

# AVALIAÇÃO DA FOTODEGRADAÇÃO DE ABS EXPOSTO A CONDIÇÕES NATURAIS

R. M. SANTOS <sup>(1)</sup>, G. BOTELHO <sup>(2)</sup>, A. V. MACHADO <sup>(1)\*</sup>

(1) Universidade do Minho, Dept. de Engenharia de Polímeros, Campus de Azurém, 4800-058 Guimarães, Portugal

(2) Universidade do Minho, Dept. de Química, Campus de Gualtar, 4710-057 Braga, Portugal

\*avm@dep.uminho.pt

**ABSTRACT:** Natural weathering of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) was performed in Lisbon during 4 months in order to evaluate its stability to UV radiation. Surface characterization of photodegraded ABS samples was investigated by infrared spectroscopy with attenuated total reflectance accessory (FTIR-ATR) and the decrease of polybutadiene (PB) component was used as an indicator of the degradation degree. A correlation between chemical modifications on surface and mechanical properties loss was made. Infrared spectroscopy coupled to microscope was used to study degradation along sample thickness. It was noticed that for this sample a drastic decrease of PB occurred only at the surface, which indicate that the decrease of elongation capability of ABS during degradation process is also due to the cracks formation and its propagation along the thickness.

**Keywords:** Acrylonitrile-butadiene-styrene; Photo-oxidative degradation; Chemical changes; Mechanical Properties.

**RESUMO:** Amostras de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) foram submetidas a envelhecimento sob condições naturais, durante 4 meses em Lisboa, para avaliar a sua estabilidade à radiação ultravioleta (UV). A degradação que ocorre à superfície das amostras foi analisada por Espectroscopia de Infravermelhos com um Acessório de Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR) e determinou-se o decréscimo do componente butadiénico como indicador do grau de degradação. Correlacionaram-se as alterações químicas na superfície com a perda de propriedades mecânicas. A degradação ao longo da espessura foi estudada por espectroscopia de IR acoplada com microscópio. Verificou-se que para o tempo de exposição em causa, o decréscimo acentuado do butadieno ocorreu apenas à superfície, indicando que o decréscimo da capacidade de alongamento do ABS durante o processo de degradação é também devido à formação e propagação de fissuras para o interior das amostras.

**Palavras chave:** Acrilnitrilo-butadieno-estireno; Degradação foto-oxidativa; Modificações químicas; Propriedades Mecânicas

## 1. INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos estão sujeitos a degradação por influência de diferentes parâmetros, nomeadamente factores externos relacionados com as condições atmosféricas (radiação ultravioleta (UV), oxigénio, humidade e temperatura) e factores inerentes ao próprio material (características e morfologia do polímero, presença de impurezas e de aditivos), que resultam em alterações irreversíveis das propriedades, condicionando o seu desempenho e tempo de vida útil [1, 2].

O acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) é um copolímero com grande aplicação na indústria transformadora de plásticos devido às suas excelentes propriedades (mecânicas, eléctricas, químicas e ópticas) e ao seu baixo custo para um polímero de engenharia.

O ABS apresenta uma particularidade interessante do ponto de vista tecnológico, uma vez que é possível obter materiais com propriedades específicas adequados para diferentes aplicações através da alteração da quantidade de monómero presente e do método de polimerização [3].

Nas últimas décadas o ABS tem sido utilizado numa elevada gama de aplicações, nomeadamente na indústria automóvel (peças para interiores e pára-choques), electrónica (computadores e telemóveis), electrodomésticos (frigoríficos, microondas, aspiradores) e brinquedos (Lego®). Actualmente, este material tem sido considerado um excelente candidato como modificador de impacto para polímeros biodegradáveis devido ao facto destes apresentarem propriedades mecânicas insatisfatórias.

No entanto, os copolímeros de ABS apresentam uma elevada susceptibilidade à radiação UV na presença de oxigénio, restringindo a sua utilização em aplicações exteriores. A degradação foto-oxidativa do ABS tem sido atribuída à elevada quantidade de ligações duplas carbono-carbono presentes no componente butadiénico, provocando a formação de espécies muito reactivas nomeadamente radicais livres, peróxidos e hidroperóxidos, responsáveis por induzir a oxidação do poliestireno na macrofase acrilonitrilo-estireno [4].

A compreensão dos mecanismos de degradação e estabilização do ABS é um tema muito pouco aprofundado até ao momento, existindo uma falta de informação científica acerca desse assunto. Os estudos que existem estão essencialmente focados nos mecanismos de degradação química e exclusivamente para amostras submetidas a ensaios de envelhecimento artificial [5].

