

DOSSIÊ TÉCNICO

Elastômeros Termoplásticos

Fabiane Trombetta

SENAI-RS

Centro Tecnológico de Polímeros
SENAI CETEPO

Agosto
2007

Sumário

1 INTRODUÇÃO	2
2 OBJETIVO	3
3 PROCESSOS DE OBTENÇÃO	3
4 CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS	3
5 CLASSIFICAÇÃO DOS ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS	4
6 ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS OBTIDOS POR MISTURA DE POLÍMEROS	4
6.1 Termoplástico modificado por um elastômero	5
6.2 Elastômero modificado por um termoplástico	5
6.3 Classificação dos elastômeros termoplásticos olefínicos	5
6.3.1 Elastômeros termoplásticos olefínicos tipo fase flexível não reticulada	5
6.3.2 Elastômeros termoplásticos olefínicos tipo fase flexível reticulada	6
7 ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS OBTIDOS POR SÍNTESE DE COPOLÍMEROS EM BLOCO 8	
8 ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS POLIESTIRÊNICOS	8
9 ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS DE POLIURETANO	10
10 ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS DE POLIÉSTERES	11
11 ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS DE POLIAMIDA	12
12 VANTAGENS DOS ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS EM RELAÇÃO AOS ELASTÔMEROS CONVENCIONAIS	12
13 DESVANTAGENS DOS ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS EM RELAÇÃO AOS ELASTÔMEROS CONVENCIONAIS	12
14 PROCESSOS DE MOLDAGEM DOS ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS	14
15 POTENCIAL DE MERCADO	15
Anexo 17	
Referências	19

	DOSSIÊ TÉCNICO	
---	-----------------------	--

Título

Elastômeros termoplásticos

Assunto

Fabricação de elastômeros

Resumo

Apresenta informações sobre os elastômeros termoplásticos, características, processos de obtenção, classificação, processamento, potencial de mercado e principais fornecedores.

Palavras-chave

Elastômero termoplástico; plástico; polímero; termoplástico de PU; TPE; TPU

Conteúdo

1 INTRODUÇÃO

Os elastômeros termoplásticos constituem uma classe de materiais intermediários que apresentam as características elásticas dos elastômeros, a reversibilidade térmica e a processabilidade dos materiais termoplásticos. Podem ser utilizados em aplicações onde haja necessidade de flexibilidade e elasticidade a condições moderadas de deformação e temperatura.

Os termos e siglas mais utilizadas para denominar de forma geral estes materiais são:

- TR = Borracha Termoplástica
- TPE = Elastômero Termoplástico

A flexibilidade e a suavidade ao toque da borracha aliadas à facilidade de processamento dos plásticos representam os principais apelos mercadológicos dos elastômeros termoplásticos (TPEs). Mas, não são os únicos. Aos poucos esses materiais, classificados de acordo com os componentes da blenda, ganham fatias importantes ao substituir borrachas convencionais e resinas. Recicláveis, permitem o reaproveitamento de rebarbas e sobras do processo, promovendo menor custo de energia durante o processamento, além de tornarem viável a moldagem de peças impossíveis de serem fabricadas com as concorrentes termofixas.

Os TPEs são moldados ou extrudados em equipamentos convencionais para o processamento de plásticos em ciclos consideravelmente curtos em relação aqueles requeridos para a moldagem por compressão ou transferência de borrachas termofixas.

Os cinco tipos de elastômeros termoplásticos mais antigos são poliuretanos, poliamidas, copolímeros de poliéster, copolímeros de estireno, e os olefínicos.

2 OBJETIVO

O objetivo deste documento é apresentar ao leitor uma abordagem geral sobre as características, processamento e aplicações dos Elastômeros Termoplásticos. A partir destes conceitos, apresentar as vantagens e desvantagens provenientes do uso dos TPEs e discutir o potencial de mercado desses materiais como substituintes de borrachas convencionais e resinas.

3 PROCESSOS DE OBTENÇÃO

Os elastômeros termoplásticos são obtidos segundo os diferentes processos:

- Por síntese de copolímeros em blocos;
- Por mistura de polímeros.

No primeiro caso, os elastômeros termoplásticos são obtidos através da formação de uma estrutura de copolímeros blocados, em que se alternam segmentos de cadeia flexíveis, que conferem as características elásticas, com segmentos de cadeias rígidas os quais se agrupam em domínios, que a temperatura ambiente apresentam uma grande rigidez e coesão, desempenhando o mesmo papel das ligações entre as cadeias criadas na vulcanização, isto é, impedem o deslizamento dessas cadeias após a ação de um esforço aplicado, mas que, ao não estarem unidos por ligações químicas, mas sim por interação física, perdem sua coesão ao elevar-se a temperatura acima da temperatura de transição vítrea (T_g), ou de fusão (T_m), na qual o material quente é capaz de fluir e pode ser conformado, bastando um simples resfriamento para que se fixe as características próprias do material.

As propriedades podem ser controladas variando a proporção dos monômeros e o comprimento dos segmentos rígidos e flexíveis. Técnicas de blocagem criam moléculas de longas cadeias com várias seqüências, ou blocos, de segmentos rígidos e flexíveis; métodos de graftização envolvem a graftização de uma cadeia polimérica em outra como uma ramificação.

No segundo caso eles se originam da associação de um polímero semi-cristalino com um elastômero amorfo. A associação é realizada pela mistura física dos polímeros em um misturador interno (*Banbury*) ou em uma extrusora, a uma temperatura suficientemente elevada, para que a fase semi-cristalina seja fundida, devendo-se entretanto evitar superaquecimentos localizados que limitariam o cisalhamento da fase termoplástica e portanto a boa dispersão da fase elastomérica.

