

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO - UFRJ
INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOISA MANO-IMA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
POLÍMEROS

KARINE MELRO DE ALMEIDA

**CARACTERIZAÇÃO POR REOLOGIA DE MISTURAS PS/ HIPS USADAS NO
PROCESSAMENTO DE MOLDAGEM POR EXTRUSÃO-SOPRO PARA
APLICAÇÃO EM EMBALAGENS PLÁSTICAS**

Rio de Janeiro

2017

KARINE MELRO DE ALMEIDA

**CARACTERIZAÇÃO POR REOLOGIA DE MISTURAS PS/ HIPS USADAS NO
PROCESSAMENTO DE MOLDAGEM POR EXTRUSÃO-SOPRO PARA
APLICAÇÃO EM EMBALAGENS PLÁSTICAS**

Dissertação submetida ao Instituto de Macromoléculas
Professora Eloisa Mano, da Universidade Federal do Rio
de Janeiro, como parte para obtenção do título de Mestre
em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Orientadora: Prof.^a Dra. Ana Lúcia Nazareth da Silva

Coorientadora: Prof.^a Dra. Ana Maria Furtado de Sousa

Rio de Janeiro

2017

CIP - Catalogação na Publicação

A447c ALMEIDA, KARINE MELRO
CARACTERIZAÇÃO POR REOLOGIA DE MISTURAS PS/ HIPS
USADAS NO PROCESSAMENTO DE MOLDAGEM POR EXTRUSÃO
SOPRO PARA APLICAÇÃO EM EMBALAGENS PLÁSTICAS /
KARINE MELRO ALMEIDA. -- Rio de Janeiro, 2017.
124 f.

Orientadora: ANA LÚCIA NAZARETH SILVA.
Coorientadora: ANA MARIA FURTADO SOUSA.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do
Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas
Professora Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Tecnologia de Polímeros, 2017.

1. EXTRUSÃO-SOPRO. 2. REOLOGIA. 3. EMBALAGENS.
4. POLIESTIRENO. 5. POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO.
I. SILVA, ANA LÚCIA NAZARETH, orient. II. SOUSA, ANA
MARIA FURTADO, coorient. III. Título.

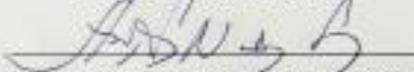
KARINE MELRO DE ALMEIDA

**CARACTERIZAÇÃO POR REOLOGIA DE MISTURAS PS/ HIPS USADAS NO
PROCESSAMENTO DE MOLDAGEM POR EXTRUSÃO-SOPRO PARA
APLICAÇÃO EM EMBALAGENS PLÁSTICAS**

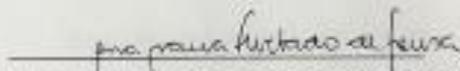
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros

Aprovado em: 09 de agosto de 2017.

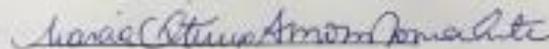
BANCA EXAMINADORA



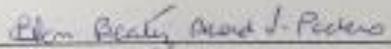
Orientadora Profª Dra. Ana Lúcia Nazareth da Silva
Universidade Federal do Rio de Janeiro



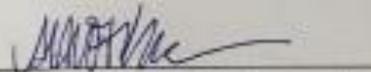
Coorientadora Profª Dra. Ana Maria Furtado de Sousa
Universidade do Estado do Rio de Janeiro



Profª Dra. Marcia Christina Amorim Moreira Leite
Universidade do Estado do Rio de Janeiro



Profª Dra. Elen Beatriz Acordi Vasques Pacheco
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Prof. Dr. Antonio Henrique Monteiro da Fonseca Thomé da Silva
Universidade Federal Fluminense

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Universo que me trouxe até aqui e a Deus por me mostrar sempre o caminho correto a seguir e dar sentido às minhas escolhas.

À professora Ana Lúcia Nazareth da Silva, pela paciência, atenção e dedicação incondicionais seja na orientação deste trabalho, seja na minha vida pessoal e acadêmica.

À professora Ana Maria Furtado de Sousa, pela coorientação, pelo apoio incondicional, pelo carinho de sempre durante a minha graduação e durante todo o mestrado. Agradeço imensamente por ter acreditado em mim e expandido meus horizontes para o maravilhoso mundo acadêmico, até então desconhecido.

Ao Dr. Luiz Carlos Bertolino e a Dra. Antonieta Middea do Setor de Caracterização Tecnológica (SCT), do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTI), pela análise de SEM.

Ao Instituto Nacional de Tecnologia (INT), pelo teste de extrusão-sopro das garrafas confeccionadas nesta dissertação.

Aos Dr. Augusto Perez e Dr. João Manoel da Costa Gorceix do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (Cenpes), pelo apoio técnico e pelo suporte com as análises reológicas e de GPC.

A todos os funcionários e colaboradores do IMA/UFRJ, em especial a todos os técnicos e funcionários do Laboratório J-110 pelo suporte durante toda a parte experimental do meu mestrado.

Aos companheiros de batalha: Isabela Mota, Katharina Malafaia, Jéssica Pereira, Thalita Nascimento, Diana Daniel, Alexandre Tavares, Danielle Barbosa, Renata Cerruti, Aline Vaz e Laiza Racca. Obrigada por estarem sempre por perto e tornarem essa jornada menos dolorosa.

Aos meus gatos, que estavam sempre por perto, enquanto eu escrevia, me enchendo de pelos, muito carinho e doçura.

À Braskem pelo estágio que me abriu muitas portas e me deu uma bagagem incrível de conhecimento prático como Engenheira Química, além de ter sido o motivo pelo qual eu quis aprofundar meus conhecimentos em Polímeros e fiz o mestrado em polímeros. Um agradecimento em especial às minhas antigas colegas de trabalho, engenheiras químicas na Braskem, e hoje, amigas pessoais: Dominiki Thomaz, Luciene Peixoto, Natalia Mury e Priscila Giglio.

Às minhas amigas de longa data do CEFET/RJ, Alessandra Pavan, Estela Pereira, lasmin da Luz, Renata Andrade e Thábata Saliba, obrigada pela força e torcida. Agradeço imensamente por aturarem meus desabafos e estarem sempre de prontidão para me darem soluções brilhantes que me enchiam de energia.

Às minhas amigas-irmãs de vida, Bruna Condino, Isabela Galdino, Jéssica de Almeida, Jéssica Manera, Leila Mariano, Lisane Fernandes, Natale Melonio, Natalia Robalinho e Viviane Marchetti. Todas as vezes que pensei em desistir ou passei por maus-bocados, vocês estavam ao meu lado, me dando todo o suporte do mundo, me renovando com suas palavras de amor.

Aos meus pais e melhores amigos, Ana Amélia Melro e Abdias Correia, pelo suporte incondicional para que eu chegasse até aqui, por tudo que tiveram que abdicar para que eu pudesse ter um futuro brilhante. Reconheço isso e toda minha luta é para que esse futuro brilhante se estenda a vocês, também. Esse título é de vocês!

À toda minha família, por me apoiarem, incentivarem e torcerem pelo meu sucesso, durante toda essa caminhada.

Enfim, a todos que, de alguma forma, estiveram comigo e me apoiaram ao longo dessa batalha: muito obrigada!

“Você nunca sabe quais resultados virão da sua ação. Mas, se você não fizer nada, não existirão resultados.” (Mahatma Gandhi)

RESUMO

O poliestireno (PS) é um dos principais polímeros na indústria de transformação de plásticos, sendo uma resina de menor custo em relação às poliolefinas e boa processabilidade. Entretanto, este material apresenta uma alta rigidez, o que torna-o um material frágil, com dificuldade para ser usado no processamento por sopro. Como alternativa, cada vez mais os elastômeros têm sido empregados como modificadores de impacto, com o objetivo de aumentar a sua capacidade de absorção de energia. Pensando nisso, foram preparadas misturas binárias contendo poliestireno cristal (PS)/ poliestireno de alto impacto (HIPS) com potencial de formação de filmes por extrusão-sopro. As misturas foram preparadas em uma extrusora dupla-rosca TeckTril e caracterizadas através das análises de índice de fluidez (MFI), microscopia de varredura (SEM), cromatografia de permeação em gel (GPC), resistência ao impacto (RI), termogravimetria (TGA), reologia elongacional (Rheotens) e reologia oscilatória. Os resultados de TGA, MFI e GPC, baseados em um planejamento de misturas do tipo *Simplex-Centroid* mostraram que o parâmetro de processo utilizado no processamento por extrusão não levou a degradação dos polímeros puros e das misturas binárias. A análise de resistência ao impacto mostrou um aumento da variável com o teor de HIPS na mistura e, através da análise da energia de iniciação e propagação de trinca verificou-se que os componentes HIPS, PS1 e PS2 afetam de modo diferenciado a energia de iniciação da trinca, enquanto que somente o HIPS contribui para o aumento da energia de propagação. Por fim, este trabalho também mostrou a importância da caracterização de materiais por reologia oscilatória e elongacional na avaliação e seleção de misturas adequadas para processos específicos, reduzindo, portanto o custo e tempo de pesquisa e desenvolvimento.

Palavras-chave: Extrusão-sopro; Reologia; Embalagens, Poliestireno; Poliestireno de alto impacto; PS; HIPS.

ABSTRACT

Polystyrene (PS) is one of the main polymers in plastic processing industry, being a resin of lower cost compared to polyolefins, with lower density and good processability; However, this material presents a high hardness, which makes it a fragile material, with difficulty to be used in the blow molding process. As an alternative, more and more elastomers have been used as impact modifiers in order to increase their energy absorption capacity. Therefore, binary blends containing high-impact polystyrene (PS) / polystyrene (HIPS) were prepared by melt mixing in a twin screw extruder, using a Simplex-Centroid mixture design, and characterized by melt flow index (MFI), scanning electron microscopy (SEM), gel permeation chromatography (GPC), impact resistance (IR), thermogravimetry (TGA), extensional rheology (Rheotens) and oscillatory rheology. The results of TGA, MFI and GPC showed that the process conditions used in the extrusion processing did not lead to the degradation of pure polymers and binary blends. The impact resistance analysis showed an increase with the HIPS content in the mixture and, through the analysis of the initiation energy and crack propagation, it was verified that the HIPS and PS components affect in different manners the crack initiation energy, whereas only HIPS contributes to the propagation energy increase. Finally, this work also showed the importance of material characterization by oscillatory and elongational rheology in the evaluation and selection of suitable blends for specific processes, thus reducing the cost and time of research and development.

Keywords: Extrusion blow molding; Rheology; Packaging, Polystyrene, High Impact Polystyrene; PS; HIPS.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Medidas experimentais para determinação de parâmetros Reológicos elongacionais – Equipamento Rheotens	32
Figura 2: Curva Rheotens – medida da resistência do fundido e do comportamento de drawability	33
Figura 3: Representação estável da bolha durante o processo de sopro de filme	34
Figura 4: Diagrama das etapas experimentais realizadas neste estudo	37
Figura 5: Planejamento Fatorial Simplex - Centroid com ponto central para avaliação das misturas	40
Figura 6: Configuração da rosca da extrusora dupla rosca corrotacional	41
Figura 7: Teste de reometria extencional (Rheotens)	45
Figura 8: Índice de fluidez: (a) Gráfico de Pareto (b) e superfície resposta	49
Figura 9: Mn (a) Gráfico de Pareto (b) superfície resposta	51
Figura 10: Mn (a) Gráfico de Pareto (b) superfície resposta	52
Figura 11: Resistência ao impacto: (a) Gráfico de Pareto (b) e superfície resposta	54
Figura 12: Energia de iniciação de trinca: (a) Gráfico de Pareto (b) e superfície resposta	55
Figura 13: Energia de Propagação de trinca: (a) Gráfico de Pareto (b) e superfície resposta	55
Figura 14: Termogravimetria: (a) Gráfico de Pareto (b) e superfície resposta	57
Figura 15: Módulo de $\text{Tan } \delta$	59
Figura 16: T pico: (a) Gráfico de Pareto (b) e superfície resposta	60
Figura 17: Dados de Rheotens - tensão uniaxial x velocidade dos rolos de puxar ($V=v/v_0$)	62
Figura 18: Propriedade de resiliência do fundido: (a) Gráfico de Pareto e (b) Contornos de superfície de resposta	64
Figura 19: Propriedade de <i>drawability</i> : (a) Gráfico de Pareto e (b) Contornos de superfície de resposta	64
Figura 20: Propriedade de viscosidade elongacional: (a) Gráfico de Pareto e (b) Contornos de superfície de resposta	64
Figura 21: Curvas de viscosidade complexa <i>versus</i> frequência de cada composição	68
Figura 22: Viscosidade complexa a 1 s^{-1} : (a) Gráfico de Pareto e (b) superfície de resposta ajustada	69

Figura 23: Propriedade $\cot \delta$ (razão G'/G'') a 1 s^{-1} : (a) Gráfico de Pareto e (b) superfície de resposta ajustada	69
Figura 24: Módulo de cruzamento versus frequência de cruzamento para misturas PS/ HIPS	71
Figura 25: Micrografias SEM das amostras com ampliação de 500x. (A) PS1; (B) PS2; (C) HIPS	72
Figura 26: Micrografias SEM das amostras com aplicação de 500X. (D) B4; (E) B5; F (B6)	72
Figura 27: Micrografias SEM das amostras com aplicação de 500X. (G)T7; (H) T8; (I)T9	72
Figura 28: Micrografias SEM das amostras com aplicação de 500X. (J) T10; (K) T11; (L) T12	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades comuns de materiais para moldagem por sopro	23
Tabela 2 - Comparação das propriedades de polímeros típicos para o processamento por sopro	24
Tabela 3 - Propriedades típicas das resinas de PS e HIPS usadas no presente estudo	36
Tabela 4 - Matriz de Planejamento contendo as composições das variáveis independentes para as misturas PS/ HIPS	40
Tabela 5- Parâmetros utilizados no processo de injeção	42
Tabela 6- Dados referentes a análise termogravimétrica dos polímeros puros	47
Tabela 7 - Especificações das resinas virgens PS1, PS2 E HIPS	47
Tabela 8 - Resultados de MFI para as misturas de PS/ HIPS	49
Tabela 9 - Resultados do ensaio de cromatografia por permeação em gel das misturas de PS/ HIPS	51
Tabela 10 - Resultados do ensaio de resistência ao impacto das misturas de PS/ HIPS	53
Tabela 11 - Resultados do ensaio por Termogravimetria dos materiais obtidos no planejamento fatorial	57
Tabela 12 - Matriz de Planejamento para as composições analisadas	59
Tabela 13 - Propriedades da reologia elongacional	63
Tabela 14 - Propriedades da reologia oscilatória	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA – *Analysis of Variance*, Análise de Variância

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

BET – *Brunauer-Emmett-Teller*, método de determinação de área superficial de partículas

DMA – *Dynamic Mechanical Analysis*, Análise Dinâmico Mecânica

FTIR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Espectroscopia de Infravermelho

GPC – *Gel Permeation Chromatography*, Cromatografia de Permeação em Gel

HIPS – *High Impact Polystyrene*, Poliestireno de Alto Impacto

MALLS – *Multi-angle Laser Light Scattering*, técnica de detecção de espalhamento de luz em múltiplos ângulos

SEM – Microscópio Eletrônico de Varredura

MFI – *Melt Flow Index*, Índice de Fluidez,

MQ – Média Quadrática

PS – *Polystyrene*, Poliestireno

SEC – *Size Exclusion Chromatography*, Cromatografia de Exclusão por Tamanho

SEM- *Scanning Electron Microscopy*, Microscopia Eletrônica de Varredura

SQ – Soma Quadrática

TG – Termogravimetria

TGA – *Thermogravimetric Analysis*, Análise Termogravimétrica

TEM – *Transmission Electron Microscopy*, Microscopia Eletrônica de Transmissão

LISTA DE SÍMBOLOS

- α – nível de significância
- G – Módulo de deformação por cisalhamento
- G' – Módulo de armazenamento
- G'' – Módulo de perda
- H₀ – Hipótese nula
- H₁ – Hipótese alternativa
- Hz – Frequência em rotações por segundo (s⁻¹)
- Na – Sódio, elemento químico do grupo dos metais alcalinos (IA)
- η – Coeficiente de viscosidade absoluta
- η^* – Viscosidade complexa
- η' – Viscosidade dinâmica
- η'' – Viscosidade imaginária
- rpm – rotação por minuto (velocidade angular)
- 2 θ – Ângulo de difração
- T_C – *Crystallization Temperature*, Temperatura de Cristalização
- T_{CC} – *Cold Crystallization Temperature*, Temperatura de Cristalização no Resfriamento
- T_g – *Glass Transition Temperature*, Temperatura de Transição Vítrea
- T_m – *Melting Temperature*, Temperatura de Fusão
- T_{onset} – Início extrapolado do evento térmico
- T_{endet} – Final extrapolado do evento térmico
- T_{1/2} – Tempo de meia cristalização
- μm – micrômetro (10⁻⁶m)
- ω – Frequência (velocidade) angular
- χ_c – Grau de cristalinidade
- χ_m – Grau de cristalinidade total
- ΔH_c – *Crystallization Enthalpy*, Variação de entalpia de cristalização
- ΔH_m – *Melting Enthalpy*, Variação de entalpia de fusão
- ΔH_f – Calor latente de fusão
- ΔH^0 – Entalpia de fusão do polímero 100 % cristalino.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	17
2.	OBJETIVOS	18
2.1	OBJETIVO GERAL	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	PROCESSAMENTO POR SOPRO	19
3.1.1	Extrusão-Sopro	19
3.1.2	Injeção-Sopro	21
3.1.3	Estiramento e Sopro	23
3.2	MATERIAIS POLIMÉRICOS USADOS NO PROCESSAMENTO POR SOPRO	24
3.2.1	Poliestireno (PS)	26
3.2.2	Poliestireno de alto impacto (HIPS)	27
3.3	APLICAÇÃO DAS ANÁLISES REOLÓGICAS NA AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE USO DE UM MATERIAL NO PROCESSAMENTO POR SOPRO	28
3.3.1	Reologia Capilar	29
3.3.2	Reologia de Placas Paralelas e Cone-Placa (Oscilatória)	31
3.3.3	Reologia Elongacional (Extensional)	33
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1	MATERIAIS	37
4.2	EQUIPAMENTOS	38
4.3	MÉTODOS	39
4.3.1	Caracterização das matérias-primas – 1ª Etapa	40
4.3.1.1	Quarteamento	40
4.3.1.2	Caracterização do Poliestireno (PS) e do Poliestireno de alto impacto (HIPS)	40
4.3.2	Planejamento de Experimentos, Preparo e Processamento das misturas PS/ HIPS – 2ª Etapa	41
4.3.2.1	Planejamento de Experimentos	41
4.3.2.2	Preparo das misturas e processamento por extrusão-sopro	43

4.3.3 Caracterização das misturas obtidas a partir do Planejamento Experimental – 3ª Etapa	44
4.3.3.1 Resistência ao impacto (RI)	44
4.3.3.2 Análise dinâmico-mecânica (DMA)	45
4.3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	45
4.3.3.4 Ensaio Reológicos	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS – 1ª ETAPA	48
5.1.1 Poliestireno (PS) e Poliestireno de alto impacto (HIPS)	48
5.1.1.1 Análise por Termogravimetria (TGA)	48
5.1.1.2 Análise por Cromatografia por permeação em Gel (GPC)	49
5.1.1.3 Análise pelo índice de Fluidez (MFI)	49
5.2 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS E CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS – 2ª E 3ª ETAPAS	50
5.2.1 Análise pelo índice de Fluidez (MFI)	50
5.2.2 Análise por Cromatografia por permeação em Gel (GPC)	52
5.2.3 Análise por Resistência ao Impacto	55
5.2.4 Análise por Termogravimetria (TGA)	58
5.2.5 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)	60
5.2.6 Ensaio Reológicos	63
5.2.6.1 Reometria Elongacional (Rheontens)	63
5.2.6.2 Reometria Oscilatória	68
5.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	74
6. CONCLUSÕES	76
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	76
REFERÊNCIAS	77
APÊNDICE A - APRESENTAÇÃO EM SEMINÁRIOS E CONGRESSOS	82
ANEXO A - ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS	84
ANEXO B - GRÁFICOS DA ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA	121

1. INTRODUÇÃO

O processo de moldagem por sopro oferece uma série de vantagens técnicas e econômicas na produção de artefatos plásticos. Estas vantagens incluem maiores taxas de produção, obtenção de artefatos de grandes dimensões, além dos baixos custos do molde e dos equipamentos. No entanto, para que um material seja adequado para este processo, ele deve apresentar algumas propriedades viscoelásticas específicas, resistência térmica e resistência dimensional no caso de materiais a serem usados na produção de pré-formas (HAN, 2007).

O processamento por extrusão-sopro é muito utilizado para a produção de filmes, caracterizado por uma alta produção de filmes finos de polímero termoplástico orientados biaxialmente e de alta qualidade. Os artefatos normalmente produzidos são embalagens de alimentos e filmes médicos além de filmes usados diariamente, como por exemplo, sacos de lixo (ARRUDA *et al.*, 2015).

A incorporação de uma segunda fase elastomérica em uma matriz vítrea tem como principal objetivo o aumento de sua tenacidade, ou seja, de sua capacidade de absorção de energia. O poliestireno (PS), à temperatura ambiente, é um polímero vítreo e apresenta baixa absorção de energia sob impacto. A utilização de borracha no processo de polimerização do estireno leva à obtenção de uma mistura polimérica *in situ*, com domínios discretos de fase borrachosa dispersos em uma matriz contínua de PS (GRASSI, FORTE, PIZZOL, 2001).

Segundo Deshpande, Krishan e Kumar (2010), para ter maior entendimento acerca comportamento de fluxo e sua estabilidade de materiais poliméricos durante as várias fases do processamento é necessário fazer uma caracterização intensa no que tange a estrutura e propriedades reológicas do material em questão. Além disso, as técnicas de avaliação permitem obter informações que ajudam no controle e a melhoria do processo e qualidade do produto final. Por exemplo, o conhecimento do comportamento reológico de um material é fundamental na especificação do tipo de moldagem por sopro mais adequado.

Neste cenário, a contribuição deste trabalho foi a preparação de misturas à base de dois *grades* de PS e um de HIPS, utilizando-se como base um planejamento de misturas do tipo *Simplex-Centroid*, visando identificar uma faixa de composição da mistura adequada ao processamento por sopro. Para isso foi realizada a caracterização da estrutura molecular e dos comportamentos reológicos, mecânico e

térmico. Espera-se, em função da dispersão/distribuição da fase elastomérica na matriz de PS, a ocorrência de um mecanismo de tenacificação da matriz de poliestireno, favorecendo uma sinergia entre rigidez e capacidade de deformação, propriedades desejáveis nos materiais com aplicação no setor de embalagens.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O principal objetivo do presente estudo foi a produção de misturas à base de PS com aplicação no processamento por extrusão-sopro e a avaliação do potencial de uso neste processo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir misturas binárias e ternárias à base de diferentes *grades* de PS e HIPS utilizando como auxílio para definição das composições o planejamento de misturas do tipo *Simplex-centroid*;
- Caracterização do comportamento reológico através dos ensaios de reologia oscilatória e elongacional, além da correlação dos resultados dessas análises com a morfologia dos sistemas produzidos;
- Avaliar o potencial de uso das misturas binárias e ternárias PS/HIPS na produção de embalagens obtidas por extrusão-sopro a partir dos resultados obtidos através das análises reológicas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados os diferentes processos de extrusão-sopro; os polímeros comumente usados nesses processamentos, bem como a aplicação das técnicas de reologia para avaliação do potencial de uso de um material nesses processos.

3.1 PROCESSAMENTO POR SOPRO

Os materiais que têm sido tradicionalmente usados em embalagens incluem vidro, metais, polímeros e papel. Especificamente falando sobre polímeros, vários tipos de plásticos são utilizados como materiais de embalagem, tais como: poliolefinas, poliésteres, poli(cloreto de vinila), poliestireno e poliamidas, sendo que os mais utilizados são os poliésteres e as poliolefinas *commodities* (polipropileno e polietileno) (DURACCIO, 2014).

A obtenção de alguns artefatos rígidos, tais como garrafas, mesmo aquelas com grandes gargalos, não é um processo simples, não sendo produzidas adequadamente por moldagem por injeção, devido à dificuldade de obter um núcleo sólido no objeto moldado. Neste caso, a moldagem por sopro é o tipo de processamento mais adequado, sendo ainda usado na produção de grandes artefatos, como por exemplo, bacias e tambores, como também peças ocas, visto que o seu método de funcionamento consiste em inflar os materiais poliméricos, já em uma pré-forma ou *parison*, contra a parede do molde do produto final (COSTA, 2013).

De modo simples, a moldagem por sopro pode ser definida como um processo onde o ar é soprado dentro de um tubo de termoplástico aquecido (chamado de pré-forma ou *parison*) para que ele se conforme a forma de um molde frio. Este processo é uma técnica intermediária de processamento, ou seja, ela não é realizada de forma isolada, uma vez que o artefato deve ser fornecido previamente por extrusão ou injeção. Existem três tipos comuns de moldagem por sopro: injeção-sopro, extrusão-sopro e estiramento por sopro, sendo que os materiais mais utilizados são LDPE (Polietileno de baixa densidade), HDPE (Polietileno de alta densidade), PP (Polipropileno), PS (Poliestireno), PVC (Policloreto de vinila), PLA (Poliácido láctico) e PET (Polietileno tereftalato) (JAMSHIDIAN, 2010).

3.1.1. Extrusão-Sopro

Como já mencionado, a moldagem por extrusão-sopro é a mais simples e geralmente a mais econômica para a produção de garrafas plásticas. O controle da espessura da parede não é tão adequado quanto o da moldagem por injeção-sopro. Entretanto, é capaz de produzir uma grande variedade de tipos de garrafas, incluindo garrafas com alças. Este processo gera uma grande quantidade de rebarba,

especialmente em peças com *designs* complexos, entretanto, na maioria das vezes as rebarbas podem ser reutilizadas. Normalmente, as resinas usadas neste processo devem ter viscosidade suficiente para não “escorrerem” até à entrada do molde. Reconhecida pelas elevadas taxas de produção, a moldagem por extrusão-sopro produz mais da metade de todas as garrafas plásticas, sendo predominantemente utilizados o HDPE, PP e PVC (JAMSHIDIAN *et al.*, 2010).

Diferentemente do método de injeção-sopro, na extrusão-sopro há a necessidade de apenas um molde, o de sopro, sem a necessidade do molde de injeção. Outra vantagem do método de extrusão-sopro é que ele produz peças grandes, com menor nível de tensões no artefato soprado, além de apresentar menor custo relacionado aos equipamentos.

O processo mais comum de produção de filmes é o de processamento por sopro (KOLARIK; ZATLOUKAL; MARTYN, 2013). Este processo envolve a extrusão do polímero fundido, na forma de um tubo, por meio de uma matriz anelar, no centro da qual o ar é injetado, inflando o tubo até que atinja um diâmetro maior. Uma “bolha” é formada, cujas paredes são estiradas na direção da circunferência (pelo ar injetado) e na direção vertical, por rolos puxadores, ao mesmo tempo em que são resfriadas, conferindo ao filme soprado uma orientação biaxial. O uso principal desses filmes ocorre na área de embalagens e entre os polímeros mais utilizados encontram-se o LDPE, o HDPE e o PP (BRETAS; D'ÁVILA, 2005).

A obtenção de filmes através da moldagem por extrusão-sopro é caracterizada, principalmente, pela razão de sopro (RS), que é definida como a razão entre o diâmetro final da bolha e o diâmetro da matriz (KOLARIK; ZATLOUKAL; MARTYN, 2013). Neste contexto, Ferreira e Santana (2015) avaliaram a influência do tipo de poliolefina e da razão de sopro (RS) nas propriedades físicas e térmicas dos filmes de HDPE e LDPE, produzidos pelo processo de extrusão-sopro. Uma das diferenças mais pronunciadas é que o HDPE tende a ter uma maior resistência do fundido em relação ao LDPE, levando a uma menor instabilidade do balão. A elevada resistência e rigidez do HDPE, em comparação aos outros polietilenos, é devido ao melhor empacotamento entre as suas cadeias. Além disso, Ferreira e Santana (2015) também observaram uma diminuição do tamanho dos cristalitos em filmes com maior RS, provavelmente devido ao processo de bi-orientação, já que tal processo pode restringir o crescimento dos cristalitos. Com o aumento da RS, constatou-se também

um maior número de cristalitos do HDPE. O aumento da RS permite mais tempo para a formação de um maior número de estruturas cristalinas.

Carneiro e colaboradores (2012) utilizaram o processo de extrusão-sopro para produzir filmes de polietileno biorientados a diferentes condições de processo. O desempenho do controle de temperatura e a uniformidade da bolha foram avaliados. Os autores verificaram que as condições de processamento que conduzem a um rápido resfriamento da bolha afetam negativamente tanto a estabilidade como a homogeneidade na espessura do filme.

Esta técnica também foi utilizada por Duraccio *et al.* (2014) e por Kolarik, Zatloukal e Martyn (2013) na fabricação de filmes de polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) para a produção de embalagens de material de limpeza. Os autores avaliaram o efeito da viscosidade elongacional na estabilidade dos filmes durante o processamento e observaram que a estabilidade do filme soprado aumenta à medida que a resistência do fundido aumenta.

Arruda e colaboradores (2015) utilizaram um copolímero composto pelo termoplástico biodegradável, poli (ácido láctico) (PLA), e pelo polímero poli (butileno-adipato-co-tereftalato) (PBAT) para fabricação de filmes pelo processamento de extrusão-sopro. O PBAT foi usado com a função de melhorar as propriedades mecânicas do PLA, principalmente para aumentar a sua resistência, uma vez que o PLA tem baixa tenacidade à temperatura ambiente e baixa estabilidade dimensional quando comparado com polímeros convencionais. Tais fatores limitam sua aplicação no processamento de moldagem por sopro, visto que a estabilidade dimensional é importante nesse processo.

3.1.2. Injeção-Sopro

A moldagem por injeção-sopro combina o processo de injeção, para a produção de uma pré-forma, com a moldagem por sopro da peça final. Essa técnica oferece à peça grande controle dimensional, sendo esta a sua principal vantagem.

O processo de injeção-sopro possui maior custo em relação à moldagem por extrusão-sopro, pois requer dois moldes em duas etapas distintas de processamento. Contudo, é capaz de produzir peças sem rebarba, gerando uma menor economia de matéria-prima.

Com relação à matéria-prima, este método permite o uso de resinas de menor viscosidade, que não conseguiriam ser processadas por extrusão-sopro. Além disso, oferece excelente controle do peso da peça, através do controle do parâmetro de processo volume de injeção, bem como da espessura da peça, através do *design* da pré-forma. O tempo do ciclo de moldagem é um parâmetro importante para o processo, que muitas vezes é minimizado para maximizar o rendimento da produção (LIM; AURAS; RUBINO, 2008).

A moldagem por injeção-sopro é usada na obtenção da maioria das garrafas PET e dos produtos farmacêuticos, além de embalagens para produtos alimentícios que exigem impermeabilidade. A particularidade do PET é o seu comportamento de endurecimento por deformação, permitindo-lhe resistir durante o processo e não falhar (AWAJA, PAVEL, 2005). Segundo Menary e colaboradores (2012), o sucesso comercial do PET deve-se principalmente à sua capacidade de sofrer uma cristalização induzida por deformação (*Strain Induced Crystallization* – SIC) em condições de deformação apropriadas. No processo de moldagem por sopro por estiramento, o PET é estirado biaxialmente para promover uma excelente estabilidade termomecânica do produto ao conferir a orientação molecular biaxial no plano. Os autores estudaram o efeito da alta taxa de deformação e da massa molecular no comportamento tensão-deformação e investigaram o aquecimento adiabático que ocorre quando o PET é estirado a altas taxas de deformação.

O processo de injeção-sopro em estágio único, sem armazenamento de pré-formas e reaquecimento, pode ser executado em uma máquina de moldagem por injeção padrão, com o objetivo de produzir séries curtas de peças ocas específicas. As garrafas são moldadas por sopro logo após serem injetadas. Nesse contexto, Biglione *et al.* (2015) otimizaram garrafas de polipropileno (PP), para uso no processamento por injeção-sopro. Embora o PP seja mais utilizado na moldagem por injeção, os autores avaliaram um copolímero aleatório de PP com etileno. Os resultados mostraram que o copolímero, apesar de ser mais transparente e mais resiliente aos choques em relação aos homopolímeros de PP, tem valores de módulo Young, temperatura de fusão e densidade menores.

3.1.3. Estiramento e Sopro

O estiramento e sopro é uma variação dos métodos de injeção e de extrusão por sopro e pode produzir garrafas com orientação biaxial, aumentando suas propriedades de barreira e resistência. Este método requer um processo de dois estágios distintos com um controle apurado da temperatura da pré-forma, para que o estiramento ocorra de uma maneira uniforme, além de realizar um estiramento biaxial no material, sendo determinado pela ascendência de uma haste no interior da pré-forma (estiramento axial) e pela pressão de sopro que conforma as paredes da pré-forma de encontro às paredes do molde (estiramento radial) (MIRANDA, 2011).

A pré-forma é formada da mesma maneira que na moldagem por injeção. No entanto, uma vez transferida para o molde de sopro aquecido, a pré-forma é estirada para baixo antes de ser soprada, o que promove uma maior resistência ao alongamento para o plástico. A moldagem de estiramento por sopro é normalmente usada para produção de peças que resistam a uma pressão interna maior ou que sejam muito duráveis, como as garrafas de refrigerante (ALVES, 2013).

Este processo tornou-se conhecido na indústria da moldagem por sopro com a introdução das garrafas de refrigerantes gaseificados feitas com PET. A combinação do alongamento feito pela haste e a alta pressão do sopro de ar (cerca de 4 MPa) induz à orientação molecular biaxial, tornando assim, as garrafas mais fortes para suportar a pressão interna e com uma melhor barreira de retenção ao CO₂ (JAMSHIDIAN, 2010).

De acordo com Lim, Auras e Rubino (2008), a produção de garrafas de PLA é baseada no processamento de estiramento por sopro. Este processo produz garrafas de PLA biaxialmente orientadas com propriedades físicas e de barreira muito melhores em relação a outros processos. A orientação molecular induzida durante este processo diminui o efeito de envelhecimento do PLA, estabilizando o volume livre de polímero.

Menary *et al.* (2012) avaliaram o comportamento do PET no processo de estiramento por sopro. Os autores realizaram um trabalho experimental para caracterizar o PET, produzido com deformação biaxial, na faixa de temperatura de 80 – 110°C e velocidade de deformação na faixa de 1 – 32 s⁻¹, resultando em um banco de dados sobre o comportamento do PET no processo de moldagem por sopro. A partir da análise dos dados, concluiu-se que o comportamento da deformação biaxial

do PET é altamente não linear, e mostra uma forte dependência da temperatura, da razão de estiramento e da massa molecular. No processo, o nível de tensão necessária para estirar o material aumenta com a diminuição da temperatura e com o aumento da razão de estiramento e da massa molecular.

3.2 MATERIAIS POLIMÉRICOS USADOS NO PROCESSAMENTO POR SOPRO

Embora mais de trinta tipos de polímeros tenham sido utilizados como material de embalagens, duas poliolefinas (polietileno e polipropileno) e alguns poliésteres são os mais comuns para essa aplicação. Na escolha da matéria-prima adequada para embalar um determinado produto, deve ser levado em conta também o processo de transformação, já que este influenciará nas propriedades finais da peça moldada, no custo da embalagem e na taxa de produção. Tendo o perfeito conhecimento do produto a ser embalado e do tipo de embalagem desejada, avaliam-se primeiramente, dentre todas as matérias-primas, quais as que têm propriedades para atender aos requerimentos da embalagem e do produto, considerando-se determinados aspectos (que são específicos para cada caso, e que por vezes, podem ter grande importância em uma peça e nenhuma em outra), como por exemplo, rigidez requerida para a peça, aparência geral (brilho, superfície, etc.), resistências à fratura por tensão (*stress cracking*) e ao impacto, dentre outros (DURACCIO, 2014).

Uma vez escolhidas as matérias-primas que podem ser utilizadas, analisam-se, então, os processos de sopro que permitem a obtenção da embalagem, os equipamentos disponíveis no mercado para cada processo, taxas de produção, custo dos equipamentos, custo das matérias-primas, etc.

Além das características das matérias-primas, segundo Lee (2007), os fatores essenciais na moldagem por sopro, incluindo processamento e características de operação, são: (a) vazão da resina (determinada principalmente pelas propriedades básicas da resina), (b) dilatação e contração do *parison*, (c) tempo do ciclo de moldagem, (d) temperatura de fusão e de moldagem mais favoráveis e (f) pressão de sopro. A Tabela 1 apresenta as propriedades dos principais materiais utilizados na moldagem por sopro.

Tabela 1 – Propriedades comuns de materiais para moldagem por sopro.

Propriedade	LDPE	HDPE	PP	PVC	PS	PET
Densidade	0,92	0,95	0,90	1,32	1,09	1,37
Resistência química	E	E	E	E	B	MB-E
Clareza	P	P	P-B	E	E	E
Tenacidade	E	E	B	P-B	P	E
Resistência ao impacto	MB	MB	B	P-B	P	E
Resistência a Temperatura	P	B	B-MB	P	P	B
Resistência a permeação de água	B	MB	MB	B	P	B
Resistência a permeação de oxigênio	P	P	P	MB	P	MB

Observação: E: Excelente; MB: Muito bom; B: Bom; P: Pobre

Fonte: Adaptado de WHELAN, T. (1999).

No setor de embalagens, para caracterização dos produtos, são realizadas análises que avaliam desde a massa molecular até a morfologia. Além disso, é possível prever aproximadamente os campos de aplicação de um polímero avaliando as propriedades, tais como resistência ao impacto, módulo elástico, resistência do fundido, alongamento na ruptura, propriedades de barreira e reológicas (WHELAN, 1999). A Tabela 2 mostra uma comparação entre as propriedades mecânicas e térmicas de alguns polímeros usados no processamento por sopro:

Tabela 2 – Comparação das propriedades de polímeros típicos para o processamento por sopro

Propriedades	LDPE	PS	PLA	PET
Temperatura de transição vítrea, °C	- 100	70-115	40-70	73- 80
Temperatura de fusão, °C	98-155	-	130-180	245-265
Resistência do fundido, MPa	8-20	34-50	48-53	48-72
Módulo elástico, MPa	300-500	2300-3300	3500	200-4100
Alongamento na ruptura, %	100-1000	1,2-2,5	30-240	30-300

Fonte: Adaptado de JAMSHIDIAN *et al.* (2010).

A seguir serão apresentadas as matérias-primas utilizadas neste trabalho, incluindo suas principais características e aplicações.

3.2.1 Poliestireno (PS)

O poliestireno é um dos termoplásticos mais utilizados pela indústria de transformação de plástico. Geralmente classificado como cristal ou de alto-impacto, o PS é um polímero amorfo e transparente que apresenta como principais características rigidez, impermeabilidade e baixo peso. Entretanto, certas propriedades mecânicas, tais como ductilidade e resistência ao impacto, são limitadas, tornando-se um material frágil. Neste contexto, segundo Luna, Silva e Araújo (2014), a principal tecnologia usada para tenacificação de polímeros frágeis, como forma de aumentar sua resistência ao impacto, é a incorporação de elastômeros, sendo este processo frequentemente usado para tornar o PS um material tenaz. As principais aplicações do PS são como materiais do setor de embalagens (frascos para produtos farmacêuticos e alimentícios) e descartáveis

(como copos, talheres, pratos, etc.), peças de eletrodomésticos e eletroeletrônicos, brinquedos e caixas de CD (COSTA, 2013).

3.2.2 Poliestireno de alto impacto (HIPS)

O HIPS ou PSAI consiste em uma mistura polimérica composta por dois componentes, com fases distintas e parcialmente compatíveis, sendo as mesmas usualmente obtidas a partir da combinação do PS (fase contínua) com o polibutadieno (PB) (fase dispersa/ elastomérica), o qual é encontrado na forma de domínios dispersos na matriz de PS. O teor de elastômero no PS comercial varia de 5 a 15% (LIBIO, 2011).

Industrialmente, o processo de polimerização em massa (ou solução) é o mais utilizado para a fabricação do HIPS. Nesse processo o PB é dissolvido no monômero estireno, o qual é polimerizado nesse meio. Durante a polimerização do estireno ocorrem reações de enxertia de macrorradicais de PS nas macromoléculas do elastômero. Essas estruturas enxertadas atuam como compatibilizantes gerados *in situ*, os quais formam uma interface entre as fases contínua e dispersa do material. Neste tipo de polimerização ocorre uma oclusão da fase contínua de PS nas partículas de borracha formadas, aumentando a fração volumétrica da fase elastomérica (MARK, 2003).

Outro processo utilizado na obtenção do HIPS é o processo em emulsão. A morfologia do produto obtido através da polimerização em emulsão apresenta partículas com estrutura do tipo caroço-casca (*core-shell*), isto é, partículas compostas por núcleo de PS (*core*) revestidas por uma membrana de PB (*shell*) (GRASSI, FORTE, 2001; MARK, 2003).