O trabalho já realizado [6] mostrou a existência de uma correlação entre as alterações químicas que ocorrem à superfície do ABS e a perda das propriedades mecânicas. Todavia, a evolução destas propriedades mostra o comportamento do material como um todo, embora a degradação seja um fenómeno que ocorre preferencialmente à superfície do copolímero. Neste âmbito, pretende-se neste trabalho estudar a influência das condições atmosféricas à superfície e ao longo da espessura de amostras de ABS, através de espectroscopia de infravermelhos e correlacionar as alterações químicas com a perda de propriedades mecânicas. Os resultados obtidos mostram que embora a degradação seja um fenómeno superficial, a capacidade de deformação do material é drasticamente afectada para pequenos períodos de exposição, sem que tenham ocorrido quaisquer modificações químicas no interior da amostra.

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 2.1. Materiais e processamento de amostras

Neste trabalho utilizou-se ABS Terluran High Impact – 10 (BASF) como matéria-prima. As amostras de ABS em fita (2.5 mm × 0.5 mm) foram preparadas numa extrusora monofuso (Luigi Bandera, L/D 30). As condições de processamento utilizadas foram velocidade de rotação do fuso de 75 rpm e uma gama de temperaturas entre os 175°C e os 200°C (Tabela 1).

**Tabela 1.** Condições de processamento

Perfil de temperaturas no cilindro (°C)				Temperatura da feira (°C)
#1 200	#2 200	#3 200	#4 190	175

As amostras obtidas por extrusão foram arrefecidas numa tina de água, secas ao ar e cortadas nas dimensões requeridas (100 mm × 2.5 mm × 0.5 mm).

### 2.2. Envelhecimento Natural

As amostras foram expostas em ambiente natural na cidade de Lisboa (clima Mediterrânico) durante 4 meses. As condições atmosféricas foram devidamente monitorizadas segundo uma estação meteorológica local e a temperatura à superfície das amostras foi determinada através de um termopar. As amostras de ABS foram colocadas num porta-amostras de madeira, com um ângulo de 45° para sul, de acordo com a norma [7].

Ao longo do tempo de exposição, as amostras foram removidas periodicamente do suporte (de 15 em 15 dias) e posteriormente sujeitas a caracterização.

### 2.3. Técnicas de Caracterização

As alterações químicas que ocorrem na superfície de amostras de ABS como consequência da degradação foram analisadas por Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier (FTIR). Os espectros de FTIR (64 scans e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>) foram obtidos através de um *Perkin Elmer Spectrum Spotlight 300* acoplado a um acessório de reflexão total atenuada (ATR), entre os 4000 e 650 cm<sup>-1</sup>. Aos espectros de infravermelhos obtidos para cada amostra foi subtraída a linha de base, que foi obtida sem a presença de amostra sob o cristal de ZeSn.

Para o estudo da influência da degradação foto-oxidativa ao longo da espessura das amostras de ABS foi utilizada a espectroscopia de infravermelho em modo de transmissão com microscópio acoplado.

As amostras utilizadas foram cortadas ao longo da secção à temperatura ambiente com a utilização do micrótopo *Leitz*. Imagens de microscopia óptica e o mapeamento das secções transversais foram obtidas recorrendo ao *Perkin Elmer Spectrum Spotlight 300*. Posteriormente, espectros de infravermelhos foram obtidos em zonas específicas da amostra com base no espectro total de absorção obtido por mapeamento.

A evolução do comportamento mecânico das amostras de ABS submetidas ao envelhecimento natural foi realizada numa máquina universal de ensaios da *Polymer Laboratories (Miniature Materials Tester – MINIMAT)*. As amostras foram estiradas na direcção perpendicular ao processamento das mesmas, a uma velocidade de 2 mm.min<sup>-1</sup>, à temperatura ambiente. Para cada amostra foram realizadas 6 réplicas e a sua espessura medida com um paquímetro Mitutoyo com uma precisão de 25 µm.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

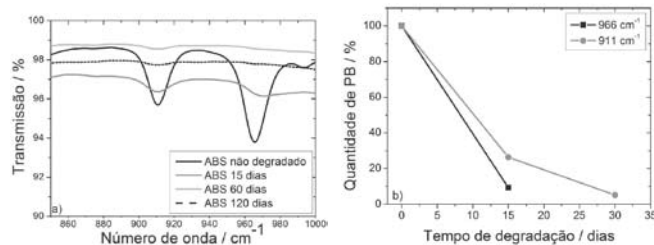
Espectros de FTIR-ATR foram obtidos para as amostras de ABS expostas em ambiente natural, por períodos de tempo definidos, para avaliar as alterações químicas que ocorrem à superfície do material. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 1a.