4 CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS

Os elastômeros termoplásticos são ditos “auto reforçantes”, e sua estrutura particular confere as seguintes características:

- A coesão do material é a base de interações físicas e não de ligações químicas propriamente ditas. Toda a elevação de temperatura diminuirá esta coesão até a sua total anulação no ponto de fusão ou na temperatura de transição vítrea da fase rígida. Esta propriedade é utilizada para o processamento destes materiais segundo os mesmos processos dos materiais termoplásticos tradicionais (PP, PE, etc.). Ao decorrer do resfriamento, as ligações físicas “termolábeis” se reforçam. Esta propriedade permite a reutilização dos rejeitos e das rebarbas por reciclagem, o que não é possível de se fazer diretamente com os elastômeros vulcanizados;
- Devido a sua característica auto reforçante, estes materiais oferecem características mecânicas elevadas sem adição de cargas reforçantes. Ao contrário, na maioria dos casos,

- a incorporação de cargas diminui as propriedades;
- Apresentam sempre duas temperaturas de transição vítrea, correspondente respectivamente as duas fases e também uma temperatura de fusão se a fase rígida for semi-cristalina.

O domínio de utilização destes materiais em serviço é, portanto limitado pela:

- Temperatura de transição vítrea da fase rígida e da fase flexível;
- Temperatura de fusão da fase rígida e temperatura de transição vítrea da fase flexível.

Os fatores que contribuem com as propriedades dos TPEs são:

- Os tipos de polímeros utilizados;
- Peso e a distribuição molecular de cada uma das fases;
- As forças intermoleculares de cada fase e a rigidez das cadeias das duas fases;
- A natureza da interface e sua aptidão em transferir a deformação de uma fase a outra (a interação e as propriedades na interface);
- A relação fase Flexível (elastômero) / fase Rígida (termoplástico);
- Grau de mistura das fases, ou seja, o tamanho das partículas da fase dispersa;
- A fase elastomérica pode ser reticulada ou não reticulada.

5 CLASSIFICAÇÃO DOS ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS

Segundo a natureza dos domínios termoplásticos, a maioria dos elastômeros termoplásticos classifica-se de acordo com os seguintes tipos:

- Poliolefinicos (misturas de polímeros)
- Poliestirênicos
- Poliuretanos
- Poliésteres
- Poliamidas

6 ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS OBTIDOS POR MISTURA DE POLÍMEROS

Um exame ao microscópio eletrônico destas misturas mostra a presença de duas fases, característica dos sistemas heterogêneos de dois componentes mutuamente incompatíveis. A morfologia de um sistema (elastômero + termoplástico) obtido por mistura física muda em função da composição.

A fase contínua é constituída pelo componente majoritário e a fase descontínua pelo componente minoritário sob a forma de pequenas partículas de 0,5 a 5 microns.

A morfologia final do material depende de inúmeros fatores físicos, tais como:

- A percentagem de cada componente;
- A viscosidade da mistura no estado fundido;
- As forças de cisalhamento engendradas no decorrer da mistura;
- A presença de diferentes ingredientes, tais como lubrificantes, cargas, que podem modificar a afinidade dos dois componentes.
-

Os materiais obtidos por mistura física de elastômeros e termoplásticos podem ser classificados em dois grandes grupos em função da proporção destes polímeros na mistura:

6.1 Termoplástico modificado por um elastômero

Estas misturas de polímeros apresentam usualmente uma fração importante de polipropileno (pelo menos 60 %). São de fato um polipropileno modificado por um elastômero EP(D)M (10 a 40 %). Estas misturas são utilizadas para substituir certos termoplásticos tradicionais, onde se procuram materiais que apresentem uma rigidez elevada a temperatura ambiente, conferida pelo PP e também uma grande resistência ao choque a baixa temperatura determinada pelo EP(D)M. Estas misturas são utilizadas em 90% na indústria automobilística.

6.2 Elastômero modificado por um termoplástico

Estas misturas de polímeros apresentam uma fase elastomérica importante (mais de 70 %), cujas propriedades são comparáveis àqueles dos elastômeros vulcanizados tradicionais, porém são transformados seguindo as técnicas dos termoplásticos. Estas misturas são conhecidas como elastômeros termoplásticos olefínicos (TPO).

Comercializados depois de 1972, são misturas físicas usualmente de polipropileno (ou polietileno) com Co ou Terpolímeros de etileno e de propileno (EPM ou EPDM).

Encontramos nestas misturas uma fase semi-cristalina, devido ao PP (Polipropileno isotático) e uma fase amorfa devido, mais comumente, ao EPDM que confere uma certa elasticidade.

6.3 Classificação dos elastômeros termoplásticos olefínicos

Entre os diferentes tipos de elastômeros termoplásticos derivados de olefinas disponíveis no mercado, podemos distinguir duas grandes famílias:

- Tipo: fase flexível não reticulada;
- Tipo: fase flexível reticulada quimicamente (TPV).

Os de fase flexível reticulada tem a vantagem de apresentar uma característica elástica mais acentuada, portanto as deformações após compressão ou tensão são inferiores, em particular a temperaturas elevadas.

6.3.1 Elastômeros termoplásticos olefínicos tipo fase flexível não reticulada

As propriedades mecânicas destas misturas são fortemente influenciadas por sua composição, que não é divulgada pelos fabricantes, principalmente no que se refere a proporção de cada componente.

Considera-se que materiais que contenham uma quantidade de PP (Polipropileno) acima de 35 % não podem ser considerados como um elastômero termoplástico. Eles pertencem a uma “família de transição” entre os elastômeros termoplásticos e os termoplásticos modificados. Certas misturas podem ser modificadas pela adição de outros termoplásticos e de plastificantes a fim de se obter melhor compromisso, propriedades mecânicas e processamento.

As cargas podem ser adicionadas, mas elas não determinam nenhum efeito de reforço como nos elastômeros tradicionais. O talco é muitas vezes utilizado, bem como o carbonato para reduzir o custo e controlar a contração de moldagem, o sulfato de bário para reduzir as bolhas e o alumínio hidratado como retardador de chama. Os negros-de-fumo são utilizados como anti-UV e como corante.

Os óleos plastificantes parafínicos podem ser utilizados para alterar a fluidez, reduzir o custo e

melhorar a resistência a baixa temperatura. Estes óleos devem ter ponto de fulgor elevado para suportar as temperaturas usualmente utilizadas na preparação da mistura e na fabricação dos artefatos.

Por fim, os agentes de proteção, os pigmentos, os agentes de expansão podem também ser adicionados, porém com precaução para se evitar problemas de eflorescência o que limitaria as possibilidades de utilização do material.

