

Comportamento Mecânico e Termo-Mecânico de Blendas Poliméricas PBT/ABS

Luís Antonio S. Ferreira, Luiz Antonio Pessan e Elias Hage Júnior

Resumo: Blendas de poli(tereftalato de butileno) (PBT) e copolímero ABS foram estudadas usando-se três tipos diferentes de ABS. As blendas foram caracterizadas mecanicamente através de ensaios de tração e de impacto, e termo-mecanicamente através da determinação da temperatura de deflexão térmica (HDT). Uma influência mais pronunciada foi observada para a variação da composição química do ABS, em relação às diferentes composições de fase, onde blendas com ABS de maior proporção de acrilonitrila mostraram melhor comportamento. Foi observado que baixos níveis de ABS nas blendas proporcionam principalmente um aumento pronunciado da HDT e sem variação da resistência ao impacto, em relação ao PBT puro. Por outro lado, baixos níveis de PBT nas blendas não alteram as propriedades em relação ao ABS puro, com exceção da resistência ao impacto, que mostrou uma redução significativa.

Palavras-chave: *Blendas poliméricas, PBT, ABS, propriedades mecânicas, compatibilidade*

Introdução

O poli(tereftalato de butileno) (PBT) é um polímero semicristalino, com boas propriedades mecânicas, dielétricas e de resistência a solventes^{1,2}. A alta sensibilidade ao entalhe é a maior desvantagem do PBT, uma vez que reduz sua resistência ao impacto. Para obtenção de um material mais competitivo, a tenacificação do PBT pode ser atingida através da adição de elastômero^{1,3}, e pela dispersão de modificadores de impacto tipo “core-shell”⁴.

O copolímero ABS é constituído por unidades derivadas de três tipos de monômeros, cuja proporção é responsável pelas características gerais do ABS. O ABS é um copolímero amorfo com estrutura complexa constituída de três fases: uma fase borrachosa de polibutadieno, dispersa numa matriz vítrea formada por copolímero acrilonitrila e estireno (SAN), e uma terceira fase constituída de moléculas

de polibutadieno graftizadas com moléculas de SAN. O ABS é um polímero com excelente resistência ao impacto a baixas temperaturas, entretanto tem como desvantagem a baixa resistência a solventes¹.

A blenda de PBT e ABS tem como objetivo gerar um material com bom balanço de propriedades, onde se destaca a melhor resistência ao impacto do que o PBT e melhor resistência a solventes do que ABS. Binsack et al⁵ patentearam a obtenção de um PBT de alto impacto pela blenda de PBT com ABS de alto teor de elastômero, sem mencionar adição de agente compatibilizante. Estudos realizados anteriormente^{6,7} mostram que existe certo grau de miscibilidade aparente entre o PBT e o ABS em função do teor de acrilonitrila. O ABS altera a cristalinidade da fase PBT e retarda o processo de cristalização dinâmica⁷. As blendas PBT/ABS mostram uma morfologia de fases bem distinta em função da composição⁷. Baixas concentrações de ABS proporcionam uma morfologia

Luís Antonio S. Ferreira, Luiz Antonio Pessan e Elias Hage Júnior, Universidade Federal de São Carlos - Departamento de Engenharia de Materiais, Caixa Postal 676, 13565-905, São Carlos, SP

onde a fase ABS não se encontra homogeneamente dispersa na matriz PBT. Por outro lado, baixas concentrações de PBT na blenda proporcionam uma distribuição mais homogênea e mais fina da fase dispersa na matriz ABS. Blendas com composição equivalente de ambos componentes apresentam morfologia co-contínua⁷.

Neste trabalho foram analisadas as propriedades mecânicas e termo-mecânicas da blenda PBT/ABS, utilizando três tipos de ABS com diferentes composições químicas.

Experimental

O PBT utilizado neste estudo foi o Valox 315, comercializado pela GE Plastics South America S.A. (antiga Coplen S.A.), com $\bar{M}_w = 99.300$ g/mol e $\bar{M}_n = 20.800$ g/mol. Os três diferentes tipos de ABS, apresentados nas Tabelas 1 e 2, são fabricados pela Nitriflex S.A.

