

# DEGRADAÇÃO FOTOOXIDATIVA DO ASA: INFLUÊNCIA DO NEGRO DE FUMO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DINÂMICO-MECÂNICAS

Elisabete Maria Saraiva Sanchez e Maria Isabel Felisberti  
Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas  
Caixa Postal 6154 – 13083-970 – Campinas - SP

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

## Abstract

The carbon black influence on the photo-oxidative degradation of ASA injection molded samples, aged according to the ASTM G26 standard, were evaluated by tensile (ASTM D638) and impact (ASTM D256) tests and by dynamic mechanical analysis. The results showed that the tensile properties of the ASA containing carbon black do not change significantly after aging for 846 hours, while the impact resistance show a decrease of 41 % after aging process. The dynamic mechanical analysis suggested that the SAN phase of ASA was more affected by the degradation than the rubbery phase.

## Resumo

Nesse trabalho foi avaliada a influência do negro de fumo na degradação fotooxidativa do ASA submetido à envelhecimento segundo a norma ASTM G26. Foram utilizados dois tipos de ASA, natural e preto (contendo negro de fumo), na forma de corpos de prova para ensaios de tração (ASTM D638) e de impacto (ASTM D256), moldados por injeção. Os efeitos do envelhecimento sobre as propriedades mecânicas foram avaliados por ensaios mecânicos de tração e de impacto e por análise dinâmico-mecânica. As propriedades mecânicas de tração do ASA preto mantiveram-se praticamente inalteradas após 846 h de envelhecimento, enquanto que a resistência ao impacto apresentou uma queda de 41 %.

A análise dinâmico-mecânica mostrou que a fase SAN do ASA é afetada de forma mais pronunciada pela degradação, do que a fase elastomérica.

**Palavras-chave:** ASA, negro de fumo, degradação fotooxidativa, propriedades mecânicas, análise dinâmico-mecânica.

## Introdução

A definição de degradação de polímeros inclui todas as mudanças na estrutura química e nas propriedades físicas resultantes de tensões ou outros agentes externos. Geralmente, a degradação deteriora as propriedades dos materiais poliméricos. Dependendo da estrutura, um polímero é vulnerável à efeitos do ambiente, como o calor, o oxigênio e às suas formas ativas, à umidade, às emissões de poluentes atmosféricos, como  $\text{NO}_x$  e a radiação <sup>[1]</sup>.

Diversos copolímeros e blendas poliméricas contendo elastômeros têm grande importância comercial devido à sua alta resistência ao impacto, entre outras propriedades. O ASA é um terpolímero obtido pela enxertia de um éster acrílico elastomérico no copolímero estireno-acrilonitrila, SAN. Esse produto é bastante utilizado na indústria automobilística em peças externas.

O negro de fumo é um dos pigmentos mais utilizados principalmente para polímeros expostos à intempéries. O negro de fumo possui uma alta capacidade de absorção de radiação ultravioleta e é reconhecida a sua capacidade de manter o alongamento na ruptura de polímeros envelhecidos naturalmente <sup>[2]</sup>.

A degradação fotooxidativa afeta de forma pronunciada as propriedades macroscópicas do ASA, tais como a cor e as propriedades mecânicas <sup>[3]</sup>. A transição vítrea das fases elastomérica e termoplástica também é afetada. A temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , é determinada principalmente pela estrutura molecular das unidades repetitivas de um polímero. É na região da transição vítrea que se concentra o maior potencial de absorção e dissipação de energia mecânica, por exemplo. Nos primeiros estágios da degradação a maioria das unidades repetitivas da cadeia polimérica não sofrem alterações, mas existem fatores secundários que também podem alterar a transição, como a massa molar, a extensão de reticulação e a concentração de plastificantes. A cisão de cadeias tem como consequência o aumento do volume livre, acarretando no abaixamento da  $T_g$ ; o aumento da densidade de reticulação aumenta a rigidez do polímero e consequentemente a  $T_g$  e, uma diminuição na concentração de plastificantes por difusão ou volatilização, pode aumentar a  $T_g$ . Todos esses efeitos variam ainda em relação à distância do ponto de análise no material em relação superfície, uma vez que a maioria dos processos degradativos se iniciam na superfície <sup>[4]</sup>. Além disso, os mecanismos de degradação também são influenciados pelo tempo de envelhecimento.

