ter sido devido ao bloco elastomérico do etileno-butileno.

Chee *et al.* (2013) desenvolveram blendas de PLA/PCL por fusão. O metacrilato glicídila (GMA) foi adicionado como agente de compatibilização reativa, para melhorar a adesão interfacial entre as fases imiscíveis do PLA e PCL. A influência do GMA nas propriedades mecânicas e morfológicas das misturas foi estudada. Com a adição de GMA como agente de compatibilização as propriedades de alongamento e a resistência ao impacto foram superiores. A análise da superfície de fratura das amostras obtidas por MEV revelou uma aparência mais refinada, o que indica uma melhor dispersão quando adicionado o GMA.

Chevallier *et al.* (2013a) sintetizaram o copolímero estireno-etileno-butileno-estireno enxertado com policarbonato (SEBS-g-PC) partindo do SEBS-g-MA através da reação em um misturador interno com catalisadores organometálicos e bases fortes. O enxerto de cadeias de policarbonato no SEBS-g-MA foi possível por reações diretas e indiretas entre o carbonato e o grupo anidrido maléico, acompanhadas por reações de descarboxilação. Após a síntese e escolha do catalisador ideal para a formação do SEBS-g-PC, Chevallier *et al.* (2013b) investigaram o efeito desse copolímero na compatibilização da blenda de

poli carbonato/poliestireno - PC/PS com concentração de (70/30)% em peso, respectivamente. O copolímero foi utilizado nas concentrações de 1,125; 2,5 e 5% em peso. Por MEV, observou-se um refinamento na morfologia com diminuição do tamanho médio das partículas de PS com o aumento do SEBS-g-PC na mistura. Nos ensaios reológicos, verificou-se uma diminuição da viscosidade complexa com aumento da quantidade do copolímero. A adição do compatibilizante deslocou a T_g do PS para valores superiores, verificados por ensaios de DSC e DMA. Assim como também, aumentou o alongamento a ruptura e resistência ao impacto das misturas, sem reduzir significativamente a resistência à tração e o módulo de elasticidade, especialmente quando se adicionou 5% de SEBS-g-PC.

Shabbir *et al.* (2013) melhoraram a estabilidade térmica e morfológica do PS funcionalizando o polímero com amina (NH_2), obtendo assim o APS. Após isso, os autores processaram por mistura reativa APS com o PE-g-MA nas proporções 0 a 100% em peso de APS. Por comparação as blendas PS/PE-g-MA foram preparadas também. Os resultados de FTIR indicaram reações por ligações de hidrogênio entre os grupos amina e os grupos anidrido maléico na blenda APS/PE-g-MA. O aumento do teor de APS diminuiu o grau de cristalinidade das misturas. Por TG, verificou-se que as misturas com 90 e 20% de APS foram mais estáveis termicamente quando comparadas as misturas PS/PE-g-MA. A morfologia das blendas APS/PE-g-MA apresentou superfície rugosa e uma diminuição no tamanho dos domínios dispersos, aumentando a miscibilidade do sistema a ponto de não ser possível a distinção das fases. Segundo os autores as melhores propriedades térmicas e morfológicas foram obtidas para a composição APS/PE-g-MA (90/10).

Shin e Han (2013) estudaram o efeito da radiação de feixe de elétrons na compatibilização da blenda PLA/PCL com o GMA. A blenda foi extrusada na proporção PLA/PCL (80/20)% em peso, com 3 pcr de GMA e, posteriormente irradiadas por doses de feixes de elétrons de 5, 10, 20, 50 e 100 kGy e, injetadas. A morfologia da superfície de fratura sob tração da blenda irradiada a 10 kGy apresentou maior deformação, sendo difícil discernir as fases PCL e PLA, quando comparada a mistura sem irradiação. As blendas irradiadas com intensidades até 10 kGy apresentaram características de materiais dúcteis, com um maior aumento no alongamento até a ruptura do que as misturas irradiadas a 0 kGy (sem irradiação), o que foi atribuído a reações químicas provocadas pela radiação nos polímeros. Os resultados morfológicos indicaram que o GMA se localizou na interface, contribuindo

com isso para o desenvolvimento de uma morfologia mais fina da fase dispersa de PCL na blenda.

Zhang *et al.* (2013) estudaram blendas de PLA com o copolímero de etileno/acrilato de metila/metacrilato de glicidila (EMA-GMA) nas concentrações PLA/EMA-GMA (90/10; 80/20 e 70/30)% em peso, visando melhorar a tenacidade e a cristalização do PLA. As blendas foram processadas em misturador interno e moldadas por compressão. Após o estudo concluiu-se que o EMA-GMA atuou aumentando a taxa de cristalização e o grau de cristalinidade final do PLA. A blenda PLA/EMA-GMA (80/20) foi a que apresentou maior resistência ao impacto e maior alongamento até a ruptura dentre as composições estudadas.

Silva (2014) desenvolveu blendas de PLA/PCL com três copolímeros diferentes: etileno-acrilato de metila (EMA), etileno-metacrilato de glicidila (E-GMA) e o EMA-GMA. As blendas foram extrusadas e injetadas nas seguintes composições: PLA/PCL (90/10 e 80/20)%, PLA/copolímeros (90/10)% e PLA/PCL/Copolímeros (80/10/10)% em peso. As propriedades mecânicas apresentaram redução nos valores do módulo e na resistência à tração e um aumento no alongamento e na resistência ao impacto para todas as composições quando comparadas com o PLA puro, principalmente para as composições com o copolímero EMA-GMA. Por MEV, observaram-se mudanças significativas na morfologia em função da composição das blendas. Os ensaios reológicos mostraram um aumento no módulo de armazenamento em todas as composições. A partir do ensaio de reometria capilar foi visto que houve redução da viscosidade aparente e da tensão de cisalhamento sob altas taxas de cisalhamento para todas as composições.

2.6. Blendas de Poli(ϵ -caprolactona) (PCL)

A PCL é um polímero cristalizável e com características elásticas que têm sido amplamente aproveitadas para melhorar a ductilidade de algumas resinas poliméricas (Vilay *et al.*, 2010). Assim como sua capacidade de formar blendas e copolímeros compatíveis com uma gama de outros polímeros torna a PCL utilizável para melhorar as propriedades mecânicas, processabilidade e permeabilidade dos materiais, expandindo com isso suas aplicações (Kelly *et al.*, 2013). Alguns estudos têm sido conduzidos no preparo e desenvolvimento de misturas de PCL tanto com polímeros biodegradáveis quanto com polímeros convencionais:

Rosa *et al.* (2005) investigaram as propriedades térmicas e mecânicas de misturas de PCL com o acetato de celulose (AC) (PCL/AC) em diferentes proporções (100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80 e 0/100)% em peso, respectivamente, com e sem a adição de 10% em peso de polietileno glicol (PEG 400 e PEG 1500). A adição de PEG aumentou a temperatura de fusão cristalina (T_m) da PCL e AC em todas as formulações contendo AC, apresentando maiores valores para a adição com o PEG1500, assim como também aumentou a cristalinidade da fase PCL nas misturas, o que segundo os autores sugere uma forte interação dos grupos hidroxil do PEG com as cadeias do CA, alterando a organização da cadeia da fase PCL. A incorporação de PEG reduziu a resistência à ruptura das misturas contendo até 40% CA, mas aumentou estes valores para as blendas contendo $\geq 60\%$ de AC. Por MEV, se verificou imiscibilidade e a fraca adesão de fases das blendas.

O comportamento mecânico, morfológico e de cristalização de blendas de PCL com poli(L-ácido láctico) (PLLA) e com poli(D-ácido láctico) (PDLLA) foi estudado por López-Rodríguez *et al.* (2006). Por DSC e DMA das blendas, se observou a presença de duas temperaturas de transição vítrea (T_g) próximas a dos componentes puros. Verificou-se que ocorreu uma mudança da posição do pico tan δ de 64 para 57°C por DMA, sugerindo uma miscibilidade parcial do PCL na fase rica em PLA. Por MEV, constatou-se a separação de fases e uma transição na morfologia das fases para domínios interligados. Verificou-se valores do módulo de Young entre 5,2 e 0,4 GPa, resistência entre 56 e 12 MPa e, alongamento na ruptura variando entre 1 e 400% para as blendas.

Simões *et al.* (2009) estudaram as propriedades mecânicas de blendas de PCL/PLA em uma faixa de composição de (0 – 100)% em peso, com incrementos de 25% de PLA. As blendas foram extrusadas e moldadas por injeção. Os autores utilizaram modelos matemáticos preditivos para o módulo de elasticidade e para a tensão de escoamento. A imiscibilidade das blendas foi confirmada por DSC, com a verificação de dois picos de fusão independentes. Verificou-se que nenhuma das blendas rompeu durante o ensaio de tração, constatando-se também que a adição da PCL aumentou o alongamento até a ruptura e a resistência ao impacto das blendas. A morfologia das blendas foi analisada por MEV, nas quais os autores observaram separação de fases para todas as misturas PCL/PLA, com a fase do PLA de geometria esférica e dispersa na matriz de PCL e com algum grau de

deformação, dando lugar a inversão de fases quando o conteúdo de PCL foi inferior a 50%.

Vilay *et al.* (2010) compatibilizaram a blenda imiscível PLLA/PCL (70/30) (% m) com 0.5, 1 e 2 pcr do copolímero em bloco poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) – (PEO-PPO-PEO). As blendas foram extrusadas e moldadas por compressão. Por MEV, observou-se a separação de fases na blenda sem compatibilizante e, após a adição e aumento do PEO-PPO-PEO na blenda, observou-se que os domínios esféricos de PCL diminuíram consideravelmente. Na presença do copolímero, verificou-se por FTIR e RMN uma indicação da existência de interações entre o PLLA e a PCL. Por DRX, constatou-se o deslocamento dos picos característicos da PCL para ângulos menores, o que segundo os autores se deve a uma melhoria na miscibilidade. Por DSC, observou-se que a adição do copolímero a mistura promoveu uma parcial miscibilidade de fases, já as curvas termogravimétricas não indicaram aumento da estabilidade térmica das blendas com a adição do mesmo. A energia dissipada por impacto das blendas compatibilizadas foi consideravelmente superior comparada às blendas sem compatibilizante e ao PLLA puro. Em geral, o PEO-PPO-PEO pode ser utilizado para melhorar a tenacidade e compatibilidade de blendas PLLA/PCL.

Rao *et al.* (2011) estudaram as propriedades reológicas e mecânicas de blendas de Poli(ácido láctico)/Poli(ϵ -caprolactona) (PLA/PCL) em teores de 10, 20 e 30% em peso de PCL na matriz de PLA, obtidas em um Haake Rheomix e moldadas por compressão. Por reometria de placas paralelas, observou-se que a PCL tem maior viscosidade e elasticidade do fundido do que o PLA, assim como também, estas propriedades aumentaram com aumento no teor de PCL das blendas. Por MEV, evidenciou-se que a PCL foi uniformemente dispersa na matriz de PLA e que as blendas com maior teor de PCL, apresentaram uma morfologia da superfície de fratura com características dúcteis. As blendas exibiram um aumento no alongamento até a ruptura e resistência ao impacto e, diminuição da tensão até a ruptura quando comparadas ao PLA puro. A blenda PLA/PCL (80/20) exibiu maior capacidade de alongamento até a ruptura e resistência ao impacto que as demais. Os autores afirmaram que a adição de PCL melhorou significativamente a processabilidade na extrusão do PLA.

Noroozi *et al.* (2012) desenvolveram blendas de PCL/PLA visando estudar suas propriedades térmicas e reológicas. Os resultados obtidos por DSC mostraram

dois picos de fusão distintos, o que foi um indicativo da imiscibilidade das composições. A partir da morfologia das blendas com até 40% de PCL, observou-se a fase da PCL dispersa na matriz do PLA e acima desta concentração verificou-se uma morfologia co-contínua, a qual se tornou novamente dispersa para concentrações de PCL superiores a 60% em peso na mistura. As propriedades viscoelásticas foram investigadas utilizando reometria rotacional e apresentam resultados significativos para o G' em baixas frequências, ou seja, o aumento do módulo de armazenamento é mais uma indicação de sistema imiscível, corroborando com os resultados obtidos por DSC.

Matta *et al.* (2014) processaram e caracterizaram blendas de PLA/PCL com (90/10; 80/20 e 70/30)% em peso, respectivamente. As composições foram extrusadas e moldadas por compressão. Por MEV, observaram-se partículas de PCL uniformemente distribuída na matriz do PLA e que estas partículas tiveram seu tamanho aumentado com o aumento do teor de PCL nas misturas. A entalpia de cristalização e o grau de cristalinidade diminuíram com o aumento do teor de PCL. O módulo de armazenamento e o $\tan \delta$ também diminuíram com o aumento da quantidade de PCL na blenda. Por reometria rotacional, se observou que a adição da PCL resultou em um aumento gradual da viscosidade das misturas e da tensão de cisalhamento, estando os valores dentro da faixa de valores dos polímeros puros.

Apesar da vasta quantidade e do crescente interesse na síntese e desenvolvimento de blendas poliméricas PCL/polímeros biodegradáveis e/ou polímeros convencionais/PCL, ainda se têm a necessidade de aprofundamento no estudo da PCL. Haja vista também, que não se observa de maneira frequente, conforme as literaturas citadas anteriormente, o processamento destas blendas e muito menos da PCL pura utilizando a moldagem por injeção, seja em estudos das propriedades mecânicas, térmicas, reológicas e morfológicas. Esses estudos em sua maioria são processados por moldagem por compressão, o que possivelmente apresentaram resultados diferentes devido ao tipo de processamento empregado. Tal fato mostra a relevância no estudo e processamento das blendas PS/PCL e da PCL pura a partir da moldagem por injeção, tal como neste trabalho.

2.7. Blendas poliméricas com Poliestireno (PS)

A preparação e caracterização de blendas com polímeros convencionais/poliéster biodegradável têm sido estudadas por alguns pesquisadores, principalmente, com o intuito de diminuir custos, aumentar a processabilidade e a degradabilidade desses polímeros. Enfocaremos nesta seção alguns estudos com blendas de PS/poliésteres biodegradáveis:

Biresaw e Carriere (2004a) estudaram a compatibilidade de blendas de Poliestireno cristal-PS/poliésteres biodegradáveis. As composições foram preparadas com intervalos de 25% em peso do PS com: o poli(ácido láctico) - PLA, a poli(ϵ -caprolactona) - PCL ($M_n = 80.000$ g/mol) e o poli(tetrametileno adipato-co-tereftálico) – PTAT em uma extrusora e moldadas por injeção. Para cada composição foi utilizado um perfil de temperatura na extrusora. As propriedades mecânicas obtidas por tração para 25% de PS mostraram que a tensão de escoamento e o módulo de escoamento das misturas seguem a ordem: PLA/PS > PCL/PS > PTAT/PS. As tensões interfaciais obtidas a partir do método de retração de fibras embebidas também foram observadas, os valores obtidos concordam com a ordem das propriedades de tração. Os autores relataram que a compatibilidade entre PS e PCL é melhor do que entre PTAT/PS, enquanto que a compatibilidade entre o PLA/PS não foi avaliada, devido a ser possível obter apenas 25% de PS na mistura.

Biresaw *et al.* (2004b), investigaram a adesão interfacial em modelos de blendas de PS/PCL e PS/PTAT usando o método de fratura com duplo feixe assimétrico. Para esse estudo os polímeros foram moldados separadamente e cortados em 4 tamanhos iguais e posteriormente soldados através da moldagem por compressão. Por meio dos experimentos de fratura nos modelos das blendas, verificou-se que a taxa de liberação de energia da tensão crítica diminuiu na ordem (PCL/PS) > (PTAT/PS), o que foi o oposto ao observado para a adesão interfacial destas blendas, devido a uma melhor compatibilidade entre PCL/PS quando comparada a blenda PS/PTAT.

Visando dar continuidade ao trabalho anteriormente citado e verificar a existência de interações moleculares entre a PCL e o PS, Mohamed *et al.* (2007) estudaram as blendas de PS/PCL deste sistema por espectroscopia fotoacústica no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR-PAS), TG e calorimetria

exploratória diferencial modulada (MDSC). Por TG, observou-se que as misturas com maior teor de PCL tiveram um aumento na temperatura de degradação e subtração de dois eventos de decomposição, quando comparados aos polímeros puros. Por DSC, verificou-se que os valores de T_m e T_c da PCL diminuíram sutilmente com o aumento no teor de PS, assim como também para os valores de ΔH_m e ΔH_c que mostraram uma relação linear com a concentração de PS. Por meio do FTIR-PAS, observou-se um pequeno deslocamento da banda referente ao grupo carbonila ($5 - 8 \text{ cm}^{-1}$) da PCL, o que foi atribuído a ligações n- π da carbonila com os elétrons π do anel aromático do PS, com a formação de um complexo ou mudanças estruturais secundárias. Segundo os autores, todos esses resultados corroboram entre si de modo a indicar a existência de interações entre o PS e a PCL e, conseqüentemente miscibilidade.

Sandoval *et al.* (2007) analisaram o efeito da adição do copolímero estireno/hidroxi-estireno (E/HE), que foi sintetizado em blocos e aleatoriamente, como agente interfacial da blenda PS/PCL (80/20)% em peso. O teor do copolímero usado foi de 5% em peso. Os polímeros foram misturados em um homogeneizador e, posteriormente imersos em um banho de N_2 líquido, a fim de congelar a morfologia da mistura. A mistura foi reaquecida até $210 \text{ }^\circ\text{C}$, usando um DSC (taxa de 40°C/min) e mantendo a essa temperatura durante 30, 100, e 240 minutos e posteriormente analisadas por MEV para a temperatura de 240 minutos. A adição do copolímero em blocos provocou uma maior redução no tamanho e coalescência dos domínios de PCL na blenda. No entanto, o efeito do copolímero aleatório diminuiu a intensidade do pico de cristalização da PCL, o que foi atribuído a um comportamento de cristalização confinado e a possíveis ligações dos átomos de oxigênio da PCL com o hidrogênio das unidades de HE. Os autores concluíram que pequenas quantidades de hidroxi-estireno incorporadas no copolímero alteram significativamente a morfologia e as propriedades da mistura, e que a distribuição das unidades de SH no copolímero desempenha um papel importante na blenda.

Hamad *et al.* (2010) estudaram as propriedades reológicas e mecânicas da blenda Poli(ácido láctico)/Poliestireno (PLA/PS) com diferentes proporções de PLA (100, 70, 30 e 50)% em peso. As blendas foram extrusadas e moldadas por injeção. As propriedades reológicas foram obtidas em um reômetro capilar. Verificou-se que a mistura PLA/PS é pseudoplástica ao longo de uma gama de velocidades de cisalhamento, o que foi atribuído ao alinhamento das cadeias poliméricas na direção

da tensão de cisalhamento. As propriedades mecânicas sob tração indicaram que a tensão e o alongamento até a ruptura aumentaram para conteúdos acima de 40% de PLA e indicaram fortemente que a mistura PLA/PS é imiscível. Os autores concluíram que a alta viscosidade aparente (em comparação com o PLA puro) e a total biodegradabilidade da blenda com 70% de PLA, mostraram-se adequadas para a produção de um material com baixo custo, semibiodegradabilidade e processabilidade melhorada.

Em outro trabalho, Hamad *et al.* (2011) estudaram o efeito da reciclagem na reologia e propriedades mecânicas apenas da blenda PLA/PS (50/50)% em peso. A blenda foi extrusada e injetada e, após isso os corpos de prova foram reprocessados (extrusados e injetados) por quatro vezes. Os resultados reológicos mostram que a viscosidade aparente da mistura diminui com o aumento do número de processamento, o que foi atribuído à redução dos pesos moleculares. Além disso, verificou-se que o comportamento de fluxo da mistura tornou-se mais sensível a taxa de deformação e temperatura no final do processo de reciclagem. As propriedades mecânicas das blendas diminuíram com o aumento do número de processamentos. A menor alteração foi para o módulo de elasticidade, ocorrendo uma alteração maior para a tensão e deformação até a ruptura. De acordo com o trabalho, os resultados indicam que o resíduo PLA/PS é adequado para ser reutilizado como um aditivo durante a composição de misturas de PLA/PS ou para os polímeros puros (PLA, PS).

Ainda segundo Hamad *et al.* (2012), apesar da estabilidade térmica e processabilidade do PLA ter sido melhorada nas blendas PLA/PS, as propriedades mecânicas foram comprometidas. Logo, visando reparar essas desvantagens os autores prepararam blendas binárias e ternárias com PLA, PS e Acrilonitrila-Butadieno-Estireno (ABS), com teores de ABS variando (5, 10, 15 e 20)% pcr nas blendas. As propriedades mecânicas e reológicas foram estudadas e os experimentos reológicos foram obtidos em um reômetro capilar. Os resultados reológicos mostraram que as blendas ternárias (PLA/PS/ABS) tem comportamento pseudoplástico e, a viscosidade de cisalhamento verdadeira foi maior que nas misturas binárias (PLA/PS). A viscosidade nas blendas PLA/PS diminui com o aumento no teor do PLA, o que foi atribuído à baixa viscosidade do PLA. Os resultados mecânicos mostraram que a tensão na ruptura e o módulo de Young das misturas ternárias são melhores do que das misturas binárias. De acordo com os

autores a blenda PLA/PS (50/50) com 5 pcr de ABS mostrou boas propriedades mecânicas.

Imre *et al.* (2014) produziram misturas a partir da matriz do PLA com o PS, o poli(metil metacrilato) – PMMA e o policarbonato – PC. Os polímeros foram misturados em um homogeneizador e moldados por compressão, na proporção de (0 – 100)% em peso de PLA. As misturas PLA/PS apresentaram uma morfologia grosseira com maiores tamanhos de partículas, o que conduziu a piores propriedades mecânicas, enquanto que as blendas PLA/PMMA apresentaram domínios dispersos menores com um alongamento até a ruptura variando continuamente com a composição. As interações entre os componentes foram estimadas por quatro métodos diferentes: por determinação do tamanho das partículas dispersas, cálculo do parâmetro de interação de Flory-Huggins, parâmetros de solubilidade e por a avaliação quantitativa da composição de dependência da resistência à tração. Todas as abordagens conduziram ao mesmo resultado, indicando forte interação para a blenda PLA/PMMA e fraca interação para a mistura PLA/PS.

Hamad *et al.* (2015) investigaram a compatibilidade e a transferência de tensão utilizando as medidas de tensão até a ruptura obtidas pelo ensaio de tração da blenda PS/PLA. Os autores aplicaram modelos matemáticos para os cálculos do parâmetro de interação e de transferência de tensão entre os componentes. Os resultados mostraram que a mistura contendo 50 e 75% em peso de PLA apresentaram melhores propriedades mecânicas e, além disso, os cálculos de transferência de tensão exibiram um grau mais elevado de compatibilidade para estas misturas. A boa compatibilidade entre as fases foi confirmada pela presença de uma única T_g , por meio de análises por DSC, o que foi atribuída a ligações (n- π) entre os elétrons do grupo carbonila do PLA com os elétrons anel aromático do PS.

Diante do exposto, observa-se que embora alguns pesquisadores já tenham estudado o comportamento físico e químico de misturas de poliestireno com polímeros biodegradáveis, ainda se faz necessário investir esforços maiores no sentido de elucidar o comportamento, a influência e a contribuição conjunta ou individual desses componentes em misturas poliméricas. Além disso, pode-se ressaltar o vasto campo de inovação tecnológica que estas blendas podem alcançar, na produção de materiais ecologicamente sustentáveis que diminuam o impacto

ambiental causado pelos polímeros convencionais, a exemplo do PS, mesmo quando se tem a sua substituição em partes, tal como neste trabalho de tese.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Toda a metodologia de processamento dos polímeros puros e blendas empregadas neste trabalho se referem a 1ª e 2ª etapas.

3.1. Materiais

Os Poliestirenos cristal PS 145D[®], I.F= 17 g/10 min (200 °C/ 5 Kg), densidade=1,04 g/cm³ e o PS 158K Q611[®], I.F= 4,5 g/10 min (200 °C/ 5 Kg) e densidade=1,04 g/cm³, fabricados pela Unigel S.A. Os poliestirenos foram denominados neste trabalho de “PS145D” e “PS158K”, respectivamente.

A Poli(ε-caprolactona) – PCL, CAPA 6500[®], I.F= 28 g/10 min (190 °C/ 2,16 Kg), fabricada pela Perstorp Winning Fórmulas. A Figura 8 ilustra os grânulos dos polímeros utilizados neste trabalho.

As fichas técnicas desses polímeros se encontram nos Anexos A e B.

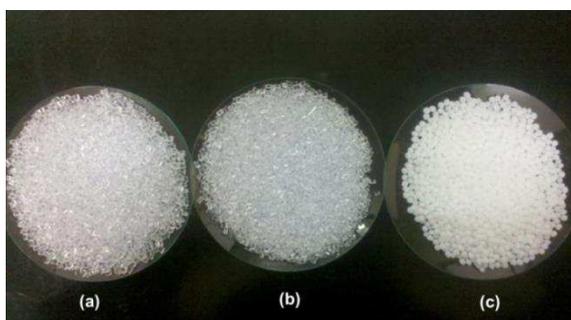


Figura 8 - Grânulos dos polímeros utilizados (a) PS145D (b) PS158K e (c) PCL.

O copolímero de etileno-metacrilato de glicidila (E-GMA), Lotader[®] AX 8840, fabricado pela Arkema. Densidade de 0,94 g/cm³, IF = 5 g/10 min (190°C/2,16 kg), módulo de elasticidade de 104 MPa, contendo 8% de metacrilato glicidila. A Figura 9 ilustra a estrutura química do E-GMA.

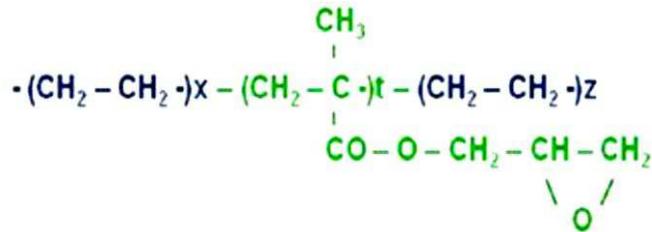


Figura 9 - Estrutura química do E-GMA
(Brito, 2011)

O copolímero de etileno-acrilato de metila-metacrilato de glicidila (EMA-GMA), Lotader[®] AX 8900, Arkema. Densidade de 0,95 g/cm³, IF = 6 g/10 min. (190°C/2,16 kg), módulo de elasticidade de 8 MPa. Contém 24% de acrilato de metila e 8% de metacrilato glicidila. A estrutura química do EMA-GMA está representada na Figura 10:

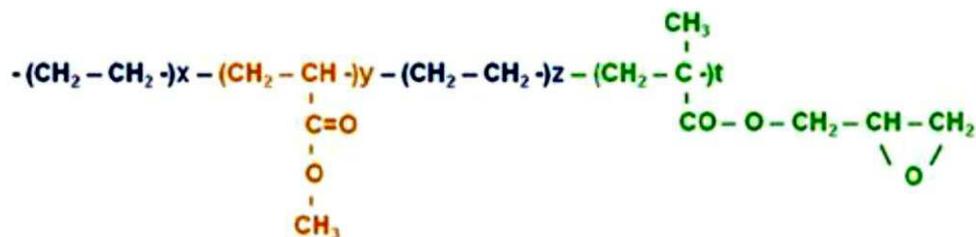


Figura 10 - Estrutura química do EMA-GMA.
(Brito, 2011)

O copolímero em bloco estireno-(etileno-butileno)-estireno grafítizado com anidrido maléico – (SEBS-g-MA) fabricado pela Kraton Polymers, nome comercial, Kraton FG 1901G[®], com conteúdo de 30% de estireno, 1,4 – 2,0% de anidrido maléico inserido nos blocos do etileno-butileno, IF = 5 g/10 min (200°C/ 5Kg). A Figura 11 ilustra a estrutura química do SEBS-g-MA.

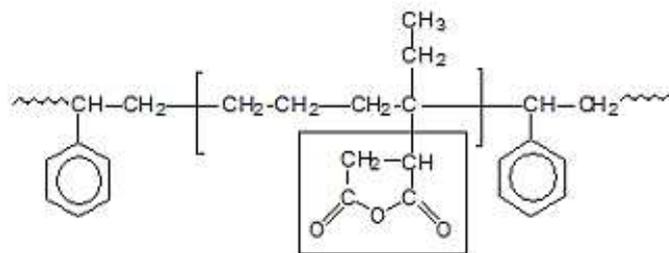


Figura 11 - Estrutura química do SEBS-g-MA
(Pracella *et al.* 2010).

As fichas técnicas dos copolímeros estão apresentadas no Anexo C deste trabalho.

3.2. Metodologia

3.2.1. Preparação das blendas

Na primeira etapa da tese foram preparadas blendas binárias de poliestireno/poli(ϵ -caprolactona) nas seguintes proporções (massa/massa)%, conforme Tabela 2.

Tabela 2: Composições das blendas binárias.

Nomeclatura	PS (%m)	PCL (%m)
PS145D	100	-
PS145D/PCL (75/25)	75	25
PS145D/PCL (50/50)	50	50
PS145D/PCL (25/75)	25	75
PS158K	100	-
PS158K/PCL (75/25)	75	25
PS158K/PCL (50/50)	50	50
PS158K/PCL (25/75)	25	75
PCL	-	100

Na segunda etapa do trabalho blendas ternárias foram preparadas com a adição de 5% dos copolímeros na blenda escolhida para dar continuidade ao trabalho, ou seja, 5% dos copolímeros na blenda PS145D/PCL 75/25. Logo, visando manter a proporção de PCL na blenda e com isso estudar o efeito desta e dos agentes compatibilizantes nas misturas, foram preparadas as seguintes composições apresentadas na Tabela 3:

Tabela 3 - Composição das blendas ternárias.

Nomeclatura	PS (%m)	PCL (%m)	Copolímero (%m)
PS/PCL/E-GMA	70	25	5
PS/PCL/EMA-GMA	70	25	5
PS/PCL/SEBS-g-MA	70	25	5

As composições foram processadas em uma extrusora dupla rosca corrotacional interpenetrante Coperion ZSK18K. Antes da mistura por extrusão, os materiais foram misturados a frio manualmente para promover uma maior

homogeneização. O perfil de temperatura utilizado na extrusora foi de 180°C – 185°C – 185°C - 190°C – 190°C – 200°C – 200°C, com velocidade da rosca a 250 rpm e taxa de alimentação de 4kg/h. Após a extrusão, o material foi granulado e seco a 40°C, em estufa a vácuo durante 24h. As blendas obtidas por extrusão foram moldadas por injeção em uma injetora Fluidmec, Modelo H3040 para obtenção de corpos de prova segundo as normas ASTM. A temperatura de moldagem foi de aproximadamente 160° C e temperatura do molde de 20°C.

A Figura 12 ilustra a representação esquemática do processamento das composições (poliestirenos puros, blendas e poli(ε-caprolactona) pura).

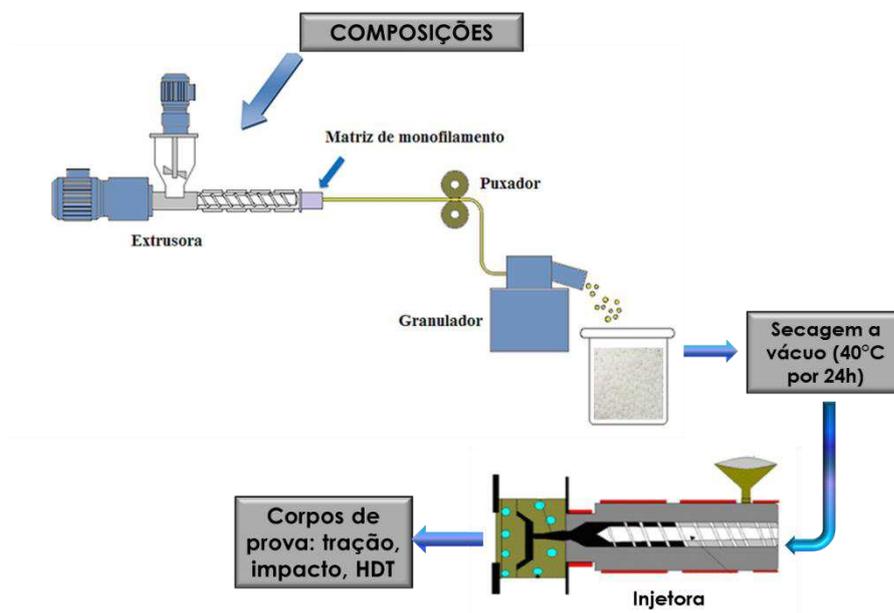


Figura 12 – Representação esquemática do processamento das composições.

A Figura 13 ilustra o perfil de rosca utilizada no processamento das blendas e dos polímeros puros. A configuração da rosca possui seções de mistura com elementos dispersivos e distributivos. A zona de alimentação principal dos materiais pré-misturados está indicada na figura com a seta para baixo. As setas voltadas para cima são de pontos de degasagem (*vents*).

