

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais



**INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA, SISTEMA DE CURA E ADITIVOS SOBRE
AS PROPRIEDADES DOS TPV'S A BASE DE PP/EPDM**

Jordão Gheller Jr.

Dissertação de Mestrado
Porto Alegre, setembro de 2011

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA, SISTEMA DE CURA E ADITIVOS SOBRE
AS PROPRIEDADES DOS TPV'S A BASE DE PP/EPDM**

Jordão Gheller Jr.

Dissertação realizada sob a orientação da Professora Marly Maldaner Jacobi apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais

Porto Alegre

2011

Dedico este trabalho a todos os técnicos da borracha que estão sempre buscando conhecer, otimizar, aumentar a competitividade dos produtos, que, como consequência, geram desenvolvimento acadêmico e industrial, sendo estas pessoas as forças motrizes para uma sociedade desenvolvida e competitiva.

Como expoente deste perfil, Edmundo Cidade da Rocha, professor, técnico e amigo de muitos que trabalhou incansavelmente na busca por esse desenvolvimento e que hoje colhemos os resultados.

AGRADECIMENTOS

Ao Centro Tecnológico de Polímeros SENAI-CETEP, em especial à diretora Viviane Lovison, pelo apoio e incentivo às pesquisas na área da borracha.

Ao programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade do Rio Grande do Sul, em especial à Professora Marly Jacobi, que tanto se dedica na formação de pesquisadores que irão trabalhar nas indústrias e universidades brasileiras.

A todos os amigos, colegas e familiares pelo incentivo e interesse na minha trajetória acadêmica. Em especial a Salete, Luciana, Adriana, Fabiana e Anízio.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

INTERNATIONAL RUBBER CONFERENCE

Local: São Paulo

Data: 15-17 de junho de 2011

Título: Study of the Influence of the Components of Thermoplastic Vulcanized Rubber of PP/EPDM with Low Hardness

13º CONGRESSO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DA BORRACHA

Local: São Paulo

Data: 13-15 de abril de 2010

Título: Estudo da Influência dos Componentes de uma Formulação de Borracha Termoplástica Vulcanizada PP/EPDM de Baixa Dureza

ÍNDICE GERAL

Índice de Figuras.....	IX
Índice de Tabelas.....	XIII
Lista de Abreviaturas e Símbolos.....	XVI
Resumo.....	XIX
Abstract.....	XX
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Borracha Termoplástica Vulcanizada	4
2.1.1 Termodinâmica das Blendas Poliméricas	5
2.1.2 Morfologia e Teoria da Vulcanização Dinâmica de TPV's	6
2.1.3 Obtenção dos TPV's.....	10
2.2 Polipropileno	11
2.3 Elastômeros de EPDM	13
2.3.1 Natureza Química do Copolímero Diênico	15
2.4 Reticulação de TPV's a Base de PP/EPDM.....	16
2.4.1 Reticulação com Peróxido.....	16
2.4.2 Degradação pelo Peróxido	20
2.4.3 Ação dos Antidegradantes.....	21
2.4.4 Cura com resinas fenólicas.....	24
2.5 Utilização de Carga em TPV's.....	27
2.6 Utilização de Plastificantes em TPV's	30
3 CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS.....	32
3.1.1 Inchamento em tolueno	32
3.1.2 Avaliação da Desintegração em Tolueno Quente	32
3.1.3 Cristalinidade	33
3.1.4 Avaliação da Dureza Shore A	33
3.1.5 Avaliação de Tensão e Alongamento na Ruptura	34
3.1.6 Morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	35
3.1.7 Exposição a Alta Temperatura	36
3.1.8 Resistência à Abrasão.....	37
3.1.9 Propriedades Viscoelásticas de Elastômeros.....	37

