

## DEGRADAÇÃO DE BLENDS PPO/HIPS (NORYL)

Saron C\*, Felisberti M. I. & Sanchez E. M. S.

Unicamp-Instituto de Química- Departamento de Físico-Química

C.P. 6154 CEP: 13083-970 Campinas-SP

[saron@iqm.unicamp.br](mailto:saron@iqm.unicamp.br)

### Abstract

The phenomenon that involve the degradation of the blends PPO/HIPS is very complex. The transference of excited state and strong interactions between the components poly(2,6-dimethyl-1,4- phenylene oxide) (PPO) and high impact polystyrene (HIPS) are some of the responsible by the complexity of the process. The physical and chemical aging strongly affect the mechanics properties of the materials, so that these properties can be monitorated as function of the aging time in order to evaluate the degradation extension.

In this study, the thermal and photochemical degradation of the blends with different composition was accompanied by impact resistance and stress-strain tests. The blend 50/50 was the most stable and the mechanical properties of the blend 60/40 are the most affected by the degradative process.

### Resumo

O fenômeno que envolve a degradação das blendas PPO/HIPS é bastante complexo. A transferência de estados excitados e fortes interações entre os componentes poli(2,6-dimetil-1,4-óxido de fenileno) (PPO) e poliestireno de alto impacto (HIPS) são alguns dos responsáveis pela complexidade do processo. Os envelhecimentos químico e físico fortemente afetam as propriedades mecânicas dos materiais, de maneira que estas propriedades podem ser monitoradas como função do tempo de envelhecimento para se avaliar a extensão da degradação.

Neste estudo, a degradação térmica e fotoquímica das blendas com diferentes composições foi acompanhada por ensaios de resistência ao impacto e de tração. A blenda 50/50 foi a mais estável e as propriedades das blendas 60/40 são as mais afetadas pelos processos degradativos.

**Palavras-Chave:** degradação, blendas PPO/HIPS, propriedades mecânicas

## Introdução

A blenda PPO/HIPS (Noryl) apresenta apenas uma pequena parcela de fase dispersa de polibutadieno contido no HIPS, podendo ser considerada praticamente miscível. Por este motivo a interferência no comportamento de degradação de um componente no outro é alta.

A oxidação térmica e fotoquímica do componente poli(2,6-dimetil-1,4-fenilenoéter), PPO, tem sido extensamente estudada. Segundo a literatura, a etapa de iniciação da degradação pode ocorrer através de dois caminhos básicos. No primeiro, devido a absorção de luz ultravioleta ou radiação térmica, ocorre a cisão da cadeia polimérica, formando radicais poli(2,6-dimetilfenoxi) (PDMP). No segundo caso, principalmente através da absorção de energia térmica, ocorre a abstração de um hidrogênio de um grupo metila substituinte de um anel aromático do polímero, formando um radical tipo benzílico (Scoponi & Ghiglioni, 1997).

Os radicais PDMP podem reagir diretamente com o oxigênio, levando à formação de quinonas. Estas quinonas possuem a propriedade de absorver radiações com comprimento de onda maior que 400 nm, sendo responsáveis pelo aparecimento de uma coloração amarelada no material. Com a propriedade de absorver luz na região do visível, as quinonas facilmente produzem grupos ativados, que são capazes de reagir com outras cadeias do polímero, através de transferência de energia, acelerando a degradação.

Os radicais benzílicos também podem reagir com o oxigênio, porém neste caso, os principais compostos formados são ésteres aromáticos e ácido benzóico, que são na maioria, produtos estáveis.

No caso do componente poliestireno de alto impacto (HIPS) a degradação assume caminhos diferentes. Esse componente é uma mistura de poliestireno com um modificador de impacto, geralmente polibutadieno, em uma proporção que varia em média de 6 a 10 %, estando ligado diretamente à matriz de poliestireno ou formando uma blenda compatível com este. A presença do polibutadieno torna ainda mais complexo o mecanismo de degradação desta blenda.

O poliestireno propriamente dito, após a absorção de energia térmica ou luminosa, pode produzir um radical depois de ter ocorrido a perda de um hidrogênio da cadeia polimérica. Este radical pode levar ao rompimento da cadeia, por reações inversas às de polimerização, gerando a formação de compostos voláteis de baixa massa molar ou também pode levar a ressonância com ligações do anel benzênico, levando, neste caso, a reações oxidativas no próprio anel (Rivaton & Gardete, 1998).