Nesse trabalho é feita uma comparação entre o comportamento do ASA com e sem negro de fumo, frente ao envelhecimento fotooxidativo segundo a norma ASTM G26 (Weather-o-meter).

## **Experimental**

Foram utilizados dois tipos de ASA (Luran S 778T – BASF), natural e preto, na forma de corpos de prova para ensaios de tração (ASTM D638) e de impacto (ASTM D256), moldados por injeção.

Os corpos de prova foram envelhecidos segundo a norma ASTM G26 em um equipamento Weather-o-meter Atlas, com lâmpada arco xenônio (340 nm), temperatura do painel preto igual a  $63 \pm 3$  °C, umidade de  $55 \pm 10$  % (ciclos de chuva de 18 min a cada 2 h), radiação de aproximadamente  $35 \text{ W/m}^2$ .

Amostras submetidas ao envelhecimento foram retiradas em intervalos definidos de tempo e avaliadas por ensaios mecânicos de tração e de impacto e por análise dinâmico-mecânica.

Os ensaios de tração foram realizados segundo a norma ASTM D638 em uma máquina de ensaios EMIC DL2000, com célula de carga Trd 24, à taxa de deformação de 10 mm/min.

Os ensaios de resistência ao impacto foram realizados segundo a norma ASTM D256 (Izod), em corpos de prova entalhados, em um equipamento EMIC, à temperatura ambiente.

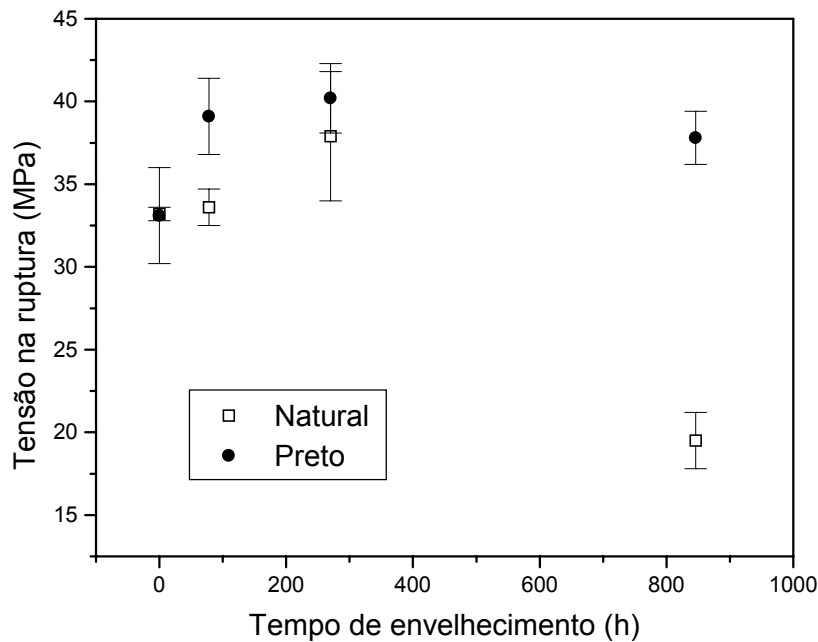
A análise dinâmico-mecânica foi realizada em cortes dos corpos de prova de impacto, no sentido longitudinal, de forma a avaliar prioritariamente a superfície exposta à radiação. Amostras com espessura média de 0,6 mm foram obtidas na máquina de cortes ISOMET 2000, Böhler, com carga de 600 g e velocidade de 2000 RPM, com disco de diamante. Os experimentos foram conduzidos na faixa de temperatura de  $-150$  a  $200$  °C, sob uma taxa de aquecimento de  $2$  °C/min, à frequência de 1 Hz e amplitude de 0,2 mm, no equipamento DMA 983 – TA Instruments.