	3.1.10	Curva Reométrica.....	41
4		OBJETIVOS.....	44
5		EXPERIMENTAL.....	45
	5.1	Materiais.....	45
	5.2	Obtenção das misturas.....	47
	5.3	Composições das misturas	50
	5.4	Caracterização das misturas	56
	5.4.1	Inchamento	56
	5.4.2	Avaliação da Dissolução em Tolueno Quente	57
	5.4.3	Cristalinidade	58
	5.4.4	Avaliação da Dureza Shore A	58
	5.4.5	Avaliação de Tensão e Alongamento na Ruptura	59
	5.4.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	59
	5.4.7	Exposição a Alta Temperatura	59
	5.4.8	Resistência à Abrasão.....	60
	5.4.9	Propriedades Viscoelásticas de Elastômeros.....	61
	5.4.10	Curva Reométrica.....	65
6		RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	66
	6.1	ETAPA I - Influência do Teor dos Agentes de Reticulação em Compostos de EPDM	66
	6.1.1	Influência do Teor de Peróxido.....	66
	6.1.2	Influência do teor de resina fenólica	68
	6.2	ETAPA II - Avaliação da Microestrutura dos Polímeros nas Propriedades dos TPV'S	70
	6.2.1	Efeito da Microestrutura do Polipropileno.....	70
	6.2.2	Efeito da Microestrutura do EPDM	75
	6.3	ETAPA III – Influência do Teor de Agente de Cura Sobre as Propriedades dos TPV's.....	77
	6.3.1	Influência do Teor de Peróxido de Dicumila	77
	6.3.2	Influência de Teore de Resina Fenólica e Óxido Metálico	84
	6.4	ETAPA IV – Efeito de Diferentes Aditivos nas Propriedades dos TPV's.....	91
	6.4.1	Sistema de Proteção e Coagentes	91
	6.4.2	Efeito das Cargas.....	93
	6.4.3	Efeito do Teor de Plastificante	98

6.5	Avaliação da Performance Dinâmico Mecânica dos diferentes TPV's	101
6.5.1	Influência do Sistema de Cura nas Propriedades Dinâmico Mecânicas	102
6.5.2	Avaliação do Efeito da Temperatura na Performance Dinâmico Mecânica dos TPV's.....	102
6.6	Análise Comparativa das Propriedades do TPV Desenvolvido com um Produto Comercial Compatível.....	106
7	CONCLUSÕES.....	107
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	112

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema simplificado do processamento de elastômeros termofixos.....	1
Figura 2. Esquema simplificado do processamento de elastômeros termoplásticos.....	2
Figura 3. Direção e painel de um carro com peças em material <i>soft touch</i>	2
Figura 4. Classificação dos elastômeros termoplásticos comerciais ⁴	4
Figura 5. Esquema de evolução da morfologia durante a vulcanização dinâmica ²⁰	7
Figura 6. Curva tensão x deformação para uma mistura PP/EPDM 60/40 em função do tamanho médio dos domínios elastoméricos (diâmetro “d”) ²⁵	9
Figura 7. Evolução do torque em função do tempo de um TPV PP/EPDM reticulado com resina fenólica	11
Figura 8. Estrutura do EPM (a) e do EPDM (b) ³⁸	14
Figura 9. Termogramas de DSC com EPDM’s com diferentes teores de etileno/propileno (75/25; 68/32 e 51/49) ³⁸	15
Figura 10. Dienos comerciais utilizados na copolimerização de diferentes EPDM’s.....	16
Figura 11. Representação esquemática do mecanismo de reação da cura de EPDM com peróxido e dos produtos obtidos ⁴²	18
Figura 12. (a) Estrutura do peróxido de dicumila (DCP) e (b) Estrutura do trialilcianurato (TAC) ⁴⁶	18
Figura 13. Mecanismo e produto de reação da cura com peróxido na presença do coagente TAC ⁴²	19
Figura 14. Esquema simplificado da reação de degradação do polipropileno por peróxido via cisão β ⁴⁷	20
Figura 15. Estrutura dos antidegradantes primário Irganox 1076 (a) e secundário Irgafós 168 (b) ⁴⁴	22
Figura 16. Mecanismo de ação de antidegradantes fenólicos primários ⁵⁰	23
Figura 17. Mecanismo de ação dos antidegradantes secundários: decomposição do hidroperóxido envolvendo antioxidantes orgânicos de fósforo trivalentes ⁵⁰	23
Figura 18. Variação do índice de fluidez em uma amostra de polipropileno após múltiplas extrusões ⁵²	24
Figura 19. Estrutura típica de um resol (R = iso-octil e n = 1-3) ⁴	25
Figura 20. Produtos e mecanismo de reação da cura do EPDM com resol ⁴¹	26