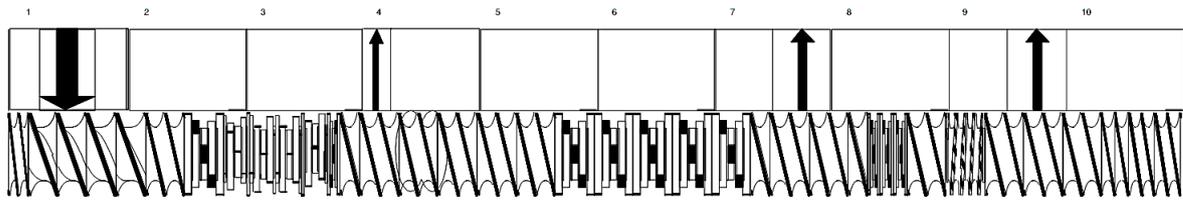


Figura 13 - Perfil de rosca da extrusora dupla rosca corrotacional Coperion ZSK 18K.

Após a moldagem por injeção, os corpos de prova foram condicionados em um dessecador até o momento das caracterizações. Algumas dificuldades foram encontradas na moldagem por injeção devido a diferenças entre as temperaturas de moldagem do PS com a PCL, uma vez que temperatura de fusão da PCL é baixa ($\approx 60^{\circ}\text{C}$), quanto maior o teor de PCL nas blendas mais difícil se tornava a solidificação dos corpos de prova, sendo assim, a composição com 75% em peso de PCL nas misturas (PS/PCL 25/75), utilizada na 1ª etapa do trabalho, não foi moldada por injeção, uma vez que para fins comparativos teríamos que manter os mesmos parâmetros de processamento das demais blendas e, as temperaturas tanto do canhão da injetora quanto do molde foram relativamente altas para essas misturas, dificultando com isso a moldagem dos corpos de prova.

A Figura 14 apresenta as fotografias dos corpos de prova obtidos na 1ª etapa por tração para: o poliestireno puro (PS), blendas binárias (PS/PCL 75/25; PS/PCL 50/50) e poli(ϵ -caprolactona) pura. Os poliestirenos puros e as blendas binárias produzidas com as duas matrizes poliméricas (PS145D e PS158K) apresentaram visualmente sempre a mesma coloração, logo, estão apresentadas aqui somente as fotografias representativas.



Figura 14 - Fotografia dos corpos de prova de tração, (a) poliestireno puro, (b) PS/PCL (75/25), (c) PS/PCL (50/50) e (d) poli(ϵ -caprolactona) pura.

3.3. Caracterização das blendas

3.3.1. Reometria de Torque

Para o estudo reológico das blendas e polímeros puros na 1^a e 2^a etapas foi utilizado um misturador fechado Rheocord 600 acoplado a um equipamento Haake System 90, pertencente a UFCG. Utilizou-se no equipamento rotores do tipo roller, operando a uma velocidade de 50 rpm e temperatura de 200°C (poliestirenos puros, blendas e PCL pura), sob atmosfera de ar.

Segundo Bretas e D'Avila (2000), para o caso do misturador, considerando o processamento de uma resina termoplástica no estado fundido, a viscosidade pode ser calculada pela seguinte relação, Equação 3.

$$\eta = \frac{k_1 \tau}{k_2 \gamma} = K \frac{T}{N} \quad (3)$$

Onde, τ é a tensão de cisalhamento (dynas/cm²), γ = taxa de cisalhamento (s⁻¹), T é o torque (N.m) e, N a velocidade dos rotores (rpm). As constantes k_1 , k_2 e k são constantes geométricas que dependem das características do sistema (tipo de pás do misturador). Apesar de o sistema produzir taxas de cisalhamento não-constantas, o valor dessa viscosidade é aproximado. Portanto, entende-se que o

torque é diretamente proporcional à viscosidade do material nas condições de processamento.

Na 2ª etapa do trabalho, utilizou-se 10%, 30% e 50% dos copolímeros (um excesso de copolímero) no PS e na PCL, visando avaliar possíveis interações, miscibilidade e/ou reatividade entre estes componentes, prevendo assim o que poderá ser reproduzido no processamento quando os mesmos forem misturados simultaneamente na extrusora.

3.3.2. Reometria Capilar

O comportamento reológico a altas taxas de cisalhamento do PS puro e das blendas binárias e ternárias realizado na 2ª etapa, foi avaliado em um reômetro capilar modelo SR20 da Instron/Ceast, pertencente a UFCG. Foi utilizado um capilar com razão $L_c/D_c = 30$ e diâmetro (D_c) de 1mm a temperatura de 200°C (temperatura de extrusão), varrendo a taxas de cisalhamento compreendidas entre 100 e 10000 s^{-1} . Esta faixa foi escolhida em função dos processos de moldagem por extrusão e injeção desenvolverem taxas de cisalhamento nesta ordem de grandeza, sendo o processo por injeção as taxas mais elevadas. As análises foram realizadas nas amostras obtidas após a extrusão.

3.3.3. Ensaio Mecânico de Tração

Os ensaios de tração foram realizados numa máquina universal de ensaios EMIC DL 2000, pertencente a UFCG, com velocidade de 5,0 mm/min para os poliestirenos, blendas binárias e ternárias (1ª e 2ª etapas) e, para a PCL pura com velocidade de 50,0 mm/min, carga de 200 Kgf, de acordo com a norma ASTM D 638 – 99. Os ensaios foram conduzidos em temperatura ambiente. Os valores foram obtidos a partir da média de oito corpos de prova ensaiados. Todos os corpos de prova foram ensaiados após 8 dias da moldagem por injeção. Os gráficos de tensão x deformação obtidos do ensaio estão apresentados no Apêndice B.

3.3.4. Modelagem preditiva

Modelos preditivos foram usados para o cálculo do módulo de elasticidade das blendas binárias, com a finalidade de prever diferentes comportamentos interfaciais entre os componentes da mistura (por exemplo: modelos com adesão perfeita e sem adesão), e assim, comparar com os valores do módulo de elasticidade inicial das blendas (obtidos no ensaio de tração), como segue:

A regra da mistura considera a adesão perfeita entre a matriz e a fase dispersa e uma perfeita dispersão de inclusões esféricas na matriz, Equação 4, (Simões *et al.*, 2009).

$$E_b = \left[\left(\frac{E_d}{E_m} - 1 \right) \times \phi_d + 1 \right] \times E_m \quad (4)$$

Onde: E_b é o módulo de elasticidade da blenda, E_d é o módulo inicial da fase dispersa, E_m é o módulo de elasticidade inicial da matriz e ϕ_d é a fração de volume livre da fase dispersa.

A fração volumétrica livre da fase dispersa foi calculada seguindo a Equação 5 (Romeo *et al.*, 2009):

$$\phi_d = \frac{c\rho_m}{\rho_d + c(\rho_m + \rho_d)} \quad (5)$$

Onde: c é a fração mássica da fase dispersa, ρ_d é a densidade da fase dispersa, ρ_m é a densidade da matriz.

As variáveis acima descritas possuem a mesma definição em todos os modelos que serão descritos abaixo:

Modelo de Cohen e Ishai, Equação 6, no qual a fase dispersa é considerada uma fase que não interage, sendo equivalente a um poro ou vazio (Tomar e Maiti, 2007):

$$E_b = (1 - \phi_d^{2/3}) \times E_m \quad (6)$$

Modelo de Kerner-Uemura-Takayanagi (KUT), considera a fase da blenda como inclusões esféricas de um polímero tendo E_d em uma matriz contínua de outro polímero tendo E_m , e a razão de Poisson da matriz (ν_m) é considerada como 0,5. Este modelo assume duas variações (Broz *et al.*, 2003):

1) Perfeita adesão na interface da blenda (KUT1), Equação 7:

$$E_B = E_m \left[\frac{(7 - 5\nu_m) \times E_m + (8 - 10\nu_m) \times E_d - (7 - 5\nu_m)(E_d - E_m) \times \phi_d}{(7 - 5\nu_m) \times E_m + (8 - 10\nu_m) \times E_d + (8 - 10\nu_m)(E_d - E_m) \times \phi_d} \right] \quad (7)$$

2) Nenhuma adesão na interface (KUT2), Equação 8.

$$E_B = E_m \left[\frac{(7 - 5\nu_m) \times E_m - (7 - 5\nu_m) \times E_m \phi_d}{(7 - 5\nu_m) \times E_m + (8 - 10\nu_m) \times E_m \phi_d} \right] \quad (8)$$

3.3.5. Resistência ao impacto Izod

O ensaio de resistência ao impacto Izod foi realizado em corpos de prova entalhados a temperatura ambiente, utilizando-se um equipamento do tipo Resil 5,5 da Ceast e pêndulo de 2,75 J, pertencente a UFCG. Os corpos de prova foram entalhados manualmente em um entalhador Ceast, com profundidade de $2,54 \pm 0,1$ mm, norma (ASTM D 256-97). Os corpos de prova foram acondicionados e ensaiados após 8 dias da moldagem por injeção. Os resultados da 1ª e 2ª etapas foram obtidos a partir de uma média de 8 corpos de prova.

3.3.6. Ensaio de Flexão em 3 pontos

O ensaio para as blendas binárias e polímeros puros, 1ª etapa, foi realizado em uma máquina de ensaios estática Shimadzu Autograph AG – X 50kN, pertencente a UFCG. O ensaio foi realizado a uma taxa de deslocamento de 1,6 mm/min, com distância entre as garras de 50 mm.

Para as blendas ternárias, 2ª etapa, a análise foi realizada em uma máquina universal de ensaios EMIC DL 2000, a uma taxa de deslocamento de 1,6 mm/min, com distância entre as garras de 40 mm, pertencente a UFCG.

Foram ensaiadas uma série com 4 amostras de cada composição.

3.3.7. Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

A temperatura de deflexão térmica (HDT) foi obtida na 1ª e 2 etapas conforme a norma ASTM D 648 em um equipamento Ceast, modelo HDT 6 VICAT P/N 6921.000, pertencente a UFSCar com uma tensão de 1800 KPa para os corpos de prova de PS, blendas binárias e ternárias e para a PCL pura a tensão de 455KPa, a uma taxa de aquecimento de 120 °C/h, utilizando o óleo de silicone como meio de imersão. A temperatura foi determinada após a amostra ter defletido 0,25 mm. Uma série de seis amostras foram ensaiadas.

3.3.8. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise por DSC foi realizada na 2ª etapa do trabalho em um equipamento DSC-Q20 da TA Instruments, pertencente a UFCG. O ensaio foi realizado partindo-se de 20 °C a 250 °C, com resfriamento até 10 °C, submetendo as amostras a um segundo aquecimento até 250 °C, visando com isso apagar o histórico térmico anterior. Utilizou-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min, vazão do gás de 50 mL/min, atmosfera de nitrogênio e empregando cerca de 3 mg de amostra. As análises foram realizadas a partir de raspas das superfícies dos corpos de prova de tração. As curvas DSC obtidas do equipamento se encontram no Apêndice C.

O grau de cristalinidade (X_c) foi determinado conforme a seguinte Equação 4:

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_m}{W_{PCL} \times \Delta H_m^0} \times 100 \quad (4)$$

Onde: X_c - Grau de cristalinidade; ΔH_m – entalpia de fusão; W_{PCL} – fração mássica da PCL na benda; $\Delta H_m^0 = 136,5$ J/g que é a entalpia de fusão para a PCL 100% cristalina (Crescenzi citado por Noroozi, 2013). O X_c das blendas foi normalizado em relação à PCL, considerando a fração mássica desta nas blendas.

3.3.9. Termogravimetria (TG)

As análises foram conduzidas na 2ª etapa do trabalho em aparelho simultâneo TG/DSC da TA Instruments SDT Q600 V20.9 Build 20, pertencente a UFCG, empregando cerca de 3 mg de amostra, taxa de aquecimento de 10°C/min e vazão do gás de 50 mL/min, partindo-se da temperatura ambiente até 500°C, sob atmosfera de nitrogênio. As análises foram realizadas nos corpos de prova de tração.

3.3.10. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

As propriedades térmicas dinâmico-mecânicas do PS, PCL e das blendas binárias e ternárias, 2ª etapa, foram medidas em um reômetro Anton Paar no modo DMTA, pertencente a UFSCar, operando a uma frequência de 1 Hz e deformação de 0,1% e taxa de aquecimento de 5°C/min. As análises foram realizadas partindo-se da temperatura ambiente até 150 °C para o poliestireno puro; de -100 a 80°C para a PCL pura e de -100 a 150°C para as blendas binária e ternárias. Os ensaios foram realizados nos corpos de prova de impacto moldados por injeção, com dimensões adaptadas para a análise de DMTA.

3.3.11. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de MEV realizadas na 1ª e 2ª etapas foram obtidas no equipamento SSX 550 Superscan – Shimadzu, pertencente UFCG, a uma voltagem de 10 kV, sob alto vácuo, sob a superfície de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de fratura por impacto. As superfícies de fratura das amostras foram revestidas com ouro (*sputtering* – Metalizador Shimadzu –IC-50, utilizando uma corrente de 4mA por um período de 2 minutos) com o objetivo de evitar o acúmulo de carga negativa.

3.3.12. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão foi realizada na 2ª etapa do trabalho nas amostras das blendas binárias e ternárias no plano perpendicular a

direção do fluxo de injeção e cortadas em espessura de 40–50 nm a uma temperatura de -50°C utilizando-se um ultramicrotomo Ultracut UCT, Leica, equipado com faca de diamante, pertencente a UFCG. As amostras foram examinadas em um microscópio eletrônico de varredura e de transmissão FEI Magellan 400L, pertencente a UFSCar, no modo transmissão, a uma voltagem de aceleração de 80 kV. Todas as amostras foram tingidas com ácido fosfotúngstico (PTA), visando com isso o tingimento da fase PCL na blenda.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO – 1ª ETAPA

4.1. Reometria de Torque

A Figura 15 ilustra as curvas de torque versus tempo dos polímeros puros. Observa-se que o PS158K apresentou um maior torque e, conseqüentemente maior viscosidade, o que já era esperado, devido ao menor índice de fluidez desse polímero quando comparado aos demais, assim como também, uma menor viscosidade da PCL nesta temperatura, conforme pode ser vistos nos Anexos A - C.

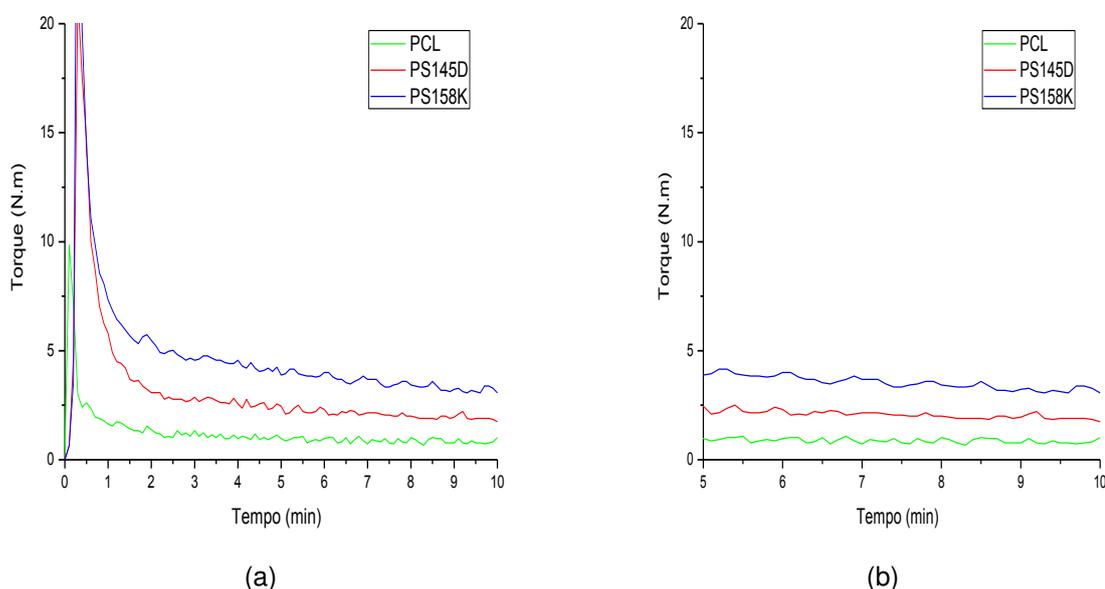


Figura 15 - Curvas de torque versus tempo da PCL pura, PS145D puro e PS158K puro (a) tempo de (0 – 10) min e (b) intervalo de estabilização (5 – 10) min.

As Figuras 16 e 17 ilustram as curvas de torque versus tempo para o PS145D puro, PS158K puro, blendas binárias e PCL pura. As curvas de temperatura versus tempo desses materiais encontram-se no Apêndice A.

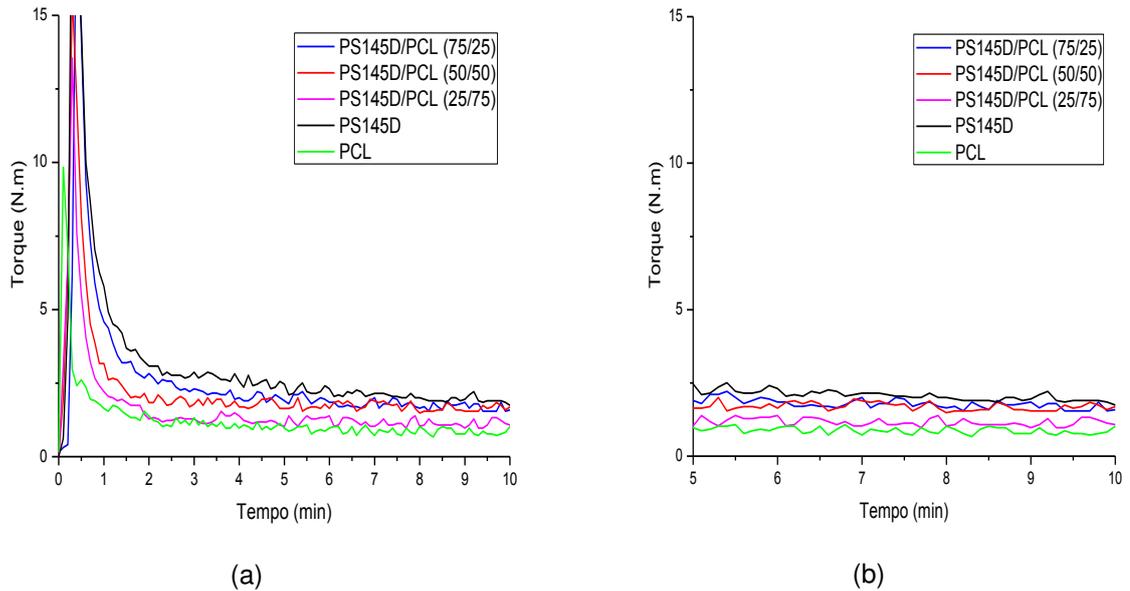


Figura 16 - Curvas de torque versus tempo do PS145D puro, blendas binárias e PCL pura, (a) tempo de (0 – 10) min e (b) intervalo de estabilização (5 – 10) min.

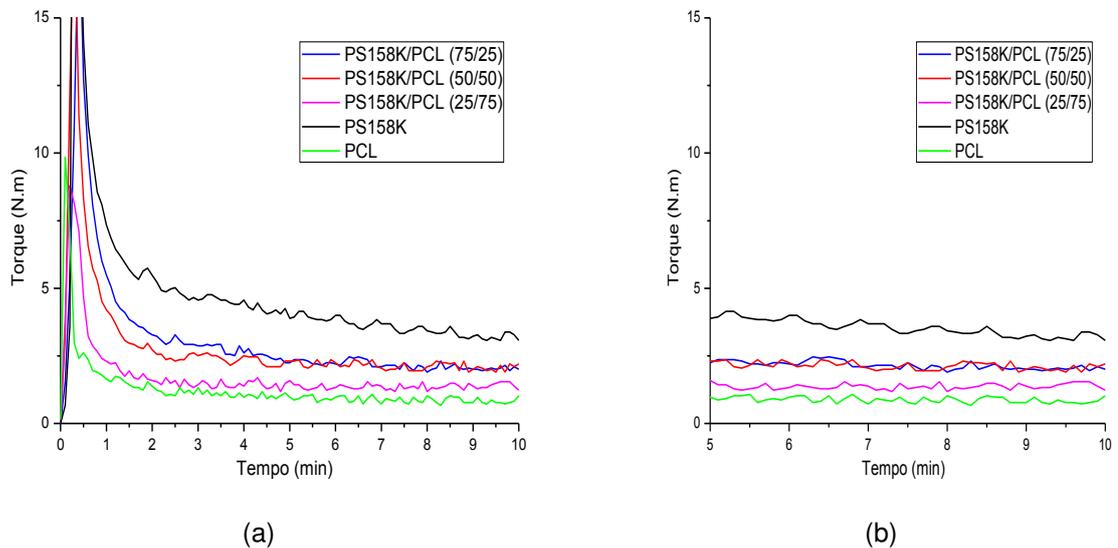


Figura 17 - Curvas de torque versus tempo do PS158K puro, blendas binárias e PCL pura (a) no tempo de (0 – 10) min e (b) no intervalo de estabilização (5 – 10) min.

A Tabela 4 ilustra os valores no intervalo de estabilização (5 – 10 min) para o torque médio e temperatura média para o PS145D puro, PS158K puro e blendas binárias.

Tabela 4 - Valores no intervalo de estabilização (5 – 10 min) para o torque médio e temperatura média para o PS145D puro, PS158K puro e blendas binárias.

Composições	Torque médio (N.m)	Temperatura média (°C)
PS145D	2,07 ± 0,17	201,2 ± 0,56
PS145D/PCL (75/25)	1,78 ± 0,16	199,7 ± 0,46
PS145D/PCL (50/50)	1,69 ± 0,13	201,2 ± 0,44
PS145D/PCL (25/75)	1,17 ± 0,12	200,7 ± 0,20
PS158K	3,54 ± 0,30	201,4 ± 0,48
PS158K/PCL (75/25)	2,15 ± 0,14	201,3 ± 0,49
PS158K/PCL (50/50)	2,13 ± 0,14	201,1 ± 0,49
PS158K/PCL (25/75)	1,75 ± 1,2	201,0 ± 0,14
PCL	0,87 ± 0,17	199,8 ± 0,41

Verifica-se que o aumento do teor de PCL diminui o torque médio e, conseqüentemente, a viscosidade nas blendas, quando comparados aos poliestirenos puros, como pode também ser visualizado na Tabela 4. Nota-se, que a diminuição da viscosidade em todas as misturas não contribuiu para a formação de interações entre a PCL com os poliestirenos, sendo causada possivelmente, apenas devido a PCL apresentar uma maior fluidez nessa temperatura, o que diminuiria a viscosidade como um todo dos sistemas PS/PCL. Segundo Bretas e D'avila (2000), quando há uma diminuição da viscosidade de um sistema com a temperatura, existe a possibilidade de aumento do volume livre entre as moléculas, vibração molecular e, principalmente a probabilidade de contatos intermoleculares entre os polímeros, o que nesse caso, entre a PCL e o PS não foi observado.

Observa-se ainda que nas blendas com a matriz PS145D a diminuição do torque foi mais pronunciada, o que já era esperado, devido a essa matriz apresentar menor viscosidade que o PS158K.

4.2. Ensaio Mecânico de Tração

A influência do teor de PCL nas propriedades mecânicas sob tração dos poliestirenos foram avaliadas. A Tabela 5 e as Figuras 18 a 20 apresentam as propriedades mecânicas versus teor de PCL nos poliestirenos PS145D e PS158K.

Observa-se para os poliestirenos puros, PS145D e PS158K (Tabela 5), que os valores do módulo de elasticidade e alongamento até a ruptura representam valores característicos de polímeros frágeis e, com baixa deformabilidade. Pode-se pontuar ainda que, os resultados do alongamento até a ruptura dos poliestirenos

puro foram superiores aos valores apresentados pelo fabricante na ficha técnica, Anexo A e B, sendo resultado provavelmente do processamento empregado neste trabalho.

Já a PCL pura, apresentou baixo valor de módulo e um elevado valor de alongamento, não rompendo durante o ensaio, nesse caso, o ensaio foi interrompido devido ao equipamento alcançar o seu deslocamento máximo, o que correspondeu a um alongamento de $\approx 418\%$ para a PCL. Esse comportamento é característico de materiais com propriedades dúcteis a temperatura ambiente. Os resultados da PCL pura corroboram com estudos de Simões *et al.* (2009).

Tabela 5 - Propriedades mecânicas de tração para o PS145D puro, PS158K puro, blendas binárias e PCL pura.

Composições	Módulo de Elasticidade (GPa)	Tensão Máxima (MPa)	Alongamento até a Ruptura (%)
PS 145D	$0,95 \pm 0,05$	$34,7 \pm 1,1$	$5,1 \pm 0,4$
PS145D/PCL (75/25)	$0,50 \pm 0,05$	$18,3 \pm 1,1$	$4,7 \pm 0,3$
PS145D/PCL (50/50)	$0,35 \pm 0,04$	$12,8 \pm 0,7$	$6,1 \pm 0,5$
PS 158K	$1,09 \pm 0,08$	$40,51 \pm 2,38$	$6,0 \pm 0,66$
PS158K/PCL (75/25)	$0,35 \pm 0,03$	$14,12 \pm 2,11$	$6,17 \pm 0,15$
PS158K/PCL (50/50)	$0,30 \pm 0,02$	$12,0 \pm 0,54$	$6,53 \pm 0,60$
PCL	$0,23 \pm 0,02$	$18,79 \pm 1,72$	$> 418,0^*$

*Corpos de prova não romperam durante o ensaio.

Com a adição e o aumento do teor de PCL aos poliestirenos, verifica-se que os valores do módulo de elasticidade e tensão máxima diminuíram consideravelmente, ficando mais próximos aos valores da PCL pura, Figuras 17 e 18, respectivamente. Já para os resultados de alongamento até a ruptura, em geral, não aumentaram significativamente, quando comparados as matrizes poliméricas de PS puro (PS145D e PS158K). Verifica-se portanto que houve apenas uma diminuição da rigidez das misturas, causada pelo efeito plastificante da PCL que deve ter ficado restrito apenas a parte amorfa das blendas.

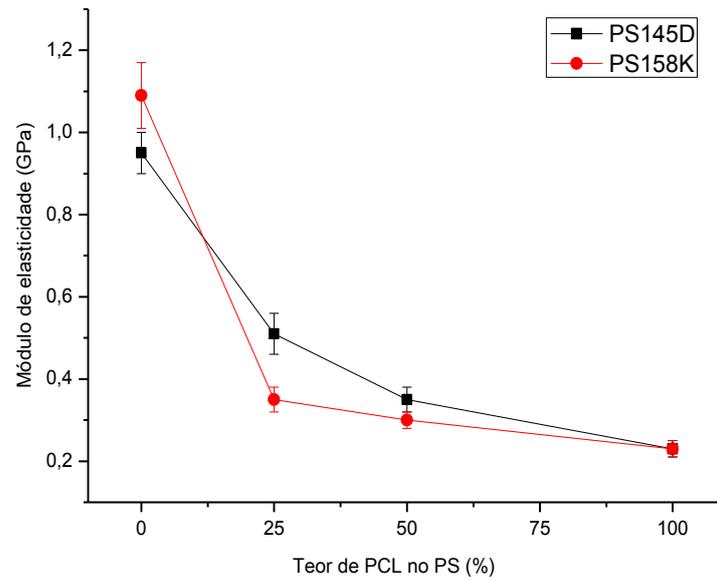


Figura 18 - Módulo de elasticidade versus teor de PCL nos poliestirenos PS145D e PS158K.

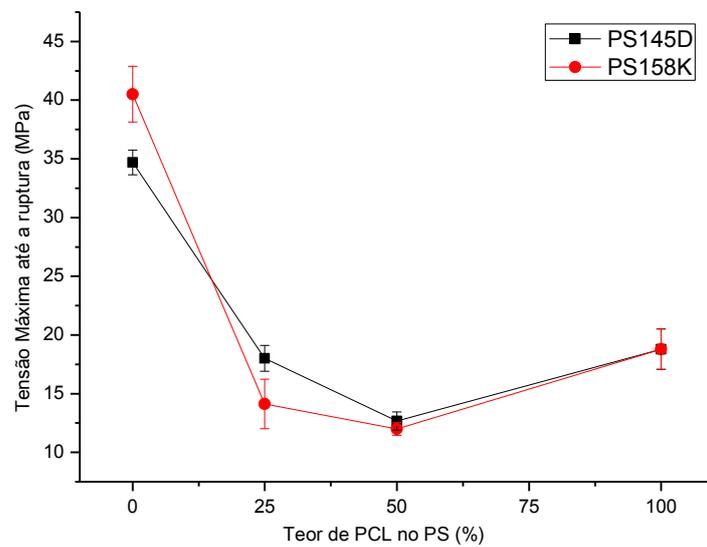


Figura 19 - Tensão máxima versus teor de PCL nos poliestirenos PS145D e PS158K

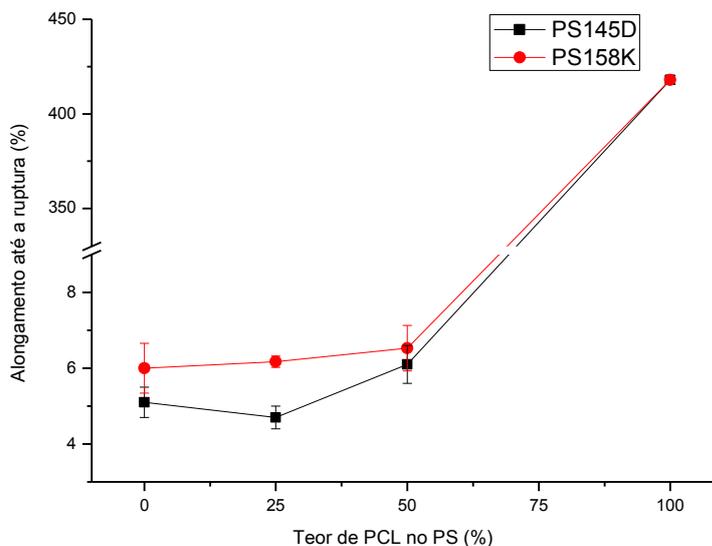


Figura 20 - Alongamento até a ruptura versus teor de PCL nos poliestirenos PS145D e PS158K.

Em blendas poliméricas, as propriedades mecânicas da mistura variam na faixa de valores entre as dos polímeros puros que compreendem a mistura e, quando se têm misturas miscíveis, observa-se uma relação linear entre a composição da blenda e as propriedades mecânicas (Paul e Bucknall, 2000). Sendo assim, verifica-se que os valores relativos ao módulo de elasticidade, à tensão máxima e alongamento até a ruptura, em geral, em todas as blendas binárias não apresentaram uma relação linear com o teor de PCL na composição, o que pode ser um indicativo de incompatibilidade e imiscibilidade entre os componentes da blenda, ou seja, entre a fase PS e a PCL.

4.3. Modelagem preditiva

As Figuras 21 e 22 ilustram os comparativos entre os módulos iniciais e os modelos teóricos. Nos cálculos dos modelos, considerou-se que para frações mássicas de PCL inferior ou igual a 50% (m/m) (fração de volume livre de 0,47) que o PS forma a matriz contínua (Simões *et al.*, 2009). Estes cálculos também estão de acordo com os resultados observados a partir das morfologias por MEV, ou seja, nas blendas PS/PCL (50/50), a fase PS é a matriz contínua (ver item 4.7).

É possível observar que os valores dos módulos iniciais de todas as blendas tanto com a matriz de PS145D quanto com a matriz de PS158K, em geral, se

aproximam mais dos modelos de Cohen e Ishai e KUT2, principalmente quando se tem teores de PCL iguais ou superiores a 50% nas misturas. Esses dois modelos teóricos indicam que possivelmente há fraca adesão entre as fases PCL e PS para estas quantidades, uma vez que os mesmos consideram adesão zero.

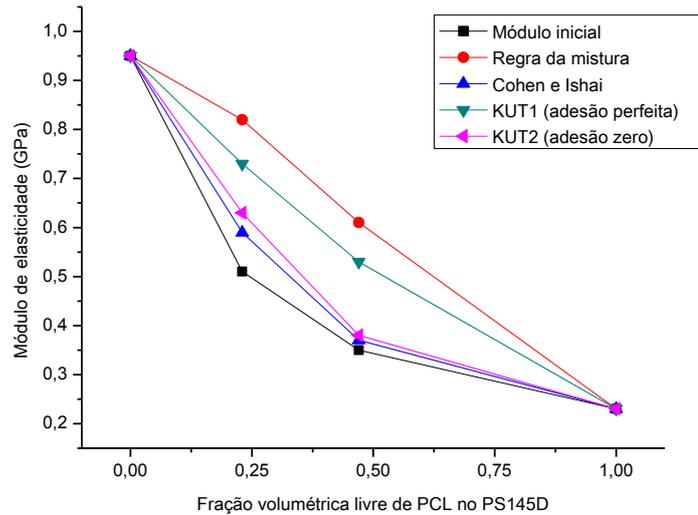


Figura 21 - Comparativo entre o módulo de elasticidade inicial e os modelos preditivos para o PS145D puro, blendas binárias e PCL pura.

