

Blendas SAN/NBR: Influência do teor de acrilonitrila e da viscosidade da borracha nitrílica nas propriedades mecânicas

LEITZKE, Tatiana Cunha ^I; PEZZIN, Ana Paula Testa ^{II}; PEZZIN, Sérgio Henrique ^I

^IPGCEM, Centro de Ciências Tecnológicas, UDESC;

e-mail: tatiana.cunha@univille.net, sergio_pezzin@yahoo.com.br

^{II}Mestrado em Engenharia de Processos, UNIVILLE, Joinville, SC

e-mail: anapezzin@yahoo.com.br

RESUMO

Com o objetivo de desenvolver materiais poliméricos com elevada tenacidade, borrachas de poli(butadieno-*co*-acrilonitrila) (NBR), com teores de acrilonitrila (NA) variando de 32,9 a 45,7%, foram incorporadas ao poli(estireno-*co*-acrilonitrila) (SAN), por extrusão seguida de injeção. A adição do NBR resultou em um aumento significativo na resistência ao impacto e na deformação na ruptura, que foram fortemente influenciadas pela composição da blenda, pelo teor de acrilonitrila e pela viscosidade dos NBRs, porém, houve a diminuição da resistência à tração. Os resultados mais expressivos para resistência ao impacto ($157,1 \pm 3,7$ J/m) foram obtidos para a blenda 70/30 (%m/m) utilizando NBR com 33,1% de acrilonitrila e viscosidade Mooney de 51 ML 1+4 (100°C), um valor cerca de 700% maior que o verificado para o SAN puro ($22,4 \pm 1,1$ J/m). A análise da superfície de fratura por microscopia eletrônica de varredura revelou homogeneidade dos domínios elastoméricos dispersos na matriz, bem como o aparecimento de microtrincas e/ou deformação plástica para todas as blendas. O tamanho dos domínios de NBR diminuiu com o aumento do teor de acrilonitrila presente no NBR, enquanto a quantidade de domínios diminuiu com o aumento da viscosidade.

Palavras chaves: Blendas, SAN, NBR, tenacificação, propriedades mecânicas.

SAN/NBR blends: Influence of acrylonitrile content and the viscosity of the rubber phase on the mechanical properties

ABSTRACT

Aiming the development of high toughness polymeric materials, poly(butadiene-*co*-acrylonitrile) rubbers (NBRs) with acrylonitrile (AN) contents varying from 32.9 to 45.7% were incorporated to poly(styrene-*co*-acrylonitrile) (SAN) by monoscrew extrusion followed by injection molding. Addition of NBR resulted in significant improvements in the impact strength and the elongation at break, that were strongly influenced by the blend composition, the AN contents and the NBR melt viscosities, but the tensile strength was slightly decreased. The best impact strength results (157.1 ± 3.7 J/m) were obtained with a 70/30 (%w/w) SAN/NBR blend using NBR with 33.1% of AN and Mooney viscosity of 51 ML 1+4 (100°C), being ca. 700% higher than the values for pure SAN (22.4 ± 1.1 J/m). Scanning electron micrographs (SEM) from fracture surfaces revealed homogeneously dispersed spherical elastomeric domains, and the appearance of yielding and/or crazing processes for all blends. The size of NBR domains decreased as the AN content increased, while the number of NBR domains decreased as the melt viscosity increased.

Keywords: Blends, SAN, NBR, tenacification, mechanical properties.

1 INTRODUÇÃO

Os materiais termoplásticos podem ser modificados ou reforçados através da adição de fibras, partículas ou elastômeros [1]. Nas misturas de termoplásticos com elastômeros, quando se submete o material a uma carga, as partículas elastoméricas dispersas podem concentrar ou absorver tensões, provocando uma alteração do estado tensorial da fase matricial e uma intensa deformação plástica. A eficiência da tenacificação depende em geral do tipo específico do modificador empregado, tamanho e distribuição das

partículas, temperatura de transição vítrea e compatibilidade entre as fases [2]. Podem ser citados como exemplos: NBR/poli(cloreto de vinila) e NBR/EPDM, entre outros [3-4].

Estudos de blendas de SAN/NBR, na composição 70/30 (%m/m), demonstram que existe interação entre as fases, verificada pela variação da temperatura de transição vítrea e pela análise morfológica [5-7]. Cowie e colaboradores [5], estudaram valores da energia de interação segmental para blendas de SAN/NBR, encontrando regiões extensas de miscibilidade. Ahn e colaboradores [6, 7] verificaram que quanto maior o teor de acrilonitrila do NBR, maior a tendência em ocorrer uma interação entre as fases, observando que há uma melhora significativa na propriedade de impacto quando se utiliza NBR com altos teores de acrilonitrila.