Figura 21. Micrografias obtidas por MEV de misturas de PP/EPDM (40/60) com diferentes teores de carga sílica, fraturadas a baixa temperatura: (A) 0,0phr de sílica; (B) 20,0 phr de sílica; (C) 50,0 phr de sílica ⁶⁵	29
Figura 22. Representação das componentes elástica e viscosa através dos modelos de Maxwell (a) e Voigt (b) ⁴	38
Figura 23. Exemplos do modelo de Voigt para materiais com diferentes grandezas para cada componente ⁸⁰	38
Figura 24. Representação esquemática de uma deformação senoidal aplicada e da tensão resultante ⁸¹	40
Figura 25. Relações trigonométricas entre os vetores de torque para uma deformação senoidal ⁴	40
Figura 26. Cavidade selada do reômetro MDR ⁸¹	41
Figura 27. Esquema da cavidade selada do RPA 2000 ⁸¹	42
Figura 28. Exemplo da evolução da curva reométrica durante a cura de um elastômero ⁷⁶	43
Figura 29. Ingredientes pesados antes da mistura	48
Figura 30. Câmara de mistura	48
Figura 31. Misturador sendo fechado para elaboração das misturas.....	48
Figura 32. Pistão da câmara de mistura.....	48
Figura 33. Rotores tipo roller utilizados para a elaboração das misturas.....	49
Figura 34. Início da mistura (fusão do polipropileno)	49
Figura 35. Introdução da borracha de EPDM na câmara de mistura	49
Figura 36. Câmara de mistura aberta para extração da mistura	49
Figura 37. Amostras imersas para avaliação do grau de cura após inchamento em tolueno ...	57
Figura 38. Evolução da temperatura em função do tempo nas medidas dinâmico-mecânicas em RPA	63
Figura 39. MTS preparado para o ensaio (a) e corpo de prova entre os platôs (b)	65
Figura 40. Curvas reométricas dos compostos de EPDM1 avaliados na temperatura de 170°C	67
Figura 41. Curvas reométricas dos compostos de EPDM1 com diferentes teores de resina fenólica	69
Figura 42. Monitoramento do torque de diferentes TPV's obtidos com diferentes PP's: a) tempo total, sem correção e b) com deslocamento das curvas no eixo x em função da região de cura	71

Figura 43. Modelo da evolução das viscosidades da fase termoplástica, elastomérica e do TPV resultante, considerando-se constantes a temperatura e cisalhamento.....	72
Figura 44. Curva tensão x deformação para os TPV's com diferentes PP's.....	73
Figura 45. Termogramas e cristalinidades calculadas para os TPV's com PP's de diferentes microestruturas.....	74
Figura 46. Evolução do torque em função do tempo para TPV's em função da natureza do EPDM.....	76
Figura 47. Evolução do torque em função do tempo na região de cura para a blenda e para os TPV's obtidos a base de PPH (a) e a base de PPC2 (b) com diferentes teores de peróxido.....	78
Figura 48. Curvas de tensão x deformação para os TPV's com diferentes tipos de PP (PPH e PPC2) e teores de peróxido (1; 2; 4 e 6php) e da blenda.....	79
Figura 49. Variação percentual do inchamento em tolueno para os TPV's a base de EPDM1 com PPC2 ou PPH com diferentes teores de peróxido em relação às respectivas blendas.....	80
Figura 50. Imagens obtidas em MEV para a blenda PPH/EPDM1(a), e do TPV obtido (b e c).....	82
Figura 51. Imagens obtidas em MEV blenda PPC2/EPDM1 (a) e para o TPV obtido (b e c).	83
Figura 52. Evolução do torque com o tempo para os TPV's após a adição de diferentes teores de resina fenólica (a) e do TPV com resina fenólica e óxido de zinco (b).....	84
Figura 53. Curvas de tensão x deformação para os TPV's com diferentes teores de resina fenólica (1,25; 2,5 ; 5 e 10php) e da blenda.....	86
Figura 54. Variação percentual do inchamento em tolueno para os TPV's a base de PPH/EPDM1 com diferentes teores de resina em relação à blenda, sem resina.....	86
Figura 55. Mecanismo de graftização do PP proposto na literatura ⁹⁵	87
Figura 56. Evolução da morfologia da fase elastomérica para TPV's PPH/EPDM1 com diferentes teores de resina fenólica e da blenda.....	89
Figura 57. Morfologia da fase elastomérica para TPV's PPH/EPDM1 curada com 5php de resina fenólica.....	90
Figura 58. Evolução do torque em função do tempo para TPV's a base de PPH/EPDM1 alterando-se o sistema de cura e proteção (PPH40/EPDM1 60/PEROX 4 com peróxido; PPH40/EPDM60/TAC 2 com peróxido e coagente; PPH40/EPDM1 60/ANTIOX3 com peróxido e antioxidantes).....	92

Figura 59. Evolução do torque em função do tempo para TPV's com diferentes tipos e teores de carga	94
Figura 60. Curva tensão x deformação para TPV's com composição de PPH/EDPM1 com sílicas de diferentes morfologias e em diferentes teores	95
Figura 61. Micrografias obtidas em MEV para TPV's PPH/EPDM1 com e sem sílica	96
Figura 62. Evolução do torque em função do tempo para TPV's PPH/EPDM1 com diferentes teores de plastificante (0; 40 e 80php)	99
Figura 63. Curvas tensão x deformação para os TPV's PPH 40 / EPDM1 60 com diferentes teores de plastificante	99
Figura 64. Imagens obtidas em MEV de TPV's PPH 40/EPDM1 60 com diferentes teores de plastificante (0; 40 e 80 php).....	101
Figura 65. Módulo elástico de um TPV com sílica em função da temperatura	106