No caso das blendas o mecanismo de degradação é bastante complexo. Devido a forte interação e a presença de anéis aromáticos, ocorrem fenômenos de transferência de energia por meio de estados excitados entre os componentes. Desta forma um componente pode atuar como estabilizante ou degradante do outro. Na literatura este fato não é bem esclarecido, havendo muita polêmica sobre o assunto.

Alguns fatores como a composição das blendas, também podem influenciar na interação entre os componentes, ocasionando diferenças na degradação do material.

Os fenômenos degradativos que ocorrem nos polímeros, de uma maneira geral, refletem-se de forma bastante pronunciada nas propriedades mecânicas do material, fazendo com que os ensaios envolvendo estas propriedades se tornem uma maneira muito sensível para avaliar a degradação.

## **Experimental**

### **Material**

Todo o material utilizado neste trabalho foi fornecido pela GE Plastics South America. As amostras HIPS e as blendas PPO/HIPS na proporção de 40/60 (PPO40), 50/50 (PPO50) e 60/40 (PPO60) foram fornecidas na forma de corpos de prova de tração com dimensões de 150 x 13 x 3,2 mm (ASTM D638) e de impacto com dimensões de 125 x 13 x 3,2 mm (ASTM D256), confeccionados por injeção. Devido a impossibilidade injeção do polímero PPO, foi possível apenas a obtenção de corpos de prova de impacto, obtidos por moldagem por compressão a 260 °C em uma prensa Marconi a partir da resina em pó.

### **Ensaio**

O envelhecimento térmico das amostras foi feito em uma estufa com circulação de ar forçado, de acordo com a norma ASTM D1435 e o envelhecimento fotoquímico foi conduzido em um simulador ambiental com radiação UVA, seguindo recomendações da norma ASTM G53.

Os ensaios de impacto foram realizados em um equipamento EMIC AIC1, conduzidos segundo a norma ASTM D256 para corpos de prova entalhados (IZOD).

Os ensaios de tração foram feitos, seguindo as recomendações da norma ASTM D638 em um equipamento EMIC LA 2000, a uma taxa de deformação de 4,5 mm/min, utilizando uma célula de carga de 5000 N.

## Resultados e Discussões

As figuras 1 e 2 ilustram o comportamento das amostra com relação a resistência ao impacto em função do tempo de envelhecimento térmico e fotoquímico respectivamente.

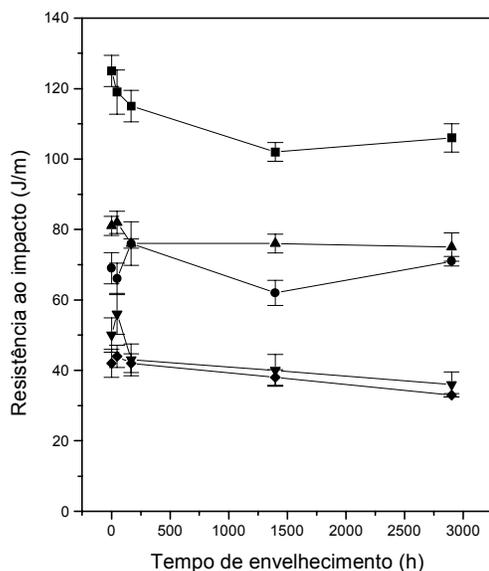


Figura 1: Resistência ao impacto em função do tempo de envelhecimento térmico das amostras: HIPS(-■-), PPO40(-●-), PPO50 (-▲-), PPO60(-▼-) e PPO(-◆-).

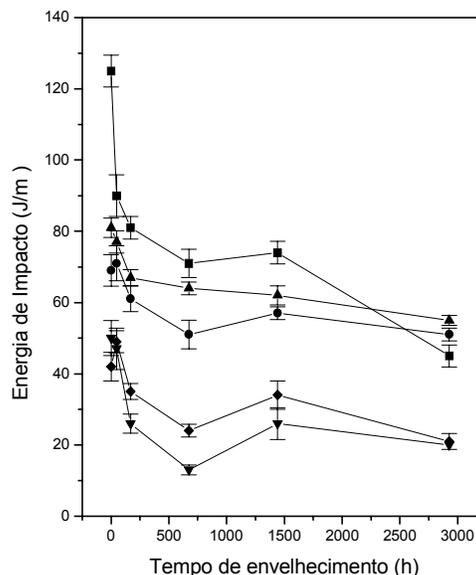


Figura 2: Resistência ao impacto em função do tempo de envelhecimento fotoquímico das amostras: HIPS(-■-), PPO40(-●-), PPO50 (-▲-), PPO60(-▼-) e PPO(-◆-).

