

Principais Características das Blendas Poliméricas Fabricadas no Brasil

Edson Roberto Simielli *

Resumo: O principal objetivo deste artigo é analisar as propriedades das blendas poliméricas que apresentam maior interesse no mercado brasileiro. Através desta compreensão, entenderemos melhor suas aplicações e os motivos do rápido crescimento mercadológico destes materiais, apesar das constantes crises que o Brasil vem atravessando, principalmente nos últimos cinco anos.

Palavras-Chave: Blendas poliméricas, PP modificado com EPDM, PPO modificado, blendas à base de PC, mercadologia.

INTRODUÇÃO

Nos últimos vinte anos temos verificado uma acentuada desaceleração na produção de novos polímeros e um crescente interesse na pesquisa e desenvolvimento de processos para modificação dos polímeros já existentes. Portanto, constantemente recebemos informações, através de periódicos e registros de patentes, sobre novos tipos de blendas poliméricas desenvolvidas para determinadas aplicações.

Embora exista um grande número de blendas poliméricas disponíveis no mercado mundial, neste trabalho selecionamos aquelas que vêm apresentando maior interesse pelo mercado brasileiro (veja Tabela 1).

POLIPROPILENO MODIFICADO COM EPDM

Atualmente o elastômero mais utilizado na modificação do PP é o EPDM, um copolímero de eteno-propeno e um terceiro monômero, pendente a cadeia principal do polímero. Este terceiro monômero é um dieno que tem como principal objetivo introduzir pontos de insaturação na cadeia do polímero, permitido sua vulcanização pelos sistemas usuais de aceleradores e enxofre.

Os dois tipos de dienos mais utilizados são [6]:

- 1,4 Hexadieno (emprego limitado à Du-Pont)
- 5 Etileno - 2 Norborneno (ENB) — tipo utilizado pela

Japan Synthetic Rubber Co. LTD., fornecedora do "know-how" para a Nitriflex produzir o EPDM no Brasil.

As propriedades dos diferentes tipos de compostos de PP/EPDM, são determinados, principalmente, pelo: [9]

- Polipropileno utilizado (homopolímero ou comopolímero)
- Teor de eteno no polipropileno copolímero e no EPDM
- Peso molecular ou viscosidade do PP e do EPDM
- Distribuição de peso molecular do PP e do EPDM

TABELA 1 – PRINCIPAIS BLENDA POLIMÉRICAS FABRICADAS E/OU COMERCIALIZADAS NO BRASIL [2]

TIPO	MARCA REGISTRADA	FABRICANTE	CONSUMO EM 1991 (TONS)
PP/EPDM	Polyvance	PPH	5000
	Não Tem	Polibrasil	
	Brançom	PL. Branco	
	Não Tem	Terplast	
	Hostacom	Hoescht/Celanese	
PPO/HIPS	Noryl	Coplen	2100
	PPO/PA	Noryl GTX	50
PC/PBT	Xenoy	Coplen	1200
PET	Durolon	Proquigel	1000
	PC/ABS	Roxan PC	
	Termaloy	Proquigel	
	Bayblend*	Bayer/Mobay	
	Cycoloy*	GE	

[2]*Somente via importação

Edson Roberto Simielli – Coplen S.A. – R. Manoel Thomás, 545, CEP 13067-190 – Campinas – S.P.

- Grau de cristalinidade do EPDM
- Sistemas de estabilização do PP

Com o objetivo de desenvolver produtos que combinem excelente resistência ao impacto com superior estabilidade dimensional, rigidez e resistência ao "creep", vem-se desenvolvendo rapidamente composto de PP/EPDM e uma carga inorgânica, principalmente talco. Na Tabela 2 podemos verificar a influência do EPDM e do talco nas propriedades do PP copolímero médio impacto (teor de eteno em torno de 5 – 7%).