Tabela 1. Composição química dos diferentes tipos de ABS⁸.

Componentes	ABS 810 % massa	ABS 830 % massa	ABS 840 % massa
Acrilonitrila	22.0	23.0	33.0
Butadieno	25.0	19.0	19.0
Estireno	53.0	58.0	48.0

Tabela 2. Composição das fases dos diferentes tipos de ABS⁸.

Componentes	ABS 810 % massa	ABS 830 % massa	ABS 840 % massa
Fase borrachosa	29.0	21.0	21.0
Matriz SAN	67.0	72.0	73.0
SAN graftizado*	67.0	8.0	72.0

*Em relação ao SAN total

As blendas poliméricas foram preparadas em extrusora de rosca dupla Werner-Pfleiderer, modelo ZSK 30, com perfil de baixo cisalhamento, abrangendo ampla faixa de composição do sistema PBT/ABS. Os corpos de prova foram moldados em uma injetora automática marca PIC Boy modelo 140 com capacidade máxima de 140 gramas de injeção. O processo de secagem, antes da mistura, e do material extrudado, antes da moldagem, foi realizado em estufa com ar circulante a uma temperatura de 80 °C por 4 horas.

Os ensaios de resistência ao impacto Izod com entalhe foram realizados de acordo com a norma

ASTM-D 256. Foi utilizada uma máquina de impacto da marca Custom Scientific Inst., modelo 137-043. Os ensaios de HDT foram realizados de acordo com a norma ASTM D-648, utilizado-se um equipamento Automatic Five Gang Deflection Temperature Tester da Tinnus Olsen. Os ensaios de tração foram realizados segundo a norma ASTM-D 638, em Máquina Universal de Ensaio marca Instron, modelo 1125.

Resultados e Discussão

Os resultados de resistência ao impacto Izod para as blendas PBT/ABS, apresentados na Figura 1, mostram que praticamente não ocorre variação desta propriedade para composições de até 50% em massa de ABS. Não é observado nenhum efeito tenacificante e sim valores bem próximos do valor apresentado pelo PBT puro, independente do tipo de ABS utilizado. O PBT é um termoplástico altamente sensível ao impacto sob entalhe⁴, portanto nesta faixa de composição nenhum dos tipos de ABS é capaz de diminuir esta sensibilidade. Este comportamento pode estar relacionado com as características morfológicas destas blendas. Blendas com maior concentração de PBT apresentam uma distribuição não homogênea de tamanho da fase dispersa (ABS) na matriz PBT⁷. Este aspecto morfológico pode não estar promovendo uma melhora na propriedade de impacto, como seria esperado. Outro fator que deve ser considerado é a baixa concentração da fase borrachosa na blenda, uma vez que o teor de ABS na blenda é baixo.

Por outro lado, composições com concentração de ABS acima de 50%, apresentam um aumento mais acentuado da resistência ao impacto para o ABS 810, enquanto o ABS 830 e ABS 840 apresentam elevação

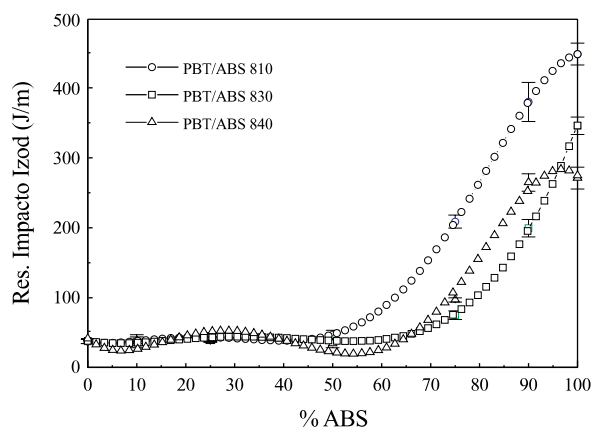


Figura 1. Resistência ao impacto Izod com entalhe das blendas poliméricas PBT/ABS em função da concentração de ABS.