Em geral estas misturas apresentam as seguintes propriedades:

- Uma boa resistência a oxidação e ao intemperismo em razão da saturação das cadeias macromoleculares dos dois componentes;
- Uma baixa resistência a óleos e solventes alifáticos e aromáticos;
- Uma boa resistência a solventes polares, aos ácidos e as bases;
- Uma deformação permanente a compressão elevada em particular à alta temperatura;
- Domínio de utilização vai de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $+140\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Para manutenção da boa processabilidade e um bom desempenho a temperatura ambiente, estas misturas devem ter o elastômero EPDM (fase descontínua) finamente dispersado na matriz contínua do termoplástico PP.

Existe um limite para a quantidade de EPDM visando a manutenção da conveniente morfologia e processabilidade, a troca da morfologia é função do teor de elastômero.

Para manter a fase elastomérica como a fase dispersa o uso de EPDM não pode exceder a faixa de 20 a 30 %.

Pode-se também, por um processo de compatibilização, modificar convenientemente a compatibilidade entre polímeros tão diferentes e obter-se misturas com propriedades finais bastante satisfatórias. Para tanto, um tratamento específico de um dos polímeros com reagentes apropriados, deve ser realizado seja em uma etapa de pré-mistura ou mesmo durante o processo de mistura dos polímeros. Isto explica, por exemplo, como se podem obter misturas satisfatórias de polipropileno e borracha natural, que são sabidamente incompatíveis entre si. Observa-se a seguir, os elastômeros termoplásticos olefínicos tipo fase flexível reticulada que, além da associação física dos polímeros, pela reticulação, produz-se certo grau de combinação química.

6.3.2 Elastômeros termoplásticos olefínicos tipo fase flexível reticulada

São misturas que comportam uma fase elastomérica reticulada. A reticulação ocorre durante a operação de mistura, sendo o processo denominado de "Vulcanização Dinâmica".

Usualmente estas misturas são conhecidas por Elastômeros Termoplásticos Olefínicos dinamicamente vulcanizados (TPO-VD) ou Termoplásticos Dinamicamente Vulcanizados (TPV) ou ainda no caso de termos a fase elastomérica altamente reticulada os chamados "Elastômeros *Alloys*" (EA).

Nestes materiais temos as partículas de elastômero reticulado (fase flexível), na ordem de microns, dispersadas na matriz termoplástica.

Estes materiais têm um comportamento reológico inteiramente particular, visto que nas temperaturas de processamento ($180\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $200\text{ }^{\circ}\text{C}$), a fase elastomérica não se torna plástica como nos tipos não reticulados. Eles se comportam um pouco como um termoplástico fundido no qual estariam dispersas finas partículas de cargas.

Quando o processo de vulcanização dinâmica é realizado em condições controladas e com sistemas ótimos de reticulação produz-se uma particular fase de elastômero dispersa na fase termoplástica.

Os sistemas de vulcanização são os clássicos, por exemplo, peróxidos orgânicos e sistemas tipo MBTS-TMTD-S com presença de ZnO e de ácido esteárico.

As pequenas partículas da fase elastomérica que são reticuladas durante o processo de mistura, determinando uma maior estabilidade na morfologia desta fase, mesmo em misturas com concentrações 80/20 de EPDM/PP verifica-se que a fase contínua é o PP.

Para estes materiais, o grau de reticulação fase flexível é muito importante. Misturas parcialmente reticuladas permitem conter concentrações mais altas do elastômero (EPDM), resultando numa performance destes materiais mais próxima a dos elastômeros vulcanizados convencionais.

Para estes materiais, o grau de mistura das duas fases (elastômero e termoplástico) é muito importante. A fase flexível deve ser finamente dispersa na matriz termoplástica. As propriedades de ruptura crescem quando o tamanho das partículas da fase dispersa diminuem.

A introdução de ligações químicas em uma das fases decresce a solubilidade de uma fase na outra. Na fase flexível a reticulação contribui para conferir uma deformação reversível, limitando os efeitos nocivos de escoamento e de deformação permanente. A representação da estrutura de um TPV pode ser visualizada na FIG. 1.

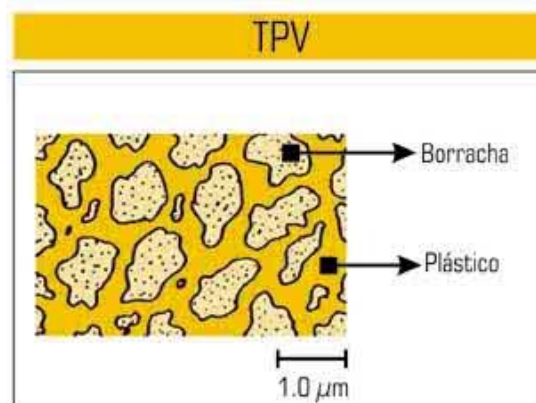


Figura 1 - Representação esquemática da estrutura de um TPV.
Fonte: Plástico, 2007.

Os elastômeros termoplásticos olefínicos ditos "*alloys*" (EA) diferem dos anteriormente tratados pelo grau de reticulação da fase elastomérica e por poderem ser originados da combinação química de elastômeros e termoplásticos compatíveis ou não.

São sistemas termoplásticos que possuem a fase elastomérica reticulada, sendo a reticulação efetuada dinamicamente durante o processo de mistura em meio a fase plástica fundida. Através da vulcanização dinâmica do elastômero na presença de um termoplástico compatível ou de um incompatível, com um compatibilizador, ocorre a formação de uma morfologia mais estável entre o elastômero e o termoplástico, que determina uma melhora considerável das propriedades mecânicas do material resultante.

A área superficial do elastômero, gerada por sua fina dispersão, permite ao mesmo, interagir intimamente e sinergeticamente com o termoplástico para dar um comportamento altamente elástico a estes materiais. O grau de reticulação é importante nas propriedades mecânicas e na

processabilidade destes materiais.

A introdução de ligações químicas (reticulação) na fase flexível, determina vantagens em relação aos tipos fase flexível não reticulada, tais como:

- Redução na deformação permanente (podem-se obter valores na mesma ordem de grandeza daqueles obtidos com certos tipos de elastômeros vulcanizados convencionais);
- Aumento das propriedades mecânicas;
- Aumento da resistência à fadiga;
- Melhor resistência ao ataque de fluídos (óleos à quente);
- Temperatura de utilização mais alta (melhor performance a altas temperaturas);
- Maior segurança de processabilidade;
- Maior semelhança com a performance dos elastômeros vulcanizados convencionais

7 ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS OBTIDOS POR SÍNTESE DE COPOLÍMEROS EM BLOCO

Os copolímeros em bloco são polímeros que contém dois ou mais monômeros químicos e estruturalmente diferentes, dispostos em blocos.