A miscibilidade e a morfologia de blendas SAN/NBR em várias composições variando o teor de acrilonitrila da borracha de 33 a 45% foi estudada por Ziquinatti e colaboradores (2006) [8]. A adição de NBR resultou em um significativo aumento na resistência ao impacto, fortemente dependente da composição da blenda e do teor de AN da NBR, sendo que o melhor resultado foi alcançado para a composição SAN/NBR 50/50, usando NBR com 45% de AN [8].

Estudos de tenacificação do copolímero SAN com outros polímeros também são encontrados na literatura [9-12]. Wang e colaboradores [9] estudaram o efeito da composição da blenda poliamida/SAN/NBR, utilizando resina fenol-formaldeído (PF) como agente compatibilizante, e observaram uma melhora significativa na tenacidade para a blenda 50/25/25 com 8% de PF. Hwang e colaboradores [10] estudaram a incorporação de polietileno clorado ao SAN, verificando que a mistura é imiscível e que não há melhora nas propriedades de tração e impacto. A tenacidade de blendas de SAN/policarbonato é melhorada pela adição de partículas de poli(metacrilato-butadieno-estireno), que atuam como agente de adesão entre as fases [11], entretanto a adição de modificador de impacto acrílico não causa um aumento significativo na resistência ao impacto [12].

Este trabalho teve como objetivos obter e a caracterizar misturas de copolímero estireno-acrilonitrila – SAN e copolímero butadieno-acrilonitrila – NBR, variando o teor de acrilonitrila e a viscosidade do NBR, visando o desenvolvimento de um novo material a um custo relativamente baixo, com uma melhora significativa na tenacidade do SAN.

2 EXPERIMENTAL

As blendas de SAN (SANGEL LW 6827, Bayer Polímeros S.A.) e NBR (Nitriflex S.A.) com diferentes características (Tabela 1), na proporção 70/30 (%m/m), foram preparadas por extrusão monorosca (Ciola modelo B-50, relação L/D 25, 6:1) seguida de injeção em molde para a obtenção dos corpos de prova (Sandretto, L/D 23,2:1) com controle de temperatura do molde em torno de $70 \pm 2^\circ\text{C}$.

Tabela 1: Características das borrachas nitrílicas.

Propriedades	NBR-1	NBR-2	NBR-3
Teor de Acrilonitrila (%)	45,7	32,9	33,1
Viscosidade Mooney ML 1+4 (100°C)	50	81	51

A Tabela 2 contém os parâmetros utilizados no processo de extrusão. Verificou-se que para a obtenção de corpos de prova adequados, as temperaturas de processamento das blendas devem ser inferiores que as utilizadas para o SAN puro, sendo que as mesmas variaram ligeiramente com o teor de AN da NBR, com temperaturas um pouco superiores para a blenda com NBR-1 (48,5% AN). Após a extrusão, as blendas foram resfriadas à temperatura ambiente e trituradas em um moinho de facas Primotécnica (modelo P 2001, série SPD3/2).

Tabela 2: Parâmetros utilizados no processo de extrusão na obtenção das blendas 70/30 (%m/m) de SAN/NBR.

Parâmetros Utilizados	SAN puro	SAN/NBR-1	SAN/NBR-2	SAN/NBR3
Temperatura Zona 1 (°C)	200	160	150	150
Temperatura Zona 2 (°C)	210	170	160	160
Temperatura Zona 3 (°C)	210	170	160	160
Rotação da rosca (rpm)	500	500	500	500

Os corpos de prova obtidos através do processo de injeção em moldes específicos normatizados (ISO 572/2001 e ISO 180/2001) foram caracterizados por ensaios mecânicos (impacto e tração), sendo a morfologia avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Os ensaios de tração foram realizados conforme a norma ISO 572/2001 em uma máquina Universal de Ensaio Kratos, com célula de carga de 5000kgf, velocidade de ensaio de 50 mm/min e carga máxima 220kgf. Para a obtenção de valores médios da resistência à tração e da deformação na ruptura, os ensaios de tração foram realizados em oito corpos de prova.