As bandas de absorção características de cada componente do ABS foram confirmadas a partir da literatura. Deste modo, verifica-se a presença de uma banda a 911 cm<sup>-1</sup> relativa ao estiramento de átomos de hidrogénio ligados a átomos de carbono (1,2 butadieno) e outra banda 966 cm<sup>-1</sup> referente ao 1,4 butadieno. As bandas de absorção características do estireno podem ser observadas a 1494 e 1600 cm<sup>-1</sup> como resultado das vibrações de ligações duplas C=C presentes no anel aromático.

O butadieno tem sido referido na literatura como o principal responsável envolvido na foto-oxidação do ABS, devido aos vários produtos que se formam durante todo o processo de degradação e que posteriormente se difundem para a macrofase acrilonitrilo-estireno, provocando a formação de novos

compostos responsáveis pela elevada absorção na região dos carbonilos e hidroxilos.

A Figura 1b mostra a evolução da percentagem de butadieno ao longo do tempo de exposição. Os resultados obtidos permitem observar um decréscimo drástico de butadieno para curtos períodos de exposição (15 dias). Contudo, o decréscimo do 1,4 butadieno ( $966\text{ cm}^{-1}$ ) é mais pronunciado relativamente ao 1,2 butadieno ( $911\text{ cm}^{-1}$ ). Estes resultados estão em acordo com os obtidos por outros autores [4].

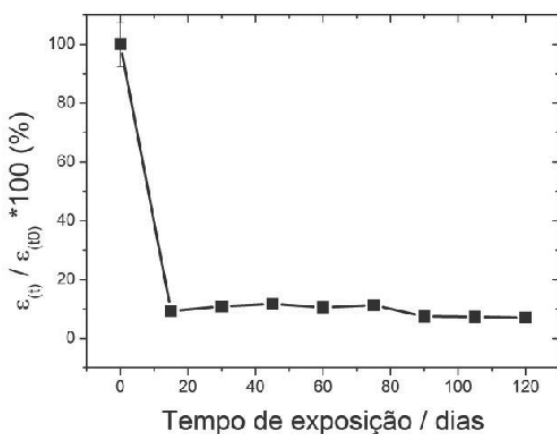


**Fig. 1.** Espectro de FTIR-ATR na região do butadieno de a) amostras de ABS degradadas e b) evolução da quantidade de PB em função do tempo de exposição.

Do ponto de vista tecnológico, as propriedades mecânicas são um factor importante em termos de aplicabilidade e que devem permanecer praticamente inalteráveis durante o ciclo de vida útil do material.

A influência das condições atmosféricas no comportamento mecânico das amostras de ABS foi monitorizada através de ensaios de tracção.

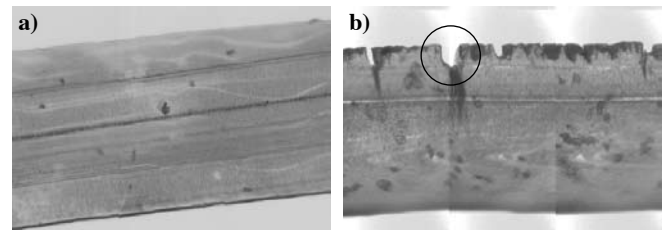
As curvas de tensão vs deformação permitem caracterizar a capacidade de alongamento do material, tensão máxima, módulo de elasticidade, tensão e deformação de ruptura. A Figura 2 mostra a evolução das propriedades mecânicas em função do tempo de exposição.



**Fig. 2.** Evolução do comportamento mecânico das amostras sujeitas a diferentes períodos de exposição natural

As amostras de ABS expostas apresentam uma elevada perda de deformação à ruptura (aproximadamente 80%) para tempos de exposição curtos (15 dias), indicando que a degradação induz fragilidade no ABS tornando inaceitável a sua aplicação.

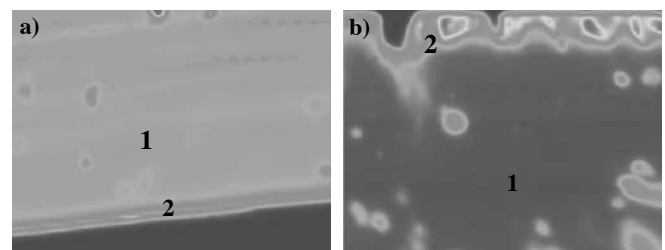
Este resultado pode ser explicado considerando o decréscimo acentuado da quantidade de butadieno na superfície da amostra (Figura 1), que mostra que a quantidade deste é cerca de 9% da inicial após 15 dias de exposição. No entanto, se por um lado a degradação é um fenómeno que ocorre à superfície a avaliação do desempenho mecânico envolve a amostra na totalidade. Por este motivo, procurou-se entender se só as modificações químicas observadas à superfície do material, nomeadamente perda de butadieno, eram o único factor responsável pela perda de elasticidade do ABS. Para isso, efectuou-se o estudo da estrutura química ao longo da espessura da amostra. As imagens obtidas através de microscopia óptica estão apresentadas na Figura 3.