TABELA 2 – PROPRIEDADES MECÂNICAS DE POLIPROPILENO MODIFICADO COM EPDM [9]

PROPRIEDADES	PPcopo médio impacto	PPcopo+ 20% EPDM	PP copo+ C.M. +EPDM	PP copo+ FV + EPDM
Res. Tração (MPa)	29,0	21,0	16,0	18,0
Mod. Flexão (MPa)	1400,0	900,0	1200,0	1700,0
Res. Impacto IZOD c/ Entalhe (J/m)				
23°C	85,0	700,0	300,0	300,0
-20°C	25,0	500,0	55,0	90,0
HDT à 1,82 MPa (°C)	55,0	45,0	55,0	52,0
Contração (%)	1,0 — 2,0	1,0 — 2,0	0,8 — 1,5	0,6 — 1,2

As maiores aplicações para o PP modificado com EPDM encontram-se na indústria automobilística, na fabricação de pára-choques, painéis de instrumentos e ponteiros de pára-choques.

BLENDAS À BASE DE POLIÓXIDO DE FENILENO - PPO

O PPO é um poliéster saturado, desenvolvido pela GE, em 1964. Devido ao elevado custo e a dificuldade em processá-lo pelos processos convencionais, este polímero não adquiriu importância comercial. Isto levou a GE a ingressar no campo das blendas poliméricas para, em 1966, lançar no mercado a primeira blenda de grande importância comercial: o PPO modificado com HIPS ou resina NORYL.

Atualmente mais de 30 tipos de resina NORYL, estão sendo comercializados, inclusive a mais recente blenda registrada como NORYL GTX, constituída por PPO e Poliamida.

Analisando a estrutura molecular [1], notamos que a estrutura rígida do PPO dá lugar a um material com elevada Tg, da ordem de 208°C, porém, a presença de uma transição secundária à - 116°C permite um pequeno grau de mobilidade molecular à temperatura ambiente, o que confere ao polímero no estado sólido um certo grau de tenacidade. Por também possuir uma elevada Tm (257°C) a relação Tg/Tm é a mais alta que se conhece: 0,91 em °K.

Por esta razão, este material não tem tempo para se cristalizar quando passa do fundido para o sólido, sendo, portanto, um polímero amorfo.

O parâmetro de solubilidade é da ordem de 18,4 – 19,0 (MJ/m³)^{1/2} e o polímero é facilmente solubilizado em hidrocarbonetos halogenados e aromáticos com similar parâmetro de solubilidade. Por outro lado, apresenta a menor absorção de água dentre os chamados plásticos de engenharia e uma excelente estabilidade hidrolítica, podendo ser utilizado na presença de água à 100°C.

Os polímeros comerciais são de PM relativamente baixo (25.000 — 60.000) e, apesar de ser linear, podem apresentar um pequeno grau de ramificações ou reticulações causadas por oxidação térmica ou ataque das radiações ultra-violetas. Quando isto acontece, nota-se variações na cor e sensíveis prejuízos nas propriedades mecânicas, especialmente na resistência ao impacto.

A incorporação de um elastômero através do HIPS afeta sensivelmente o HDT e a resistência térmica da blenda resultante. Já a incorporação de um polímero altamente higroscópico e cristalino, como as poliamidas, é responsável pelo aumento da contração do material durante o resfriamento no molde e da absorção de água. Por outro lado, esta blenda polimérica apresenta superior grau de cristalinidade, conseqüentemente superior resistência química e ao calor.

Assim, de uma forma geral, a blenda PPO/HIPS caracteriza-se apresentar: [3]

- menor absorção de unidade entre todos os plásticos de engenharia.
- resistência à hidrólise
- alta resistência à temperatura
- excelente característica de isolamento elétrica
- elevada resistência ao "creep"
- baixo peso específico
- excelente estabilidade dimensional
- baixa contração no molde
- facilidade de processamento.