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I. Classificação dos TPV's conforme norma ASTM D 6338.....	2
Tabela II. Efeito da composição do modificador na resistência ao impacto do PP de misturas PP/EPR (valores aproximados)	12
Tabela III. Distribuição de 130phr de plastificante entre as fases de um TPV a base de EPDM e PP em função da temperatura ⁶⁶	31
Tabela IV. Características dos polipropilenos utilizados para elaboração dos TPV's.....	45
Tabela V. Características dos EPDM's utilizados para elaboração dos TPV's	46
Tabela VI. Características das sílicas utilizadas como carga na produção dos TPV's	47
Tabela VII. Esquema das composições elaboradas para avaliação do teor ótimo de agente de cura para EPDM (Etapa I).....	51
Tabela VIII. Esquema das composições elaboradas para avaliação da microestrutura dos polímeros (Etapa II)	51
Tabela IX. Esquema das composições elaboradas para avaliação do sistema de cura (Etapa III).....	51
Tabela X. Esquema das composições elaboradas para avaliação dos aditivos (Etapa IV)	52
Tabela XI. Formulações para a avaliação da influência do teor de peróxido e coagente em um composto de EPDM (Etapa I)	52
Tabela XII. Formulações para a avaliação da influência do teor de resina fenólica em um composto de EPDM (Etapa I)	52
Tabela XIII. Formulações para avaliação dos TPV's com peróxido variando-se o tipo de PP	53
Tabela XIV. Formulações para avaliação dos TPV's com peróxido variando-se o tipo de EPDM.....	53
Tabela XV. Formulações para avaliação do teor de peróxido nas propriedades do TPV PPH/EPDM1	54
Tabela XVI. Formulações para avaliação do teor de peróxido nas propriedades do TPV PPC2/EPDM1.....	54
Tabela XVII. Formulações para avaliação do teor de resina fenólica e ativador do TPV PPH/EPDM1	55
Tabela XVIII. Formulações para avaliação dos TPV's PPH/EPDM1 variando-se o sistema de proteção e coagente	55
Tabela XIX. Formulações para avaliação da influência da carga em TPV's PPH/EPDM1	56
Tabela XX. Formulações para avaliar influência do teor de óleo em TPV's PPH/EPDM1	56

Tabela XXI. Parâmetros de cura em um composto de EPDM1 com diferentes teores de peróxido e coagente.....	67
Tabela XXII. Propriedades dos compostos de EPDM1 reticulados com peróxido e coagente	68
Tabela XXIII. Parâmetros de cura dos compostos de EPDM1 com diferentes teores de resina fenólica	69
Tabela XXIV. Propriedades de um composto de EPDM1 reticulado com 4phr de resina fenólica	70
Tabela XXV. Propriedades de TPV's com composição de PP/EDPM1 preparados em função da natureza do PP	75
Tabela XXVI. Propriedades para TPV's com composição de PP/EDPM de 40/60 preparados com diferentes tipos de EPDM.....	76
Tabela XXVII. Propriedades para os TPV's com composição de PPH/EPDM1 com teores de peróxido de dicumila de 0 (blenda), 1, 2, 4, e 6php	80
Tabela XXVIII. Propriedades para os TPV's com composição de PPC2/EPDM1 com teores de peróxido de dicumila de 0 (blenda), 1, 2, 4, e 6php	81
Tabela XXIX. Resultados da avaliação do teor de resina fenólica e óxido de zinco em TPV's PPH/EPDM1 40/60	87
Tabela XXX. Influência do TAC e antioxidantes sobre as propriedades dos TPV's PPH40/EPDM1 60/PEROX 4	92
Tabela XXXI. Variação das propriedades de diferentes TPV's reticulados com peróxido após exposição ao calor por 70h a 70°C	93
Tabela XXXII. Propriedades para TPV's com composição de PPH/EDPM1 preparados com diferentes tipos e teores de carga.....	95
Tabela XXXIII. Viscosidade dinâmica para amostras de TPV PP/EPDM 40/60 curadas com 4php de peróxido com e sem a adição de sílica	98
Tabela XXXIV. Avaliação da influência do teor de óleo parafínico nas propriedades de um TPV PPH/EPDM1 reticulado com resina fenólica	100
Tabela XXXV. Módulos de armazenamento, de perda e tan delta a 60°C de TPV's com diferentes sistemas de cura	102
Tabela XXXVI. Efeito da temperatura nas propriedades dinâmicas de TPV's a base de EPDM1 60 com PP's de diferentes microestruturas	104
Tabela XXXVII. Efeito da temperatura nas propriedades dinâmicas de TPV's a base de PPH 40/ EPDM1 60 elaborados com diferentes tipos de carga	105