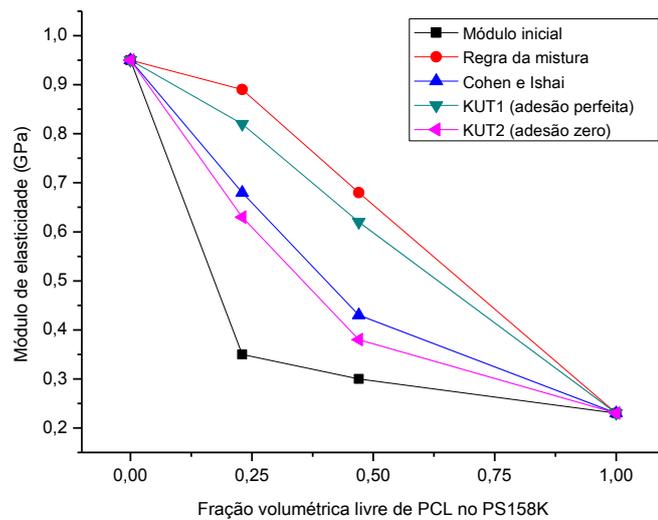


Figura 22 - Comparativo entre o módulo de elasticidade inicial e os modelos preditivos para o PS158K puro, blendas binárias e PCL pura.

Os resultados obtidos para o módulo de elasticidade inicial corroboram com estudos obtidos por Biresaw e Carriere (2004a). Entretanto, os autores afirmaram que as blendas PCL/PS se deformaram sob escoamento e, com o aumento do teor de PCL na blenda a tensão no escoamento diminuiu.

Neste trabalho, não foi verificado para as blendas PS/PCL, tensão e deformação no escoamento. O aumento do teor de PCL na composição continuou a promover fratura frágil nas misturas, conforme os gráficos de tensão versus deformação contidos no apêndice B.

4.4. Resistência ao impacto Izod

A Figura 23 ilustra a resistência ao impacto versus teor de PCL nos PS145D e PS158K, respectivamente. A Tabela 6 apresenta os valores para a resistência ao impacto dessas composições.

É possível verificar para a PCL pura uma excelente resistência ao impacto, o que se deve ao seu comportamento dúctil. No entanto, observa-se que a adição, assim como também o aumento do teor da PCL nas blendas com a matriz de PS145D não provocou aumento na resistência ao impacto destas. Já nas blendas binárias obtidas com a matriz de PS158K, observa-se um comportamento diferenciado, uma vez que a adição da PCL promoveu um decréscimo acentuado em torno de 40% na resistência ao impacto, quando comparado ao PS158K puro.

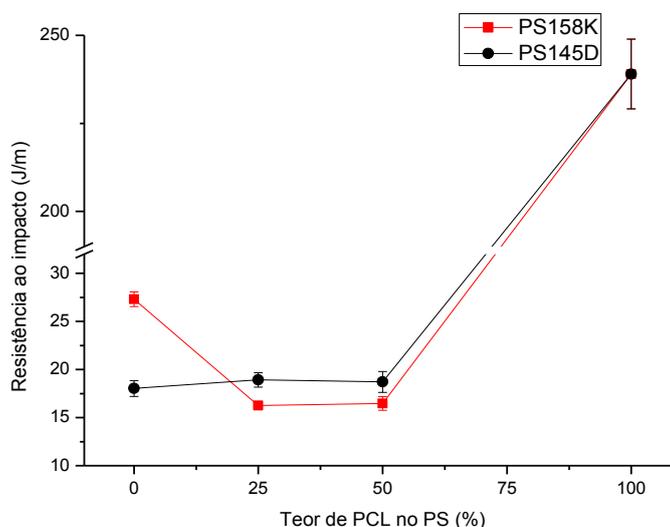


Figura 23 - Resistência ao impacto versus teor de PCL nos poliestirenos PS145D e PS158K.

Tabela 6 - Propriedades mecânicas de impacto para o PS145D puro, PS158K puro, blendas binárias e PCL pura.

Composições	Resistência ao impacto (J/m)
PS145D	18,03 ± 0,82
PS145D/PCL (75/25)	18,92 ± 0,75
PS145D/PCL (50/50)	18,71 ± 1,09
PS 158K	27,31 ± 0,77
PS158K/PCL (75/25)	16,25 ± 0,43
PS158K/PCL (50/50)	16,46 ± 0,71
PCL	239,0 ± 9,9

Em geral, os resultados de resistência ao impacto para todas as blendas binárias não seguiram uma linearidade crescente entre os valores de PS e PCL, corroborando com os resultados obtidos nos modelos preditivos, os quais indicam também que não há boa adesão entre as fases, o que justifica os baixos valores obtidos nas propriedades mecânicas, uma vez que a má aderência atua como uma barreira para a transferência de tensão entre as fases.

Alguns trabalhos relatam um incremento na resistência ao impacto e alongamento na ruptura em misturas de PCL com polímeros frágeis, sem o uso de compatibilizantes (Liao e Wu, 2009; Rao *et al.*, 2011). No entanto, deve-se salientar que em sua maioria, estes estudos empregaram no processamento das blendas a moldagem por compressão. O que difere das misturas poliméricas obtidas nesse trabalho (moldadas por injeção). Portanto, esperam-se nesse trabalho resultados diferentes, uma vez que a moldagem por injeção emprega ao fluxo polimérico fundido dentro do molde um comportamento bastante complexo, devido às elevadas velocidades e pressões envolvidas, e a rápida troca de calor com as paredes do molde e, de acordo com Harada e Ueki (2012) a estrutura (ou morfologia final) do polímero transformado sofreria alterações e, portanto, as propriedades finais seriam uma combinação das propriedades inerentes do polímero com as condições (pressão, velocidade e troca de calor) a que este foi sujeito durante sua conformação.

4.4. Ensaio de Flexão em 3 pontos

O módulo de elasticidade e a tensão máxima sob flexão versus teor de PCL no PS145D e no PS158K estão ilustrados nas Figuras 24 e 25, assim como também na Tabela 7 para uma melhor visualização.

Observa-se que tanto o módulo de elasticidade sob flexão quanto à tensão máxima sob flexão diminuem gradualmente com o aumento no teor de PCL nas blendas. Isto se deve possivelmente porque a PCL é um poliéster bastante flexível, logo, aumentando-se o seu conteúdo nas blendas estas se tornam mais flexíveis. Resultados semelhantes a estes também foram observados por Rao et al. (2011), com a adição da PCL ao PLA, um polímero frágil.

Tabela 7 - Propriedades mecânicas sob flexão em 3 pontos para o PS145D puro, PS158K Puro, blendas binárias e PCL pura.

Composições	Módulo de elasticidade sob Flexão (GPa)	Tensão Máxima sob flexão (MPa)
PS 145D	1,06 ± 0,07	41,02 ± 2,68
PS145D/PCL (75/25)	0,90 ± 0,07	23,90 ± 1,34
PS145D/PCL (50/50)	0,45 ± 0,03	15,41 ± 0,35
PS 158K	2,69 ± 0,12	79,15 ± 2,64
PS158K/PCL (75/25)	0,75 ± 0,01	18,16 ± 1,35
PS158K/PCL (50/50)	0,53 ± 0,02	12,94 ± 0,39
PCL	0,39 ± 0,01	28,18 ± 0,28

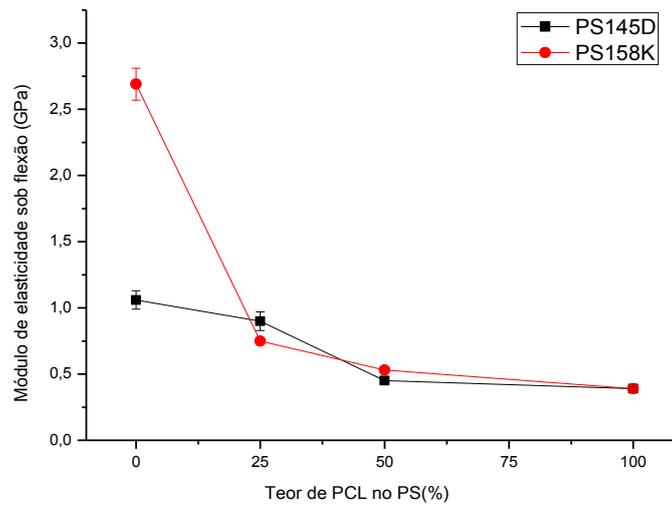


Figura 24 - Módulo de elasticidade sob Flexão versus teor de PCL nos poliestirenos PS145D e PS158K.

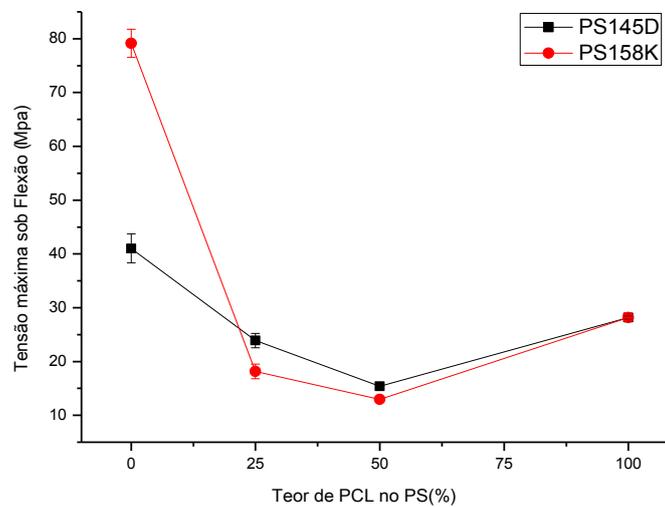


Figura 25 - Tensão Máxima sob Flexão versus teor de PCL nos poliestirenos PS145D e PS158K.

Verifica-se que os resultados obtidos para o módulo de elasticidade e tensão máxima sob flexão, corroboram com os resultados obtidos no ensaio de tração.

4.5. Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

A Tabela 8 ilustra os valores de temperatura de deflexão térmica para o PS145D puro, PS158K Puro, blendas binárias e PCL pura.

Verifica-se que a adição da PCL nos poliestirenos diminuiu a HDT dos mesmos, e que a cada aumento de 25% de PCL nas blendas os valores de HDT diminuem na ordem de 10°C quando comparadas aos polímeros puros. Essa diminuição se deve possivelmente a adição da PCL à mistura, uma vez que a mesma apresenta baixa temperatura transição vítrea ($\approx -60^{\circ}\text{C}$).

Tabela 8 - Valores de HDT para o PS145D puro, PS158K Puro, blendas binárias e PCL pura.

Composições	HDT ($^{\circ}\text{C}$)
PS145D	74,1 \pm 0,9
PS 145D/PCL (75/25)	65,6 \pm 1,8
PS 145D/PCL (50/50)	53,3 \pm 0,06
PS 158K	76,9 \pm 0,5
PS 158K/PCL (75/25)	64,8 \pm 0,8
PS 158K/PCL (50/50)	53,1 \pm 1,1
PCL	41,5 \pm 1,9

4.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Nas Figuras 26 e 27 estão apresentadas as fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de fratura das blendas binárias.

Nota-se em todas as blendas a presença de fases heterogêneas, nas quais possivelmente, a PCL seja a fase dispersa com geometria esférica. Observa-se que as misturas com 25% de PCL apresentaram domínios menores (Figuras 26b e 27b), quando comparado com as blendas com 50% de teor de PCL. Entretanto, nessas composições com 25% de PCL, a fase PCL foi mais facilmente arrancada da matriz na fratura por impacto dos corpos de prova.

Com o aumento do teor da PCL, a fase dispersa permanece sendo a PCL e a fase contínua o PS, ou seja, a razão de viscosidade entre a PCL e os poliestirenos não alterou a morfologia das misturas. Verifica-se ainda uma grande heterogeneidade com relação ao tamanho desses domínios nas blendas, com a presença de partículas de tamanhos superiores a 10 μm e outras com tamanhos \leq

2 μ m, principalmente nas blendas obtidas com a matriz de PS158K. Segundo Imre *et al.*, (2014) a miscibilidade dos componentes de uma blenda pode ser analisada de acordo com o tamanho das partículas, uma vez que interações fracas resultam geralmente, em tamanhos de partículas da fase dispersa superiores a 10 μ m, enquanto que boas interações geram fases dispersas bem pequenas, inferiores a valores de décimos de microns. É possível ainda observar a presença de interfaces sem nenhum tipo de adesão (indicado por setas nas Figuras), e partículas de superfícies lisas sem qualquer aspereza aparente, o que de acordo com Shabbir *et al.* (2013), também é um indicativo de má adesão interfacial .

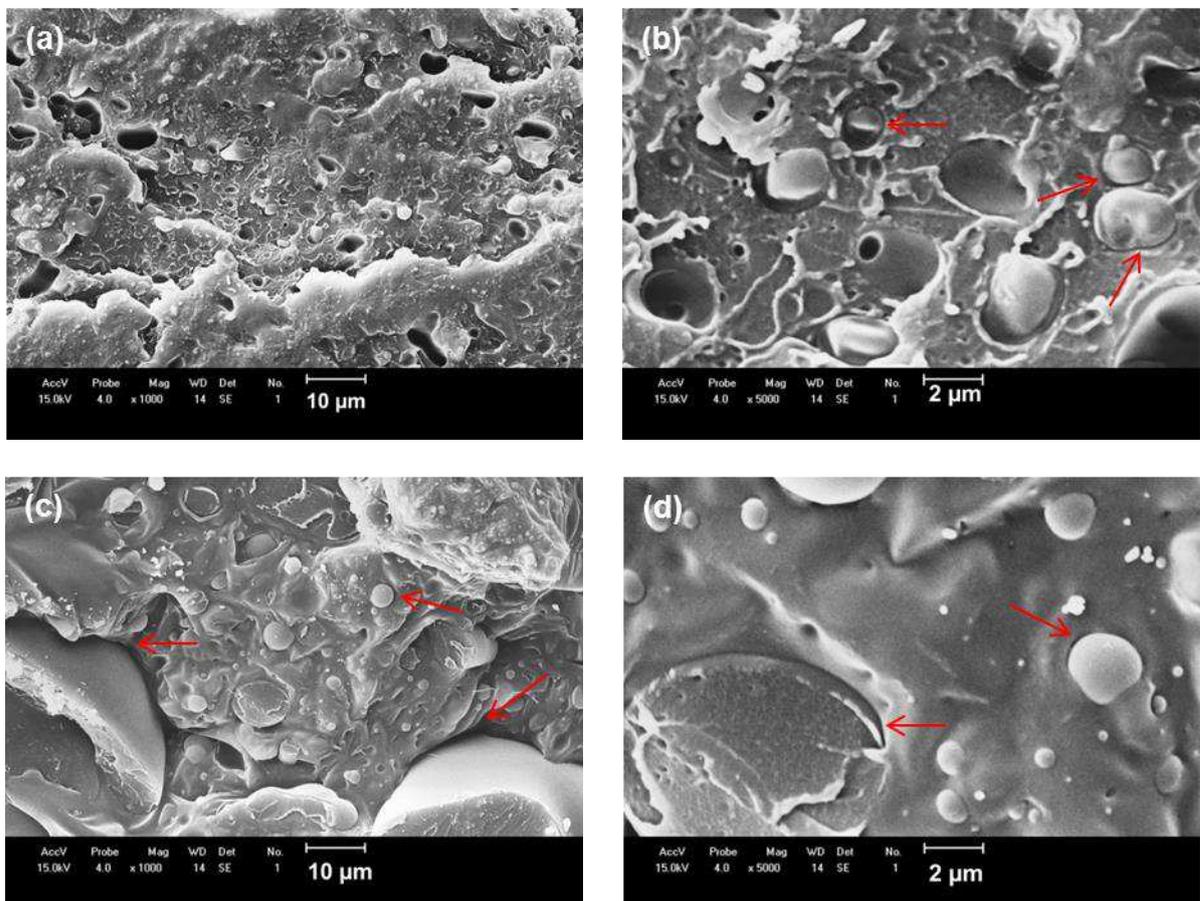


Figura 26 - Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de fratura das blendas binárias: (a), (b) PS145D/PCL (75/25); (c) e (d) PS145D/PCL (50/50).

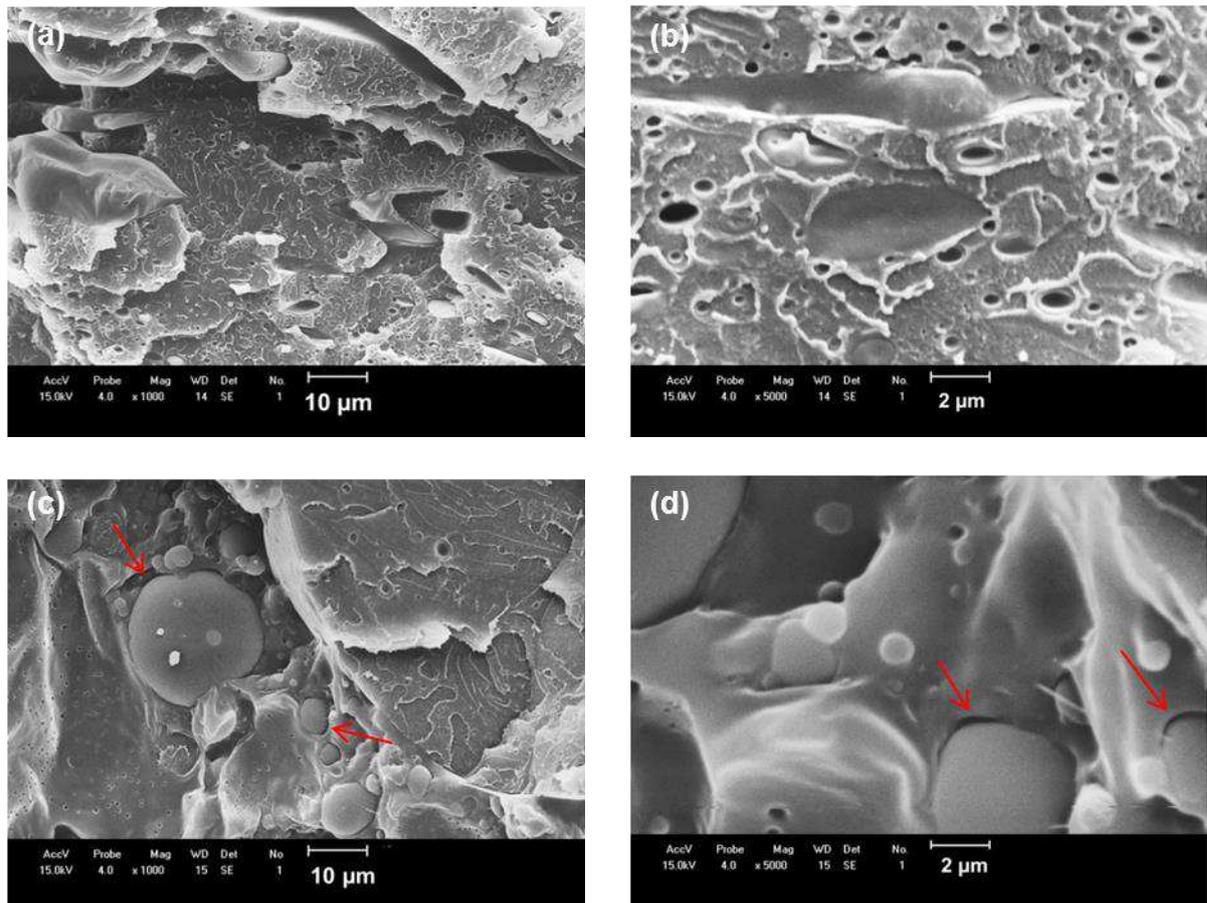


Figura 27 - Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de fratura das blendas binárias: (a), (b) PS158K/PCL (75/25); (c) e (d) PS158K/PCL (50/50).

A partir das micrografias das blendas pode-se destacar a fraca adesão entre as fases, a falta de molhamento por parte da matriz e, ainda as várias partículas que foram arrancadas da matriz. Isto pode ser resultado da necessidade de um agente compatibilizante que favoreça a adesão e o refinamento da fase dispersa dentro da matriz polimérica.

Portanto, observa-se que a morfologia das blendas indicam misturas imiscíveis e corroboram com os baixos valores obtidos nas propriedades mecânicas e termomecânicas, assim como também com os modelos preditivos que indicam fraca adesão entre as fases, podendo a segunda fase ser considerada com o comportamento de um poro, conforme visto anteriormente (item 4.2 e 4.3).

5. CONCLUSÕES – 1ª ETAPA

Blendas de Poliestireno/Poli(ϵ -caprolactona) foram desenvolvidas e o efeito da adição da PCL em duas matrizes de poliestireno foi avaliado por meio das propriedades mecânicas, termomecânicas e a morfologia.

- ✓ Os resultados reológicos indicaram que a adição e o aumento do teor da PCL diminuiu a viscosidade dos sistemas, sem, no entanto, promover interações intermoleculares entre os poliestirenos e a PCL.
- ✓ As propriedades mecânicas e termomecânicas da PCL mostraram o comportamento de um material com características dúcteis e flexíveis;
- ✓ A adição e o aumento no teor da PCL aos poliestirenos diminuíram consideravelmente os valores do módulo de elasticidade e tensão máxima, entretanto, não se observou um aumento significativo no alongamento até a ruptura das blendas;
- ✓ O comparativo entre os módulos iniciais das blendas com os modelos preditivos indicou a fraca adesão entre as fases PCL e PS, assim como também com o aumento no teor deste nas misturas;
- ✓ A resistência ao impacto das blendas não seguiu uma relação linear crescente significativa e, principalmente nas blendas com a matriz de PS158K, obteve-se uma redução de 40% no valor inicial, indicando incompatibilidade e imiscibilidade entre os componentes;
- ✓ A temperatura de deflexão térmica diminuiu proporcionalmente ao aumento da PCL nas blendas, promovida devido à baixa temperatura de HDT da PCL;
- ✓ A análise morfológica das blendas revelou a fraca adesão das fases, a falta de molhamento por parte da matriz e ainda várias partículas de PCL arrancadas da matriz;

- ✓ Os resultados mecânicos e morfológicos indicam que as blendas PS/PCL são imiscíveis e incompatíveis, sugerindo a necessidade da adição de um compatibilizante que favoreça a adesão e o refinamento da fase dispersa na matriz polimérica.

- ✓ As propriedades obtidas das blendas com a matriz de PS158K (*grade* com menor índice de fluidez) indicaram maior incompatibilidade entre os componentes da mistura, principalmente com relação aos resultados de resistência ao impacto e morfologia destas blendas, quando comparadas as blendas com a matriz PS145D.

Diante do exposto e visando a tenacificação do poliestireno em uma mistura com um polímero flexível e biodegradável, dar-se-á continuidade ao trabalho com a incorporação de copolímeros que possam favorecer à compatibilidade da blenda PS/PCL. Para isso, o poliestireno de *grade* PS145D, com maior índice de fluidez (o que favorece o processamento), foi escolhido como matriz em uma mistura com 25 % em peso de PCL, uma vez que os resultados mecânicos e a morfologia da blenda com esta composição apresentaram-se favoráveis à sua continuação.

6. ESTUDO DA COMPATIBILIZAÇÃO DA BLENDAS POLIESTIRENO/POLI(ε-CAPROLACTONA) COM COPOLÍMEROS CONTENDO GRUPOS METACRILATO DE GLICIDILA OU GRUPOS ANIDRIDO MALÉICO

6.1. INTRODUÇÃO

O emprego de copolímeros como uma terceira fase em blendas imiscíveis tem sido amplamente utilizado. O principal objetivo é que o copolímero se localize na interface entre as duas fases da blenda, fazendo com que este se dissolva na fase de mesma identidade, ou que possua afinidade química, agindo como emulsificante para a mistura, reduzindo assim a tensão interfacial e melhorando a adesão na interface da blenda.

Segundo Utracki (2002), existem duas rotas mais comuns para a adição de um copolímero compatibilizante em uma mistura de polímeros imiscíveis:

(i) os copolímeros podem ser sintetizados em uma etapa separada, seguida pela adição na mistura. A primeira desvantagem é que esse processo requer uma etapa de síntese e, o desenvolvimento desse processo pode ser caro e demorado. Uma segunda desvantagem é que essa técnica requer que o copolímero se difunda para a interface e essa difusão pode não ser eficiente no tempo de residência de um processo típico de mistura, como a extrusão (normalmente de 1,5 - 5 minutos). Além disso, o potencial para uma interação interfacial ótima de um copolímero sintetizado separadamente deve ter o comprimento de cadeia cuidadosamente controlado, de forma a corresponder ao peso molecular da fase matriz em que irá se dissolver.

(ii) A compatibilização reativa é um processo bastante eficiente que consiste numa reação química *in situ* por meio da adição de um copolímero à mistura, durante o processo de extrusão, conduzindo assim para a estabilidade da morfologia da blenda.

No entanto, o método mais bem sucedido de compatibilização é a introdução de compatibilizantes que podem ser copolímeros em blocos ou copolímeros grafitizado, uma vez que se podem ter seções quimicamente distintas (Datta e Lohse, 1996; Sadiku-Agboola *et al.*, 2009).

Nesta etapa do trabalho, será estudada a adição por fusão na mistura PS/PCL (70/25) de três copolímeros funcionalizados com grupos metacrilato de glicidila ou grupos anidrido maléico com o teor de 5% em peso, visando com isso,

avaliar a eficácia destes na miscibilidade e compatibilidade da mistura poliestireno/poli(ϵ -caprolactona).

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO – 2ª ETAPA

7.1. Reometria de torque

Os ensaios de reometria de torque das misturas PS/copolímeros e PCL/copolímeros foram realizados visando avaliar uma possível interação, miscibilidade e/ou reatividade entre esses componentes.

As Figuras 28 a 30 ilustram as curvas de torque versus tempo do PS com os copolímeros E-GMA, EMA-GMA e SEBS-g-MA, respectivamente. É possível observar que com a adição dos copolímeros E-GMA e EMA-GMA ao PS promoveu um pequeno aumento no torque com o tempo e, conseqüentemente, aumento da viscosidade do sistema, promovendo com isso também uma maior no torque desses sistemas quando comparados ao PS puro, principalmente a partir de 10 minutos. O aumento da viscosidade dos sistemas PS/copolímeros pode ser devido a duas possibilidades: baixo índice de fluidez (maior viscosidade) dos copolímeros quando comparado ao poliestireno, ou a formação de interações entre o poliestireno e os copolímeros. Visualiza-se também que com 30% desses copolímeros têm-se uma tendência de aumento do torque após o pico de carregamento, sendo maior até do que a composição com 50% dos mesmos (ver valores na Tabela 12), o que sugere que acima desta concentração, há uma saturação na viscosidade do sistema, indicando que se há reações disponíveis entre os copolímeros e o PS, essas já reagiram e, se tem um excesso de moléculas que funcionam agora como um diluente, diminuindo a viscosidade da mistura como um todo.

Já para as misturas PS/SEBS-g-MA, mesmo com o aumento do teor do copolímero SEBS-g-MA no PS, verifica-se que as curvas se aproximam, indicando com isso apenas um pequeno crescimento na miscibilidade do sistema. Isto se deve à semelhança química destes polímeros, ou seja, a presença de grupos estireno tanto no PS quanto no SEBS-g-MA.

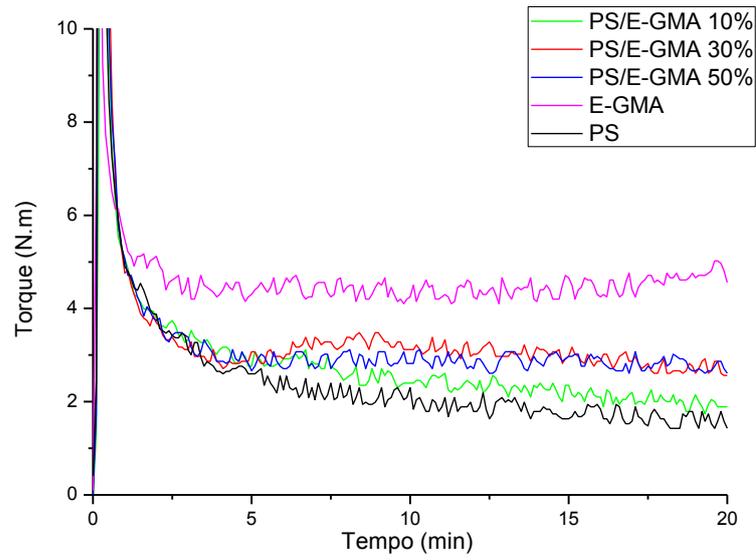


Figura 28 - Curvas de torque versus tempo do PS com 10, 30 e 50% do copolímero E-GMA.

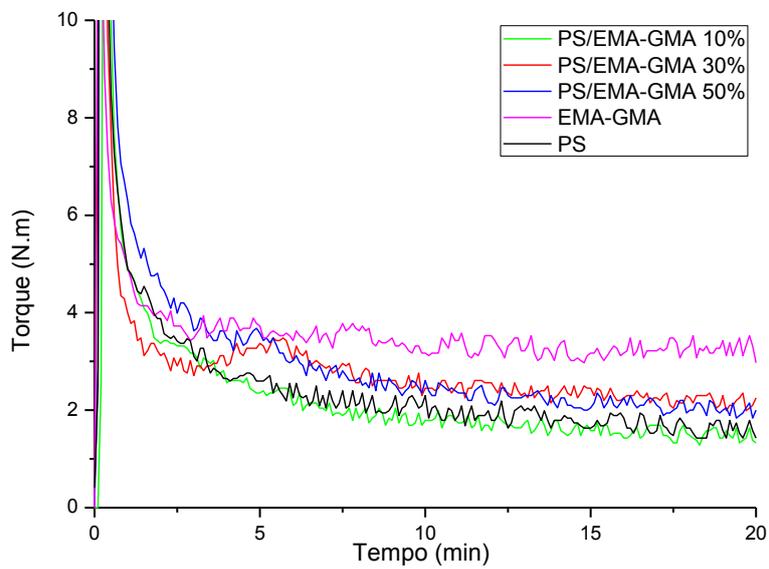


Figura 29 - Curvas de torque versus tempo do PS com 10, 30 e 50% do copolímero EMA-GMA.

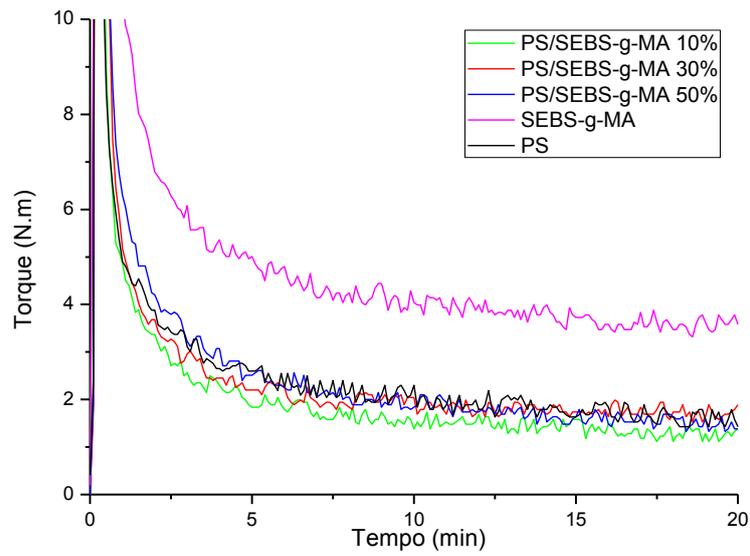


Figura 30 - Curvas de torque versus tempo do PS com 10, 30 e 50% do copolímero SEBS-g-MA.

As Figuras 31 a 33 ilustram as curvas de torque versus tempo da PCL com os copolímeros E-GMA, EMA-GMA e SEBS-g-MA, respectivamente.

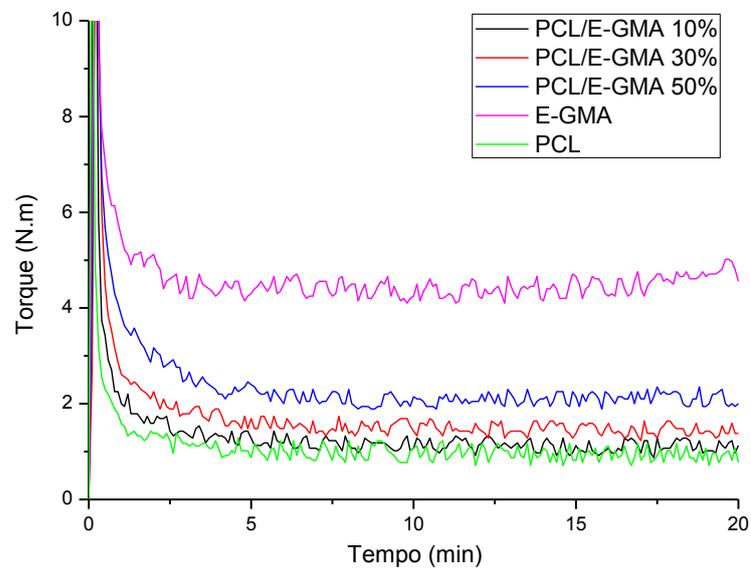


Figura 31 - Curvas de torque versus tempo da PCL com 10, 30 e 50% do copolímero E-GMA

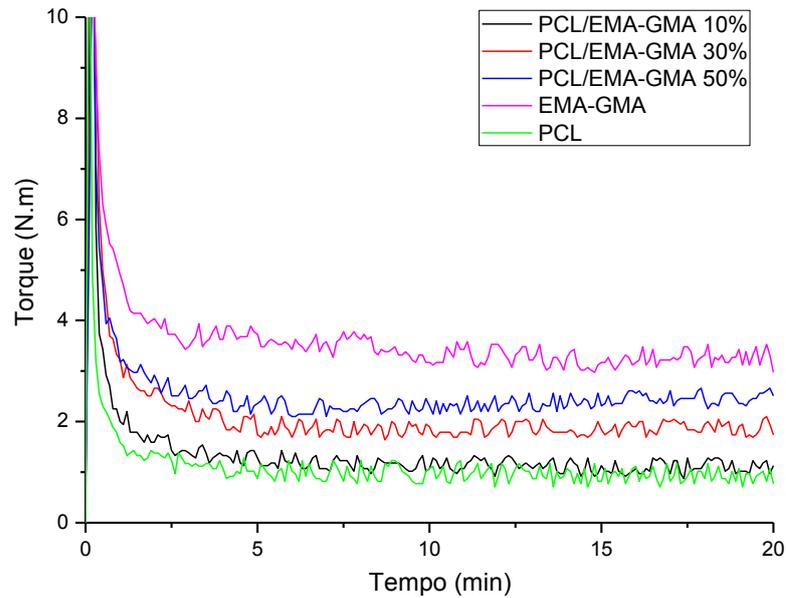


Figura 32 - Curvas de torque versus tempo da PCL com 10, 30 e 50% do copolímero EMA-GMA.