Um dos principais problemas do HIPS e de outros termoplásticos tenacificados com polibutadieno é a diminuição da resistência ao impacto com o tempo, por exposição à luz. Esta perda de propriedades é atribuída à foto-oxidação do componente elastomérico induzida pela radiação ultravioleta, limitando a vida útil de peças moldadas em aplicações externas. Para solucionar esse problema, o polibutadieno tem sido substituído por outros materiais que apresentem maior foto-resistência (ROVERE, CORREA, 2008; DEAR, MATER, 2003; MORALES, LEON, 2006).

3.3 APLICAÇÃO DAS ANÁLISES REOLÓGICAS NA AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE USO DE UM MATERIAL NO PROCESSAMENTO POR SOPRO

A reologia é definida como o estudo da deformação e do fluxo da matéria, analisando a resposta dos materiais à força aplicada aos mesmos. Esta resposta pode ser um fluxo viscoso irreversível, deformação elástica reversível, ou uma combinação dos dois. O controle da reologia é essencial para a manufatura e manuseio de muitos materiais e produtos, e constitui-se particularmente importante na indústria dos polímeros. O conhecimento do comportamento reológico e dos mecanismos de fratura dos fundidos poliméricos durante o estiramento uniaxial e biaxial é necessário para prever o comportamento do material em uma variedade de aplicações comerciais, como no processamento por sopro. Equipamentos, tais como reômetro capilar, reômetro oscilatório e o medidor de índice de fluidez podem ser utilizados para o controle da qualidade durante todo o processo de produção (CALADO, 2015).

A importância da reologia no processamento de polímeros advém da relação intrínseca existente entre a estrutura de um material, as suas propriedades reológicas e o seu comportamento durante o processamento, e vem sendo estudada ao longo dos anos por diversos autores como Kumaravel (1996), Ariawan (2001), Barroso (2005), Liang (2012), Kolarik (2013), Wang (2013), Arruda (2015) e Biglione (2015). O processamento de polímeros envolve a deformação do material e a sua caracterização reológica permite obter informações sobre o fluxo e a estabilidade do mesmo durante as várias fases de processamento, sob várias condições. Desta forma, o controle das propriedades reológicas de um material permite a otimização do processo com a simultânea manutenção, ou até melhoria, da qualidade do produto final. A reologia constitui-se, também, como uma ferramenta valiosa na caracterização e controle da qualidade do material e na compreensão de vários problemas que podem ocorrer durante o processamento de polímeros, podendo levar a meios de resolver esses problemas (DESHPANDE; KRISHNAN; KUMAR, 2010).

De acordo com Gahleitner (2001), a reologia é uma chave para entender melhor a relação entre a estrutura do polímero e as suas propriedades finais. Para sistemas poliméricos, as propriedades viscoelásticas lineares e não lineares fornecem, respectivamente, a relação direta entre a estrutura molecular e a sensibilidade ao estresse (ou tensão) do comportamento do material. As medições relacionadas às propriedades de elasticidade, como os módulos de armazenamento e perda ($G'(\omega)$),

$G''(\omega)$, respectivamente), e as tensões normais são relevantes em processos de moldagem de superfície livre, como a extrusão e moldagem por sopro (KOLARIK *et al.*, 2012).

As propriedades reológicas também possuem um grande papel na moldagem por sopro de filmes poliméricos e elas determinam a forma, a estabilidade da bolha e o aparecimento de defeitos, como a “pele de cação” (rigidez da superfície). Devido à complexidade dos fluxos envolvidos, geralmente não é possível estabelecer correlações quantitativas simples entre esses fenômenos e as propriedades reológicas de fácil medição. Contudo, o entendimento de como as variações no comportamento reológico dos fundidos podem afetar o processamento e as propriedades do filme soprado são essenciais para obter ótimos resultados para este tipo de moldagem (DEALY; WISSBRUN, 1999).

As técnicas experimentais mais comuns são aquelas com base na aplicação mecânica de uma tensão ou de uma deformação, como ocorre na reometria capilar, na reometria oscilatória (com as geometrias placa-placa e cone-placa) e na reometria elongacional. O tipo de geometria desses reômetros é chamado de geometria controlável; isso significa que as tensões ou deformações mecânicas impostas ao material dentro de cada geometria serão pré-determinadas pelo próprio equipamento e independem do tipo de material (BRETAS; D'ÁVILA, 2005; GARCIA; SCURACCHIO; CRUZ, 2013). Dentre as principais técnicas usadas na avaliação dos materiais para processamento por sopro destacam-se os ensaios reológicos, que serão descritos a seguir:

3.3.1 Reologia Capilar

A medida da vazão em um capilar em função da pressão é a técnica mais utilizada para o estudo das propriedades reológicas dos polímeros fundidos, sendo esse o tipo de fluxo mais fácil de ser obtido em laboratório, o qual é denominado fluxo capilar. Nessa técnica, utiliza-se um capilar para minimizar os efeitos do aquecimento e a presença de gradientes de temperatura por dissipação viscosa, além dos efeitos inerciais (BRETAS; D'ÁVILA, 2005).

O fluxo capilar é um exemplo de fluxo parcialmente controlável. Longe da entrada, onde o fluxo está completamente desenvolvido, as linhas de fluxo são sempre paralelas ao eixo do capilar, mas o perfil de velocidades irá depender da natureza reológica do polímero. Geralmente as medidas feitas com reômetros capilares estão

limitadas a taxas de cisalhamento médias e elevadas (acima de 10 s^{-1}); portanto, para obter o patamar Newtoniano na curva viscosidade *versus* taxa de cisalhamento é necessário o uso de outras técnicas de medida, como, por exemplo, a reometria oscilatória. No entanto, como as taxas de cisalhamento desenvolvidas no processamento de polímeros são elevadas, o uso dessa técnica de medida é bastante útil para avaliar a viscosidade do material durante o processamento. Outras limitações no uso dos reômetros capilares estão na dependência da viscosidade com a pressão, nos efeitos na entrada do capilar e em outras instabilidades de fluxo (BRETAS; D'ÁVILA, 2005).

Kumaravel e Jabarin (1996) fizeram uso de um reômetro capilar para medir as diferentes taxas de cisalhamento entre misturas de PET e HDPE e os materiais virgens durante o processamento por sopro. Os autores analisaram o inchamento do extrusado (*die swell*) que é composto por duas partes, do diâmetro do fundido e do peso do fundido. Enquanto o inchamento do diâmetro determina a distribuição do material da garrafa, o peso do fundido determina o peso do frasco. O efeito combinado de ambos determina as dimensões do *parison* final. Além disso, para fusões homogêneas, o inchamento do extrusado é uma medida de elasticidade da massa fundida. Portanto, quanto maior a elasticidade da massa fundida, maior é o valor do módulo de armazenamento e isso é, por sua vez, refletido no inchamento do material fundido. No entanto, Utrack (1989) afirma que, “em sistemas multifásicos, o inchamento do extrusado não reflete a elasticidade dos componentes da mistura ou do sistema como um todo. A primeira diferença de tensão normal sob o cisalhamento no estado estacionário e o módulo de armazenamento em testes dinâmicos são indicativos da elasticidade das misturas de polímero no estado fundido, ao passo que o inchamento do extrusado é principalmente uma medida da energia de deformação armazenada relacionada ao caráter disperso e multifásico desses materiais. O mecanismo molecular responsável pelo inchamento do extrusado em homopolímeros desempenha apenas um papel secundário nas misturas de polímeros.

Karkhanis e colaboradores (2017) avaliaram o processamento do poli (ácido láctico) (PLA) na obtenção de filmes soprados através da variação das condições de processo, tais como perfil de temperatura e relação entre as velocidades de puxamento do filme e velocidade da rosca, sem o uso de modificadores. Através de resultados baseados na análise em reômetro capilar, acoplado diretamente à

extrusora, foi verificado que é possível obter filmes amorfos e semicristalinos de PLA por extrusão-sopro através do controle da reologia da massa fundida somente adequando o perfil de temperatura de processamento e outras condições de processo, sem a incorporação de modificadores para aumentar a viscosidade. O processamento do PLA usando um perfil de temperatura mais baixo levou ao aumento da viscosidade da massa fundida, favorecendo a formação de filmes estáveis.

3.3.2 Reologia de Placas Paralelas e Cone-Placa (Oscilatória)

Na reologia de placas paralelas e cone-placa, a medida das propriedades reológicas é feita a partir da imposição de um fluxo de arraste. Pode-se observar que o fluxo de arraste é imposto pela rotação (no caso do fluxo permanente de cisalhamento) ou oscilação (no caso do fluxo oscilatório) da placa superior a uma velocidade angular; essa placa pode ser tanto paralela à placa inferior como possuir forma cônica. Logo, ambas as geometrias são controláveis. A amostra polimérica fica entre as duas superfícies. Esse tipo de reômetro é utilizado para medir viscosidades a baixas taxas de cisalhamento, diferenças de tensões normais, propriedades em regime transiente e propriedades em regime oscilatório, entre outras. Assim, essas geometrias permitem realizar uma caracterização reológica completa do polímero sob deformação de cisalhamento, sendo possível correlacionar os resultados com a estrutura molecular desse polímero. Como limitações, pode-se salientar a impossibilidade de medir propriedades reológicas a médias e altas taxas de cisalhamento, características dos processos de transformação industrial dos polímeros (BRETAS; D'ÁVILA, 2005).

Nos ensaios oscilatórios, o estudo do comportamento viscoelástico de um material é realizado em condições de fluxo cisalhante oscilatório de pequena amplitude. O parâmetro G' , conhecido como módulo de armazenamento dinâmico, função da frequência, está relacionado ao comportamento elástico do polímero, representando a quantidade de energia estocada. O parâmetro G'' , conhecido como módulo de perda dinâmico, também função da frequência, está relacionado à quantidade de energia dissipada e é associado ao comportamento viscoso do material. Além disso, este ensaio também proporciona informações sobre viscosidade complexa (η^*) em função da frequência de oscilação (ω), bem como possibilita a

obtenção do valor de viscosidade a taxa de cisalhamento zero (η_0) do material analisado (CIPRIANO *et al.*, 2013).

Outro parâmetro importante nos ensaios oscilatórios é o fator de dissipação ($\tan \delta$), que é a razão entre o módulo de perda (G'') e o módulo de armazenamento (G'). Este fator indica a relação entre as componentes viscosas e elásticas. Um valor de $\tan \delta$, acima de 1 indica que o polímero possui uma componente viscosa predominante e abaixo de 1 sinaliza que a componente elástica é maior (CIPRIANO *et al.*, 2013).

Já Barroso e Maia (2005) realizaram um estudo da influência da estrutura molecular sobre o comportamento viscoelástico de copolímeros de polietileno (PE) (*grades* usados no processamento por sopro e na fabricação de filmes), com diferentes massas molares, distribuições de massa molar e tamanhos de ramificações. Os autores realizaram uma caracterização reológica das massas fundidas quanto aos fluxos extensional e de cisalhamento em um reômetro oscilatório do tipo placa-placa, cujos valores para a amplitude da deformação encontravam-se no regime viscoelástico linear. A regra empírica Cox-Merz foi verificada para esses copolímeros e foi possível preencher a lacuna na curva de fluxo verificada entre os dados determinados pela reologia oscilatória e os dados de reologia capilar, por meio dos valores de viscosidade complexa. Isso permitiu uma descrição da viscosidade de cisalhamento em uma faixa de seis décadas de taxa de cisalhamento.

Diversos *grades* de polietilenos foram processados por Carneiro, Covas e Domingues (2012) através da moldagem por extrusão-sopro com o objetivo de investigar a resposta viscoelástica linear dos materiais por meio de testes de reologia oscilatória. A análise de reologia oscilatória foi capaz de diferenciar a resposta de seis polietilenos comerciais (três LDPE e três LLDPE), todos com aplicação na extrusão de filme por sopro. Após o processamento (ou, em alguns casos, durante mesmo o processamento) desses materiais na linha de extrusão, pode-se concluir que os polímeros analisados com maior sensibilidade ao cisalhamento foram os mais adequados para a moldagem por sopro. Especificamente os *grades* de LDPE eram mais apropriados do que qualquer um dos LLDPE, isto é, assim como no processamento convencional de filmes soprados, no processamento por sopro de filmes biorientados, os polímeros ramificados com alta massa molecular são os mais adequados.

Mallet, Lamnawar e Maazouz (2013) avaliaram as propriedades viscoelásticas lineares de misturas de PLA contendo diferentes composições de um extensor de cadeia epóxi, Joncryl®, para processamento de filmes por extrusão-sopro em termos dos módulos de armazenamento e de perda versus frequência angular a 180 °C. Os sistemas estudados exibiram propriedades reológicas bastante semelhantes em termos de elasticidade em frequências angulares baixas e altas. Esses materiais também manifestaram um comportamento newtoniano à baixa frequência e um comportamento pseudoplástico acima de 5 rad.s⁻¹. Foi verificado um aumento da viscosidade e da massa molecular de uma mistura para a outra. Esse aumento tornou-se mais pronunciado à medida que a concentração de Joncryl® aumentou. As propriedades viscoelásticas, bem como os módulos de armazenamento e de perda, além da energia de ativação foram avaliadas e relacionadas à estrutura molecular dos polímeros modificados.

Arruda e colaboradores (2015) usaram a reologia oscilatória de placas paralelas para avaliar o comportamento de fluxo do copolímero de PLA/ PBAT durante a produção de filmes por extrusão-sopro. Em seu estudo, foram realizados testes de varredura de tempo para avaliar a estabilidade térmica e testes de varredura de frequência oscilatória para avaliar os valores de viscosidade complexa em função da frequência aplicada. Um teste de varredura de deformação foi inicialmente conduzido para determinar e garantir o regime viscoelástico linear para cada formulação.

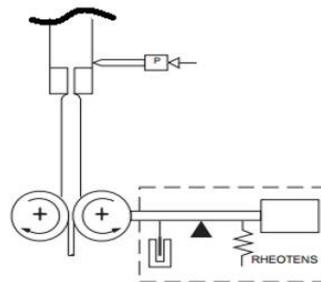
Biglione e colaboradores (2015) verificaram que um material deveria ser soprado enquanto estivesse maleável o suficiente, para evitar que fosse perfurado durante o estágio de moldagem por sopro. Nesse estudo, os autores processaram o polipropileno entre as suas temperaturas de fusão e de cristalização, onde o material se encontrava no estado fundido, mas suficientemente frio para aumentar a viscosidade, sem a ocorrência de cristalização. Este processo de fase única introduz gradientes de temperatura, alta taxa de estiramento e alta taxa de resfriamento. Para determinar esse perfil de temperatura de processamento, foram realizados testes preliminares de reologia oscilatória, usando placas paralelas, para caracterizar o comportamento reológico do polímero na faixa de temperatura do processo. Foi conduzido um teste de varredura de frequência a diferentes temperaturas, determinando a viscosidade e avaliando, assim, os efeitos do cisalhamento e da temperatura no comportamento de fluxo do material.

3.3.3 Reologia Elongacional (Extensional)

Nos ensaios reológicos elongacionais, o experimento ocorre em condição isotérmica e sob condições de contorno bem definidas. A análise é baseada no princípio do puxamento da massa fundida por duas bobinas rotacionais, a uma velocidade definida, produzindo, assim, uma deformação elongacional, sob a ação de uma força constante (BERNNAT, 2001).

A Figura 1 mostra um esquema que representa o equipamento que realiza o ensaio reológico elongacional (Rheotens).

Figura 1: Medidas experimentais para determinação de parâmetros Reológicos elongacionais – Equipamento Rheotens

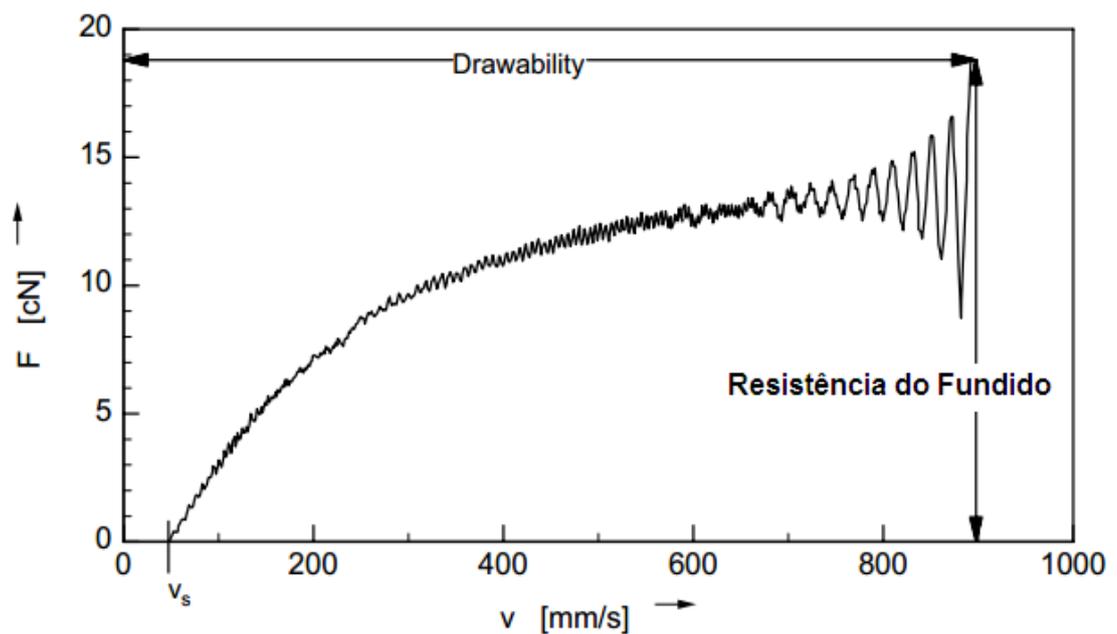


Fonte: Adaptado de BERNNAT, A. (2001).

O experimento é realizado a partir da medida da distribuição da velocidade local. Baseado nesta informação, modelos matemáticos são desenvolvidos, permitindo a determinação da viscosidade elongacional (BERNNAT, 2001).

O polímero é extrusado continuamente e, após um comprimento L da linha de fiação, atinge as bobinas do sistema. Neste momento, a velocidade das bobinas aumenta gradativamente e o fundido, na forma de “macarrão”, é estirado. A resistência do material ao seu estiramento é então medida por um balanço de forças em uma haste na qual as bobinas são fixadas. Os dados são registrados e um diagrama extensional da força em função da velocidade de estiramento, v , é obtido (Figura 2). A força máxima de ruptura do extrusado é relacionada à resistência do fundido (*melt strength*) e a velocidade máxima corresponde a capacidade de estiramento do fundido (*drawability*) (BERNNAT, 2001).

Figura 2: Curva Rheotens – medida da resistência do fundido e do comportamento de *drawability*

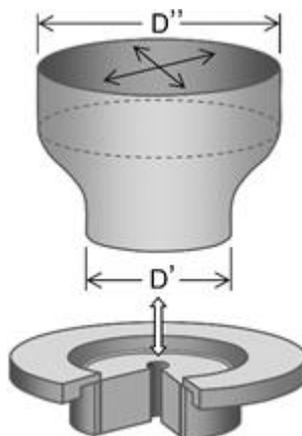


Fonte: Adaptado de BERNNAT, A. (2001).

O escoamento elongacional desempenha um papel significativo para alguns tipos de processamento. Comparado com outros métodos de medição, o Rheotens é amplamente utilizado por possuir fácil operação, excelente reprodutibilidade e por ser próximo da modelagem de processos como a moldagem por sopro. No entanto, uma vez que a taxa de deformação extensional ao longo do filamento fundido continua mudando no teste Rheotens, é difícil obter uma viscosidade elongacional em função da taxa de deformação extensional (WANG; HUANG, 2013).

Em 1990, Ghijssels *et al.* [23] revelou que a alta resistência do fundido garante boa estabilidade da bolha do processo de sopro da película. Por outro lado, o material deve ser suficientemente deformável para que ele possa se expandir e formar a bolha. Assim, um equilíbrio de propriedades viscoelásticas deve ser conseguido para produzir uma película soprada estável (bolha), como mostra a Figura 3.

Figura 3: Representação estável da bolha durante o processo de sopro de filme



Fonte: Elaborado pela autora.

Ariawan *et al.* (2001) analisaram a influência da estrutura molecular na reologia e na processabilidade da moldagem por sopro das resinas de polietileno de alta densidade (HDPE) usando reologia capilar e extensional. As resinas apresentavam características de massa molecular variável e foram produzidas usando diferentes tipos de polimerização. Os autores verificaram que a viscosidade de cisalhamento não é apenas influenciada pela massa molar ponderal média (M_w) e pelo índice de dispersidade (PI), mas também é função do tipo de polimerização, independentemente das características moleculares. Foi descoberto que o aumento de M_w aumentava tanto a viscosidade de cisalhamento como a viscosidade extensional, enquanto o aumento da PI, aumentando a concentração de moléculas menores, aumentava a pseudoplasticidade do material e conseqüentemente melhorava o processamento do mesmo.

É evidente que o papel da viscosidade extensional, do endurecimento por deformação e da resistência do fundido na estabilidade do sopro da película tem sido amplamente investigado para diferentes sistemas de polímeros. No entanto, o papel positivo destes parâmetros reológicos na redução da instabilidade do filme soprado e da espessura final do filme não é ainda totalmente compreendido. A fim de elucidar o papel desses parâmetros reológicos no processo de sopro para obtenção de filmes, Kolarik e colaboradores (2013) produziram filmes de LLDPE (com diferentes níveis de ramificações) por moldagem por sopro. Através deste estudo, foi revelado, experimentalmente e teoricamente, que existe uma relação entre a janela de estabilidade do filme soprado e o comportamento de endurecimento por deformação

extensional, ou seja, existem valores ótimos para ambas as variáveis para que se atinja uma janela de estabilidade máxima e/ou o menor valor de espessura final do filme. Os autores também verificaram que existe um valor mínimo de resistência do fundido para uma dada relação $\frac{\eta_{e,máx}}{3\dot{\eta}_0}$, onde $\eta_{E-máx}$, é a viscosidade elongacional máxima e η_0 , é a viscosidade na taxa de cisalhamento zero, no qual a estabilidade do filme soprado é máxima ou no qual consegue-se atingir a espessura final mínima do filme.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais, equipamentos e as metodologias de análise dos sistemas produzidos neste trabalho.

4.1 MATERIAIS

Neste trabalho foram utilizados dois *grades* distintos de poliestireno e um de poliestireno de alto impacto, todos no formato de *pellets*, de nome comercial GPPS 535, GPPS 585 e HIPS 870E, respectivamente, fornecidos pela Videolar Innova. Estes *grades* de PS e HIPS são adequados para diversas aplicações, podendo ser processado por extrusão, moldagem por injeção e termoformação. E, embora não sejam usados no processamento por sopro estes materiais serão testados no presente trabalho com o intuito de promover a inovação.

Na Tabela 3 são reportadas as propriedades típicas das amostras, que a partir deste capítulo serão identificadas com os seguintes códigos: GPPS 535: PS1, GPPS 585: PS2 e HIPS 870E: HIPS.

Tabela 3 - Propriedades típicas das resinas de PS e HIPS usadas no presente estudo

Análise	Unidade	GPPS 535	GPPS 585	HIPS 870E
Mw x 10 ⁻³	g/mol	240	293	228
Mz x 10 ⁻³	g/mol	447	517	496
Mw/Mn	-	2,79	2,69	4,15
Alongamento na ruptura	%	2,03	2,8	30,1
Impacto Izod	kJ/m ²	1,5	2	9,5
Resistência a flexão	MPa	94,6	98,5	49,5
Módulo elástico	MPa	3361	3303	2343
Alongamento na ruptura	%	1,83	3,28	29,2
Impacto Izod	J/m	17,9	23,5	130,7

FONTE: Videolar Innova (adaptado).

4.2 EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados neste trabalho estão listados abaixo:

- Analisador Termogravimétrico, TA Instruments, série Q, modelo Q500 [1];
- Analisador Dinâmico-Mecânico, TA Instruments, série Q, modelo Q800 [1];
- Extrusora dupla rosca corrotacional TeckTril - modelo DCT-20, com rosca do tipo modular e interpenetrante, diâmetro de 20 mm e razão L/D = 36 [1];
- Injetora Arburg allrounder 270S (400 – 170), com parafuso de 30 mm de diâmetro e razão L/D = 20 [1];
- Máquina de Ensaio Universal, modelo INSTRON 5569 [1];
- Máquina para teste de impacto, modelo Resil Impactor, da CEAST [1];
- Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM, TM3030 Plus, HITACHI) [2];
- Reômetro oscilatório (AR 2000, da TA Instruments) [2];
- Reômetro capilar de tensão constante para análise de Índice de Fluidez, modelo LMI 4000, da DYNISCO Instruments [1];
- Reômetro elongacional (Göttfert 25 – Rheotens, da Göttfert Co. Ltd.) [4].

[1] Equipamento localizado no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IMA/UFRJ) – Rio de Janeiro, RJ.

[2] Equipamento localizado no Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (IQ/UERJ) – Rio de Janeiro, RJ.

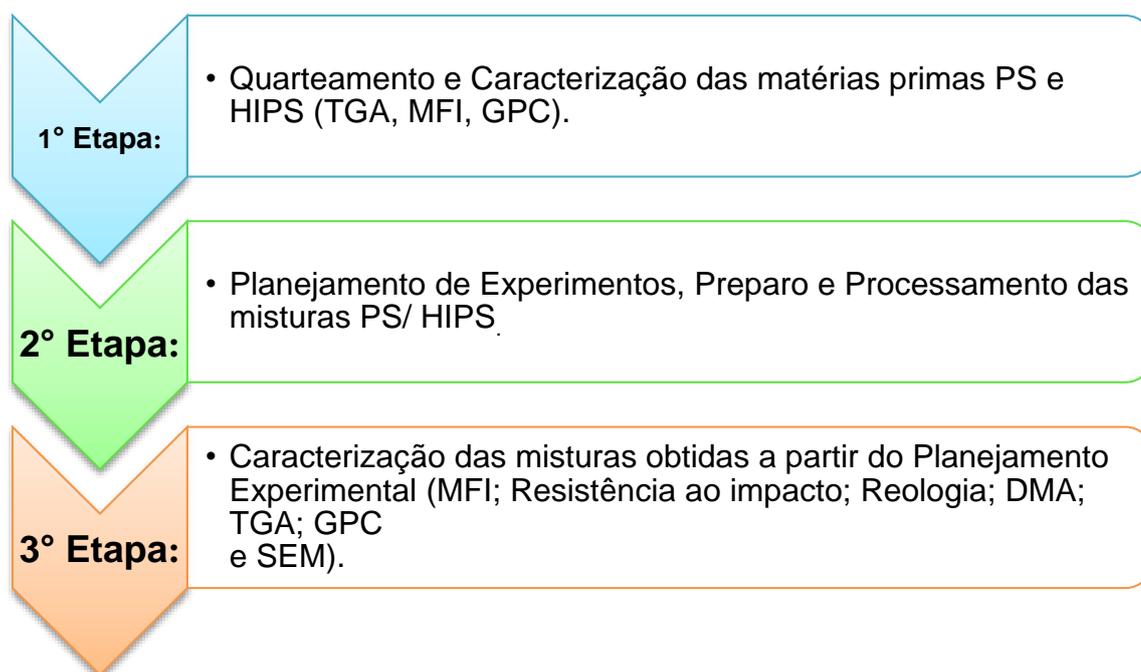
[3] Equipamento localizado no Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES) – Rio de Janeiro, RJ.

[4] Equipamento localizado no Instituto Politécnico da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (IPRJ/UERJ) – Nova Friburgo, RJ.

4.3 MÉTODOS

As investigações desse estudo prosseguiram conforme as etapas esquematizadas na Figura 4. As descrições de cada etapa encontram-se na sequência.

Figura 4: Diagrama das etapas experimentais realizadas neste estudo.



Fonte: Elaborado pela autora.

4.3.1 Caracterização das matérias-primas – 1ª Etapa

4.3.1.1 Quarteamento

Primeiramente, as matérias-primas (PS e HIPS) foram homogeneizadas seguindo um processo adaptado de quarteamento. Este processo é de extrema importância, para garantir a homogeneização da amostra como um todo. Portanto, para este trabalho, um processo adaptado de quarteamento foi considerado necessário para homogeneização do material, a fim de garantir uma representatividade confiável na amostragem (LUZ, SAMPAIO, FRANÇA, 2010).

As matérias-primas foram homogeneizadas seguindo um procedimento adaptado, semelhante ao quarteamento manual. Primeiramente, o lote do material foi dividido em 4 partes aproximadamente iguais, atribuindo-se uma numeração imaginária de 1 a 4. Em seguida, foram misturados os quartos opostos, seguindo o sentido horário (1 e 3; 2 e 4) separadamente, homogeneizando-os. Por fim, os quartos opostos homogeneizados separadamente foram então misturados novamente em uma única parte. Todo processo foi repetido por mais três vezes.

4.3.1.2 Caracterização do Poliestireno (PS) e do Poliestireno de alto impacto (HIPS)

O PS e o HIPS utilizados neste trabalho foram caracterizados por análise termogravimétrica, índice de fluidez e Cromatografia de Permeação em Gel.

A análise termogravimétrica foi feita com o objetivo de determinar a estabilidade térmica das matérias-primas através da determinação da temperatura de início de degradação pelo método das tangentes (onset). A análise foi realizada com o equipamento Q500 da TA Instruments, em atmosfera de nitrogênio, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min e varredura de temperatura de 0 a 700°C.

A determinação do índice de fluidez foi feita segundo a norma ASTM 1238 utilizando o equipamento LMI 4000, da DYNISCO Instruments. Os parâmetros de ensaio foram: temperatura de 200°C, carga de 5,0 kg, tempos de fusão e corte de 120 e 10 segundos, respectivamente.

Os valores de massas molares (M_n e M_w) foram determinados através da análise de cromatografia de permeação em gel (GPC). As misturas foram preparadas à temperatura de 35°C pela diluição em tetrahidrofurano (THF), cujo índice de refração

no PS é 0,150 g/ mL, a uma concentração de 1 mg/mL, e volume de injeção de 10 mL. Após o preparo das amostras, os espectros de cromatografia de exclusão de tamanho foram registrados por um viscosímetro (Viscotek TDA 302) e posteriormente por um detector de absorção de UV (TSP, UV2000 a 260 nm de comprimento de onda) onde a massa molar absoluta dos polímeros foi determinada on-line.

4.3.2 Planejamento de Experimentos, Preparo e Processamento das misturas PS/ HIPS – 2ª Etapa

4.3.2.1 Planejamento de Experimentos

O presente estudo utilizou a estratégia de planejamento de experimentos fazendo-se uso do delineamento *Simplex-Centroid*, com ponto central replicado três vezes. A Tabela 4 apresenta a matriz experimental, escolhida por ser padrão e com o objetivo de ser simétrica matematicamente, enquanto a Figura 5 ilustra o gráfico de superfície do triângulo *Simplex-Centroid*, onde os vértices representam cada polímero puro, os pontos situados nas arestas denotam misturas binárias, os pontos interiores são misturas ternárias. Em todas as misturas, a soma das proporções dos componentes é igual a um.

A análise da mistura *Simplex-Centroid* foi realizada utilizando-se o *software Statística 8*, com nível de significância $\alpha = 0,05$, sendo as propriedades ajustadas por modelos lineares, quadráticos ou cúbicos (Equações 1 a 3).

$$Y = a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 \quad (Eq. 1)$$

$$Y = a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3 \quad (Eq. 2)$$

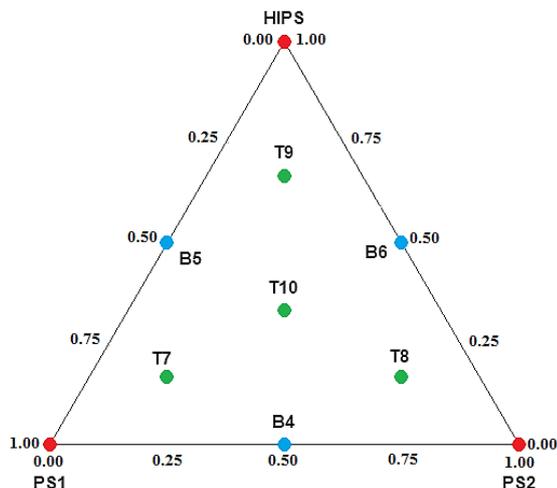
$$Y = a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3 + a_{123}x_1x_2x_3 \quad (Eq. 3)$$

Onde: "Y" representa a propriedade a ser estudada; "a" são os coeficientes de equação; e "x_i" são as proporções de cada polímero na mistura.

Os valores obtidos por análise de variância (ANOVA) para os coeficientes de equação são mostrados usando o gráfico de Pareto, uma vez que este permite

visualizar facilmente o *ranking* (em ordem decrescente) de valores. As análises completas serão apresentadas em anexos.

Figura 5 – Planejamento Fatorial *Simplex-Centroid* com ponto central para avaliação das misturas



Fonte: Elaborado pela autora.

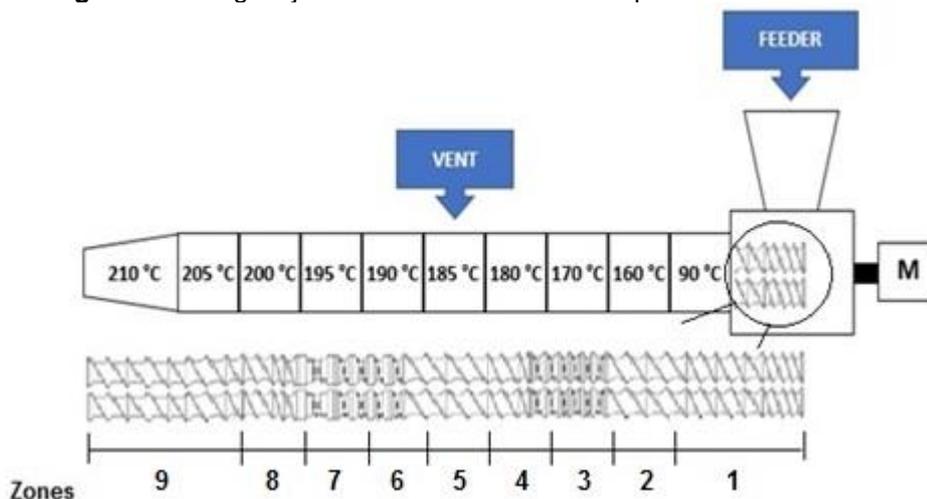
Tabela 4 - Matriz de Planejamento contendo as composições das variáveis independentes para as misturas PS/ HIPS.

Experimentos	PS1	PS2	HIPS
PS1	1	0	0
PS2	0	1	0
HIPS	0	0	1
B4	0,5	0,5	0
B5	0,5	0	0,5
B6	0	0,5	0,5
T7	0,67	0,165	0,165
T8	0,165	0,67	0,165
T9	0,165	0,165	0,67
T10, T 11 e T 12 (Ponto central: replicado 3 vezes)	0,33	0,33	0,33

4.3.2.2 Preparo das misturas e processamento por extrusão

Os grades de poliestireno (PS) e o poliestireno de alto impacto (HIPS) foram previamente secos em estufa a 60°C, *overnight* e processados na extrusora dupla rosca. Após a extrusão, os materiais foram granulados. A Figura 6 apresenta a configuração da rosca.

Figura 6: Configuração da rosca da extrusora dupla rosca corrotacional



Fonte: Elaborado pela autora.

O perfil de temperatura especificado para a extrusão dos materiais puros e das misturas PS/ HIPS foi 90/160/170/180/185/190/195/200/205/210 °C. A velocidade de rotação e do alimentador foram 300 rpm e 15 rpm, respectivamente. O perfil da rosca foi fixado com uma zona de compressão consistindo em cinco elementos de mistura KB45, que asseguram a fusão completa do polímero e conduzem a uma boa dispersão entre as fases da alimentação e da matriz. Estas condições foram estabelecidas a partir de estudos e testes preliminares de processamento.

Os corpos de prova para o ensaio de impacto foram obtidos por injeção na Injetora Arburg allrounder 270S. Antes do processamento, os polímeros puros e suas composições foram secos em estufa a 60°C *overnight*. Os parâmetros utilizados no processamento por injeção encontram-se descritos na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros utilizados no processo de injeção.

Parâmetros	Dados
Temperaturas de injeção	Z ₁ = 185°C; Z ₂ = 190°C; Z ₃ = 200°C; Z ₄ = 210 °C; Z ₅ =210°C
Volumes de dosificação	23 cm ³ (ensaio de impacto)
Pressão de injeção	1200 bar
Velocidade de injeção	25 cm ³ /s
Pressão de recalque	500 bar
Tempo de recalque	2 s
Temperatura de resfriamento	T _{ambiente} (≈30°C)
Tempo de resfriamento	30 s

4.3.3 Caracterização das misturas obtidas a partir do Planejamento Experimental – 3ª Etapa

A caracterização das misturas obtidas segundo a matriz de planejamento foi feita a partir das caracterizações por resistência ao impacto (RI), análise dinâmico-mecânica (DMA), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e ensaios reológicos. Além dessas, também foram realizadas a análise termogravimétrica e a determinação do índice de fluidez e das massas molares utilizando as metodologias já descritas no item 4.3.1.2.

4.3.3.1 Resistência ao impacto (RI)

O ensaio de resistência ao impacto mede a resistência do material ao impacto de uma carga localizada na extremidade de um pêndulo. Esta propriedade está relacionada à tenacidade do material, ou seja, a quantidade de energia necessária para romper o corpo de prova.

Os corpos de prova obtidos dos materiais puros e suas composições foram submetidos ao ensaio de impacto Izod com entalhe, de acordo com norma ASTM D256, com martelo de 2 J a um ângulo de 60° em equipamento CEAST, modelo Resil

Impactor. Os resultados finais representam a média aritmética e respectivos desvios padrões dos resultados dos corpos de prova testados.

4.3.3.2 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica foi realizada no equipamento DMA TA Q800, com varredura de temperatura 25 a 150°C, força de oscilação de 330 mN, amplitude de 10 µm e frequência de 1 Hz. As misturas foram testadas quanto ao seu módulo de armazenamento, módulo de perda e fator de amortecimento, como explicado acima.

4.3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A morfologia das misturas, bem como a dos materiais puros processados foi avaliada através de observações das superfícies fraturadas com o auxílio de nitrogênio líquido, tingidas com uma solução de tetróxido de ósmio a 2% (OsO₄) em capela durante dois dias, e depois recobertas com carbono por impregnação no *Sputter Coater*, modelo Bal-Tec SCD 005. O carbono foi utilizado para cobrir as insaturações presentes no polibutadieno e assim marcar os domínios elastoméricos presentes no HIPS. As amostras foram ampliadas 500, 1000 e 5000 vezes para serem observadas no microscópio eletrônico de varredura, modelo Hitachi TM 3030 Plus, utilizando detector de elétrons retroespalhados com uma tensão de aceleração de 15 kV.

4.3.3.4 Ensaios Reológicos

Para a avaliação das propriedades viscoelásticas de sólidos, semi-sólidos e fluidos são comumente utilizados equipamentos denominados reômetros (SCHRAMM, 2006). Neste trabalho foram empregadas as técnicas de reometria oscilatória e elongacional para o estudo do comportamento reológico das resinas processadas e suas misturas.

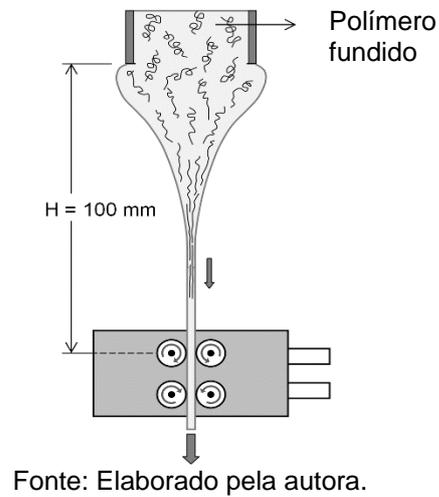
Segundo literatura (LUCAS, SOARES, MONTEIRO, 2001), quando submetidos a uma tensão, os sólidos ideais apresentam comportamento totalmente elástico, recuperando a energia armazenada na forma de energia potencial. Já os líquidos ideais, toda a energia utilizada é dissipada na forma de calor. Os materiais poliméricos apresentam comportamento intermediário entre sólido e líquido ideais, onde parte da energia é armazenada e parte dissipada na forma de calor. Assim sendo, através dos

módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') pode se obter informações sobre a contribuição elástica e viscosa do material, ou seja, G' está relacionado ao comportamento elástico do polímero, representando a quantidade de energia estocada, e G'' representa a quantidade de energia dissipada, associado ao comportamento viscoso do material.

As propriedades dinâmicas reológicas foram conduzidas em reômetro oscilatório (AR 2000, da TA Instruments), na temperatura de 210°C, usando geometria de placas paralelas (25 mm). As amostras foram cortadas dos corpos de prova injetados. Foi realizado um teste preliminar de varredura de deformação para determinar a região viscoelástica linear dos materiais. Os ensaios de varredura de frequência (tensão: 100 Pa, faixa de frequência: 0,01 a 600 rad/s) foram realizados para avaliação das propriedades dinâmicas dos materiais - η^* (viscosidade complexa); η_0 (viscosidade na taxa de cisalhamento zero); G' (módulo de armazenamento) e G'' (módulo de perda), como funções da frequência (ω). Curvas $G' \times G''$ foram analisadas para prever o comportamento de fluxo das misturas.