Industrialmente encontramos copolímeros triblocos e multiblocos. Em geral, nestes copolímeros a fase flexível é a fase contínua e a fase rígida é a fase descontínua. A fração volumétrica de blocos rígidos é, portanto, relativamente baixa em relação àquela de blocos flexíveis.

O QUADRO 1 abaixo resume as diferentes famílias de copolímeros em blocos disponibilizados industrialmente.

Quadro 1 - Comparação dos diferentes copolímeros em bloco

Classificação	Tipo de Blocos	Natureza da Fase Flexível	Natureza da Fase Rígida
Copolímero a base de estireno	Triblocos	Polibutadieno Poliisopreno Polietileno, Butileno	Poliestireno
Poliuretanos Termoplásticos	Multiblocos	Poliéster Polioliol Poliéter Polioliol	Copolímero de um diol Isocianato
Poli (éter-éster)	Multiblocos	Polialquileno éter Glicol + Éster do Ácido Tereftálico	Copolímero de um Diol + Éster do Ácido Tereftálico
Poli (éter-amida)	Multiblocos	Poliéter Polioliol	Poliamida

Fonte: Centro Tecnológico de Polímeros, 2007.

8 ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS POLIESTIRÊNICOS

Estes elastômeros termoplásticos são constituídos de blocos terminais de poliestireno unidos por segmentos de cadeias flexíveis, que podem ser de polibutadieno (tipo SBS, Estireno-Butadieno-Estireno), de poliisopreno (tipo SIS, Estireno-Isopreno-Estireno). Os tipos mais utilizados atualmente são os SBS.

A proporção de estireno não deve ser superior a 40 %, para que predomine o caráter elástico da fase flexível.

Os polímeros do tipo SIS são mais adequados para a fabricação de adesivos, pois conferem maior pegajosidade. Os tipos SEBS, obtidos por hidrogenação dos SBS, devido a sua saturação, são mais resistentes à oxidação e ao ozônio, apresentando maior resistência a altas temperaturas, prejudicando, no entanto, sua resistência mecânica.

Os diversos tipos comerciais disponíveis no mercado cobrem um grande intervalo de dureza, que varia de 34 a 96 shore A e também de resistências, possibilitando que se escolha aquele tipo que mais convém para a fabricação de um artefato. Porém, pode-se modificar as características dos elastômeros termoplásticos estirênicos através da adição de aditivos ou modificadores.

Os materiais comerciais contêm um estabilizante incorporado durante sua fabricação e, devido a sua própria natureza, não resiste a temperaturas elevadas, sendo imprescindível a utilização de antioxidantes adicionais. Os SBS e SIS são afetados pela ação do ozônio e da luz ultravioleta. A proteção contra o ozônio é feita com o uso de antiozonantes e também pode ser adicionado de 15 a 30 % de EPDM (alto teor de etileno) ou resina EVA. A proteção contra a radiação ultravioleta é feita com absorvedores de UV.

Estes elastômeros termoplásticos têm uma excelente resistência à tração, pois os domínios de poliestireno atuam simultaneamente como cargas reforçantes e zonas de pseudo-reticulação. Se por um lado as cargas reforçantes são pouco utilizadas como modificadoras de propriedades, por outro lado são intensivamente empregadas para redução de custos, usando-se amplamente cargas diluentes ou semi-reforçantes como carbonato de cálcio e caulim. A adição de outros plásticos e resinas, como por exemplo, poliestireno para aumentar a dureza, resistência a abrasão e rasgamento, sem prejudicar o fluxo a quente.

Como plastificantes, podem ser usados óleos parafínicos ou naftênicos, que melhoram o fluxo do material e também a fadiga por flexão, diminuindo, por conseguinte, a dureza e a resistência mecânica da peça. Os plastificantes mais polares não são recomendados, pois atacam fortemente os domínios do poliestireno.

A preparação das misturas e a incorporação dos ingredientes pode ser efetuada da maneira tradicional das borrachas convencionais, em misturadores internos (*banburys*) ou misturadores abertos (cilindros), a temperaturas acima da temperatura de fusão. Outra maneira de produção das misturas é a usada para fabricação de materiais termoplásticos onde se misturam previamente os materiais em pó ou granulados, adicionando-se óleo, fazendo a homogeneização posterior em misturadores internos, cilindros ou misturadores contínuos, passando-se em extrusoras com alta relação de compressão e finalizando com granulação e secagem.

Os elastômeros termoplásticos estirênicos apresentam um nível satisfatório de propriedades mecânicas, boa resistência à água e aos ácidos e bases diluídos, conservação de propriedades a muito baixas temperaturas (-60 °C), muito fáceis de colorir, processamento muito fácil (não necessitam pré-secagem em estufa) e bom preço.

A característica termoplástica impõe limitações às temperaturas máximas de serviço, que se situam entre 60 °C e 65 °C para o SBS e SIS, e um pouco acima disto para os SEBS (FIG. 2). Tem-se ainda baixa resistência ao envelhecimento acelerado ao calor, ao ozônio e a óleos e solventes de hidrocarbonetos.



Figura 2 - Representação esquemática da estrutura do SEBS.
Fonte: Plástico, 2007.

Entre suas aplicações, além de peças moldadas, que substituem em parte ou totalmente outras peças de borracha e plástico, encontram-se o segmento de adesivos, tanto aqueles em solução como aqueles em estado fundido "*hotmelts*", utilizados no setor de componentes para calçados, no setor de modificação de asfalto. O polímero melhora o comportamento elástico do asfalto e contribui para a sua resistência a deformação permanente e às trincas por fadiga. Contribui para uma melhor adesão entre agregados e asfalto, além de melhorar a resistência a oxidação.

São empregados também para melhorar a resistência ao impacto dos termoplásticos rígidos e para melhorar a compatibilidade entre os polímeros.