O HIPS não envelhecido possui a maior resistência ao impacto e esta propriedade diminui a medida que aumenta a quantidade de PPO na blenda. Uma interessante exceção é a blenda PPO50. Neste caso, a resistência ao impacto é maior que a blenda PPO40 e durante os primeiros tempos de envelhecimento, tanto térmico como fotoquímico (figuras 1 e 2). A blenda PPO50 é a que possui a menor variação de resistência ao impacto. Somente a elevados tempos de envelhecimento é que esta blenda torna-se mais afetada em sua propriedade de resistência ao impacto do que a blenda PPO40.

No envelhecimento térmico a blenda PPO60 apresentou a maior mudança de propriedade, apresentando uma diminuição em 28 % na resistência ao impacto, enquanto que o PPO, apresentou uma diminuição de 21 % após 2928 h de envelhecimento. A tabela 1 apresenta os valores de perda de resistência ao impacto de todas as amostras em tempos de envelhecimento térmico de 2900 h e fotoquímico em 2928 h.

O envelhecimento fotoquímico apresentou-se mais agressivo que o térmico em todas as amostras, porém os efeitos degradativos foram mais expressivos na amostra HIPS, a qual

apresentou uma diminuição abrupta de resistência ao impacto nas primeiras horas de envelhecimento, diminuindo mais suavemente na sequência (figura 2), atingindo a diminuição de 64 % no tempo de 2928 h (tabela 1). Esta diminuição abrupta, a princípio poderia ser explicada pela degradação da fase de polibutadieno do HIPS, que teoricamente teria nas duplas ligações pontos vulneráveis de degradação, porém nenhuma confirmação pode ser feita apenas com resultados de ensaios mecânicos (Pospíšil *et al.*, 1999).

Tabela 1: Diminuição da resistência ao impacto expressa em porcentagem

Amostra	Envelhec. Térmico (2900 h)	Envelhec. Fotoquím. (2928 h)
HIPS	- 15	- 64
PPO40	+3	- 26
PPO50	- 7	- 32
PPO60	- 28	- 60
PPO	- 21	- 50

No envelhecimento fotoquímico a blenda PPO60 também apresentou significativa diminuição na resistência ao impacto, comparável ao observado para o HIPS.

A partir dos ensaios de tração é possível obter medidas de várias propriedades mecânicas, dentre as quais a resistência à tração, o módulo elástico e o alongamento na ruptura. Estas são as propriedades que normalmente mais sofrem variação no decorrer da degradação. As figuras 3 e 4 mostram o comportamento da propriedade de alongamento na ruptura em função do tempo de envelhecimento nos dois métodos empregados.

Tanto no envelhecimento térmico, como no fotoquímico, a amostra de HIPS foi a que apresentou uma diminuição mais acentuada da propriedade de alongamento na ruptura, principalmente nas primeiras horas, mantendo um declínio regular após 48 h de envelhecimento térmico e uma certa constância no envelhecimento fotoquímico após este mesmo período de tempo.

O comportamento da amostra de HIPS frente ao envelhecimento poderia ser explicado pela formação de reticulações no material, resultantes principalmente de reações dos grupos C=C da fase de polibutadieno como a matriz, ocasionando uma menor movimentação das cadeias durante o processo de tração, diminuindo com isto o alongamento na ruptura (Pospíšil *et al.*, 1999).

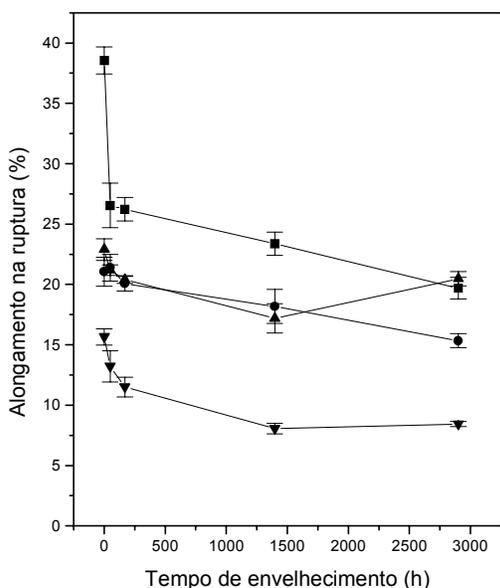


Figura 3: Alongamento na ruptura em função do tempo de envelhecimento térmico para as amostras: HIPS (-■-), PPO40 (-●-), PPO50 (-▲-), PPO60 (-▼-)

