

# 11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011  
Campos do Jordão - SP



## INFLUÊNCIA DO ÓLEO PLASTIFICANTE NA ESTABILIDADE TÉRMICA E NO EFEITO FOGGING DE COMPÓSITOS A BASE DE SEBS PARA APLICAÇÕES AUTOMOTIVAS

Vanda F. Ribeiro<sup>1,2\*</sup> e Ruth M. C. Santana<sup>1</sup>

1 – PPGE3M / Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre – RS

2 – Softer Brasil Compostos Termoplásticos Ltda – Campo Bom - RS

vanda@sinos.net

**Resumo:** Elastômeros termoplásticos (TPEs) combinam as propriedades das borrachas com a processabilidade de polímeros termoplásticos. Entre os TPEs, as composições a base de SEBS podem apresentar restrições de uso em interiores de automóveis devido ao efeito fogging, provocados por compostos orgânicos semivoláteis (SVOCs). Neste trabalho foram avaliados o valor de fogging e a estabilidade térmica de compósitos a base de SEBS/PP/óleo/calcita com diferentes tipos de óleos plastificantes. A estabilidade térmica foi analisada via termogravimetria e o fogging foi mensurado via ensaio de fogging refletométrico. Os resultados mostraram a importância do plastificante na estabilidade térmica e no comportamento de emissões dos compósitos, sendo o melhor desempenho no teste de fogging refletométrico encontrado no compósito formulado com plastificante de base parafínica. A análise termogravimétrica mostrou ser uma ferramenta útil no desenvolvimento de compósitos que exijam baixo nível de emissões.

**Palavras-chave:** *Compósitos, SEBS, plastificante, fogging, emissões*

### *Influence of plasticizer on thermal stability and fogging effect in SEBS composites for automotive applications*

**Abstract:** Thermoplastics elastomers (TPEs) combine the elastic properties of rubbers with the processability of thermoplastic polymers. Among the TPEs, the composition based in SEBS may have restrictions on applicability in interiors of automobile due to the fogging effect, caused by semivolatile organic compounds (SVOCs). In this study were evaluated the fogging value and the thermal stability of composites based on SEBS/PP/oil/calcite with different types of plasticizers oils. The thermal stability was investigated by thermogravimetry and the composites emissions were characterized by reflectometric fogging test. The results showed the importance of plasticizer oil on the thermal stability and emissions behavior of composites, the best performance in the fogging test was found in the composite formulated with paraffinic plasticizer. The thermogravimetry proved to be a useful tool in the development of composites that require low level emissions.

**Keywords:** *Composites, SEBS, plasticizer, fogging, emissions.*

### **Introdução**

A crescente demanda de requisitos ambientais do mercado automotivo, com especial foco na redução de peso, menor consumo de combustíveis e reciclabilidade, abriu mercados para o uso de plásticos e compósitos na produção de componentes de veículos, entre eles os elastômeros termoplásticos (TPEs) que combinam as propriedades das borrachas com a processabilidade de polímeros termoplásticos. A leveza é a principal vantagem no uso de plásticos em automóveis, pois estudos demonstram que a redução de 10% no peso de um veículo gera em média uma economia de combustível de 7,5% [1,2].

Entre os TPEs , destacam-se a copolímeros estirênicos, tais como os copolímeros de estireno-etileno/butileno–estireno (SEBS). O SEBS é um copolímero tribloco com blocos de estireno nas extremidades e um bloco central de etileno-butileno, como demonstrado na Fig. 1.

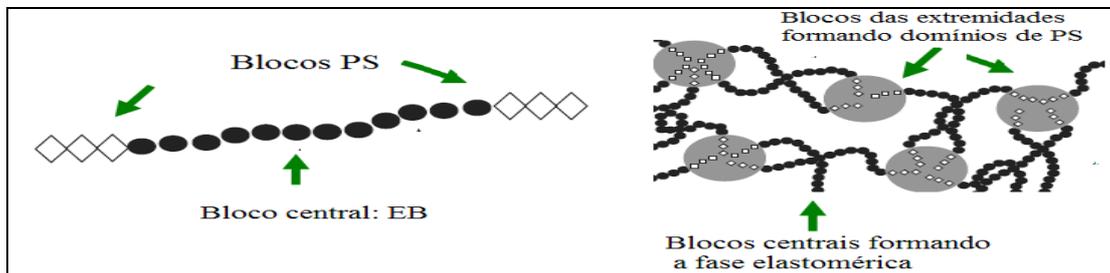


Figura 1: Estrutura de um copolímero em bloco do tipo SEBS.