## **Resultados**

A degradação de materiais poliméricos expostos ao ambiente tende a ocorrer devido a uma ação combinada de radiação ultravioleta, de calor e do oxigênio atmosférico. Os efeitos são iniciados na superfície do material e se propagam para o interior deste, como se o objeto exposto fosse constituído por camadas sobrepostas. As propriedades macroscópicas refletem o material como um todo, com as contribuições individuais das multicamadas que o formam. Desta forma, as propriedades macroscópicas refletem os efeitos da degradação.

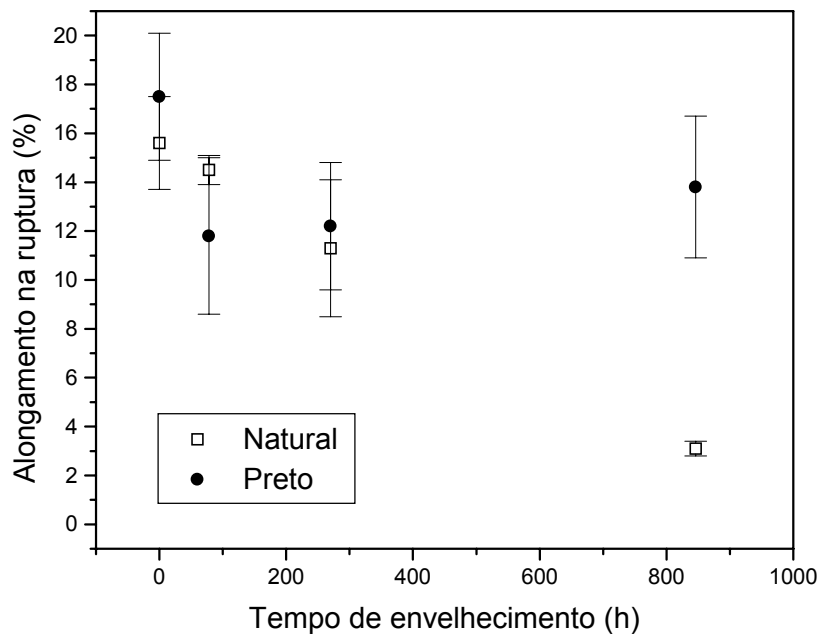
O ASA apresentou curvas tensão-deformação típicas de comportamento de materiais duros e tenazes. Nas Figuras 1 e 2 são mostrados a tensão e o alongamento na ruptura, respectivamente, em função do tempo de envelhecimento, para o ASA natural e preto.

A propriedade mais sensível ao envelhecimento foi o alongamento na ruptura. O ASA natural sofreu deterioração desta propriedade em maior extensão que o ASA preto, mostrando que o negro de fumo confere estabilidade para esta propriedade. A tensão na ruptura também caiu acentuadamente para amostras sem pigmento com 846 h de envelhecimento.