Tabela XXXVIII. Avaliação comparativa entre um TPV do mercado e o TPV desenvolvido com melhores propriedades.....	107
---	-----

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A: abrasão

CR: policloropeno

δ : ângulo de perda delta

d: diâmetro

DGP: peróxido de dicumila

DCPD: dicitlopentadieno

ΔG_m : variação da energia livre de Gibbs

ΔH_0 : Entalpia de fusão de um polímero hipoteticamente 100% cristalino

ΔH_f : Entalpia de fusão da amostra

ΔH_m : variação da entalpia

Δm : perda de massa

DMRT: analisador dinâmico mecânico

DSC: análise térmica diferencial

ΔS_m : variação da entropia de mistura

ENB: etileno norborneno

ENBH: etilideno norborneno

EPDM: borracha de etileno propileno dieno

EPR: borracha de etileno propileno

EVA: copolímero de etileno vinil acetato

γ : deformação

G' : módulo de armazenamento

G'' : módulo de perda

γ_0 : amplitude máxima de deformação

η : viscosidade

η' : viscosidade dinâmica

η'' : viscosidade imaginária

η^* : viscosidade complexa

HD: hexadieno

J: Joule

K: Kelvin

K': módulo elástico
K'': módulo viscoso
K*: módulo complexo
kJ: quilojoules
kv: quilovolts
LVDT: medidor de deslocamento linear
MDR: reômetro de disco oscilante
MEV: microscopia eletrônica de varredura
m_f: massa após imersão
MH: torque máximo
m_i: massa antes da imersão
ML: torque mínimo
MPa: megapascal
MRD: reômetro de disco oscilante
v: fração de volume
NR: borracha natural
PE: polietileno
Phr: partes por cem de borracha
Php: partes por cem de polímero
PP: polipropileno
PPC: polipropileno heterofásico (copolímero)
PPH: polipropileno homopolímero
Q: grau de inchamento
Rad: radianos
RMN: Ressonância Magnética Nuclear
ROOH: hidroperóxidos
RPA: analisador do processamento de elastômeros
RPM: rotações por minuto
S: índice de ataque da lixa
S': torque elástico
S'': torque viscoso
S*: torque resultante ou complexo
SBC's: copolímeros de estireno em bloco
SE: elétrons secundários

S₀: Índice de ataque teórico

τ : tensão

T₉₀: tempo ótimo de cura

TAC: triarilcianurato

TEO's: polipropilenos heterofásicos com alto teor de elastômeros

TPE: elastômero termoplástico

Tg: temperatura de transição vítrea

TPO: elastômeros termoplásticos olefínicos

TPV: Elastômero termoplástico vulcanizado

t_{s1}: tempo de scorch ou segurança

V: volts

ω : velocidade angular

W: tungstênio

RESUMO

Elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPV's) são misturas constituídas de um polímero termoplástico e um elastômero, nos quais o elastômero sofre uma reticulação dinâmica na presença do termoplástico fundido. As propriedades finais dos TPV's dependem de diferentes fatores, destacando-se: a característica dos componentes, teor e natureza dos agentes de reticulação e coagentes, e dos aditivos como plastificantes e sistemas de proteção.

O presente trabalho apresenta a obtenção de TPV's de baixa dureza a base de polipropileno (PP) e borracha de etileno propileno dieno (EPDM) na proporção de 40/60 em massa, contendo 40phr de óleo parafínico. Os TPV's foram obtidos em câmara de mistura fechada, utilizando-se como agentes de cura peróxido de dicumila, resina fenólica e coagente triálilcianurato (TAC).

Os TPV's foram avaliados em relação às propriedades de processamento, morfologia, inchamento e desintegração em tolueno, dureza, resistência à tração, deformação permanente à compressão, resistência à abrasão e comportamento dinâmico-mecânico.

Na Etapa I do trabalho foram avaliados o efeito do teor de peróxido de dicumila e de resina fenólica na reticulação da borracha de EPDM contendo 40phr de plastificante parafínico. Os resultados das curvas reométricas indicaram como teor ótimo de cura de 4phr para o peróxido de dicumila e de 5phr para a resina fenólica. Na avaliação comparativa das propriedades mecânicas, observaram-se melhores resultados no composto curado com peróxido.

