



## DEGRADAÇÃO FOTOOXIDATIVA DO ASA

Elisabete Maria Saraiva Sanchez – [betesan@iqm.unicamp.br](mailto:betesan@iqm.unicamp.br)  
Maria Isabel Felisberti – [misabel@iqm.unicamp.br](mailto:misabel@iqm.unicamp.br)  
Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

### Abstract

ASA degradation have not been studied, despite its large applications for outdoors automotive parts.

The purpose of the present work is to investigate the changes of ASA samples aged by ASTM G26 method. The samples aged at different times were characterised by mechanical properties, differential scanning calorimetry measurements, infra-red spectroscopy, thermogravimetric analysis, melt flow index and yellowing index.

The results showed that changes on mechanical properties of ASA containing black pigment are not relevant, while natural ASA is more susceptible to degradation.

---

### PALAVRAS -CHAVE

ASA, degradação fotooxidativa, propriedades mecânicas, FT-IR, TGA, DSC

### INTRODUÇÃO

Luran S (ASA) é o nome comercial dado aos terpolímeros da BASF que contém um éster acrílico como modificador de impacto. Esse produto é obtido pela enxertia de um éster acrílico elastomérico no copolímero estireno-acrilonitrila (SAN). O elastômero forma uma fase uniforme de partículas finamente divididas na matriz de SAN (Catálogo BASF; notas técnicas BASF, 1995).

Por causa de sua resistência ao envelhecimento extremamente alta, os copolímeros ASA tem se tornado muito importantes na indústria automotiva, pois são considerados ideais para aplicações que necessitem de estabilidade e cores firmes (Rosenau, 1995).

Para a maioria dos materiais poliméricos a principal causa de perda de propriedades é o ataque fotooxidativo, que é uma ação combinada de oxigênio e luz solar na sua estrutura química. Na realidade os fatores climáticos como luz solar, temperatura, umidade, vento, poeira e poluentes devem ser considerados individualmente (Davis e Sims, 1983).

Os materiais envelhecem quando suas propriedades mudam com o tempo e, geralmente, essas mudanças prejudicam o seu desempenho. No caso de materiais poliméricos o envelhecimento pode ser atribuído a um grande número de fatores como oxidação com ou sem estimulação ultravioleta, perda gradual de plastificantes ou outros aditivos de baixa massa molar, hidrólise, etc. (Struik, 1996).

A radiação ultravioleta causa modificações químicas irreversíveis que afetam as propriedades mecânicas de materiais orgânicos. Essa degradação pode tornar os materiais quebradiços com perda de resistência e mudança de cor (Berre e Lala, 1989).

A validação de ensaios de intemperismo acelerado se torna decisiva para o desenvolvimento de produtos em tempos curtos e pode ser bastante útil para a avaliação das propriedades de materiais em função do seu potencial de reciclagem pós consumo.

Estudos relacionados ao ASA normalmente enfocam a compatibilidade ou a miscibilidade desse material em blendas com poli(tereftalato de etileno), PET, (Benson e Burford, 1995, 1996), e com policarbonato, PC, (Bertilsson *et al.*, 1993), ou síntese e caracterização (Kweon e Park, 1996). Existem poucas informações na literatura sobre a estabilidade termo e fotooxidativa do ASA.

O objetivo desse estudo é o de avaliar as propriedades do ASA natural e contendo pigmento preto antes e após o envelhecimento fotooxidativo, para avaliar o potencial para reciclagem desse material após consumo.

### EXPERIMENTAL

Foram utilizados dois tipos de ASA (Luran S 778T), natural e preto, gentilmente cedidos pela BASF S.A., 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-ometer Atlas, com lâmpada arco xenônio (340 nm), temperatura do painel preto igual a  $63 \pm 3^\circ\text{C}$ , umidade de  $55 \pm 10\%$  (ciclos de chuva de 18 min a cada 2 h), radiação de  $\sim 35 \text{ W/m}^2$ .