Os ensaios de impacto IZOD foram realizados em um equipamento Microtest. Os corpos de prova das blendas foram entalhados e analisados, de acordo com a norma ISO 180/2001, utilizando para o polímero SAN puro um martelo 0,5 Joules e para os corpos de prova das blendas de SAN/NBR martelo de 2 Joules. Para a obtenção dos valores médios do ensaio de impacto foram analisados 10 corpos de prova. As superfícies de fratura dos corpos de prova foram observadas ao microscópio da Zeiss DSM 940 A a 10 kV.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Ensaios Mecânicos

O comportamento de resistência ao impacto para as blendas SAN/NBR (70/30) (%m/m), com NBRs de diferentes teores de acrilonitrila e viscosidade, encontra-se na Figura 1. Observa-se um aumento significativo na resistência ao impacto com a diminuição do teor de acrilonitrila do NBR, sendo que para a blenda com o NBR-3 o aumento foi de cerca de 700% em relação ao SAN puro e de 67% em relação ao ABS, tornando assim, viável a utilização desta blenda em substituição ao ABS, em aplicações que requeiram alta resistência ao impacto e alta tenacidade.

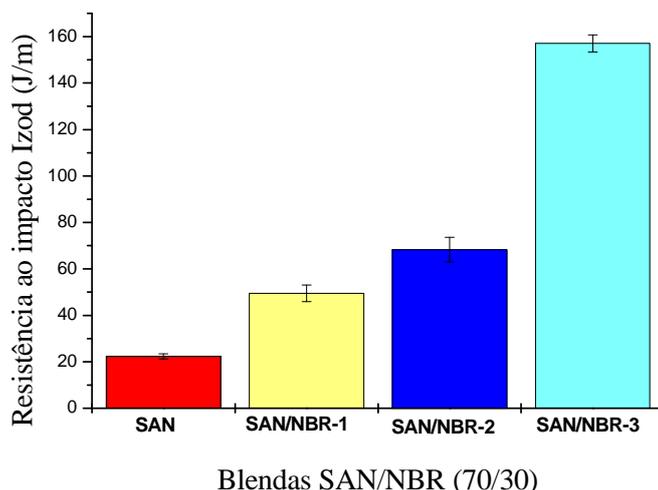


Figura 1: Resistência ao impacto IZOD de blendas SAN/NBR (70/30) (%m/m) com diferentes tipos de NBR.

Os ensaios de tração mostraram uma leve diminuição nas tensões máximas para os materiais modificados com NBR (Figura 2). Tal fato era esperado devido à tenacificação do SAN, comprovada pelo ensaio de impacto. Quanto às diferenças de valores de resistência à tração variando o teor de acrilonitrila presentes no NBR, acredita-se que sejam devidas às variações no tamanho dos domínios elastoméricos, sendo que quanto maiores forem os domínios, mais facilmente ocorrerá à ruptura do corpo de prova.

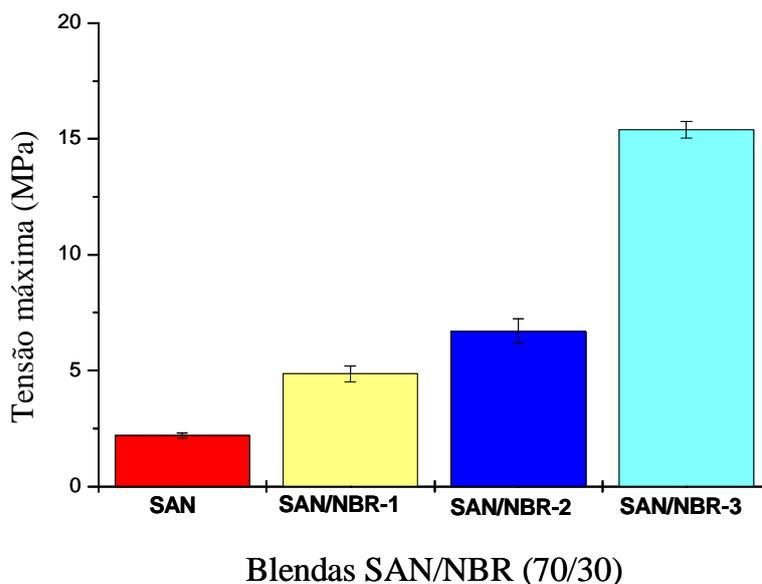


Figura 2: Tensão máxima obtida nos ensaios de tração para blendas SAN/NBR (70/30, %m/m) com diferentes tipos de NBR.

Os estudos de AHN et al. [2000] [6] mostram um valor mínimo de resistência à tração, para as blendas que utilizam NBR menor teor de acrilonitrila e tende a ser máximo com o aumento do teor de acrilonitrila do NBR devido à diminuição do tamanho das partículas.