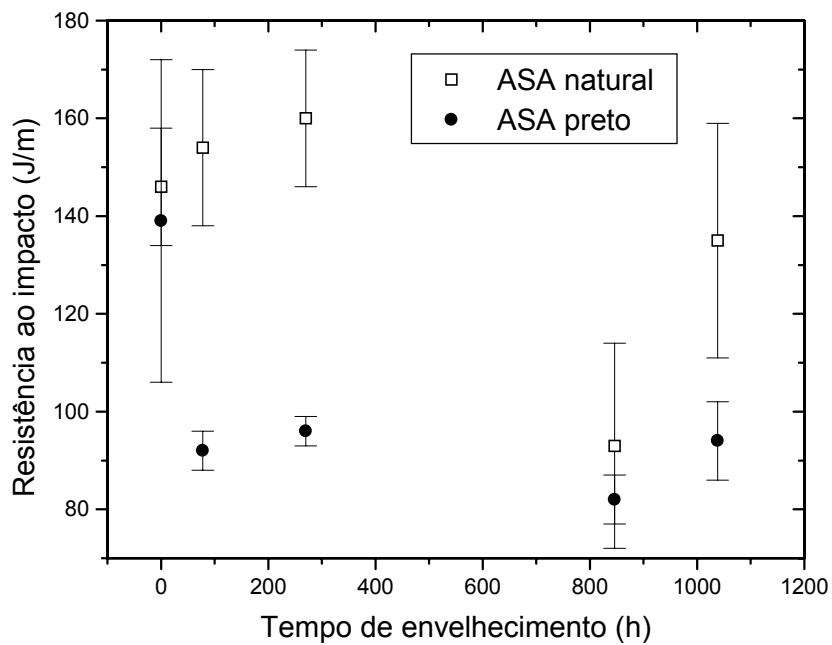


**Figura 1: Tensão na ruptura em função do tempo de envelhecimento.**

A Figura 3 mostra os resultados obtidos nos ensaios de resistência ao impacto para o ASA com e sem negro de fumo. O ASA preto apresentou uma queda acentuada na resistência ao impacto logo nas primeiras horas de envelhecimento, permanecendo aproximadamente constante para tempos mais longos. Já para o ASA natural houve um ligeiro aumento da resistência ao impacto nas primeiras horas.



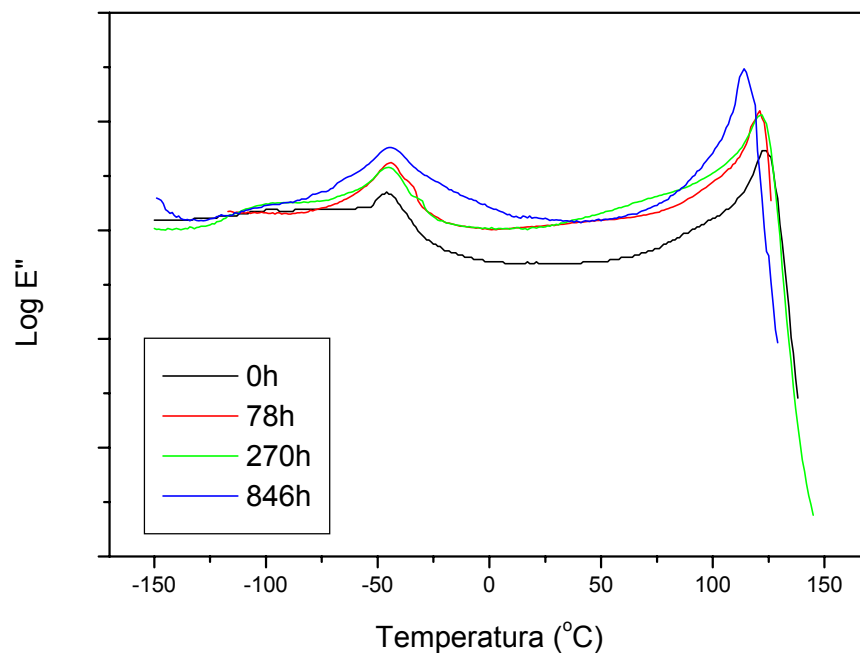
**Figura 2: Alongamento na ruptura em função do tempo de envelhecimento.**



**Figura 3: Resistência ao impacto em função do tempo de envelhecimento.**

A análise dinâmico-mecânica possibilita a avaliação das relaxações moleculares de um material polimérico, sendo sensível a mudanças estruturais, causadas por reticulação, diminuição de massa molar, oxidação, etc. Polímeros podem absorver energia mecânica e converter uma parte dessa energia em calor através de deformação viscosa. O mais importante mecanismo de absorção de energia nesses materiais é a conversão de calor em energia rotacional interna e vibracional através de processos de relaxação molecular. As principais relaxações moleculares ocorrem na região de transição vítrea.