Na Etapa II do trabalho avaliou-se o efeito do teor de cristalinidade do PP e o teor de eteno no EPDM sobre as propriedades dos TPV's. Um aumento na cristalinidade do PP resultou em um incremento nas propriedades de dureza e tensão na ruptura do TPV. A menor dureza foi atingida com o PP de menor cristalinidade e com o EPDM de menor teor de eteno.

Na Etapa III avaliou-se o efeito do teor dos agentes de cura nas propriedades dos TPV's. A resina fenólica, no teor de 5phr, resultou no TPV com as melhores propriedades.

A Etapa IV focou-se na avaliação do efeito da sílica, aumento do teor de óleo parafínico, coagente TAC e sistema de proteção. Das duas sílicas testadas, a de maior área superficial resultou em um TPV's com propriedades significativamente superiores. A adição de um maior teor de plastificante resultou em uma diminuição na dureza, bem como, das propriedades mecânicas. Os agentes de proteção mostraram-se efetivos na manutenção das propriedades dos TPV's quando estes foram submetidos a uma degradação termo-oxidativa.

ABSTRACT

Thermoplastic vulcanized elastomers (TPV's) are characterized as a mixture of a thermoplastic polymer with an elastomer, where the elastomer is dynamically crosslinked in the thermoplastic melt. The TPV properties depend of different factors like: the characteristic of their individual components, the nature and amount of the crosslink agents and coagents, as well as additives, like plasticizers and protectors.

This study presents the properties of low hardness TPV's based on polypropylene/ethylene propylene diene rubber (PP/EPDM) blends, in a ratio of 40/60, with 40phr of paraffinic oil. The TPV's were obtained in an internal mixer with dicumyl peroxide (DCP) or phenolic resin as the crosslinking agents, and triallyl cyanurate (TAC) as the co-agent.

The processing behavior, morphology, swelling behavior, hardness, tensile strength, compression set, abrasion resistance and dynamical mechanical properties were evaluated.

In the study I the crosslinking effects of DCP and phenolic resin were evaluated in an EPDM compound. From the rheometric curves was possible to conclude that 4phr de DCP and 5phr the phenolic resin are the appropriate quantities of these curing agents. When comparing the mechanical properties of these two compounds, the EPDM cured with DCP presented better performance.

In the study II the influence of PP crystallinity and the ethylene content in EPDM were evaluated in different TPV's. The hardness and tensile strength are increased with increasing of the PP cristallinity.. At the same time, lower hardness TPV's were obtained with EPDM with lower cristalinitty, that means, lower ethylene content.

In the study III the nature and the amount of the curing agents were evaluated. The phenolic resin, in the quantity of 5phr, resulted in a TPV with the best balance of properties.

In the study IV, silica, paraffinic oil as plasticizer, co-agent and protective system effects were investigated. The silica with higher surface area results in a TPV with properties considerably better. The increment in the plasticizer content decreases the hardness and tensile strength of the TPV. And at last, the protective system was effective when the TPV's were exposed to heat aging.

1 INTRODUÇÃO

Para a produção de materiais elastoméricos de baixa dureza existe uma variada gama de materiais termoplásticos e termofixos disponíveis. Policloreto de vinila (PVC), por exemplo, é o material termoplástico mais utilizado para a produção de componentes automotivos onde são desejadas baixa dureza, elasticidade e pouca resiliência. Para aplicações onde propriedades de engenharia são desejadas, como elastômeros de vedação para aplicações dinâmicas, elastômeros termofixos são os materiais tradicionalmente utilizados.

Por uma variada gama de razões, técnicas e ambientais, a indústria automotiva, em especial, está descontinuando a utilização de PVC's para a produção de peças em seus carros, bem como a utilização de elastômeros termofixos, que apresentam limitações na sua capacidade de reciclagem. O processo de vulcanização, largamente utilizado atualmente para a produção de peças e artefatos de borracha, gera polímeros chamados termofixos, que não podem ser fundidos ou reprocessados após passarem por este processo. Na produção destes elastômeros termofixos diferentes etapas estão envolvidas: aditivação, mistura dos ingredientes, conformação e vulcanização, conforme esquema apresentado na Figura 1.