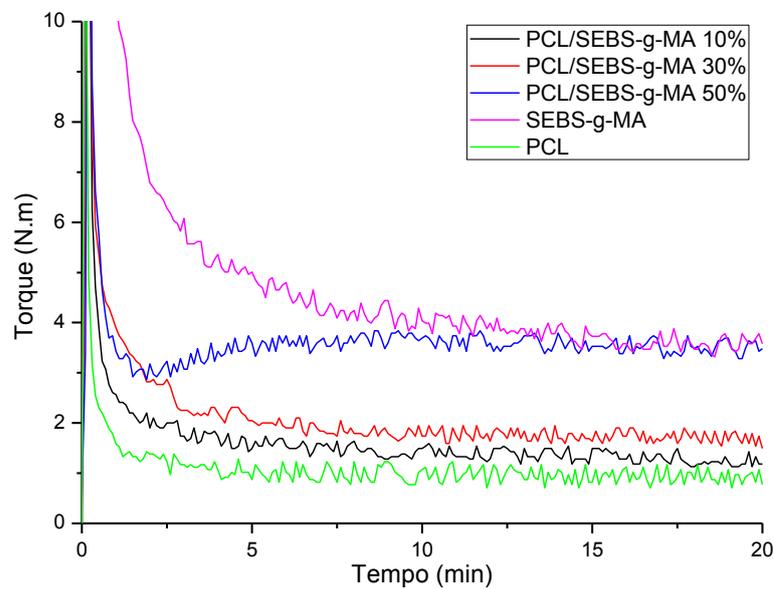
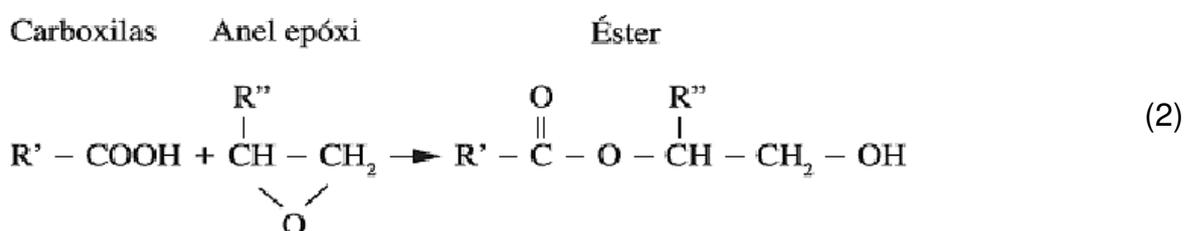
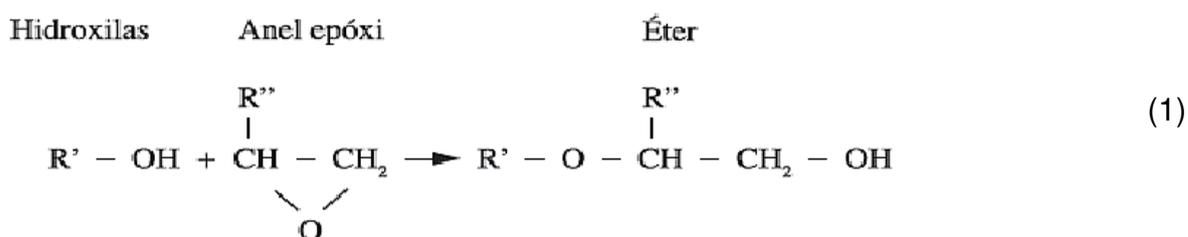


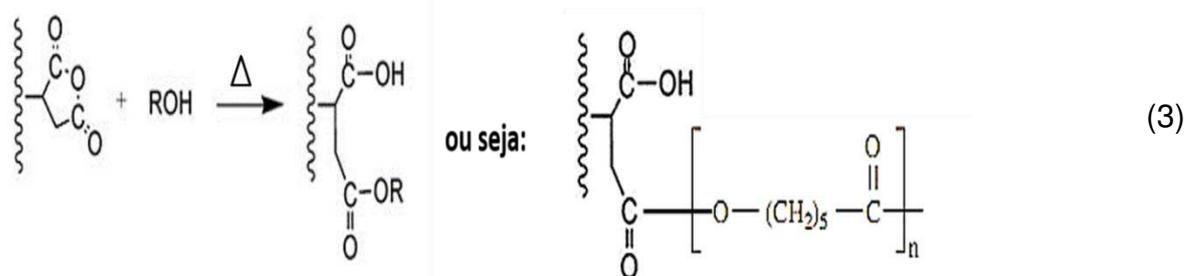
Figura 33 - Curvas de torque versus tempo da PCL com 10, 30 e 50% do copolímero SEBS-g-MA.

Observa-se que em todos os casos, a adição e o aumento do teor dos copolímeros promove um aumento proporcional no torque dos sistemas em comparação a PCL pura.

De acordo com a literatura (Liu *et al.*, 2010; Brito, 2011) é possível explicar o aumento na viscosidade dos sistemas PCL/E-GMA e PCL/EMA-GMA, devido à formação de reações entre o anel epóxi dos copolímeros com as hidroxilas terminais e grupos carbonilas presentes na cadeia da PCL. O grupo epóxi pode reagir tanto com grupos hidroxilas (Reação 1) quanto com grupos carboxilas (Reação 2) terminais da PCL, para formar ligações éster e éter sob condições favoráveis, respectivamente, sendo a reação com o grupo carboxila mais reativa do que a reação com o grupo hidroxila. Silva (2014) também se baseia na ocorrência destas reações entre esses copolímeros e a PCL.



No caso do sistema PCL/SEBS-MA, o aumento no torque pode ter sido devido à reação do anidrido maléico com os grupos hidroxilas terminais da cadeia da PCL, por reações de esterificação, tal como na Reação 3, resultando assim, na formação de outro éster. Verificou-se ainda um aumento pronunciado do torque após o término do pico de carregamento com 50% de SEBS-MA na PCL, o que se deve possivelmente a uma maior concentração de anidrido maléico no sistema, favorecendo um maior número de grupos MA para reagir com as hidroxilas da PCL neste tipo de processamento. Reações entre os grupos MA e um poliéster foi observada também por Chellavier *et al.* (2013a).



A Tabela 9 abaixo ilustra valores no intervalo de estabilização (10 – 20 min) para o torque médio das misturas PS/copolímeros e PCL/copolímeros com teores de 10, 30 e 50% dos copolímeros.

Tabela 9 - Valores no intervalo de estabilização (10 – 20 min) para o torque médio das misturas PS/copolímeros e PCL/copolímeros com teores de 10, 30 e 50% dos copolímeros.

Torque médio (N.m)					
Teor de copolímero na blenda	0%	10%	30%	50%	100%
Composição					
PS	1,62 ± 0,14				
PS/E-GMA		2,18 ± 0,20	2,94 ± 0,19	2,84 ± 0,14	
PS/EMA-GMA		1,61 ± 0,15	2,33 ± 0,15	2,17 ± 0,17	
PS/SEBS-g-MA		1,40 ± 0,14	1,78 ± 0,11	1,66 ± 0,18	
PCL/E-GMA		1,12 ± 0,12	1,46 ± 0,11	2,10 ± 0,12	
PCL/EMA-GMA		1,12 ± 0,12	1,86 ± 0,12	2,40 ± 0,13	
PCL/SEBS-g-MA		1,33 ± 0,12	1,74 ± 0,11	3,55 ± 0,13	
E-GMA					4,64 ± 0,18
EMA-GMA					3,26 ± 0,14
SEBS-g-MA					3,58 ± 0,13
PCL	0,92 ± 0,13				

A dependência da viscosidade com a composição é frequentemente relacionada à força de interação entre os componentes de uma mistura. Percebe-se, portanto, que em todos os sistemas acima apresentados que os copolímeros aparentemente apresentaram interações eletrostáticas com o PS e reações químicas com a PCL, principalmente entre a PCL e o SEBS-g-MA, na qual se observou maior aumento no torque quando comparado à mistura com os demais copolímeros. Entretanto, segundo Imre *et al.* (2014), deve-se ainda considerar outros fatores que poderiam influenciar no valor real da viscosidade, tais como, tamanho da partícula dispersa, sua elasticidade e tensão interfacial. Logo, faz-se necessário

ainda a análise de outros resultados para tal afirmativa, assim como também sobre a miscibilidade final da blenda.

7.2. Ensaio Mecânico de tração

A Tabela 10 e as Figuras 34 a 36 ilustram os valores das propriedades mecânicas das blends ternárias PS/PCL/copolímeros funcionalizados (70/25/5). Para efeito de comparação, os gráficos também foram plotados com os valores dos polímeros puros e com a composição binária PS/PCL (75/25) escolhida para dar continuidade ao trabalho.

Tabela 10 - Propriedades mecânicas sob tração dos polímeros puros, blends binária e ternárias.

Composições	Módulo de Elasticidade (GPa)	Tensão Máxima até a ruptura (MPa)	Tensão de escoamento (Mpa)	Alongamento até a ruptura (%)
PS	0,95 ± 0,05	34,7 ± 1,06	-	5,11 ± 0,4
PS/PCL	0,51 ± 0,05	18,5 ± 1,10	-	4,92 ± 0,55
PS/PCL/E-GMA (70/25/5)	0,52 ± 0,03	18,6 ± 0,95	-	4,97 ± 0,5
PS/PCL/EMA-GMA (70/25/5)	0,51 ± 0,03	19,21 ± 1,9	-	5,8 ± 0,77
PS/PCL/SEBS-g-MA (70/25/5)	0,58 ± 0,04	24,76 ± 0,88	24,76 ± 0,88	10,3 ± 1,3
PCL	0,23 ± 0,02	18,79 ± 1,72	13,64 ± 0,77	> 418,0*

*Corpos de prova não romperam durante o ensaio.

É possível observar uma diminuição dos valores do módulo de elasticidade e tensão máxima até a ruptura em todas as blends ternárias PS/PCL/copolímeros quando comparadas ao PS puro, o que se deve possivelmente as características elastoméricas destes copolímeros (baixo módulo e elevado alongamento). A mesma tendência para o módulo acontece na blenda binária, ver Anexo C.

Verifica-se ainda que a adição dos copolímeros contendo grupos GMA (copolímeros E-GMA e EMA-GMA) na blenda PS/PCL, não aumentaram significativamente os valores de alongamento até a ruptura da mistura binária, com um pequeno incremento para a composição PS/PCL/EMA-GMA. Segundo Silva (2014), esse incremento se deve a presença de um menor módulo elastomérico (8 MPa) que o E-GMA e por possuir uma cadeia molecular com maior número de

grupos funcionais (acrilato de metila) que por conseguinte, tem um maior número de interações físicas, do tipo eletrostáticas com os grupos ésteres presentes ao longo da cadeia da PCL.

Todavia, nota-se que os valores de módulo de elasticidade, tensão máxima e alongamento até a ruptura para a blenda PS/PCL/SEBS-g-MA apresentaram valores maiores em relação às blendas com os outros copolímeros. O alongamento até a ruptura teve seu valor duplicado em relação ao PS puro e à blenda binária. Isto pode ser atribuído à aditividade entre os componentes, uma vez que pode ter ocorrido a reação do anidrido maléico com os grupos terminais hidroxila da PCL, e a miscibilidade promovida por meio da afinidade química entre os grupos estireno do SEBS e do PS. Pracella *et al.* (2010) também observaram nas blendas interações entre o anidrido maléico e os grupos hidroxila de ésteres, assim como aumento na ductilidade dessas misturas.

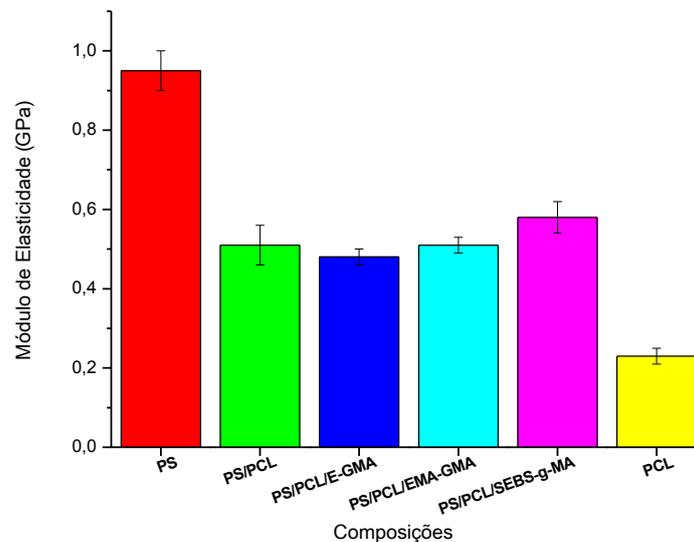


Figura 34 - Módulo de elasticidade dos polímeros puros, blendas binária e ternárias.

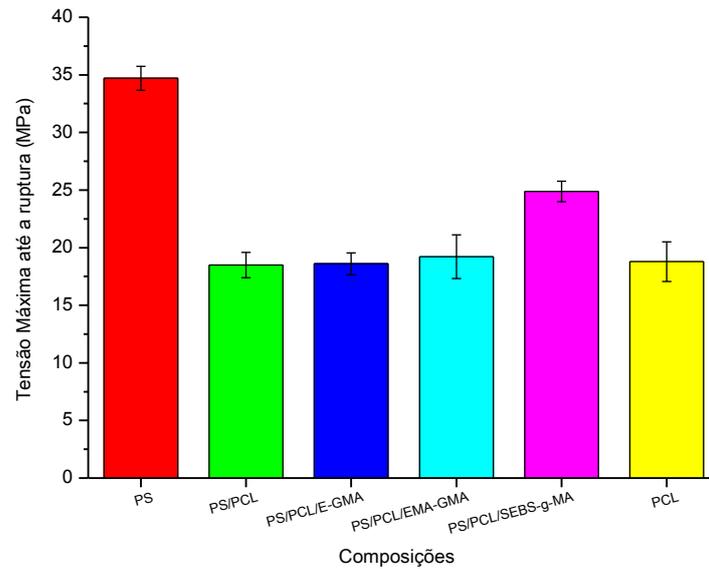


Figura 35 - Tensão máxima até a ruptura dos polímeros puros, blendas binária e ternárias.

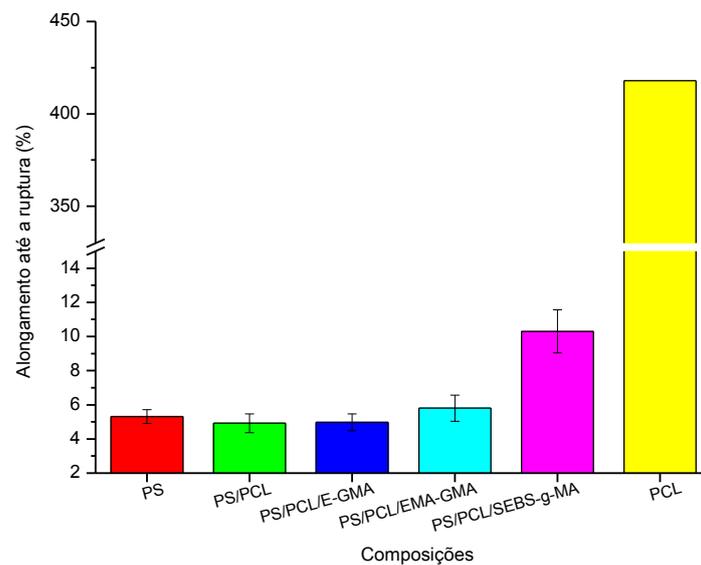


Figura 36 - Alongamento até a ruptura dos polímeros puros, blendas binária e ternárias.

A Figura 37 ilustra um gráfico comparativo de tensão versus deformação do PS, blenda PS/PCL (75/25) e blendas PS/PCL com os copolímeros E-GMA, EMA-GMA e SEBS-g-MA. Observa-se claramente a diferença no comportamento sob tração entre as blendas. Apenas a blenda com o SEBS-g-MA apresenta um comportamento dúctil, com deformação plástica até a ruptura após o escoamento sob tensão. Já para as blendas com a adição do metacrilato de glicidila (GMA),

continua-se observando um comportamento de um material frágil, tal como no PS puro e na blenda binária PS/PCL.

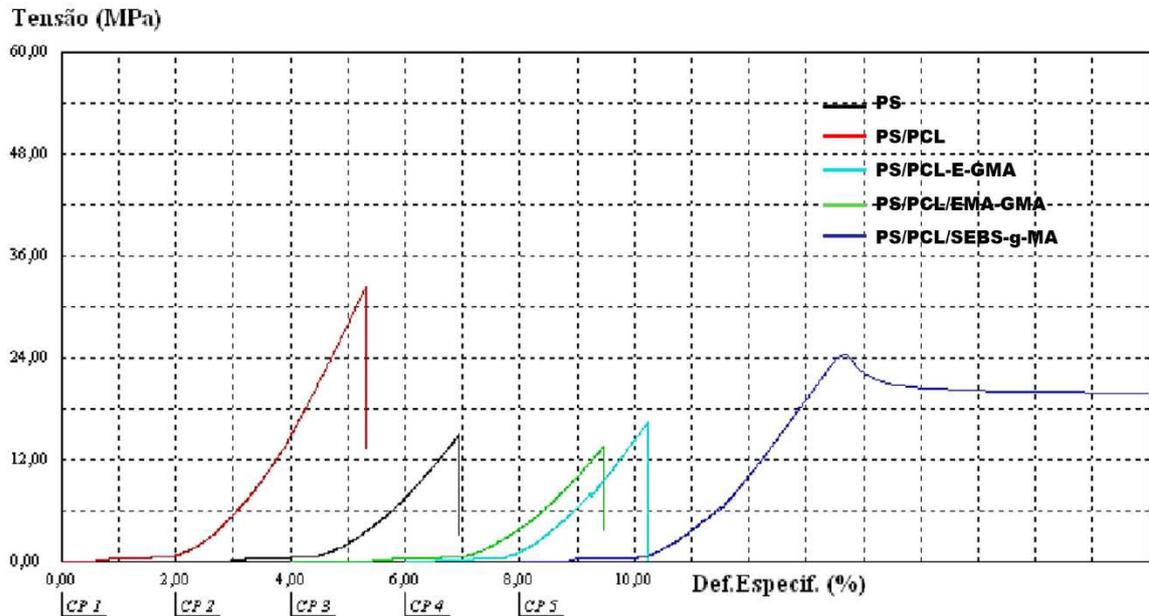


Figura 37 - Comparativo tensão x deformação do poliestireno, blends binária e ternários.

7.3. Resistência ao impacto

A Figura 38 ilustra os resultados de resistência ao impacto para os polímeros puros, blenda binária PS/PCL e para as blends ternárias PS/PCL/copolímeros.

A partir dos resultados pode-se verificar que a adição dos copolímeros E-GMA e EMA-GMA juntamente com a PCL ao PS não aumentaram os resultados de impacto, uma vez que o valor para a blenda PS/PCL/EMA-GMA encontra-se dentro do erro experimental da blenda binária, sendo mais crítico para o E-GMA, o qual teve essa resistência diminuída. Tais valores corroboram com os resultados do ensaio de tração que indicam a má adesão entre os componentes da mistura, assim como também a aparente falta de miscibilidade do E-GMA e do EMA-GMA com o PS, atuando como uma barreira para a transferência de tensão entre as fases.

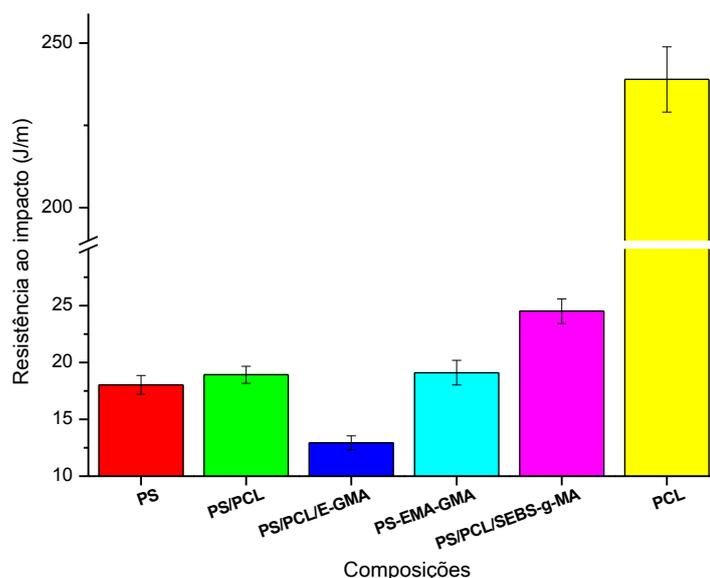


Figura 38 - Resistência ao impacto dos polímeros puros, blendas binária e ternárias.

Entretanto, já a blenda compatibilizada com o SEBS-g-MA apresentou um aumento na resistência ao impacto em torno de 30% do seu valor inicial, quando comparada a blenda PS/PCL. Isto pode ser atribuído a maior adesão entre as fases PS/PCL, promovida pela reação entre os grupos anidrido maléico e os grupos hidroxilas da PCL, bem como, a miscibilidade do SEBS com o PS, o que faz com que a tensão seja transferida de forma eficiente de uma fase para a outra. Estes resultados corroboram com o ensaio mecânico sob tração, a que apresentou aumento no alongamento e com observações de Chevallier *et al.* (2013b) quando na adição de 5% do copolímero SEBS grafitizado ao policarbonato.

7.4. Ensaio de Flexão em 3 pontos

As Figuras 39 e 40 e a Tabela 11 ilustram os valores das propriedades mecânicas sob flexão em 3 pontos para dos polímeros puros, blendas binárias e ternárias.

Verifica-se que a adição dos copolímeros a blenda binária, em geral, aumentou o módulo de elasticidade e a tensão máxima sob flexão, principalmente na blenda PS/PCL/SEBS-g-MA. O SEBS é um elastômero termoplástico, com estrutura multifásica que age como pontos de reticulação física, conferindo-lhe assim

uma maior rigidez. Logo, a presença de blocos de estireno no SEBS-g-MA, foram provavelmente os responsáveis por um maior valor na rigidez desta blenda (maior módulo e tensão máxima sob flexão) .

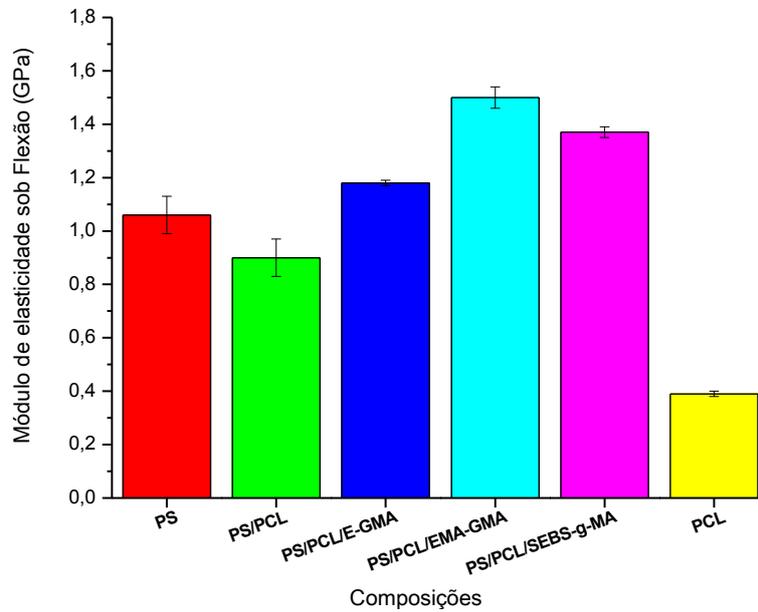


Figura 39 - Módulo de elasticidade sob flexão dos polímeros puros, blendas binária e ternárias.

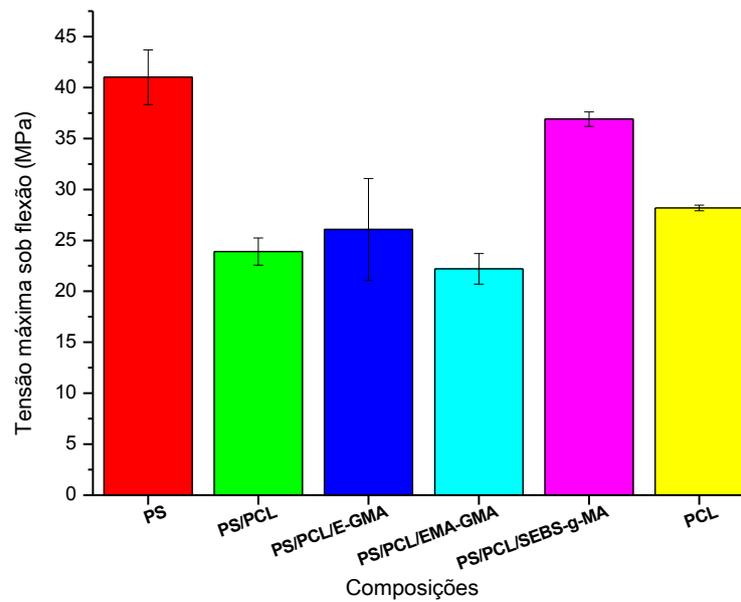


Figura 40 - Tensão máxima sob flexão dos polímeros puros, blendas binária e ternárias.

Tabela 11 - Propriedades mecânicas sob flexão em 3 pontos para dos polímeros puros, blendas binárias e ternárias.

Composições	Módulo de elasticidade sob Flexão (GPa)	Tensão Máxima sob flexão (MPa)
PS	1,06 ± 0,07	41,02 ± 2,68
PS/PCL	0,90 ± 0,07	23,90 ± 1,34
PS/PCL/E-GMA (70/25/5)	1,18 ± 0,01	26,06 ± 5,0
PS/PCL/EMA-GMA (70/25/5)	1,6 ± 0,05	22,21 ± 1,5
PS/PCL/SEBS-g-MA (70/25/5)	1,37 ± 0,02	36,90 ± 0,7
PCL	0,39 ± 0,01	28,18 ± 0,28

7.5. Temperatura de deflexão térmica - HDT

As temperaturas de deflexão térmica foram determinadas visando avaliar as propriedades termomecânicas das blendas PS/PCL/copolímeros. A Tabela 12 apresenta os dados obtidos por HDT para os polímeros puros, blendas binária e ternárias.

É possível perceber que a adição da PCL à mistura diminuiu a HDT do PS, blenda PS/PCL, o que pode ser atribuído à baixa temperatura de transição vítrea da PCL (-60°C).

Tabela 12 - Temperatura de deflexão térmica dos polímeros puros, blendas binária e ternárias.

Composições	HDT (°C)
PS	74,1 ± 0,9
PS/PCL (75/25)	65,6 ± 1,8
PS/PCL/E-GMA (70/25/5)	54,8 ± 0,9
PS/PCL/EMA-GMA (70/25/5)	55,9 ± 0,3
PS/PCL/SEBS-g-MA (70/25/5)	56,1 ± 0,2
PCL	41,5 ± 1,9

A adição dos copolímeros na blenda binária também diminuiu a HDT do PS. Provavelmente, as características elastoméricas desses polímeros (baixo módulo e elevado alongamento, de acordo com a ficha técnica dos mesmos, Anexo C), contribuíram para este resultado. Entretanto, deve-se salientar que apesar da diminuição dos valores da HDT nas blendas ternárias, estes resultados ainda são interessantes comercialmente. Uma vez que comparando os valores dessas misturas (PS/PCL/copolímeros) a um termoplástico de engenharia, tal como a PA6, que possui uma HDT em torno de 51°C (Paz *et al.*, 2008), esses resultados encontram-se bastante próximos. Assim como também, analisando em relação a

PCL pura, os resultados de HDT foram aumentados, o que favorece a sua aplicabilidade.

7.6. Calorimetria exploratória diferencial – DSC

A Figura 41 ilustra as curvas DSC dos polímeros puros, blenda binária PS/PCL e blends ternárias PS/PCL/copolímeros.

Verifica-se para o 1º aquecimento (Figura 41a) que os resultados mecânicos vistos anteriormente para as blends ternárias corroboram com os valores do grau de cristalinidade obtidos no primeiro aquecimento destas, onde se observa um maior valor do X_c para a blenda PS/PCL/E-GMA e, um menor valor deste para a blenda PS/PCL/SEBS-g-MA, refletindo diretamente na diminuição e aumento das propriedades mecânicas das mesmas, respectivamente.

Em relação ao 2º aquecimento, Figura 41b, observa-se para o poliestireno apenas a temperatura de transição vítrea (T_g) do material em torno de 93 °C, como já esperado, uma vez que se trata de um polímero amorfo. Esses resultados estão de acordo com outros estudos (Grassi *et al.*, 2001; Shabbir *et al.*, 2013).

Verificam-se para as blends binária e ternária as temperaturas de fusão cristalina (T_m), transição vítrea (T_g) e temperatura de cristalização (T_c). Na blenda binária PS/PCL observa-se a cristalização da fase PCL situada em 31°C e calor de entalpia de cristalização (ΔH_c) em torno de 10 J/g. Estes valores estão de acordo estudos de Noroozi *et al.* (2012).

Percebe-se que a adição da PCL no PS deslocou a T_g do poliestireno para valores superiores, e com isso, o efeito plastificante da PCL que poderia ter sido causado pela introdução da PCL ao PS, pode ter sido confinado apenas a região amorfa da blenda. Além disso, Shabbir *et al.* (2013) ressaltam que podem ocorrer interações n- π da carbonila da PCL com os elétrons π do anel aromático do PS, com a formação de um complexo ou mudanças estruturais secundárias. Tal fato poderia explicar o deslocamento da T_g do PS.

O aumento da T_g do PS na blenda PS/PCL corroborou com as baixas propriedades mecânicas apresentadas por esta mistura, tornando o material mais rígido (ver item 4.2 e 7.2).

A adição dos copolímeros E-GMA, EMA-GMA e SEBS-g-MA na blenda PS/PCL, aumentaram a T_g , quando comparadas ao poliestireno puro. Possivelmente

devida à ação sinérgica dos copolímeros com a fase PCL nas blendas, sendo maior para o sistema PS/PCL/SEBS-g-MA. Provavelmente, os blocos de estireno presentes nesse copolímero conferiram maior rigidez e assim, maior T_g , como visto anteriormente também nos resultados mecânicos. Já a T_m referente à fase PCL nas blendas não sofreu variações significativas com a adição dos copolímeros.

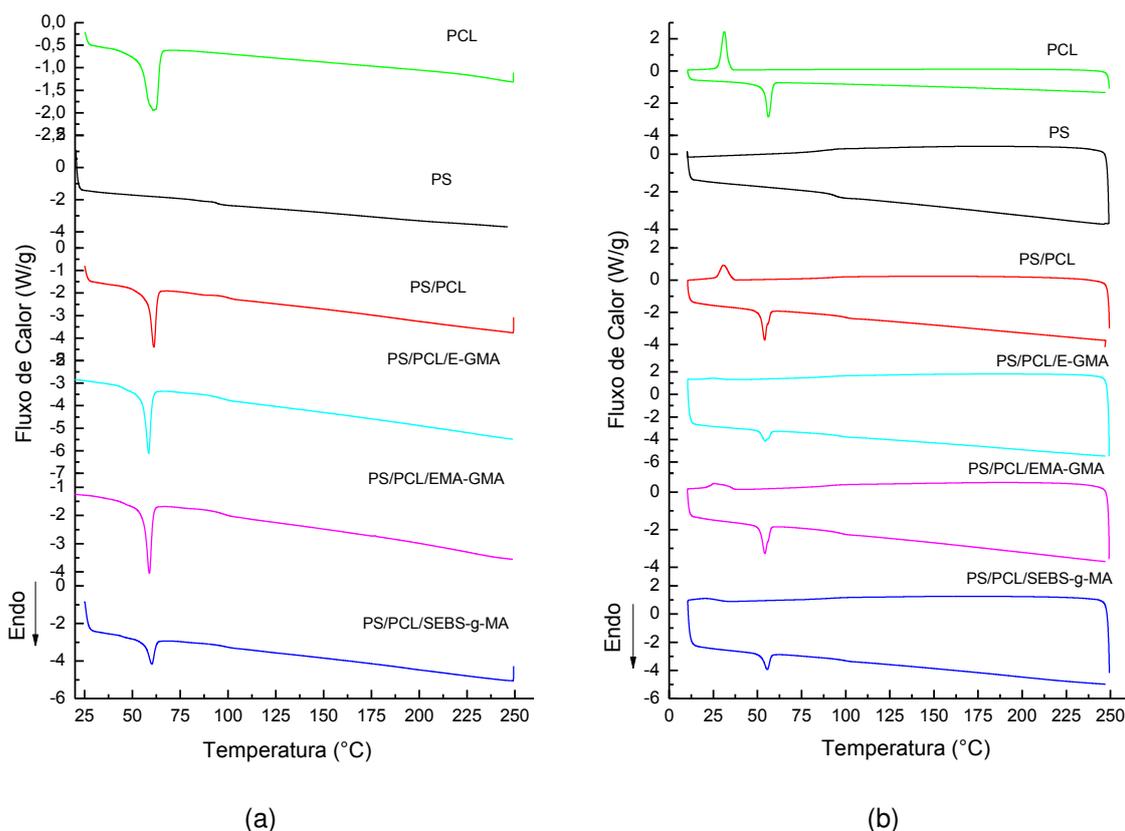


Figura 41 - Curvas DSC dos polímeros puros, blendas binária e ternárias, (a) 1º aquecimento e (b) 2º aquecimento e resfriamento, respectivamente.