As mudanças ocorridas com o envelhecimento foram acompanhadas por análise termogravimétrica (TGA) em atmosfera de argônio e de ar sintético, à taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , da temperatura ambiente até  $950^\circ\text{C}$ , no equipamento Hi-Res TGA 2950 – TA Instruments; por calorimetria diferencial de varredura (DSC), em atmosfera de argônio, à taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , na faixa de  $-100$  a  $300^\circ\text{C}$ , no equipamento DSC 2910 – TA Instruments. Os ensaios mecânicos de tração foram realizados segundo a norma ASTM D638, com célula de carga Trd 24, à velocidade de  $10 \text{ mm}/\text{min}$ , no equipamento EMIC DL 2000. A resistência ao impacto foi avaliada segundo a norma ASTM D256 (Izod com entalhe), à temperatura ambiente, em um equipamento EMIC. O índice de fluidez foi obtido segundo a norma ASTM D1238 em um plastômetro DSM MI3, a  $220^\circ\text{C}$  com carga de 10kg. Os espectros na região de infravermelho foram obtidos em um equipamento Nicolet com um acessório de refletância especular. O índice de amarelecimento foi obtido segundo a norma ASTM D1925 em um equipamento MacBeth Color-eye.

## RESULTADOS

Na tabela 1 estão resumidos os resultados obtidos nos ensaios mecânicos de tração e de impacto. Nas figuras 1, 2, 3 e 4 são comparados os resultados de tensão na ruptura, alongamento na ruptura, módulo de elasticidade em tração e resistência ao impacto em função do tempo de envelhecimento, respectivamente.

O ASA apresentou curvas tensão-deformação típicas de comportamento de materiais duros e tenazes.

A propriedade mais sensível ao envelhecimento foi o alongamento na ruptura. O ASA natural sofreu deterioração nessa propriedade em maior extensão que o ASA preto. A tensão na ruptura também caiu acentuadamente para amostras com 846h de envelhecimento. O aumento da tensão na ruptura até 270h pode ser relacionado a um aumento de rigidez das amostras. O mesmo acontece com o módulo, que é medido pela razão entre a tensão e a deformação, dentro do limite elástico, em que a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão.

Nos ensaios de impacto todas as amostras ensaiadas apresentaram quebra completa. Comparando-se os dois tipos de ASA utilizados verifica-se uma inversão de desempenho em relação aos ensaios de tração. O ASA preto mostra maior perda de resistência ao impacto nas primeiras horas de envelhecimento.

Tabela 1: Propriedades mecânicas obtidas nos ensaios de tração para o ASA.

Tempo de envelhecimento	Tensão na ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo de elasticidade em tração (MPa)	Resistência ao impacto (J/m)
Natural				
inicial	$33,2 \pm 0,4$	$15,6 \pm 1,9$	$1180 \pm 11$	$146 \pm 12$
78h	$33,6 \pm 1,1$	$14,5 \pm 0,6$	$1189 \pm 09$	$154 \pm 16$
270h	$37,9 \pm 3,9$	$11,3 \pm 2,8$	$1223 \pm 18$	$160 \pm 14$
846h	$19,5 \pm 1,7$	$3,1 \pm 0,3$	$1112 \pm 26$	$93 \pm 21$
1038				$135 \pm 24$
Preto				
inicial	$33,1 \pm 2,9$	$17,5 \pm 2,6$	$1194 \pm 22$	$139 \pm 33$
78h	$39,1 \pm 2,3$	$11,8 \pm 3,2$	$1211 \pm 13$	$92 \pm 04$
270h	$40,2 \pm 2,1$	$12,2 \pm 2,6$	$1255 \pm 14$	$96 \pm 03$
846h	$37,8 \pm 1,6$	$13,8 \pm 2,9$	$1260 \pm 18$	$82 \pm 05$
1038				$94 \pm 08$

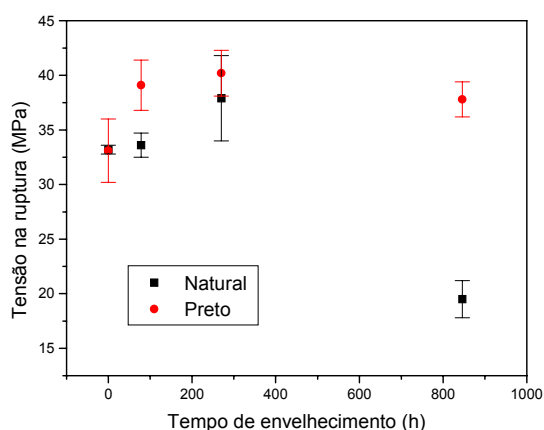


Figura 1: Tensão na ruptura para o ASA em função do tempo de envelhecimento.