O PPO/Polimida apresenta basicamente as mesmas propriedades acima, diferenciando-se por sua: [4]

- maior resistência à temperatura
- maior resistência química
- maior absorção de unidade
- maior contração no molde e pós-contração

Na tabela 3 apresentamos influência do HIPS e PA 6.6 nas propriedades do PPO.

Comercialmente encontramos tipos para PPO/HIPS de uso geral, reforçados com carga mineral (9 até 20%) e com fibra de vidro (até 30%) aditivados com retardantes à chama não halogenados, estabilizados contra as radiações UV, antiestáticos, específicos para extrusão, sopro e espuma estrutural.

TABELA 3 – PROPRIEDADES FÍSICAS DE PPO E SUAS BLENDA POLIMÉRICAS [3,4]

PROPRIEDADES	MÉTODO ASTM	NORYL	NORYL GTX	
		PPO 5344	731	910
Densidade à 23°C (g/cm³)	D792	1,06	1,06	1,10
Absorção de água, 24 hs 23°C (%)	D570	0,03	0,07	0,40
HDT a 0,45 MPa (°C)	D648	180	137	180
Resistência ao impacto IZOD c/entalhe à 23°C (J/m)	D256	65	270	250
Módulo de Flexão (MPa)	D790	2600	2500	2000
Resistência à Tração (MPa)	D638	80	66	50
Contração no molde (%)	D1299	0,5-0,7	0,5-0,7	1,2-1,6

Exemplos típicos de aplicações das blendas à base de PPO, incluem:

PPO/HIPS

- pára-choques e painéis laterais da linha Opala 91
- painéis de instrumentos das linhas Gol, Voyage, Parati, Saveiro, Kadett e Caminhão Mercedes Benz
- componentes de painel de instrumentos como defletores de ar quente e cluster.
- aerofólios da linha Kadett e Monza
- TV Yokes
- Bobinas e Conectores p/ E/E e Telecomunicações
- Carcaças e rotores de bombas d’água
- etc...

PPO/Polimida

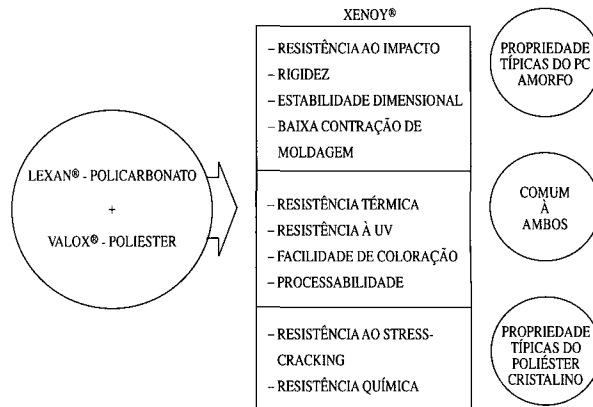
Componentes externos para indústria automobilística, especialmente quando deseja-se pintá-los na linha de montagem. Como exemplo destacamos grades frontais, pára-lamas, calotas, pára-choques e portas.

POLICARBONATO/POLIESTER TERMOPLÁSTICO

Os trabalhos para o desenvolvimento desta blenda polimérica tiveram início em 1978, na GE-Europa, visando atender à uma solicitação de Ford-Europa para um material que pudesse ser usado na fabricação de pára-choques, pintados ou não sem reforços metálicos.

Assim, com a homologação final pelos laboratórios da Ford-Alemanha, em 1983, nasceu a resina Xenoy, resultado da mistura entre o policarbonato e o PTB ou PET. Atualmente mais de 20 tipos desta blenda vem sendo produzidas e despertando interesse em outros segmentos de mercado, como naval, aeronáutico e eletro-eletrônico.

As propriedades gerais da blenda PC/PBT, a de maior interesse comercial no momento, pode ser facilmente compreendida conhecendo-se as propriedades típicas de ambos os polímeros, como podemos observar na figura 1, abaixo.