A variação dos resultados obtidos através da caracterização mecânica provavelmente está relacionada com o tamanho dos domínios elastoméricos presentes na matriz polimérica e diferentes viscosidades do NBR. Como o tamanho dos domínios está diretamente ligado ao teor de acrilonitrila, portanto, tamanhos menores tendem a suportar a carga aplicada com maior resistência. A diferença de viscosidade também influencia na dispersão da fase elastomérica, sendo que quanto menor a viscosidade, maior a dispersão da fase na matriz polimérica, tornando o material mais resistente à tração.

3.2 Caracterização Morfológica

A Figura 3 ilustra as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do SAN, bem como das blendas SAN/NBR-1, SAN/NBR-2 e SAN/NBR-3 nas composições 70/30 (%mm). Observa-se que há uma grande diferença entre a morfologia do SAN puro (fig 3a), que apresenta fratura tipicamente frágil (seta), enquanto a blenda SAN/NBR-3 (70/30) (%m/m) são observados locais de alta deformação plástica (seta) durante o ensaio de impacto (fig 3d). Foi verificado para todas as blendas que houve uma boa homogeneização do elastômero na matriz (figs 3b, 3c 3d). Além disso, nota-se que a diminuição da viscosidade e o aumento do teor de acrilonitrila do NBR leva à diminuição do tamanho dos domínios elastoméricos.