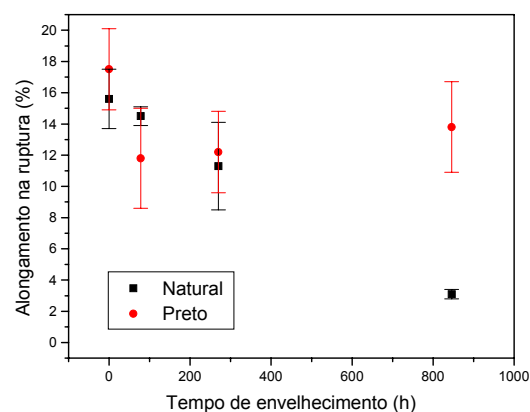


Figura 2: Alongamento na ruptura para o ASA em função do tempo de envelhecimento.

As figuras 5 e 6 mostram as curvas termogravimétricas para as amostras de ASA natural e preto envelhecidas por 1038h em comparação à amostras não envelhecidas, obtidas em atmosfera de argônio e ar sintético, respectivamente.

Comparando-se os dois materiais iniciais, natural e preto, em atmosfera inerte, verifica-se que o preto começa a perder massa em uma temperatura ligeiramente maior que o natural. Quando envelhecidos, a estabilidade de ambos diminui e o natural apresenta maior quantidade de resíduo a altas temperaturas, indicando que o envelhecimento resulta em estruturas reticuladas.

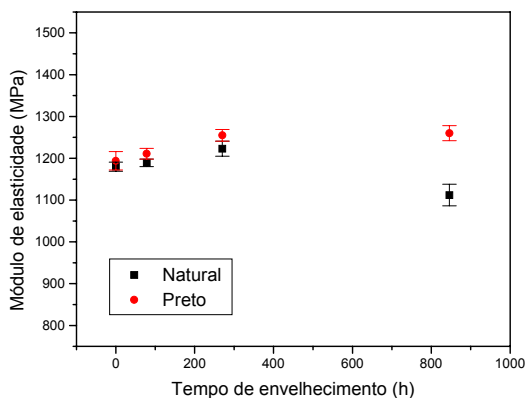


Figura 3: Módulo de elasticidade em tração para o ASA em função do tempo de envelhecimento.

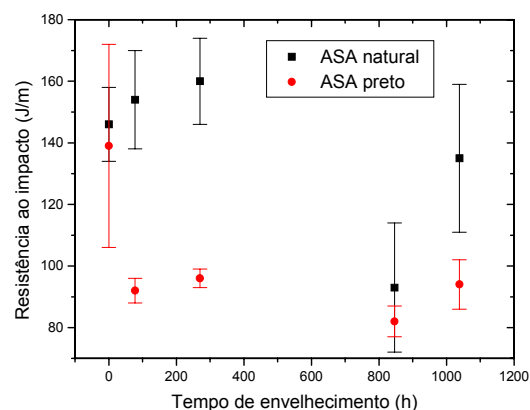


Figura 4: Resistência ao impacto do ASA em função do tempo de envelhecimento.

Em atmosfera oxidante todas as curvas apresentam dois patamares de degradação e comportamento semelhante ao observado em atmosfera inerte em relação a perda de estabilidade.

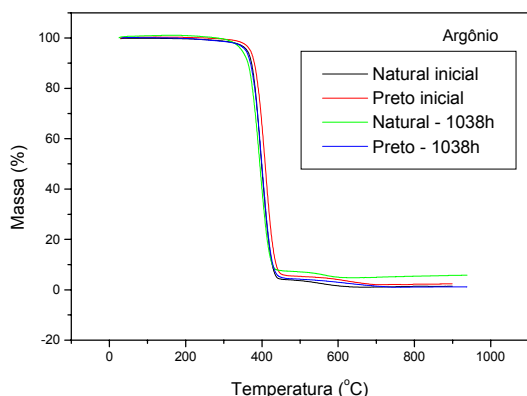


Figura 5: Curvas termogravimétricas para o ASA natural e preto (atmosfera de argônio).