Em relação à cristalização das blendas ternárias, Figura 41b, em geral, percebe-se que a adição dos copolímeros a mistura PS/PCL promoveu um deslocamento da T_c para temperaturas inferiores a partir do fundido. Interações específicas entre os polímeros resultam em difusão de cadeias entre as fases, o que causa mudanças no comportamento de cristalização (Wang *et al.*, 2002). Esse fato é constatado também nos valores obtidos para o grau de cristalinidade das blendas ternárias, apresentados na Tabela 13. Logo, constatou-se que a adição dos copolímeros a blenda binária perturbou o comportamento de cristalização da fase

PCL na mistura, agindo possivelmente como um agente antinucleante, o que foi visto também pela diminuição do grau de cristalinidade da mistura PS/PCL.

Tabela 13 - Propriedades térmicas dos polímeros puros, blendas binária e ternárias.

Composição	1° Aquecimento				Resfriamento		2° Aquecimento			
	T _{g1} (°C)	T _{m1} (°C)	ΔH _{m1} (J/g)	X _c (%)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _{g2} (°C)	T _{m2} (°C)	ΔH _{m2} (J/g)	X _c (%)
PS	93,5	-	-	-	-	-	93,9	-	-	-
PS/PCL	99,5	61,2	23,0	67,4	31,0	10,3	95,7	54,1	14,1	41,3
PS/PCL/E-GMA (70/25/5)	96,4	58,5	23,3	68,3	24,7	1,90	96,3	54,4	8,5	24,9
PS/PCL/EMA-GMA (70/25/5)	98,0	61,6	17,3	50,7	23,4	3,3	96,6	54,4	8,1	23,7
PS/PCL/SEBS-g-MA (70/25/5)	97,8	59,0	15,0	43,9	24,4	6,1	97,7	55,3	10,4	30,5
PCL	*	61,0	65,3	47,8	31,2	53,9	*	56,2	54,4	39,0

*não analisada no ensaio (limitação do equipamento).

7.7. Termogravimetria – TG

A Figura 42 ilustra as curvas TG's dos polímeros puros, blenda binária PS/PCL e das blendas ternárias PS/PCL/copolímeros. As curvas DTG's desses polímeros estão disponibilizadas no Apêndice D.

É possível observar para o PS puro e para a blenda PS/PCL uma única etapa de decomposição iniciada em aproximadamente 310 °C. Os resultados para a blenda binária PS/PCL (75/25) contradizem com os estudos de Mohamed et al. (2007), em que para essa mesma composição foram observados três eventos de decomposição, os quais foram atribuídos ao conteúdo de PS na mistura, que induziu a decomposição da PCL em temperaturas inferiores, e também a alguns tipos de interações entre o PS e a PCL, resultando em uma estabilidade térmica desfavorável.

A blenda ternária PS/PCL/E-GMA iniciou a decomposição térmica em uma única etapa, em torno de 255 °C; já a mistura PS/PCL/EMA-GMA apresentou duas etapas de decomposição: a primeira, em torno de 270°C o que se deve possivelmente a decomposição das cadeias de acrilato de metila presentes nesse copolímero (mais visível no Apêndice D) e, a segunda, em aproximadamente 340°C, referente à decomposição do restante das cadeias poliméricas da blenda.

Verifica-se que a PCL pura só iniciou a sua decomposição em temperaturas acima de aproximadamente 350°C, o que garante a boa estabilidade térmica desse material nas temperaturas de processamento que foram utilizadas neste trabalho.

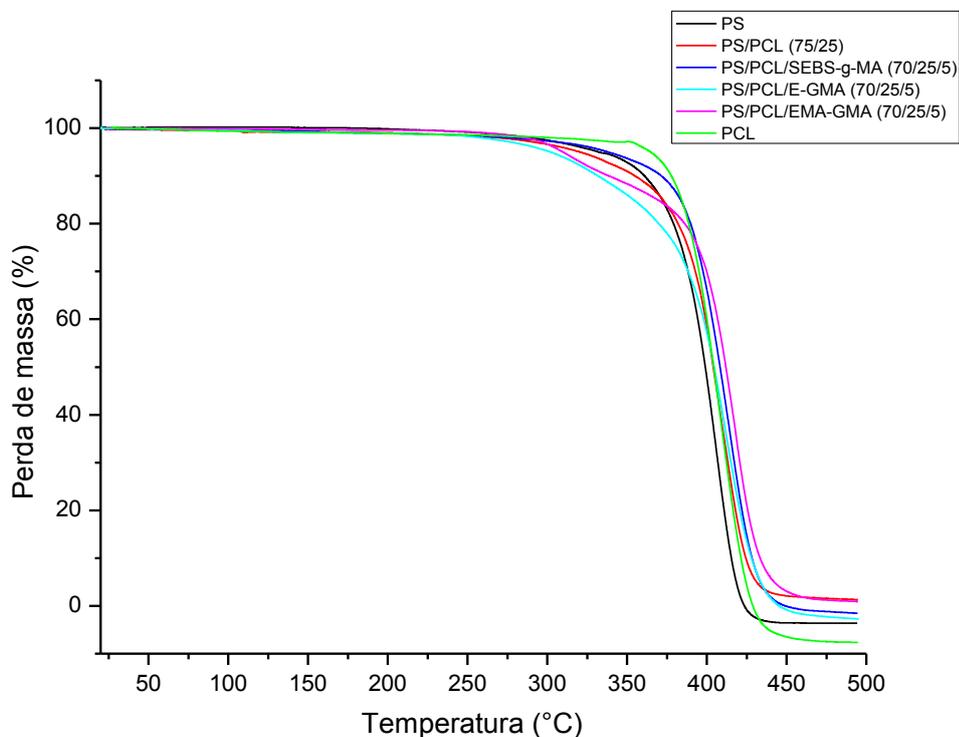


Figura 42 - Curvas TG dos polímeros puros, blendas binária e ternárias.

Visando avaliar a estabilidade térmica relativa às misturas, as temperaturas para 10% de perda de massa ($T_{10\%}$) e a temperatura de degradação máxima ($T_{d_{máx}}$) desses sistemas foram calculados e estão apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14 - Estabilidade térmica dos polímeros puros, blendas binária e ternárias.

Composições	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{d_{máx}}$ (°C)	Resíduo a 500°C (mg)
PS	360,3	406,3	0,0
PS/PCL	354,3	409,6	0,05
PCL-PCL-E-GMA	331,8	411,8	0,0
PCL-PCL-EMA-GMA	338,5	418,4	0,04
PCL-PCL-SEBS-MA	371,6	414,6	0,0
PCL	377,4	408,6	0,0

Observa-se que a 10% de perda de massa nos sistemas, Tabela 14, as blendas em que se adicionaram os copolímeros com metacrilato de glicidila,

apresentaram valores inferiores quando comparados à blenda binária. Estes valores estão relacionados provavelmente às fracas interações entre os copolímeros e a fase PS/PCL na mistura, como visto nos resultados mecânicos apresentados anteriormente, assim como também nas análises morfológicas destas blendas que serão vistos posteriormente. As temperaturas de degradação máxima seguiram uma tendência de aumento, o que pode ter sido promovida pela presença do grupo etileno no copolímero ou a interações desses copolímeros com a fase PCL.

Verifica-se para a blenda PS/PCL/SEBS-g-MA, uma temperatura de decomposição superior para esse mesmo percentual, $T_{10\%}$, sendo maior também que a blenda binária, assim como também a temperatura de degradação máxima, o que é um indicativo de boa miscibilidade entre os componentes da mistura. De acordo com Jose et al. (2006), a melhoria das propriedades térmicas de misturas poliméricas reflete a estabilização da morfologia de blendas em que os componentes apresentam interações interfaciais, com uma melhor miscibilidade e compatibilidade. Outros autores também observaram a relação entre a estabilidade térmica e a miscibilidade dos componentes em misturas poliméricas (Mohamed *et al.*, 2007; Vilay *et al.*, 2010; Shabbir *et al.*, 2013).

7.8. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica - DMTA

Os resultados de DMTA do módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E''), respectivamente, para os polímeros puros, blendas binária e ternária estão ilustrados nas Figuras 43 e 44. Os coeficientes de amortecimento ($\tan \delta$) dos polímeros e das blendas constam no Apêndice E.

Na Figura 43, verifica-se para a PCL pura e todas as blendas uma queda do módulo de armazenamento (E') a partir de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura próxima à transição vítrea da PCL. Nessa mesma faixa de temperatura, os valores de E' (inicial) para as blendas foram inferiores à poli(ϵ -caprolactona) pura. O que indica que nessa temperatura as misturas apresentam menor rigidez, exceto para a PS/PCL/EMA-GMA. Aparentemente, o grupo acrilato de metila parece ter algum tipo de interação com a PCL nesta faixa de temperatura, o que torna essa blenda mais rígida que as demais.

Observa-se que em aproximadamente $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura próxima à fusão cristalina da poli(ϵ -caprolactona), a blenda PS/PCL apresenta um valor de E'

superior à PCL pura, o que se deve possivelmente ao conteúdo de poliestireno presente, aumentando com isso a rigidez do material. Entretanto, com a adição dos copolímeros na blenda PS/PCL, verifica-se que os valores de E' nessa temperatura são diminuídos (exceto para a blenda PS/PCL/EMA-GMA) até $\approx 76^\circ\text{C}$, indicando assim mais uma vez, perda na rigidez da mistura.

Verifica-se para o poliestireno puro em aproximadamente 75°C , um valor do módulo de armazenamento em torno de 1,6 GPa. Ainda observa-se nessa faixa de temperatura, que a adição da PCL e dos copolímeros ao PS diminuiu significativamente os valores do módulo de armazenamento, corroborando com os resultados obtidos para a deflexão térmica e com os ensaios mecânicos obtidos por tração destas misturas, os quais mostraram perda na rigidez desses materiais em relação ao PS puro, o que pode-se atribuir provavelmente às características elastoméricas destes polímeros.

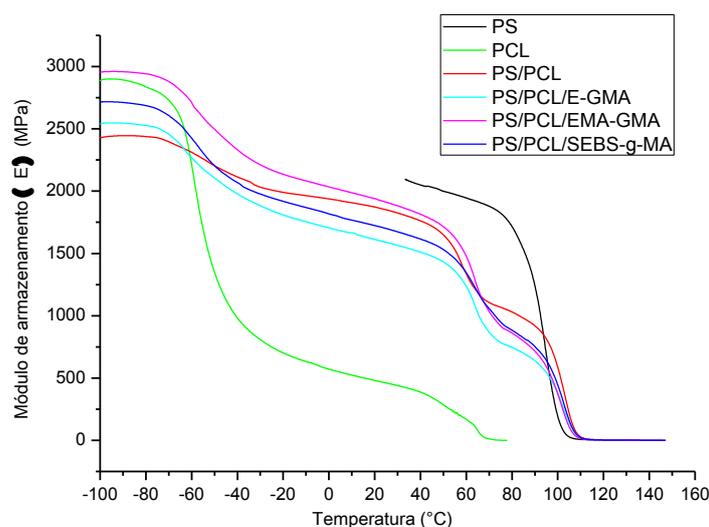


Figura 43 - Módulo de armazenamento (E') dos polímeros puros, blendas binária e ternárias.

A Figura 44 ilustra as curvas do módulo de perda (E'') referente a contribuição da componente viscosa dos polímeros puros, blendas binária e ternárias.

Observa-se os picos referentes à T_g da PCL pura, em $\approx -55^\circ\text{C}$, corroborando com os dados da ficha técnica (Anexo B). Observa-se que para as blendas binária e ternárias a T_g encontra-se na mesma faixa de temperatura da fase PCL.

É possível perceber em aproximadamente 95°C um pico referente a T_g do poliestireno puro, assim como também observa-se que com a adição da PCL e dos copolímeros a mistura se tem um deslocamento da T_g do PS para temperaturas mais elevadas. Essas mudanças também foram vistas no ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC) destas blendas. Tal fato, evidencia a ação sinérgica em nível molecular desses polímeros com a fase PS, modificando a mobilidade das cadeias do PS, o que alterou a T_g da matriz para valores superiores. A Tabela 15 apresenta os resultados das temperaturas de transição vítrea dos polímeros puros e blendas binária e ternárias, os valores foram obtidos a partir dos picos em $\tan \delta$ (ANEXO E).

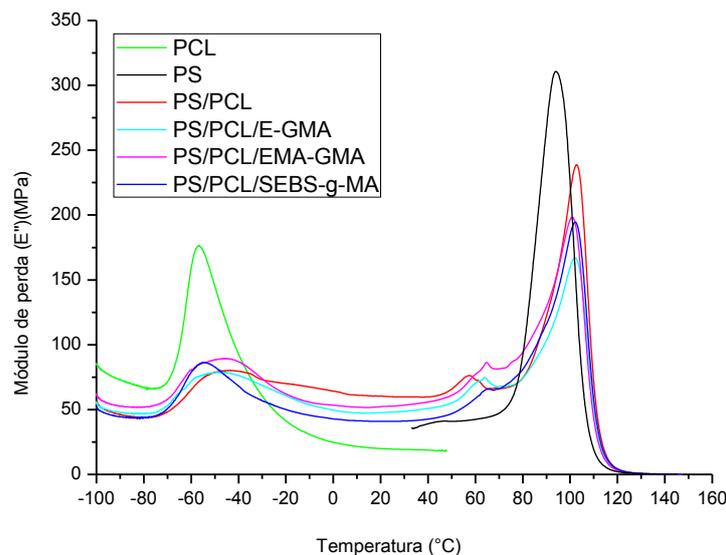


Figura 44 - Módulo de perda (E'') dos polímeros puros, blendas binária e ternárias.

Tabela 15 - Temperaturas de transição vítrea dos polímeros puros, blendas binárias e ternárias obtidas das curvas do $\tan \delta$ por DMTA.

Composições	T_g (°C) da fase PCL	T_g (°C) da fase PS
PS	-	106,8
PS/PCL (75/25)	-42,9	112,6
PS/PCL/E-GMA (70/25/5)	-42,5	112,7
PS/PCL/EMA-GMA (70/25/5)	-43,2	111,8
PS/PCL/SEBS-g-MA (70/25/5)	-53,5	112,2
PCL	-50,8	-

Para blendas, em geral, pode-se dizer que um sistema é miscível quando as T_g 's se situam em torno das T_g 's dos materiais em seu estado puro, ou seja, dois picos de $\tan \delta$ indicam que o sistema é imiscível (Utracki, 2002). Logo, os resultados obtidos por DMTA para as todas as blendas confirmam a imiscibilidade dos componentes na mistura.

7.9. Microscopia eletrônica de varredura – MEV

As Figuras 45 a 47 ilustram as fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de fratura das blendas ternárias PS/PCL/Copolímeros.

Verifica-se um comportamento de segregação de fases semelhante nas blendas com E-GMA e EMA-GMA, nas quais ocorreu possivelmente, uma segregação e má distribuição desses copolímeros para regiões específicas da superfície da blenda, em que os grupos reativos dos copolímeros provavelmente reagiriam com a fase PCL. Sendo caracterizada para a blenda PS/PCL/E-GMA a tendência possivelmente de migração da fase PCL para o centro da superfície do corpo de prova, fato contrário ao ocorrido para a blenda com o EMA-GMA, a qual possivelmente migrou para a periferia da superfície de fratura (indicado por setas nas Figuras 45 e 46). Essa possível migração para regiões específicas do corpo de prova, justificaria provavelmente os baixos valores de propriedades mecânicas obtidas para estas blendas, uma vez que possivelmente os grupos metacrilato de glicidila parecem ter interações somente com a fase PCL na mistura, o que pode ter causado essa migração para regiões específicas da amostra e assim influenciar diretamente no desempenho mecânico destas misturas.

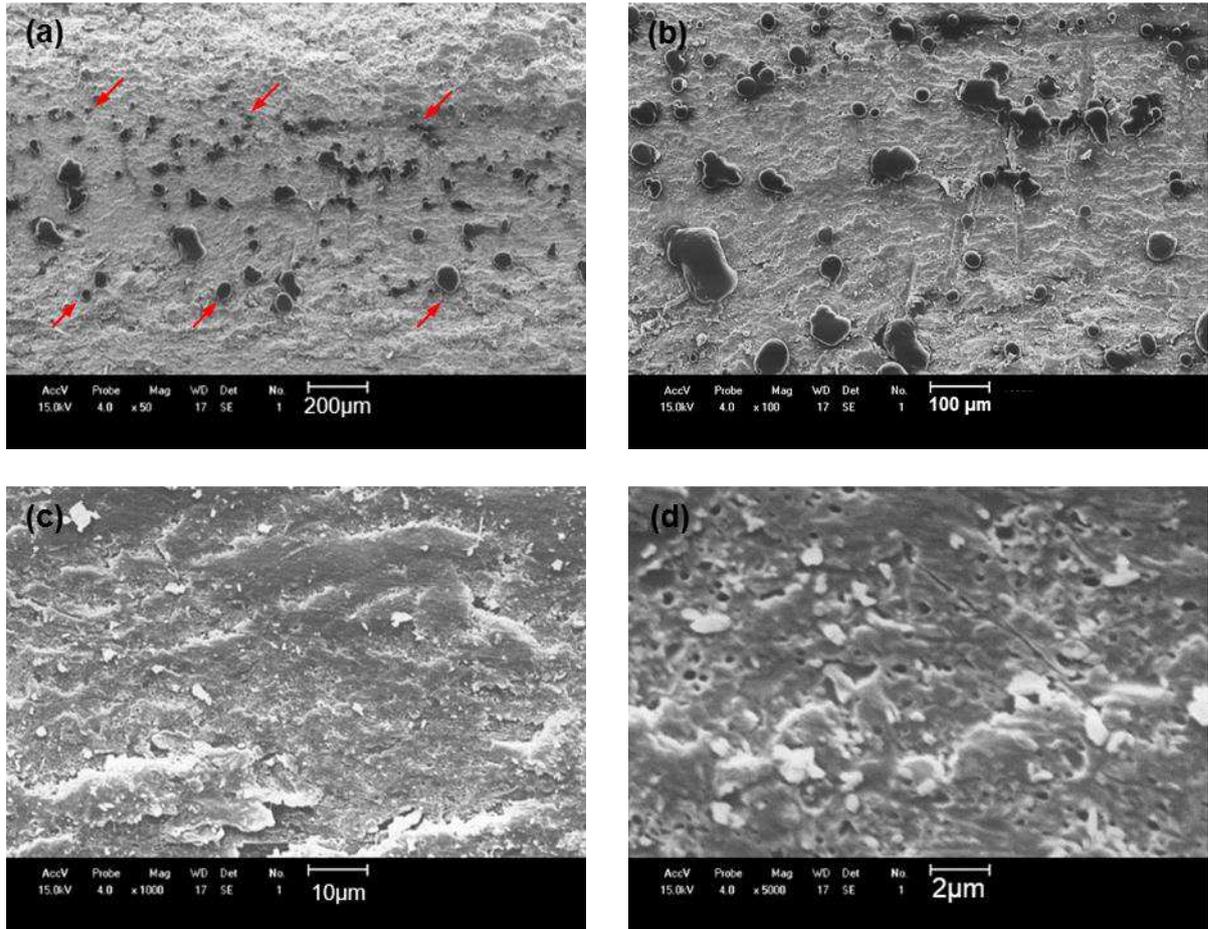


Figura 45 - Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da blenda ternária PS/PCL-E-GMA.

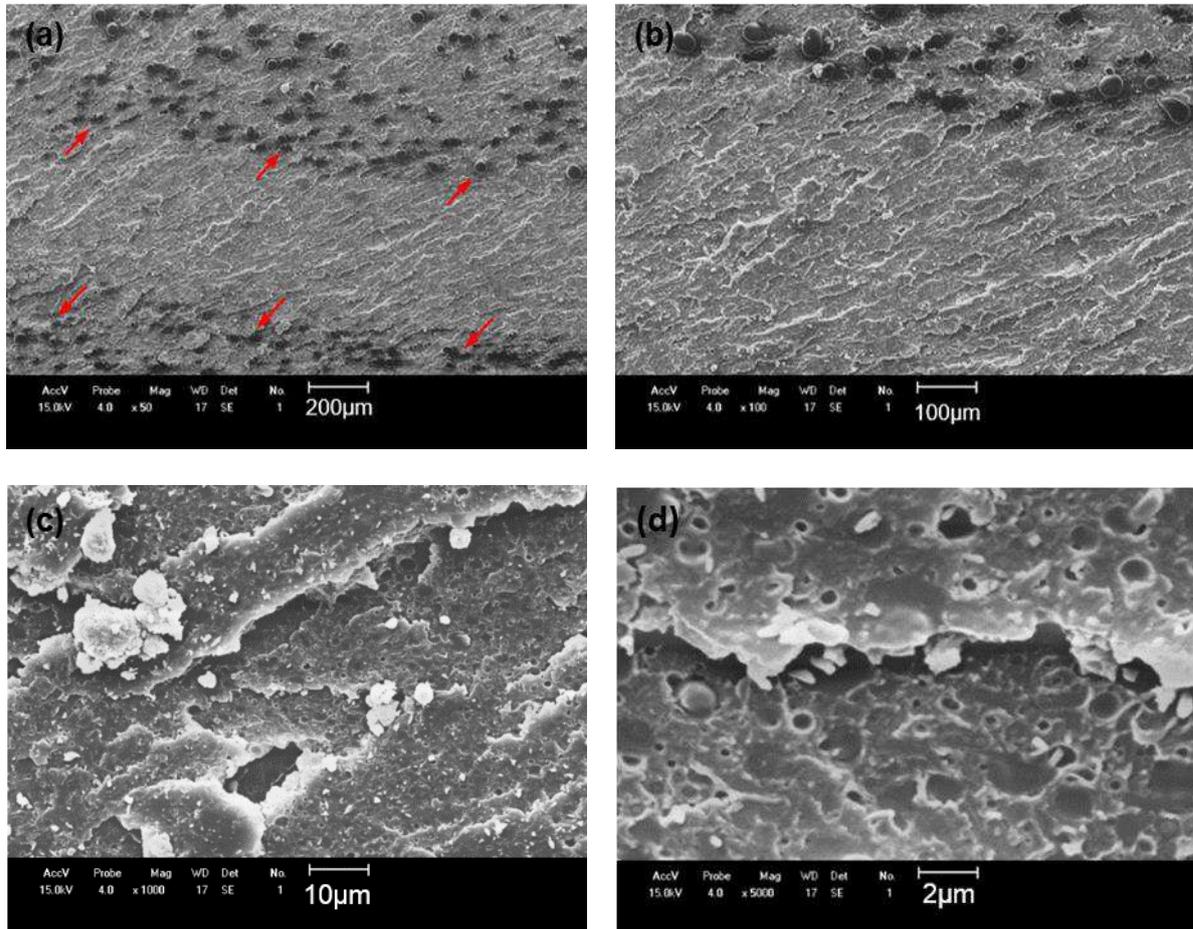


Figura 46 - Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da blenda ternária PS/PCL-EMA-GMA.

Todavia, a blenda com o grupo anidrido maléico como copolímero, PS/PCL/SEBS-g-MA, apresenta uma morfologia de fratura diferenciada, com uma superfície rugosa o que caracteriza uma fratura dúctil, Figura 47 (a e b), e sem a clara distinção das fases na mistura, o que provavelmente se deve ao aumento da miscibilidade entre as fases e resultando com isso, em um aumento da entropia do sistema. Essa mudança morfológica, principalmente se comparada à blenda binária, pode ser devido à estabilidade na dispersão da fase PCL na mistura, uma vez que se tornam possíveis reações com a fase PCL e miscibilidade com a matriz de poliestireno, fazendo com que o copolímero esteja possivelmente localizado na interface da mistura. O aumento na miscibilidade e o refinamento da morfologia do sistema PS/PCL/SEBS-g-MA corrobora com os bons resultados mecânicos obtidos para essa blenda e também com os estudos realizados por Shabbir et al. (2013) quando adicionou um copolímero grafiteado com anidrido maléico a uma matriz de PS.

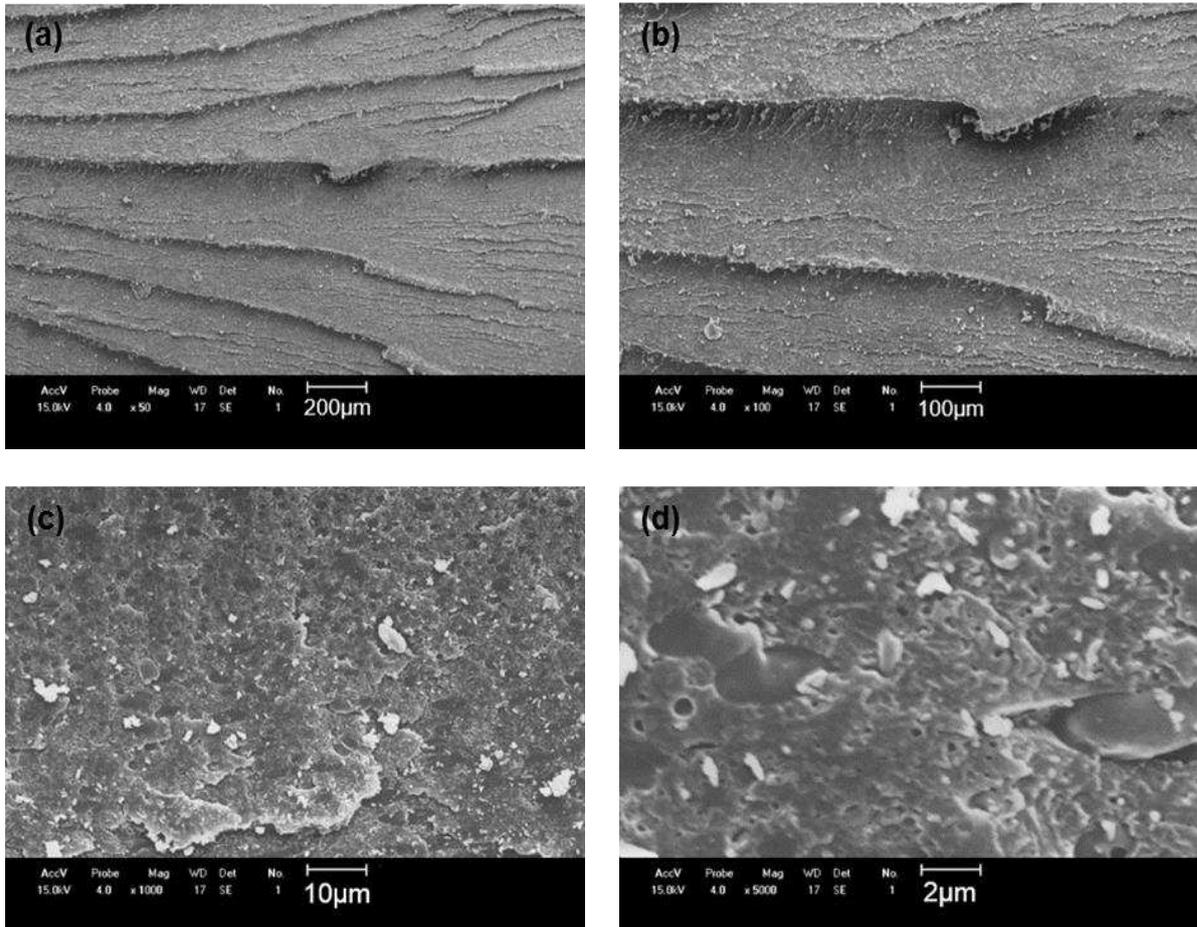


Figura 47 - Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da blenda ternária PS/PCL-SEBS-g-MA.

7.10. Reometria Capilar

A Figura 48 ilustra as curvas de fluxo, ou seja, a relação entre a tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento em escala logarítmica para o PS puro, blendas binária e ternárias.

Medidas de reometria capilar são bastante relevantes quando se deseja avaliar o material durante o processamento, visto que são obtidas em taxas de cisalhamento elevadas e similares as condições de processamento típicas de processos de moldagem por extrusão e injeção que variam entre 100 e 10000s^{-1} ou mais (Silva, 2014).

Verifica-se que as curvas de fluxo do poliestireno puro e de todas as blendas um comportamento não newtoniano, conforme corroborado pelos valores do índice da potência (n), ou coeficiente linear da Equação 10, apresentados na Tabela 16.

Observa-se que o PS puro apresenta valores de tensão superiores as demais misturas quando se têm taxas de cisalhamento até 1000 s^{-1} .

Constata-se que as curvas de fluxo das blendas compatibilizadas com o GMA, ou seja, PS/PCL/E-GMA e PS/PCL/EMA-GMA apresentaram valores de tensão de cisalhamento menores quando comparado as demais misturas. Assim como também constata-se que a blenda com PS/PCL/SEBS-g-MA apresentou valores de tensão de cisalhamento intermediários ao PS puro e a mistura binária PS/PCL, provavelmente devido as interações deste copolímero com ambas as fases.

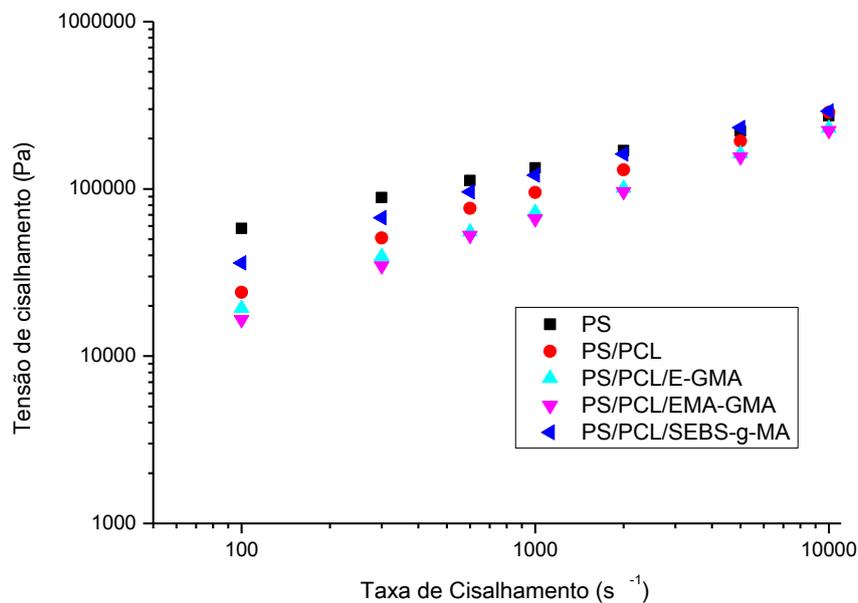


Figura 48 - Curvas de fluxo para o PS puro, blendas binária e ternárias.

A Tabela 16 apresenta os valores do índice de consistência (K), do índice da potência (n) e o valor do ajuste linear ou coeficiente de correlação (R^2). Nos quais os valores de K e n são parâmetros do modelo da potência de Ostwald de Waele, conforme Equação 9 e, são obtidos da Equação 10 na forma logarítmica. O valor do coeficiente de correlação (R^2) foram próximos da unidade o que significa um ajuste linear satisfatório.

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (9)$$

$$\log \tau = \log K + n.\log.\gamma \quad (10)$$

Tabela 16 - Valores de K, n e R² para o PS puro e blendas binária e ternárias.