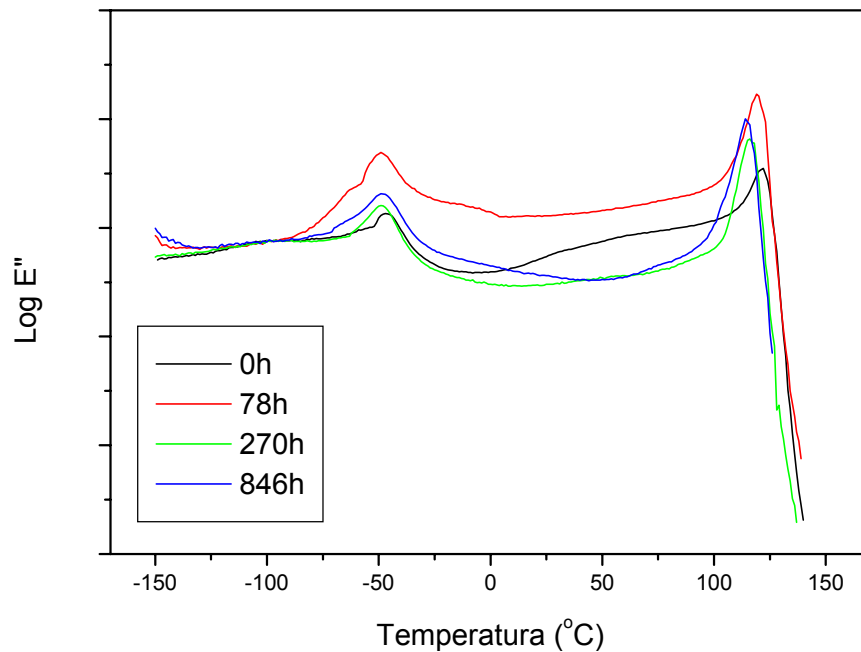
Nas Figuras 4 e 5 são mostradas as curvas de módulo de perda em função da temperatura para as amostras de ASA natural e preto, respectivamente.



**Figura 4: Curvas de módulo de perda ( $E''$ ) em função da temperatura para o ASA natural.**

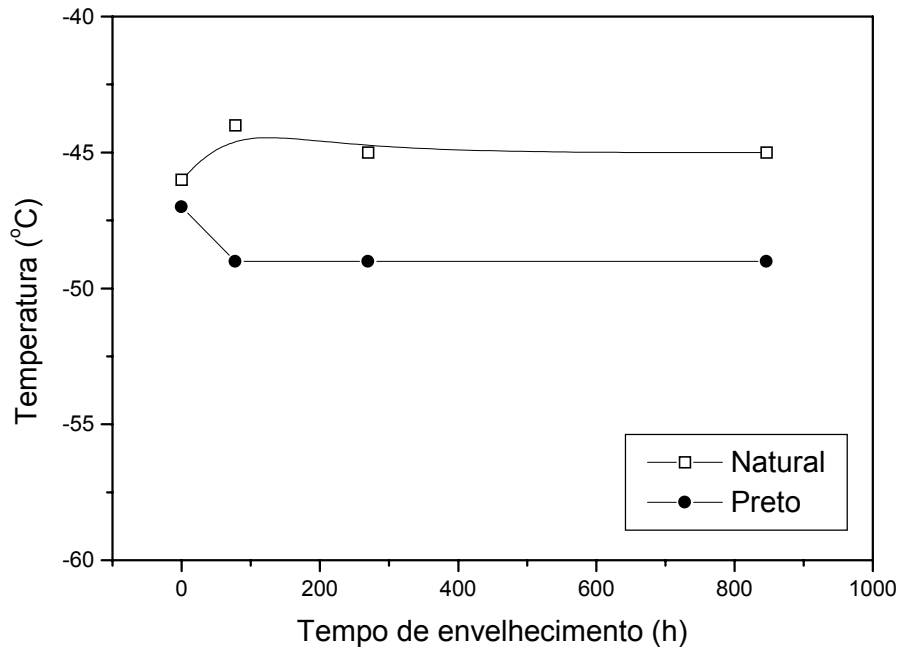
As mudanças mais significativas no comportamento do ASA natural com o envelhecimento podem ser observadas nas curvas de Log de  $E''$  em função da temperatura. Na amostra não envelhecida (0 h) é observado um pico com máximo a  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  que apresenta um ombro a  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , correspondente à transição vítrea da fase elastomérica do éster acrílico, uma relaxação secundária da matriz SAN próxima de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e um pico com máximo a  $124\text{ }^{\circ}\text{C}$  correspondente à transição vítrea da matriz SAN. A  $T_g$  da fase elastomérica não sofre alteração significativa (Figura 6), enquanto a  $T_g$  da matriz SAN desloca-se para temperaturas