moderada. O ABS 830 e o ABS 840, com maior teor de estireno e de acrilonitrila, respectivamente, apresentam comportamentos semelhantes. Comparando-se os comportamentos do ABS 810 e do ABS 840, que possuem teor de SAN grafitizado muito próximos, 67% e 72%, respectivamente (Tabela 2), observa-se que o fator determinante no melhor desempenho do ABS 810 quanto à resistência ao impacto é a sua maior concentração de fase borrachosa. Embora o ABS 830 possua mesma concentração de fase borrachosa que o ABS 840, suas blendas com PBT apresentam resistência ao impacto um pouco inferiores à das blendas PBT/ABS 840. Um dos fatores responsáveis pelo desempenho inferior do ABS 830 é certamente sua baixa concentração de SAN grafitizado em relação ao ABS 840 (Tabela 2). Um aumento no grau de graftização das moléculas da matriz (SAN) com as moléculas da fase borrachosa proporciona uma maior interação interfacial que provoca maior capacidade de absorção de energia durante o impacto⁹.

A tenacificação do PBT só é atingida através de altas concentrações de ABS, como mostra a Figura 1. Para a blenda contendo 75% de ABS é possível determinar a concentração da fase borrachosa na blenda, a partir da concentração desta fase no ABS (Tabela 2). Tomando-se o ABS 810 como referência, ou seja, aquele com maior concentração de fase borrachosa, pode-se fazer o seguinte cálculo: a concentração desta fase é de 29% no ABS 810 puro, enquanto na composição total da blenda, a concentração de borracha é de aproximadamente 21%. Este valor está em concordância com a literatura^{4,6}, onde os autores afirmam que a tenacificação do PBT só é atingida com concentração de fase borrachosa superior a 20%.

A Figura 2 apresenta o comportamento do módulo de elasticidade (E) para as blendas PBT/ABS. Observa-se que para a faixa de composição até 50% de ABS não há diferenças, estatisticamente significativas, para os três tipos de ABS utilizados. O ABS 840 mostra uma tendência de apresentar valores superiores, em função do seu maior teor de acrilonitrila. Blendas com composições superiores a 50% em massa de ABS mostram diferentes comportamentos para os diferentes tipos de ABS. O ABS 810 proporciona maior redução no módulo das blendas, pois possui maior concentração de fase borrachosa. O ABS 840 apresenta menor redução de E, pois além de possuir menor fração de fase borrachosa, é constituído de uma matriz SAN com maior

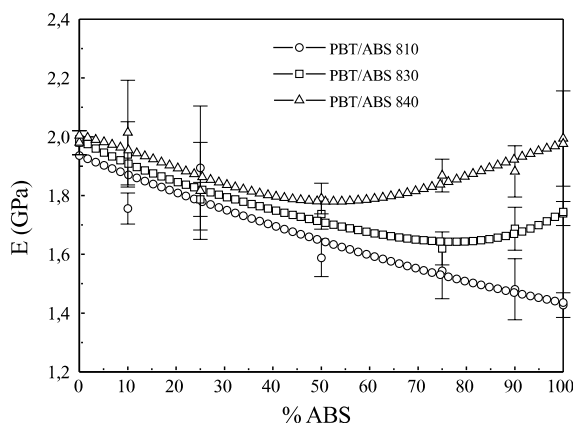


Figura 2. Módulo de elasticidade das blendas poliméricas PBT/ABS em função da concentração de ABS.

conteúdo de acrilonitrila. Este componente monomérico apresenta uma capacidade muito grande de aumentar a rigidez da fase SAN do ABS. O ABS 830 mostra um comportamento intermediário, pois apesar de possuir a mesma concentração de fase borrachosa que o ABS 840, possui uma fase SAN com menor rigidez em função da menor quantidade de acrilonitrila em sua composição. Além disso, o ABS 830 possui menor concentração de SAN grafitizado em relação ao ABS 840.