Composições	Índice de Consistência K (Pa.s ⁿ)	Índice de Potência (n)	Coefficiente de Correlação R ²
PS	12983,7	0,33	0,99657
PS/PCL	2514,1	0,51	0,98902
PS/PCL/E-GMA (70/25/5)	1841,3	0,53	0,99646
PS/PCL/EMA-GMA (70/25/5)	1403,5	0,55	0,99523
PS/PCL/SEBS-g-MA (70/25/5)	5034,2	0,45	0,98852

Na Figura 49 estão ilustradas as curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento em escala logarítmica, para o PS puro e para as blendas binária e ternárias. Observa-se que a adição da PCL ao poliestireno (PS/PCL), diminui a viscosidade aparente do mesmo, o que pode ser atribuído à baixa viscosidade da PCL (maior índice de fluidez), conforme visto também por reometria de torque (item 4.1). Percebe-se que tanto para o PS quanto para as blendas ocorre redução da viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento, caracterizando um comportamento pseudoplástico, conforme os valores do índice de potência, sendo atribuído ao alinhamento das cadeias poliméricas no sentido do fluxo aplicado, o que está de acordo com as observações de Hamad et al. (2012).

Além disso, visualiza-se mais uma vez que a adição do copolímero SEBS-g-MA na blenda apresenta valores de viscosidade acima das demais blendas em baixas taxas de cisalhamento, o que possivelmente se deve a boa compatibilidade do SEBS-g-MA com as fases PS e PCL. Assim como também, nota-se que com esse copolímero os valores de viscosidade se mantêm próximos à matriz de PS para taxas acima de 1000 s⁻¹, o que se deve provavelmente ao efeito da dissipação viscosa (aumento de temperatura devido a intensidade de cisalhamento). Para as demais blendas, a viscosidade aparente se aproxima em altas taxas de cisalhamento, sendo a viscosidade para as blendas com o grupo GMA menor. Este comportamento das misturas é importante no processo de moldagem por injeção, onde são desenvolvidas altas taxas de cisalhamento, o que facilitaria neste caso, a processabilidade das blendas.

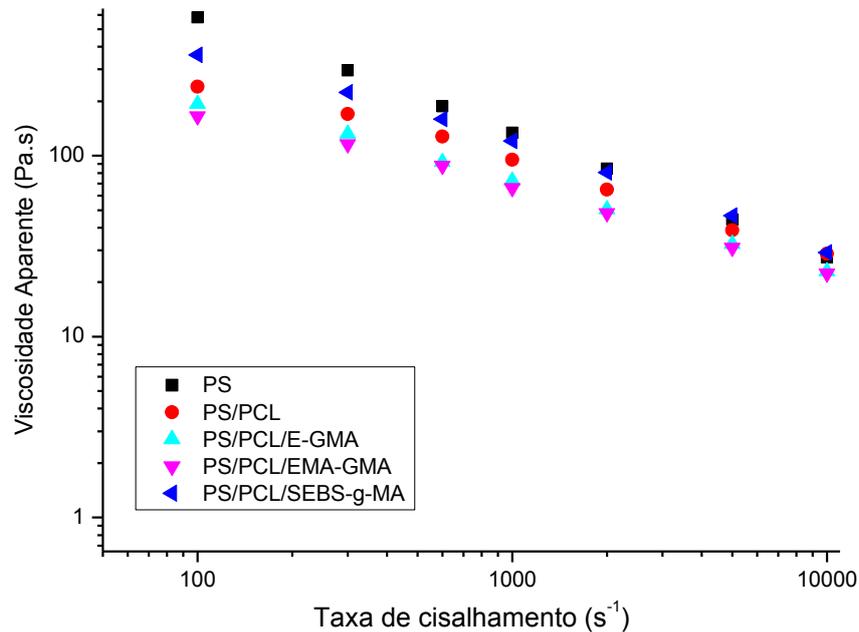


Figura 49 - Curvas da viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para o PS puro, blends binária e ternárias.

7.11. Microscopia eletrônica de transmissão - MET

As Figuras 50 a 53 ilustram as fotomicrografias das blends binária e ternária.

Observa-se para a blend binária, Figura 50, a presença de domínios mal distribuídos e mal dispersos da fase PCL na matriz de PS. Esses domínios, alguns alongados, apresentam dois tipos de população: aglomerados e dispersos, conforme indicados pelas setas. É interessante observar que as baixas propriedades mecânicas apresentadas por esta blend podem estar correlacionadas com o tipo de morfologia obtida e observadas tanto por MEV quanto por MET. Este tipo de comportamento é característico de blends sem compatibilizantes que na maioria das vezes, apresenta morfologia instável e, em certas situações de processamento, esse nível de dispersão torna-se inadequado quando se quer boas propriedades. E ainda, a introdução de compatibilizantes pode estabilizar a morfologia da blend contra a coalescência, quando esta for exposta a condições de fusão em baixos cisalhamentos, por períodos de tempos prolongados, uma vez que o agente

compatibilizante terá a finalidade de diminuir a tensão interfacial entre a fase dispersa e a matriz (Araújo *et al.*, 2004).

Sendo assim, verifica-se que as blendas com a adição dos copolímeros com grupos metacrilato de glicidila (GMA), Figuras 51 e 52, apresentaram domínios de PCL na matriz de PS menores (na ordem de nanômetros) quando comparadas à blenda PS/PCL, assim como também percebe-se uma melhor dispersão destes. Este aumento na dispersão quando se adiciona um copolímero com grupos GMA na mistura também foi observado por Rosa *et al.* (2007). Entretanto, apesar da melhoria na dispersão e diminuição dos domínios, a fraca adesão das fases PS/PCL/copolímeros, promovida possivelmente pela baixa interação dos copolímeros E-GMA e EMA-GMA com o PS nas blendas, pode ter sido a causa do não aumento das propriedades mecânicas destas, conforme visto e discutido anteriormente. Além disso, observa-se ainda a presença de algumas regiões de aglomerados de PCL na matriz de PS nas blendas PS/PCL/EMA-GMA (indicados por setas). Portanto, apesar da diminuição da fase PCL e de sua boa dispersão na mistura, verifica-se que para uma maior compatibilidade da blenda PS/PCL é necessário que os copolímeros tenham boas interações com as duas fases, o que provavelmente não aconteceu aqui.

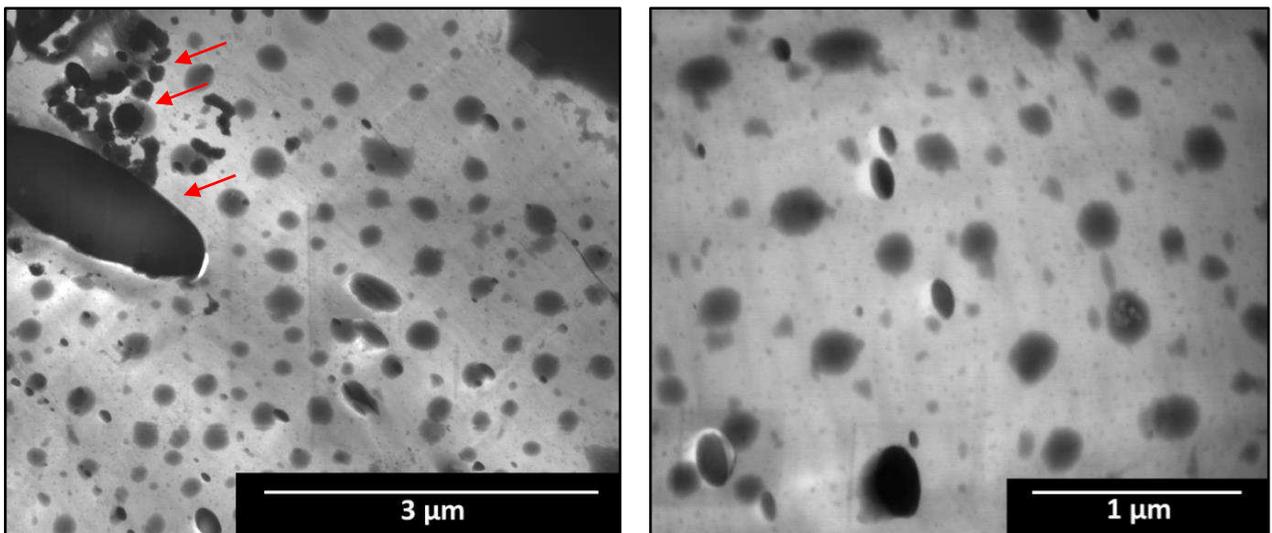


Figura 50 - Fotomicrografias obtidas por MET da blenda binária PS/PCL. PCL: estrutura em preto e PS: estrutura em cinza claro.

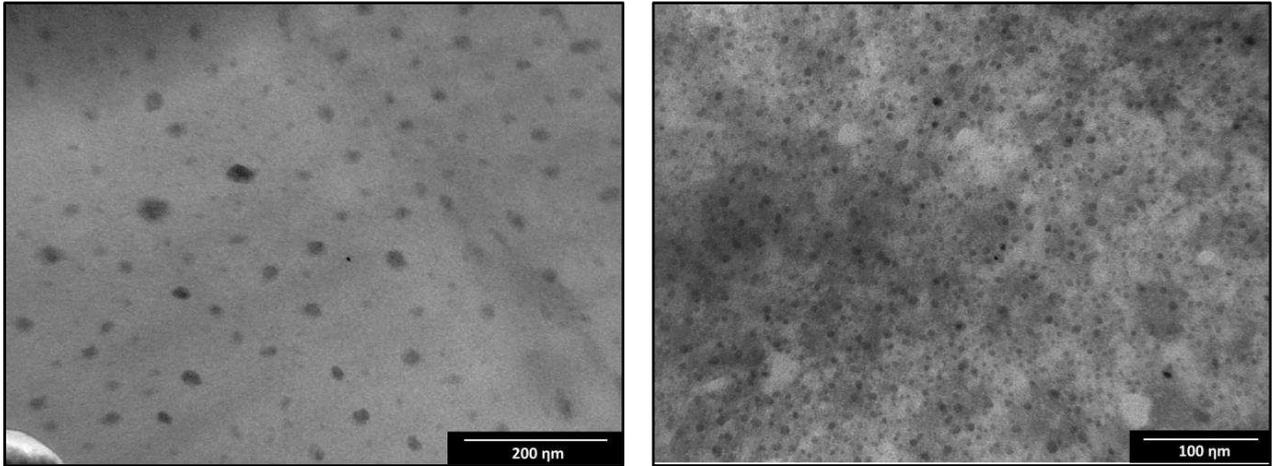


Figura 51 - Fotomicrografias obtidas por MET da blenda ternária PS/PCL/E-GMA. PCL: estrutura em preto e PS: estrutura em cinza claro.

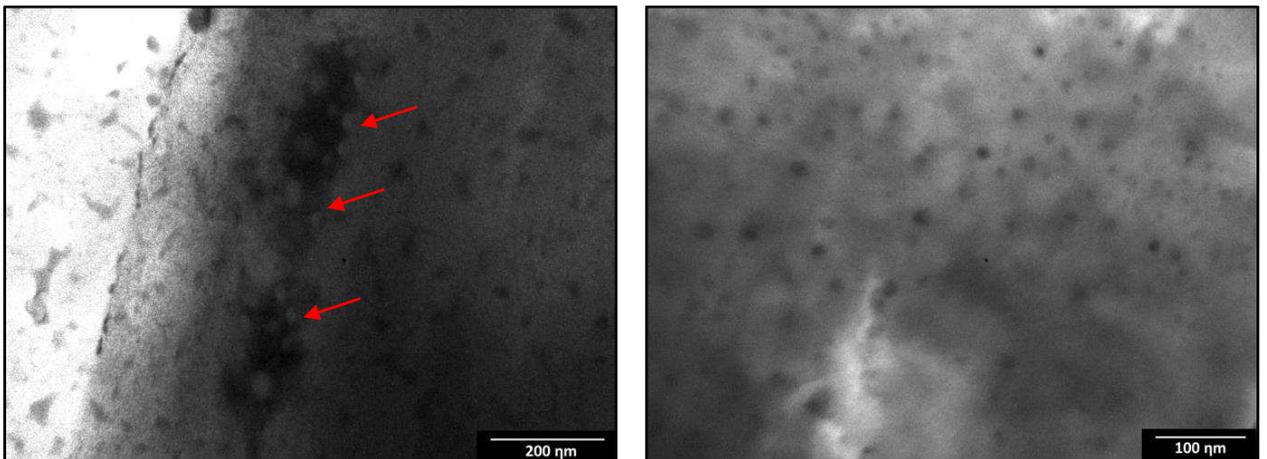


Figura 52 - Fotomicrografias obtidas por MET da blenda ternária PS/PCL/EMA-GMA. PCL: estrutura em preto e PS: estrutura em cinza claro.

A Figura 53 apresenta as fotomicrografias obtidas por MET da blenda ternária PS/PCL/SEBS-g-MA. Observa-se que a fase dispersa PCL apresenta em geral tamanho dos domínios na ordem de 1 μm . Pode-se inferir que apesar da morfologia desta blenda apresentar tamanho de partículas maiores que as blendas com GMA, a ação conjunta das interações entre os grupos anidrido maléico com as hidroxilas da PCL e da miscibilidade entre os grupos estirenos da matriz e do copolímero contribuíram para uma maior compatibilidade desta mistura.

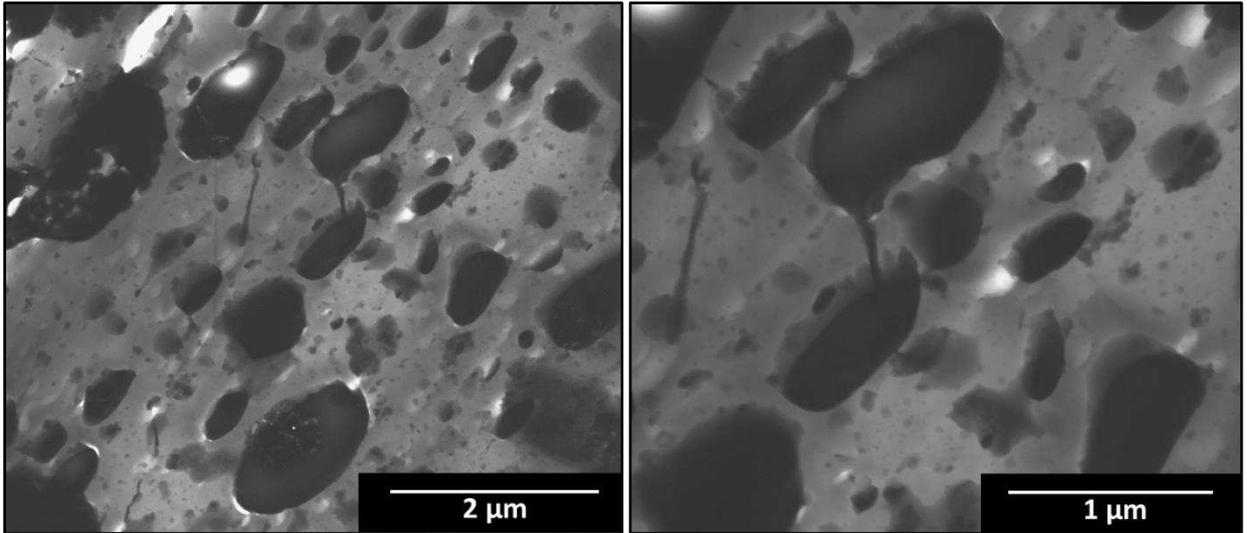


Figura 53 - Fotomicrografias obtidas por MET da blenda ternária PS/PCL/SEBS-g-MA. PCL: estrutura em preto e PS: estrutura em cinza claro.

8. CONCLUSÕES – 2ª ETAPA

A compatibilização da blenda poliestireno/poli(ϵ -caprolactona) com copolímeros contendo grupos metacrilato de glicidila ou grupos anidrido maléico foi estudada por meio das propriedades mecânicas, termomecânicas, reológicas, térmicas e a morfologia.

- ✓ Por reometria, observou-se que a adição dos copolímeros aumentou o torque da PCL pura: nos sistemas com metacrilato de glicidila, possivelmente houve a formação de reações entre o anel epóxi com as hidroxilas terminais e grupos carboxilas da PCL. Já nos sistemas com anidrido maléico, as reações de esterificação do anidrido com os grupos hidroxilas terminais da cadeia da PCL.
- ✓ Os resultados de alongamento até a ruptura e a resistência ao impacto para a blenda ternária PS/PCL/SEBS-g-MA foram superiores às blendas com metacrilato de glicidila.
- ✓ A HDT do PS diminuiu com a adição da PCL e dos copolímeros, devido à baixa temperatura transição vítrea da PCL e as características elastoméricas dos copolímeros.
- ✓ A ação sinérgica dos copolímeros com a fase PCL nas blendas ternárias aumentou a T_g do poliestireno, perturbou o comportamento de cristalização da fase PCL, promoveu o deslocamento da T_c para temperaturas inferiores e, diminuiu também o grau de cristalinidade da PCL.
- ✓ A estabilidade térmica da PCL foi mantida e a blenda PS/PCL/SEBS-g-MA apresentou temperaturas de decomposição superiores em comparação com as demais.
- ✓ As análises de DMTA permitiram conhecer as transições térmicas do PS, da PCL e suas blendas, corroborando com os resultados de DSC e ainda

correlacionar os módulos de armazenamento, módulo de perda e coeficiente de amortecimento ($\tan\delta$) com as propriedades mecânicas obtidas por tração.

- ✓ A morfologia das blendas PS/PCL/E-GMA e PS/PCL/EMA-GMA por MEV apresentou um comportamento de segregação de fases e má distribuição dos copolímeros para regiões específicas da blenda. No entanto, a mistura PS/PCL/SEBS-g-MA apresentou uma superfície com características de fratura dúctil.
- ✓ Por meio da reometria capilar foi possível verificar um comportamento não newtoniano e pseudoplástico tanto para o poliestireno puro quanto para as blendas. Assim como também observou-se que as misturas compatibilizadas com o copolímero SEBS-g-MA apresentaram valores de viscosidade acima das demais blendas em baixas taxas de cisalhamento, o que possivelmente se deve à boa compatibilidade do SEBS-g-MA com as fases PS e PCL.
- ✓ Por MET observou-se que as blendas com os copolímeros com grupos metacrilato de glicidila (GMA), apresentaram domínios de PCL menores e uma melhor dispersão destes quando comparadas as demais. Entretanto, a fraca adesão entre os componentes não foi suficiente para um aumento significativo das propriedades mecânicas.

Portanto, as blendas PS/PCL compatibilizadas com o SEBS-g-MA apresentaram um aumento na tenacidade à ruptura e resistência ao impacto do poliestireno. A aditividade entre os componentes promovida pela atuação tensoativa do copolímero facilitou a transferência de tensão entre as fases e com isso, a compatibilidade da blenda. Além disso, a adição de um polímero biodegradável com características elastoméricas, a PCL, tornou possível tanto à melhoria no desempenho mecânico do poliestireno, como também poderá favorecer, em estudos posteriores, ao aumento na degradabilidade do poliestireno por processos biológicos, reduzindo assim o tempo de vida deste material no ambiente de descarte.

9. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- ✓ Utilizar diferentes teores de PCL na mistura PS/PCL, ou seja, variar os intervalos da composição em diferentes incrementos da PCL nas blendas;
- ✓ Avaliar por meio das propriedades mecânicas, térmicas e a morfologia a mistura PS/PCL/copolímeros (70/25/5)% com a matriz PS 158K;
- ✓ Estudar por FTIR e RMN as possíveis interações entre os copolímeros e a PCL;
- ✓ Analisar por DSC as transições das blendas binária e ternárias quando submetidas a temperaturas sub-ambiente;
- ✓ Processar e avaliar comparativamente as misturas dos copolímeros com a matriz PS (PS/copolímeros), visando aprofundar o estudo do efeito dos copolímeros nos resultados mecânicos, térmicos, reológicos e a morfologia;
- ✓ Utilizar e estudar diferentes teores do copolímero SEBS-g-MA na mistura PS/PCL, uma vez que seus resultados se mostraram favoráveis a tenacificação do poliestireno.
- ✓ Submeter as blendas binária e ternárias a ensaios de degradação, biodegradação, absorção de água e estudar as propriedades mecânicas, térmicas, reológicas, mudanças visuais e a morfologia destas misturas.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANNWOODRUFF, M.; HUTMACHER, D. The return of a forgotten polymer— Polycaprolactone in the 21st century. **Progress in Polymer Science**, v.35, p.1217–1256, 2010.

ARAÚJO, E. M.; HAGE JÚNIOR., E.; CARVALHO, A. J. F. Compatibilização de Blendas de Poliamida 6/ABS usando os Copolímeros Acrílicos Reativos MMA-GMA e MMA-MA. Parte 2: Comportamento Termomecânico e Morfológico das Blendas. **Polímeros**, v. 14, n.1, p. 22-30, 2004.

AVÉROUS, L. Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review. **Journal of Macromolecular Science. Part C - Polymer Reviews**, v.C44, n.3, p.231–274, 2004.

BALSAMO, V.; NEWMAN, D.; GOUVEIA, L.; HERRERA, L.; GRIMAU, M.; LAREDO, E. Molecular dynamics and crystallization kinetics in PSMA14/PCL blends. **Polymer**, v.47, p.5810 – 5820, 2006.

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

BILLMEYER JR.; F. W. **Textbook of Polymer Science**, 3.ed. New York: J. Wiley, 1984.

BIRESAW, G.; CARRIERE, C. J. Compatibility and mechanical properties of blends of polystyrene with biodegradable polyesters. **Composites: Part A**, v.35 p.313–320, 2004a.

BIRESAW, G.; CARRIERE, C. J.; WILLETT, J. L. Interfacial adhesion in model bioblends. **Journal of Applied Polymer Science**, v.94, p.65–73, 2004b.

BRETAS, R.; D'AVILA, M. **Reologia de polímeros fundidos**. São Carlos: EdUFSCar, 2000. 126p.

BRITO, G. F. **Tenacificação do biopolímero poli(ácido láctico) com adição de modificadores de impacto e de argila**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

BROZ, M.; VANDERHART, D.; WASHBURN, N. Structure and mechanical properties of poly(D,L-lactic acid)/poly(ϵ -caprolactone) blends. **Biomaterials**, v.24, p.4181-4190, 2003.

CANEDO, E. L.; VALSAMIS, L. N. **Continuous mixers**, in: I. Manas-Zloczower (ed) *Mixing and Compounding of Polymers - Theory and Practice*, 2.ed. Munich: Hanser, 2009, p. 1081-1138.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros: Um Texto Básico para tecnólogos e Engenheiros**. São Paulo: Artliber Ltda, 2002.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, v.23, n.7, p.1273-1335, 1998.

CHEE, W. K.; IBRAHIM, N. A.; ZAINUDDIN, N.; RAHMAN, M. F. A.; CHIENG, B. W. Impact Toughness and Ductility Enhancement of Biodegradable Poly(lactic acid)/Poly(ϵ -caprolactone) Blends via Addition of Glycidyl Methacrylate. In: **Advances in Materials Science and Engineering**. v. ID 976373, 2013.

CHEVALLIER, C.; BECQUART, F.; MAJESTE, J-C.; TAHA, M. Solvent-free preparation, characterization, and properties of SEBS-g-polycarbonate copolymers. **Designed Monomers and Polymers**, n°16, v.6, p.564-577, 2013a.

CHEVALLIER, C.; BECQUART, F.; TAHA, M. Polystyrene/polycarbonate blends compatibilization: Morphology, rheological and mechanical properties. **Materials Chemistry and Physics**, v.139, p.616-622, 2013b.

CORAZZA FILHO, E. C. Poliestireno: O material e sua transformação, 2.ed. São Paulo: **Plásticos em Revista**, 1987.p.18.

CORAZZA FILHO, E.C. **Termoplásticos: os materiais e suas transformações**. 4. ed. São Paulo, 1995.

COWIE, J. M. G. **Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials**, Blackie Academic & Professional, 2 Ed., 1991.

DATTA, S.; LOHSE, D. J. **Polymeric compatibilizers: Uses and benefits in polymer blends**. New York: Hanser; Cincinnati, 1996.

FOLKES, M. J.; HOPE, P. S. (Eds.). **Polymer Blends and Alloys**. Cambridge: Chapman & Hall, 1993.

FOX, D. W.; ALLEN, R. B. Compatibility. In: MARK, H. F.; BIKALES, N. M.; OVERBERGER, C. G.; MENGES, G.; KROSCWITS, J. I. (Eds.). **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, 2.Ed. NewYork: John Wiley & Sons, 1986. p.3.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis – Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, v.29, n.4, p.811-816, 2006.

FRIED, J. R. **Polymer Science and Techonology**. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1995.

FUNABASHI, M.; NINOMIYA, F.; KUNIOKA, M. Biodegradation of polycaprolactone powders proposed as reference test materials for international standard of biodegradation evaluation method. **Journal Polymer Environment**, v.15, p.7, 2007.

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

HAMAD, K.; MOSAB, K.; FAWAZ, D. Rheological and mechanical properties of poly(lactic acid)/polystyrene polymer blend. **Polymer Bull**, v.65, p.509–519, 2010.

HAMAD, K.; MOSAB, K.; FAWAZ, D. Effect of recycling on rheological and mechanical properties of poly(lactic acid)/polystyrene polymer blend. **Journal Materials Science**, v.46, p.3013–3019, 2011.

HAMAD, K.; MOSAB, K.; FAWAZ, D. Preparation and characterization of binary and ternary blends with poly(lactic acid), polystyrene, and acrylonitrile-butadiene-styrene. **Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology**, v.3, p.405-412, 2012.

HAMAD, K.; MOSAB, K.; FAWAZ, D.; KO,Y. G. Mechanical properties and compatibility of polylactic acid/polystyrene polymer blend. Accepted Manuscript in **Materials Letters**, 2015.

HARADA, J; UEKI, M. M. **Injeção de Termoplásticos: produtividade com qualidade**. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2012.

IMRE, B.; RENNER, K.; PUKÁNSZKY, B. Interactions, structure and properties in poly(lactic acid)/thermoplastic polymer blends. **Express Polymer Letters**, v.8, n.1, p.2-14, 2014.

JOSE, S.; SELVIN THOMAS, P.; THOMAS, S.; KARGER-KOCSIS, J. Thermal and crystallization behaviors of blends of polyamide 12 with styrene-ethylene/butylene-styrene rubbers. **Polymer**, v.47, p.6328-6336, 2006.

KELLY, C.A.; MURPHY, S. H.; LEEKE, G. A.; HOWDLE, S. M.; SHAKESHEFF, K. M.; JENKINS, M. J. Rheological studies of polycaprolactone in supercritical CO₂. **European Polymer Journal**, v.49, p.464-470, 2013.

KYRIKOU J.; BRIASSOULIS, D. Biodegradation of Agricultural Plastic Films: A Critical Review. **Journal Polymer Environment**, v.15, p.125, 2007.

LABET, M.; THIELEMANS, W. Synthesis of polycaprolactone: a review. **Chemical Society Reviews**, v.38, p.3484-3504, 2009.

LIAO, H-T.; WU, C-S. Preparation and characterization of ternary blends composed of polylactide, poly(ϵ -caprolactone) and starch. **Materials Science and Engineering A**, v.515, p.207-214, 2009.

LIU, H.; CHEN, F.; LIU, B.; ESTEP, G.; ZHANG, J. Super Toughened Poly(lactic acid) Ternary Blends by Simultaneous Dynamic Vulcanization and Interfacial Compatibilization. **Macromolecules**. USA, v.43, n.14, p.6058-6066, 2010.

LÓPEZ-RODRÍGUEZ, N.; LÓPEZ-ARRAIZA, A.; MEAURIO, E., SARASUA, J. R. Crystallization, morphology, and mechanical behavior of polylactide/poly(ϵ -caprolactone) blends. **Polymer Engineering & Science**, v.46, n.9, p.1299-1308, 2006.

LUCIANI, A.; COCCOLI, V.; ORSI, S.; AMBROSIO, L.; NETTI, P. A. PCL microspheres based functional scaffolds by bottom-up approach with predefined microstructural properties and release profiles. **Biomaterials**, v.29, p.4800-4807, 2008.

MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes**. São Paulo: Editora Artliber Ltda, 2005. 431p.

MASEK, A.; ZABORSKI, M. ENR/PCL Polymer biocomposites from renewable resources. **Comptes Rendus Chimie**, v.17, p.944-951, 2014.

MATTA, A. K.; UMAMAHESWARA RAO, R.; SUMANA, K. N. S.; RAMBABUC, V. Preparation and Characterization of Biodegradable PLA/PCL. **Polymeric Blends. Procedia Materials Science**, v.6, p.1266 - 1270, 2014.

MOHAMED, A.; GORDON, S.H.; BIRESAW, G. Polycaprolactone/polystyrene bioblends characterized by thermogravimetry, modulated differential scanning calorimetry and infrared photoacoustic spectroscopy. **Polymer Degradation and Stability**, v.92, p.1177-1185, 2007.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T.; SELKE, S. E.; HARTE, B. R.; HINRICHSEN, G. In: MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. **Natural fibers, biopolymers, and biocomposites: An introduction**. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005.

NOROOZI, N.; SCHAFER, L. L.; HATZIKIRIAKOS, S. G. Thermorheological Properties of Poly(ϵ -caprolactone)/Polylactide Blends. In: **Polymer Engineering and Science**, 2012.

NOROOZI, N. **Rheology and processing of biodegradable poly(ϵ -Caprolactone) polyesters and their blends with polylactides**. 2013. Tese (Doutorado em Filosofia em Engenharia Química e Biologia). Universidade de British Columbia, Vancouver.

NORMA ABNT NBR 15448-1. Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis. Parte 1: Terminologia, 2008.

NORMA ASTM D6400-04. Standard Specification for Compostable Plastics. Paul, D. R.; Newman, S. (eds.), **Polymer Blends**. 1. Ed. New York: Academic Press Inc. 1978.

PAUL, D.R.; BUCKNALL, C. B. Introduction. In. Paul D.R., Bucknall, C. B, (Eds.) **Polymer Blends**, vol.1. New York: Wiley-Interscience, 2000. p.1–14.

PAZ, R. A.; LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A.; BARBOSA, R.; ITO, E. N. **Nanocompósitos de poliamida 6/Argila organofílica: efeito do peso molecular da matriz na estrutura e propriedades mecânicas e termomecânicas**. *Polímeros*, v.18, n.4, 2008.

PELICANO, M. **Desenvolvimento de Blendas de PHBV e Ecoflex[®]**. 2008. 129f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.

PERSTORP. Disponível em <www.PERSTORP.com> Acesso em 20 de janeiro de 2012.

PRACELLA, M.; HAQUE, M. M-U; ALVAREZ, V. Functionalization, Compatibilization and Properties of Polyolefin Composites with Natural Fibers. **Polymers**, v.2, p.554-574, 2010.

RABELLO, M. **Aditivação de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2000.

RAO, R. U.; SUMAN, K. N. S; KESAVA RAO, V. V. S; BHANUKIRAN, K. Study of rheological and mechanical properties of biodegradable polylactide and polycaprolactone blends. **International Journal of Engineering Science and Technology**, v.3, n.8, 2011.

RIZZARELLI, P.; RAPISARDA, M.; PERNA, S.; FRANCESCO, E. M.; LA CARTA, S.; PUGLISI, C.; VALENTI, G. Determination of polyethylene in biodegradable polymer blends and in compostable carrier bags by Py-GC/MS and TGA. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v.117, p.72-81, 2016.

ROMEO, G.; FILIPPONE, G.; RUSSO, P.; ACIERNO, D. Effects of particle dimension and matrix viscosity on the colloidal aggregation in weakly interacting polymer-nanoparticle composites: a linear viscoelastic analysis. **Polymer Bulletin**, v.63, p.883–895, 2009.

ROSA, D. S.; GUEDES C. G. F.; CASARIN, F.; BRAGANÇA, F. C. The effect of the Mw of PEG in PCL/CA blends. **Polymer Testing: Material Properties**, v.24, p.542–548, 2005.

ROSA, D. S.; GUEDES, C. G. F.; BARDI M. A. G. Evaluation of thermal, mechanical and morphological properties of PCL/CA and PCL/CA/PE-g-GMA blends. **Polymer Testing: Material Properties**, v.26, p.209–215, 2007.

RUDNICK, E. **Compostable Polymer Materials**. 1. ed. Oxford: Elsevier, 2008. 208p.

SADIKU-AGBOOLA, O.; SADIKU, E. R.; ADEGBOLA, A. T.; BIOTIDARA, O. F. Rheological Properties of Polymers: Structure and Morphology of Molten Polymer Blends. **Materials Sciences and Applications**, v.2, p.30-41, 2011.

SANDOVAL, R. W.; KIM, J.; TORKELESON, J. M. Compatibilization of polystyrene/polycaprolactone blends via hydrogen bonding effects: addition of styrene/hydroxystyrene blocky 'gradient' Copolymer as interfacial agent. **Polymer Preprints**, v.48, n.1, p.948, 2007.

SASTRI, V. R. **Commodity thermoplastics: polyvinyl chloride, polyolefins, and polystyrene**. In: *Plastics in Medical Devices: Properties, Requirements, and Applications*. Oxford: William Andrew, 2^oEd, 2013, p.107-117.

SHABBIR S.; ZULFIQAR, S.; AL-AMRI, I. S.; SARWAR, M. I. Enhancement of thermal stability, processability and morphology of polystyrene blends. **Thermochimica Acta**, v.573, p.213–219, 2013.

SHEIRS, J. **Modern styrenic polymers**. In: SHEIDERS, J; PRIDDY, D. (Eds). West Sussex: John Wiley & Sons Ltda, 2003, p.3-23.