menores com o aumento do tempo de envelhecimento (Figura 7). Verifica-se um alargamento e aumento na área do pico da fase elastomérica, com o desaparecimento do ombro observado para a amostra não envelhecida. A relaxação secundária da fase SAN também desaparece com o envelhecimento, podendo, neste caso, refletir apenas processos físicos, tais como relaxações e dissipações de tensão durante o envelhecimento [5].

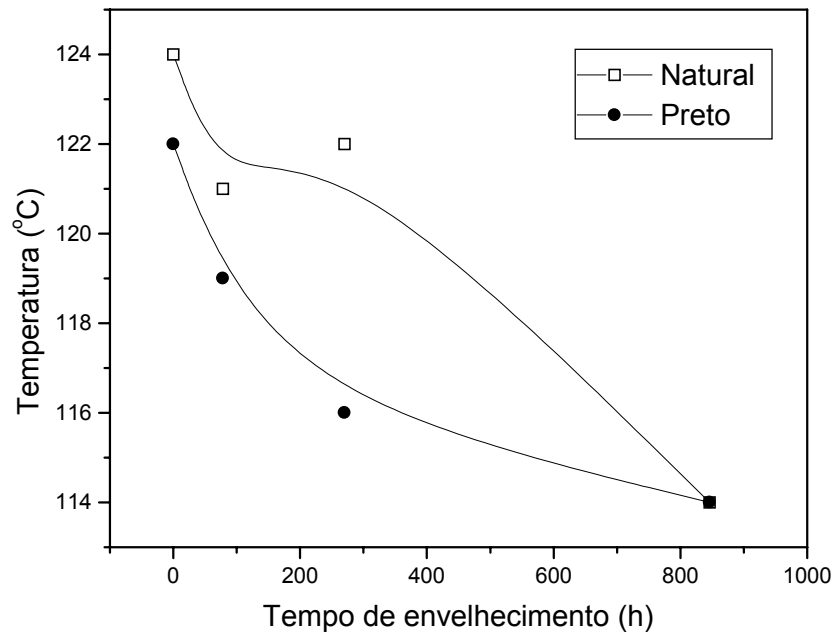


**Figura 5: Curvas de módulo de perda (E'') em função da temperatura para o ASA preto.**

Também no caso das amostras do ASA preto as curvas de Log de E'' em função da temperatura são bastante ilustrativas para se observar as mudanças ocorridas com o envelhecimento. A amostra não envelhecida apresenta o mesmo tipo de comportamento da amostra sem negro de fumo. Com o envelhecimento o pico relativo à transição vítrea da fase elastomérica se mantém praticamente inalterado a  $-49\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Figura 6), mas verifica-se um alargamento do pico. A Tg da fase SAN também diminui em função do tempo de envelhecimento (Figura 7), sendo a queda mais acentuada no início da degradação comparativamente ao ASA natural.