Os ensaios de *Rheotens* têm sido amplamente utilizados para avaliar as propriedades reológicas extensionais, tais como a viscosidade de alongamento e a capacidade de estiramento de poliolefinas fundidas (LIANG, ZHONG, WANG, 2012). Embora existam vários estudos reológicos de materiais na área de filme soprado, estes estudos estão normalmente relacionados com misturas de poliolefina, tais como polietilenos e polipropileno. Os ensaios de fluxo extensional (*Rheotens*) foram realizados utilizando um reômetro Göttfert 25 que é um tipo de reômetro capilar de taxa constante produzido por Göttfert Co. Ltd. O diâmetro do cilindro era de 12 mm e o diâmetro do capilar (D) de 1 mm. A massa fundida de polímero foi extrusada a fluxo constante na forma de filamento, e em seguida passa por um conjunto de roldanas compressão contrarrotacionais. A relação comprimento-diâmetro foi de 20 e a distância entre a saída da matriz capilar e a polia de retorno (H) de 100 mm. A velocidade de extrusão no capilar foi de 57,6 mm.s⁻¹. O teste começa quando o filamento de polímero sai da matriz capilar e passa sob a polia de retorno. Em seguida, o mesmo é fixado entre as rodas de acionamento ajustadas em 0,4 mm. A aceleração da velocidade de pinagem das rodas foi de 140 mm.s⁻². Todos os testes foram conduzidos à temperatura de fusão de 180°C. A Figura 7 ilustra um esquema da unidade de estiramento (*Rheotens*) acoplada a um reômetro capilar.

Figura 7: Teste de reometria extensional (*Rheotens*).



De acordo com Luan e Schuch, as relações entre taxa de deformação e tensão extensionais podem ser expressas pelas equações 4 e 5:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{v_0}{H} \cdot \lambda \ln(\lambda) \quad (4)$$

$$\tau = \frac{4}{\pi D^2} \cdot \lambda F \quad (5)$$

Onde $\dot{\varepsilon}$ e τ são, respectivamente, a taxa de deformação extensional e a tensão extensional. O parâmetro F é a força de drenagem e λ é a razão extensional dada pela equação 6:

$$\lambda = \frac{v}{v_0} \quad (6)$$

Onde v é a velocidade extensional e v_0 é a velocidade de extrusão da matriz ($57,6 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$).

A viscosidade extensional (η_e) na tensão extensional correspondente (τ) e a taxa de deformação ($\dot{\varepsilon}$) podem ser calculadas pela equação 7:

$$\eta_e = \frac{\tau}{\dot{\epsilon}} = \frac{4.F.H}{\pi.v_0.D^2.ln(\lambda)} \quad (7)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos em cada etapa desenvolvida no presente trabalho, bem como as discussões pertinentes, serão apresentados neste capítulo. Através dos ensaios e técnicas utilizadas, procurou-se relacionar as propriedades obtidas das misturas PS/ HIPS nas variadas composições. Para isso, foi utilizado neste estudo o planejamento fatorial como ferramenta auxiliar para a seleção preliminar das composições adequadas para aplicação em extrusão-sopro.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS – 1ª ETAPA

5.1.1 Poliestireno (PS) e Poliestireno de alto impacto (HIPS)

A caracterização dos materiais puros foi realizada utilizando-se as técnicas de TGA, GPC e MFI para avaliar a estabilidade térmica do polímero, estrutura molecular e o comportamento de fluxo, respectivamente.

5.1.1.1 Análise por Termogravimetria (TGA)

A partir das curvas de TGA foi possível determinar a temperatura em que o evento de degradação se inicia (T_{ONSET}) e os eventos térmicos que acontecem acompanhados da perda de massa.

Pode-se observar que as resinas de PS e HIPS utilizadas no estudo apresentam estabilidade térmica até uma temperatura em torno de 394°C e 409°C (T_{onset}), respectivamente, quando iniciam o seu processo de degradação, e atingindo a velocidade máxima de degradação em 418°C e 431°C (T_{PICO}), respectivamente. Após aproximadamente 440°C e 475°C, o produto de degradação das resinas puras atingiu a estabilidade térmica (massa constante). A Tabela 6 mostra os resultados obtidos pela análise termogravimétrica das resinas virgens.

Tabela 6 - Dados referentes a análise termogravimétrica dos polímeros puros

Evento térmico	PS1	PS2	HIPS
T_{onset} (°C)	384	384	400
T_{endset} (°C)	488	450	550
T_{pico} (°C)	418	418	431
Perda de massa (%)	99,96	99,96	99,95

5.1.1.2 Análise por Cromatografia por Permeação em Gel (GPC)

A Tabela 7 apresenta as especificações das resinas de PS e HIPS. Como pode ser visto, o polímero PS2 apresenta os maiores valores de massa molar numérica média (M_n) e de massa molar ponderal média (M_w), seguido do *grade* PS1. Consequentemente, ambos os polímeros (PS1 e PS2) apresentam os valores mais altos de polidispersão.

Tabela 7- Especificações das resinas virgens PS1, PS2 e HIPS

Material	PS1	PS2	HIPS
Massa molar numérica média (M_n), g/ mol	99000	140000	114000
Massa molar ponderal média (M_w), g/ mol	288000	358000	222000
Dispersidade (DMM)	2,9	2,6	1,9

Obs: *Dados cedidos pela INOVA.*

5.1.1.3 Análise pelo Índice de Fluidez (MFI)

Na análise de índice de fluidez (MFI), o PS1, o PS2 e o HIPS apresentaram valor de MFI de $5,04 \pm 1,56$ g/10 min, $1,62 \pm 0,40$ g/10 min e $4,32 \pm 0,89$ g/10 min, respectivamente. Comparando-se ao valor especificado pelo fabricante, pode-se afirmar que não houve diferença significativa entre os dados. Segundo Rabello (2011), o Índice de Fluidez é considerado uma medida reológica primitiva e que pode levar a resultados não confiáveis. Entretanto, tal parâmetro é muito usado como medida de fluidez de resinas comerciais, visto que é de fácil determinação.

5.2 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS E CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS – 2ª E 3ª ETAPAS

Neste estudo, um planejamento de misturas com ponto central foi realizado com o objetivo de avaliar as propriedades dos sistemas e fazer inferência de quais propriedades são adequadas para o processamento por extrusão-sopro.

Um dos principais objetivos do planejamento de misturas é identificar quais os fatores de entrada (teor de PS1, PS2 e HIPS) apresentam efeitos mais significativos ($p < \alpha$) sobre as variáveis de resposta. A avaliação estatística dos dados foi feita com base em análises de variância (ANOVA). Inicialmente, a normalidade das observações foi verificada utilizando-se o gráfico de Pareto no nível de significância $\alpha = 0,05$ (95%).

Todos os dados experimentais foram avaliados com base no Planejamento de Experimentos (DOE – *Design of Experiments*) considerando-se um nível de significância de $\alpha=0,05$ para todas as análises. O *software* utilizado foi o *Statistica* v.8.0 e o critério de escolha dos modelos foi baseado nas recomendações disponíveis no mesmo, garantindo assim uma maior precisão dos dados. Os modelos foram selecionados de acordo com a tabela ANOVA, levando em consideração um menor erro (valor de $p < 0,05$) e um melhor ajuste, ou seja, maiores valores do coeficiente de correlação, R^2 . Valores de p menores do que 0,05 indicam variáveis estatisticamente significantes.

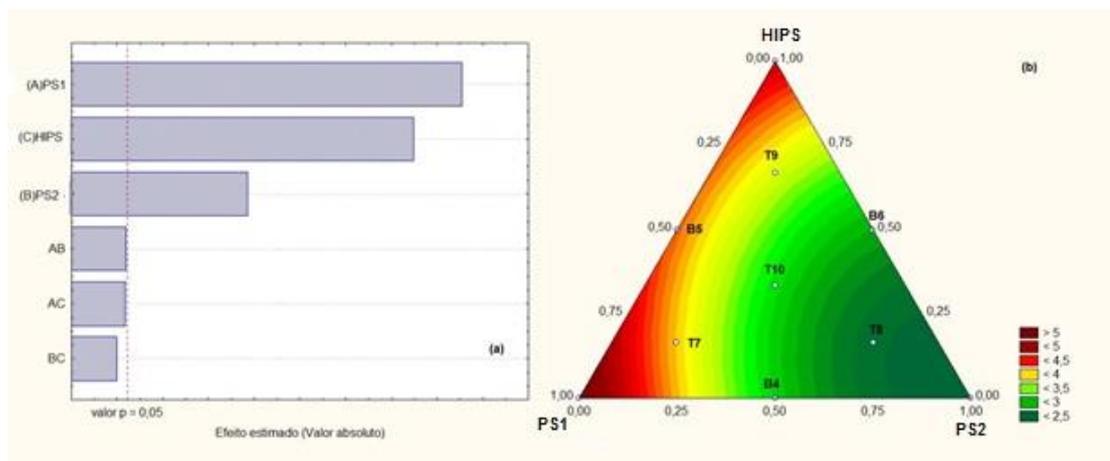
Foram gerados gráficos de diagnose onde os pontos próximos da linha vermelha indicarão se o modelo tem um bom ajuste. No gráfico de “Resíduo *versus* valor predito do modelo” é avaliada se a diferença entre os valores residuais e preditos, ou seja, se a distribuição é aleatória e, portanto, não tendenciosa. O resíduo deve variar randomicamente em torno do zero. No corpo do trabalho só serão apresentados a equação e o modelo que descrevem a variável e o seu respectivo gráfico de Pareto, enquanto a análise de resposta constará no Anexo 1.

5.2.1 Análise pelo Índice de Fluidez (MFI)

A Tabela 8 apresenta valores de MFI obtidos experimentalmente, enquanto a Figura 8 mostra, respectivamente, os gráficos de Pareto e a superfície resposta para os sistemas analisados.

Tabela 8-Resultados de MFI para as misturas de PS/ HIPS.

Amostras	MFI (g/ 10 min)
PS1	5,40 ± 0,59
PS2	2,34 ± 0,39
HIPS	4,92 ± 0,47
B4	3,00 ± 0,60
B5	4,44 ± 0,33
B6	3,00 ± 0,42
T7	3,96 ± 0,54
T8	2,76 ± 0,54
T9	3,12 ± 0,89
T10	3,44 ± 0,61
T11	3,24 ± 0,54
T12	2,88 ± 0,78

Figura 8: Índice de fluidez: (a) Gráfico de Pareto (b) e superfície resposta

Fonte: Elaborado pela autora.

O modelo ajustado com o coeficiente de correlação (R^2) igual a 0,93 para a análise de índice de fluidez (MFI) das misturas de PS/ HIPS encontra-se descrito na Equação 8.

$$MFI \left(\frac{g}{10 \text{ min}} \right) = 5,4 \cdot A + 2,4 \cdot B + 4,7 \cdot C - 3,4 \cdot A \cdot B - 3,3 \cdot A \cdot C - 2,8 \cdot B \cdot C \quad (8)$$

Onde A= PS1, B= PS2 e C= HIPS, sendo $0 < A < 1$; $0 < B < 1$ e $0 < C < 1$.

Usando a Equação 8 é possível estabelecer as composições de misturas para atender a diferentes especificações.

Os resultados apresentados na Tabela 8 mostram que a condição de processamento utilizada produziu misturas binárias e ternárias com valores de MFI similares. O gráfico de Pareto mostra que as variáveis relevantes para a propriedade de índice de fluidez são os componentes puros PS1, PS2 e HIPS. Analisando o modelo estatístico e a superfície resposta, percebe-se uma tendência de redução do MFI com o aumento do teor de PS2, que é o componente com maior valor de massa molar. Comparando o índice de fluidez das resinas puras PS1, PS2 e HIPS, antes e após a extrusão, verificou-se um discreto aumento nos valores, porém dentro da dispersão inerente de cada material. Considerando a possibilidade de ter ocorrido uma sutil degradação das misturas na condição de processo selecionada, foi realizada uma análise de GPC para confirmar se ocorreu ou não processo de degradação.

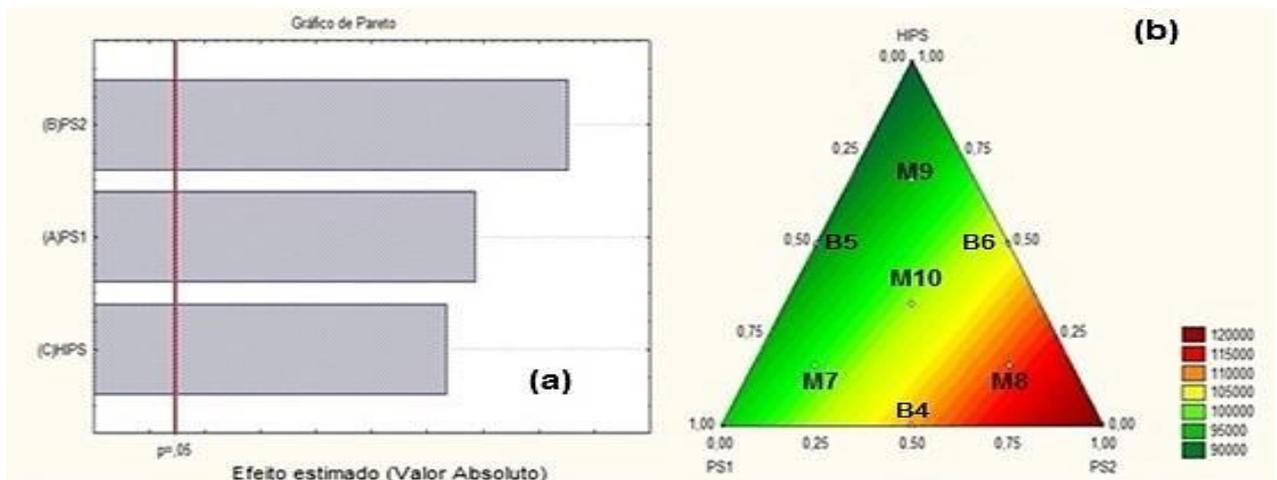
5.2.2 Análise por Cromatografia por Permeação em Gel (GPC)

Na Tabela 9 encontram-se os resultados do ensaio de cromatografia por permeação em gel. As Figuras 9 e 10 mostram o gráfico de Pareto e a superfície resposta das massas molares M_n e M_w , respectivamente, para os sistemas analisados.

Tabela 9- Resultados do ensaio de cromatografia por permeação em gel das misturas de PS1/PS2/ HIPS.

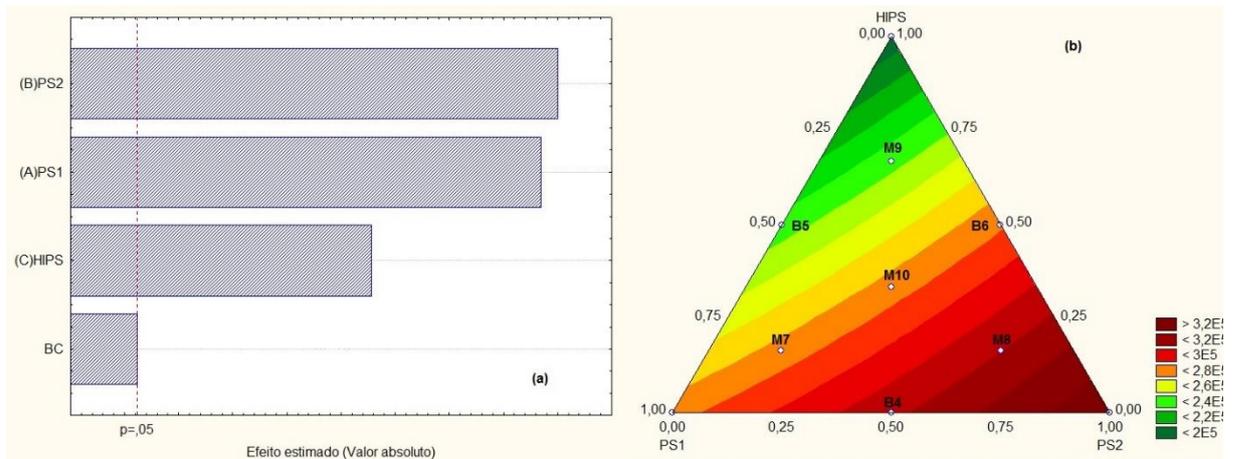
Amostra	M _n (g/ mol)	M _w (g/ mol)	DMM
PS1	92000	273000	2,98
PS2	122000	342000	2,75
HIPS	87000	190000	2,18
B4	105000	308000	2,94
B5	91000	238000	2,63
B6	106000	283000	2,66
T7	109000	280000	2,55
T8	115000	303000	2,65
T9	92000	238000	2,59
T10	98000	268000	2,73
T11	98000	274000	2,81
T12	100000	275000	2,77

Figura 9: M_n: (a) Gráfico de Pareto (b) e superfície resposta



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 10: M_w : (a) Gráfico de Pareto (b) e superfície resposta



Fonte: Elaborado pela autora.

Os modelos ajustados para M_n e M_w com coeficientes de correlação (R^2) igual a 0,85 e 0,98, respectivamente, obtidos por cromatografia por permeação em gel (GPC) das misturas de PS/ HIPS encontram-se apresentados nas Equações 9 e 10, respectivamente

$$M_n(g/mol) = 95172.A + 122101.B + 86477.C \quad (9)$$

$$M_w(g/mol) = 275910.A + 338954.B + 192893.C + 49270.B.C \quad (10)$$

Onde $A = PS1$, $B = PS2$ e $C = HIPS$, sendo $0 < A < 1$; $0 < B < 1$ e $0 < C < 1$.

Relacionando as massas molares (M_n e M_w) às composições (Figuras 9 e 10), percebe-se uma tendência de aumento dos valores de M_n com o aumento do componente PS2, e de M_w com o aumento de PS2 e PS1. Esse comportamento segue o esperado, uma vez que o HIPS é o componente que apresenta a menor distribuição de massa molar e possui menor contribuição de cadeias maiores, como apresentado na Tabela 9. Já os componentes PS1 e PS2 afetam mais os parâmetros M_n e M_w (Figuras 9 (a) e 10 (a)), pois apresentam, além de um maior número de cadeias grandes, possuem também massas molares maiores.

O gráfico de Pareto mostra que as variáveis relevantes para a propriedade de GPC são os componentes puros PS1, PS2 e HIPS, sendo que o HIPS é o componente que menos relevante no aumento dos parâmetros M_n e M_w , o que já era esperado,

visto que é o polímero que possui os menores valores de M_n e M_w . Na análise de M_w , a mistura binária entre os componentes PS2 e HIPS também contribui para o aumento dos valores da massa molar ponderal média.

Através da análise de GPC foi verificado que não houve variação significativa dos valores de M_n e M_w antes e após o processamento, o que corrobora os resultados obtidos através da análise de MFI. Sendo assim, pode-se afirmar que não houve degradação durante o processamento das misturas de PS/ HIPS na condição utilizada.

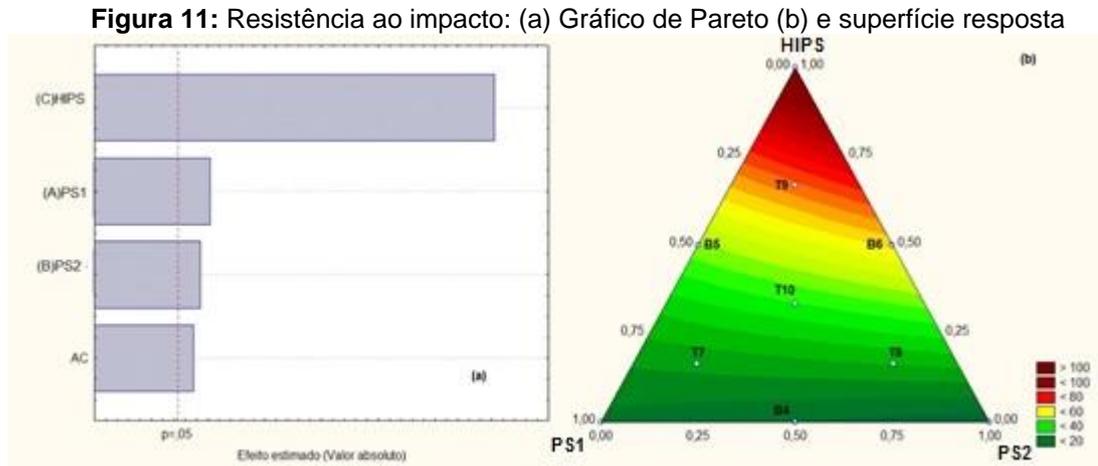
5.2.3 Análise por Resistência ao Impacto

Na Tabela 10 encontram-se os resultados do ensaio de resistência ao impacto.

Tabela 10 - Resultados do ensaio de resistência ao impacto das misturas de PS/ HIPS.

Amostras	Resistência ao Impacto (J/ m)	Energia de iniciação de trinca (J)	Energia de propagação de trinca (J)
PS1	19,0 ± 0,3	0,07 ± 0,01	0,01 ± 0,00
PS2	15,0 ± 0,1	0,02 ± 0,00	0,03 ± 0,01
HIPS	107,0 ± 0,2	0,17 ± 0,00	0,17 ± 0,01
B4	16,0 ± 0,1	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,01
B5	49,5 ± 0,2	0,10 ± 0,03	0,05 ± 0,02
B6	65,0 ± 0,2	0,10 ± 0,02	0,10 ± 0,01
T7	29,0 ± 0,1	0,07 ± 0,00	0,02 ± 0,01
T8	27,5 ± 0,3	0,08 ± 0,00	0,02 ± 0,00
T9	76,5 ± 0,3	0,11 ± 0,01	0,14 ± 0,01
T10	37,0 ± 0,1	0,07 ± 0,00	0,04 ± 0,01
T11	33,0 ± 0,1	0,07 ± 0,00	0,03 ± 0,01
T12	35,0 ± 0,1	0,07 ± 0,00	0,04 ± 0,00

A Figura 11 mostra o Gráfico de Pareto e a superfície de resposta para a propriedade de resistência ao impacto.



Fonte: Elaborado pela autora.

Como esperado, observa-se que o componente que mais afetou a resistência ao impacto (gráfico Pareto, Figura 11 (a)) é o HIPS. A Equação 11 apresenta o modelo ajustado com coeficiente de correlação (R^2) igual a 0,98.

$$RI \left(\frac{J}{m} \right) = 18,7.A + 13,2.B + 109,4.C - 67,3.A.C \quad (11)$$

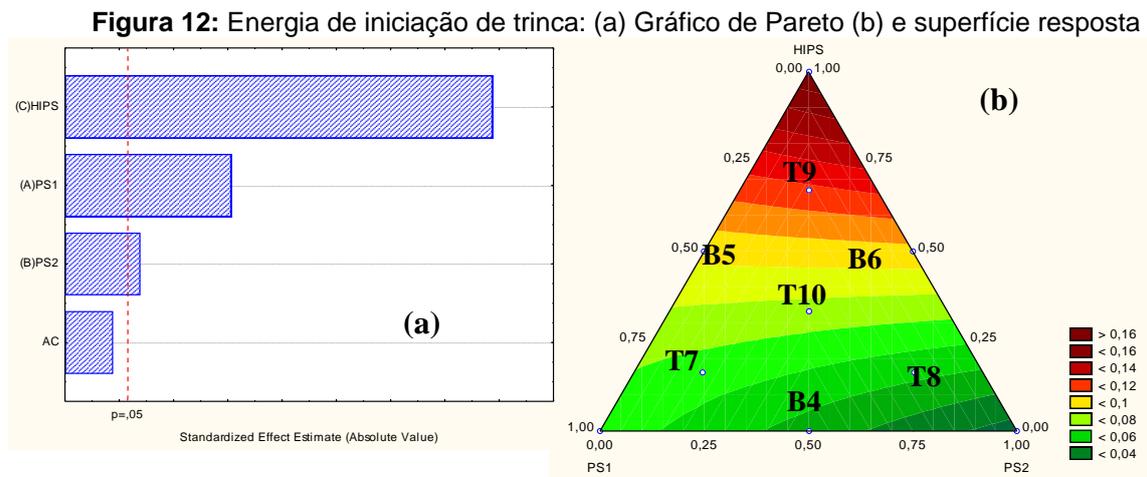
Onde A= PS1, B= PS2 e C= HIPS, sendo $0 < A < 1$; $0 < B < 1$ e $0 < C < 1$.

A Figura 11 mostra que o HIPS, como esperado, aumenta significativamente a resistência ao impacto dos sistemas. Conforme relatado na literatura, a incorporação de uma segunda fase elastomérica em uma matriz vítrea de um polímero tem como principal objetivo o aumento de sua tenacidade. Isso ocorre porque as partículas dispersas do elastômero absorvem a energia do impacto, dissipando-a na forma de calor pela vibração térmica de seus átomos e pelos movimentos de relaxamento de segmentos das macromoléculas. O HIPS tem elevada resistência ao impacto, quando comparada a do PS que, na temperatura ambiente, é um polímero vítreo e, portanto, apresenta baixa absorção de energia quando submetido a um esforço de impacto (BERRUEZO, 2013; GRASSI, FORTE, PIZZOL, 2001).

Além disso, observa-se que o componente PS1, que possui os menores valores de M_n e M_w , em relação ao PS2 (Tabela 9), contribuiu de forma mais efetiva para a

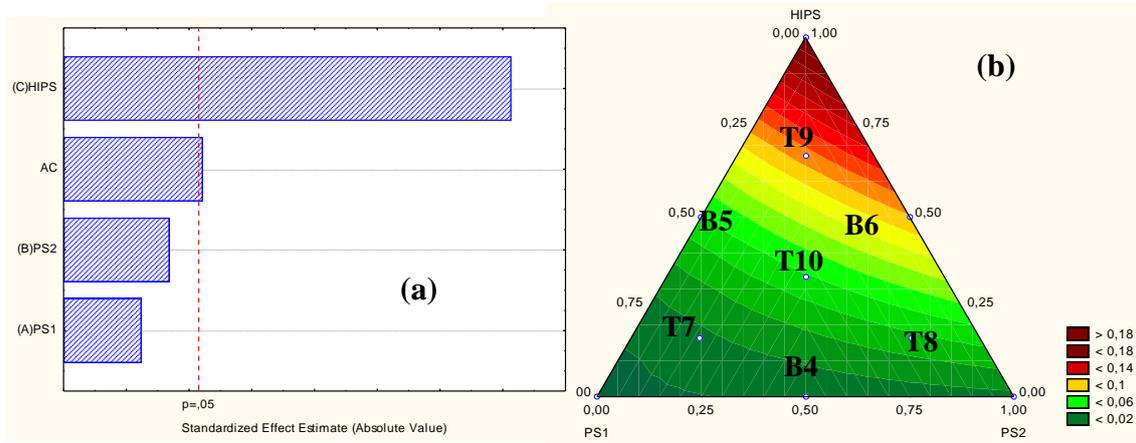
redução da resistência ao impacto do sistema, quando na mistura binária com o HIPS (Equação 11 e Figura 11). Tal comportamento, provavelmente, deve-se ao fato do PS1, por ter uma massa molar menor, possui menos grupos volumosos ao longo da cadeia polimérica. Quanto maior o número de grupos volumosos, maior é o impedimento estérico, o que gera “espaços vazios”, permitindo uma penetração maior do HIPS e, conseqüentemente, um aumento da resistência ao impacto. Como o PS1 apresenta menor MM, a quantidade de grupamentos volumosos presentes é menor, resultando em menor impedimento estérico e, conseqüentemente, dificultando a incorporação do HIPS.

O mecanismo de quebra por fratura de um dado material envolve a formação e a propagação de uma trinca. As Figuras 12 e 13 apresentam, respectivamente, os gráficos de Pareto e superfícies respostas das energias de iniciação e de propagação de trinca. Os respectivos modelos ajustados com coeficiente de correlação (R^2) iguais a 0,89 encontram-se descritos nas Equações 12 e 13.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 13: Energia de propagação de trinca: (a) Gráfico de Pareto (b) e superfície resposta



Fonte: Elaborado pela autora.

$$EIT (J) = 0,07.A + 0,03.B + 0,17.C - 0,09.A.C \quad (12)$$

$$EPT (J) = 0,01.A + 0,02.B + 0,18.C - 0,18.A.C \quad (13)$$

Onde A= PS1, B= PS2 e C= HIPS, sendo $0 < A < 1$; $0 < B < 1$ e $0 < C < 1$.

Como pode ser observado no gráfico de Pareto (Figuras 12(a) e 13 (a)), o componente HIPS afeta mais significativamente as energias de iniciação e propagação de trinca. No gráfico onde são apresentadas as superfícies de resposta (Figuras 12(b) e 13 (b)), pode ser observado um aumento das energias de iniciação e propagação de trinca nas composições com maior teor de HIPS, como esperado.

Um resultado interessante que pode ser observado é que o PS1 contribui mais efetivamente para o aumento da energia de iniciação da trinca, porém, como visto nos resultados de resistência ao impacto, a presença desse componente leva à redução dessa propriedade. Isso significa dizer que, apesar dos materiais com a presença do PS1 possuírem uma maior energia para a iniciação de uma trinca, quando a trinca se inicia, sua propagação é mais rápida nos sistemas, levando ao decréscimo da resistência ao impacto. Em outras palavras, uma vez formada a trinca, sua propagação é muito mais rápida com a presença do PS1. Tal comportamento, como já mencionado, deve-se à incorporação menos eficiente do HIPS, que é o componente capaz de absorver maior quantidade de energia, quando o PS1 está presente. Essas observações podem ser confirmadas a partir das Equações 12 e 13.

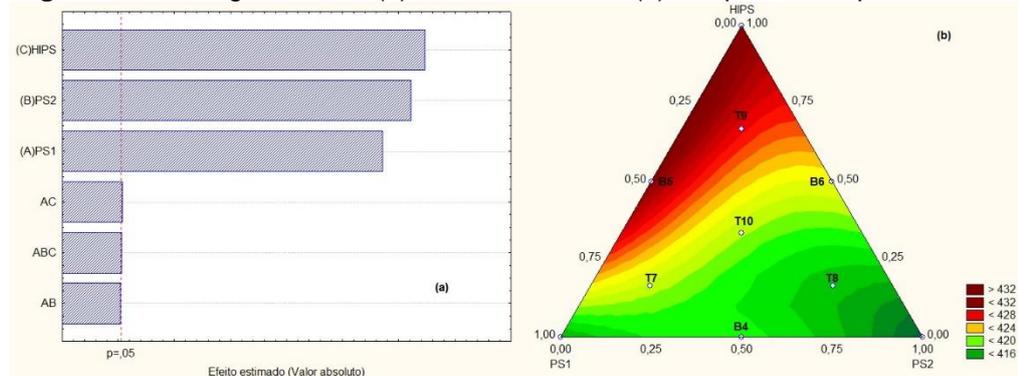
5.2.4 Análise por Termogravimetria (TGA)

A Tabela 11 apresenta os valores da temperatura de início de degradação (T_{Onset}) e da temperatura onde a velocidade de degradação é máxima (T_{PICO}) dos polímeros puros e das misturas binárias e ternárias. A Figura 14 apresenta o gráfico de Pareto e a superfície resposta da análise feita para temperatura onde a velocidade de degradação é máxima (T_{PICO}).

Tabela 11- Resultados do ensaio por termogravimetria dos materiais obtidos no planejamento fatorial.

Amostras	TGA	
	T_{Onset} (°C)	T_{Pico} (°C)
PS1	387	416
PS2	378	411
HIPS	403	431
B4	388	418
B5	397	432
B6	399	424
T7	393	420
T8	392	419
T9	400	426
T10	395	422
T11	389	419
T12	391	419

Figura 14: Termogravimetria: (a) Gráfico de Pareto (b) e superfície resposta



Fonte: Elaborado pela autora.

O modelo ajustado com coeficiente de correlação (R^2) igual a 0,97 para a análise de TGA, correlacionando a composição das misturas de PS/ HIPS com a temperatura de pico (T_{PICO}) é descrito pela Equação 14.

$$TPICO (^{\circ}C) = 415,7.A + 411,1.B + 430,6.C + 19,5.A.B - 33,7.A.C - 178,7.A.B.C \quad (14)$$

Onde A= PS1, B= PS2 e C= HIPS, sendo $0 < A < 1$; $0 < B < 1$ e $0 < C < 1$.

Como é possível observar através dos dados da Tabela 11, que não houve mudança significativa nos valores de T_{onset} e T_{pico} após o processamento, o que garante que a estabilidade térmica das misturas foi mantida com a condição de processamento utilizada.

Analisando o gráfico Pareto (Figura 14(a)) e a equação do modelo (Equação 14) pode-se perceber que os componentes puros, principalmente o HIPS, possuem grande influência na temperatura máxima de degradação (T_{pico}). Observa-se também uma tendência de aumento da T_{pico} na direção do componente HIPS, sinalizando que misturas com maiores teores de HIPS tendem a apresentar maior estabilidade térmica, provavelmente devido à presença dos domínios elastoméricos. Sendo assim, é possível afirmar que a faixa de composição com maior T_{pico} e, conseqüentemente, maior estabilidade térmica, compreende a área avermelhada mais escura do gráfico, englobando as misturas ternária T9 e binária B5 (Figura 14(b)). Além disso, pode-se também observar na Figura 14(b) que as contribuições dos polímeros PS1 e PS2 para o decréscimo da estabilidade térmica dos materiais são similares.

5.2.5 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

Os polímeros são materiais viscoelásticos, cujo comportamento mecânico apresenta características sólidas e líquidas (MENCZEL, PRIME, 2009). A análise dinâmico-mecânica (DMA) fornece informações sobre o comportamento viscoelástico do sistema polimérico, separando-o em dois componentes: módulo de armazenamento (E') e módulo de perda (E''). O fator de amortecimento, $\tan(\delta)$, é uma razão adimensional entre E'' e E' , que relaciona a energia perdida por ciclo (calor dissipado) com energia armazenada (recuperável). A $\tan(\delta)$ também é usada para

distinguir quando a transição vítrea ocorreu e as várias relaxações em um polímero. O aumento dos valores de $\tan(\delta)$ indica que o material possui maior potencial de dissipação de energia, ou seja, quanto maior o valor de $\tan(\delta)$, mais dissipativo é o material. O decréscimo da $\tan(\delta)$ significa que o material atua mais elasticamente com a aplicação de uma carga, isto é, maior é o seu potencial de estocagem de energia (CHENG, 2002).

Na Tabela 12 encontram-se os resultados da análise dinâmico-mecânica. As Figuras 15 e 16 apresentam o gráfico de Pareto e a superfície resposta da análise feita para o fator de amortecimento, $\tan(\delta)$, e para a temperatura máxima onde ocorre $\tan \delta$ (T pico), respectivamente.

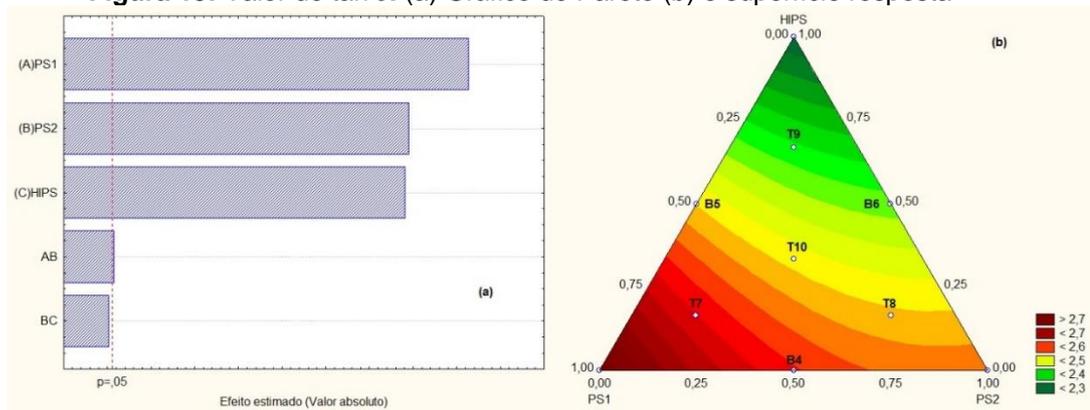
As curvas de DMA obtidas para os componentes puros e suas misturas binárias e ternárias estão apresentadas no Anexo II.

Tabela 12 - Resultados da análise de DMA das misturas de PS1/PS2/ HIPS.

Amostras	Tan δ	T pico
PS1	2,77	119
PS2	2,54	122
HIPS	2,27	119
B4	2,61	120
B5	2,52	120
B6	2,44	121
T7	2,61	119
T8	2,55	120
T9	2,41	121
T10	2,49	120
T11	2,55	120
T12	2,51	120

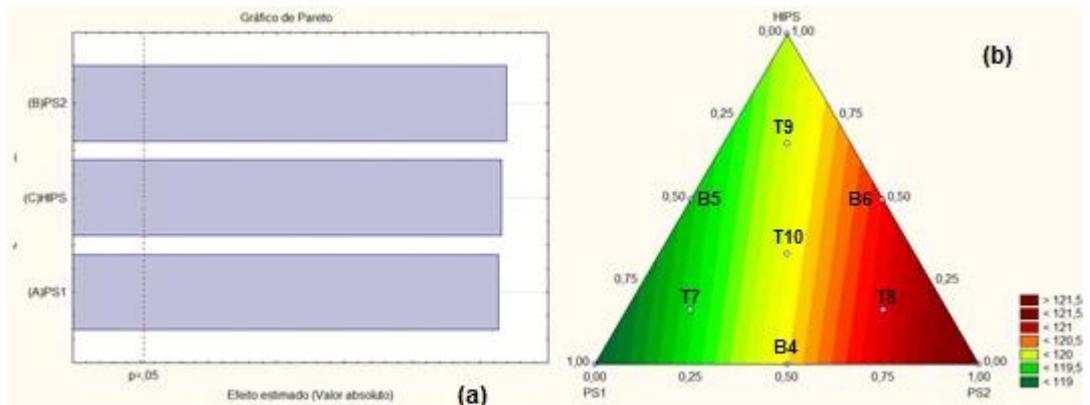
Obs: Experimentos M10, M11 e M12 - ponto central (triplicata)

Figura 15: Valor de $\tan \delta$: (a) Gráfico de Pareto (b) e superfície resposta



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 16: T pico: (a) Gráfico de Pareto (b) e superfície resposta



Fonte: Elaborado pela autora.

Os modelos ajustados para o fator de amortecimento ($\tan \delta$) e para a temperatura de pico (T pico), com coeficientes de correlação (R^2) igual a 0,98 e 0,61, respectivamente, estão apresentadas nas Equações 15 e 16.

$$\tan \delta = 2,7.A + 2,5.B + 2,2.C - 0,2.A.B + 0,05.B.C \quad (15)$$

$$T_{pico}(^{\circ}C) = 118,9.A + 121,5.B + 119,9.C \quad (16)$$

Onde $A = PS1$, $B = PS2$ e $C = HIPS$, sendo $0 < A < 1$; $0 < B < 1$ e $0 < C < 1$.

Todos os valores de $\tan \delta$ (Tabela 12) são maiores do que 1, o que quer dizer que E'' é maior do que E' e, portanto, que as amostras apresentam maior comportamento viscoso do que elástico. O gráfico de Pareto (Figura 15 (a)) e a

Equação 15 mostram que os componentes puros apresentam influência sobre a $\tan(\delta)$; enquanto que as misturas binárias têm pouca contribuição. Observa-se também, no gráfico de superfície de resposta (Figura 15 (b)), a maior contribuição do HIPS no decréscimo dos valores de $\tan(\delta)$. Tal comportamento se justifica já que os domínios de elastômero presentes restringem o escoamento das cadeias de PS, aumentando o caráter elástico do material. O PS1 contribui para o aumento dos valores de $\tan(\delta)$, ou seja, esse material apresenta um comportamento mais viscoso, mais fluido, em relação ao PS2 e ao HIPS. Provavelmente, isto deve-se às características estruturais do PS1, quando comparadas ao PS2 (Tabela 9). O PS1 apresenta as menores MM's (menor quantidade de grupos volumosos presentes em relação ao PS2) e maior DMM, ou seja, possui menos restrição ao escoamento, levando a uma tendência de aumento dos valores de $\tan(\delta)$. Entretanto, é importante ressaltar, que os comportamentos observados são apenas tendências, pois uma variação de 2,3 a 2,7 nos valores de magnitude da $\tan(\delta)$, não é tão significativa.

Com relação à temperatura de pico pode ser observado, com o auxílio do gráfico de Pareto (Figura 16 (a)) e da Equação 16, que somente os componentes puros têm influência expressiva para o aumento desta variável. Analisando o gráfico da superfície de resposta (Figura 16 (b)) foi notada uma tendência de aumento da temperatura de pico para misturas contendo maiores teores de PS2, ou seja, é observada uma temperatura maior de Tg para o PS2, o que já era esperado tendo em vista sua maior MM.