9 ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS DE POLIURETANO

Os elastômeros termoplásticos de poliuretano foram comercializados, já no início dos anos 50. São constituídos de seqüências alternadas de poliésteres (poli [adipato de polietilenoglicol], por exemplo) ou poliéteres (polibutilenoglicol ou polipropilenoglicol), amorfos e flexíveis, com segmentos rígidos com alta densidade de grupos uretanos, produzidos por reação de um diisocianato com um glicol de cadeia curta. Os grupos uretanos apresentam uma forte interação entre eles, em razão de seu caráter polar e pela formação de pontes de hidrogênio entre os grupos NH e CO dos próprios grupos, ordenando-se assim, em domínios rígidos a temperatura ambiente, que atuam como zonas de pseudo-reticulação e como elementos autoreforçantes. Os vários tipos disponíveis no mercado se diferenciam pela natureza e a proporção dos segmentos rígidos e flexíveis que se reflete por sua vez nas propriedades mecânicas e térmicas. Assim, a maior proporção de segmentos rígidos corresponde uma menor flexibilidade a temperaturas baixas e uma dureza maior.

Os poliuretanos possuem, de uma maneira geral, propriedades mecânicas bastante elevadas visto que a tensão de ruptura vai de 20 a 60 MPa e alongamento entre 300 a 650%. Suas características principais são uma excepcional resistência à abrasão, boa resistência ao impacto e a choques.

Os poliuretanos a base de poliéster apresentam propriedades mecânicas superiores. Apresentam uma faixa de dureza de 75 shore A a 80 shore D. Faixa de densidade de 1,1 a 1,25 g/cm³. Bom comportamento frente ao oxigênio, ozônio, hidrocarbonetos alifáticos, óleos parafínicos e naftênicos, ácidos e bases diluídas. Por outro lado, eles têm má resistência a solventes polares e a água quente (a partir de 40°C). À temperatura ambiente, sua resistência a água é boa.

Os poliuretanos tipo poliésteres tem melhor resistência a solventes. Por outro lado, os tipos a base de poliéteres tem melhor resistência à água quente, ácidos e bases. Os tipos poliéteres possuem melhor resistência a baixa temperatura (-60 °C). Ao calor, os TPU's possuem uma temperatura limite de 80°C para qualquer que seja o tipo. A resistência ao calor destes materiais é, portanto, bastante limitada. Apresentam uma baixa permeabilidade a gases (vizinha da borracha butílica), ao vapor e uma boa transparência. A FIG. 3 mostra a estrutura do TPU.

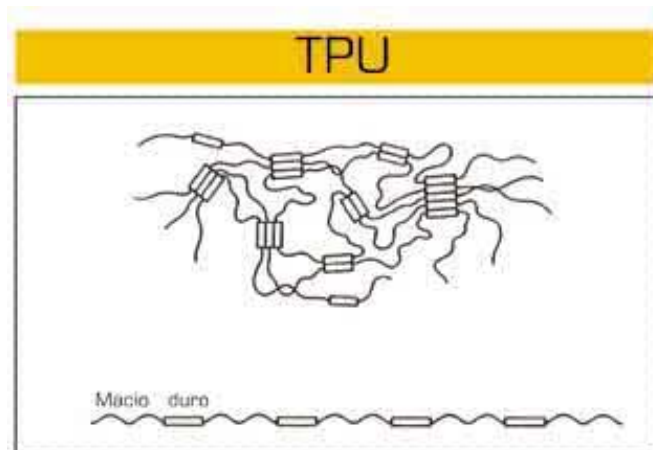


Figura 3 - Representação esquemática da estrutura de um TPU.
Fonte: Plástico, 2007.

As principais aplicações dos elastômeros termoplásticos de poliuretano concentram-se na indústria eletro-eletrônica e no setor de artigos técnicos moldados e extrudados, substituindo os tradicionais poliuretanos reticuláveis, desde que as temperaturas de serviço não sejam muito elevadas.

10 ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS DE POLIÉSTERES

Estes elastômeros termoplásticos são constituídos por uma estrutura alternada de segmentos flexíveis, amorfos e facilmente deformáveis, a base de politereftalatos de dióis de cadeia longa (poli [óxidos de alcoxileno] com grupos terminais OH), e segmentos rígidos e cristalinos a base de poliésteres de dióis de cadeia curta (poli [tereftalatos de etilenoglicol ou butiletilenoglicol]).

Em função da natureza, concentração e diferenças dos segmentos rígidos e macios. Existem inúmeros tipos comerciais para atender às diversas aplicações. Os principais fabricantes oferecem produtos com pontos de fusão iniciando em 145 °C até 220 °C.

Estes elastômeros termoplásticos apresentam uma faixa de dureza elevada de 40 a 72 shore D, com densidades de 1,17 a 1,25 g/cm³. Os módulos de flexão são, entretanto, inferiores aos obtidos com os elastômeros termoplásticos olefínicos de mesma dureza. Possuem bom comportamento frente ao envelhecimento (oxigênio, ozônio, UV). A resistência a hidrólise é melhor para os tipos flexíveis. Tem excelente resistência à tração e à fadiga por flexão, boa resiliência, excelente resistência à abrasão e retenção da flexibilidade até em temperaturas mais baixas que os poliuretanos. Boa resistência a óleos, solventes não polares e fluidos hidráulicos a temperatura elevada, ao passo que à temperatura ambiente, eles resistem igualmente bem a solventes polares, ácidos e bases. A resistência a solventes é melhorada a medida que a proporção de segmentos rígidos cresce, ou seja, a dureza aumenta.

Certos tipos são reforçados com fibra de vidro ou cargas minerais micronizadas. As fibras aumentam o módulo de flexão e a temperatura de deformação.

São concorrentes dos elastômeros termoplásticos de poliuretano e dos de poliamidas. Suas aplicações concentram-se em numerosos setores industriais, como por exemplo: mangueiras para sistemas hidráulicos, acoplamentos flexíveis, correias dentadas sincronizadas de transmissão, etc. além do setor de adesivos.

11 ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS DE POLIAMIDA

Estes elastômeros termoplásticos são copolímeros segmentados onde a parte flexível da cadeia é constituída por poliéteres de cadeia longa (normalmente poli [tetrametiléter] glicol) e os segmentos duros são de Poliamida 6 ou Poliamida 12 (mais utilizada) derivada da dodecilcaprolactama.