**Figura 6: Temperatura de transição vítrea da fase éster acrílico em função do tempo de envelhecimento.**



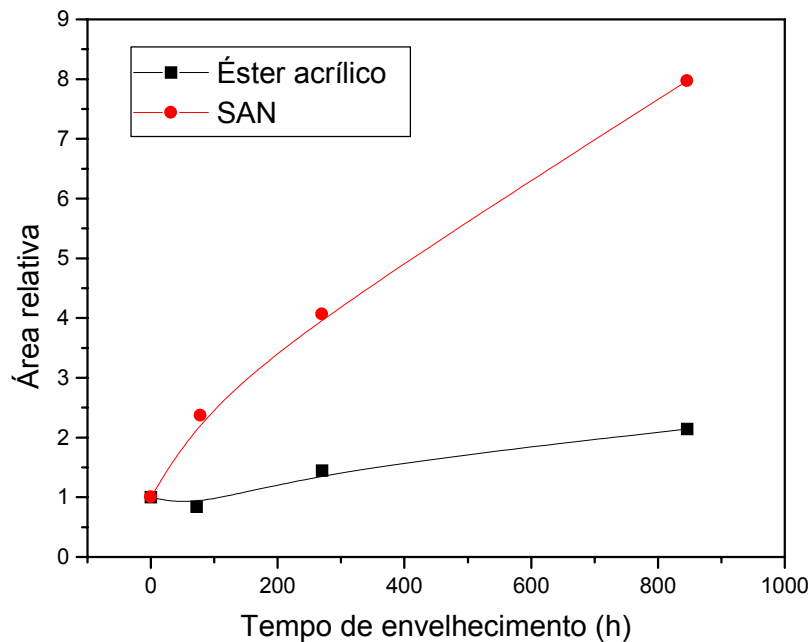
**Figura 7: Temperatura de transição vítrea da fase SAN em função do tempo de envelhecimento.**



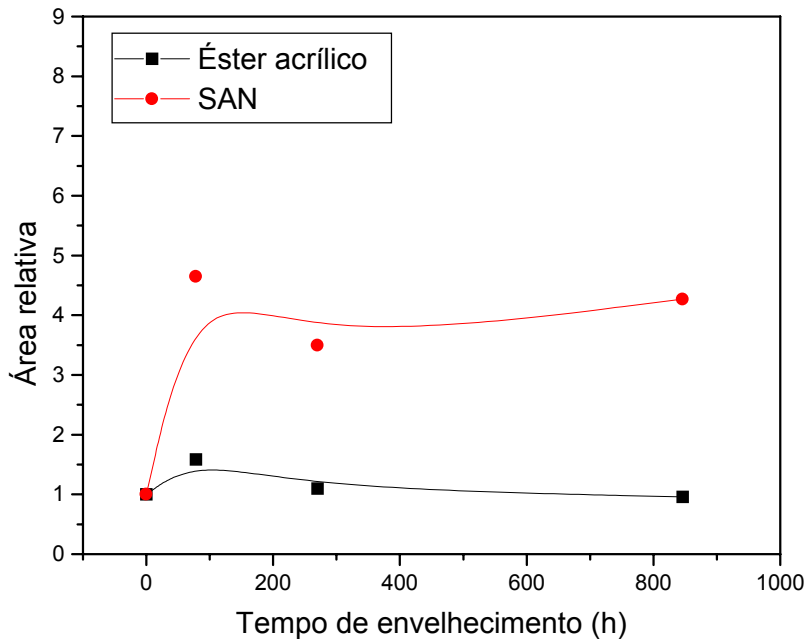
A área sob a curva de  $E''$  em função da temperatura é proporcional à energia mecânica dissipada pelo sistema por ciclo, que por sua vez é proporcional à concentração das espécies, grupos ou segmentos que sofrem relaxações nessa faixa de temperatura [6]. Essa área pode ser bastante afetada pela morfologia em sistemas poliméricos multicomponentes e também pela degradação.