5.2.6 Ensaios Reológicos

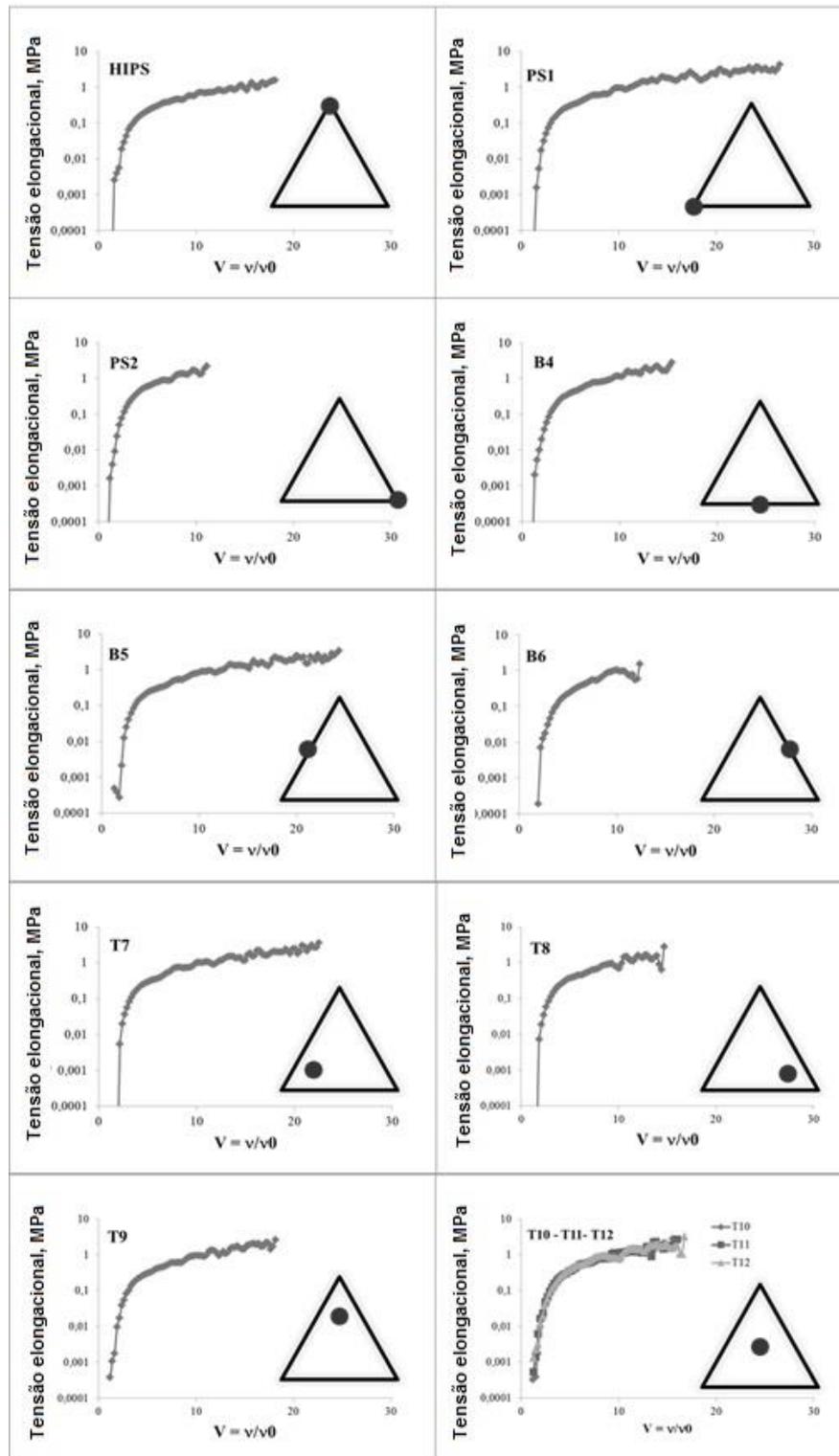
A capacidade reológica das misturas com potencial de formarem bolhas deve ser estimada através de suas respostas às tensões elongacionais e de cisalhamento, que são determinantes para produzir extrusão de filmes soprados.

No presente trabalho foram empregadas as reometrias oscilatória e elongacional (Rheotens) para o estudo do comportamento reológico em cisalhamento das misturas de PS/ HIPS, como forma de avaliar o potencial destes materiais para a obtenção de filmes soprados.

5.2.6.1 Reometria Elongacional (Rheotens)

A tensão elongacional como função das curvas de velocidade de tração para polímeros puros e todas as misturas são mostradas na Figura 17.

Figura 17 Dados de Rheotens - tensão uniaxial x velocidade dos rolos de puxar ($V=v/v_0$)
Fonte: Elaborado pela autora.



Fonte: Elaborado pela autora.

A Figura 17 mostra que PS1, B5 e T7 são os materiais que apresentam maior propriedade relacionada à resistência do fundido e *drawability*.

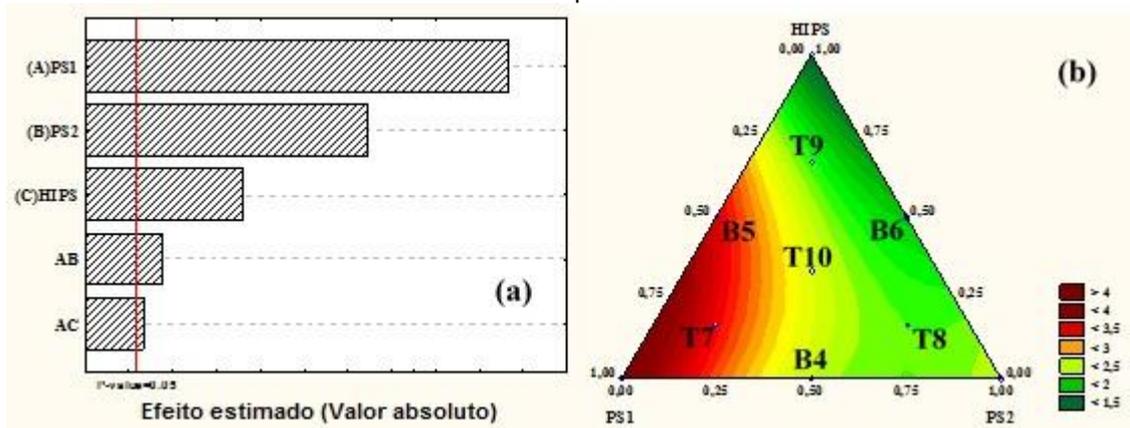
A partir das curvas da Figura 17, foram obtidas duas propriedades reológicas extensionais: resistência do fundido e *drawability*. Além disso, a viscosidade elongacional aparente também foi calculada a partir dos dados obtidos através da reologia elongacional. Todos os valores reológicos elongacionais são mostrados na Tabela 13.

Tabela 13 – Propriedades da reologia elongacional

Amostras	Resistência do fundido (MPa)	<i>Drawability</i>	Viscosidade elongacional aparente (Pa. s)
PS1	4.29 ± 0.28	25.6 ± 0.9	83980 ± 3600
PS2	2.49 ± 0.25	11.8 ± 0.7	202200 ± 2450
HIPS	1.39 ± 0.18	15.8 ± 1.1	134600 ± 1850
B4	2.52 ± 0.17	14.9 ± 0.7	148600 ± 1120
B5	3.48 ± 0.12	23.8 ± 0.6	106600 ± 1170
B6	1.76 ± 0.12	13.2 ± 0.4	109200 ± 1360
T7	3.09 ± 0.18	21.2 ± 0.9	111100 ± 3770
T8	2.52 ± 0.12	14.4 ± 0.5	130000 ± 1080
T9	2.41 ± 0.11	18.1 ± 1.2	121100 ± 2920
T10	2.81 ± 0.31	15.6 ± 1.2	148500 ± 2510
T11	2.28 ± 0.21	14.3 ± 0.9	137500 ± 860
T12	2.71 ± 0.31	15.3 ± 0.9	139600 ± 2490

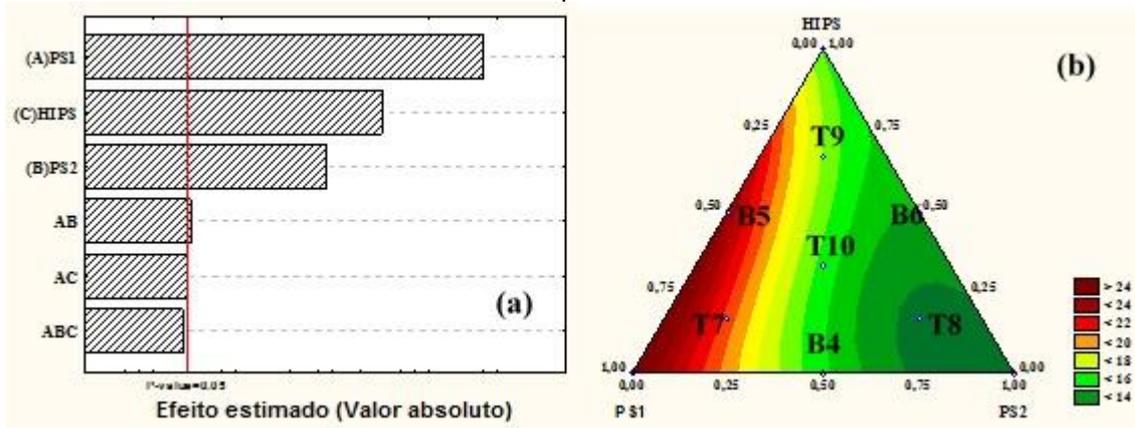
As Figuras 22 - 24 mostram o Gráfico de Pareto e as superfícies de resposta para a resistência do fundido, *drawability* e viscosidade aparente elongacional, respectivamente.

Figura 18: Propriedade de resistência do fundido: (a) Gráfico de Pareto e (b) Contornos de superfície de resposta



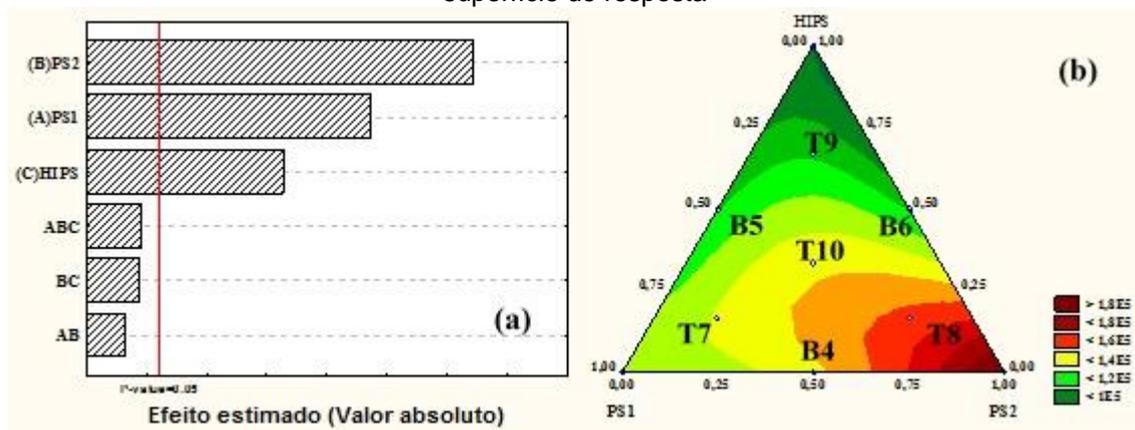
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 19: Propriedade de *drawability*: (a) Gráfico de Pareto e (b) Contornos de superfície de resposta



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 20: Propriedade de viscosidade elongacional: (a) Gráfico de Pareto e (b) Contornos de superfície de resposta



Fonte: Elaborado pela autora.

Os modelos ajustados para resistência do fundido, *drawability* e viscosidade alongacional, com coeficientes de correlação (R^2) iguais a 0.94, 0.96 e 0.91, respectivamente, a partir da análise de reologia alongacional (Rheotens), são descritos pelas Equações 17 a 19, respectivamente.

$$\text{Resistência do fundido (MPa)} = 4,18.A + 2,51.B + 1,40.C - 3,39.A.B + 2,59.A.C \quad (17)$$

$$\text{Drawability} = 25.63.A + 12.08.B + 15.9.C - 14.48.A.B + 13.02.A.C - 55.82.A.B.C \quad (18)$$

$$\text{Viscosidade alongacional (Pa.s)} = 82969.A + 195912.B + 135247.C + 10724.A.B - 244900.A.C + 670682.A.B.C \quad (19)$$

Onde A= PS1, B= PS2 e C= HIPS, sendo $0 < A < 1$; $0 < B < 1$ e $0 < C < 1$.

Como já mencionado, o gráfico de Pareto é uma ferramenta eficiente para mostrar quais fatores, ou interações, têm efeito significativo na variável de interesse. Assim, o componente da mistura mais importante que teve impacto na resistência do fundido e no *drawability* foi o componente PS1, já que foi o primeiro fator mais relevante observado no Gráfico de Pareto, como mostram as Figuras 18 (a) e 19 (a), respectivamente.

Por outro lado, o componente PS2 foi o polímero que mais afetou a viscosidade alongacional, conforme ilustrado na Figura 20 (a), ou seja, o aumento do teor de PS2 leva à produção de materiais com maior viscosidade alongacional. Tal comportamento, provavelmente, deve-se a sua maior MM, que diminui sua fluidez. Em relação às possíveis interações entre os polímeros, observou-se que houve efeito contrário de mistura entre PS1 e PS2 para a resistência do fundido, como mostrado na Figura 18 (b) e Tabela 13. Este resultado provavelmente deve-se às diferenças nas estruturas moleculares dos *grades* de PS.

Além disso, as Figuras 18 (b) e 19 (b) mostram que há uma região de cor vermelha a marrom, onde estão localizados o PS1 e as misturas B5 e T7, que apresentam a maior resistência do fundido e propriedades de *drawability*, simultaneamente, mostrando que esses materiais tendem a ter comportamento mais adequado para produzir uma “bolha” com boa estabilidade, no caso da produção de

filme por extrusão-sopro. Por outro lado, a Figura 20 (b) mostra que o *grade* PS2 e a mistura T8 estão localizados na região com tendência a apresentar os maiores valores de viscosidade elongacional em relação às demais misturas, indicando que esses materiais devem exibir certo endurecimento por deformação, o que não favorece a formação da bolha durante o processamento extrusão-sopro.

Os resultados da análise Rheotens mostra, resumidamente, que o PS1 puro, bem como as misturas com maior teor do *grade* PS1 (B5 e T7), tendem a produzir materiais com potencial de uso na extrusão-sopro.

5.2.6.2 Reometria Oscilatória

O índice de resistência do fundido é um parâmetro que pode ser definido como a força de tensão necessária para quebrar a cadeia de um polímero fundido e pode ser usado para estimar a sua viscosidade elongacional. Este parâmetro foi considerado para avaliar a capacidade de processamento de polímeros, como a produção de filmes soprados. Sabe-se que quanto maior a resistência do fundido, melhor é a estabilidade da bolha durante a moldagem, levando a produtos finais desejáveis (HO, KALE, MONTGOMEY, 2012).

As curvas de viscosidade complexa em função da frequência para os polímeros puros e suas misturas são mostradas na Figura 21. A partir dessas curvas, foram determinadas as seguintes propriedades reológicas: viscosidade na taxa de cisalhamento zero (η_0), frequência de transição entre região Newtoniana e pseudoplástica (ω_0) e viscosidade complexa (η^* , foi assumida a validade da regra Cox-Merz).

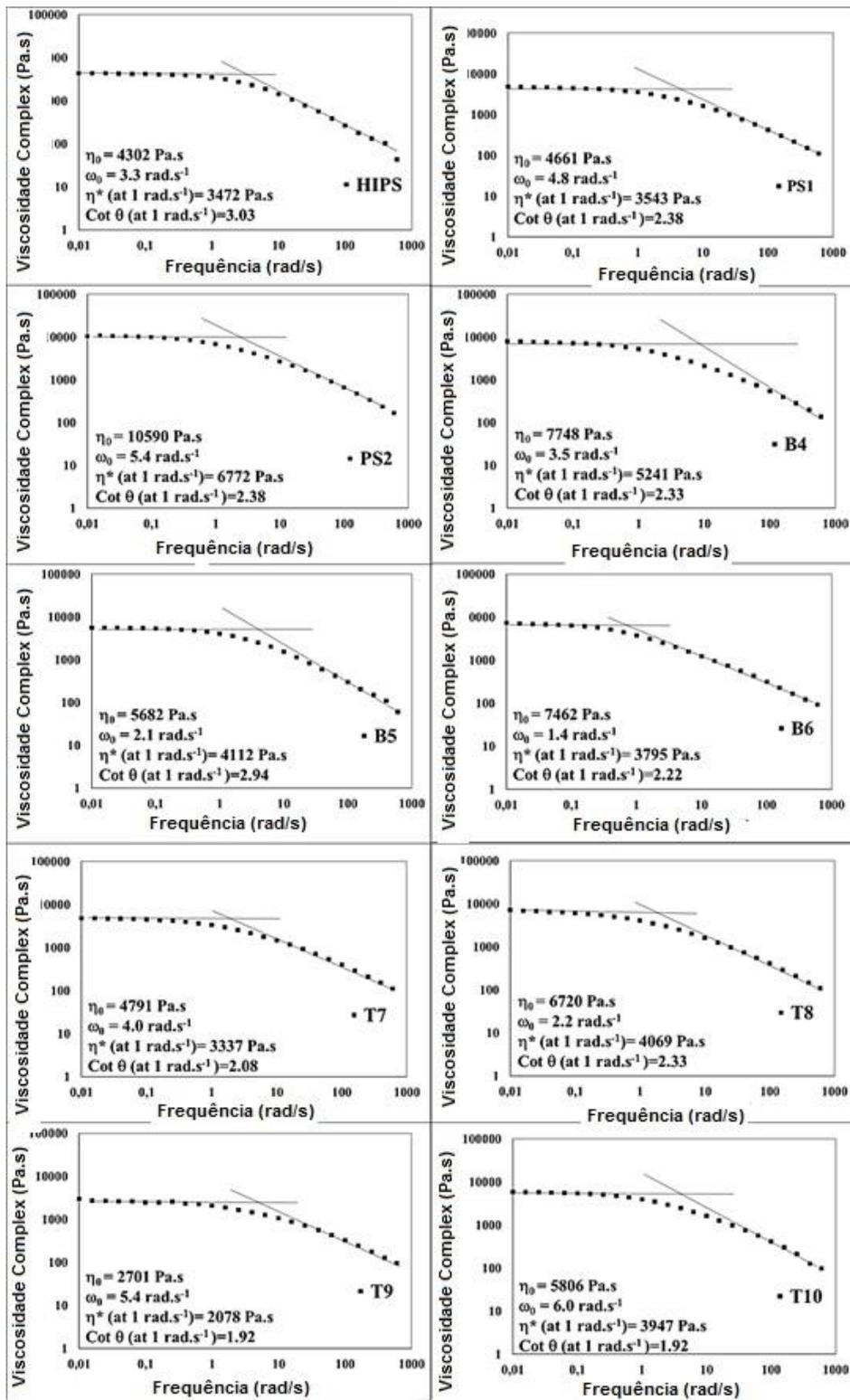
Além disso, de acordo com a literatura, os dados da análise reológica oscilatória também podem ser usados para estimar diretamente as propriedades elongacionais dos materiais viscoelásticos. Kracalik *et al.* (2011) mostraram que a razão dos módulos G'/G'' (inverso de $\tan \delta$, ou seja, o parâmetro $\cot \delta$) reflete as propriedades de resistência do fundido das misturas. Assim, os valores de $\cot \delta$ a $1 \cdot s^{-1}$, bem como os de viscosidade complexa (η^* , também a $1 \cdot s^{-1}$), são apresentados na Tabela 14. As curvas η^* *versus* frequência, estão na Figura 21.

É importante ressaltar que a taxa de cisalhamento de $1 \cdot s^{-1}$ foi estabelecida, pois corresponde a taxa alcançada em um processo típico de produção de filmes soprados (Kracalik *et al.*, 2011).

Tabela 14 – Propriedades da reologia oscilatória

Amostras	Cot δ, a 1 s^{-1}	Viscosidade complexa, a 1 s^{-1} (Pa.s)
PS1	2.38	3543
PS2	2.38	6772
HIPS	3.03	3472
B4	2.33	5241
B5	2.94	4112
B6	2.22	3795
T7	2.08	3337
T8	2.33	4069
T9	1.92	2078
T10	1.92	3947
T11	2.13	4009
T12	2,17	4020

Figura 21: Curvas de viscosidade complexa versus frequência de cada composição

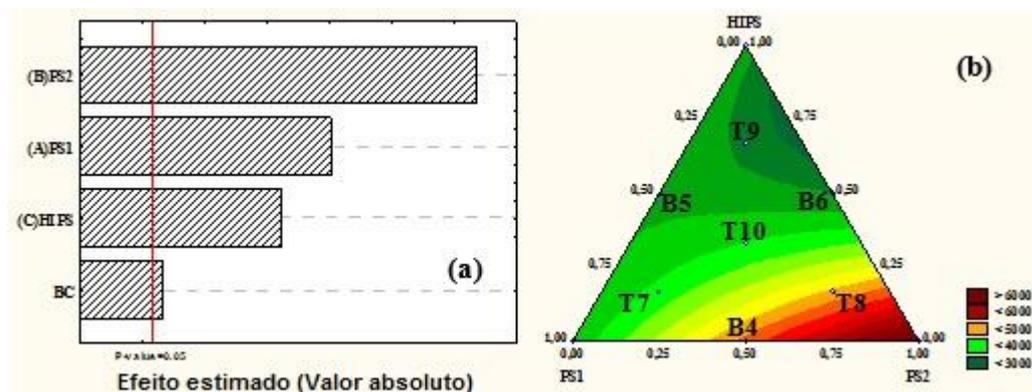


Fonte: Elaborado pela autora.

De acordo com Carneiro e colaboradores (2012), os valores de alta viscosidade a baixas frequências, em conjunto com um comportamento pseudoplástico pronunciado, favorecem a etapa de extrusão, uma vez que o *gap* da matriz é relativamente pequeno e o consumo de energia deve ser minimizado. Assim, a partir da Figura 22, as misturas que apresentaram um equilíbrio adequado entre os valores de viscosidade (valores mais altos de ambas as viscosidades, η_0 e η^* em 1 s^{-1}) e um comportamento pseudoplástico pronunciado (valores mais baixos de frequência de transição, ω_0) foram B5, B6 e T8. Entretanto, a partir dos resultados de reologia elongacional, as composições B6 e T8 não se mostraram adequadas para a produção de filmes soprados devido à baixa capacidade de extensibilidade, ou seja, esses materiais apresentaram baixos valores de *drawability*, como foi observado na Figura 19. Assim, a única mistura que atendeu aos dois critérios foi a composição B5.

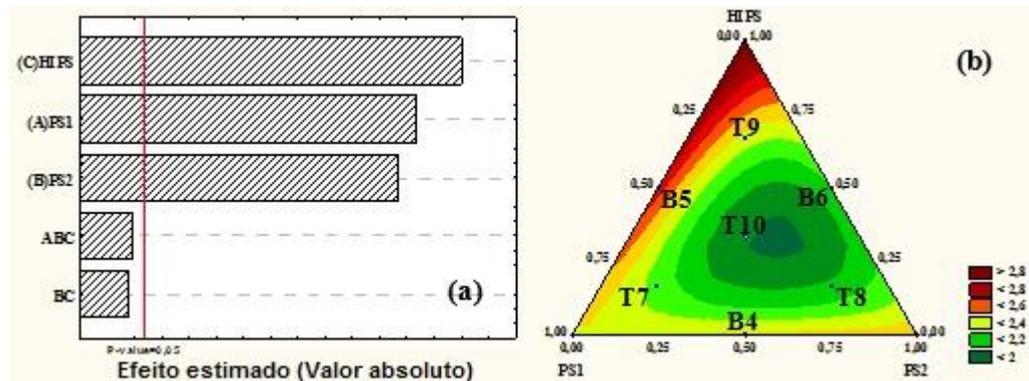
As Figuras 26 e 27 mostram o gráfico de Pareto e as superfícies de resposta ajustada para viscosidade complexa a 1 s^{-1} e $\cot \delta$ a 1 s^{-1} , respectivamente.

Figura 22: Viscosidade complexa a 1 s^{-1} : (a) Gráfico de Pareto e (b) superfície de resposta ajustada



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 23: Propriedade $\cot \delta$ (razão G'/G'') a 1 s^{-1} : (a) Gráfico de Pareto e (b) superfície de resposta ajustada



Fonte: Elaborado pela autora.

Os modelos ajustados para viscosidade complexa e $\cot \delta$, com coeficientes de correlação (R^2) igual a 0.79 e 0.70, respectivamente, para a análise de reologia oscilatória, são descritas pelas Equações 20 e 21.

$$\text{Viscos. complx. (Pa.s)} = 3555,11.A + 6608,99.B + 3373,19.C - 6918,90.B.C \quad (20)$$

$$\text{Cot delta} = 2,38.A + 2,46.B + 2,96.C - 2,08.B.C - 9,76.A.B.C \quad (21)$$

Onde $A = \text{PS1}$, $B = \text{PS2}$ e $C = \text{HIPS}$, sendo $0 < A < 1$; $0 < B < 1$ e $0 < C < 1$.

Levando em consideração os coeficientes de correlação relativamente baixos, não se pode considerar as equações dos modelos confiáveis para prever as variáveis em questão.

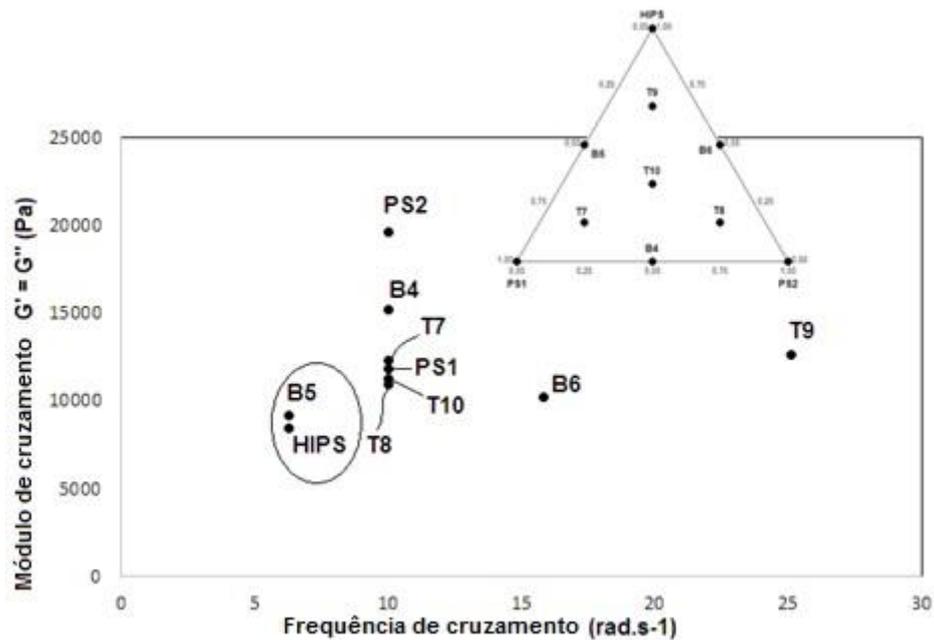
Como pode ser visto na Figura 22, as composições que apresentaram os valores mais altos de viscosidade a 1 s^{-1} foram PS2, B4 e T8. Entretanto, essas composições não apresentaram um comportamento de sensibilidade ao cisalhamento pronunciado, como observado na Figura 21. Sendo assim, esses materiais não são adequados para produzir uma “bolha” com boa estabilidade dimensional, no caso do processo de obtenção de um filme soprado. Estes resultados estão de acordo com os dados de reologia elongacional obtidos.

A Figura 23 mostra que o polímero HIPS e a mistura B5 possuem os valores de $\cot \delta$ mais altos, ou seja, possuem características de resistência do fundido mais elevadas, indicando que os materiais B5 e HIPS têm potencial para produzir uma bolha com boa estabilidade. Além disso, de acordo com Carneiro *et al.* (2012), os

polímeros que apresentam valores baixos de frequência de cruzamento apresentam comportamento de elasticidade e tempo de relaxamento mais elevados; portanto, estes materiais devem tender a apresentar uma maior estabilidade da “bolha”.

A Figura 24 mostra os valores de módulo no ponto de cruzamento ($G' = G''$) e frequência no ponto de cruzamento.

Figura 24: Módulo no ponto cruzamento *versus* frequência de cruzamento para misturas PS / HIPS



Fonte: Elaborado pela autora.

A partir da Figura 24 é possível observar que o HIPS puro, bem como a mistura B5, apresentaram os valores mais baixos do módulo e da frequência de cruzamento. Em outras palavras, esses materiais tendem a apresentar um balanço adequado de propriedades relacionadas à rigidez e deformação, capaz de produzir uma “bolha” com boa estabilidade dimensional. No entanto, de acordo com a análise de reologia elongacional, o HIPS puro não apresentou as propriedades reológicas adequadas para ser utilizado no processo por sopro, visto que apresentou os menores valores de resistência do fundido e *drawability* (Figuras 18 e 19).

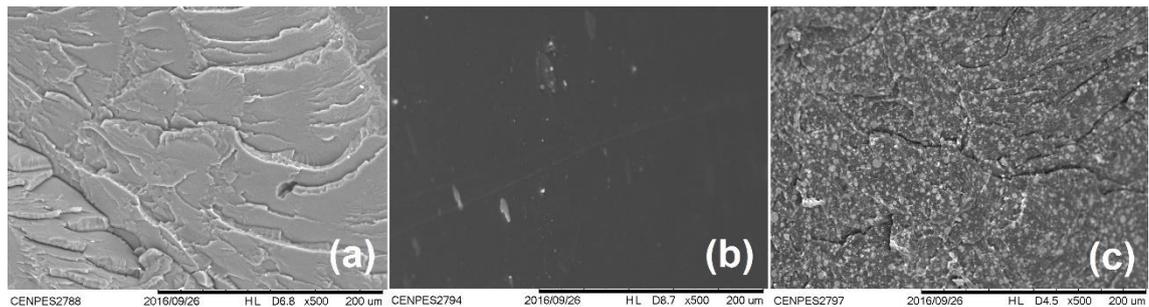
Em resumo, comparando os resultados da reologia elongacional e oscilatória, o material que, nas duas análises, mostrou apresentar potencial de uso no processamento de filme soprado foi a mistura B5.

5.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A morfologia da superfície de fratura foi observada por microscopia eletrônica de varredura (SEM). A análise da superfície de fratura dos corpos de prova ensaiados pode auxiliar na avaliação do comportamento de fratura dos materiais durante uma solitação mecânica, permitindo correlacionar a característica observada na morfologia das fraturas com o comportamento observado nos ensaios. Uma fratura dúctil é caracterizada por uma superfície de fratura rugosa, com regiões cisalhadas, enquanto que uma fratura frágil apresenta-se como uma superfície lisa (CORREA, YAMAKAWA, HAGE, 1999; CANEVAROLO, 2003).

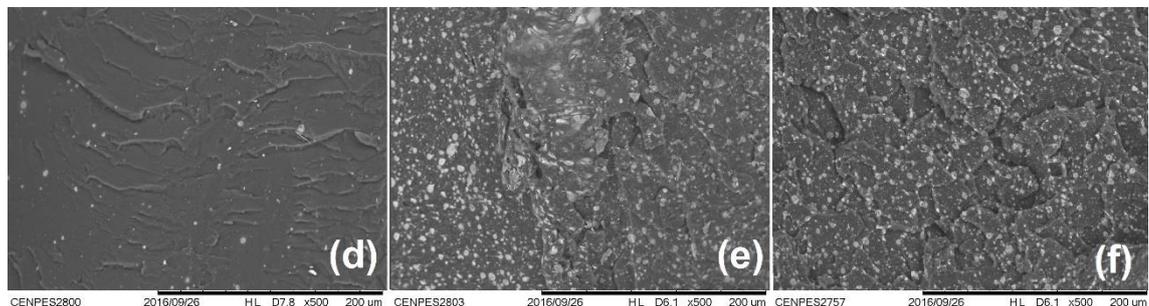
As Figuras 25 a 28 mostram as micrografias SEM das composições analisadas.

Figura 25: Micrografias SEM das amostras com ampliação de 500x. (A) PS1; (B) PS2; (C) HIPS.



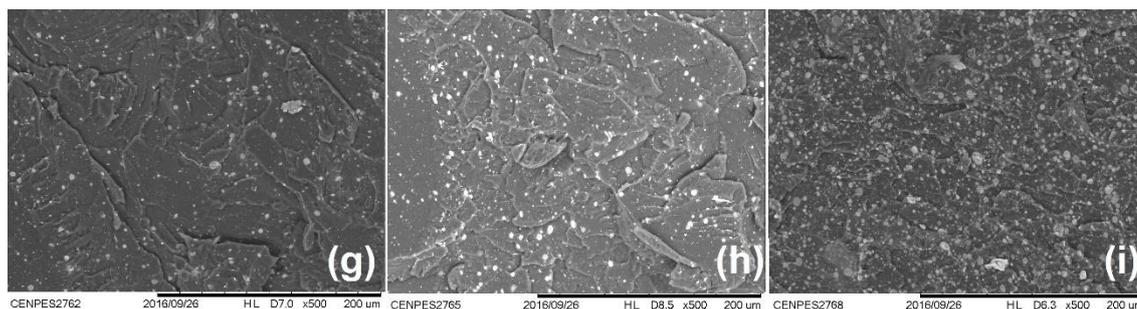
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 26: Micrografias SEM das amostras com ampliação de 500x. (D) B4; (E) B5; (F) B6.



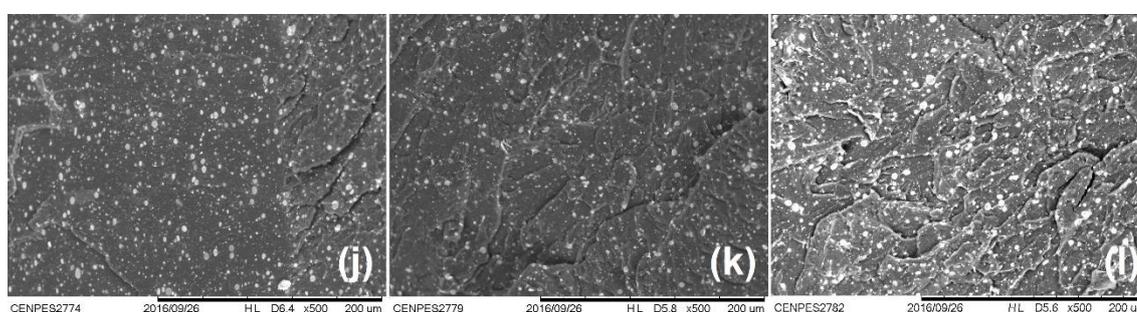
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 27: Micrografias SEM das amostras com ampliação de 500x. (G) T7; (H) T8; (I) T9.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 28: Micrografias SEM das amostras com ampliação de 500x. (J) T10; (K) T11; (L) T12.



Fonte: Elaborado pela autora.

As Figuras 25 e 26 mostram que as superfícies de fratura das amostras PS1, PS2 e B4 parecem ser mais frágeis do que dúcteis. Em outras palavras, uma menor deformação plástica pode ser observada na superfície de fratura devido à falta de deformação plástica de larga escala. A presença de borracha também pode ser observada na amostra que contém HIPS em sua composição (amostra B4). Tal morfologia também foi observada por Grassi e colaboradores (2001). A utilização de borracha no processo de polimerização do estireno leva à obtenção de uma mistura polimérica *in situ*, com domínios discretos de fase borrachosa dispersos em uma matriz contínua de PS, como pode ser visto nas micrografias SEM (BERRUEZO, 2013).

Também pode ser observado que, em geral, os domínios HIPS estão bem dispersos na matriz PS. Na Figura 26, a dispersão ideal de HIPS é destacada na mistura B5 (PS1/ HIPS, 50/50, peso %). Este comportamento é devido a maior massa molecular do polímero PS2, o que favorece a dispersão da fase HIPS na massa fundida durante o processamento.

6. CONCLUSÕES

A partir da análise reológica aplicada ao conjunto de misturas binárias e ternárias à base de PS1/PS2/HIPS foi possível identificar composições que possuem capacidade de serem processadas por extrusão-sopro, sendo escolhida a mistura ternária T7 (PS1/HIPS/PS2:67:16,5:16,5), como também a mistura binária B5 (PS/HIPS:50:50) próxima a esta composição.

As análises de GPC, MFI e TGA mostraram que o parâmetro de processo utilizado no processamento por extrusão não levou à degradação dos polímeros puros, misturas binárias e ternárias à base de PS1/PS2/HIPS.

Como esperado, a análise de TGA mostrou que misturas binárias e ternárias à base de PS1/PS2/HIPS possuem estabilidade térmicas semelhantes.

Como esperado, a resistência ao impacto aumentou com o teor de HIPS na mistura PS1/PS2/HIPS. Através da análise da energia de iniciação e propagação de trinca verificou-se que os componentes HIPS, PS1 e PS2 afetam de modo diferenciado a energia de iniciação da trinca, enquanto que somente o HIPS contribui para o aumento da energia de propagação.

Por fim, este trabalho também mostrou a importância do uso da ferramenta de planejamento de experimentos e da caracterização de materiais por reologia oscilatória e elongacional na avaliação e seleção de misturas adequadas para processos específicos, reduzindo, portanto, o custo e tempo de pesquisa e desenvolvimento.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar as variáveis de processamento na processabilidade dos filmes soprados;
- Produzir filmes em uma máquina de sopro com as composições que apresentaram melhor desempenho;
- Avaliar as propriedades e caracterizar os filmes soprados;
- Realizar testes de exposição aos raios ultravioletas (UV), de câmara de envelhecimento e de impermeabilidade dos filmes soprados;
- Testar novas formulações contendo cargas, como a argila, por exemplo, para melhora das propriedades do artefato final.

REFERÊNCIAS

- AHMED, J.; ZHANG, J.; SONG, Z.; VARSHNEY, S. K. Thermal Properties of Polylactides: Effect of molecular mass and nature of lactide isomer. **Journal of Thermal Analysis**, [S.l.], v. 95, n. 1, p. 957-964, 2009. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10973-008-9035-x>>. Acesso em: 27 abr. 2017.
- ARIAWAN A. B.; HATZIKIRIAKOS, S. G.; GOYAL, S. K.; HAY, H. Effects of Molecular Structure on the Rheology and Processability of Blow-Molding High-Density Polyethylene Resins. **Advances in Polymer Technology**, [S.l.], v. 20, n.1, p. 1- 13, John Wiley & Sons, Inc. 2001. Disponível em: <[https://doi.org/10.1002/1098-2329\(200121\)20:1<1:AID-ADV1000>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/1098-2329(200121)20:1<1:AID-ADV1000>3.0.CO;2-O)>. Acesso em: 09 maio 2017.
- ARRUDA L. C.; MAGATON M.; BRETAS R. E. S.; UEKI M. M. Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends. **Polymer Testing**, [S.l.], v. 43, n. 1, p. 27-37, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.02.005>>. Acesso em: 07 abr. 2017.
- AWAJA, F.; PAVEL, D. Injection stretch blow moulding process of reactive extruded recycled PET and virgin PET blends. **European Polymer Journal**, [S.l.], v. 41, n. 1, p 2614-2634, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.05.03>>. Acesso em: 07 abr. 2017.
- BALTÁ-CALLEJA, F. J.; CAGIAO, M. E.; ADHIKARI, R.; MICHLER, G. H. Relating microhardness to morphology in styrene/butadiene block copolymer/polystyrene blends. **Polymer**, [S.l.], v. 1, n. 45, p. 247, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2003.10.089>>. Acesso em: 09 abr. 2017.
- BARROSO, V. C.; MAIA, J. M. Influence of Long-Chain Branching on the Rheological Behavior of Polyethylene in Shear and Extensional Flow. **Polymer Engineering and Science**, [S.l.], v. 30, n. 1, p. 984-997, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/pen.20356>>. Acesso em: 07 mar. 2017.
- BIGLIONE, J.; BERAUX, Y.; CHARMEAU, J. Y.; BALCAEN, J.; CHHAY, S. Numerical simulation and optimization of the injection blow molding of polypropylene bottles - a single stage process. **International Journal of Material Forming**, [S.l.], v. 9, n. 4, p. 471–487, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s12289-015-1234-y>>. Acesso em 23 jan. 2017.
- CALADO, Lénia Marreiros. **Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos: Estudo da sua Reologia e Extrusão**. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química Tecnológica, Departamento de Química e Bioquímica, Universidade de Lisboa, Portugal, 2015. Disponível em: <http://repositorio.ul.pt/bitstream/10451/20739/1/ulfc115879_tm_Lénia_Calado.pdf>. Acesso em: 09 mar. 2017.

CARNEIRO, O. S.; COVAS, J. A.; DOMINGUES, C. Bi-axially oriented blown film technology, **International Polymer Processing**, [S.I.], v. 3, n. 27, p. 348, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/pen.760301910>>. Acesso em: 13 abr. 2017.

CAVALCANTE, J.P.; CAVALCANTE, A.P.; FURTADO, C.R.G; SOUSA A.M.F.; COSTA, J.M.; PERES, A.C.C.; CHAVES, E.G. Binary, Ternary and Quaternary Blends of PS/HIPS: Izod Impact Resistance and Rheological Behavior. In: XIV Simpósio Latino Americano de Polímeros, 2014, Porto de Galinhas. **Anais...** Rio de Janeiro: SLAP, 2014. P. 30-31.

CIPRIANO, Talita Ferreira. **Avaliação do efeito da incorporação de agente nucleante nas propriedades térmicas, mecânicas, reológicas e morfológicas de poli(ácido láctico) comercial**. 2013. 125 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013. Disponível em: <https://sucupira.capes.gov.br/sucupira/public/consultas/coleta/trabalhoConclusao/viewTrabalhoConclusao.jsf?popup=true&id_trabalho=90688>. Acesso em: 13 abr. 2017.