Os blocos de poliestireno (PS) das extremidades, por serem termodinamicamente incompatíveis com o etileno-butileno, tentam se separar do bloco central, mas são impedidos por ligações químicas formando domínios de PS através da fase elástica. Devido a esse fenômeno, o SEBS pode ser considerado como uma matriz de elastômero reticulado fisicamente pelo PS em domínios esféricos, que reforçam a estrutura [3-5].

Compósitos a base de SEBS, geralmente contém, além copolímero, plastificantes, cargas e outros polímeros, normalmente polipropileno [6]. TPEs a base de SEBS e poliolefinas têm uma compatibilidade com óleos parafínicos. Pela pequena diferença de polaridade entre os três componentes, o óleo por possuir menor massa molecular pode se distribuir igualmente em ambas as fases (cristalina e elástica) [4,7]. Um plastificante mineral pode conter moléculas com estruturas parafínicas, naftênicas e aromáticas, como ilustrado na Fig. 2.

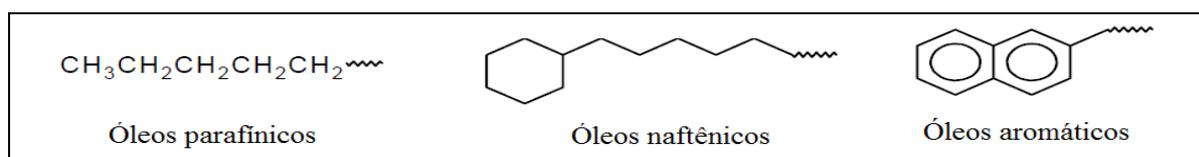


Figura 2: Estruturas típicas presentes em óleos plastificantes minerais.

Os óleos plastificantes minerais são considerados parafínicos quando possuem mais de 56% de carbonos em estruturas parafínicas, óleos com menos de 50% de carbonos em estruturas parafínicas são chamados de naftênicos e óleos com carbonos parafínicos entre 50% e 56%, são chamados de óleos intermediários [8]. Em geral, um aumento no teor de plastificante leva a uma diminuição da viscosidade dos elastômeros a base de SEBS, pois a presença do plastificante na matriz polimérica reduz as forças de coesão e aumenta a mobilidade das cadeias [7].

Processos de vaporização e subsequente condensação de compostos orgânicos semivoláteis (SVOCs) provenientes de componentes internos à cabine de um automóvel, podem provocar o embaçamento com redução da visibilidade do para-brisas. Tal efeito é normalmente denominado efeito fogging e é considerado um fator crítico a segurança na condução [7, 9-11].

Nesse sentido, este trabalho tem por objetivo estudar a influência do óleo plastificante no comportamento térmico e de emissões de compósitos a base de SEBS/PP/óleo/calcita. Avaliou-se a relação entre o valor de fogging refletométrico e a estabilidade térmica do óleo plastificante.

## Experimental

### Materials

Utilizou-se neste estudo um copolímero em bloco de estireno-etileno/butileno–estireno (SEBS) com 30% de estireno, um polipropileno de baixo índice de fluidez e, como carga, calcita de 15  $\mu\text{m}$  de diâmetro médio de partícula. Três diferentes plastificantes minerais foram avaliados, cujas especificações e propriedades são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Composição e propriedades dos óleos plastificantes

Amostra	Distribuição de carbonos (%)			Tipo	Viscosidade 40°C (cSt)	Ponto de fulgor (°C)
	C <sub>A</sub>	C <sub>P</sub>	C <sub>N</sub>			
Compósito 1	0	66	34	Parafínico - neutro -hidrotratado	104	241
Compósito 2	9	69	22	Parafínico –neutro pesado	108	236
Compósito 3	0	50	50	Naftênico – neutro- hidrotratado	99	220

**Nota:** C<sub>A</sub> (aromático), C<sub>P</sub> (parafínico) e C<sub>N</sub> (naftênicos).

### Processamento

A proporção de plastificante nos compósitos foi de 158 pcr (partes por cem de elastômero), variando somente o tipo de óleo das composições. Todos os compósitos foram processados em uma extrusora dupla-rosca, co-rotante (L/D: 40/1 e 45 mm de diâmetro de rosca). Os corpos de prova foram obtidos por moldagem por injeção a temperatura de 165°C.

### Caracterização

A análise térmica dos compósitos foi realizada por termogravimetria (TGA), no equipamento da TA Instrument, onde as amostras foram aquecidas desde a temperatura ambiente até 600°C, com taxa de aquecimento de 20°C/min, em atmosfera inerte de nitrogênio. O fogging refletométrico foi ensaiado conforme norma DIN 75201-B, em um equipamento HAAKE P2-FOG Fogging Tester.