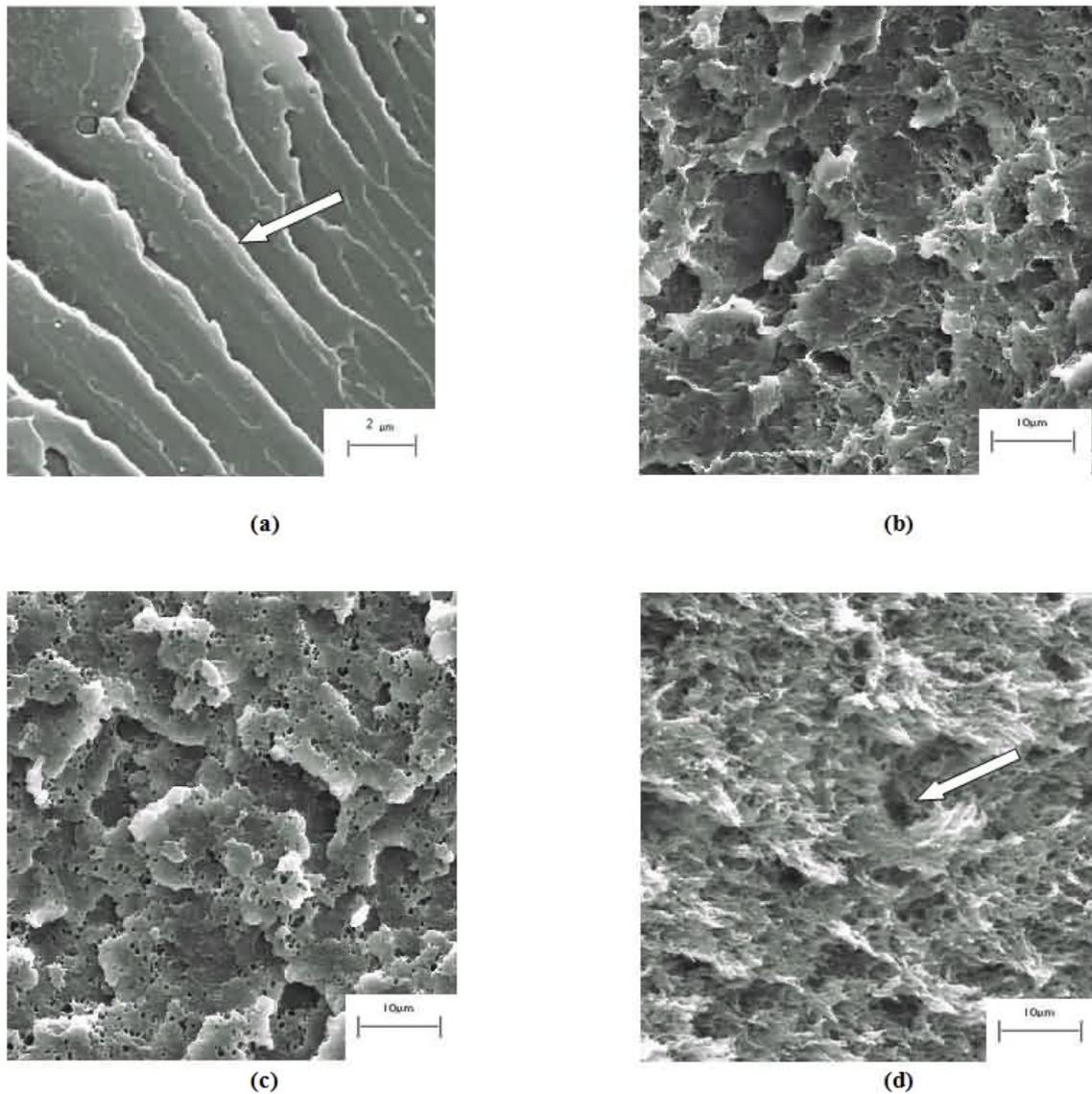


Figura 3: Micrografias eletrônicas de varredura de superfícies de fratura de impacto, 1000x: (a) SAN; (b) blenda SAN/NBR-1, (c) blenda SAN/NBR-2 e (d) blenda SAN/NBR-3 (70/30) (%/m/m).

4 CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que o aumento da resistência ao impacto e da tenacidade do material está relacionado ao tamanho dos domínios de NBR na matriz de SAN, o qual por sua vez depende da viscosidade e do teor de acrilonitrila do NBR. A eficiência da tenacificação aumenta quando os domínios possuem diâmetro maior, tendendo a absorver melhor a tensão aplicada.

A blenda SAN/NBR-3 apresenta resistência ao impacto 67% maior que a do ABS e 700% maior que a do SAN. Além disso, a blenda apresenta uma redução de aproximadamente 27% no custo do produto em relação ao ABS, sendo uma excelente alternativa para aplicações que exijam alta resistência ao impacto a um custo relativamente menor.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Capes pela bolsa de mestrado, à TCGL e à Nitriflex.

6 BIBLIOGRAFIA

- [1] McCAMLEY, P.J., “Reinforced thermoplastics”, *Encyclopedia Handbook*, Ed. Modern Plastics Magazine, Mc Graw-Hill Inc, v. 136, pp. 127, 1994.
- [2] GUIMARÃES, M.J.O.C., ROCHA, M.C.G., COUTINHO, F.M.B., “Polietileno de alta densidade tenacificado com elastômero metalocênico”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 12, n. 2, pp.76-84, 2002.
- [3] MORTON, M., *Rubber technology*, Hall, 3^a ed. London, 1998.
- [4] PRINCY, K.G., JOSEPH, R., SUDHA KARTHA, C., “The effect of functionalized EPDM on curing and mechanical properties of NBR/EPDM blends”, *Plastics, Rubber and Composites: Macromolecular Engineering*, v.31, n.3, p.114-118, 2002.
- [5] COWIE, J.M.C, HARRIS, J.H., MCEWEN, I.J., “Blends of SAN and NBR: A guide to the butadiene acrylonitrile segmental interaction”, *Macromolecules*, v. 25, pp. 5287-5290, 1992.
- [6] AHN, S.J., KWAN, H.L., BYUNG, K.K., HAN, M.J., “Morphology and physical properties of SAN/NBR blends: The effect of AN content and melt viscosity of SAN”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 73, pp. 935-941, 1998.
- [7] AHN, S.J., KWAN, H.L., BYUNG, K.K., HAN, M.J. “Morphology and physical properties of SAN/NBR blends: The effect of AN content in NBR”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 78, pp. 1961-1868, 2000.
- [8] ZIQUINATTI, F., HUGEN, R.G., OLIVEIRA, C.M., COELHO, L.A.F., PEZZIN, S.H., “Miscibility and mechanical behavior of SAN/NBR blends”, *Macromolecular Symposia*, v. 229, pp. 276-280, 2006.
- [9] WANG, Z.J., ZHANG, X.F., “Impact properties of dynamically vulcanized nylon/styrene-acrylonitrile copolymer/ nitrile rubber blends”, *Polymer Testing*, v. 21, pp. 577-582, 2002.
- [10] HWAUNG, I.J., KIM, B.K., “Modification of poly(styrene-co-acrylonitrile) with chlorinated polyethylene”, *Journal of Polymer Engineering*, v. 17, pp. 363-381, 1997.
- [11] NOH, I., OH, J.M., “Morphology – properties relationships for ternary blends of PC, SAN and impact modifier having core-shell structure”, *Polymer Korea*, v. 20, n. 6, pp. 1088–1100, 1996.
- [12] DEBIER, D., DEVAUX, J., LEGRAS, R., LEBLANC, D., “Influence of a core-shell rubber phase on the morphology and the impact resistance of a PC SAN blend (75-25)”, *Polymer Engineering and Science*, v. 34, n. 8, pp. 613–624, 1994.