DEAR, J. P. Combined modelling and experimental studies of rubber toughening in polymers. **Journal Material Science**, [S.I.], v. 1, n.39, p. 891, 2003. Disponível em: <<https://link-springer-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/article/10.1023/A%3A1022352520252>>. Acesso em: 01 dez. 2016.

DURACCIO, D.; MAURIELLO, A.; CIMMINO, S.; SILVESTRE, C.; AURIEMMA, F.; ROSA C.; MITCHELL G. R. Structure-properties relationships of Polyethylene based films as model system of industrial relevance. **European Polymer Journal**, [S.I.], v. 62, n. 1, p. 97-107, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.11.009>>. Acesso em: 26 mar. 2016.

GAHLEITNER, M. Melt Rheology of polyolefins. **Progress in Polymer Science**, [S.I.], v. 26, n. 6, p. 895-944, 2001. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00011-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00011-9)>. Acesso em: 05 jan. 2017.

GHIJSELS, A.; ENTE, J.J.S.; RAADSEN, J. Melt strength behavior of PE and its relation to bubble stability in film blowing. **International Polymer Processing**, [S.I.], v. 44, n. 1, p. 284, 1990. Disponível em: <<https://doi.org/10.3139/217.900284>>. Acesso em: 18 jul. 2017.

GRASSI, G. V.; FORTE, C. O. M.; **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, [S.I.], v. 11, n. 1, p. 158, 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282011000100002>>. Acesso em 15 ago. 2016.

HAN, C. D. Rheology and Processing of Polymeric Materials. **Polymer Technology**, New York, v. 1, n. 1, p. 67 -79, 2007.

HO, K.; KALE, L.; MONTGOMERY, S. Melt strength of linear low-density polyethylene/low-density polyethylene blends. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 1, n. 85, p. 1408, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1122/1.2008297>>. Acesso em: 16 abr. 2017.

KARKHANIS, S. S.; STARK, N. M.; SABO, R. C.; MATUANA, L. M. Blown film extrusion of poly (lactic acid) without melt strength enhancers. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v.1, n. 45, p. 212, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/APP.45212>>. Acesso em: 09 jul. 2017.

KOLARIK, R.; ZATLOUKAL, M.; MARTYN, M. The effect of polyolefin extensional rheology on non-isothermal film blowing process stability. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, [S.l.], v. 56, n. 2, p. 694-708, 2013. Elsevier BV. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.09.025>>. Acesso em: 14 maio 2017.

KOLARIK, R.; ZATLOUKAL, M.; TZOGANAKIS, C. Stability analysis of non-isothermal film blowing process for non-Newtonian fluids using variational principles, **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 73, n. 1, p. 439, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2012.01.029>>. Acesso em: 13 maio 2017.

KRACALIK, M.; LASKE, S.; WITSCHNIGG, A; HOLZER, C. Elongation and shear flow in polymer-clay nanocomposites measured by on-line extensional and off-line shear rheometry, **Rheology Acta**, [S.l.], v.1, n. 50, p. 937, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s00397-011-0545-2>>. Acesso em: 07 mar. 2017.

KUMARAVAEEL, G.; JABARIN, A. Extrusion Blow Molding of High-Density Polyethylene-Poly (ethylene terephthalate) Blends. **Advances in Polymer Technology**, [S.l.], v.15, n.3, p. 191-204,1996. John Wiley & Sons, Inc. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1098-2329\(199623\)15:3<191:AID-ADV1>3.0.CO;2-P](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1098-2329(199623)15:3<191:AID-ADV1>3.0.CO;2-P)>. Acesso em: 02 fev. 2017.

LAWSON J.; WILLDEN L. Mixture Experiments in R Using Mixexp. **Journal of Statistical Software**, [S.l.], v. 72, n. 1, p. 637, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.18637/jss.v072.c02>>. Acesso em: 30 abr. 2017.

LEAL, J. P.; SUA, J. M. Evolution of the morphology of HIPS particles. **Polymer**, [S.l.], v. 1, n. 50, p. 68, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2008.10.035>>. Acesso em: 25 jun. 2016.

LIANG, J. Z.; ZHONG, L.; WANG, J. Analysis of melt spinning mastercurves of low density polyethylene, **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 125, n. 1, p. 2202, 2012. Disponível: <<http://dx.doi.org/DOI 10.1002/app>>. Acesso em: 01 mar. 2017.

LIM, L.T.; AURAS, R.; RUBINO, M. Processing technologies for poly(lactic acid). **Progress In Polymer Science**, [S.l.], v. 33, n. 8, p. 820-852, 2008. Elsevier BV. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004>>. Acesso em: 11 mar. 2016.

LIBIO, I. C. Efeito de agentes de compatibilização em blendas de PS/ EPDM. 2011. 92 f. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011. Disponível em:

<<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/30848/000779402.pdf;sequence=1>>. Acesso em: 07 maio 2017.

LUAN H. M.; SCHUCH H.; Transient Elongational Viscosities and Drawability of Polymer Melts. **Journal of Rheology**, [S.l.], v. 33, n. 11, p. 58, 1989. Disponível: <<http://dx.doi.org/10.1122/1.550058>>. Acesso em: 27 ago. 2016.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2001. 366 p.

LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. **Tratamento de Minérios**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. 5ª ed. Disponível em: <<http://www.cetem.gov.br/publicacao/livros/Trat%20Minerio%205a%20edicao%20%28Adao,%20Sampaio%20e%20Silvia.pdf>>. Acesso em: 04 maio 2013.

MALLET, B.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. Improvement of Blown Film Extrusion of Poly(Lactic Acid): Structure–Processing–Properties Relationships. **Polymer Engineering and Science**, [S.l.], v. 54, n. 4, p. 1-18, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/pen.23610>>. Acesso em: 18 maio 2017.

MARK, H. F. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. New York: John Wiley, 2003. 256 p.

MENARY, G. H.; TAN C. W.; HARKIN-JONES, E. M. A.; ARMSTRONG C. G.; MARTIN P. J. Biaxial Deformation and Experimental Study of PET at Conditions Applicable to Stretch Blow Molding. **Polymer Engineering and Science**, [S.l.], v. 52, n. 3, p. 671-688. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/pen.22134>>. Acesso em: 01 mar. 2017.

MORALES, G.; LEON, R. D. Morphological characterization of high impact polystyrene (HIPS). **Polymer Engineering Science**, [S.l.], v. 1, n. 46, p. 1333, 2006. Disponível em: <<https://doi-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/10.1002/masy.201200059>>. Acesso em: 13 abr. 2017.

ODIAN, G.; **Principles of Polymerization**. New Jersey: John Wiley, 2004, 980 p.

ROVERE, J.; CORREA, C. A. Caracterização Morfológica do Poliestireno de Alto Impacto (HIPS). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, [S.l.], v. 1, n. 18, p. 12, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282008000100007>>. Acesso em: 20 abr. 2017.

SCHRAMM, G. **Reologia e Reometria: Fundamentos Teóricos e Práticos**. 2. Ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006.

UTRACK, L. A. Polymer alloys and blends- thermodynamics and rheology. **Hanser Publishers**, New York, v. 3, n. 1, p 214, 1989. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/pol.1990.140281208>>. Acesso em: 19 maio 2017.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de Ciências dos Materiais**. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1973.

WELSH, G. C.; **Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers**. New York: John Wiley, 2003. 233 p.

ZHANG, J.; Preparation and performance of high-impact polystyrene (HIPS)/nano-TiO₂ nanocomposites. **Journal Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 1, n. 87, p. 381, 2003. Disponível em: < <https://doi.org/10.1002/app.11302>>. Acesso em 13 fev. 2017.

APÊNDICE A – APRESENTAÇÃO EM SEMINÁRIOS E CONGRESSOS

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO PARA MISTURAS À BASE DE POLIESTIRENO (PS) / POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO (HIPS) PARA APLICAÇÃO NA ÁREA DE EXTRUSÃO-SOPRO, 22, 2016, Natal. Disponível em: <<http://www.metallum.com.br/22cbecimat/anais/PDF/404-108.pdf>>. Acesso em 13 fev. 2017. Natal: CBECIMAT, 2016.

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO PARA MISTURAS À BASE DE POLIESTIRENO (PS)/ POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO (HIPS) PARA APLICAÇÃO NA ÁREA DE EXTRUSÃO-SOPRO, 9, 2016, Rio de Janeiro. Apresentação oral. Rio de Janeiro: Semana de Polímeros, 2016.

ESTUDO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE MISTURAS BINÁRIAS E TERNÁRIAS DE POLIESTIRENO (PS)/ POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO (HIPS) COM POTENCIAL DE EXTRUSÃO POR SOPRO, 4, 2017, Rio de Janeiro. Apresentação oral. Rio de Janeiro: CBR, 2017.

EVALUATION OF POLYSTYRENE (PS)/ HIGH IMPACT POLYSTYRENE (HIPS) BLENDS FOR USE IN BLOW MOLDING, 5, 2017, Rio de Janeiro. Apresentação de Poster. Rio de Janeiro: INCP, 2017.

ALMEIDA, K. M.; SOUSA, A. M. F.; JUNIOR, F. G. S.; BERTOLINO, L. C.; ROCHA, M. C. G.; PERES, A. C. C.; OSSIG, A.; SILVA, A. L. N. Melt rheology and morphology of binary and ternary PS/HIPS blends for blown film extrusion applications. **Polymer Testing**, [S.l.], v. 64, n. 1, p. 277- 286, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.10.016>>. Acesso em: 13 fev. 2017.

ANEXO A – ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

I. Índice de Fluidez:

i. Escolha do modelo:

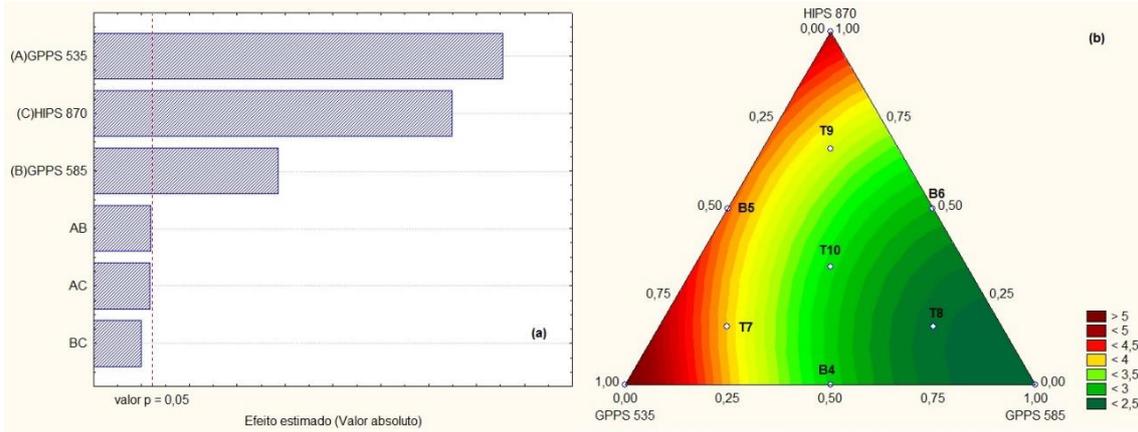
ANOVA; Var.:MFI Design de mistura de 3 fatores; mistura total: 1 -12 corridas										
Modelo	SS Efeito	df Efeito	MS Efeito	SS Erro	df Erro	MS Erro	F	p	R ²	R ² Ajustado
Linear	7,126682	2	3,563341	2,567284	9	0,285254	12,49183	0,002531	0,735167	0,676315
Quadrático	1,910713	3	0,636904	0,656571	6	0,109429	5,82028	0,032880	0,932270	0,875829
Cúbico especial	0,003734	1	0,003734	0,652838	5	0,130568	0,02860	0,872345	0,932655	0,851842
Ajuste total	9,693967	11	0,881270							

ii. ANOVA do modelo:

ANOVA do modelo; Var.: MFI Design de mistura de 3 fatores; Mistura total: 1 - 12 corridas					
	SS	df	MS	F	p
Modelo	9,041129	6	1,506855	11,54081	0,008400
Erro total	0,652838	5	0,130568		
Falta de ajuste	0,491771	3	0,163924	2,03548	0,346213
Erro puro	0,161067	2	0,080533		
Ajuste total	9,693967	11	0,881270		

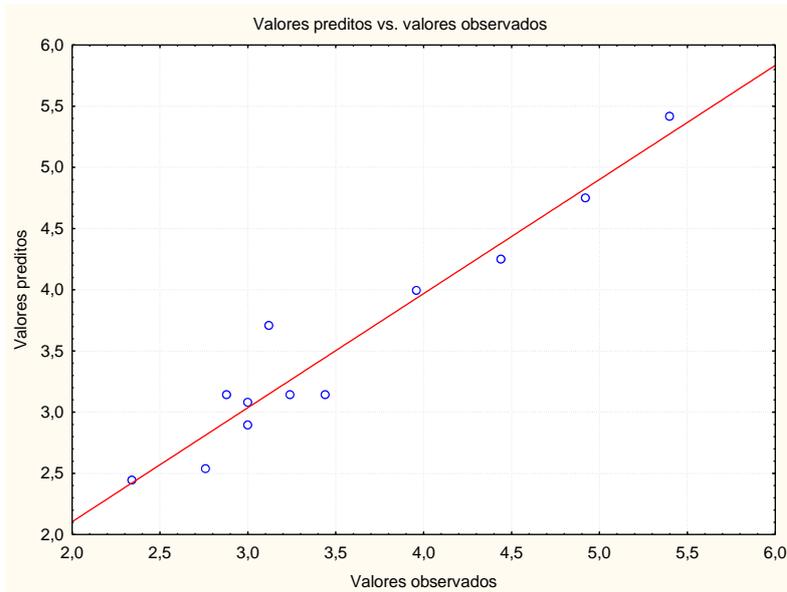
iii. Parâmetros do modelo:

Coeficientes; Var.:MFI; R ² =0,9323; Ajuste:0,8758 Design da mistura de 3 fatores; Mistura total: 1- 12 corridas DV: MFI; MS Residual= 0,1094286						
Fator	Coeficiente	Erro	t(6)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
(A)GPPS 535	5,41756	0,317083	17,08563	0,000003	4,64169	6,193434
(B)GPPS 585	2,44461	0,317083	7,70968	0,000250	1,66873	3,220481
(C)HIPS 870	4,75049	0,317083	14,98187	0,000006	3,97462	5,526367
AB	-3,40839	1,420668	-2,39914	0,053357	-6,88464	0,067862
AC	-3,34025	1,420668	-2,35118	0,056966	-6,81650	0,135999
BC	-2,81135	1,420668	-1,97889	0,095170	-6,28760	0,664897

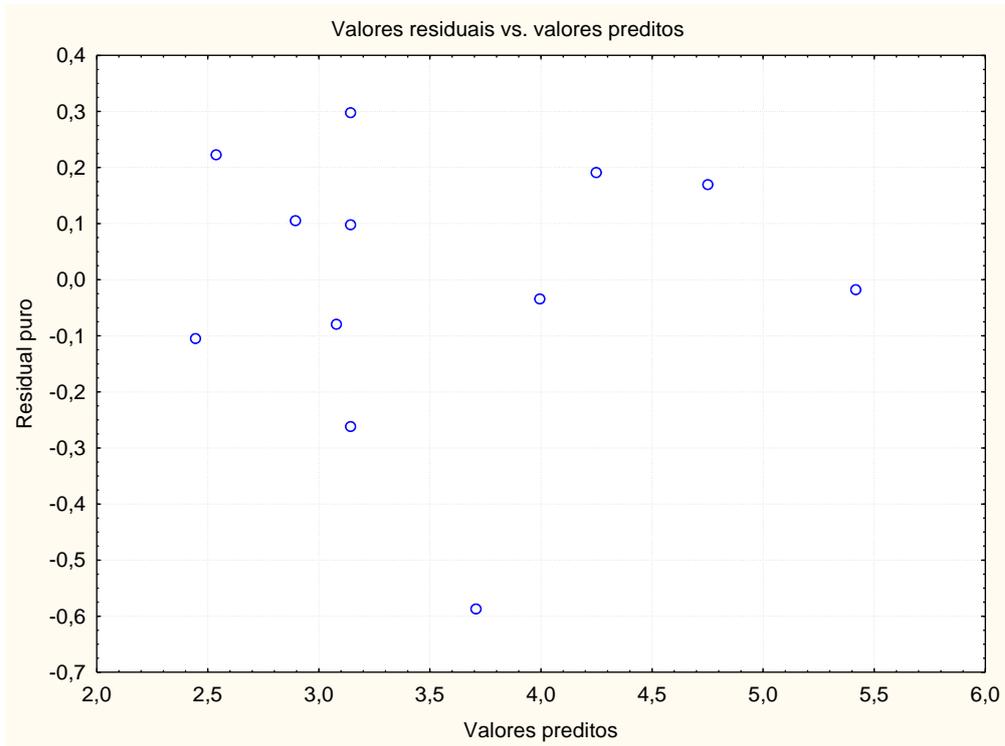


iv. Gráficos de diagnose:

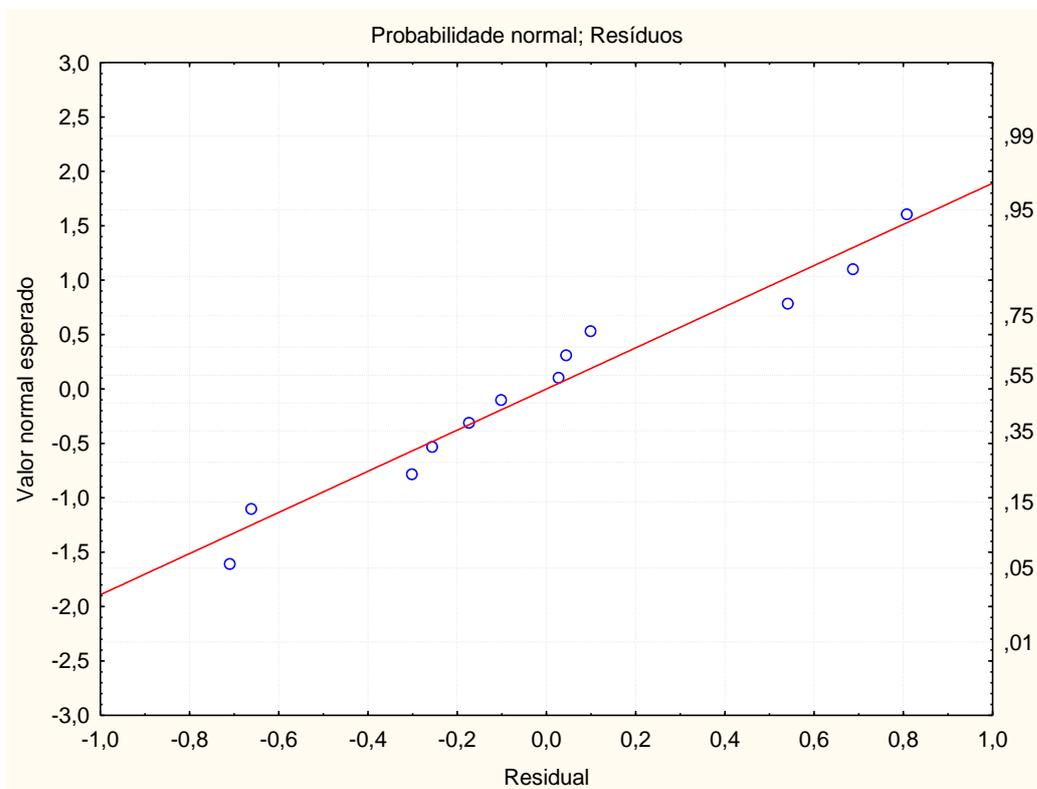
Valor real versus valor predito pelo modelo:



Residual puro versus valor predito pelo modelo:



Verificação da normalidade do erro experimental:



II. Resistência ao Impacto:

i. Escolha do modelo:

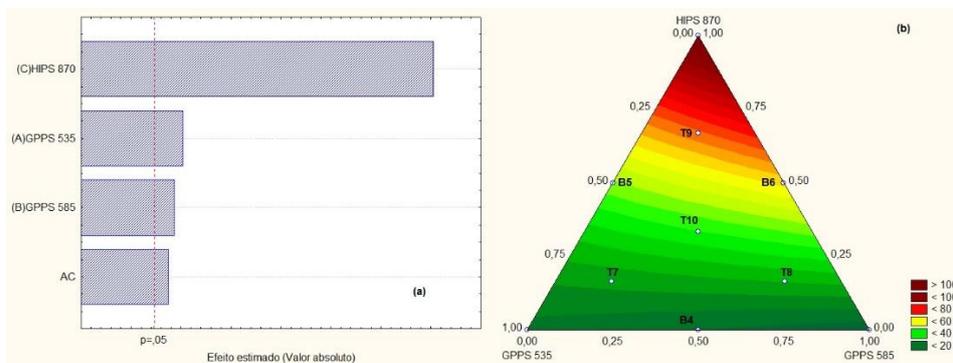
ANOVA; Var.:RI Design da mistura de 3 fatores; Mistura total=1 - 12 corridas										
Modelo	SS Efeito	df Efeito	MS Efeito	SS Erro	df Erro	MS Erro	F	p	R ²	R ² ajustado
Linear	8074,884	2	4037,442	391,3450	9	43,48278	92,85153	0,000001	0,953776	0,943504
Quadrático	248,393	1	248,393	142,9518	8	17,86897	13,90081	0,005801	0,983115	0,976783
Ajuste total	8466,229	11	769,657							

ii. ANOVA do modelo:

ANOVA do modelo; Var.: RI Design de mistura de 3 fatores; Mistura total=1-12 corridas					
	SS	df	MS	F	p
Modelo	8323,277	3	2774,426	155,2650	0,000000
Erro total	142,952	8	17,869		
Falta de ajuste	134,952	6	22,492	5,6230	0,158669
Erro puro	8,000	2	4,000		
Ajuste total	8466,229	11	769,657		

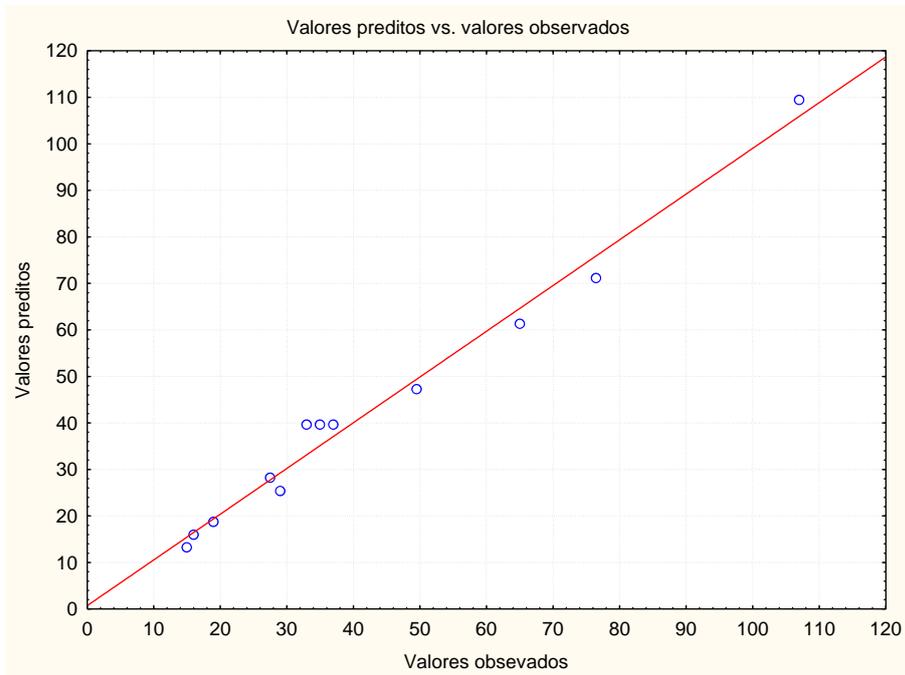
iii. Parâmetros do modelo:

Coeficientes; Var.:RI; R ² =0,9831; Ajuste=0,9768 Design da mistura de 3 fatores; Mistura total=1 - 12 corridas						
Fator	Coeff.	Std.Err.	t(8)	p	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt
(A)GPPS 535	18,7290	3,61872	5,17559	0,000847	10,384	27,0738
(B)GPPS 585	13,2376	3,06783	4,31499	0,002563	6,163	20,3120
(C)HIPS 870	109,4169	3,61872	30,23637	0,000000	101,072	117,7616
AC	-67,3763	18,07120	-3,72838	0,005801	-109,049	-25,7040

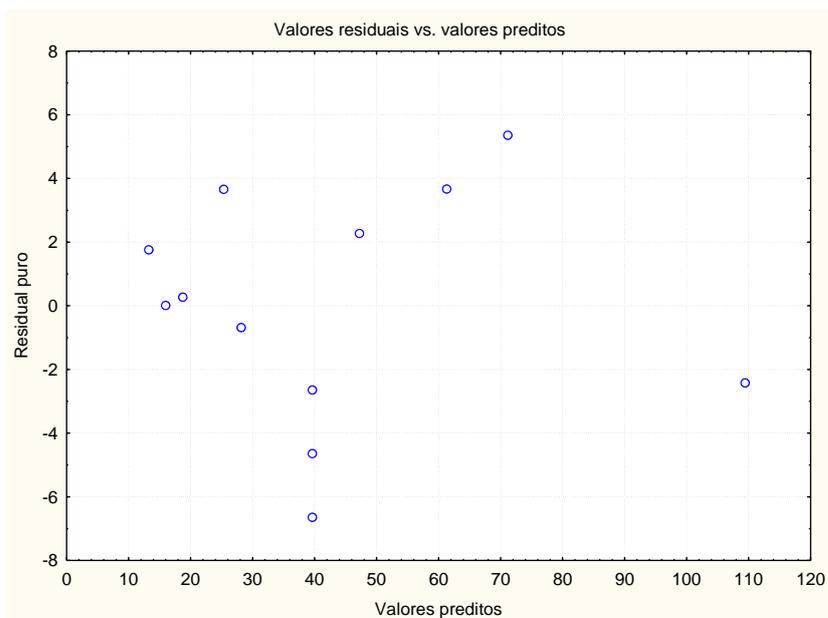


iv. Gráficos de diagnose:

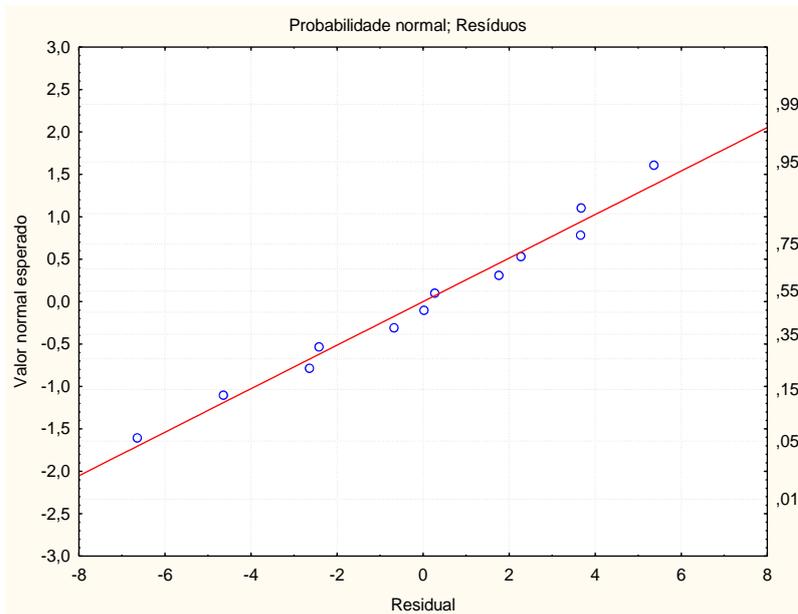
Valor real versus valor predito pelo modelo:



Residual puro versus valor predito pelo modelo:



Verificação da normalidade do erro experimental:



III. Energia de iniciação de trinca:

i. Escolha do modelo:

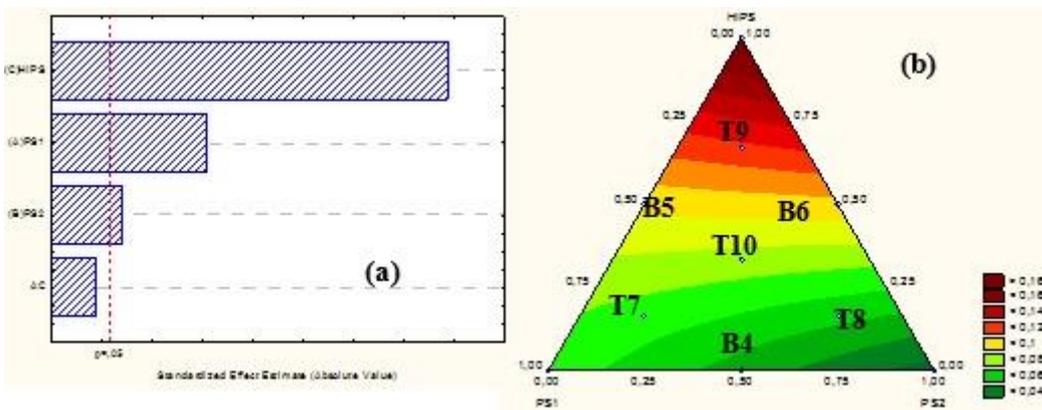
ANOVA; Var.:Var9 (karineee-1.sta)										
3 Factor mixture design; Mixture total=1., 12 Runs										
(Some terms were excluded from the respective full models)										
Model	SS Effect	df Effect	MS Effect	SS Error	df Error	MS Error	F	p	R-Sqr	R-Sqr Adjusted
Linear	0,014655	2	0,007327	0,001745	9	0,000194	37,78765	0,000042	0,893586	0,869938
Quadratic	0,000493	1	0,000493	0,001252	8	0,000157	3,14694	0,113995	0,923628	0,894989
Total Adjusted	0,016400	11	0,001491							

ii. ANOVA do modelo:

Overall Fit of Model; Var.: Var9 (karineee-1.sta)					
3 Factor mixture design; Mixture total=1., 12 Runs					
(Some terms were excluded from the respective full models)					
Source	SS	df	MS	F	p
Model	0,015148	3	0,005049	32,25022	0,000081
Total Error	0,001252	8	0,000157		
Lack of Fit	0,001252	6	0,000209		
Pure Error	0,000000	2	0,000000		
Total Adjusted	0,016400	11	0,001491		

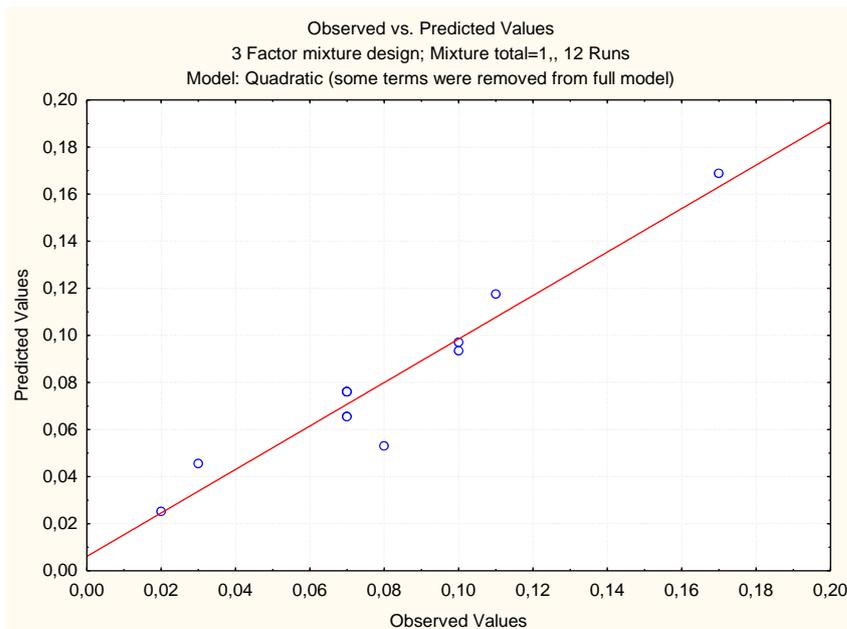
iii. Parâmetros do modelo:

Coeffs (recoded comps); Var.:Var9; R-sqr=,9236; Adj.:895 (karineee-1.sta) 3 Factor mixture design; Mixture total=1,, 12 Runs DV: Var9; MS Residual=,0001566						
Factor	Coeff.	Std.Err.	t(8)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
(A)PS1	0,065670	0,010711	6,13079	0,000280	0,040969	0,090370
(B)PS2	0,025269	0,009081	2,78266	0,023827	0,004328	0,046209
(C)HIPS	0,168791	0,010711	15,75798	0,000000	0,144090	0,193491
AC	-0,094891	0,053491	-1,77396	0,113995	-0,218241	0,028459

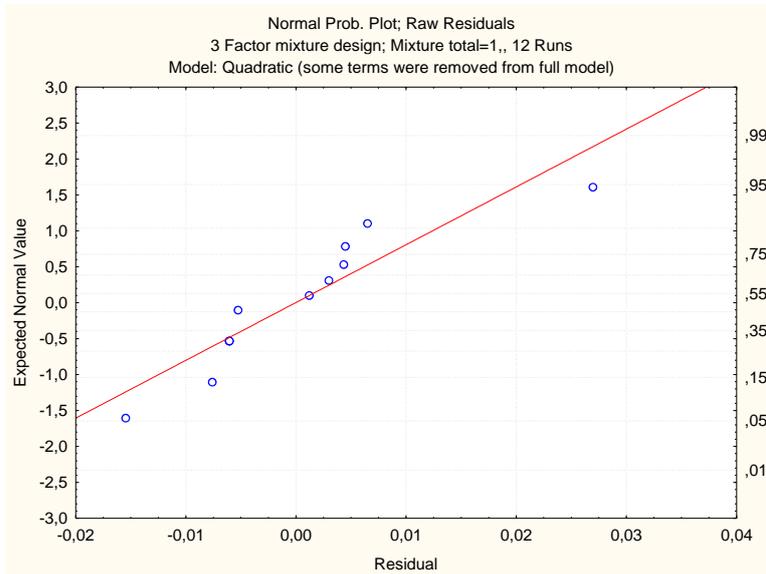


iv. Gráficos de diagnose:

Valor real versus valor previsto pelo modelo:



Verificação da normalidade do erro experimental:



IV. Energia de propagação de trinca:

i. Escolha do modelo:

ANOVA; Var.:Var10 (karineee-1.sta)
3 Factor mixture design; Mixture total=1., 12 Runs
(Some terms were excluded from the respective full models)

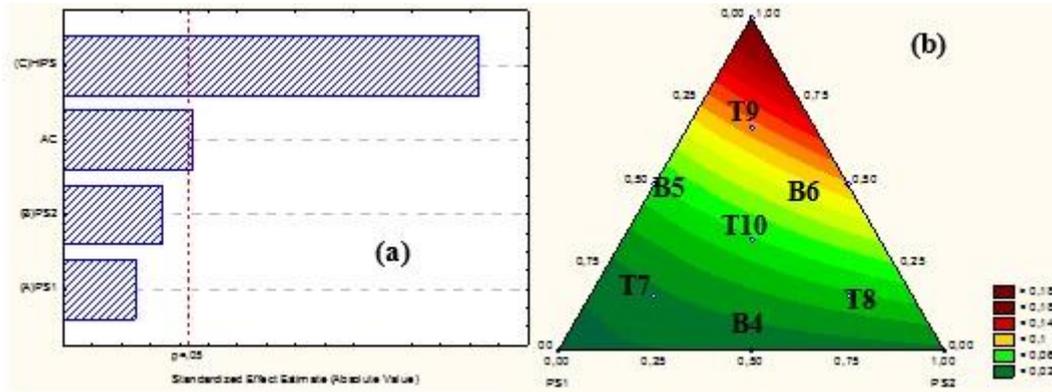
SS Effect	df Effect	MS Effect	SS Error	df Error	MS Error	F	p	R-Sqr	R-Sqr Adjusted
0,025785	2	0,012892	0,004107	9	0,000456	28,25380	0,000132	0,862611	0,832081
0,001753	1	0,001753	0,002354	8	0,000294	5,95529	0,040543	0,921241	0,891706
0,029892	11	0,002717							

ii. ANOVA do modelo:

3 Factor mixture design; Mixture total=1., 12 Runs
(Some terms were excluded from the respective full models)

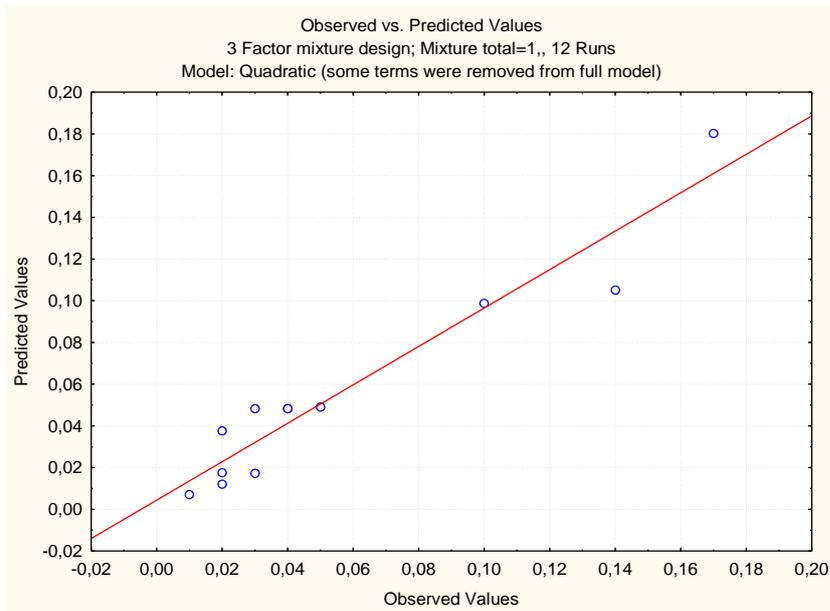
Source	SS	df	MS	F	p
Model	0,027537	3	0,009179	31,19177	0,000092
Total Error	0,002354	8	0,000294		
Lack of Fit	0,002288	6	0,000381	11,43790	0,082570
Pure Error	0,000067	2	0,000033		
Total Adjusted	0,029892	11	0,002717		

iii. Parâmetros do modelo:

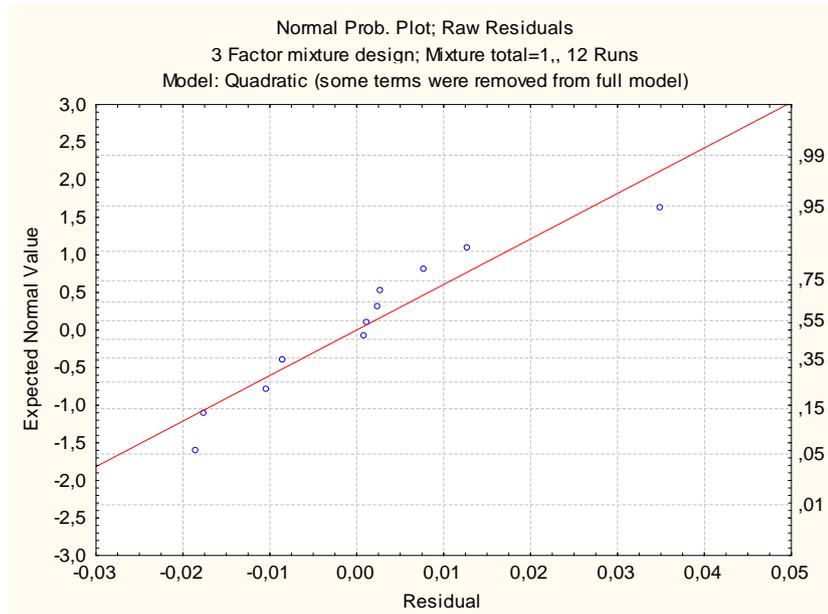


iv. Gráficos de diagnose:

Valor real versus valor previsto pelo modelo:



Verificação da normalidade do erro experimental:



V. Massa molar numérica média:

i. Escolha do modelo:

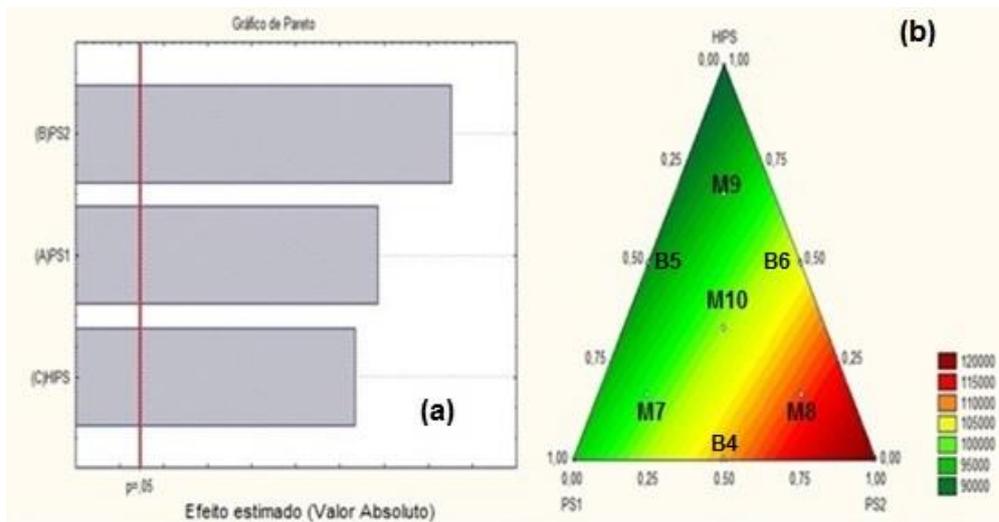
ANOVA; Var.: Mn Design de mistura de 3 fatores; Mistura total=1., 12 Runs										
Modelo	SS Efeito	df Efeito	MS Efeito	SS Erro	df Erro	MS Erro	F	p	R ²	R ² Ajustado
Linear	1,038403E+09	2	519201381	179847238	9	19983026	25,98212	0,000182	0,852372	0,819566
Quadratico	1,319675E+06	1	1319675	178527563	8	22315945	0,05914	0,813986	0,853456	0,798502
Cubico especial	3,535224E+06	1	3535224	174992339	7	24998906	0,14142	0,718016	0,856358	0,774276
Ajuste total	1,218250E+09	11	110750000							

ii. ANOVA do modelo:

ANOVA; Var.: Mn Design da mistura de 3 fatores; Mistura total=1 -12 corridas					
	SS	df	MS	F	p
Modelo	1,038403E+09	2	519201381	25,98212	0,000182
Erro total	1,798472E+08	9	19983026		
Falta de ajuste	1,771806E+08	7	25311510	18,98363	0,050941
Erro puro	2,666667E+06	2	1333333		
Ajuste total	1,218250E+09	11	110750000		

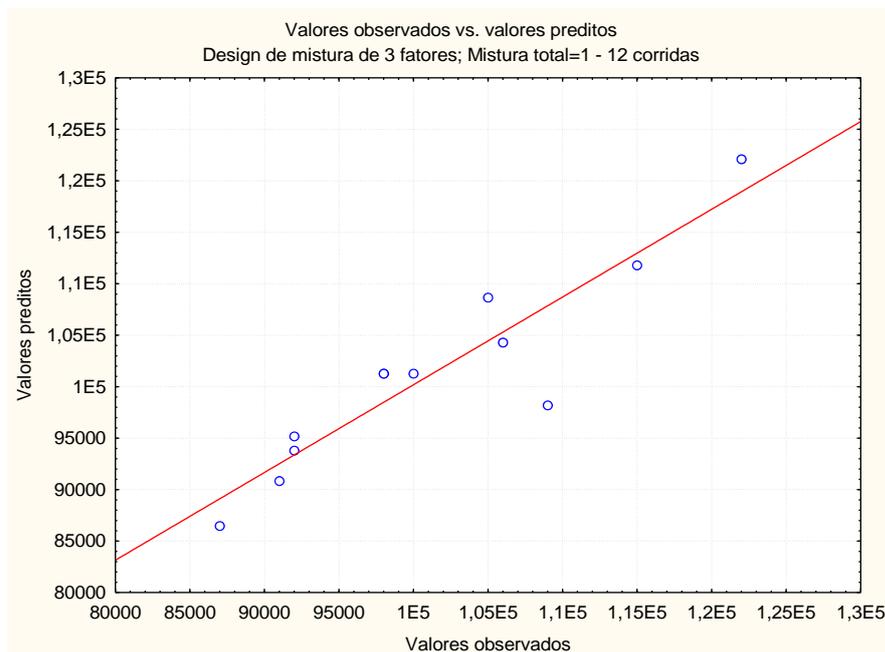
iii. Parâmetros do modelo:

Coeficientes; Var.:Mn; R ² =0,8524; Adj:0,8196 Design de mistura de 3 fatores; Mistura total=1-12 corridas						
Fator	Coeff.	Std.Err.	t(9)	p	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt
(A)PS1	95171,5	3242,984	29,34689	0,000000	87835,3	102507,6
(B)PS2	122101,3	3242,984	37,65090	0,000000	114765,1	129437,4
(C)HIPS	86477,3	3242,984	26,66596	0,000000	79141,1	93813,4

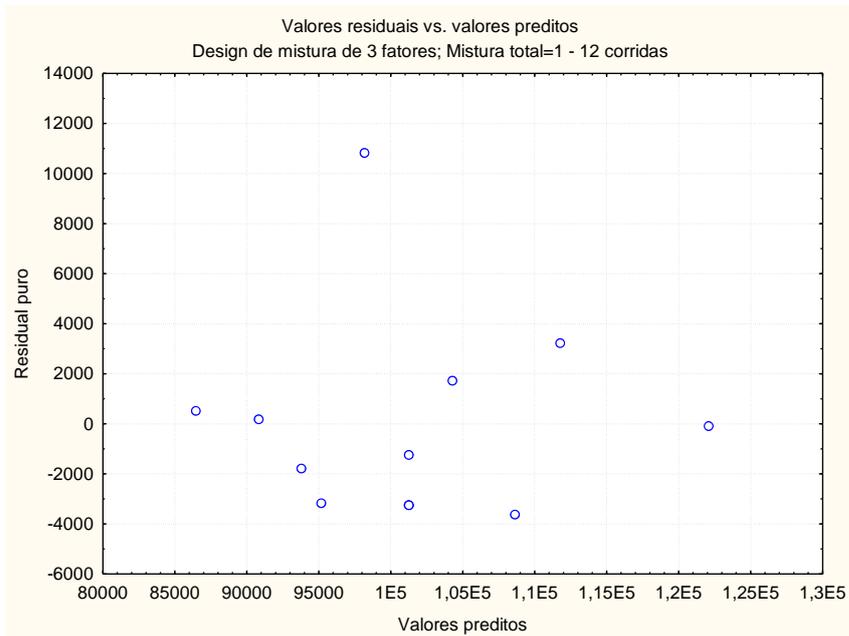


iv. Gráficos de diagnose:

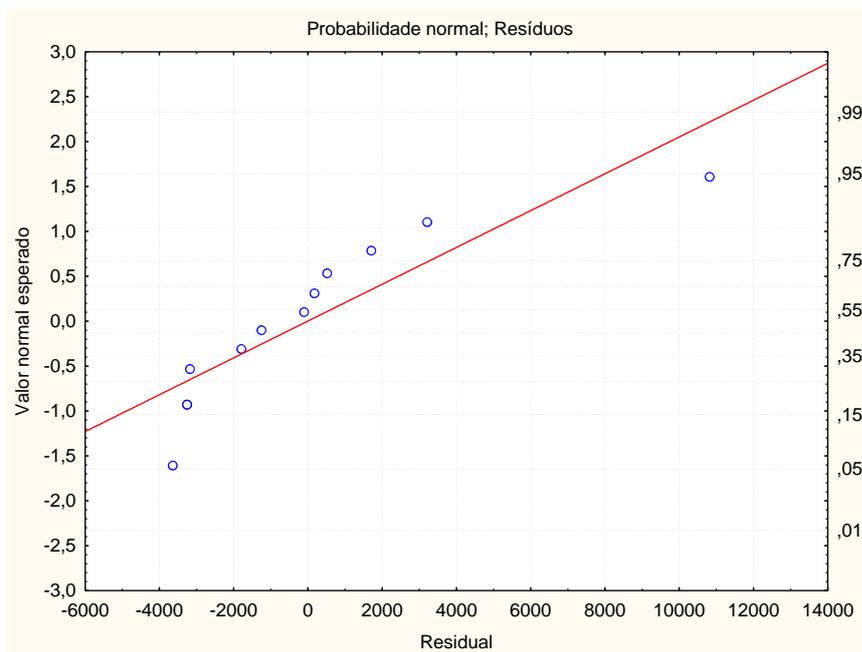
Valor real versus valor predito pelo modelo:



Residual puro versus valor predito pelo modelo:



Verificação da normalidade do erro experimental:



VI. Massa molar ponderal média:

i. Escolha do modelo:

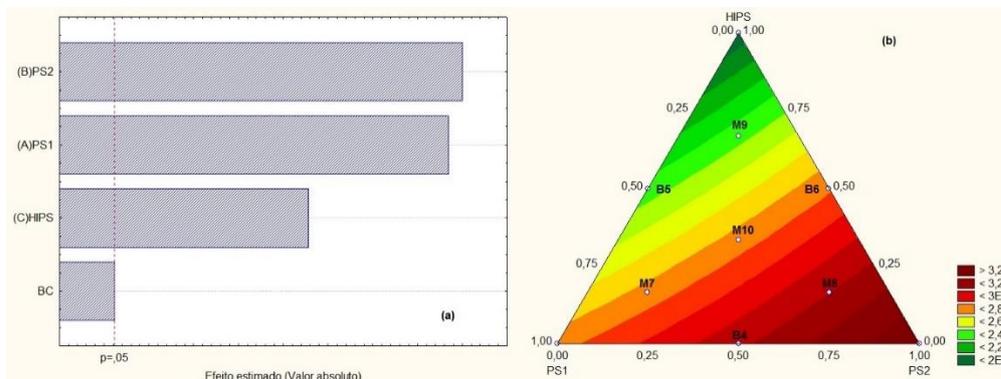
ANOVA; Var.:Mw (mw) Design de mistura de 3 fatores; Mistura total=1-12 corridas										
Modelo	SS Effect	df Effect	MS Effect	SS Error	df Error	MS Error	F	p	R-Sqr	R-Sqr Adjusted
Linear	1,607436E+10	2	8,037182E+09	328302907	9	36478101	220,3290	0,000000	0,979985	0,975537
Quadratico	1,328257E+08	1	1,328257E+08	195477164	8	24434645	5,4360	0,048048	0,988083	0,983614
Cubico especial	0,000000E-01	0	0,000000E-01	195477164	8	24434645			0,988083	0,983614
Ajuste total	1,640267E+10	11	1,491152E+09							

ii. ANOVA do modelo:

Modelo de ANOVA; Var.: Mw (mw) Design de mistura de 3 fatores; Mistura total=1-12 corridas					
	SS	df	MS	F	p
Modelo	1,620719E+10	3	5,402397E+09	221,0958	0,000000
Erro total	1,954772E+08	8	2,443465E+07		
Falta de ajuste	1,668105E+08	6	2,780175E+07	1,9397	0,378585
Erro Puro	2,866667E+07	2	1,433333E+07		
Ajuste total	1,640267E+10	11	1,491152E+09		

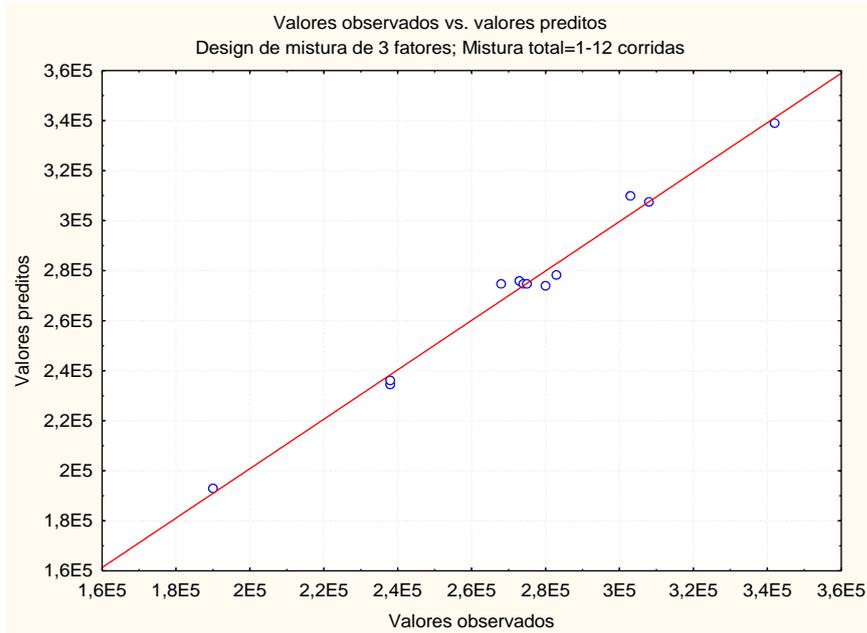
iii. Parâmetros do modelo:

Coeficientes; Var.:Mw; R ² =,09881; Ajuste:0,9836 (Mw) Design da msitura de 3 fatores; Mistura total=1-12 corridas						
Fator	Coeff.	Std.Err.	t(8)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
(A)PS1	275909,5	3587,43	76,90997	0,000000	267636,8	284182,1
(B)PS2	338953,7	4231,63	80,09999	0,000000	329195,5	348711,8
(C)HIPS	192893,0	4231,63	45,58359	0,000000	183134,8	202651,1
BC	49269,5	21131,98	2,33151	0,048048	539,1	97999,9

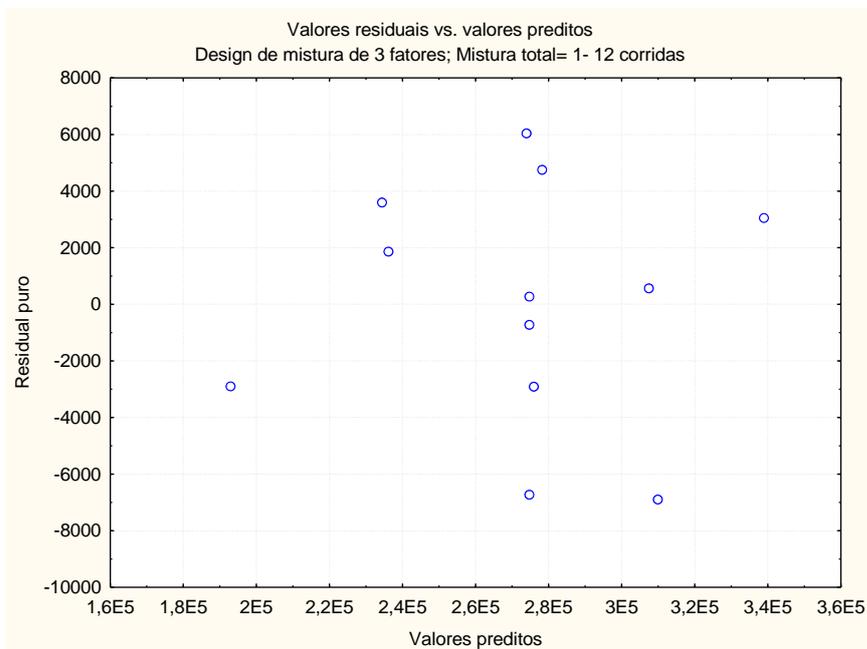


iv. Gráficos de diagnose:

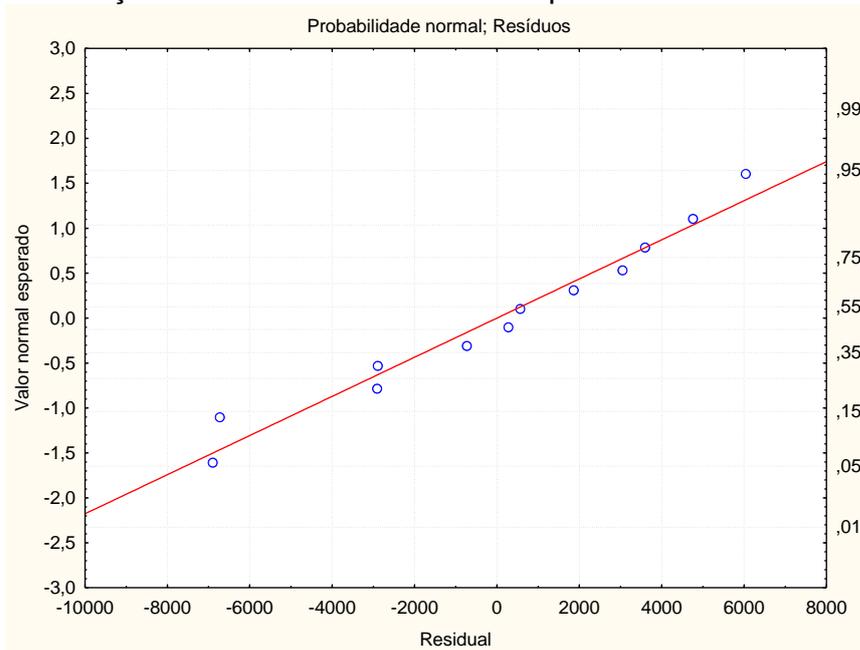
Valor real versus valor predito pelo modelo:



Residual puro versus valor predito pelo modelo:



Verificação da normalidade do erro experimental:



VII. Termogravimetria:

i. Escolha do modelo:

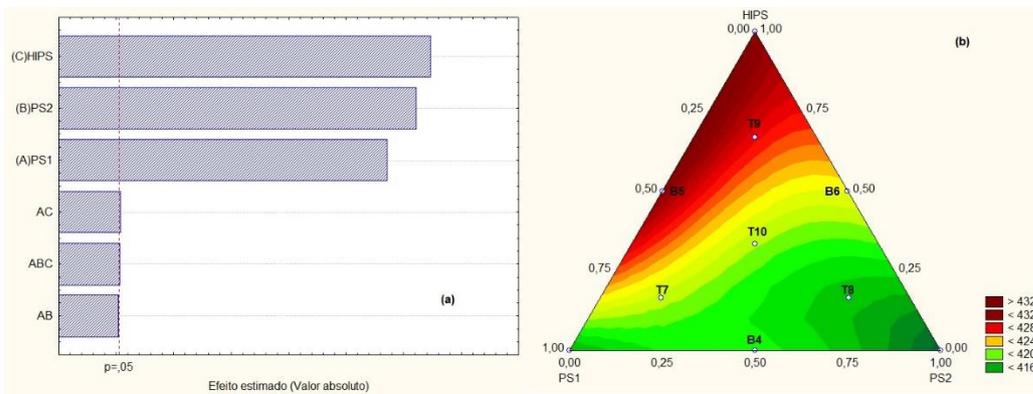
ANOVA; Var.:T Pico Design de mistura de 3 fatores; Mistura total=1-12 corridas									
Modelo	df Efeito	MS Efeito	SS Erro	df Erro	MS Erro	F	p	R ²	R ² Ajustado
Linear	2	173,8119	76,19357	9	8,465953	20,53070	0,000443	0,820221	0,780270
Quadrático	3	6,5905	56,42200	6	9,403667	0,70085	0,585079	0,866872	0,755932
Cúbico especial	1	45,6484	10,77361	5	2,154722	21,18528	0,005826	0,974580	0,944075
Ajuste total	11	38,5289							

ii. ANOVA do modelo:

ANOVA; Var.:T Pico Design de mistura de 3 fatores; Mistura total=1-12 corridas					
	SS	df	MS	F	p
Modelo	413,0438	6	68,84064	31,94873	0,000782
Erro total	10,7736	5	2,15472		
Falta de ajuste	6,1272	3	2,04240	0,87913	0,571104
Erro puro	4,6464	2	2,32320		
Ajuste total	423,8174	11	38,52886		

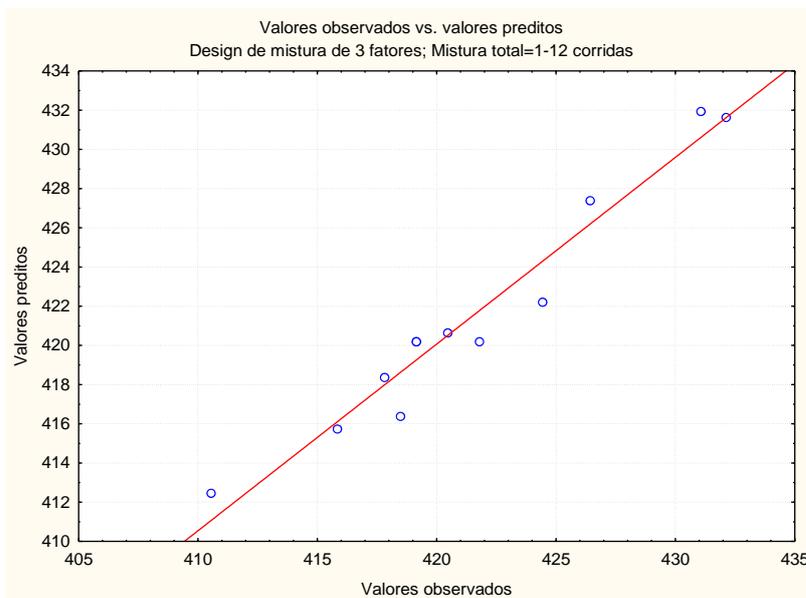
iii. Parâmetros do modelo:

Coeficientes; Var.:T Pico; R ² =0,9746; Ajuste:0,9441 Design de mistura de 3 fatores; Mistura total=1-12 corridas						
Fator	Coeff.	Std.Err.	t(5)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
(A)PS1	415,789	1,41612	293,6111	0,000000	412,149	419,4294
(B)PS2	411,153	1,41612	290,3375	0,000000	407,513	414,7935
(C)HIPS	430,624	1,41612	304,0866	0,000000	426,983	434,2639
AB	19,572	7,14004	2,7411	0,040737	1,218	37,9258
AC	33,735	7,14004	4,7247	0,005221	15,381	52,0886
BC	14,864	7,14004	2,0818	0,091855	-3,490	33,2180
ABC	-178,785	38,84313	-4,6027	0,005826	-278,635	-78,9356

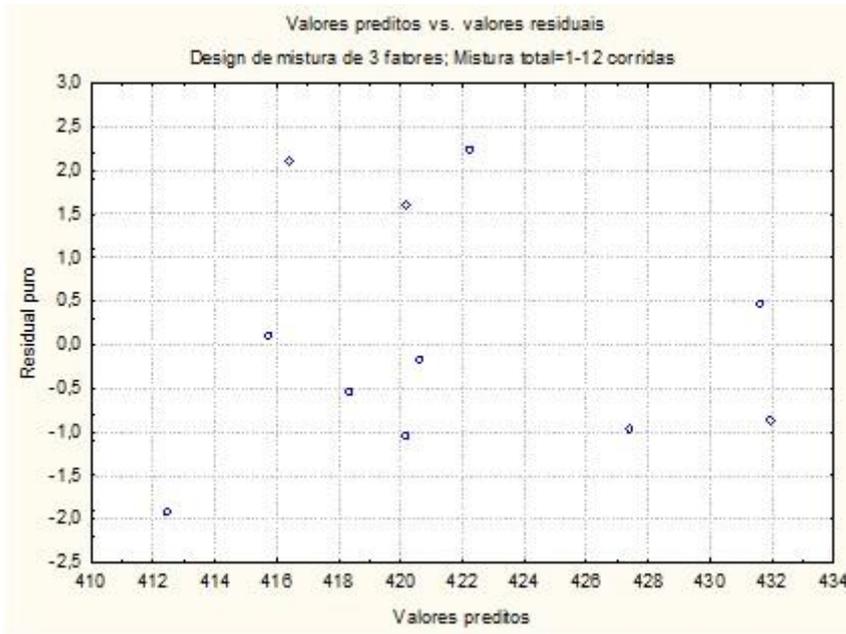


iv. Gráficos de diagnose:

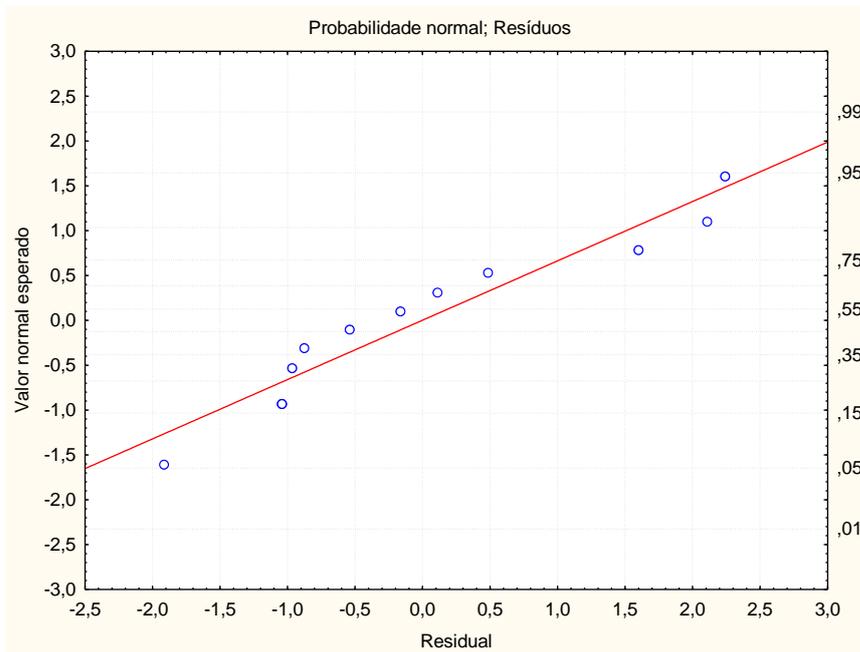
Valor real versus valor predito pelo modelo:



Residual puro versus valor predito pelo modelo:



Verificação da normalidade do erro experimental:



VIII. DMA - Tan δ :

i. Escolha do modelo:

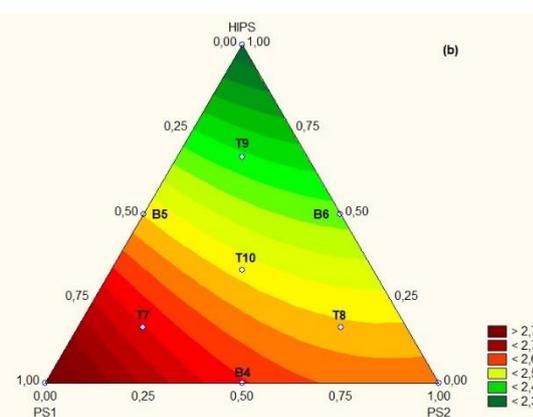
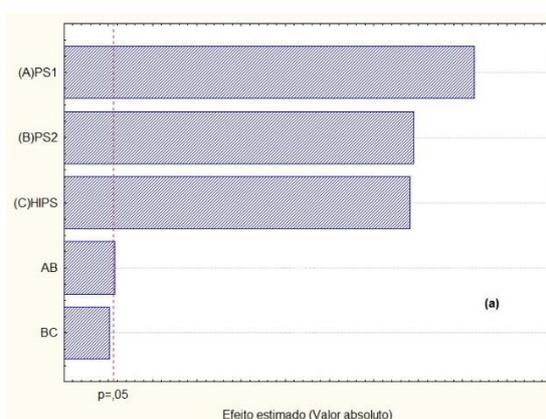
ANOVA; Var.:tan delta Design de mistura de 3 fatores; Mistura total=1-12 corridas										
Modelo	SS Efeito	df Efeito	MS Efeito	SS Erro	df Erro	MS Erro	F	p	R ²	R ² ajustado
Linear	0,158055	2	0,079028	0,006425	9	0,000714	110,7005	0,000000	0,960938	0,952257
Quadratico	0,003761	2	0,001880	0,002664	7	0,000381	4,9403	0,045919	0,983802	0,974545
Ajuste total	0,164480	11	0,014953							

ii. ANOVA do modelo:

Modelo ANOVA; Var.: tan delta Design de mistura de 3 fatores; Mistura total=1-12 corridas					
	SS	df	MS	F	p
Modelo	0,161816	4	0,040454	106,2859	0,000002
Erro total	0,002664	7	0,000381		
Falta de ajuste	0,000716	5	0,000143	0,1469	0,962609
Erro puro	0,001949	2	0,000974		
Ajuste total	0,164480	11	0,014953		

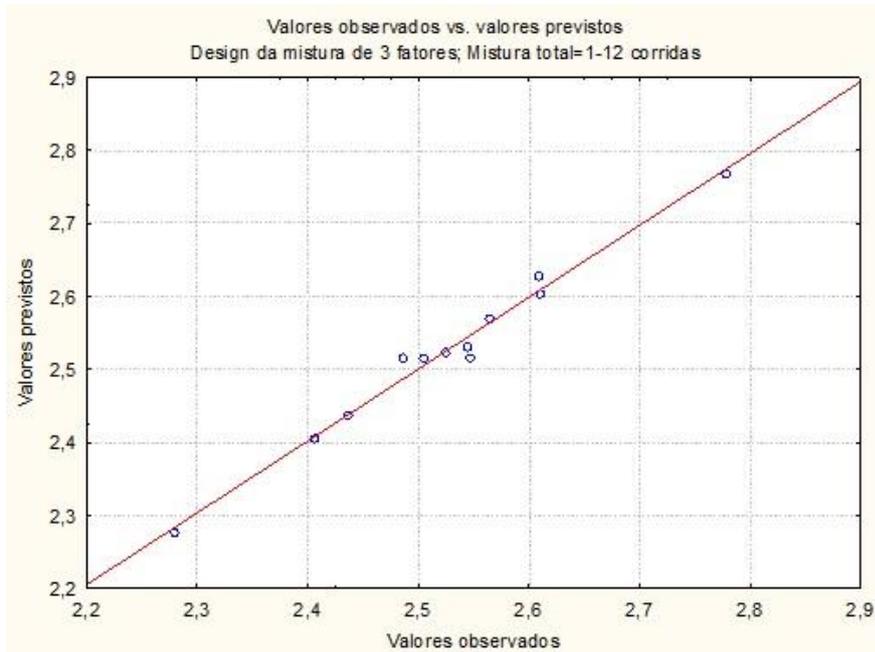
iii. Parâmetros do modelo:

Componentes; Var.:tan delta; R ² =0,9838; Ajuste:0,9745 Design de mistura de 3 fatores; Mistura total=1-12 corridas						
Fator	Coeff.	Std.Err.	t(7)	p	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt
(A)PS1	2,768654	0,016732	165,4709	0,000000	2,729089	2,808219
(B)PS2	2,569916	0,018635	137,9050	0,000000	2,525850	2,613981
(C)HIPS	2,277416	0,016732	136,1116	0,000000	2,237851	2,316981
AB	-0,260534	0,083607	-3,1162	0,016934	-0,458233	-0,062835
BC	0,052586	0,083607	0,6290	0,549338	-0,145113	0,250285

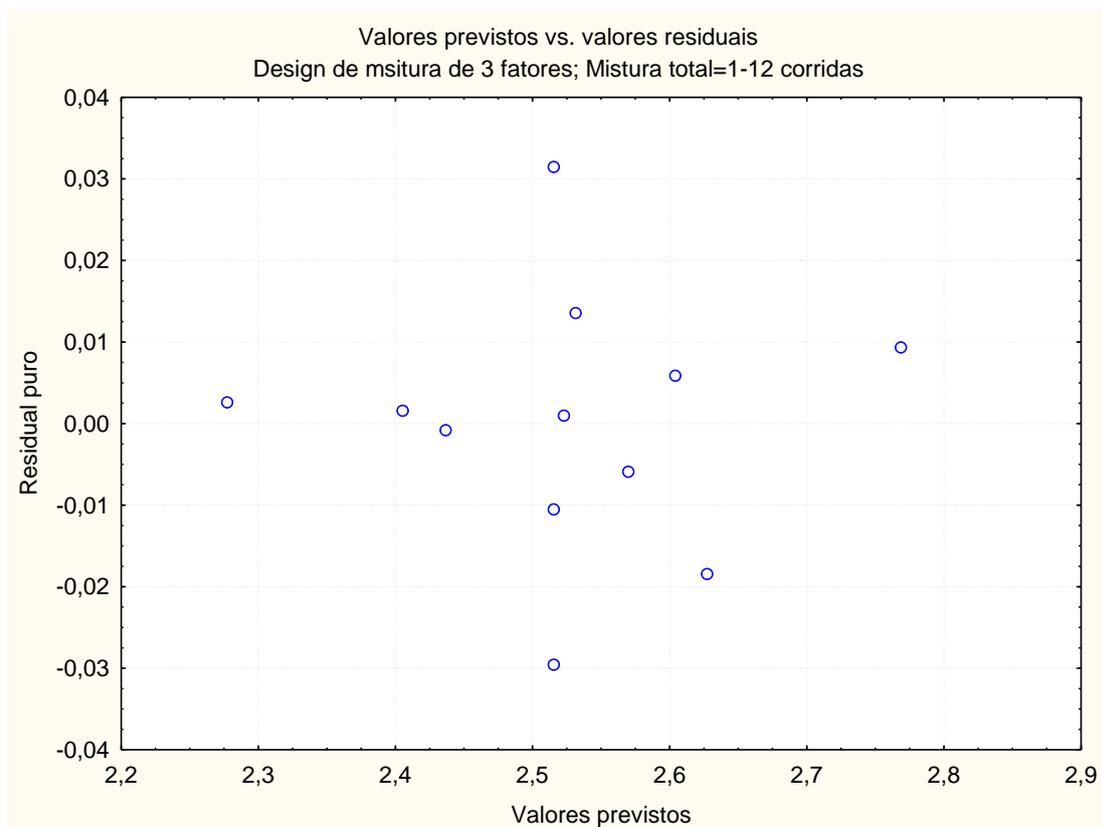


iv. Gráficos de diagnose:

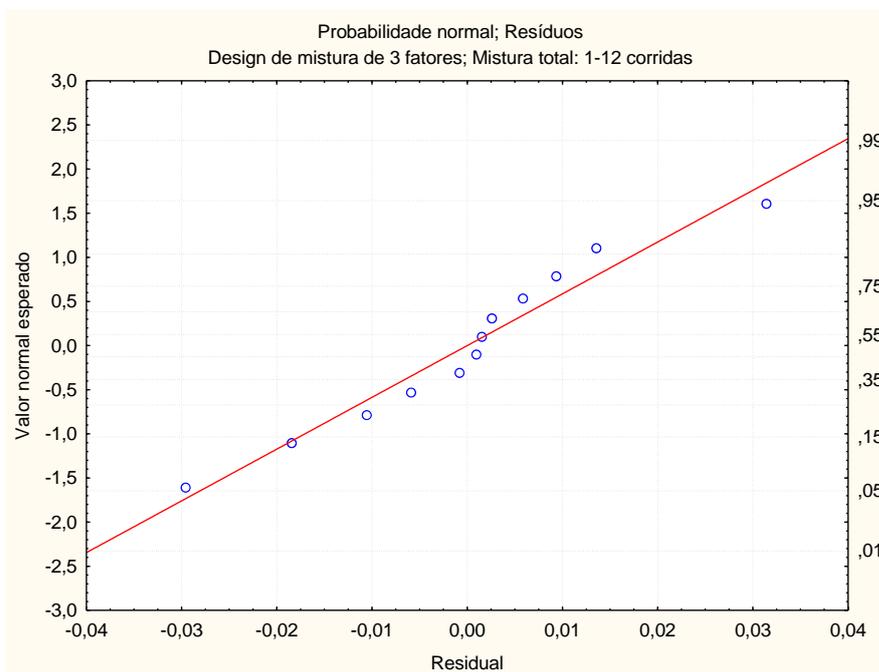
Valor real versus valor previsto pelo modelo:



Residual puro versus valor previsto pelo modelo:



Verificação da normalidade do erro experimental:



IX. DMA – T pico:

i. Escolha do modelo:

Modelo de ANOVA; Var.:T pico Design de mistura de 3 fatores										
Modelo	SS Efeito	df Efeito	MS Efeito	SS Erro	df Erro	MS Erro	F	p	R ²	R ² ajustado
Linear	5,436266	2	2,718133	3,480400	9	0,386711	7,028846	0,014502	0,609675	0,522936
Quadratico	1,278096	2	0,639048	2,202305	7	0,314615	2,031206	0,201543	0,753013	0,611877
Cubico especial	0,080953	1	0,080953	2,121352	6	0,353559	0,228965	0,649230	0,762091	0,563834
Ajuste total	8,916667	11	0,810606							

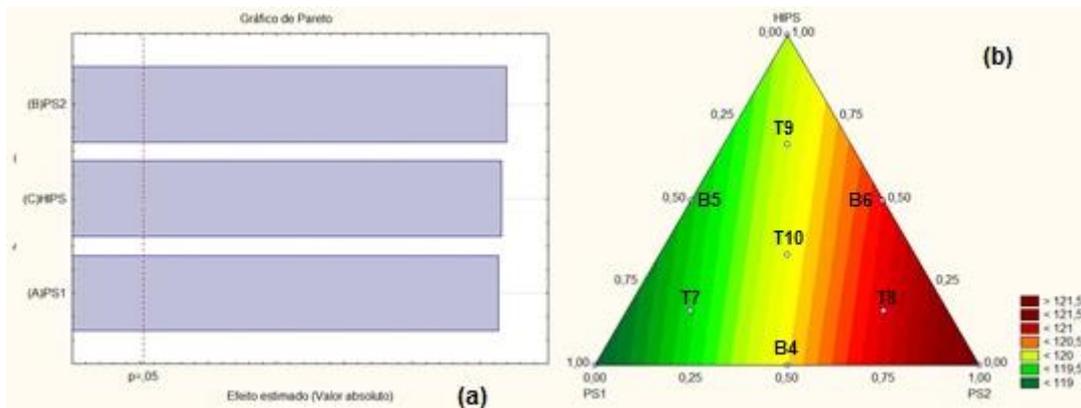
ii. ANOVA do modelo:

ANOVA; Var.: T pico					
	SS	df	MS	F	p
Modelo	6,795314	5	1,359063	3,843952	0,065883
Erro total	2,121352	6	0,353559		
Falta de ajuste	2,121352	4	0,530338		
Erro puro	0,000000	2	0,000000		
Ajuste total	8,916667	11	0,810606		

iii. Parâmetros do modelo:

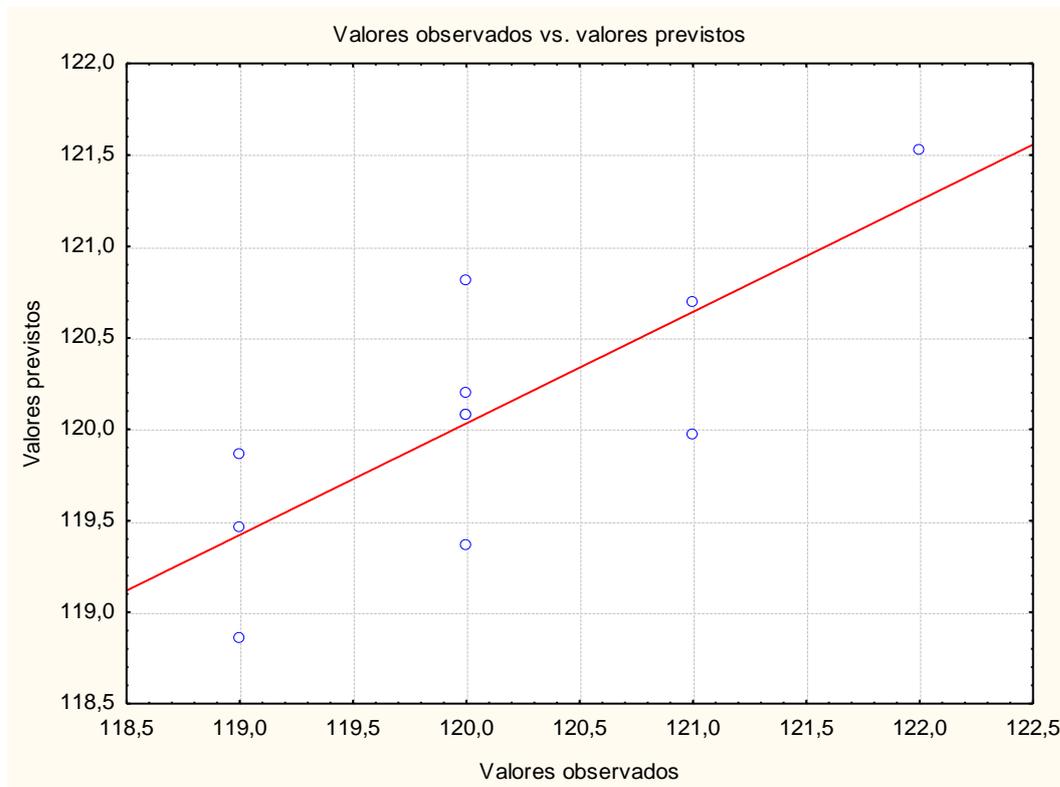
Coefficientes; Var.:T pico; R²=0,6097; Ajuste:0,5229
 Design da mistura de 3 fatores

Fator	Coeff.	Std.Err.	t(9)	p	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt
(A)PS1	118,8619	0,451136	263,4724	0,000000	117,8413	119,8824
(B)PS2	121,5230	0,451136	269,3710	0,000000	120,5024	122,5435
(C)HIPS	119,8652	0,451136	265,6963	0,000000	118,8446	120,8857