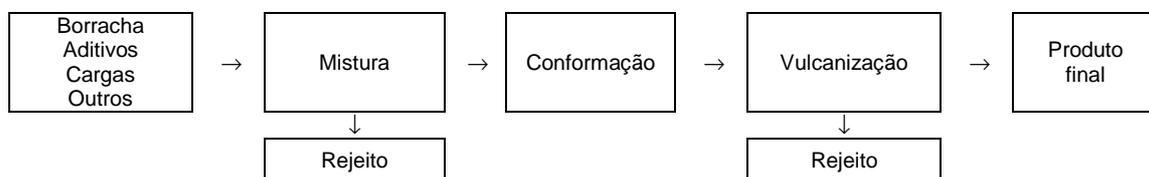


Figura 1. Esquema simplificado do processamento de elastômeros termofixos

A primeira família de produtos que podem vir a substituir estes tipos de materiais são os elastômeros termoplásticos, como por exemplo: (a) os elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPV's); (b) copolímeros de estireno em bloco (SBC's); e (c) polipropilenos heterofásicos com alto teor de elastômero (TEO's). Estes elastômeros termoplásticos combinam as propriedades elásticas e mecânicas de borrachas vulcanizadas com a processabilidade por fusão dos termoplásticos. Elastômeros termoplásticos podem ser processados e reprocessados de diferentes formas, tais como: extrusão, moldagem, injeção, calandragem, conforme se observa na Figura 2.

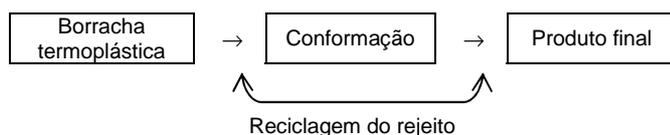


Figura 2. Esquema simplificado do processamento de elastômeros termoplásticos

Segundo a consultoria alemã Schlegelundpartner¹, a taxa anual de crescimento do mercado de elastômeros termoplásticos é de 5-6%, enquanto que dos elastômeros termofixos, é de 2-3%.

No setor automotivo, como também no eletroeletrônico, naval, aeroespacial, o uso de elastômeros termoplásticos com propriedades de baixa dureza e maciez ao toque, os chamados *soft touch*, vem crescendo nos últimos anos, uma vez que estes materiais proporcionam um melhor conforto ao usuário que manuseia teclas, teclados, maçanetas, monitores, dentre outros produtos produzidos com este material.

A norma ASTM D 6338² classifica os TPV's de baixa dureza conforme descrito na Tabela I.

Tabela I. Classificação dos TPV's conforme norma ASTM D 6338

Descrição	Dureza Shore A	Tensão na Ruptura, Mpa	Alongamento na ruptura, %
Baixa Dureza	55	3,6	280
	64	5,7	340
	73	7,0	380
Média Dureza	80	9,0	440
	87	14,0	480

A Figura 3 apresenta algumas imagens em que se observam diferentes componentes que podem ser obtidos a partir de TPV's de baixa dureza: recobrimento da direção, buzina, painel do ar condicionado, câmbio, porta copos, pedal de freio, dentre outros itens. Estes itens devem, além da sua funcionalidade, contribuir para um maior conforto dentro do veículo.



Figura 3. Direção e painel de um carro com peças em material *soft touch*

É dentro deste contexto que o presente trabalho busca avaliar as variáveis envolvidas na produção de TPV's com baixa dureza, informações estas ainda deficientes na literatura, principalmente quando se fala em nível de Brasil.

2 REVIÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BORRACHA TERMOPLÁSTICA VULCANIZADA

A norma ISO 18.064 *Thermoplastic Elastomers – Nomenclature and Abbreviated Terms*³ define os elastômeros termoplásticos conforme segue:

- TPE: elastômero termoplástico, consistindo de um polímero ou uma blenda de polímeros que possuem propriedades similares às borrachas vulcanizadas na temperatura de serviço e que podem ser processados e reprocessados em temperaturas elevadas como termoplásticos;
- TPO: elastômero termoplástico olefínico, consistindo de uma blenda de uma poliolefina misturada com uma borracha convencional, sendo que a fase elastomérica não está reticulada;
- TPV: elastômero termoplástico vulcanizado consistindo de uma blenda de um termoplástico e uma borracha convencional, sendo que a mesma foi reticulada pelo processo de reticulação dinâmica, constituindo a fase dispersa da mistura.

A norma ISO 18.064 não define materiais *soft touch*, no entanto, em entrevistas com especialistas do mercado pelo autor, esta classe de materiais foi definida como: “elastômeros termoplásticos de baixa dureza e com propriedades agradáveis ao toque”.

TPV's são uma das classes dos Elastômeros Termoplásticos obtidos a partir da mistura de polímeros termoplásticos com os elastômeros vulcanizados e são classificados conforme esquema proposto na Figura 4.