O comportamento da curva módulo de elasticidade (E) versus concentração de ABS mostra uma tendência ao fenômeno de incompatibilidade entre PBT e o ABS 840. Os valores do módulo para as blendas PBT/ABS 840 com composições intermediárias são inferiores ao PBT e ABS 840 em seus estados puros. Uma possível razão para tal comportamento é a modificação da fase cristalina do PBT pela presença do ABS 840. Estudos realizados⁷ mostram que ABS 840 altera significativamente o processo de cristalização da fase cristalina do PBT na blenda. Esta fase é responsável em grande parte pela rigidez do PBT. A Figura 3

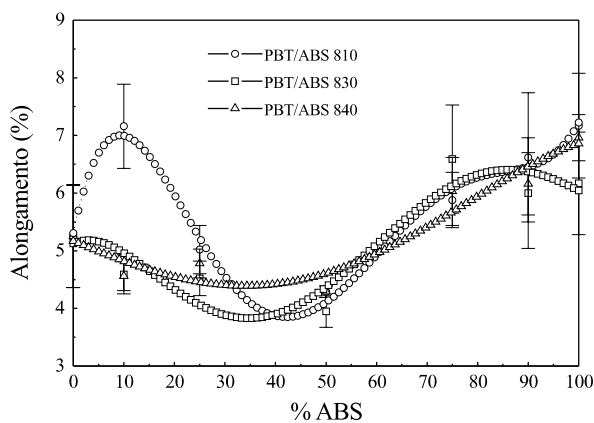


Figura 3. Alongamento à ruptura das blendas poliméricas PBT/ABS em função da concentração de ABS.

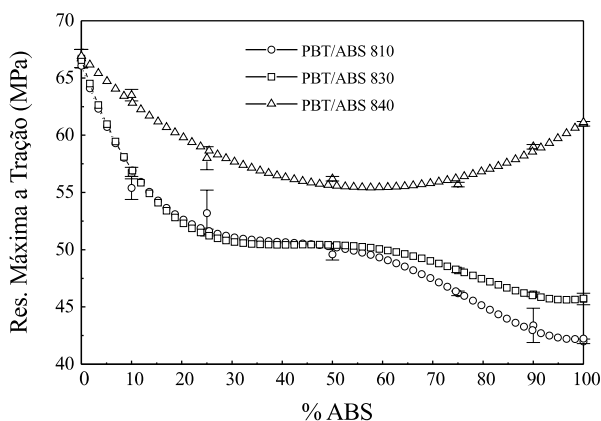


Figura 4. Resistência máxima a tensão das blendas poliméricas PBT/ABS em função da concentração de ABS.

mostra os valores de alongamento à ruptura obtidos para as blendas PBT/ABS. Observa-se uma alta dispersão dos valores, impossibilitando uma diferenciação clara entre as blendas para os três tipos de ABS, exceção feita para a blenda com 10% de ABS 810, que apresenta uma tendência ao sinergismo. O alongamento para a blenda PBT/ABS 810 foi superior ao previsto pela regra da aditividade, superando significativamente o valor obtido com o PBT puro. A propriedade de alongamento na ruptura é um indicador de ductilidade sob tração. Portanto, o ABS 810 proporcionou um aumento significativo na ductilidade do PBT para concentrações de 10% em massa. Entretanto, o aumento de energia absorvida por deformação sob tração não contribuiu para o aumento da resistência ao impacto desta composição (Figura 1). Geralmente a capacidade de deformação de um polímero, mesmo a baixas taxas de deformação, é diretamente proporcional à tenacidade sob impacto. Por outro lado, a extrema sensibilidade do PBT ao entalhe durante o ensaio de impacto Izod faz com que esta correlação seja mais complexa.

A Figura 4 mostra o comportamento da tensão máxima sob tração em função da composição das blendas. Esta propriedade quantifica a tensão onde ocorre a resistência máxima do material quando solicitado sob tração. Esta propriedade não necessariamente coincide com a resistência na ruptura, mas ela é igualmente importante, em relação às características de aplicação da blenda. Para blendas com concentrações inferiores a 50% em massa de ABS, o comportamento das curvas é semelhante para todos tipos de ABS, ou seja, a presença deste reduz a resistência máxima sob tração em relação ao PBT puro. Ambos ABS 810 e 830 reduzem de maneira

semelhante esta propriedade, visto que seus valores individuais são inferiores ao do PBT. O ABS 840 provoca uma redução menor na resistência máxima sob tração do PBT, visto que sua resistência individual não é significativamente inferior. Para concentrações superiores a 50% em massa de ABS, a tendência das curvas está diretamente relacionada com os valores individuais de cada tipo de ABS.