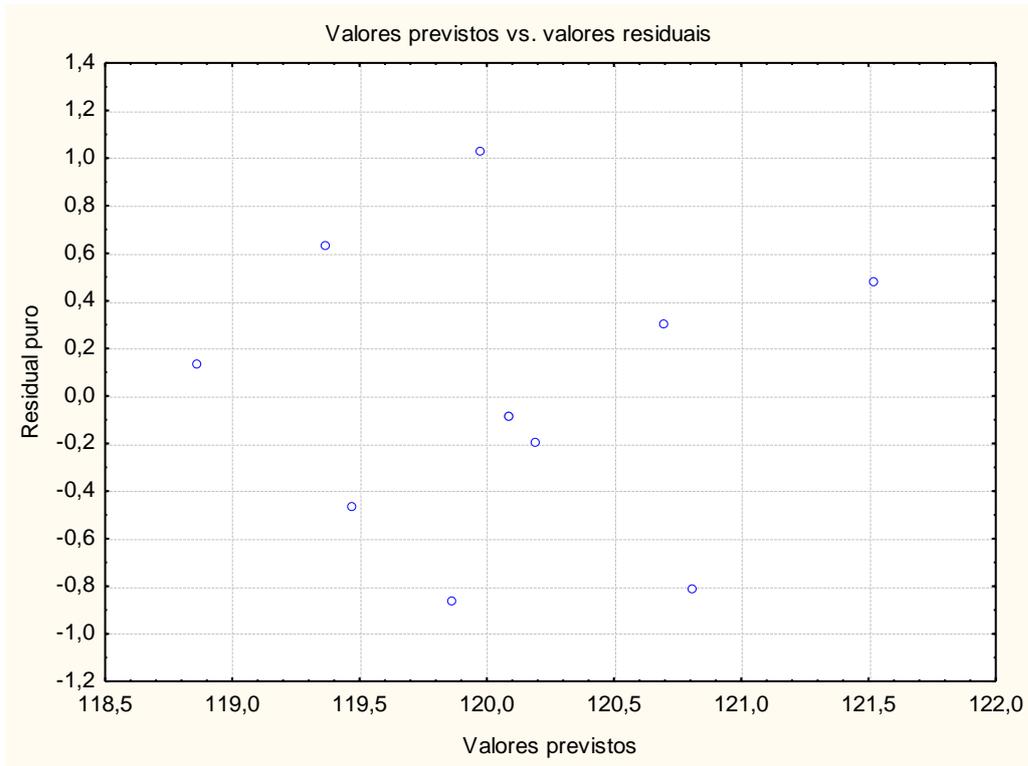


iv. Gráficos de diagnose:

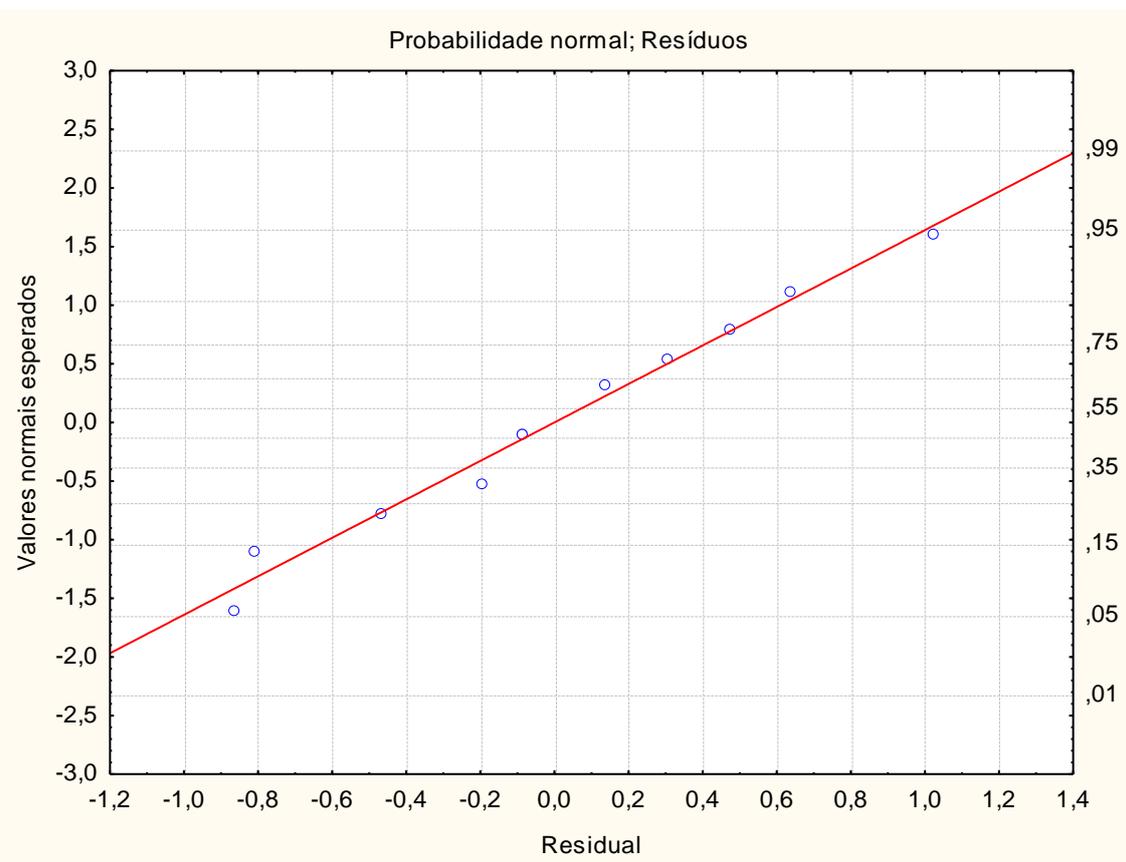
Valor real versus valor previsto pelo modelo:



Residual puro versus valor previsto pelo modelo:



Verificação da normalidade do erro experimental:



X. Resistência do Fundido:

i. Escolha do modelo:

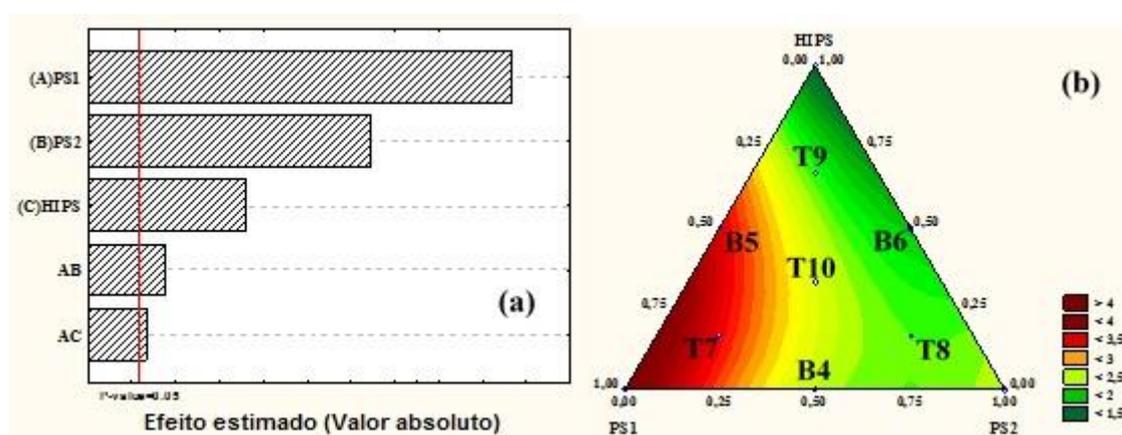
ANOVA; Var.: Resistência do fundido										
Design de mistura de 3 fatores; Mistura total: 1 - 12 corridas										
Modelo	SS Efeito	df Efeito	MS Efeito	SS Erro	df Erro	MS Erro	F	p	R ²	R ² ajustado
Linear	4,933520	2	2,466760	1,301171	9	0,144575	17,06220	0,000867	0,791301	0,744924
Quadrático	0,938768	2	0,469384	0,362403	7	0,051772	9,06639	0,011403	0,941873	0,908658
Cúbico especial	0,000000	0	0,000000	0,362403	7	0,051772			0,941873	0,908658
Ajuste total	6,234692	11	0,566790							

ii. ANOVA do modelo:

Modelo ANOVA; Var.: Resistência do Fundido Design de mistura de 3 fatores; Mistura total: 1- 12 corridas					
	SS	df	MS	F	p
Modelo	5,872289	4	1,468072	28,35657	0,000203
Erro total	0,362403	7	0,051772		
Falta de ajuste	0,203803	5	0,040761	0,51401	0,762837
Erro puro	0,158600	2	0,079300		
Ajuste total	6,234692	11	0,566790		

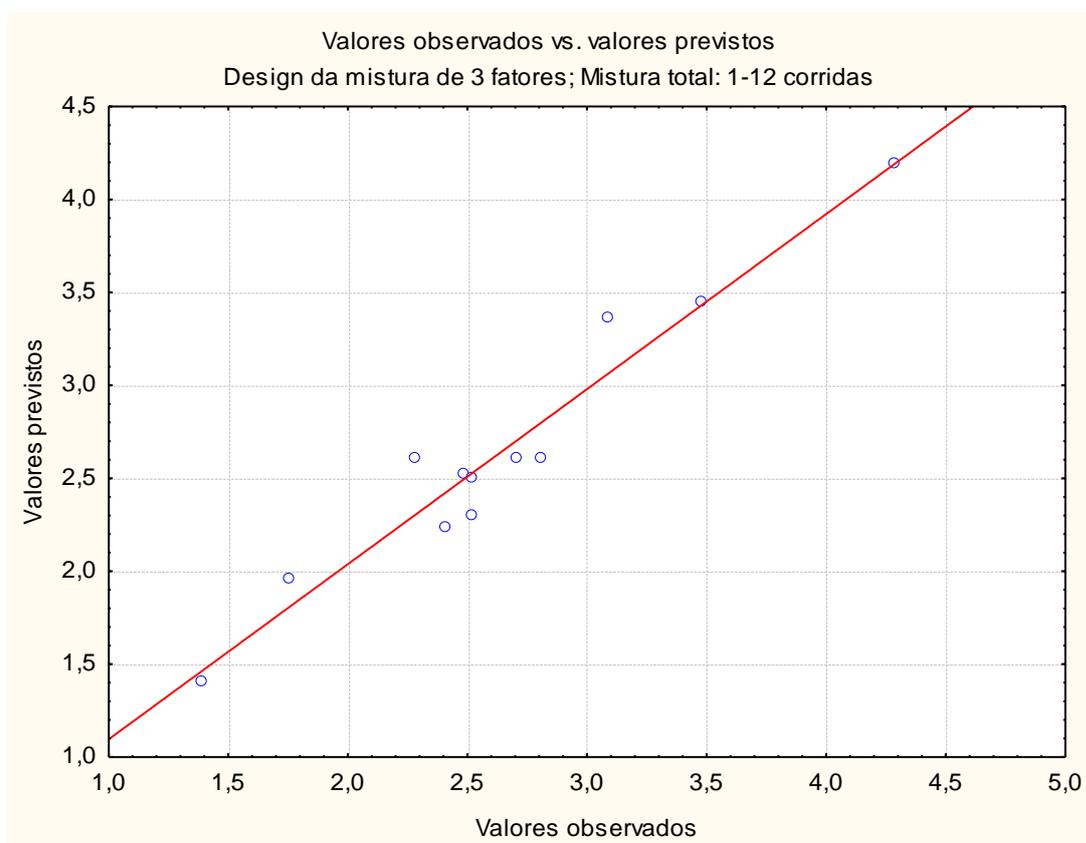
iii. Parâmetros do modelo:

Componentes; Resist. do fundido; R ² =0,9419; Ajuste=0,9087 Design de mistura de 3 fatores; Mistura total: 1 -12 corridas						
Fator	Coef.	Erro	t(7)	p	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt
(A)PS1	4,18888	0,217342	19,27326	0,000000	3,67495	4,70281
(B)PS2	2,51799	0,195142	12,90337	0,000004	2,05655	2,97943
(C)HIPS	1,40204	0,195142	7,18471	0,000180	0,94060	1,86348
AB	-3,41675	0,975094	-3,50402	0,009939	-5,72248	-1,11102
AC	2,59230	0,975094	2,65852	0,032537	0,28657	4,89803

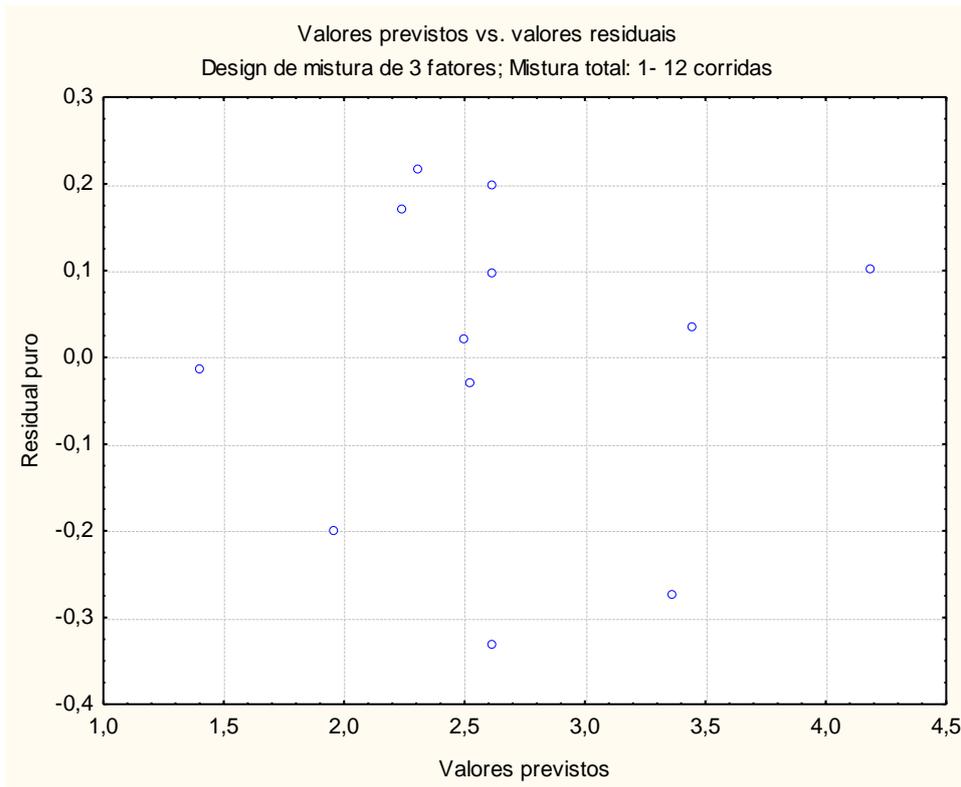


iv. Gráficos de diagnose:

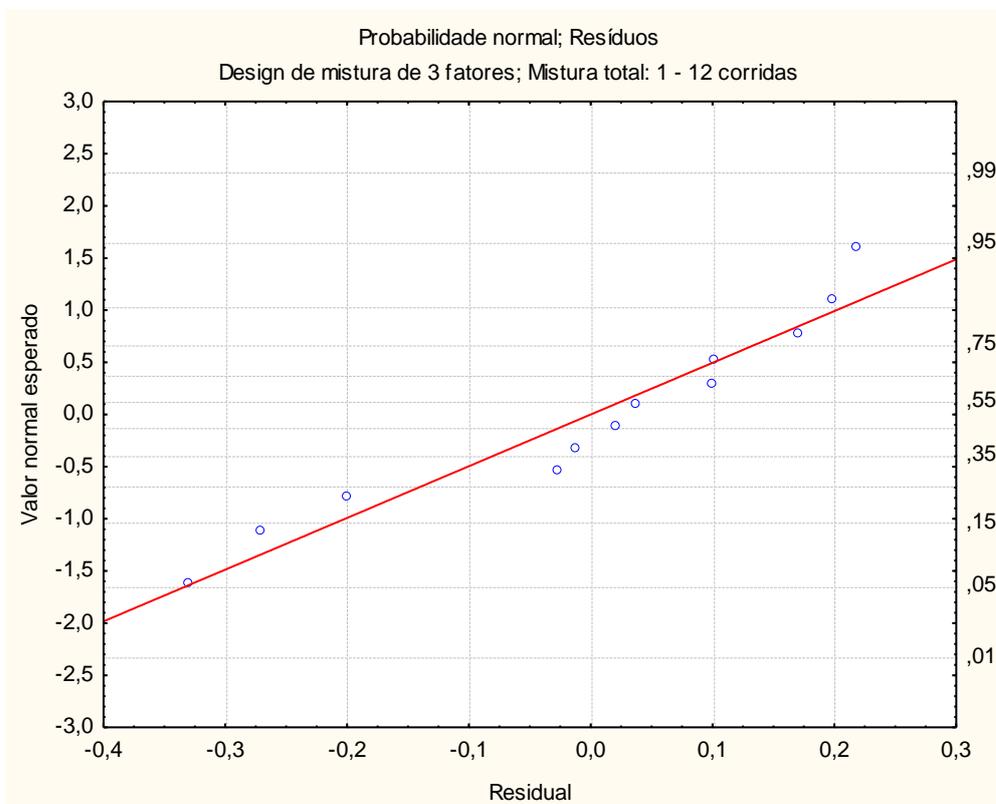
Valor real versus valor previsto pelo modelo:



Residual puro versus valor previsto pelo modelo:



Verificação da normalidade do erro experimental:



XI. *Drawability:*

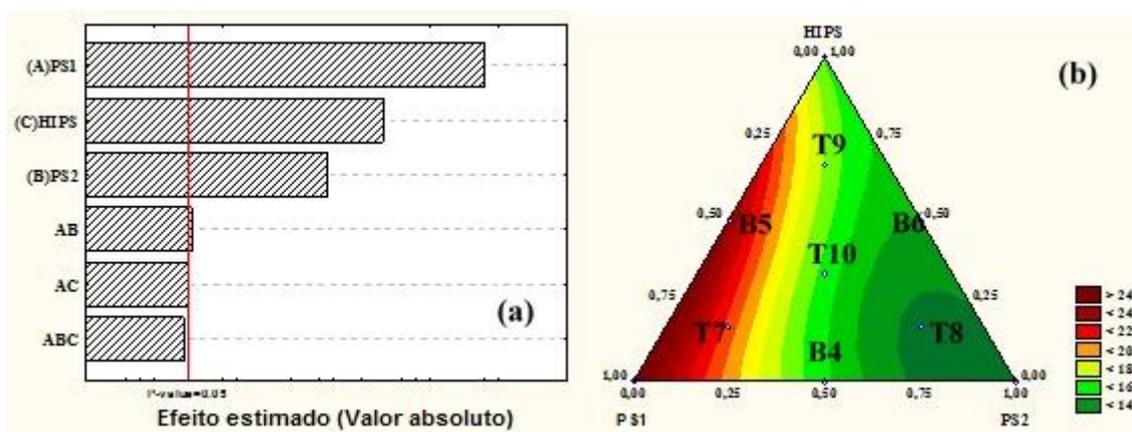
ANOVA; Var.: Drawability Design de mistura de 3 fatores; Mistura total=1 - 12 corridas										
Modelo	SS Efeito	df Efeito	MS Efeito	SS Erro	df Erro	MS Erro	F	p	R ²	R ² ajustado
Linear	169,0938	2	84,54688	36,18623	9	4,020693	21,02794	0,000405	0,823723	0,784550
Quadratico	22,8455	2	11,42277	13,34069	7	1,905813	5,99365	0,030424	0,935012	0,897876
Cubico especial	5,8185	1	5,81854	7,52215	6	1,253692	4,64112	0,074659	0,963357	0,932821
Ajuste total	205,2800	11	18,66182							

i. ANOVA do modelo:

ANOVA; Var.: Drawability Design de mistura de 3 fatores					
	SS	df	MS	F	p
Modelo	197,7579	5	39,55157	31,54809	0,000310
Erro total	7,5221	6	1,25369		
Falta de ajuste	6,5955	4	1,64887	3,55871	0,231207
Erro puro	0,9267	2	0,46333		
Ajuste total	205,2800	11	18,66182		

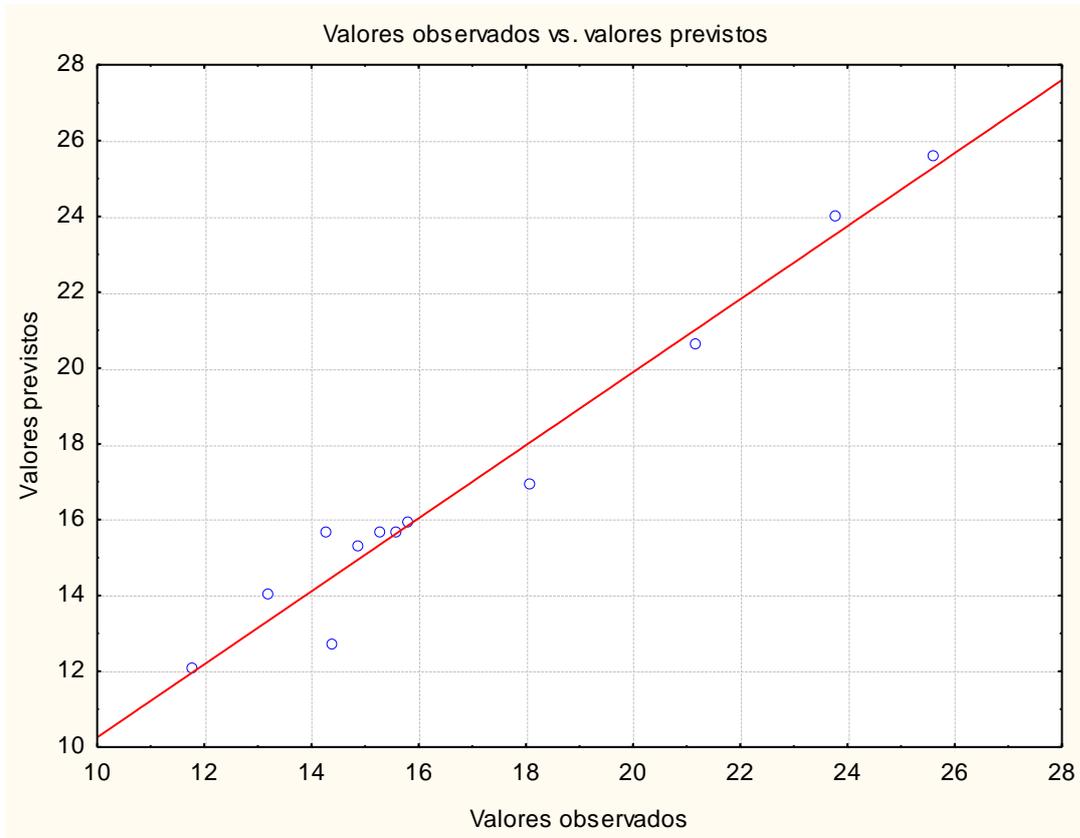
ii. Parâmetros do modelo:

Coeficientes: Drawability; R ² =0,9634; Adj:0,9328 Design da mistura de 3 fatores; Mistura total=1 - 12 corridas						
Fator	Coef.	Erro	t(6)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
(A)PS1	25,6044	1,07998	23,70831	0,000000	22,962	28,24701
(B)PS2	12,0780	0,96740	12,48496	0,000016	9,711	14,44512
(C)HIPS	15,9069	0,96740	16,44288	0,000003	13,540	18,27402
AB	-14,2419	5,36744	-2,65339	0,037857	-27,376	-1,10825
AC	13,0261	5,36744	2,42688	0,051380	-0,108	26,15976
ABC	-56,3570	26,15990	-2,15433	0,074659	-120,368	7,65400

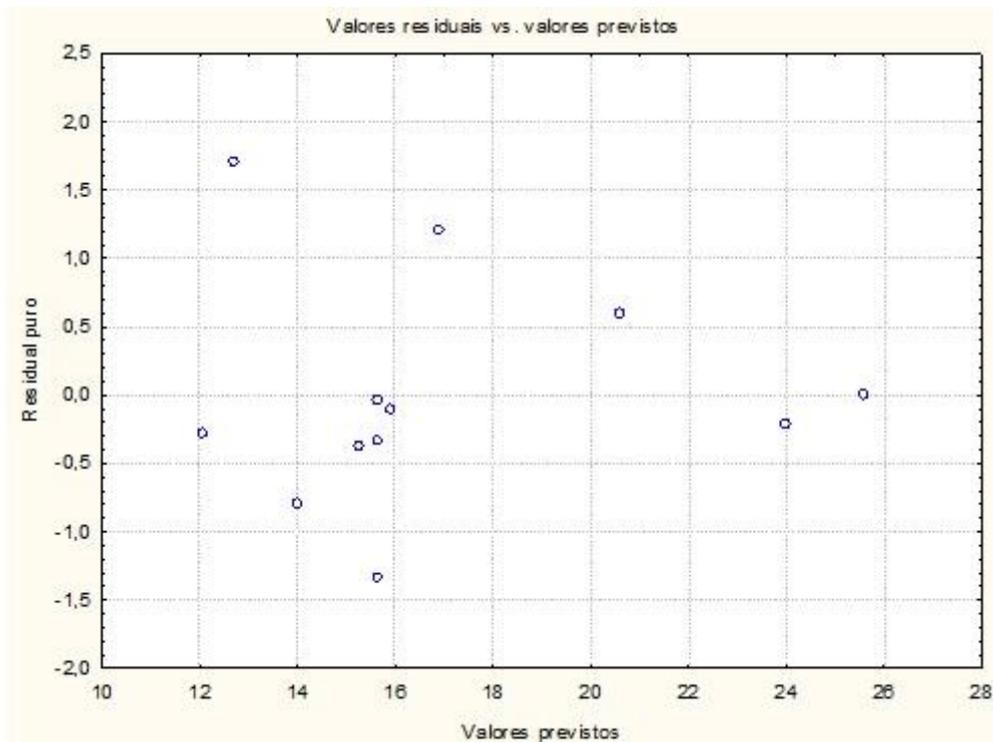


iii. Gráficos de diagnose:

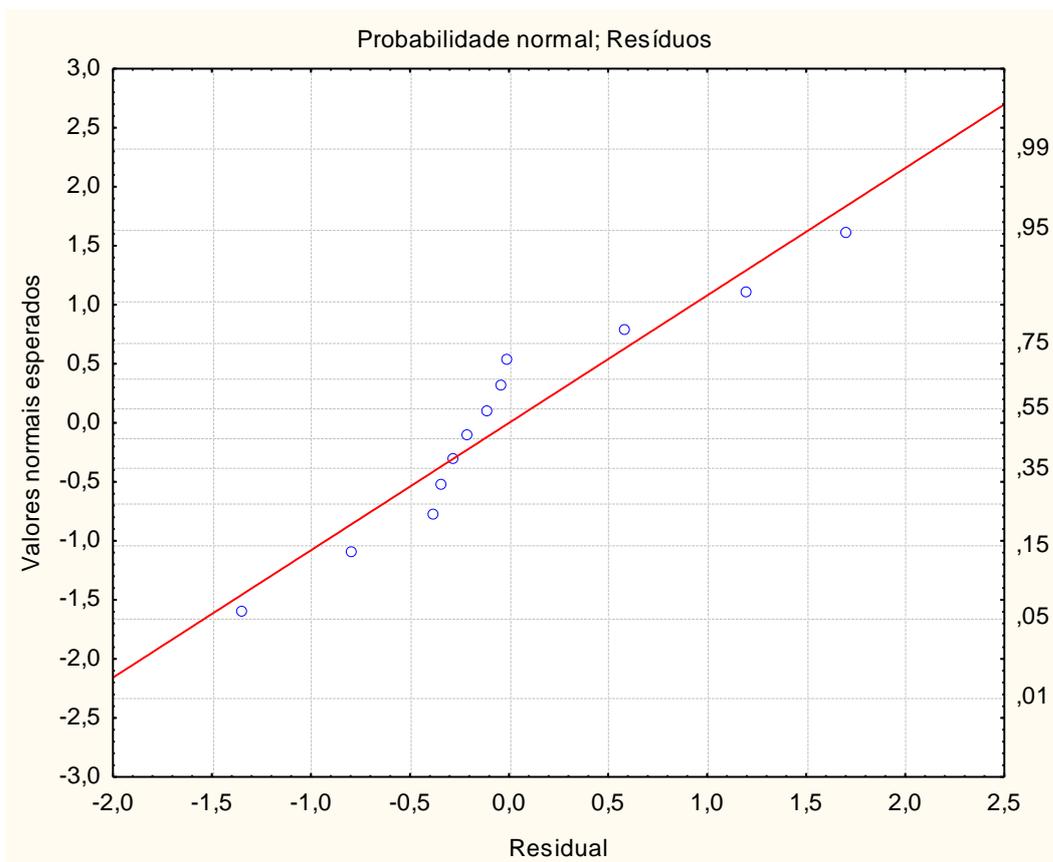
Valor real versus valor previsto pelo modelo:



Residual puro versus valor previsto pelo modelo:



Verificação da normalidade do erro experimental:



XII. Viscosidade elongacional:

i. Escolha do modelo:

ANOVA; Var.:Viscosidade elongacional
Design de mistura de 3 fatores: Mistura total: 1- 12 corridas

Modelo	SS Efeito	df Efeito	MS Efeito	SS Erro	df Erro	Erro	F	p	R ²	R ² Ajustado
Linear	5,895378E+09	2	2,947689E+09	3,695663E+09	9	410629197	7,178469	0,013684	0,614676	0,529048
Quadrático	2,022479E+09	2	1,011240E+09	1,673184E+09	7	239026226	4,230664	0,062442	0,825547	0,725860
Cúbico especial	8,240458E+08	1	8,240458E+08	8,491378E+08	6	141522967	5,822700	0,052358	0,911466	0,837687
Ajuste total	9,591040E+09	11	8,719128E+08							

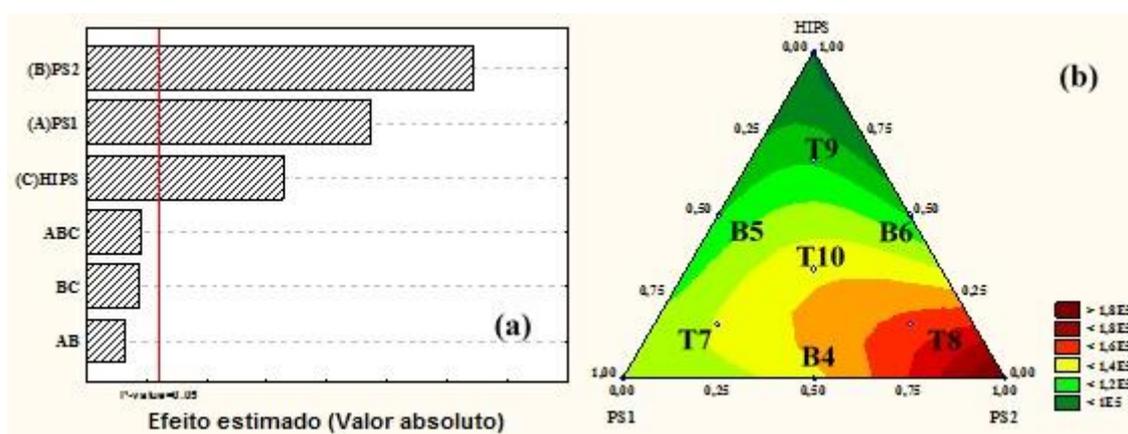
ii. ANOVA do modelo:

ANOVA; Var.:Viscosidade elongacional
Design de mistura de 3 fatores:
Mistura total: 1- 12 corridas

	SS	df	MS	F	p
Modelo	8,741903E+09	5	1,748381E+09	12,35404	0,004109
Erro total	8,491378E+08	6	1,415230E+08		
Falta de ajuste	7,809311E+08	4	1,952328E+08	5,72474	0,154197
Erro puro	6,820667E+07	2	3,410333E+07		
Ajuste total	9,591040E+09	11	8,719128E+08		

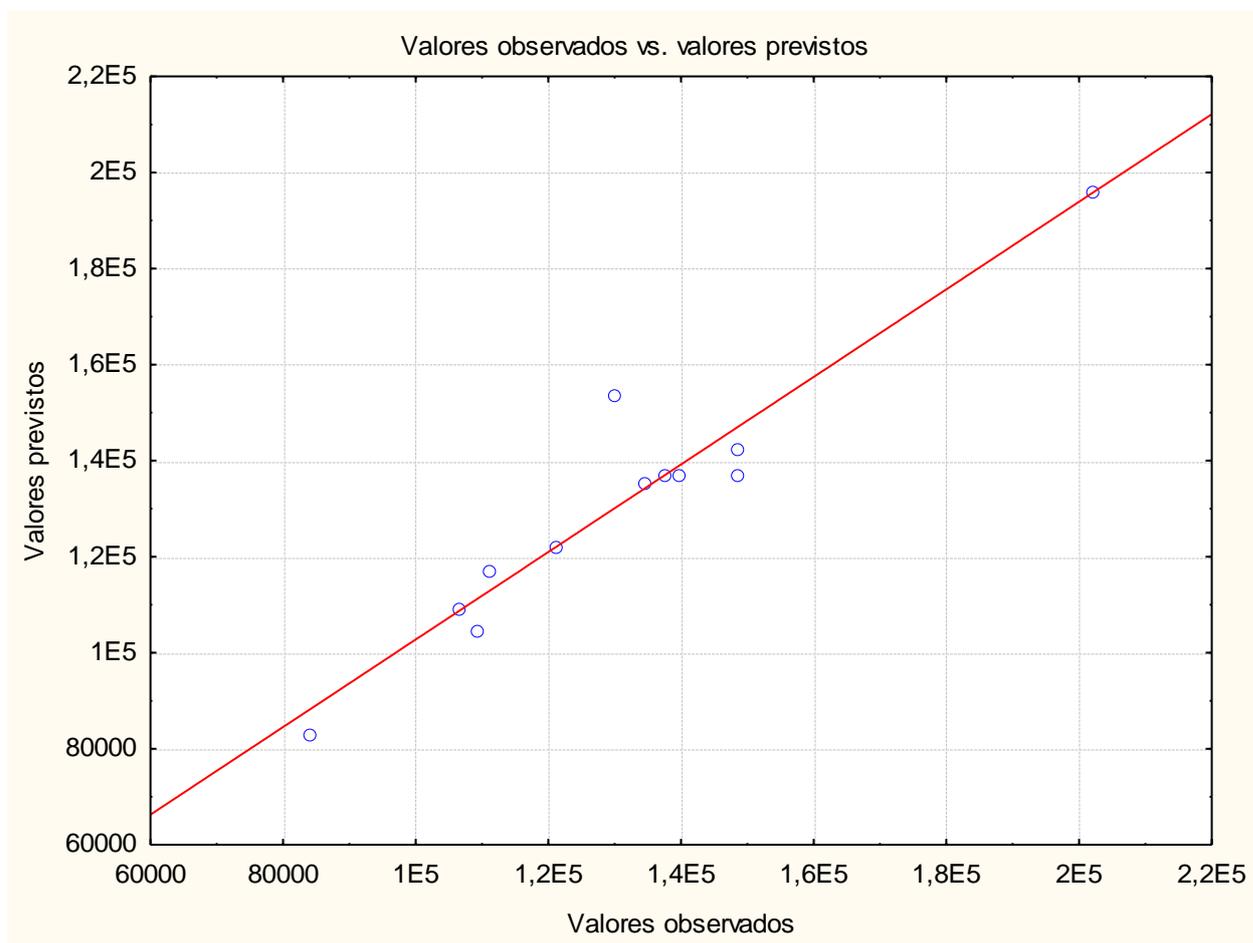
iii. Parâmetros do modelo:

Coeficientes; Viscosidade elongacional; $R^2=0,9115$; $Aj.:0,8377$ Design de mistura de 3 fatores: Mistura total: 1- 12 corridas						
Fator	Coefic.	Erro	t(6)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
(A)PS1	82969	10278,4	8,07220	0,000194	57819	108119
(B)PS2	195912	11474,5	17,07377	0,000003	167835	223989
(C)HIPS	135247	10278,4	13,15838	0,000012	110097	160397
AB	10724	57027,6	0,18804	0,857043	-128818	150265
BC	-244900	57027,6	-4,29441	0,005124	-384441	-105358
ABC	670682	277942,0	2,41303	0,052358	-9418	1350781

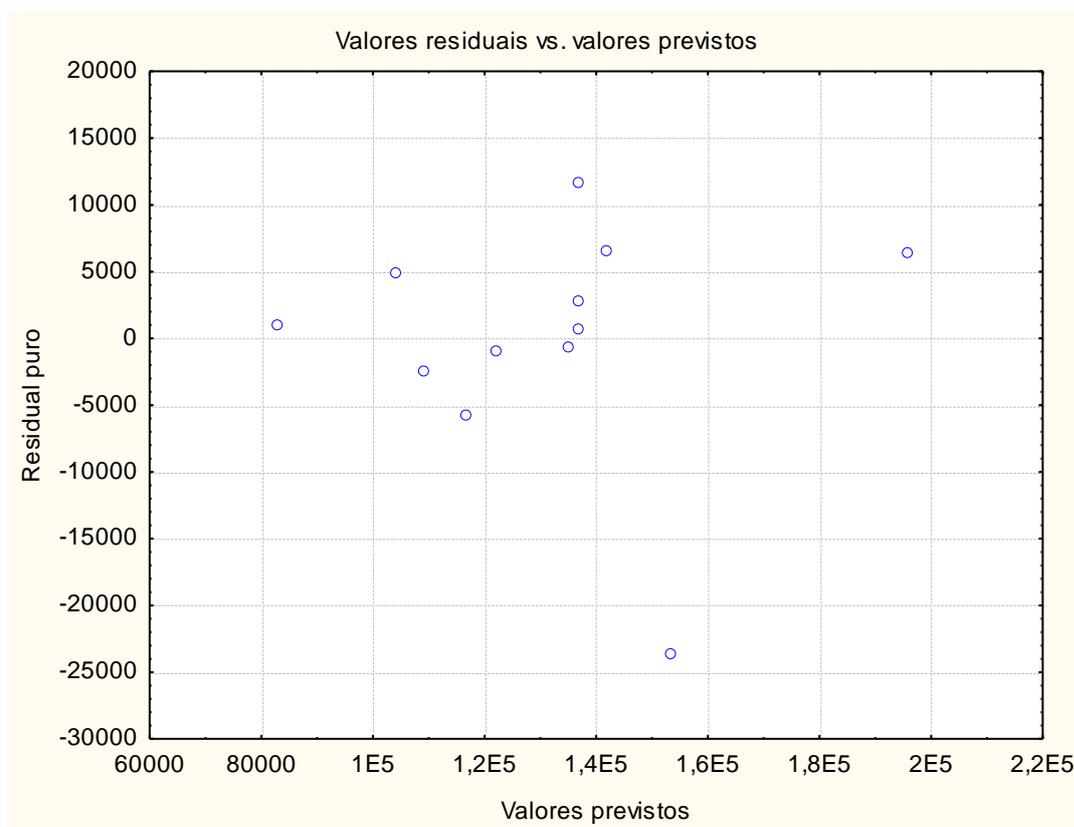


iv. Gráficos de diagnose:

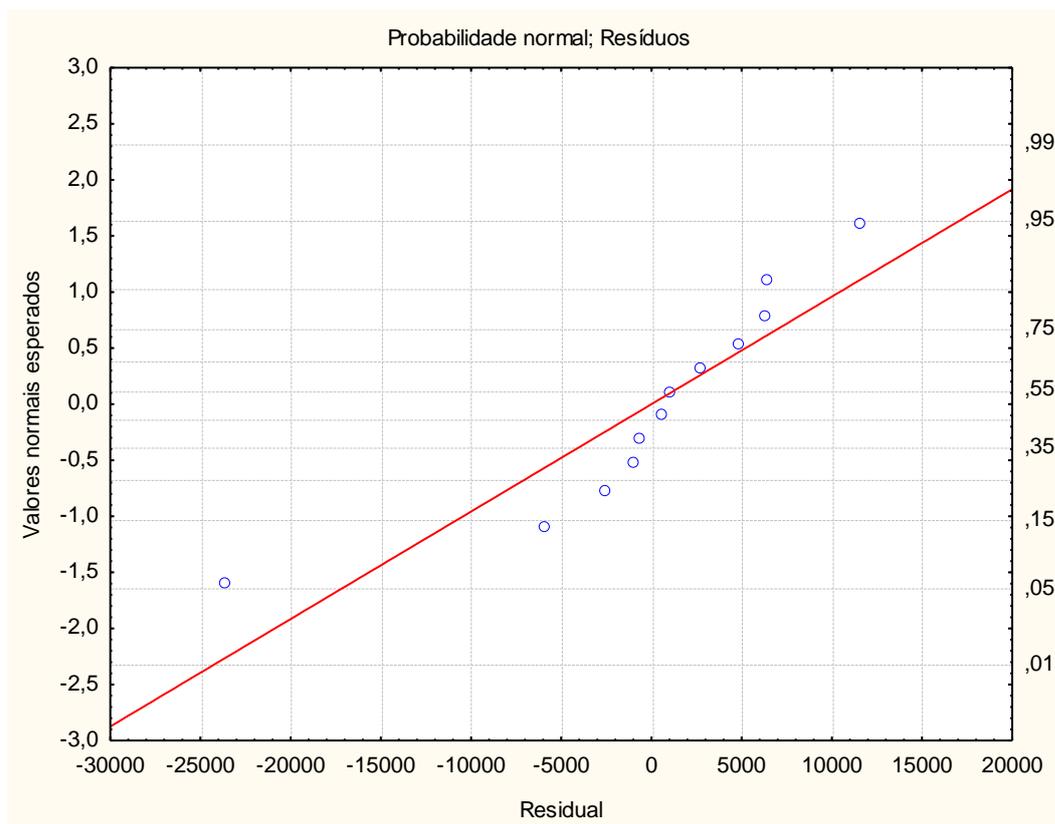
Valor real versus valor previsto pelo modelo:



Residual puro versus valor previsto pelo modelo:



Verificação da normalidade do erro experimental:



XIII. Viscosidade complexa:

i. Escolha do modelo:

Modelo de ANOVA; Viscosidade complexa Design de mistura de 3 fatores; Mistura total= 1-12 corridas										
Modelo	SS Efeito	df Efeito	MS Efeito	SS Erro	df Erro	MS Erro	F	p	R ²	R ² ajustado
Linear	8326656	2	4163328	5568313	9	618701,4	6,729139	0,016327	0,599257	0,510203
Quadrático	2619387	1	2619387	2948926	8	368615,7	7,106010	0,028552	0,787770	0,708184
Ajuste total	13894969	11	1263179							