SHIN, B. Y.; HAN, D. H. Compatibilization of immiscible poly(lactic acid)/poly(ϵ -caprolactone) blend through electron-beam irradiation with the addition of a compatibilizing agent. **Radiation Physics and Chemistry**, v.83, p.98–104, 2013.

SILVA, T. R. G. **Influência da poli(ϵ -caprolactona) e de copolímeros funcionalizados no desempenho de blendas com matriz de poli(ácido láctico)**. 2014. 109f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

SIMÕES C. L.; VIANA, J. C.; CUNHA, A. M. Mechanical properties of poly(ϵ -caprolactone) and poly(lactic acid) blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, p.345–352, 2009.

SINHA RAY, S.; BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. **Progress in Materials Science**, v.50, n.8, p.962-1079, 2005.

TOKIWA, Y.; CALABIA, B.P.; UGWU, C. U.; AIBA, S. Biodegradability of plastics. *Internacional Journal Molecules Science*, v.10, p.3722–3742, 2009.

TOMAR, N.; MAITI, S. N. Mechanical properties of PBT/ABS blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v.104, p.1807-1817, 2007.

UTRACKI, L. A. **Polymer Alloy and Blends: thermodynamics and rheology**. New York: Hanser Publishers. 1989.

UTRACKI, L. A. **Polymer Blends Handbook**, v.1. London: Academic Publisher, 2002.

VILAY, V.; MARIATTI, M.; AHMADA, Z.; PASOMSOUKB, K.; TODO, M. Improvement of microstructures and properties of biodegradable PLLA and PCL

blends compatibilized with a triblock copolymer. **Materials Science and Engineering A**, v.527, p.6930–6937, 2010.

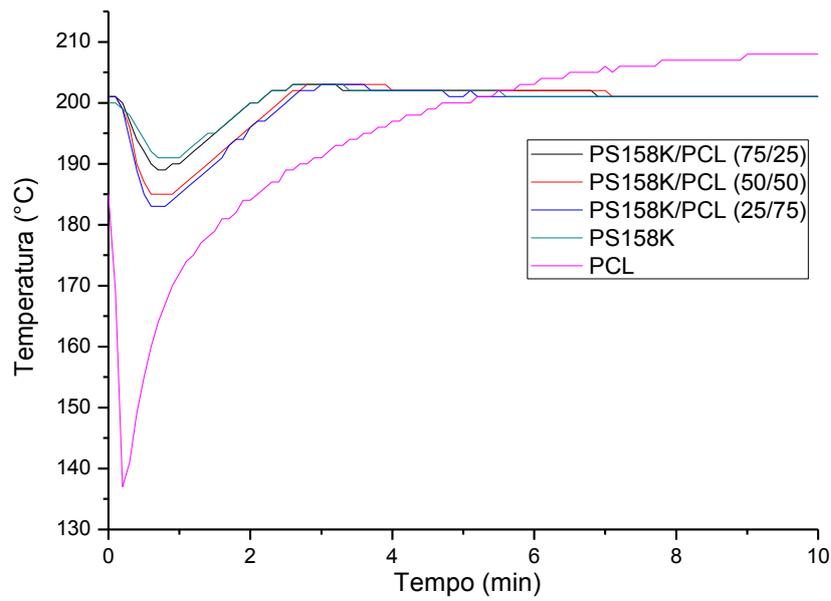
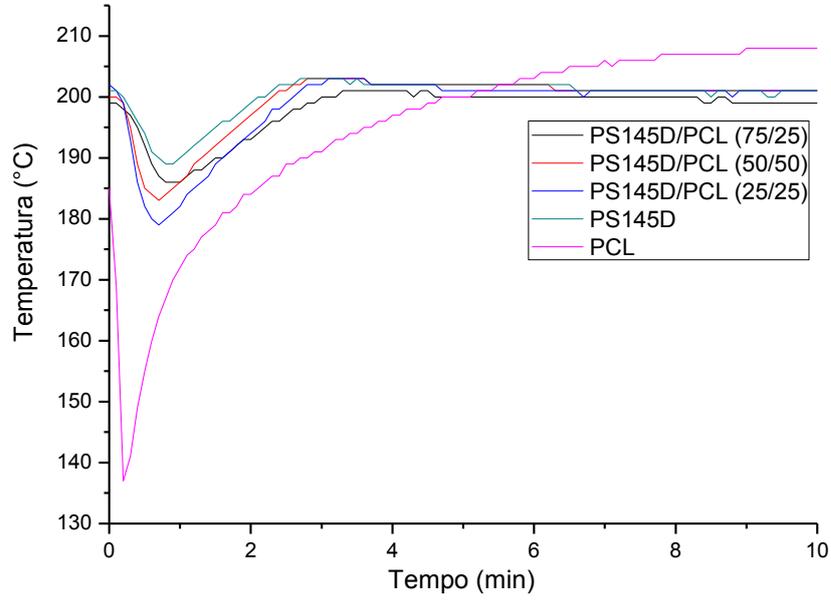
WANG, J.; CHEUNG, M. K.; MI, Y. Miscibility and morphology in crystalline/amorphous blends of poly(caprolactone)/poly(4-vinylphenol) as studied by FTIR, DSC and ^{13}C solid state NMR. **Polymer**, v.43, p.1357-1369, 2002.

ZANATTA, D.; MELLER, G. T.; GALVAN, J. M. **Polímeros Biodegradáveis**. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

ZHANG, X.; LI, Y.; HAN, L.; HAN, C.; XU, K.; ZHOU, C.; ZHANG, M.; DONG, L. Improvement in toughness and crystallization of poly(L-lactic acid) by melt blending with ethylene/methyl acrylate/glycidyl methacrylate terpolymer. **Polymer Engineering & Science**, v.53, n.12, p.2498–2508, 2013.

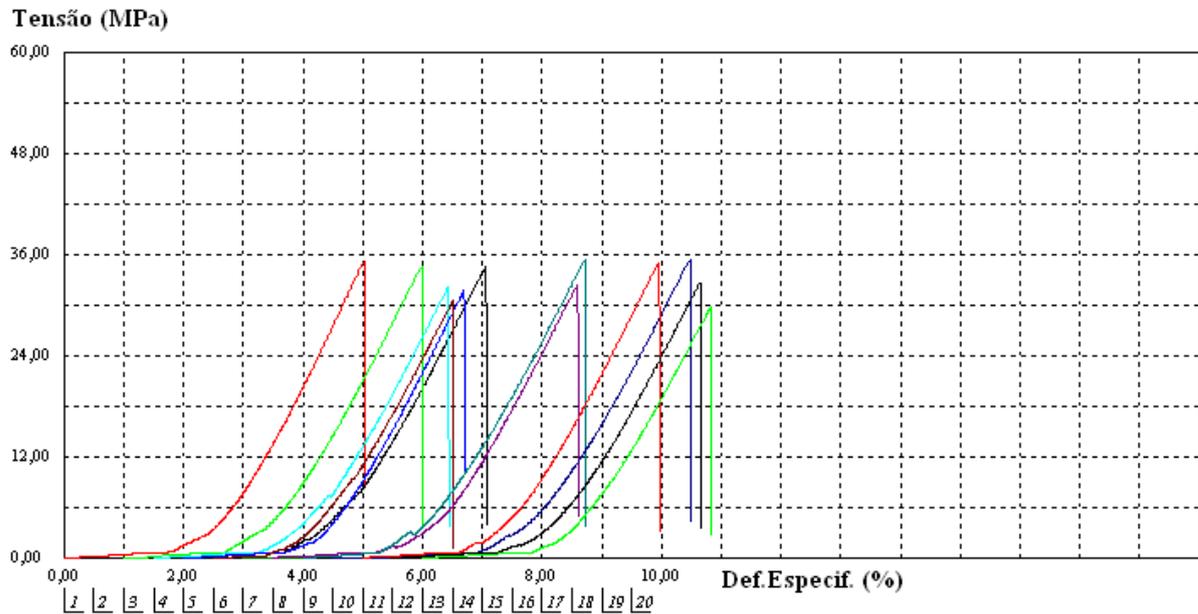
APÊNDICES

APÊNDICE A – Curvas de reometria de torque da temperatura versus tempo dos polímeros puros e blendas binárias

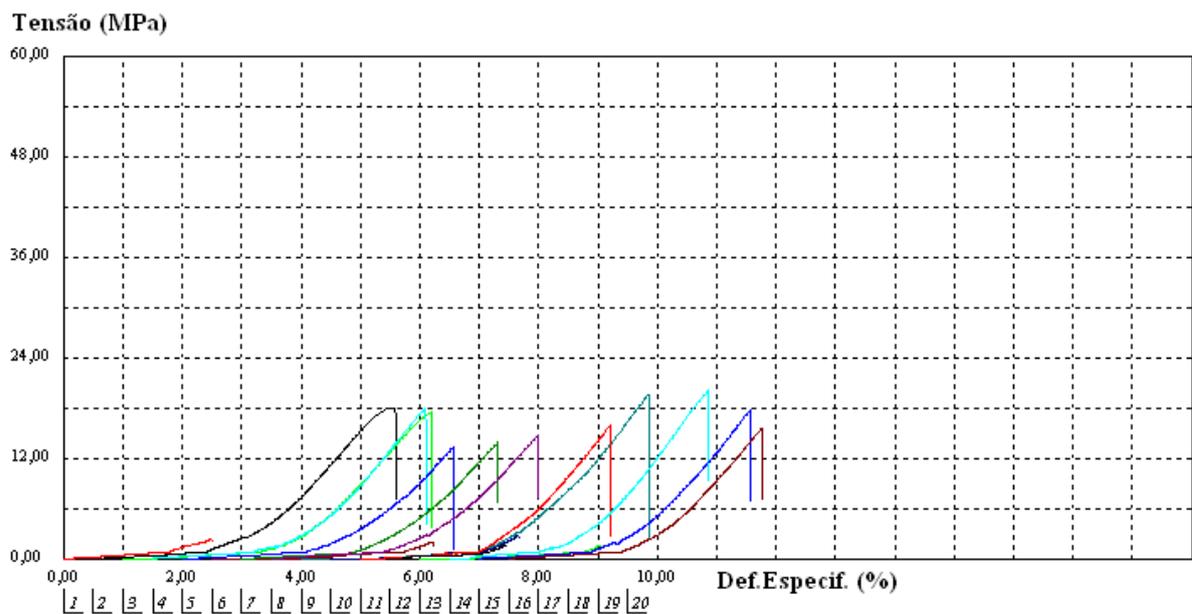


APÊNDICE B – Ensaio mecânico de tração dos polímeros puros, blendas binárias e ternárias

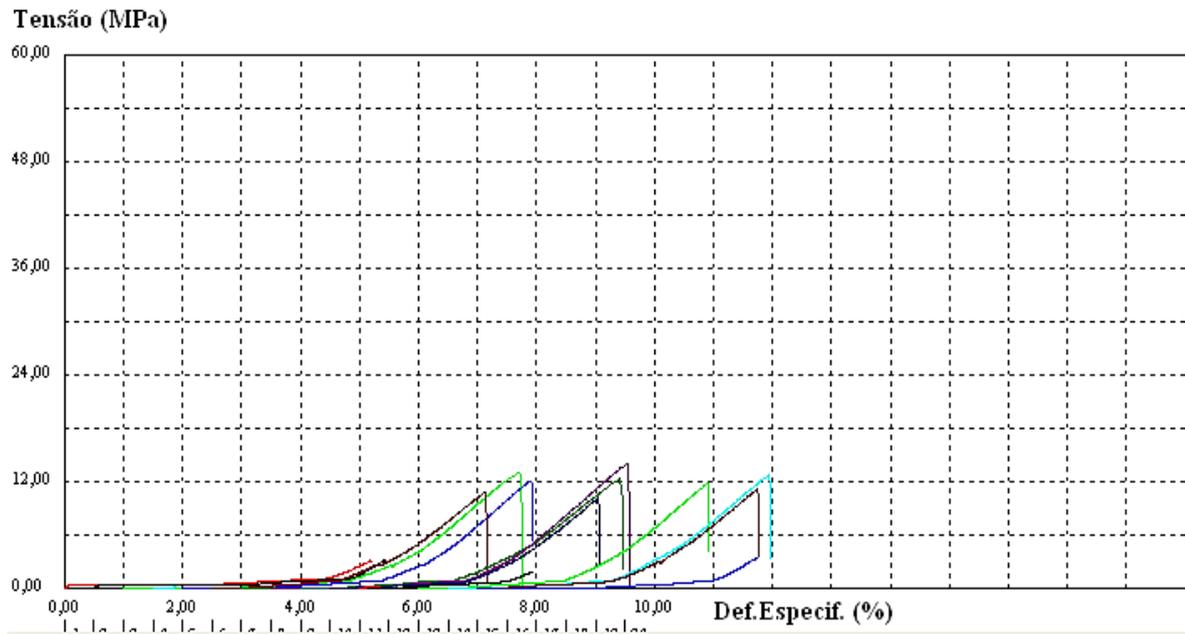
TRAÇÃO - PS145D:



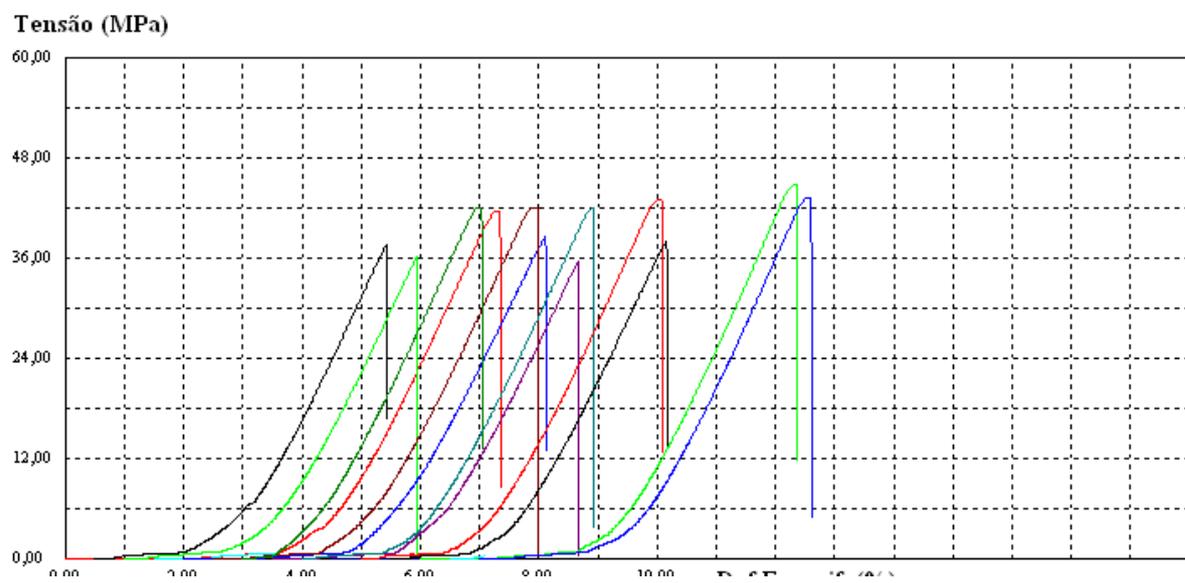
TRAÇÃO - PS145D/PCL (75/25):



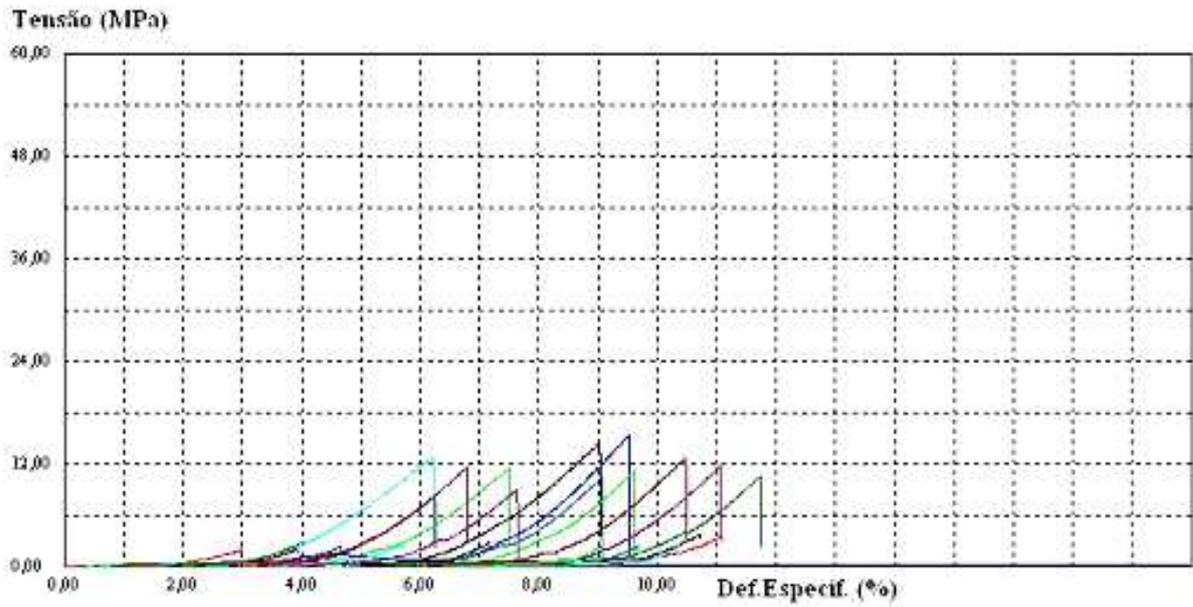
TRAÇÃO - PS145D/PCL (50/50):



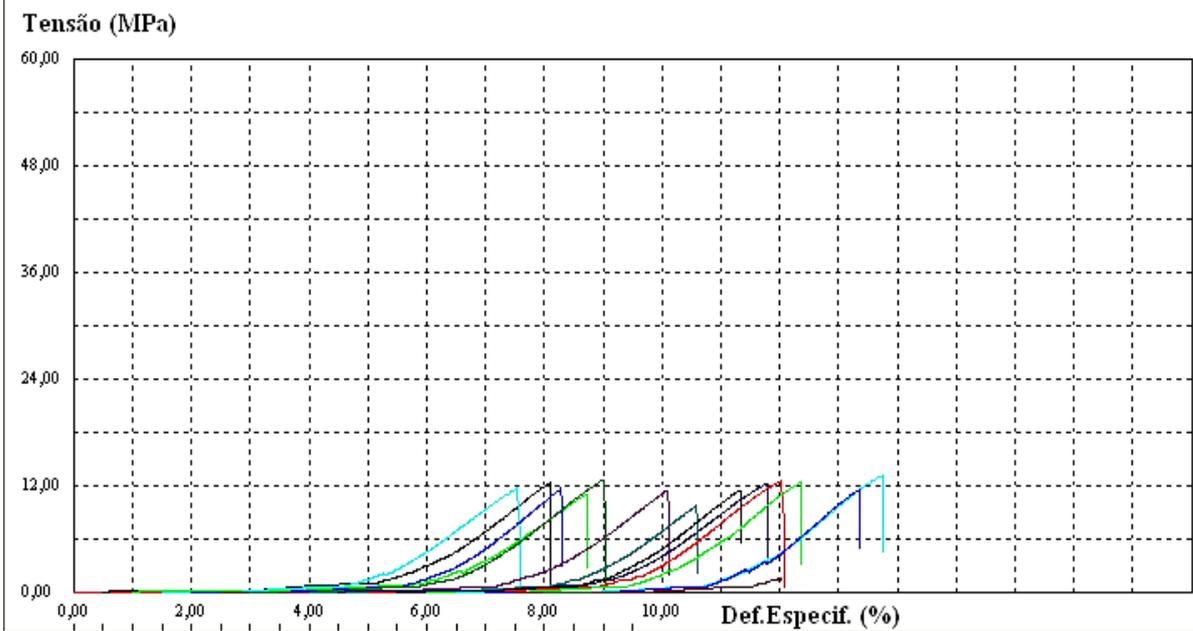
TRAÇÃO - PS158K:



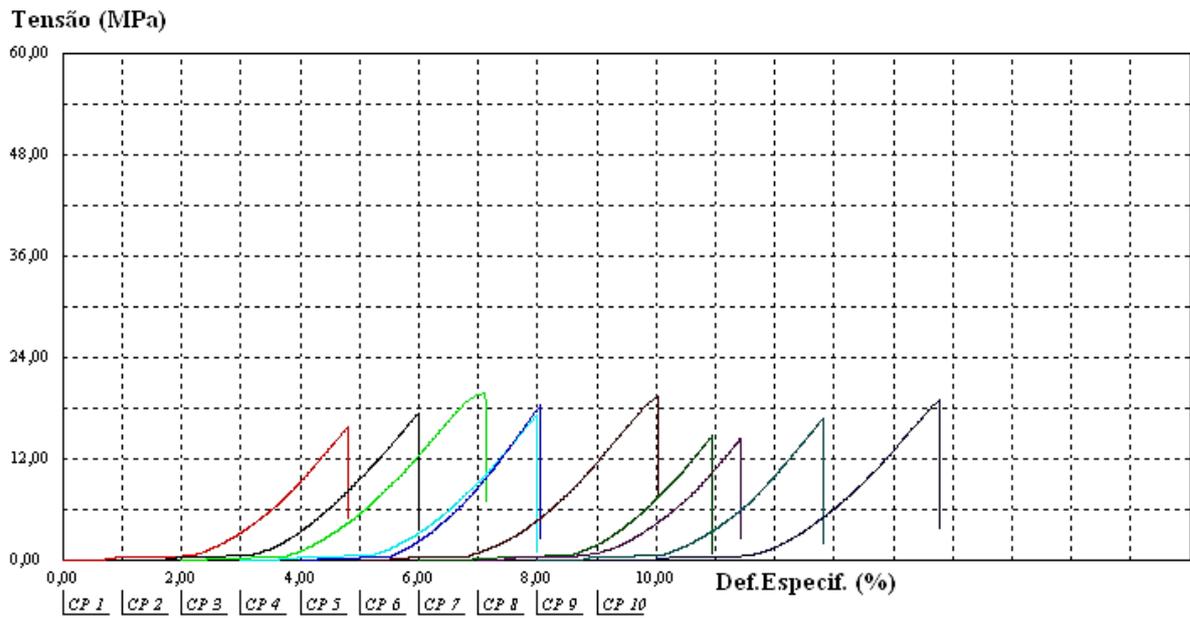
TRAÇÃO – PS158K/PCL (75/25):



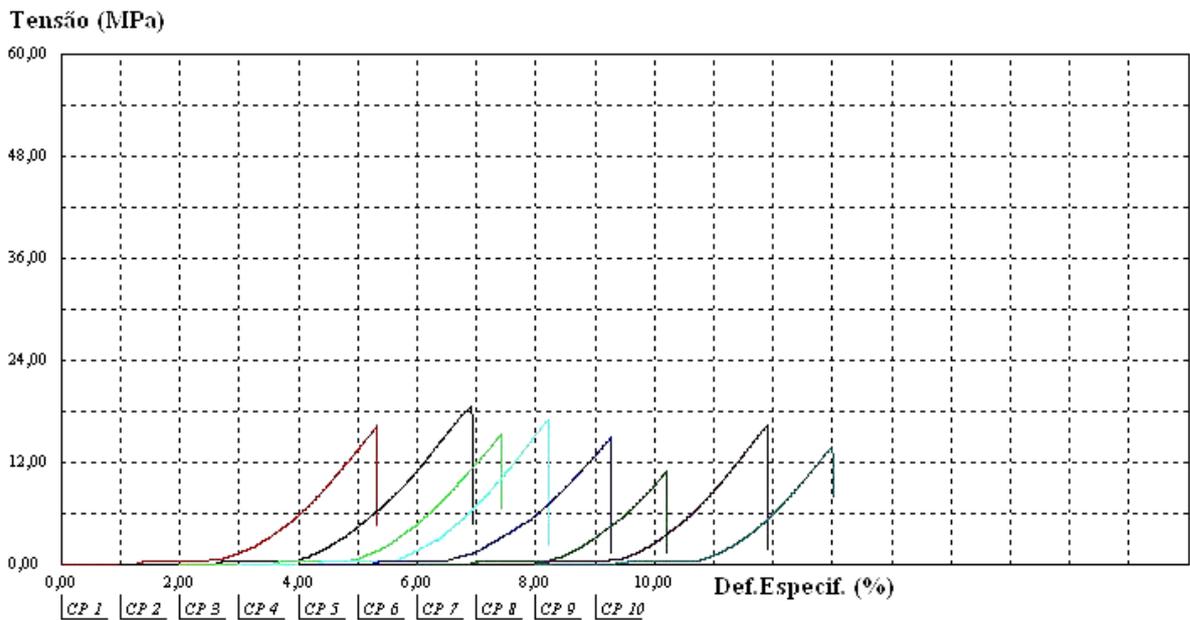
TRAÇÃO – PS158K/PCL (50/50):



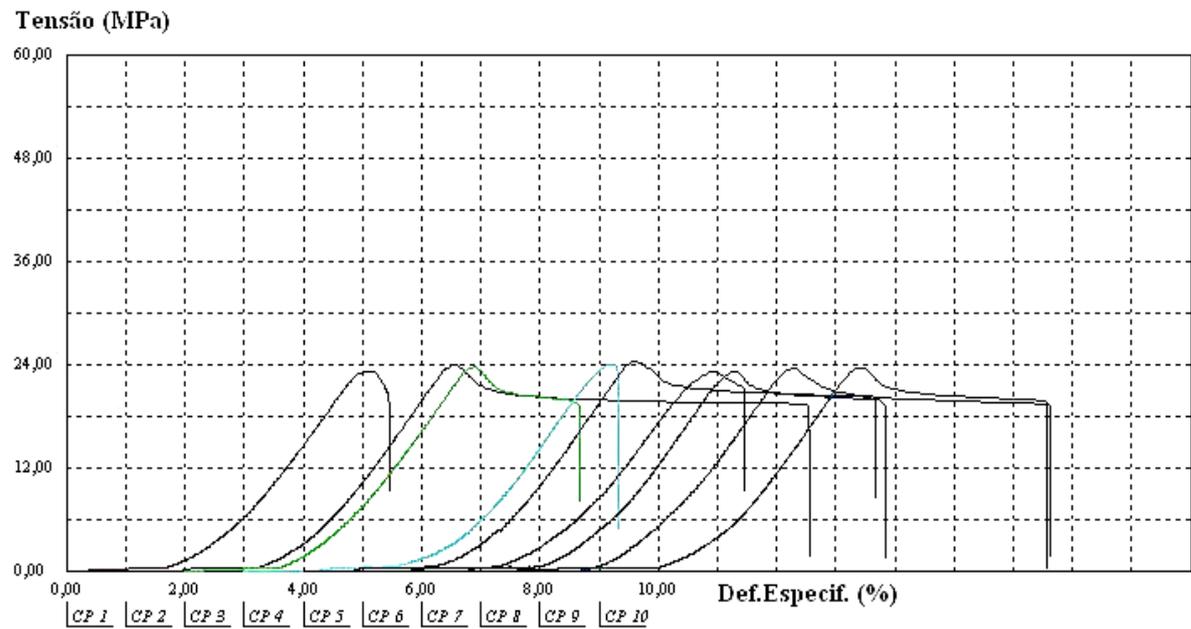
TRAÇÃO – PS/PCL/E-GMA (70/25/5):



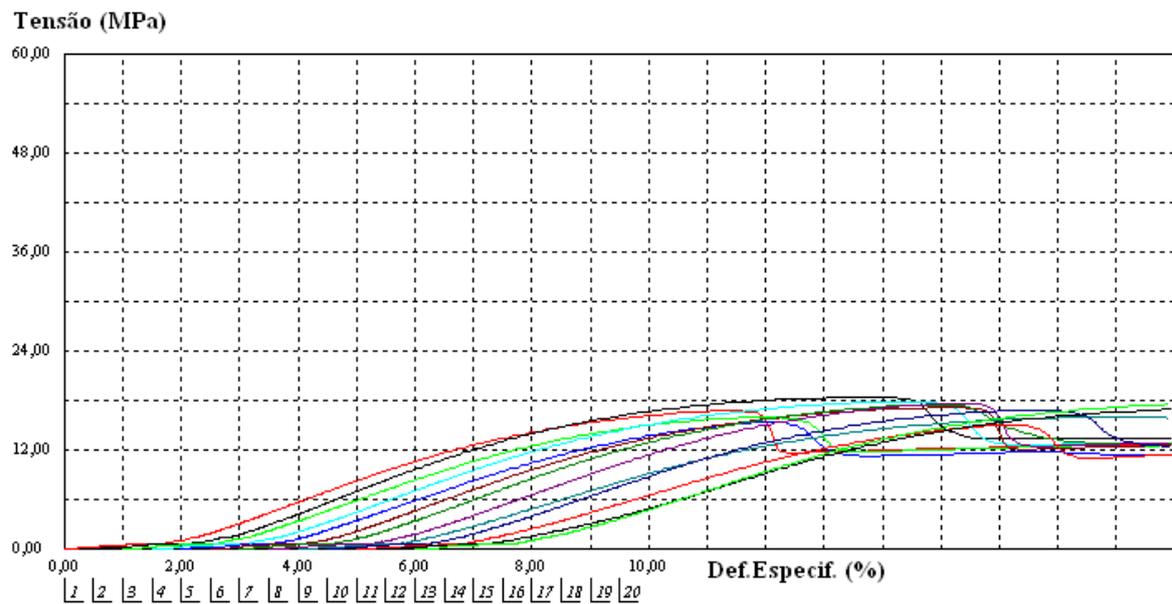
TRAÇÃO – PS/PCL/EMA-GMA (70/25/5):



TRAÇÃO – PS/PCL/SEBS-g-MA (70/25/5):



TRAÇÃO – PCL:



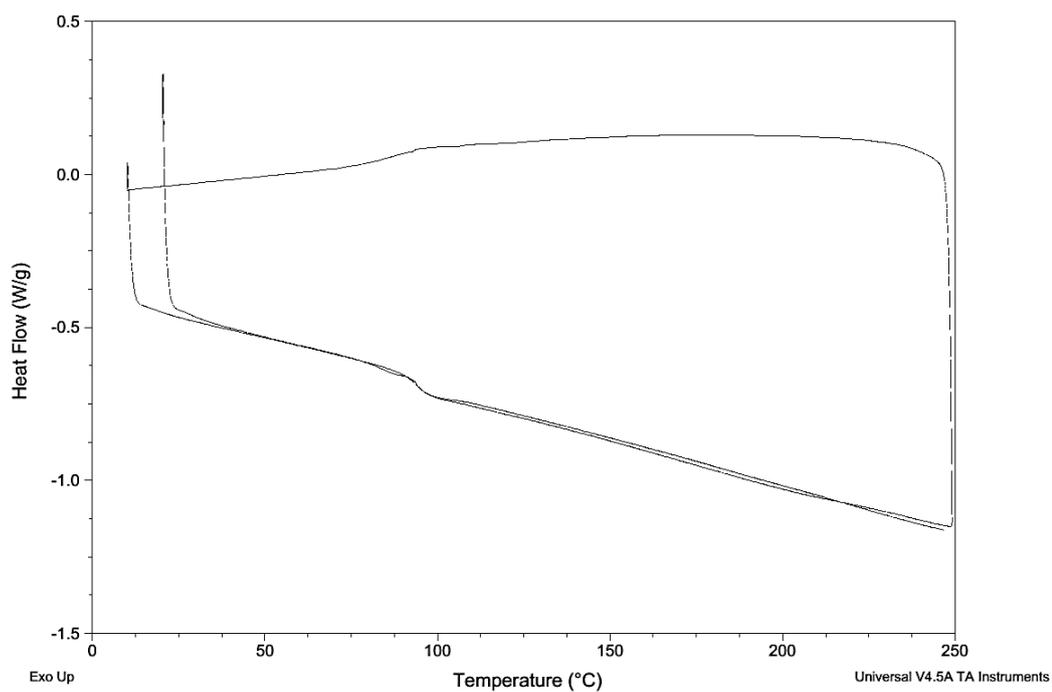
APÊNDICE C – Calorimetria exploratória Diferencial (DSC) dos polímeros puros, blenda binária e blendas ternárias.