A resistência máxima sob tração geralmente está relacionada com o início do escoamento das moléculas do polímero na região de deformação plástica ou mais especificamente, com o início do empescoamento do corpo de prova através de brusca redução da seção transversal. Em blendas poliméricas multifásicas, os fatores que afetam diretamente esta propriedade, além das contribuições individuais de cada componente, são a morfologia das fases presentes e a adesão na região interfacial. Portanto, a resistência máxima sob tração em blendas poliméricas será estabelecida durante o ensaio, ao atingir a resistência individual dos componentes ou se a adesão interfacial for inferior ao comportamento individual. A ocorrência de valores intermediários aos dos componentes puros na resistência máxima sob tração para a blenda indica um bom desempenho da adesão interfacial entre as fases. Este é o comportamento observado para as blendas constituídas de ABS 810 e ABS 830. Por outro lado, a ocorrência de valores intermediários inferiores àqueles dos componentes puros mostra uma tendência de forte contribuição da interface na resistência máxima. Valores muito inferiores aos dos componentes individuais indicaria um estado de incompatibilidade devido à baixa adesão interfacial. O comportamento das blendas PBT/ABS 840 mostra um indício da contribuição preferencial da interface. Entretanto, os valores de resistência máxima apresentados por estas blendas registram uma boa adesão interfacial entre as fases PBT e ABS.

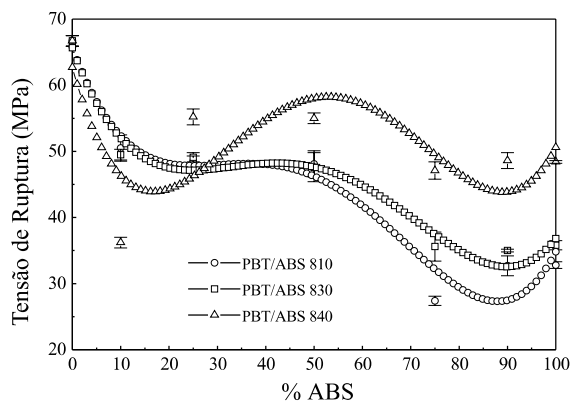


Figura 5. Tensão de ruptura das blendas poliméricas PBT/ABS em função da concentração de ABS.

A Figura 5 mostra o comportamento das blendas poliméricas PBT/ABS com relação à resistência na ruptura durante o ensaio sob tração. A adição de 10% em massa de ABS proporciona uma queda acentuada na tensão de ruptura, independente do tipo de ABS. Deve ser destacado o comportamento das blendas contendo ABS 840 que mostra uma queda mais pronunciada. Apesar deste resultado, a incorporação de ABS 840 proporciona valores de resistência na ruptura superiores aos dos outros tipos de ABS para o restante das composições. Não existe uma tendência acentuada à incompatibilidade para as blendas com relação a esta propriedade. Para a maioria das composições, os valores de tensão na ruptura são intermediários aos dos componentes puros.

