

## As borrachas TR combinam várias propriedades diferentes mas fazem altas exigências ao plastificante.

Os elastômeros termoplásticos (TPEs) ou TR são produtos com propriedades muito interessantes. Eles combinam, por exemplo, a elasticidade total da borracha com a capacidade de reutilização dos polímeros. Já que as moléculas dos TR's não possuem componentes com propriedades de solubilidade completamente diferentes, são feitas altas exigências às propriedades do plastificante. O departamento de Pesquisa e Desenvolvimento da Nynas Naphthenics conduziu estudos em cooperação com o Institute for Fibers and Polymers (IFP), em Gotemburgo, para analisar como um óleo branco naftênico funciona nos TR's.

A borracha consegue suas boas propriedades elásticas quando são formadas pontes de enxofre entre os polímeros durante a vulcanização. Essas pontes de enxofre resultam na ligação das moléculas em uma rede tridimensional. A vulcanização é, contudo, um processo irreversível. As ligações que aparecem são ligações químicas. Assim, não é possível nem prático refazer uma nova vulcanização para se conseguir as mesmas propriedades de antes.

### Tr's elásticos e reutilizáveis

As TR's também formam redes tridimensionais em temperatura ambiente e, portanto, têm propriedades elásticas semelhantes às da borracha. Contudo, quando as TR's são aquecidas, a rede é enfraquecida e os elastômeros podem ser reformados; ao ser resfriada novamente, uma nova rede é formada, de acordo com a nova forma. Isso significa que o material desperdiçado pode ser reutilizado. Outra característica positiva das TR's é que elas mantêm as propriedades flexíveis a baixas temperaturas. Eis algumas aplicações onde se pode encontrar TR's: pára-choques de carros, adesivos e solas de sapatos.

O que dá às TR's essas propriedades especiais é que as moléculas são feitas de polímeros em bloco. Um exemplo é o SBS (Estireno-Butadieno-Estireno) ou SIS (Estireno-Isopreno-Estireno). Do ponto de vista da polaridade (solubilidade), essa é uma combinação de duas moléculas muito diferentes. O estireno é uma molécula aromática e, portanto, muito mais polar que o butadieno, que é uma molécula parafínica.

Em outras palavras: as diferentes partes das moléculas não são totalmente compatíveis umas com as outras; o resultado é que, em temperaturas normais, elas se alinham para que os estirenos polares se agrupem e desagrupem no que é conhecido como domínio.

Entre esses domínios estão os butadienos que, se por um lado são elásticos, por outro são ligados uns aos outros por meio de suas extremidades de estireno. Na prática isso significa que, em temperatura ambiente, os elastômeros estão ligados tão fortemente em uma rede como se tivessem sido conectados por pontes de enxofre. Quando o TPE (TR) é aquecido, os domínios de estireno se tornam líquidos e param de manter a rede junta. Como não há ligações químicas rompidas, e rede pode ser refeita quando resfriada.

### A significância do óleo nas TR's

Em geral, é mais difícil descobrir um plastificante adequado para a TR que para a borracha. As propriedades de solubilidade do estireno e do butadieno diferem tão drasticamente que é difícil descobrir um óleo que seja compatível com ambos.

Uma propriedade que revelou ter boa correlação com a solubilidade polar dos óleos é a VGC (constante viscosidade-gravidade), uma constante que é calculada com base nos valores de viscosidade e densidade. Os parafínicos dão uma VGC baixa, os naftênicos, maior, e os aromáticos dão uma VGC ainda maior.

Um estudo anterior, revela que propriedades mecânicas como limite de resistência à tração e alongamento na ruptura geralmente melhoram com uma VGC mais alta.

Isso, no entanto, se aplica apenas até certo nível, e acima dele se conseguem propriedades mais precárias. As diferenças dependem de como o óleo se orienta em relação aos domínios de estireno e butadieno. Um óleo com um valor de VGC alto se orienta a um grau maior em direção ao bloco de estireno. Um valor de VGC alto demais significa que são enfraquecidas as forças secundárias que mantêm as moléculas de estireno unidas (e, conseqüentemente, a rede tridimensional). Se for escolhido um óleo com um VGC muito baixo, isso afetará as forças secundárias entre os blocos de butadieno. É isso que dificulta encontrar um plastificante adequado para a TR. O objetivo é encontrar um óleo que seja "confortável" com os blocos tanto de estireno quanto de butadieno. Portanto, o óleo deve mostrar boa compatibilidade com os dois blocos sem afetar as forças secundárias.