© MARCA REGISTRADA DA GENERAL ELETTRIC

Fig. 1 - Propriedades gerais [5]

Na tabela 4 comparamos as propriedades típicas de uma blenda PC/PBT largamente utilizada na fabricação de pára-choques com PC e PBT puro, PP copo + 20% de EPDM.

TABELA 4 – PROPRIEDADES COMPARATIVAS DE BLENDA DE PC/PBT E PP/EPDM [8]

PROPRIEDADES	XENOY 1928B	PC STD	PBT STD	PP COPO 20% EPDM
Resistência à Tração	52	62	52	21
Módulo de Flexão (MPa)	2000	2300	2300	900
Resistência ao Impacto IZOD c/entalhe à 23°C (J/m)	730	800	50	700
-20°C	570	200		500
HDT a 1,82 MPa (°C)	95	135	55	45
Contração (%)	0,7-1,0	0,5-0,7	1,7-2,2	1,2-2,0
Dureza Shore D	77			62

Comercialmente encontramos tipos de blendas PC/Poliéster termoplásticos específicos para o setor automobilístico, transparente, reforçados com fibra de vidro, aditivados com agentes desmoldantes, com melhor fluxo e específicos para o processo de sopró. ▶

No Brasil, o maior consumo desta blenda polimérica é na fabricação dos pára-choques da linha Escort, Verona e Apolo.

POLICARBONATOS/ABS

A blenda PC/ABS surgiu na década de 1970 visando suprir o vazio do mercado em termos de custo/desempenho entre dois polímeros e competir com a crescente penetração do PPO/HIPS.

Por se tratar de uma blenda parcialmente miscível e, conseqüentemente, de difícil mistura, somente despertar interesse comercial a partir de 1980. Sem dúvida, uma ineficiente coesão entre dois componentes é responsável pelas pobres características reológicas da blenda resultante, provocando sérios problemas durante a transformação do material (principalmente delaminação) e perda de propriedades, como resistência ao impacto, na peça moldada.

As propriedades dos diferentes tipos de blenda PC/ABS são determinadas, principalmente, por:

- tipo e teor de PC
- proporção dos monômeros acrilonitrila butadieno e estireno no ABS,
- conforme ilustra a figura 2.

Fig. 2



[7]

De uma maneira geral, as blendas PC/ABS disponíveis no mercado, caracterizam-se por apresentar:

- ótima resistência ao impacto (200 – 600 J/m)
- elevada resistência térmica (HDT à 1,82 MPa de 105 – 120°C)

- alta rigidez
- alta dureza
- excelente estabilidade dimensional
- baixa contração de moldagem
- brilho superficial

Atualmente são produzidas blendas PC/ABS com até 70% de PC, estabilizadas contra as radiações UV, aditivadas com retardante a chama, reforçadas com fibra de vidro e específicas para o processo de sopro.

Na tabela 5 podemos observar as propriedades típicas desta blenda diferentes teores de PC:

TABELA 5 – PROPRIEDADES DE BLENDA POLIMÉRICAS DE PC/ABS [7]

PROPRIEDADES	PC/ABS 45/55	PC/ABS 70/30
HDT à 1,82 MPa (°C)	105	120
Resistência ao Impacto IZOD com entalhe à 23°C (J/m)	350	600
Módulo de Flexão (MPa)	2600	2700
Resistência à Tração (MPa)	60	63
Densidade (g/m ³)	1,10	1,15

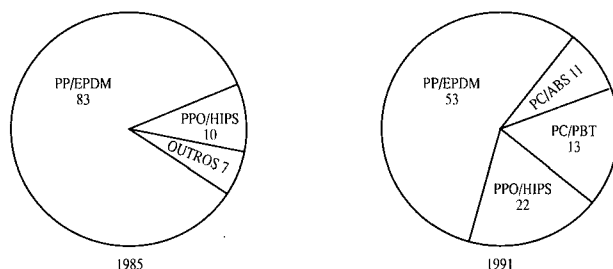
O consumo desta blenda polimérica vem crescendo muito a níveis mundiais, principalmente em função da maior facilidade de pintura, colagem e soldagem que proporcionam quando comparadas à blendas PPO/HIPS. Como exemplos de aplicações destacamos grades para auto-falantes, carcaças de lanternas para automóveis, canais de ar, calotas, apliques de pára-choques, carcaças de máquinas copiadoras, componentes do painel de instrumentos entre outras.