## Resultados e Discussão

### Estabilidade Térmica

A Fig. 3 apresenta as curvas TG/DTG do SEBS, do compósito sem plastificante e dos compósitos com plastificante. Observam-se nas curvas de TG dois estágios de decomposição nos compósitos 1, 2 e 3, no intervalo avaliado (até 600°C); onde o primeiro se inicia próximo de 200°C e o segundo em torno de 400°C, correspondente a decomposição do óleo plastificante e a matriz polimérica respectivamente. Já nas curvas TG do SEBS puro e do compósito sem plastificante observa-se um único estágio de decomposição correspondente aos polímeros SEBS e SEBS/PP respectivamente.

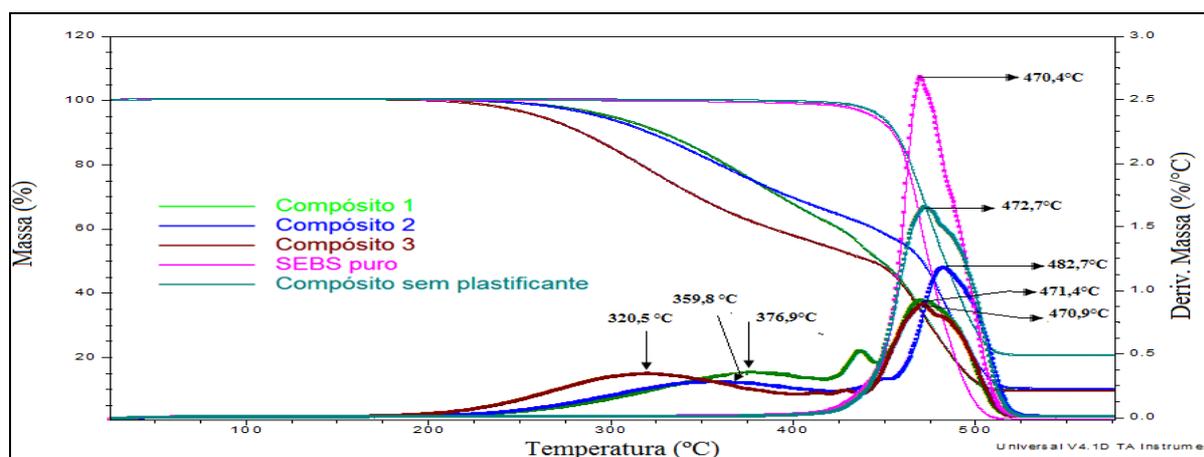


Figura 3: Curvas TG dos Compósitos (1, 2 e 3), do SEBS puro e do compósito sem plastificante.

As temperaturas iniciais de degradação térmica foram determinadas através das curvas de TG e as temperaturas de máxima degradação térmica dos compósitos foram identificadas através dos picos das curvas de DTG de cada estágio mostradas na Tabela 2.

Tabela 2: Resultados da análise térmica TG/DTG dos SEBS e dos compósitos.

Amostra	TGA			DTG	
	*Ti (°C)	Tonset (°C)	Resíduo a 600°C (%)	Temperatura de Máxima Degradação (°C)	
				Primeiro Estágio	Segundo Estágio
SEBS Puro	404,5	453,5	0,4	-	470,4
Compósito sem Plastificante	404,6	453,0	21,1	-	472,7
Compósito 1	210,4	302,3	9,4	376,9	471,4
Compósito 2	222,5	286,6	10,1	359,8	482,7
Compósito 3	194,9	258,5	9,4	320,5	470,9

(\*): temperatura no primeiro ponto de inflexão da curva de TG.

Observa-se na Fig.3 que o compósito 3 foi o que apresentou menor estabilidade térmica, pela curva TG e pelo DTG, onde nesta última é visualizado um deslocamento do pico (cinética de degradação máxima) em temperatura mais baixa. Estes resultados podem ser analisados na Tabela 2, onde a Ti

do compósito 3 deslocou-se 15 a 30°C abaixo da  $T_i$  dos compósitos 2 e 3, o que pode estar relacionado à presença de moléculas de menor massa molar do óleo plastificante (indicado pelo menor ponto de fulgor e ao maior teor de carbonos naftênicos no plastificante [8,12], como demonstrado na Tabela 1). A maior estabilidade térmica do compósito 2 pode estar ligada ao maior teor de calcita, devido a fatores de preparação de amostra. Os resíduos a 600°C são compatíveis com o teor de carga mineral nas composições.

### Efeito Fogging

Na Fig. 4 estão mostrados os resultados do fogging refletométrico e Tonset dos compósitos com plastificante, onde resultados demonstraram apresentar uma relação direta entre o valor de fogging e a estabilidade térmica dos compósitos. O compósito 1, com maior Tonset, foi a amostra com melhor desempenho no *fogging test*. Os compósitos 2 e 3, com Tonset mais baixas, apresentaram resultados de fogging bem abaixo de 70%, que é o mínimo valor de refletância normalmente requerido pelas indústrias automotivas.