Em um outro estudo, um óleo parafínico foi comparado a diferentes óleos naftênicos com conteúdo aromático variável. O estudo mostrou, dentre outras coisas, que o óleo naftênico, altamente refinado, demonstrou boas propriedades quando tanto as características mecânicas quanto a estabilidade à UV foram incluídas

na avaliação. Os óleos parafínicos conferiram propriedades mecânicas claramente mais precárias. Um valor de VGC alto tornou o processo de fabricação mais rápido e mais fácil de ser controlado.

Dependendo da aplicação, a escolha do óleo do processo pode ser diferente. Se o material a ser fabricado entrar em contato com alimentos, se for importante que o material não altere de cor por causa do óleo ou se as demandas sobre a estabilidade UV forem altas, a escolha dos óleos de processo está limitada a óleos brancos.

### Comparação entre óleos brancos em SBS

O SBS foi produzido de acordo com a seguinte formulação:

SBS, Multiflex C70	100 phr
PS, vestyron 214	30 phr
CaCo3	10 phr
Óleo A*/Óleo B**	25 phr
Absorvedor de UV	0,2 phr
Antioxidante	0,1 phr

\* O óleo A é um óleo branco técnico naftênico.

\*\* O óleo B é óleo branco técnico parafínico muito usado em aplicações TR.

Os óleos têm as seguintes propriedades:

Análise	Método	Óleo A	Óleo B
Densidade	ASTM D	0,892	0,861
Visc. a 40°C	ASTM D 445	101	37
Ponto de fulgor	ASTM D92	212	216
CA	IR	5	3,5
CA	ASTM D2140	< 1	1
VGC	ASTM D2501	0,825	0,781
Ponto de fluidez	ASTM D97	-24	-12

Os ingredientes foram misturados em uma máquina de extrusão de parafusos duplos Brabender DSK 42/7 a 190°C. Após a granulação, o material foi moldado por injeção até se tornarem corpos de testes elásticos. O limite de resistência à tração e o alongamento até a ruptura foram medidos de acordo com a ISO R 527. O índice de tempo de escoamento, MFI ( que faz a medição da viscosidade do polímero derretido a 190°C), foi medido com

CEAST 6540/011 a 190°C e 2,16 Kg. No teste, as propriedades mecânicas provaram ser melhores com o óleo naftênico. Essa é uma indicação de que o óleo naftênico é mais compatível com o elastômero.

O óleo parafínico no teste mostrou uma viscosidade consideravelmente menor que o naftênico. Menor viscosidade dá uma solubilidade maior. No entanto, as melhores propriedades de solubilidade do óleo naftênico produziram um efeito maior sobre o resultado.

Outra propriedade importante é a diferença nas propriedades a baixas temperaturas. A grande diferença no ponto de fluidez significa que o óleo parafínico afeta as propriedades do elastômero em um estágio inicial.

A conclusão do estudo é que os fabricantes e usuários de TR que, por diferentes razões, desejam usar um plastificante com compatibilidade maior entre os vários blocos, podem escolher com vantagem um óleo naftênico.

### O que é um óleo branco?

A definição das exigências para um óleo poder ser chamado de óleo branco é determinada por autoridades como o FDA (Food and Drug Administration) norte-americano.

Existem dois graus de óleo branco: medicinal e técnico. O óleo branco medicinal é aprovado para contato direto com alimentos (como o óleo utilizado para vitrificar doces). O óleo branco técnico só é permitido para ter contato a curto prazo com os alimentos (como o óleo utilizado nos adesivos colados nas frutas).

### HÅLA EL-SHEEMY

Departamento de Pesquisa e Desenvolvimento da Nynas Naphthenics