As propriedades em geral dependerão da natureza da poliamida e do poliéter e de suas proporções relativas. A dureza vai de 75 shore A a 65 shore D. As propriedades destes polímeros são por vezes vizinhas dos poliésteres ao que concerne a resistência química e ao envelhecimento, porém são mais flexíveis. A resistência química é função da taxa de poliamida e a flexibilidade é função do teor de poliéter. A flexibilidade evolui muito pouco sobre uma larga faixa de temperatura (< - 40 a + 80 °C), o que não é aplicável para os poliésteres ou poliuretanos cujo módulo de elasticidade cresce rapidamente quando a temperatura diminui. Apresentam uma boa resistência a choques à baixa temperatura, a flexões repetidas e também uma resiliência elevada.

As resistências ao rasgamento e a fadiga são excelentes, a resistência a abrasão é classificada logo após a dos poliuretanos. A resistência ao calor seco é boa devido ao ponto de fusão elevado dos blocos amidas (>170 °C), em ar úmido estes elastômeros podem se hidrolisar. São fáceis de colorir, porque são transparentes. Os elastômeros termoplásticos de poliuretano e poliésteres são opacos.

12 VANTAGENS DOS ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS EM RELAÇÃO AOS ELASTÔMEROS CONVENCIONAIS

- Necessitam pouca ou nenhuma formulação: a maioria dos elastômeros termoplásticos são prontos para uso e não necessitam da operação de mistura;
- Processamento simplificado. Menos etapas no processo, portanto redução de custos;
- Menores tempos de processamento. Moldagem em segundos;
- Reutilização de rebarbas e peças defeituosas e nem por isso ocorre diminuição importante das propriedades em relação ao produto original;
- Menor consumo de energia devido a facilidade e rapidez do processamento;
- Densidades mais baixas. Elastômeros clássicos carregados com NF dão densidades de 10 a 40% mais elevadas que os do tipo termoplásticos. Como estes produtos são utilizados em volume, mas comprados em peso, os elastômeros termoplásticos são favorecidos;
- Atendem a tolerâncias dimensionais mais severas;
- Tempos mais curtos de fabricação do artefato;
- Melhor controle de qualidade do produto.

13 DESVANTAGENS DOS ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS EM RELAÇÃO AOS ELASTÔMEROS CONVENCIONAIS

- A maior parte dos elastômeros termoplásticos necessitam ser pré-secados antes de serem usados;
- Os elastômeros termoplásticos fundem à temperatura elevada. Esta propriedade lhes retira toda a possibilidade de utilização, mesmo que temporária, à temperatura acima do ponto de fusão;

- O nível de elasticidade dos elastômeros termoplásticos é inferior ao dos elastômeros tradicionais;
- A tecnologia das TRs não são familiares para a maioria dos fabricantes e processadores de borrachas, porém conhecidas para a maioria dos processadores de plásticos. A barreira existente as duas indústrias tem reduzido o uso desses materiais;
- Os equipamentos requeridos ao processamento são familiares aos fabricantes de plástico e desconhecidos aos fabricantes de borracha;
- O número limitado de elastômeros termoplásticos de baixa dureza. A grande maioria das TRs comerciais apresentam dureza acima de 80 shore A. Abaixo de 60 shore A o número disponível no mercado é muito restrito.

O QUADRO 2 apresenta as propriedades físicas dos diferentes TPEs, enquanto o QUADRO 3 apresenta as propriedades físicas.

Quadro 2 - Comparativo entre as propriedades físicas dos diferentes TPEs.

PROPRIEDADES FÍSICAS			
	SEBS	TPV	TPU
Dureza	05A - 60D	35A-60D	60A - 60D
Deformação permanente por compressão	+++	++++	++++
Elongação máxima	+++++	++++	++++
Carga de ruptura	++++	++++	+++++
Resistência ao rasgo	+++	+++	+++++
Temperatura máx. serviço	+++	++++	++++
+ = ruim, ++ = pobre, +++ = moderado, ++++ = bom, +++++ = ótimo			

Fonte: Plástico, 2007.

Quadro 3 - Comparativo entre as propriedades químicas dos diferentes TPEs.

PROPRIEDADES QUÍMICAS			
	SEBS	TPV	TPU
Resistência à luz	+++++	+++++	+++
Resistência ao ozônio	+++++	+++++	++++
Resistência à água	+++++	+++++	++++
Resistência a glicóis	+++++	+++++	++++
Resistência a lubrificantes	++	+++	++++
Resistência aos álcoois	++++	++++	++++
Resistência à gasolina	+	++	++++
+ = ruim, ++ = pobre, +++ = moderado, ++++ = bom, +++++ = ótimo			

Fonte: Plástico, 2007.

14 PROCESSOS DE MOLDAGEM DOS ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS

Os TPE's podem ser moldados por injeção, os equipamentos e as técnicas comumente usadas para moldagem por injeção de termoplásticos são adequados para a maioria dos TPE's.

O processo de injeção (FIG. 4) de termoplásticos se inicia com grânulos de plástico que são fundidos (plastificados) dentro de um cilindro em uma máquina (injetora) sendo injetados em um molde (ferramenta) que após resfriado é retirado (extraído) do mesmo completando o ciclo.

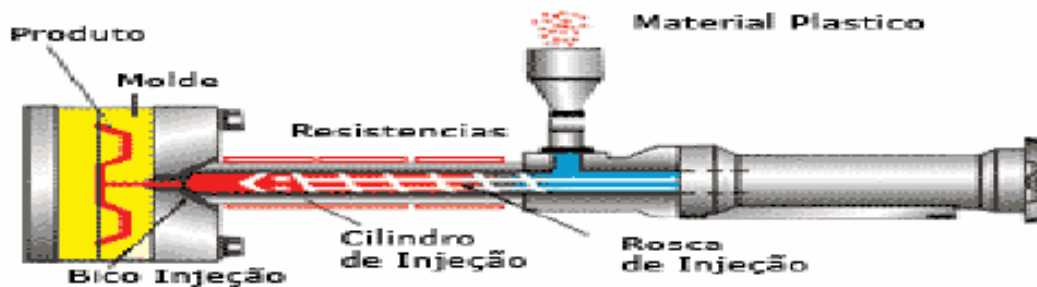


Figura 4 - Processo de injeção de termoplásticos.
Fonte: Plástico, 2007.