ASPECTOS MERCADOLÓGICOS

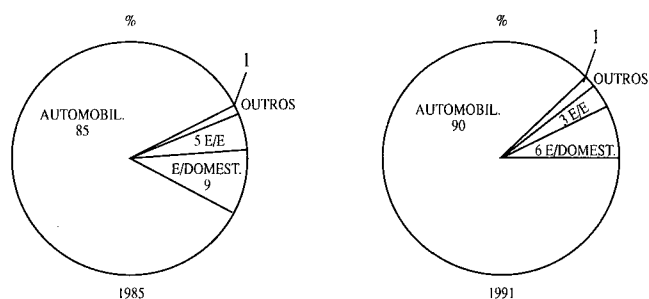
Apesar das constantes crises que o Brasil vem atravessando, especialmente nos últimos cinco anos, o consumo nacional das blendas poliméricas cresceu muito, passando de 3.000 toneladas em 1985 para 9.350 toneladas em 1991. Sem dúvida, o grande consumidor destes materiais é a indústria automobilística e as blendas de maior sucesso nestes últimos cinco anos foram PP/EPDM e PPO/HIPS.

PARTICIPAÇÃO DE MERCADO [2]

POR PRODUTO



POR SEGMENTO DE MERCADO



CONCLUSÃO

Em resumo podemos afirmar que o primeiro passo na escolha de uma blenda polimérica para uma determinada aplicação é conhecer sua estrutura morfológica, isto é, se é uma blenda amorfa ou cristalina. Assim, p. ex., se a aplicação tem como principais requisitos, estabilidade dimensional e resistência ao "creep" dirigimos o nosso pensamento para as blendas amorfas como PPO modificado com poliestireno alto impacto (HIPS ou PC/ABS). Por outro lado, se o que interessa é resistência química ou ao "stress-cracking" maior atenção devemos dar para as blendas cristalinas como PP/EPDM, PPO/Poliamida ou PC/PBT. Obviamente, não podemos esquecer a influência das cargas e reforços na blenda. Por exemplo, se o PP modificado com EPDM atende a todos os requisitos da aplicação, porém sua estabilidade dimensional e rigidez ser melhoradas, talvez a incorporação de talco ou fibra de vidro solucione o problema.

Após esta primeira seleção, o passo seguinte é verificar dentre os materiais escolhidos aquele que apresenta a melhor combinação custo/propriedades.

Finalmente, convém ressaltar a grande versatilidade das blendas em relação aos polímeros puros. Virando a concentração dos componentes da blenda e escolhendo corretamente estes componentes, podemos otimizar significativamente esta relação custo/propriedades.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – J.A. BRYDSON, "Materiales Plásticos", 3ª edição, (1977).
- 2 – Coplen, Estudos Mercadológicos, 1992
- 3 – General Electric, Materials Technology, Spring, 1981
- 4 – General Electric, "Noryl GTX Resin", Catálogo, 1991.
- 5 – HEUSCHEN, "Xenoy CL 100: Bumper Grade", 1983
- 6 – Nitriflex, "EPDM – Tecnologia de Transformação", Catálogo, 1990.
- 7 – Coplen, "Roxan PC – Estrutura, Propriedades e Processamento", Catálogo, 1991
- 8 – E. R. SIMIELLI, "Ford Escort'86: Xenoy Education Program", Relatório de Treinamento 1984.
- 9 – E. R. SIMIELLI, "Compostos de Polipropileno", apostila, – 1990.

Recebida em 2 de março de 1993
Aprovada em 23 de março de 1993