Para comparar os efeitos do envelhecimento para o ASA com e sem negro de fumo, foram calculadas as áreas dos picos sob as curvas lineares de  $E'' \times T$ . Para tanto, utilizou-se uma linha de base traçada a partir das curvas de  $E'' \times T$  a temperaturas abaixo e acima do pico de transição [6]. Para a relaxação da fase éster acrílico analisou-se a região de -150 a 25 °C e para a fase SAN a região de 25 a 139 °C. Os resultados experimentais são apresentados na forma de razão entre as áreas, correspondentes à fase éster acrílico e SAN, das amostras envelhecidas pela área da amostra inicial (tempo 0).

Nas Figuras 8 e 9 são mostradas as áreas relativas às amostras de ASA natural e preto, respectivamente.



**Figura 8: Área relativa do pico correspondente à transição vítrea da fase éster acrílico e SAN em função do tempo de envelhecimento para o ASA natural.**



**Figura 9: Área relativa do pico correspondente à transição vítrea da fase éster acrílico e SAN em função do tempo de envelhecimento para o ASA preto.**

Os resultados da análise dinâmico-mecânica mostram que as fases, elastomérica e vítrea do ASA natural e preto são afetadas de maneira diferenciada durante o envelhecimento. A fase éster acrílico do ASA com e sem negro de fumo praticamente não se alterou. A fase SAN da amostra com negro de fumo mostrou uma variação mais acentuada que a amostra de ASA natural nas primeiras 48 h de envelhecimento, porém, depois estabilizou, enquanto a amostra sem pigmento mostrou um aumento gradual atingindo um valor oito vezes maior que o inicial com 846 h.

O índice de fluidez para essas amostras não mostrou variação muito significativa <sup>[3]</sup>, porém, levando-se em conta que os ensaios dinâmico-mecânica foram realizados com a camada superficial mais degradada (aproximadamente 6 mm) e que o índice de fluidez reflete o material como um todo, pode-se concluir que a fase SAN deve influenciar de maneira mais acentuada a perda de propriedades verificada para o ASA.

## Conclusões

Analisando os resultados obtidos nos ensaios dinâmico-mecânicos, podemos concluir que para as amostras com e sem negro de fumo a matriz SAN é mais afetada com o envelhecimento que a fase elastomérica éster acrílico.

Em relação ao desempenho observado nos ensaios mecânicos, o negro de fumo conferiu estabilidade para o alongamento na ruptura, porém, na resistência ao impacto o efeito foi inverso. O negro de fumo é reconhecido como um concentrador de tensão que induz a fratura [7]. No caso do ASA esse efeito parece ter se manifestado na resistência ao impacto devido ao tipo de sollicitação a que o material é submetido nesse ensaio.

### **Agradecimentos**

BASF S.A. pelo ASA

FAPESP – Processo 98/03828-8

Fundação CPqD

### **Referências Bibliográficas**

1. Pospisil, J., Horák, Z., Krulis, Z., Nespurek, S., Kuroda, S., *Polym. Deg. Stab.*, v. 65, p. 405 (1999).
2. Gächter, R., Müller, H., *Plastics Additives Handbook*, Hanser Publishers, 2<sup>nd</sup> Ed., NY, p. 482 (1987).
3. Sanchez, E.M.S., Felisberti, M.I., *Anais do 5<sup>o</sup> Congresso da Associação Brasileira de Polímeros*, CBPOL 285, Anais em CD, 1999.
4. White, J.R., Turnbull, A., *J. Mater. Sci.*, v.29, p.584 (1994).
5. Wyzgoski, M.G., *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 25, p.1443 (1980).
6. Fay, J.J., Thomas, D.A., Sperling, L.H., *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 43, p. 1617 (1991).
7. Campeotto, A., Ferguson, G.M., Jefferson, A., *Mat. Forum*, v. 16, p. 267 (1992).