A resistência na ruptura, tal como o alongamento, é uma propriedade extremamente dependente da adesão interfacial entre as fases presentes. Se a adesão não for perfeita, a falha que leva a amostra à ruptura apresenta grande probabilidade de se originar na região interfacial. A ausência de adesão entre as fases torna esta região a mais fraca. Portanto, a maioria das composições mostraram um grau de adesão razoável entre as fases. Além do fenômeno de adesão, as condições de processamento podem alterar o comportamento dos componentes da blenda. Para a blenda PBT/ABS foram escolhidas temperaturas de extrusão e de moldagem baixas o suficiente para evitar a degradação do ABS, visto que sua fase elastomérica diênica é extremamente sensível à degradação térmica a temperaturas elevadas. Por outro lado, baixas temperaturas de moldagem por injeção proporcionam maior grau de orientação das moléculas do PBT durante o preenchimento do molde. As moléculas orientadas se cristalizam num estado mais estirado que a temperaturas mais elevadas. O estado final da morfologia cristalina possui menor nível de deformação, podendo até suprimir a deformação plástica após atingida a tensão de escoamento. Como resultado, o alongamento na ruptura é muito menor e a tensão na ruptura é mais elevada do que para os corpos de prova injetados a temperaturas superiores. Este tipo de comportamento é observado para as blendas PBT/ABS. Os valores de alongamento de ruptura obtidos podem ser considerados relativamente baixos (Figura 3), enquanto a tensão na ruptura (Figura 5) mostra valores próximos à tensão máxima sob tração (Figura 4). Comparando estes comportamentos, observa-se que todas as composições, incluindo os componentes puros, apresentam baixa deformação plástica antes da ruptura.

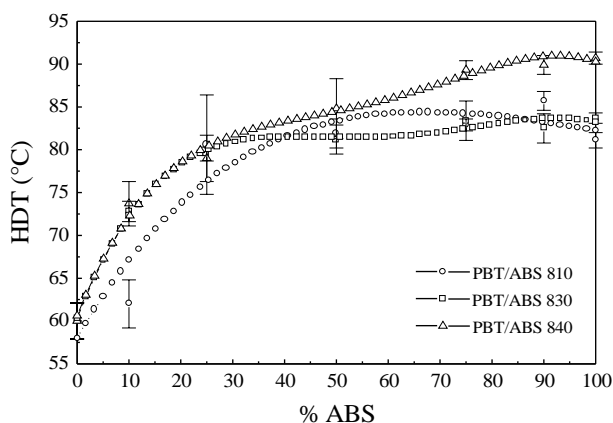


Figura 6. Temperatura de deflexão térmica das blendas poliméricas PBT/ABS em função da concentração de ABS.

A Figura 6 mostra o comportamento da temperatura de deflexão térmica (HDT) em função da composição para as blendas PBT/ABS. A maioria das composições mostram resultados superiores ao do PBT puro. Portanto, o ABS, independente do seu tipo, apresenta um desempenho muito bom ao elevar a resistência termo-mecânica do PBT. Este resultado pode ser considerado tecnologicamente excelente, visto que uma das limitações do PBT é sua baixa temperatura de deflexão térmica. As blendas contendo acima de 50% em massa de ABS apresentam valores de HDT próximos aos dos ABS em seu estado puro.

O ensaio de deflexão térmica tem como objetivo registrar o comportamento da amostra à deformação sob flexão quando submetida ao aquecimento a uma taxa constante. O amolecimento do material sob ação do calor reduz a sua capacidade de suportar a carga constante aplicada. Sendo assim, sua deformação sob tensão torna-se mais acentuada à medida que a temperatura é aumentada. As características mais importantes no desempenho das blendas sob deflexão térmica são a contribuição individual dos componentes e a morfologia gerada pelas fases nas blendas. Geralmente a fase contínua numa morfologia de fases proporciona maior contribuição ao HDT da blenda polimérica. A fase contínua na maioria das vezes se constitui na própria matriz da blenda. No caso da blenda PBT/ABS a morfologia para composições até 25% em massa mostra uma matriz de PBT com a fase dispersa ABS, enquanto composições próximas a 50% em massa apresentam características de morfologia co-contínua⁷. Assim sendo, o componente ABS passa a ser matriz e contribui mais significativamente do que o PBT. Esta deve ser a principal razão pela qual os valores de HDT se aproximam do

ABS puro. O valor de HDT para o ABS 840 é superior aos outros dois tipos de ABS pois este possui maior concentração de acrilonitrila (AN) em sua matriz SAN. A presença do comonômero AN proporciona maior resistência termo-mecânica ao SAN. Considerando que o ABS é um sistema bifásico, com a matriz SAN e a fase elastomérica dispersa e que a matriz contribui decisivamente para a HDT, os ABS 810 e 830 deveriam ter valores semelhantes como observado, pois possuem concentrações similares de AN (Tabela 1). Esta observação é válida mesmo levando em consideração que a concentração da fase elastomérica para o ABS 810 é superior, o que poderia resultar em uma HDT mais baixa.