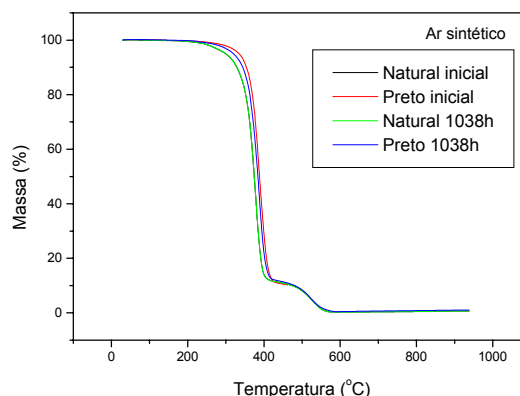


Figura 6: Curvas termogravimétricas para o ASA natural e preto (atmosfera de ar sintético).

As curvas de DSC apresentaram um comportamento típico, mostrando descontinuidades a aproximadamente  $-46^{\circ}\text{C}$  e  $112^{\circ}\text{C}$  para o ASA natural e a aproximadamente  $-48^{\circ}\text{C}$  e  $114^{\circ}\text{C}$  para o ASA preto. Essas regiões correspondem à transição vítrea da fase elastomérica e da matriz vítrea, respectivamente.

Na tabela 2 é mostrada a variação na capacidade calorífica ( $\Delta C_p$ ) das transições e as temperaturas correspondentes. Os valores de  $\Delta C_p$  diminuem para ambas as transições vítreas com o envelhecimento, indicando uma perda de mobilidade das cadeias, provavelmente em decorrência de reticulação.

Os espectros de infravermelho foram obtidos por refletância especular devido ao formato da amostra. Por essa técnica não se tem boa resolução na região de absorção de hidroxilas ( $4000$  a  $3000\text{ cm}^{-1}$ ), assim sendo foram comparadas as regiões de carbonilas, que apresentaram sensível alteração. Para o ASA natural as alterações começaram a ficar significativas nas amostras envelhecidas por 846h. Verificou-se um aumento na banda de absorção a  $1739\text{ cm}^{-1}$ , bem como o alargamento da base do pico. Foi calculado o índice de carbonila (tabela 3) em relação à banda de absorção do CN a  $2236\text{ cm}^{-1}$ , que permaneceu inalterada durante o envelhecimento. Para esse cálculo os espectros foram expandidos e foi calculada a área sob o pico com auxílio do programa OMNIC 3.1a.

Na figura 7 são comparados os resultados de índice de fluidez para as amostras de ASA em função do tempo de envelhecimento. Para o ASA natural verificou-se uma queda sensível no índice de fluidez até 270h seguida de aumento a 846h. No caso do ASA preto a diminuição mais sensível foi com 78h seguida de aumento. Porém, os aumentos não atingiram o valor inicial. A diminuição do índice de fluidez pode ser associada à reticulação na fase acrilato do ASA, o que causa aumento na massa molar.

Tabela 2: Resultados obtidos por DSC para o ASA natural e preto.

Tempo	$\Delta C_p$ ( $\text{J } ^{\circ}\text{C}^{-1} \text{g}^{-1}$ )	Transições ( $^{\circ}\text{C}$ )
Natural		
inicial	0,096 e 0,42	-46 e 112
846h	0,060 e 0,30	-43 e 115
Preto		
inicial	0,072 e 0,30	-48 e 114
846h	0,042 e 0,18	-46 e 116

Tabela 3: Índice de carbonila para amostras de ASA natural e preto.

Tempo	Índice de carbonila	
	Natural	Preto
inicial	7,1	6,0
78h	7,7	6,7
270h	8,4	7,4
846h	12,0	7,5
1038h	14,5	7,4

O índice de amarelo é um valor numérico que indica o grau partindo do branco em direção ao amarelo. Este índice é frequentemente utilizado pelas indústrias de plásticos porque o amarelecimento ocorre com a idade dos polímeros. No caso do ASA natural e preto as amostras iniciais foram utilizadas como padrão para a comparação. O ASA preto praticamente não se alterou. Na figura 8 são mostradas as curvas obtidas a partir do índice de amarelecimento. O ASA natural sofre descoloração nas primeiras horas de envelhecimento, seguida de aumento no índice de amarelecimento. O ASA preto tem uma maior estabilidade de cor.