**Fig. 3.** Área de secção de uma amostra de ABS: a) não degradada e b) degradada com 120 dias de exposição.

A Figura 3a apresenta uma amostra de ABS não degradada, pode-se verificar que esta possui uma superfície regular e de aspecto homogéneo ao longo de toda a secção transversal. Comparativamente, pode-se verificar que a superfície de ABS exposta a 120 dias apresenta uma elevada rugosidade e presença de fissuras que se propagam para o interior da amostra (Figura 3b).

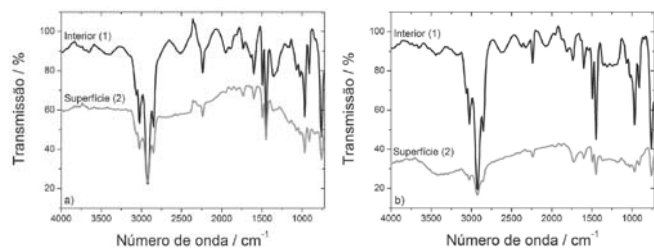
Posteriormente foi realizado o mapeamento das amostras com o intuito de observar o efeito da radiação UV ao longo da secção transversal das amostras (Figura 4).



**Fig. 4.** Mapeamento da superfície por FTIR acoplado a microscópio óptico de uma amostra de ABS: a) não degradada e b) degradada com 120 dias de exposição.

A Figura 4 apresenta o mapeamento de amostras de ABS não degradada e exposta durante 120 dias. Os resultados obtidos sugerem que a degradação é um fenómeno heterogéneo que ocorre essencialmente à superfície e que tende a propagar-se para o seu interior. Na Figura 4 b) é possível verificar que a superfície da amostra possui uma microestrutura irregular e com presença de fissuras, como consequência da exposição, comparativamente à amostra de ABS não degradada (Figura 4a).

Espectros de infravermelhos em transmissão foram recolhidos no interior (1) e à superfície (2 e 3) das amostras de ABS (Figura 5).



**Fig. 5.** Espectros de infravermelho em modo de transmissão para amostras de ABS: a) não degradada e b) degradada com 120 dias de exposição.

A Figura 5 mostra os espectros de FTIR obtidos em diversos pontos ao longo da espessura para as amostras de ABS não degradada e submetida a 120 dias de exposição. Através dos resultados obtidos verifica-se que as alterações químicas mais significativas ocorrem na superfície comparativamente ao interior do material, o que está de acordo com resultado apresentado na Figura 4.

A degradação foto-oxidativa ocorreu essencialmente na zona 2 e 3, apresentando o aumento da banda correspondente à região dos grupos hidroxilo ( $3400$  a  $3000\text{ cm}^{-1}$ ) e dos grupos carbonilo ( $1700\text{ cm}^{-1}$ ), assim como a diminuição das bandas de butadieno inicialmente presentes.

#### 4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostram que a degradação é um fenómeno heterogéneo e que ocorre inicialmente na superfície do material. Além disso, a alteração da estrutura molecular à superfície é responsável pela diminuição do desempenho mecânico das amostras de ABS degradadas.

Verifica-se que as amostras degradadas perdem praticamente todo o componente butadiénico (PB) para tempos curtos de exposição (15 dias) e que a sua superfície apresenta fissuras e

uma rugosidade elevada quando comparada com as amostras não degradadas.

O mapeamento e posteriormente, a espectroscopia de infravermelho realizado em zonas específicas da secção transversal do ABS confirmou que a degradação é um fenómeno superficial heterogéneo que tende a propagar-se para o interior da amostra.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) pelo financiamento da bolsa de doutoramento em empresas com referência SFRH/BDE/15657/2007.

#### REFERÊNCIAS

- [1] M. A. De Paoli, Degradação e Estabilização de Polímeros, Artliber Ed.; São Carlos-SP (2009).
- [2] J. F. Rabek, Polymer Photodegradation – Mechanisms and Experimental methods, Chapman & Hall, Ed. (1995).
- [3] S. Schlick, J. G. Bokria, Polymer, 43 (2002) 3239-3246.
- [4] M. Piton, A. Rivaton, Polymer Degradation and Stability, 55 (1997) 147-157.
- [5] S. Schlick, M. Motyakin, Polymer Degradation and Stability, 91 (2006) 1462-1470.
- [6] R. M. Santos, G. Botelho, A.V. Machado, Journal of Applied Polymer Science, 116 (2010) 2005-2014.
- [7] ASTM Method D 1435.