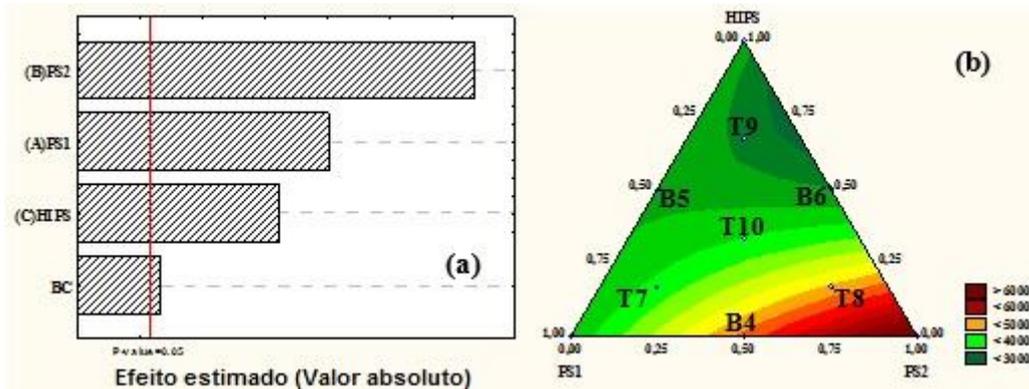
ii. ANOVA do modelo:

ANOVA; Viscosidade complexa Design de mistura de 3 fatores; Mistura total= 1-12 corridas					
	SS	df	MS	F	p
Modelo	10946043	3	3648681	9,8983	0,004548
Erro total	2948926	8	368616		
Falta de ajuste	2945828	6	490971	316,9602	0,003148
Erro puro	3098	2	1549		
Ajuste total	13894969	11	1263179		

iii. Parâmetros do modelo:

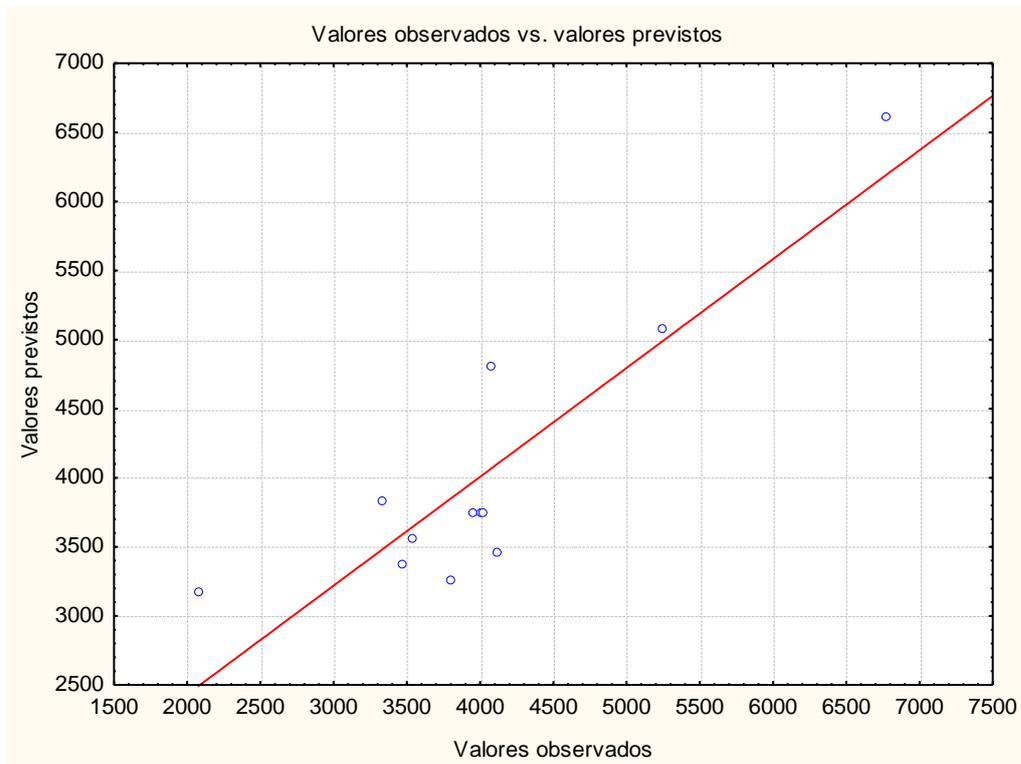
Coefficientes; Viscosidade complexa; $R^2=0,7878$; Ajst.:0,7082
 Design de mistura de 3 fatores;
 Mistura total= 1-12 corridas

Fator	Coeff.	Std.Err.	t(8)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
(A)PS1	3555,11	440,624	8,06836	0,000041	2539,0	4571,190
(B)PS2	6608,99	519,747	12,71579	0,000001	5410,5	7807,527
(C)HIPS	3373,19	519,747	6,49007	0,000190	2174,7	4571,730
BC	-6918,90	2595,518	-2,66571	0,028552	-12904,2	-933,623

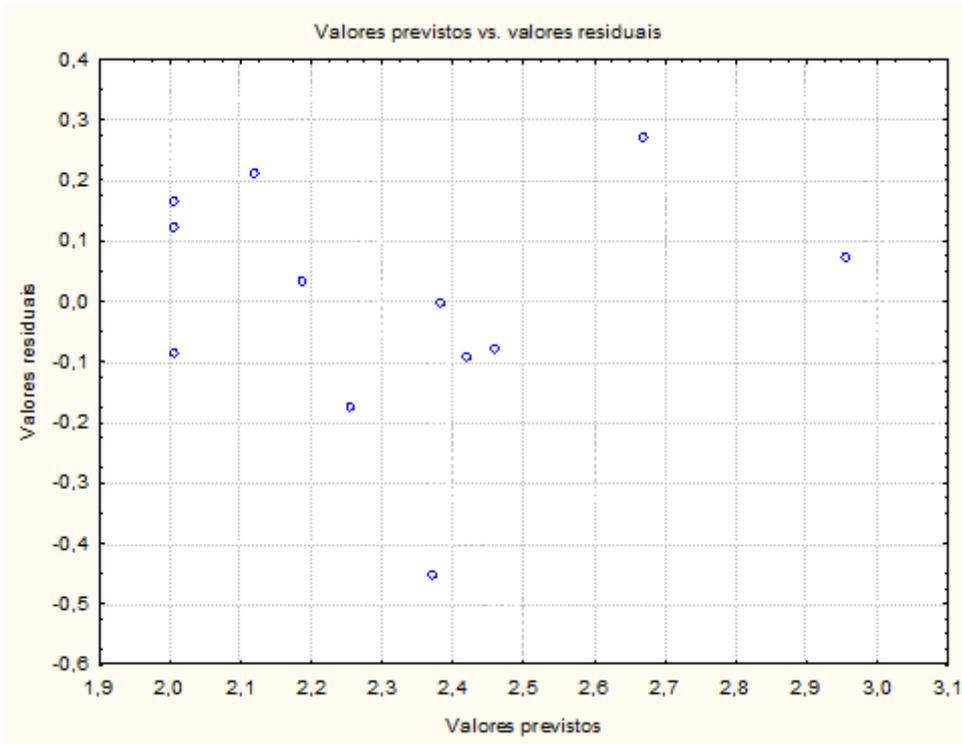


iv. Gráficos de diagnose:

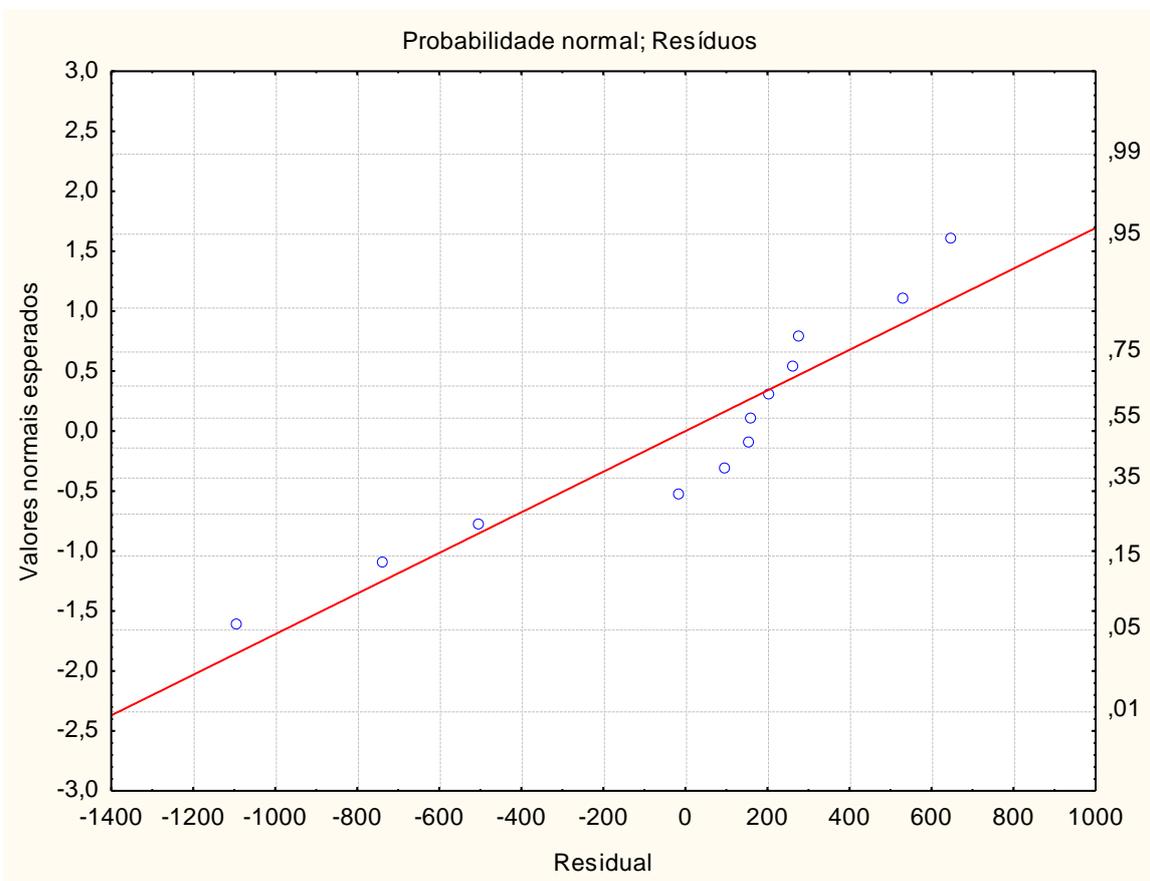
Valor real versus valor previsto pelo modelo:



Residual puro versus valor previsto pelo modelo:



Verificação da normalidade do erro experimental:



XIV. Cot δ :

v. Escolha do modelo:

ANOVA; Var.:Cot delta
Design de mistura de 3 fatores; Mistura total=1-12 corridas

Modelo	SS Efeito	df Efeito	MS Efeito	SS Erro	df Erro	MS Erro	F	p	R ²	R ² Ajuste
Linear	0,194564	2	0,097282	1,147528	9	0,127503	0,762977	0,494214	0,144971	0,000000
Quadrático	0,506982	1	0,506982	0,640545	8	0,080068	6,331885	0,036014	0,522726	0,343748
Cúbico especial	0,218459	1	0,218459	0,422087	7	0,060298	3,622974	0,098710	0,685501	0,505787
Ajuste total	1,342092	11	0,122008							

vi. ANOVA do modelo:

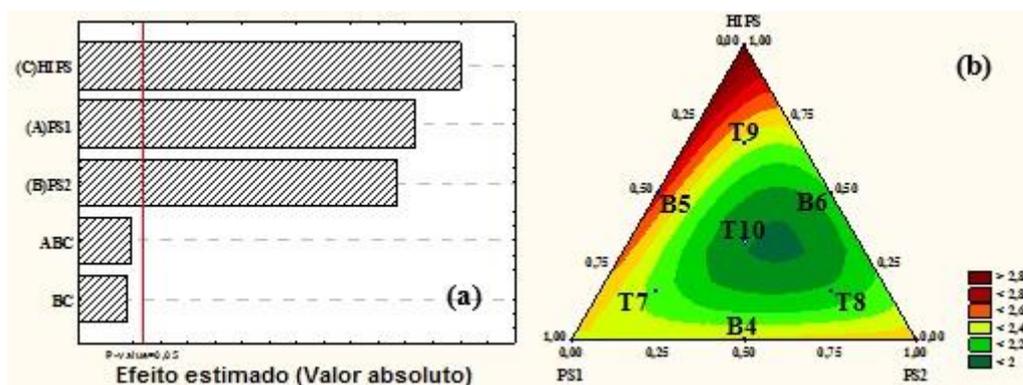
ANOVA; Var.:Cot delta
Design de mistura de 3 fatores;
Mistura total=1-12 corridas

Modelo	SS	df	MS	F	p
Modelo	0,920005	4	0,230001	3,814400	0,059300
Erro total	0,422087	7	0,060298		
Falta de ajuste	0,386020	5	0,077204	4,281185	0,200128
Erro puro	0,036067	2	0,018033		
Ajuste total	1,342092	11	0,122008		

vii. Parâmetros do modelo:

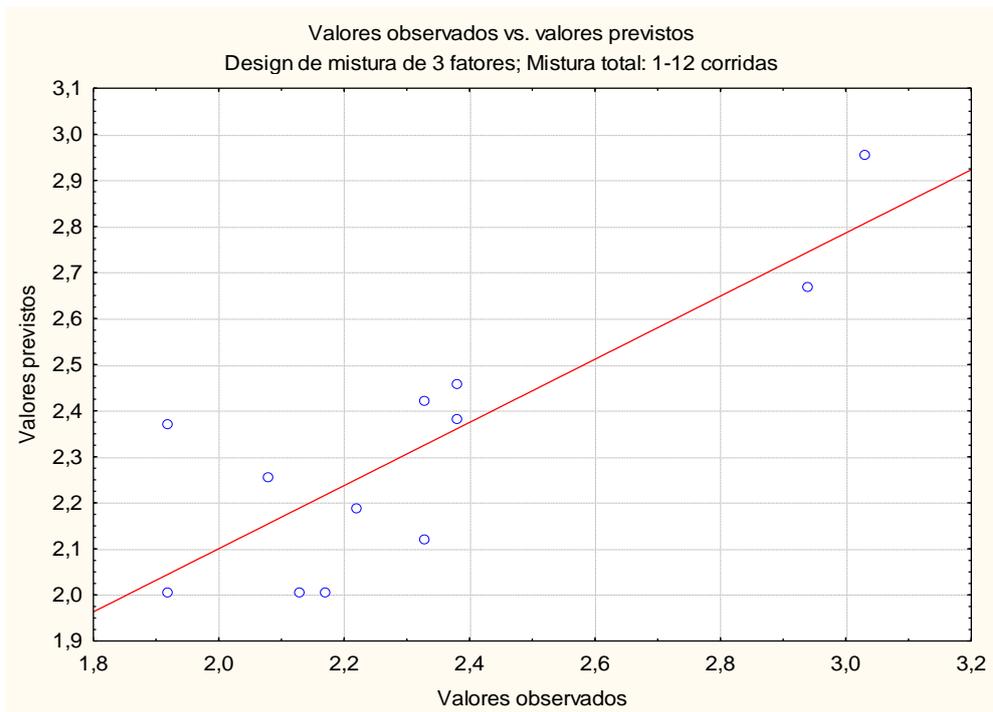
Coeficiente; Cot delta; R²=0,6855; Aj:0,5058
Design de mistura de 3 fatores

Fator	Coef.	Erro	t(7)	p	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt
(A)PS1	2,38216	0,192678	12,36344	0,000005	1,9265	2,837770
(B)PS2	2,45816	0,210918	11,65460	0,000008	1,9594	2,956903
(C)HIPS	2,95513	0,210918	14,01081	0,000002	2,4564	3,453872
BC	-2,08366	1,164693	-1,78902	0,116745	-4,8377	0,670404
ABC	-9,76232	5,128858	-1,90341	0,098710	-21,8901	2,365496

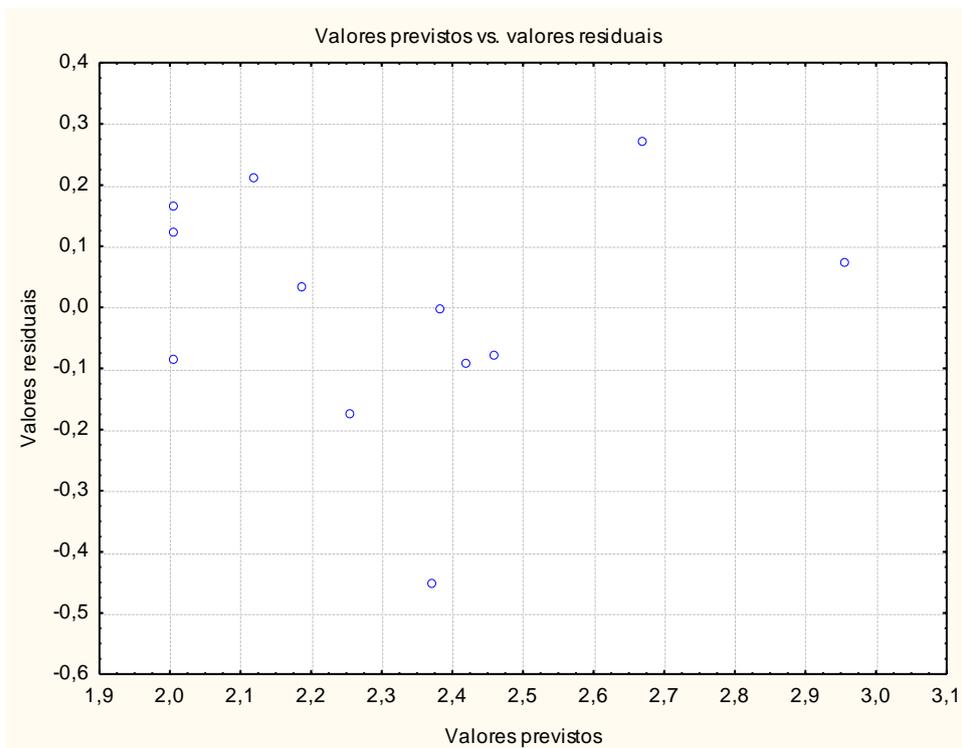


viii. Gráficos de diagnose:

Valor real versus valor previsto pelo modelo:



Residual puro versus valor previsto pelo modelo:



ANEXO B – GRÁFICOS DA ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA

Figura 27: Curva do módulo de $\text{Tan } \delta$ da análise mecânica dinâmica das misturas PS / HIPS para os polímeros puros

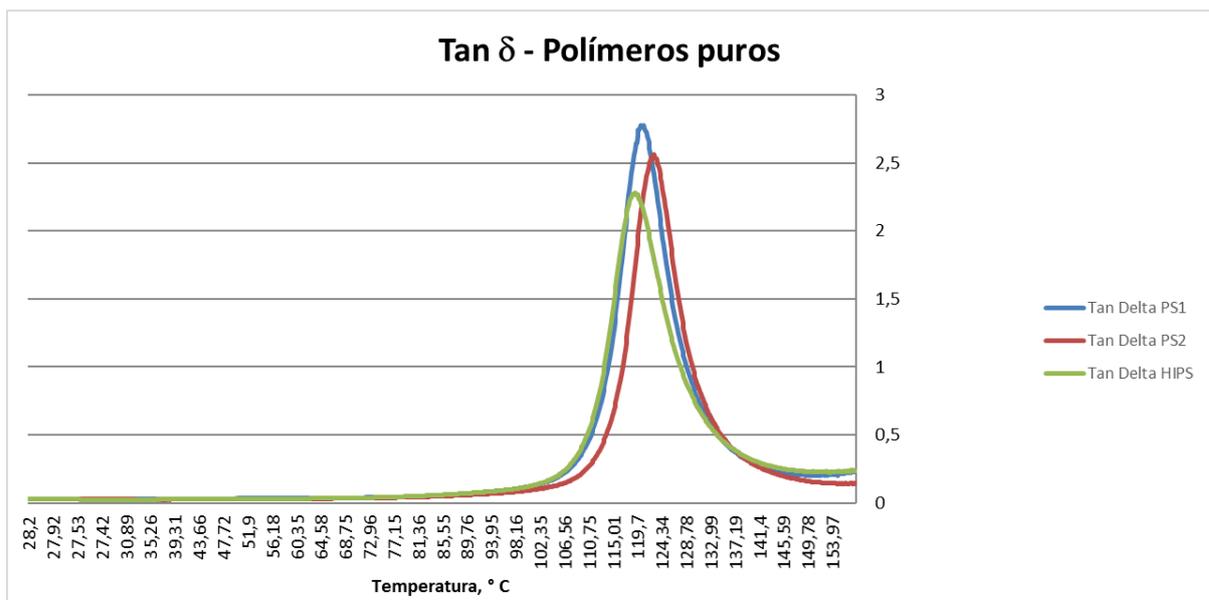


Figura 28: Curva do módulo de $\text{Tan } \delta$ da análise mecânica dinâmica das misturas PS / HIPS para as composições binárias

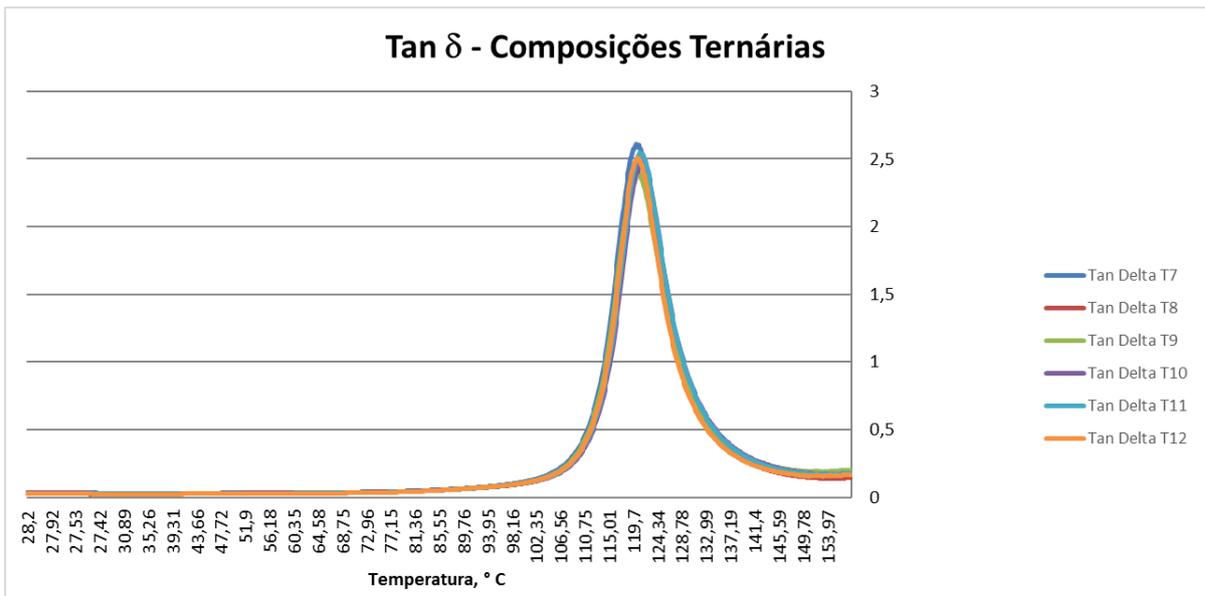
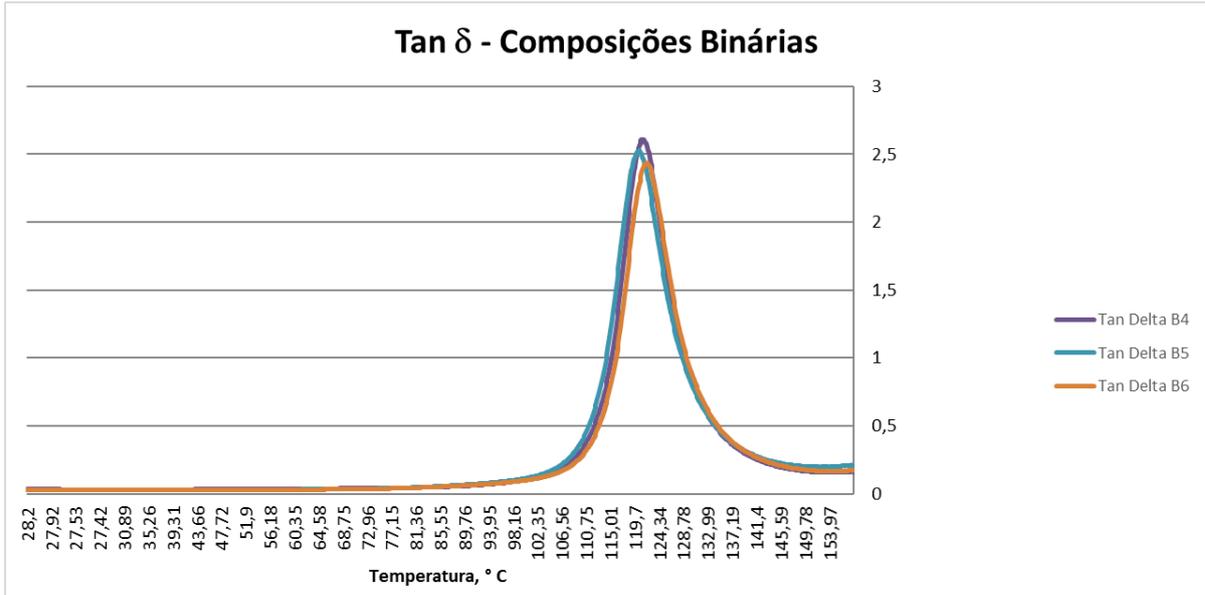


Figura 29: Curva do módulo de Tan δ da análise mecânica dinâmica das misturas PS / HIPS para as composições ternárias

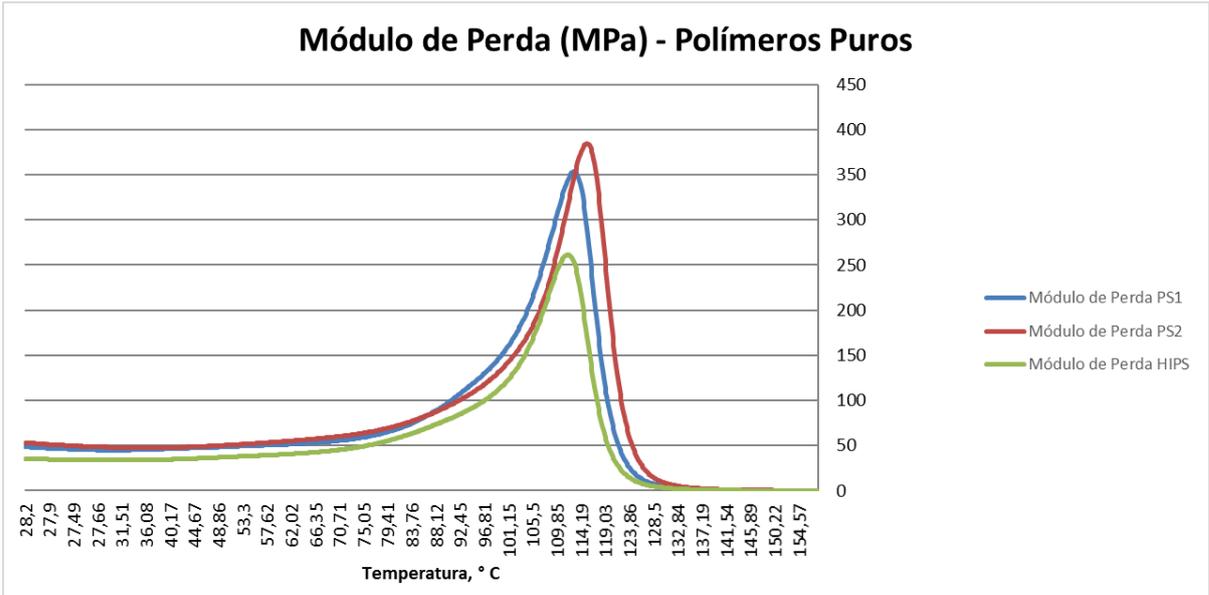


Figura 30: Curvas do módulo de perda da análise mecânica dinâmica das misturas PS / HIPS para os polímeros puros

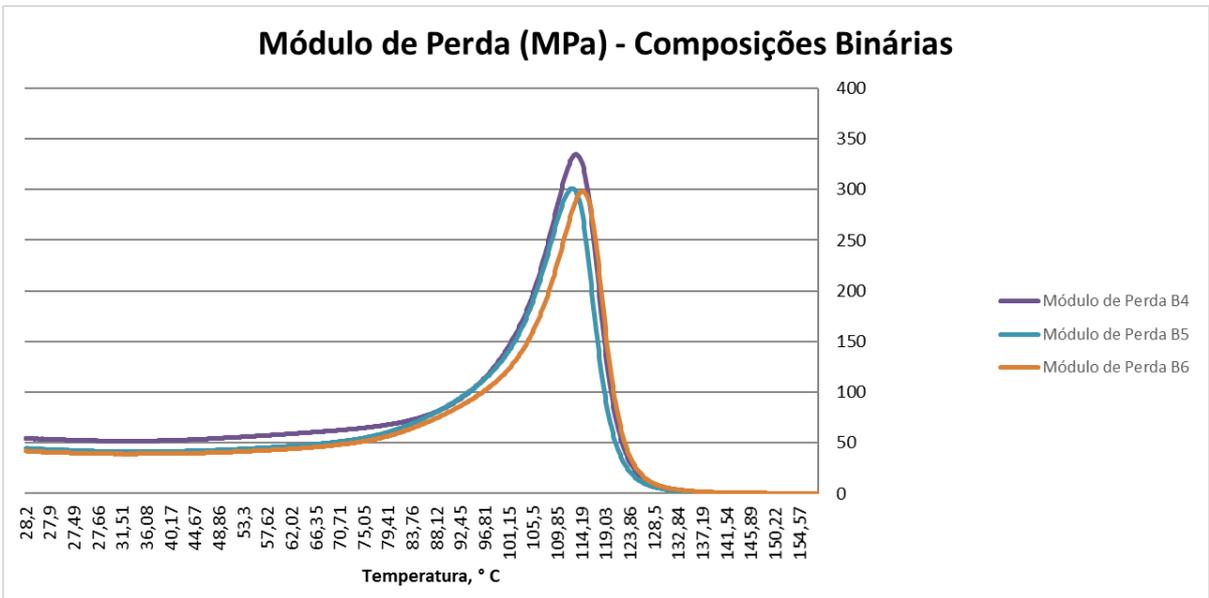


Figura 31: Curvas do módulo de perda da análise mecânica dinâmica das misturas PS / HIPS para as composições binárias

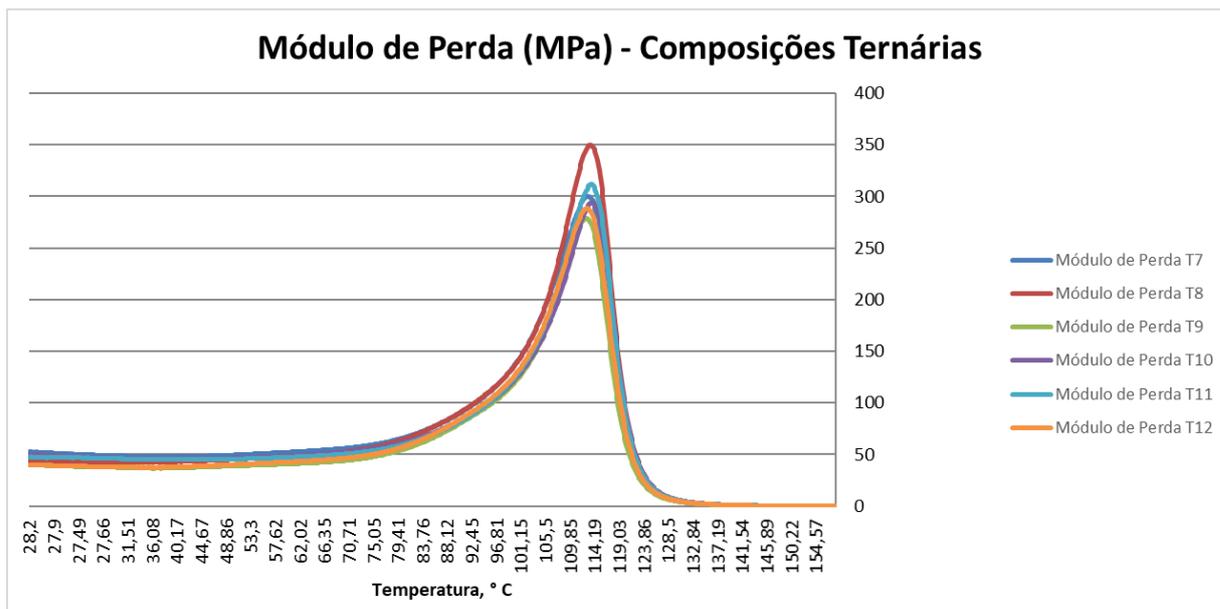


Figura 32: Curvas do módulo de perda da análise mecânica dinâmica das misturas PS / HIPS para as composições ternárias

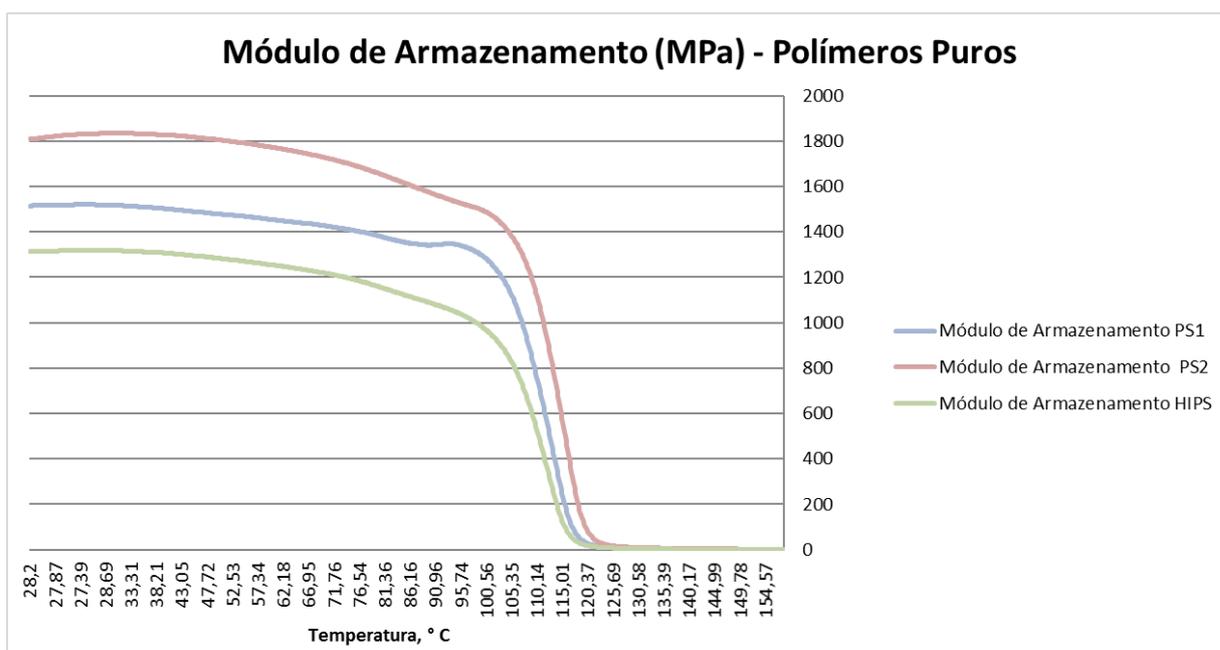


Figura 33: Curvas de módulo de armazenamento da análise mecânica dinâmica das misturas PS/ HIPS para os polímeros puros

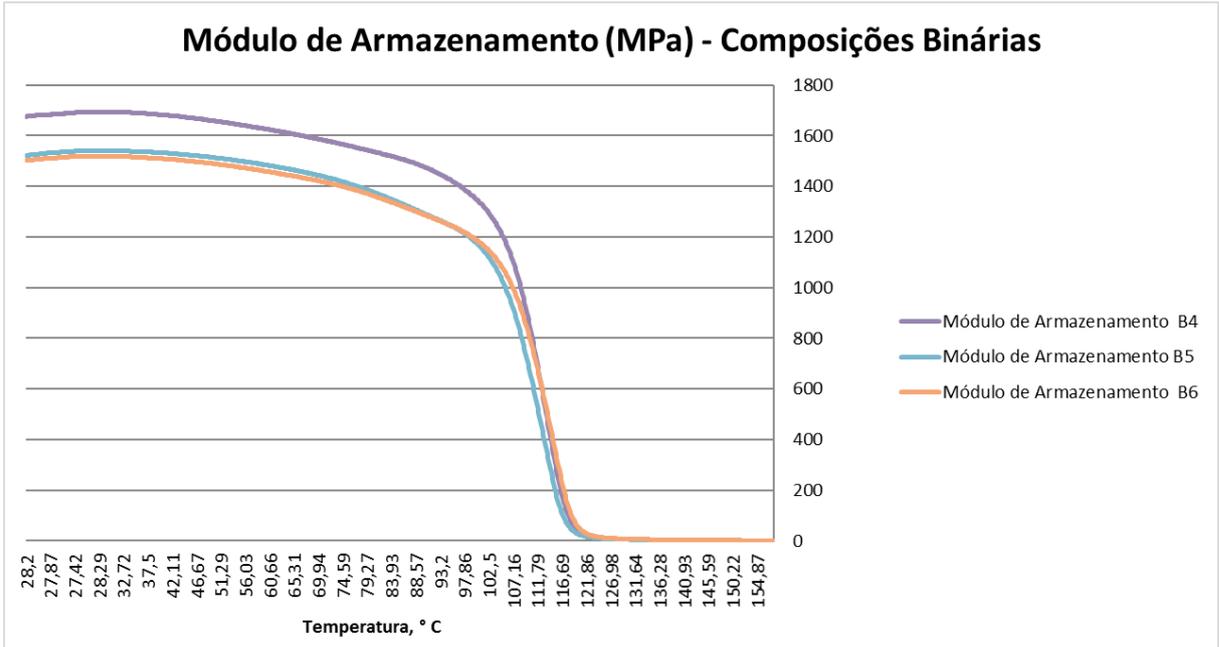


Figura 34: Curvas de módulo de armazenamento da análise mecânica dinâmica das misturas PS/HIPS para as composições binárias

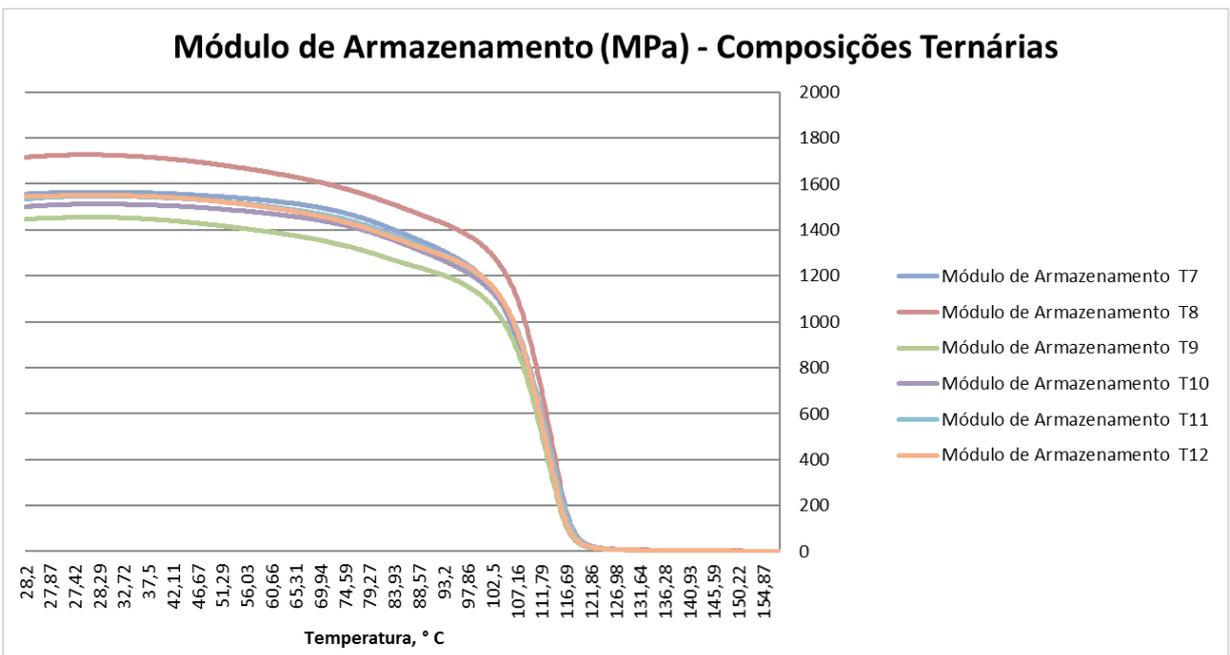


Figura 35: Curvas de módulo de armazenamento da análise mecânica dinâmica das misturas PS / HIPS para as composições ternárias