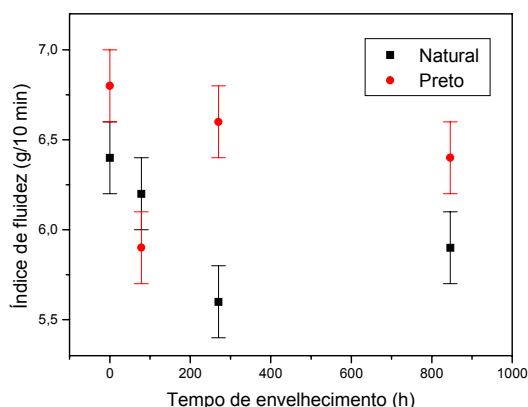


Figura 7: Índice de fluidez para amostras de ASA natural e preto.

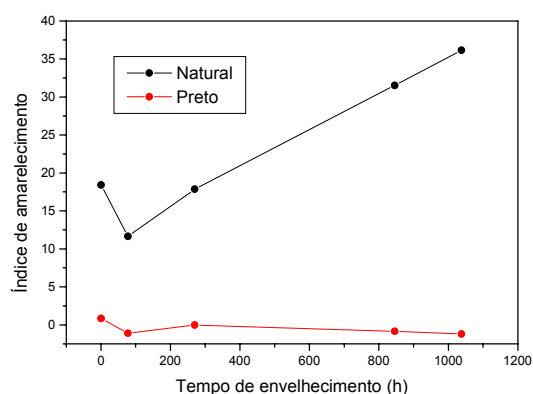


Figura 8: Índice de amarelecimento para o ASA natural e preto.

## CONCLUSÃO

Cada técnica utilizada mostrou uma característica desses materiais frente ao envelhecimento fotooxidativo.

Nos ensaios mecânicos de tração e de resistência ao impacto o desempenho foi dependente da cor do material. O negro de fumo confere estabilidade em relação à tração e à estabilidade de cor, mas prejudica em relação ao impacto. Ambas as técnicas mostraram uma resposta bastante rápida em relação ao tempo de exposição.

O índice de fluidez para o ASA natural mostra uma provável reticulação até 270h, que é seguida por cisão de cadeia. No caso do ASA preto os resultados sugerem que há reticulação nas primeiras horas seguida de cisão.

A análise termogravimétrica mostrou que a estabilidade térmica do ASA diminui para as amostras envelhecidas, tanto em atmosfera inerte quanto oxidante.

A resposta em relação aos produtos de degradação por FT-IR se mostrou bastante útil para quantificar o aumento da absorção na região de carbonilas, como indicativo da degradação do ASA.

## REFERÊNCIAS

- BASF Plastics, *Catálogo Luran S*.  
 BASF Plastics, *Technical Information*, TI-KTC/A-01 e 82455, July 1995.  
 Benson, C.M., Burford, R.P., *J. Mater. Sci.*, 30, 573-582, 1995.  
 Benson, C.M., Burford, R.P., *J. Mater. Sci.*, 31, 1425-1430, 1996.  
 Berre, B., Lala, D., *Solar Energy*, 42, 405-416, 1989.  
 Bertilsson, H.E., Kubat, J., Ribarits, E., *Plast. Rubber Comp. Applic.*, 19, 211-220, 1993.  
 Davis, A., Sims, D., *Weathering of Polymers*, Applied Science Publishers, Essex, England, 1983.  
 Kweon, H.Y., Park, Y.H., *Polym. Korea*, 20, 877-884, 1996.  
 Rosenaud, B., *Kunststoffe Plast. Eur.*, 85, 804-807, 1995.  
 Struik, L.C.E., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2.ed. John Wiley & Sons Inc., 1986, 1: Aging, Physical, 595-610.

## AGRADECIMENTOS

FAPESP – Processo 98/03828-8 – Pós Doutorado no País.  
 BASF S.A.  
 Fundação CPqD pelos ensaios de envelhecimento.