Os TPE's também podem ser moldados por extrusão. A extrusão consiste em fazer passar sob a ação da pressão um material através de um orifício com forma mais ou menos complexa (fieira), de modo a fazer com que o material adquira uma secção transversal igual à do orifício. Somente extrusoras termoplásticas são recomendadas para extrusão de TPE's.

A extrusão do TPE ao contrário da extrusão de elastômeros convencionais (termofixos) não requer a etapa da vulcanização final. Assim, somente um resfriamento rápido do extrudado à temperatura ambiente é necessário, eliminando a necessidade de investimento em equipamentos de vulcanização. O processo preferido para fabricar laminados de TPE é a extrusão. A calandragem pode ser usada para a geração de laminados, mas é um processo mais difícil devido a menor taxa de cisalhamento e a dependência com a viscosidade de cisalhamento dos TPEs.

Como na calandragem, a moldagem por compressão também é possível com TPEs mas é limitada por causa da baixa taxa de cisalhamento envolvida, e não é economicamente comparada à moldagem por injeção. A moldagem por compressão é usada principalmente na preparação de placas de teste para laboratórios.

Os artefatos de borracha ocos – garrafas, botas, foles, etc. – podem ser moldados pelo processo de moldagem por sopro com um custo significativamente menor, comparado com a moldagem por injeção para artefatos similares de borracha termofixa. O processo é utilizado na obtenção de peças ocas através da insuflação de ar no interior do molde, de forma a permitir a expansão da massa plástica, até a obtenção da forma desejada. Aplicável geralmente à fabricação de frascos a partir de termoplásticos. Os processos de moldagem por sopro podem ser separados em 2 tipos: moldagem por sopro via injeção (e injeção com estiramento) e moldagem por sopro via extrusão. O processo de moldagem por sopro via injeção é constituído das seguintes etapas:

1. Produção de uma peça injetada via moldagem por injeção;
2. Fechamento do molde sobre a peça oca;
3. Introdução de ar comprimido para expandir a peça oca até a forma final;
4. Resfriamento e extração da peça soprada;

Na moldagem por sopro via extrusão, a pré-forma (parison) é produzida via extrusão, a qual é posteriormente inflada dentro de um molde. O processo pode ser contínuo, onde a pré-forma dentro do molde se move para longe da extrusora e uma nova pré-forma é instalada em um novo molde, ou descontínuo.

No caso de uma extrusão de tubo vertical (para baixo), as etapas usuais do processo envolvem:

1. Pré-forma desce;
2. Molde fecha;
3. Sopra-se ar por baixo; Resfria-se a peça em contato com a parede fria do molde;
4. Abre-se o molde.

A diferença entre os processos de moldagem por sopro via injeção para o via extrusão está relacionada com a maneira de se produzir a pré-forma (parison).

15 POTENCIAL DE MERCADO

Os elastômeros termoplásticos estão dia-a-dia ganhando espaço no mercado, nas mais variadas aplicações, onde a elasticidade e o toque suave são exigidos nos materiais de uso, em contra partida aos materiais de natureza dura comumente conhecidos. Algumas aplicações:

- Cabos de escovas de dentes, de ferramentas, de escovas de cabelo em bi componentes;
- Teclados de telefones celulares e fixos;
- Gaxetas de vedação;
- Partes de painéis de automóveis, "air bags", espelhos retrovisores;
- Guarnições para janelas anti ruídos; pestanas para vidros de carros;
- Peças para aparelhos de áudio e vídeo;
- Brinquedos ou em qualquer outra peça, que se requeira um manuseio confortável e macio, através da combinação de dois materiais (duro e mole) ou simplesmente a presença do material mole;
- Também possíveis, para produção de peças técnicas ou normais, injetadas, extrusadas ou sopradas, tanto em mono como em bi componentes.

A FIG. 5 apresenta exemplo de aplicações dos TPEs.



Figura 5 - Exemplos de aplicações dos TPEs.
Fonte: Plástico, 2007.

Se traçarmos uma linha média entre as posições ocupadas pelos elastômeros termoplásticos, teremos uma idéia bastante aproximada do espaço disponível para estes materiais no mercado. A FIG. 6 mostra o gráfico do potencial de consumo de TPEs no Brasil.



Figura 6 - Gráfico do potencial de consumo de TPEs no Brasil.
 Fonte: Plástico, 2007.

A versatilidade e economia garantem aos TPEs importante fração do mercado de elastômeros. Uma das maneiras de se estimar o potencial de consumo é aplicar o critério proposto por Reisch. Ele avalia o mercado de borracha convencional (vulcanizada), de não pneumáticos, como passível de substituição pelos TPEs. Assim, estima, com base nos números de 1995, o potencial mundial em 6,6 milhões de toneladas. Para percebermos a dimensão do espaço disponível de crescimento das borrachas termoplásticas, basta compararmos com o consumo ocorrido naquele ano, que foi de apenas 860 mil toneladas. A FIG. 7 mostra o crescimento estimado na demanda europeia entre 2000 e 2005.

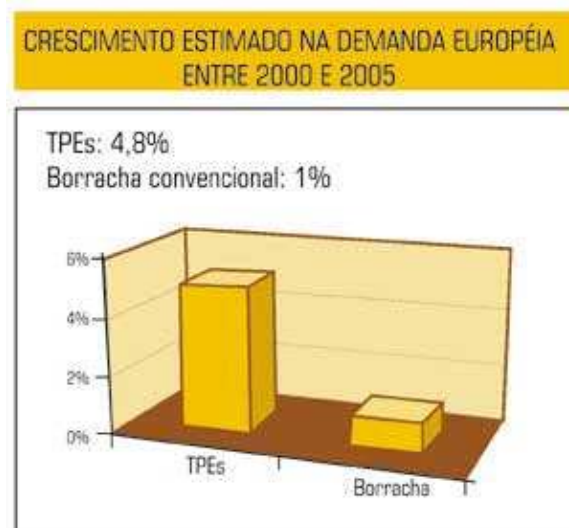


Figura 7 - Gráfico do crescimento estimado dos TPEs na Europa.
 Fonte: Plástico, 2007.