O aumento da resistência termo-mecânica provocada pela presença de ABS proporciona uma contribuição tecnológica importante para as blendas PBT/ABS. Uma grande limitação do PBT para aplicações tecnológicas é sua baixa resistência termo-mecânica. Apesar do ABS não ter proporcionado um aumento na resistência ao impacto do PBT, sua presença modifica sensivelmente o comportamento termo-mecânico da blenda polimérica.

Conclusões

Apesar do ABS possuir elevada resistência ao impacto, seu desempenho como modificador de impacto do PBT não é eficiente, pelo menos para os tipos de ABS utilizados neste trabalho. O aumento de resistência ao impacto do PBT só ocorre quando a maior concentração na blenda polimérica é do próprio ABS, ou seja, acima de 50% em massa. Os tipos de ABS utilizados não mostraram diferença sensível como modificadores de impacto do PBT.

O comportamento do módulo elástico das blendas mostra estado de compatibilidade para os constituintes da mesma. As blendas poliméricas apresentam valores intermediários aos dos componentes individuais puros. O ABS com menor conteúdo de fase elastomérica e com maior concentração de acrilonitrila mostra maiores valores de módulo para as blendas.

O alongamento na ruptura apresenta valores relativamente baixos tanto para os componentes individuais como para as suas respectivas blendas. As baixas temperaturas de moldagem utilizadas podem ter proporcionado elevado nível de orientação molecular durante o preenchimento do molde. Tal orientação por sua vez pode ter limitado em muito a capacidade de deformação plástica.

A resistência máxima sob tração e a resistência na ruptura apresentam valores próximos. Consi-

derando que os valores de alongamento à ruptura observados são baixos, pode-se concluir que todas as amostras apresentam um estado de baixa deformação na região plástica. O fenômeno de empescoamento dos corpos de prova antes da ruptura não foi observado de maneira nítida.

A eficiência do ABS como modificador da resistência termo-mecânica do PBT pode ser considerada excelente. Independente do tipo de ABS, o aumento da HDT do PBT foi acentuado, mesmo para concentrações relativamente baixas de ABS.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Nitriflex S.A. pela doação da resina ABS, e à G.E. South America S. A. (antiga Coplen S. A.) pela doação do PBT e pelo uso de seus equipamentos. Agradecem também ao CNPq pela bolsa de mestrado para L. A. S. Ferreira.

Referências Bibliográficas

1. Lee, P. C.; Kuo, W. F.; Chang, F. C., *Polymer*, 35, (26), 5641, (1994).
 2. Martínez, J.; Eguiazábal, J. I.; Nazábal, J., *J. Macromol. Science-Phys.*, 30, (4), 345, (1991).
 3. Cecere, A.; Greco, R.; Ragosta, G.; Scarinzi, G.; Tagliatela, A., *Polymer*, 31, 1239, (1990).
 4. Brady, A. J.; Keskula, H.; Paul, D. R., *Polymer*, 35, (17), (1994).
 5. Binsack, R.; Rempet, D.; Humme, G.; Ott, K., *US Patent*, 4, 292-233, (1981).
 6. Ferreira, L. A. S. e Hage JR., E., *Anais do 11º Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, Águas de São Pedro*, vol. 2, 1043, (1994).
 7. Ferreira, L. A. S., "Comportamento Térmico, Mecânico e Termo-Mecânico de Blendas Poliméricas Constituídas de Polibutileno Tereftalato (PBT) e Copolímero Acrilonitrila-Butadieno-Estireno (ABS)", *Dissertação de Mestrado*, PPG-CEM, UFSCar, São Carlos (1995).
 8. Dulcini, S. L., "Estudo do Comportamento Mecânico, Termo Mecânico e Morfológico de Blendas Poliméricas Constituídas de Policarbonato e ABS", *Dissertação de Mestrado*, PPG-CEM, UFSCar, São Carlos, 1994.
- [9] - Wu, S., *Polym. Eng. Sci.*, 27, (5), 335, (1985).