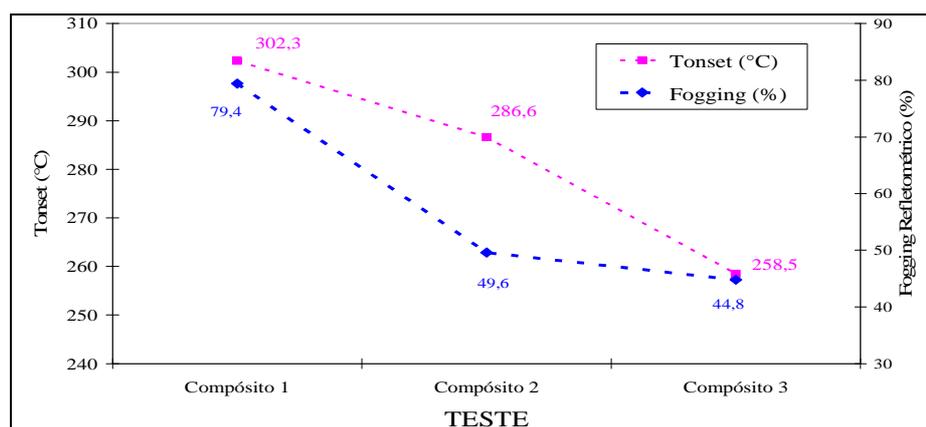


Figura 4: *Fogging* refletométrico versus Tonset de compósitos 1, 2 e 3.

Ribeiro e Santana [11], em estudo sobre a influência do teor de voláteis do plastificante sobre o fogging refletométrico de compósitos a base de SEBS, constataram haver uma relação direta entre o óleo plastificante e o valor de fogging de compósitos; onde o aumento do teor de voláteis no plastificante promoveu a liberação de compostos orgânicos semivoláteis (SVOCs) dos compósitos, favorecendo a formação do efeito fogging. Os SVOCs são substâncias com ponto de ebulição entre 240°C e 400°C, onde se enquadram os plastificantes minerais [9].

### Conclusões

Os ensaios demonstraram a importância do tipo de óleo plastificante para a estabilidade térmica de compósitos a base de SEBS, principalmente em composições com maiores teores de plastificantes.

O aumento da estabilidade térmica do compósito 1, devido à natureza parafínica do óleo plastificante teve efeito positivo na melhoria do desempenho do compósito no teste de fogging refletométrico, provavelmente devido a uma menor liberação de SVOCs do compósito.

A análise termogravimétrica mostrou ser uma ferramenta importante para auxiliar na adequada seleção de óleos plastificantes para formulações de compósitos destinados a aplicações que exijam baixos níveis de emissões (*low fogging*).

### **Agradecimentos**

Os autores agradecem à empresa Softer Brasil pelo fornecimento dos materiais e estrutura necessária à elaboração dos compósitos e ao Laboratório de Materiais Poliméricos - UFRGS pela realização dos ensaios termogravimétricos.

### **Referências Bibliográficas**

1. ACC – America Chemistry Council, “*Changing customer dynamics: chemistry and light vehicles*”. Available at: <http://www.plastics-car.com/lightvehiclesreport>; (acesso em janeiro/11).
2. A. C. Hemais, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 2009, 13, 2, 107
3. A. J. F. Carvalho, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2009, 10, 1.
4. W.G.F. Sengers; M. Wübbenhorst; S. J. Picken; A. D. Gotsis. *Polymer*, 2005, 46, 6392
5. S. Ghosh; D. Khastgir; A. K. Bhowmick, 1998, *J. of Applied Polymer Science*, **67**, 215
6. A. Barbe; K. Bökamp; C. Kummerlöwe; H. Sollmann; N. Vennemann, *Polymer Engineering and Science*, 2005, 11, 1498.
7. K. Reinke; W. Grellmann; J. Friedel. *Kautsch Gummi Kautsch*, 2009, **10**, 506.
8. Brochura: *Naphthenic plasticisers for rubber and plastics applications*. Nynas Petroleum, 2008.
9. C. Henneuse-Boxus; T Pacary. *Emissions from Plastic*, Ed.: Rapra, Shawbury, 2003, 3-26.
10. J. Sansonek; F. Puype in International Conference Polymeric Materials in Automotive & SRC 2009, Bratislava, 2009, chem. List, 103, 86.
11. V. F. Ribeiro; R. M.C. Campomanes in Anais 27<sup>th</sup> World Congress of the Polymer Processing Society- PPS, Marrocos, 2011, OP-19-584, 288.
12. S. J. Rand . *Significance of Tests for Petroleum Products* , ASTM International, West Conshohocken, 2003, 229.