AMOSTRA - PS145D:

Sample: PS145D
Size: 3.2200 mg
Method: Geral

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\PROF. EDCLEIDE\PS145D
Operator: DAYANNE
Run Date: 09-Oct-2014 10:55
Instrument: DSC Q20 V24.9 Build 121

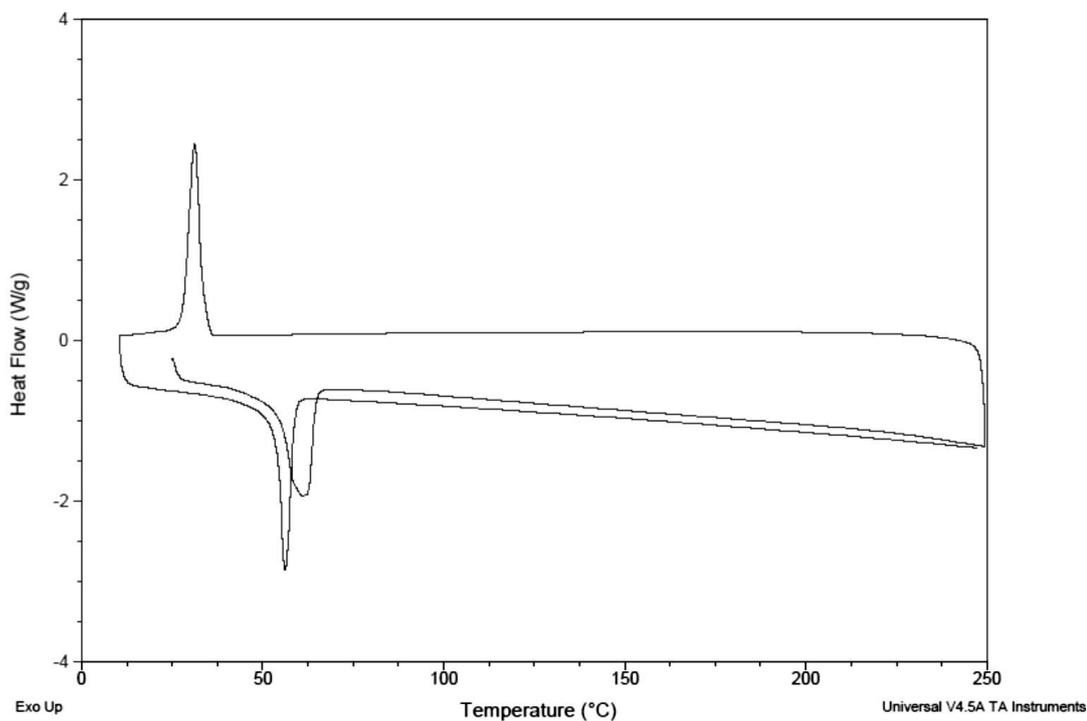


AMOSTRA - PCL:

Sample: PCL
Size: 2.8100 mg
Method: Geral

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\DSC\PCL
Operator: DAYANNE
Run Date: 07-Apr-2015 10:02
Instrument: DSC Q20 V24.9 Build 121

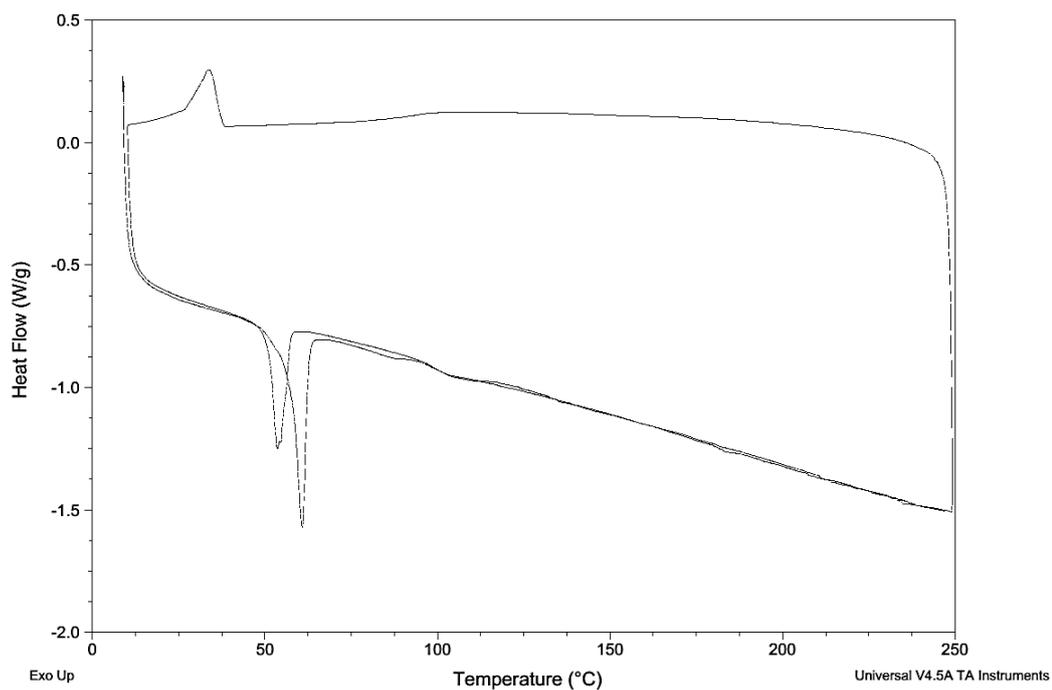


AMOSTRA - PS145D/PCL (75/25):

Sample: PS145DPCL 75-25
Size: 2.7500 mg
Method: Geral

DSC

File: C:\DSC\PROF. EDCLIDE\PS145DPCL 75-25
Operator: DAYANNE
Run Date: 09-Oct-2014 15:20
Instrument: DSC Q20 V24.9 Build 121

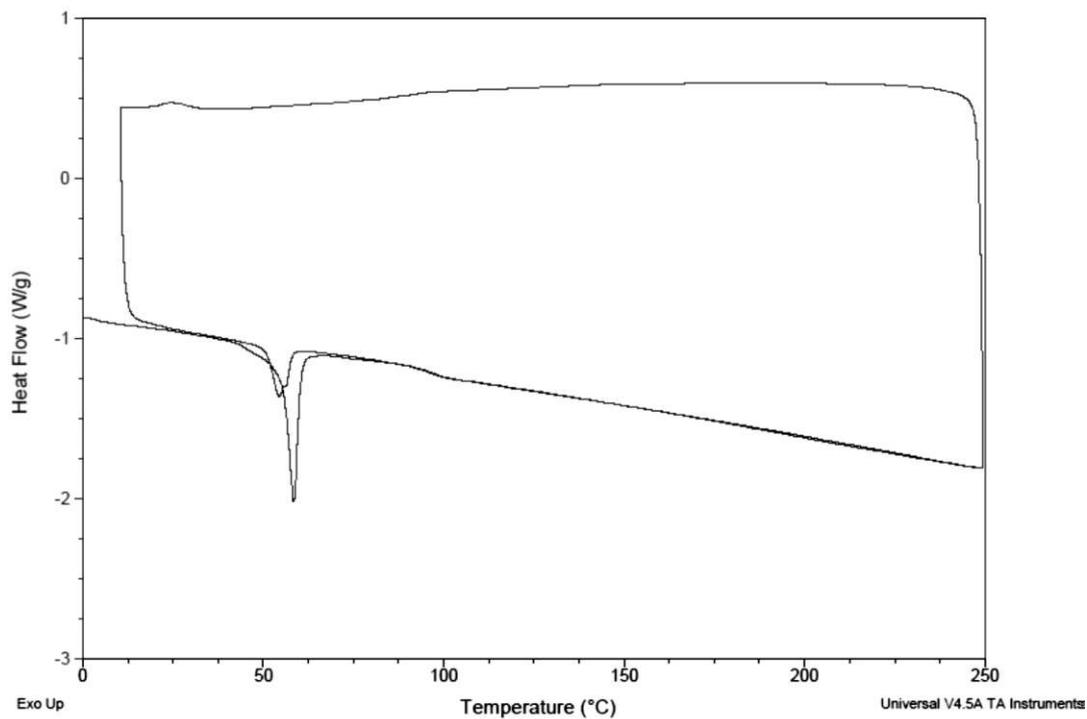


AMOSTRA - PS/PCL/E-GMA (70/25/5):

Sample: EGMA
Size: 3.0300 mg
Method: Geral

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\DSC\PS-PCL-EGMA
Operator: DAYANNE
Run Date: 09-Oct-2014 12:33
Instrument: DSC Q20 V24.9 Build 121

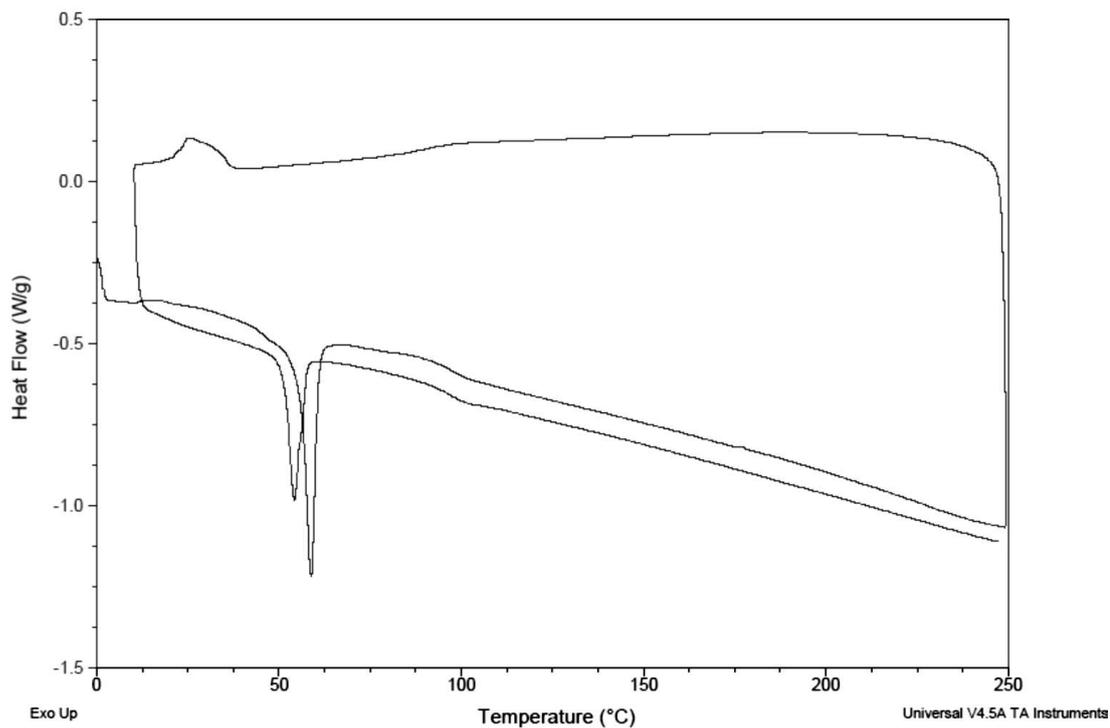


AMOSTRA - PS/PCL/EMA-GMA (70/25/5):

Sample: PS-PCL-EMAGMA
Size: 3.3300 mg
Method: Geral

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\DSC\PS-PCL-EMAGMA
Operator: DAYANNE
Run Date: 10-Oct-2014 10:25
Instrument: DSC Q20 V24.9 Build 121

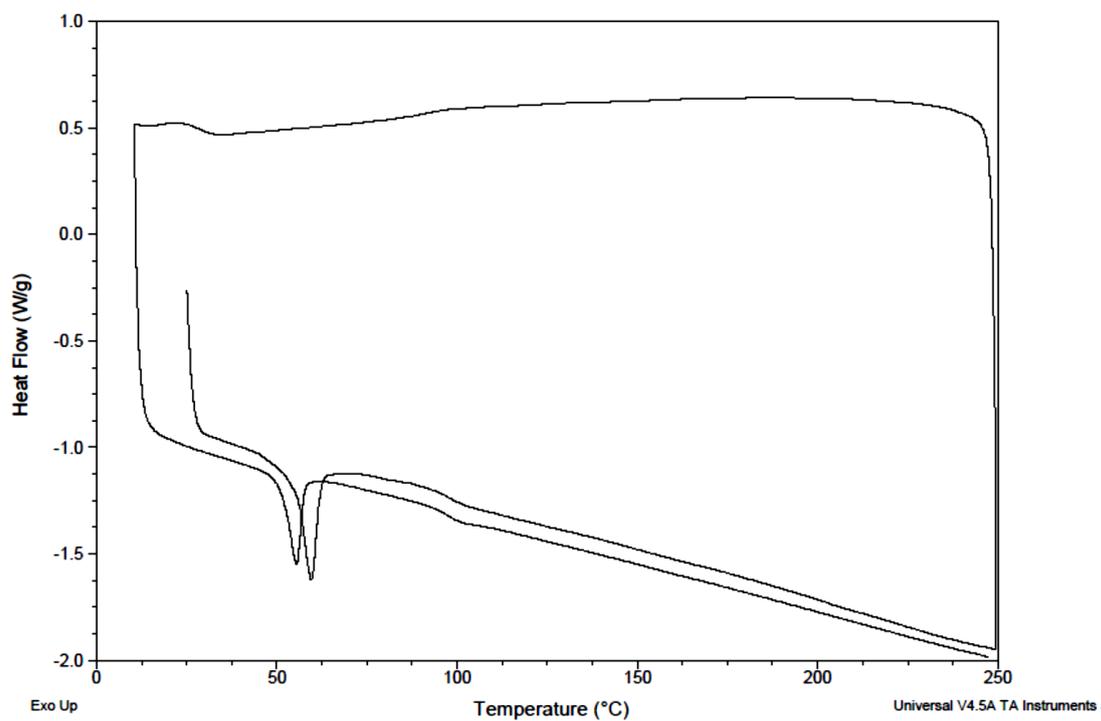


AMOSTRA - PS/PCL/SEBS-g-MA (70/25/5):

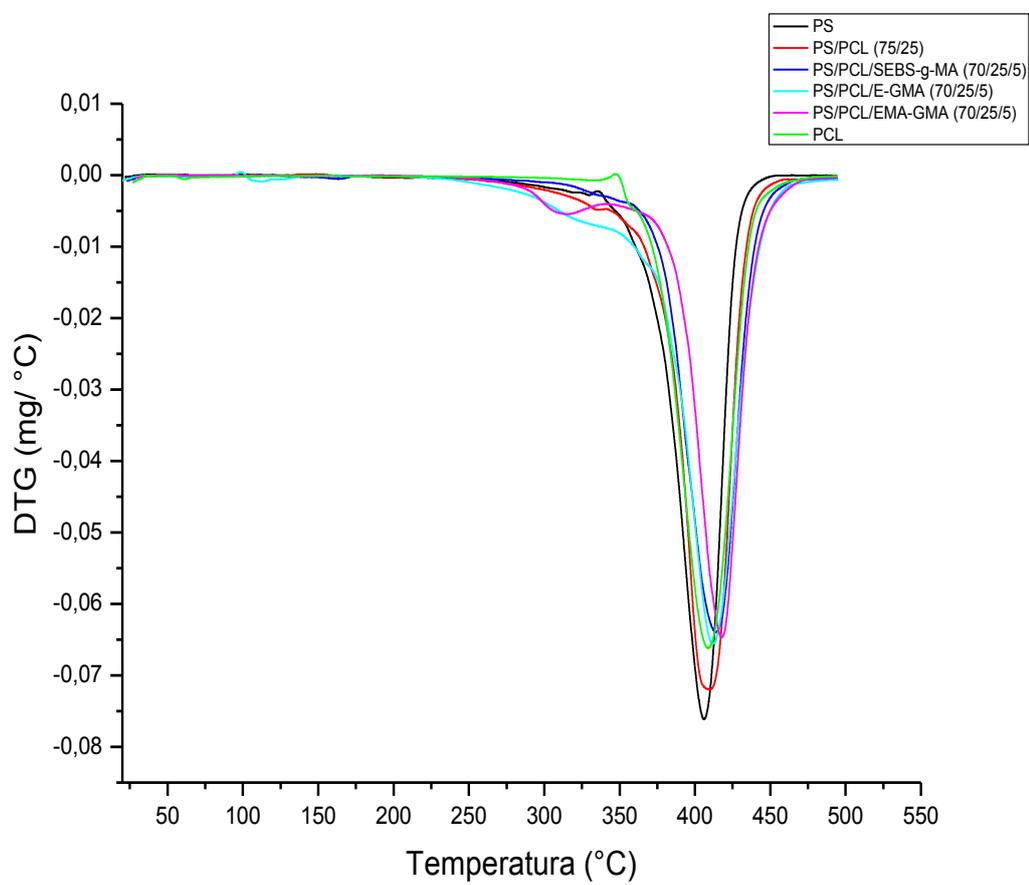
Sample: pspclsebsma-repetido
Size: 2.6800 mg
Method: Geral

DSC

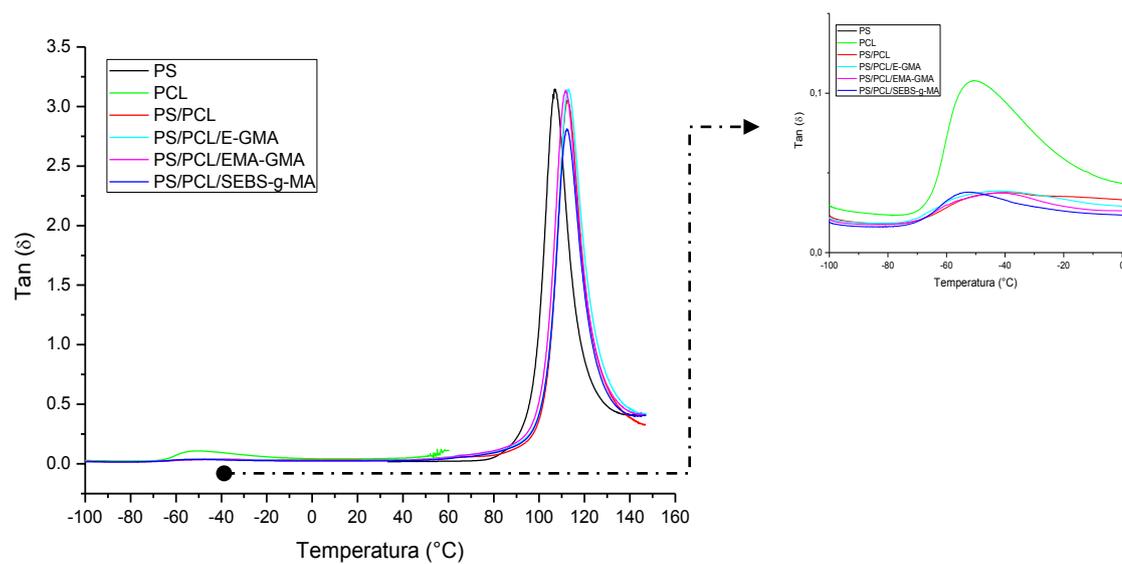
File: C:\...\pspclsebsma-repetido
Operator: dayanne
Run Date: 30-Oct-2014 09:04
Instrument: DSC Q20 V24.9 Build 121



APÊNDICE D- Curvas DTG's dos polímeros puros, blenda binária e blendas ternárias.



APÊNDICE E- Coeficiente de amortecimento (Tan δ) dos polímeros puros, blends binária e ternária.



ANEXOS

ANEXO A – Fichas técnicas dos Poliestirenos

FICHA TÉCNICA								
145D								
Poliestireno Cristal								
ISO				ASTM				
				Inglês			Internacional	
Propriedades	Norma	Unidades	Valores	Norma	Unidades	Valores	Unidades	Valores
Índice de Fluidez*	1133	cm ³ /10min	16	D-1238	g/10min	17	g/10min	17
Módulo de elasticidade (tração)	527	Mpa	3.200	D-638	PSI	450.000	Mpa	3.200
Resistência à tração (ruptura)	527	Mpa	40	D-638	PSI	5.800	Mpa	40
Elongação (ruptura)	527	%	1,5	D-638	%	1,5	%	1,5
Resistência impacto CHARPY**/IZOD***@ 23° C	179/1eA	Kj/m ²	3**	D-256/A	Lbft/in	0,35***	J/m	19***
Ponto de amolecimento VICAT**** (B/50)	306	°C	88	D-1525	°C	88	°C	88
Temperatura de deflexão (carga)***** (A) @ 264psi	75	°C	78	D-648	°C	78	°C	78
Densidade	1183	g/cm ³	1,04	D-792	g/cm ³	1,04	g/cm ³	1,04
Absorção de água	62	%	0,03	D-570	%	0,03	%	0,03

Classificação conforme UL - 94HB
 * Ensaio sob a condição : 200 °C / 5 kg;
 ** Corpo de prova 125x10x4 mm;
 *** Corpo de prova moldado por injeção de 63/12,6/3,5 mm (C/L/E);
 Raio de entalhe de 0,25R +/- 0,05. Profundidade 2,54 mm,
 **** Teste efetuado com peso de 5kg e aquecimento 50°C/h;
 ***** Corpo de prova moldado por injeção de 128/13/6,3 mm (C/L/E). Carga de teste de 264 psi.

CBE - COMPANHIA BRASILEIRA DE ESTIRENO jan/10

FICHA TÉCNICA								
				158K Q611				
				Poliestireno Cristal				
ISO				ASTM				
				Inglês		Internacional		
Propriedades	Norma	Unidades	Valores	Norma	Unidades	Valores	Unidades	Valores
Índice de Fluidez*	1133	cm ³ /10min	4	D-1238	g/10min	4,5	g/10min	4,5
Módulo de elasticidade (tração)	527	Mpa	3.250	D-638	PSI	450.000	Mpa	3.250
Resistência à tração (ruptura)	527	Mpa	50	D-638	PSI	7.200	Mpa	50
Elongação (ruptura)	527	%	2,5	D-638	%	2,5	%	2,5
Resistência impacto CHARPY**/IZOD***@ 23° C	179/1eA	Kj/m ²	3**	D-256/A	Lbftft/in	0,35***	J/m	19***
Ponto de amolecimento VICAT**** (B/50)	306	°C	96	D-1525	°C	96	°C	96
Temperatura de deflexão (carga)***** (A) @ 264psi	75	°C	90	D-648	°C	90	°C	90
Densidade	1183	g/cm ³	1,04	D-792	g/cm ³	1,04	g/cm ³	1,04
Absorção de água	62	%	0,03	D-570	%	0,03	%	0,03
Classificação conforme UL - 94HB * Ensaio sob a condição : 200 °C / 5 kg; ** Corpo de prova 125x10x4 mm; *** Corpo de prova moldado por injeção de 63/12,6/3,5 mm (C/L/E); Raio de entalhe de 0,25R +/- 0,05. Profundidade 2,54 mm, **** Teste efetuado com peso de 5kg e aquecimento 50°C/h; ***** Corpo de prova moldado por injeção de 128/13/6,3 mm (C/L/E). Carga de teste de 264 psi.								
CBE - COMPANHIA BRASILEIRA DE ESTIRENO								jan/10

ANEXO B – Ficha técnica da PCL (CAPA®6500)



Typical Physical Properties of CAPA® Thermoplastics¹

Property	ASTM Test	CAPA® 6500	CAPA® 6800
Molecular Weight			
Mn	GPC, THF, 25°C	47500 ± 2000	69000 ± 1500
Mw	GPC, THF, 25°C	84500 ± 1000	120000 ± 2000
Mz	GPC, THF, 25°C	130000 ± 5000	178500
Polydispersity (Mw/Mn)		1.78	1.74
Melt Flow Index			
	D 1238		
80°C, 2.16kg, g/10 min		2.36	0.59
80°C, 21.6kg, g/10 min		34.6	9.56
190°C, 2.16kg, g/10 min		28	7.29
Thermal Analysis (DSC)			
Melting Point, °C		60-62	60-62
Heat Of Fusion, ΔHm, J/g		76.9	76.6
Crystallinity, %		56	56
Crystallisation Temperature, °C		25.2	27.4
Glass Transition Temperature, Tg, °C		-60	-60
Tensile Properties			
Yield Stress, σ y, Mpa	D 412-87		
100mm/min		17.5	16
500mm/min		17.2	14
Modulus, E, Mpa	D 412-87		
1mm/min		470	440
10mm/min		430	500
Draw Stress, σ d, MPa	D 412-87		
100mm/min		12.6	11.9
500mm/min		11.5	11
Draw Ratio, λ d, x	D 412-87		
100mm/min		>4.2	4
Stress At Break, σ b, Mpa	D 412-87		
100mm/min		29) 11	54
Strain At Break, ε b, %	D 412-87		
100mm/min		>700	920
Flexural Modulus, E, MPa	D 790		
2mm/min		411	nd
Hardness			
	D 2240		
Shore A		95	94
Shore D		51	50
Viscosity			
Pa. sec, 70°C, 10/sec		2890	12650
Pa. sec, 100°C, 10/sec		1353	5780
Pa. sec, 150°C, 10/sec		443	1925

CAPA® 6500 is a 50000 molecular weight homopolymer which, because of its relatively low viscosity and melting point has found considerable use in the manufacture of orthopaedic casts, as an adhesive and is particularly suited for making injection moulded parts.

CAPA® 6800 is a higher viscosity material having a molecular weight of 80000, and is more suited to the manufacture of films and bottles.



PROCESSING DATA

Methodology has been developed to produce films and bottles from CAPA® 6500 and 6800. The details of how to do this are given below.

Extrusion (Cast Films and Sheets)	CAPA® 6500	CAPA® 6800
Extruder type	single screw	single screw
Screw Type	two step, compression ratio 2.4 to 4, L/D 20 to 25	
Screw Speed	low	low
Temperature Profile		
feed zone	50°C or less	50°C
compression zone	70°C to 95°C	130°C to 165°C
metering zone	75°C to 105°C	140°C to 150°C
die zone	70°C to 120°C	140°C to 150°C
melt temperature at nozzle	70°C to 120°C	70°C to 120°C
Degassing	not necessary	not necessary
Chill roll	-4°C to 23°C preferably refrigerated	-4°C to 23°C preferably refrigerated
Film or Sheet Thickness	from 35µm to 3.5mm	from 35µm to 1.3mm

Extrusion Blow Moulding	CAPA® 6500	CAPA® 6800
Screw Type	L/D 20 compression ratio 2.8	L/D 20 compression ratio 2.8
Screw Speed	low	low
Temperature Profile		
feed zone	60°C at most	60°C at most
compression zone	60°C to 75°C	75°C
metering zone	60°C to 75°C	75°C to 100°C
die zone	62°C to 65°C	75°C to 100°C
mould	4°C to 20°C	4°C to 20°C
Die Design	preferably with a conically convergent mandrel	
Spigot Design	preferably with a conical tip	
Mould	small volumes (up to 100ml)	volumes up to 500ml
	effective and uniform cooling is recommended the use of mechanical injectors is recommended	
Blow Pressure	2 to 2.5 bar	2 to 2.5 bar
Cycle Time	9 to 20 secs	15 to 20 secs

ANEXO C – Ficha técnica dos copolímeros

E-GMA

LOTADER® AX8840

E-GMA



Ethylene – Glycidyl Methacrylate copolymer

Description

LOTADER® AX8840 is a random copolymer of ethylene and glycidyl methacrylate, polymerized under high-pressure in an autoclave process.

- Glycidyl methacrylate gives reactivity (versus OH, COOH and NH₂ groups), leading to optimal dispersion during melt mixing with engineering thermoplastics.
- As an ethylene copolymer, LOTADER® AX8840 is compatible with LDPE in all proportions, and with almost all other ethylene copolymers.
- LOTADER® AX8840 exhibits good adhesion on PET, PBT, PPS, metal, paper, glass.

Main applications

Due to its reactivity induced by the glycidyl methacrylate, LOTADER® AX8840 can be used as a compatibilizer for polyesters/polyolefins blends and as an adhesive for some laminate structures (polyolefins/polyesters, polyolefins/PPS etc.).

Typical properties

Characteristics	Value	Unit	Test Method
Melt index (190°C / 2.16 kg)	5	g/10min	ISO 1133 / ASTM D1238
Glycidyl methacrylate content	8	% Wt	FTIR (internal)
Density (23°C)	0.94	g/cm ³	ISO 1183 / ASTM D1238
Melting point	106	°C	ISO 11357-3
Vicat softening point (10N) ⁽¹⁾	87	°C	ISO 306 / ASTM D1525
Tensile modulus ⁽¹⁾	104	MPa	ISO 527-2 / ASTM D638
Flexural modulus ⁽¹⁾	85	MPa	ISO 178 / ASTM D790
Elongation at break ⁽¹⁾	400	%	ISO 527-2 / ASTM D638
Tensile strength at break ⁽¹⁾	8	MPa	ISO 527-2 / ASTM D638
Hardness Shore D (at 1s) ⁽¹⁾	50	-	ISO 868 / ASTM D2240

⁽¹⁾ On compression molded samples.

Processing

Heat stability of acrylate comonomers allows processing temperatures as high as for polyesters (PBT, PET) and PPS, which are the main material using LOTADER® AX8840 as modifier or compatibilizer.

CAUTION: LOTADER® AX8840 reacts with polymers containing maleic anhydride and acid. This reaction may generate gels or can block an extruder if not controlled. Extruders must be thoroughly purged before and after extruding LOTADER® AX8840.

Storage, handling and safety

LOTADER® AX8840 should be stored in standard conditions and protected from UV-light. Improper storage conditions may cause degradation and could have consequences on physical properties of the product.

Safety data sheet as well as information on handling and storage of the LOTADER® AX8840 is available upon request to your ARKEMA representative or on the web site www.lotader.com.

September 2010

The information contained in this document is based on trials carried out by our Research Centers and data selected from the literature, but shall in no event be held to constitute or imply any warranty, undertaking, express or implied commitment from our part. Our formal specifications define the limit of our commitment. No liability whatsoever can be accepted by Arkema with regard to the handling, processing or use of the products concerned which must in all cases be employed in accordance with all relevant laws and/or regulations in force in the country or countries concerned.

EMA-GMA

LOTADER® AX8900

EMA-GMA

Ethylene – Acrylic Ester - Glycidyl Methacrylate terpolymer

DESCRIPTION

LOTADER® AX8900 is a random terpolymer of ethylene, acrylic ester and glycidyl methacrylate, polymerized by high-pressure autoclave process.

- Acrylic ester brings softness and polarity, while keeping high thermal stability during processing.
- The high content of acrylic ester leads to high flexibility (low crystallinity) and high impact absorption behaviour.
- Glycidyl methacrylate gives reactivity (versus OH, COOH and NH₂ groups), leading to optimal dispersion during melt mixing with engineering thermoplastics.
- As an ethylene copolymer, **LOTADER® AX8900** is compatible with LDPE in all proportions, and with almost all other ethylene copolymers.
- **LOTADER® AX8900** exhibits good adhesion on PET, PBT, PPS, metal, paper, and glass.

TYPICAL PROPERTIES

Characteristics	Value	Unit	Test Method
Methyl Acrylate content	24	%Wt	FTIR (internal method)
Glycidyl Methacrylate content	8	% Wt	FTIR (internal method)
Melt Index (190°C / 2.16 kg)	6	g/10min	ISO 1133 / ASTM D1238
Melting point	65	°C	ISO 11357-3
Density	0.94	g/cm ³	ISO 1183 / ASTM D1505
Vicat softening temperature (10N) ⁽¹⁾	<40	°C	ISO 306 / ASTM D1525
Flexural modulus ⁽¹⁾	<30	MPa	ISO 178 / ASTM D790
Elongation at break ⁽¹⁾	1100	%	ISO 527-2 / ASTM D638
Tensile strength at break ⁽¹⁾	4	MPa	ISO 527-2 / ASTM D638
Hardness Shore A/D (at 1s) ⁽¹⁾	64/18	-	ISO 868 / ASTM D2240

⁽¹⁾ On compression molded samples.

APPLICATIONS

Due to its properties, **LOTADER® AX8900** is suitable as additive (toughener) to improve the impact strength of engineering thermoplastics like polyesters (PBT, PET), PC/PBT and PC/ABS alloys, PPS. It can also be used as a compatibilizer for polyesters/polyolefins blends and in some formulated adhesive tapes. For more detailed information and recommendations regarding your specific application, please contact your local ARKEMA technical representative.

LOTADER®
BY ARKEMA

SEBS-g-MA

Kraton G (ERS/SEBS) & Kraton FG (SEBS) Summary of properties.

These are typical values and should not be used to set specifications. Table 3 below presents the main characteristics of the new family of ERS polymers with Enhanced Rubber Segment. Kraton styrenic block copolymers with enhanced rubber segments (ERS) have very good compatibility and clarity in PP and have very good blush resistance.

Table 3: Kraton G Enhanced Rubber Segment SEBS

Property	MD6917 (SEBS) Linear	G1642 (SEBS) Linear	G1643 (SEBS) Linear	MD6945 (SEBS) Linear
Polystyrene Content (%w)	33	20	18	13
Diblock Content (%)	—	—	—	—
Solution Viscosity (10% Pa.s)	1.5	—	—	—
Solution Viscosity (25% Pa.s)	—	1.4	0.2	—
Melt Flow Rate (g/10 min) ¹	No Flow	No Flow	18	3
Tensile Strength (MPa) ²	20	15	15	15
300% Modulus (MPa) ³	4.5	3	3	2.5
Elongation at Break (%) ³	800	1000	1000	1000
Hardness, Shore A, 30s	60	52	50	35
Molecular Weight	High	Medium/ Low	Low	Medium
Physical Form	Fluffy Crumbs	Powder	Pellet	Pellet

1. Under 5 kg load at 200°C.

2. Under 2.16 kg load at 230°C.

3. Typical properties determined on film cast from toluene solution according to ASTM D-412.

Table 4: Kraton FG Polymer Grades

Property	FG1901 (SEBS) Linear	FG1924 (SEBS/ SEB) Linear	MD6684 (SEBS) Linear
Bound Maleic-anhydride Content (%w)	1.7	1	1
Polystyrene Content (%w)	30	13	33
Diblock Content (%)	—	30	—
Solution Viscosity (10% Pa.s)	100	300	—
Melt Flow Rate (g/10 min) ¹	5	11	0
Melt Flow Rate (g/10 min) ²	—	—	0
Tensile Strength (MPa) ²	35	20	20
300% Modulus (MPa) ³	5	2.5	4.5
Elongation at Break (%) ³	500	750	800
Hardness, Shore A, 30s	75	50	60
Molecular Weight	Low	Medium	High
Physical Form	Pellet	Pellet	Powder