Da mesma forma, podemos avaliar o potencial do mercado brasileiro como sendo de cerca de 300 mil toneladas. Esta estimativa é incompleta, uma vez que os TPEs não estão substituindo apenas as borrachas convencionais, mas também o policloreto de vinila (PVC) e parte dos olefínicos em aplicações soft touch. Assim, podemos afirmar com relativa certeza, que o mercado de TPE no Brasil, hoje estimado em cerca de 30 mil toneladas, tem um potencial de crescimento da ordem de 10 vezes. Esse enorme potencial explica as elevadas taxas de crescimento encontradas nos diversos mercados mundiais. A previsão para os próximos anos

na Europa, por exemplo, é de que o consumo de TPE cresça a uma taxa cinco vezes maior que a borracha convencional.

De acordo com informações da ABTB (Associação Brasileira de Tecnologia da Borracha), baseadas em artigos e pesquisas internacionais, os TPEs de maior consumo são os copolímeros de blocos estirênicos (SBS – copolímero estireno-butadieno), com pelo menos 48% do mercado. Os termoplásticos poliolefinicos (TPO) ocupam a segunda posição com cerca de 23 %, seguidos pelos poliuretanos termoplásticos (TPU), com 13 %. O consumo de TPV e dos elastômeros copoliésteres (COPE) corresponde a aproximadamente 8 % e 7 % da demanda mundial. Porém, os dois materiais estão entre os que mais crescem ao lado das borrachas estirênicas. Os primeiros em substituição às termofixas e vinílicos tradicionais e os outros, no segmento de bens de consumo que requeiram acabamentos suaves ao toque.

Conclusões e Recomendações

Ao optar pelo uso da borracha termoplástica como material para uma dada aplicação, especialmente se esta for nova, sugere-se que seja feita uma análise das exigências técnicas e a partir desta selecionar a família de borracha termoplástica que melhor as atenda. A seguir recomenda-se ao interessado que busque junto aos especialistas no assunto, entre eles os fabricantes/ fornecedores de compostos de TR, informações mais específicas do material e assim possa ser definido o tipo de composto de borracha termoplástica mais adequado para aquela aplicação.

Anexo

Fornecedores de Elastômeros termoplásticos

Advanced (Piramidal)

Piramidal - Piramidal Termoplásticos Ltda - Al. Tocantins, 420
CEP: 06455-020
Barueri – SP
Fone: (11) 4196-6800
Fax: (11) 4196-6833
E-mail: piramidal@piramidal.com.br

Basf (Apta Resinas)

Av. Senador Salgado Filho, 3810
CEP: 93120-000
São Leopoldo – RS
Tel.: (51) 589-1500
E-mail: comercial@aptaresinas.com.br

Basf AG (BASF)

Estr. Samuel Aizemberg, 1707
CEP 09851-550
São Bernado do Campo – SP
Tel.: (11) 4343-2233
Fax: (11) 4343-3230
E-mail: plasticos@basf-sa.com.br

Basf PU

Av. Papa João XXIII, 4800
CEP: 09370904
Mauá – SP
Tel.: (11) 4542-7200

Fax: (11) 4543-6739
E-mail: basfpu@basf-sa.com.br

Dow (Auriquimica)

Av. Henry Ford, 1980
CEP: 03109-001
São Paulo – SP
Tel.: (11) 6166-5600
Fax: (11) 6166-5612
E-mail: marcelo@auriquimica.com.br

Dow Corning (Activas)

Rua Juraci Aletto, 224
CEP: 09370-813
Mauá – SP
Tel.: (11) 4543-5002

DSM (Tecnomatiz)

Rua Paracatu, 740
CEP: 04302-022
São Paulo – SP
Tel.: (11) 5583-0538
E-mail: tecnomatiz@terra.com.br

FCC (Inicial Termoplásticos)

Rua Falchi Gianini, 728
CEP: 03136-040
São Paulo – SP
Tel.: (11) 6162-8453

Kraton (SPP Resinas)

Av. Indianópolis, 2950
CEP: 04062-003
São Paulo – SP
Tel.: (11) 080055-3434
Fax: (11) 5585-8014
E-mail: sppresinas@sppresinas.com.br

Petroflex

Rua Marumbi, 600
CEP 25221000
Duque de Caxias – RJ
Tel.: (21) 677-1241
Fax: (21) 2776-2663
E-mail: petroflex@petroflex.com.br

Prisma

Prisma - Prisma Compostos Termoplásticos Ltda - Rua Edgar Hoffmeister, 270
CEP: 93700-000
Campo Bom – RS
Tel.: (51) 2123-2613
Fax: (51) 2123-2622
Email: vendas@prismatermoplasticos.com.br

Softer Brasil

Softer Brasil - Softer Brasil Compostos Termoplásticos Ltda - Rua Edgar Hoffmeister, 270
CEP 93700-000
Campo Bom – RS
Tel.: (51) 2123-2610
Fax: (51) 2123-2622
E-mail: vendas@softerbra.com.br

Solvay (Thathi Polímeros)

Thathi Polímeros - Thathi Import., Export. e Representação Ltda - Rua Guanajá, 268
CEP: 05781-180
São Paulo – SP
Tel.: (11) 5513-8012
E-mail: thathi@thathipolimeros.com.br

Referências

HOLDEN, G. et. al. **Thermoplastic Elastomers**. 2.th.ed. Munich: Hanser, 1996.

PLÁSTICO. Disponível em: <<http://www.plastico.com.br/revista/pm348/borracha1.htm>>. Acesso em: 02 ago. 2007.

ROCHA, Edmundo Cidade da; LOVISON, Viviane M. H.; PIEROZAN, Nilso. **Tecnologia de Transformação dos Elastômeros**. 2. ed. São Leopoldo: SENAI/RS. CETEPO, 2003.

TORMENTO, Luis Antônio,. Elastômeros Termoplásticos. **Revista Borracha Atual**, v. 61, 2003, edição especial.

Nome do técnico responsável

Fabiane Trombetta

Nome da Instituição respondente

SENAI-RS / Centro Tecnológico de Polímeros

Data de finalização

17 ago. 2007