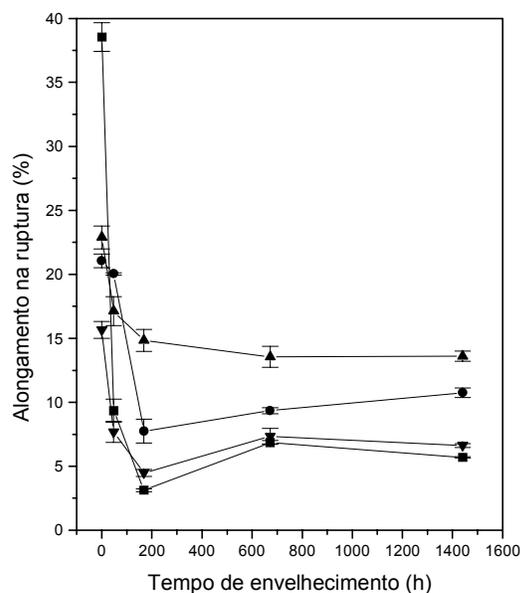


Figura 4: Alongamento na ruptura em função do tempo de envelhecimento fotoquímico para as amostras: HIPS (-■-), PPO40 (-●-), PPO50 (-▲-), PPO60 (-▼-).

Por este experimento observou-se novamente um comportamento anômalo da blenda PPO50 não envelhecida e envelhecida térmica e fotoquimicamente. Excetuando esta blenda, o alongamento na ruptura diminuiu à medida que a proporção de PPO aumenta. Os envelhecimentos térmico e fotoquímico afetam menos as propriedades mecânicas da blenda PPO50 comparativamente às demais amostras estudadas. Na tabela 2 são apresentados os dados referentes a perda de alongamento na ruptura para as diferentes amostras submetidas ao envelhecimento térmico e fotoquímico.

Tabela 2: Variação de alongamento na ruptura expresso em porcentagem

Amostra	Envelhec. Térmico (2900 h)	Envelhec. Fotoquím. (1440 h)
HIPS	- 49	- 85
PPO40	- 27	- 49
PPO50	- 10	- 41
PPO60	- 46	- 58

### Conclusões

Dos métodos de envelhecimento utilizados, o fotoquímico mostrou ser mais agressivo, provocando alterações das propriedades das amostras em tempos menores que o térmico.

Embora mais acentuadas no método fotoquímico, as mudanças de propriedades apresentaram uma tendência similar, sendo mais intensas nas primeiras horas de envelhecimento, alterando-se posteriormente a uma taxa menor.

O alongamento na ruptura foi a propriedade mecânica mais afetada pelo envelhecimento.

Os efeitos do envelhecimento sobre as propriedades mecânicas foram mais intensos para a amostra HIPS. Já o envelhecimento térmico, acarretou em mudanças significativas de propriedades também para a amostra PPO. Estes dados sugerem que a energia térmica e a luminosa ativam mecanismos de degradação diferenciados nas blendas.

### **Agradecimentos**

- À FAPESP ( processos números 98/15445-6 e 99/03642-4), pelo suporte financeiro para o desenvolvimento da pesquisa.

- À GE Plastic South America, pelo fornecimento do material para a pesquisa.

### **Referências**

Kim S. H., Dukjoon K. and Lee D. S., J. Membrane Science -127 (1997) 9-15.

Kryszewski M., Wandelt M., Birch D. J. S., Imhof R. E., North A. M., and Pethrich R. A., Polym. Commun- 24: (3) (1982) 73-75.

Lacoste J., Delor F., Pilichowski J. F., Singh R. P. Prased A. V. and Siravam S.- J. Appl. Polym. Science 71(1999)1887-1892.

Narisawa I. and Kuriyama, Angew. Mackromol. Chemie- 216 (1999) 87-99.

Pospíšil J., Horák Z., Kruliš Z. Nešpřek S. & Kuroda S., Polym Degrad Stab 1999;65:405-14.

Rivaton A. & Gardette J. L., Angew Makromol chem 1998;261/262:173-88.

Scoconi M. and Ghiglioni C., Angew. Mackromol. Chemie- 252(1997) 237-256.