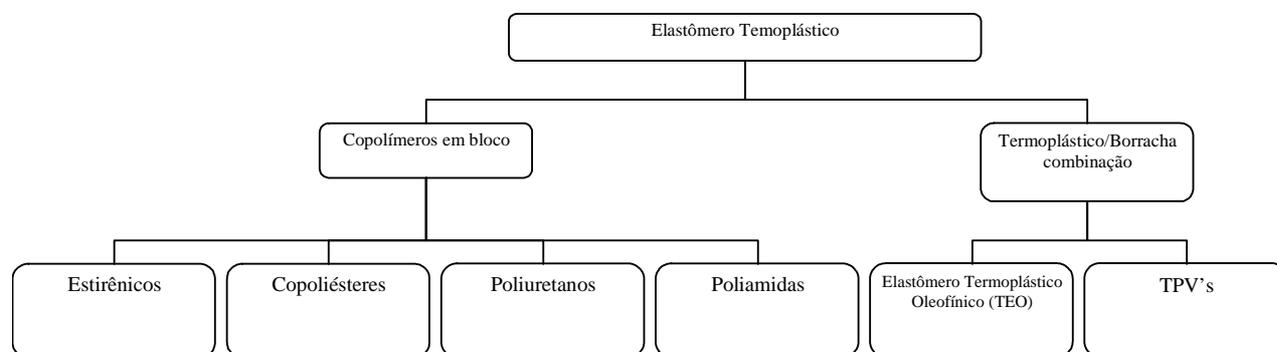


Figura 4. Classificação dos elastômeros termoplásticos comerciais⁴

A primeira borracha termoplástica vulcanizada (TPV) introduzida no mercado foi em 1972, que derivou de uma pesquisa de W. K. Fisher⁵, que incorporou uma borracha parcialmente reticulada de etileno propileno dieno (EPDM) em um polipropileno (PP). Fisher controlou o grau de reticulação da fase elastomérica controlando o teor de peróxido. No entanto, o processo dinâmico de vulcanização e a primeira composição de PP/EPDM reticulado foi desenvolvido, de forma independente, por Gessler e Haslett (1958), e Holzer, Taurus e Mehnert (1961)⁶.

Por fim, Coran, Das e Patel⁷⁻¹⁵, a partir de 1975, desenvolveram significativas melhorias no processamento deste tipo de material, principalmente no que se refere ao grau de reticulação, que nos estudos de Coran et al. foram levados a níveis mais elevados.

2.1.1 Termodinâmica das Blendas Poliméricas

O comportamento das fases em misturas poliméricas é geralmente determinado pelo parâmetro termodinâmico ΔG_m , que é a variação da energia livre de Gibbs, calculada segundo a seguinte equação¹⁶:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

ΔH_m = variação da entalpia da mistura (J)

T = temperatura absoluta (K)

ΔS_m = variação da entropia da mistura (J/K)

Por razões termodinâmicas, freqüentemente a mistura de dois diferentes polímeros resulta em uma mistura heterofásica. A mistura será estável e miscível termodinamicamente quando $\Delta G_m \leq 0$, para tanto, tem-se que avaliar os parâmetros ΔH_m , T e ΔS_m separadamente:

- o valor da variação da entropia da mistura, ΔS_m , é geralmente muito pequeno em misturas de polímeros devido à alta massa molecular dos polímeros;
- a variação da entalpia, ΔH_m , é positiva para a maioria dos polímeros não polares.

Considerando a mistura na temperatura ambiente, obtém-se valores que tornam inviável a geração de uma energia de Gibbs negativa, necessária para que ocorra a mistura. Devido a este aspecto termodinâmico, o número de blendas poliméricas miscíveis é muito pequeno.

A miscibilidade em nível molecular pode ser incrementada quando são envolvidas interações específicas, resultando em uma liberação de calor, ou seja, entalpia negativa. Conseqüentemente, ΔG_m será negativo em função da pequena variação na entropia. Estas interações podem variar de ligações iônicas fortes ou interações não-ligantes mais fracas, com ligações de hidrogênio, íon-dipolo, dipolo-dipolo, dentre outras.

2.1.2 Morfologia e Teoria da Vulcanização Dinâmica de TPV's

O requisito básico de um TPV é a formação de ligações cruzadas entre as moléculas do elastômero que deverão estar dispersas, durante a fase de mistura, em uma matriz termoplástica fundida. A blenda resultante consiste do elastômero reticulado finamente disperso em dimensões micrométricas embebido em uma matriz termoplástica¹⁷.

Em um TPV, a fase elastomérica é reticulada pelo processo conhecido como vulcanização dinâmica. Esta reticulação gera no material um incremento de em uma série de propriedades em relação aos TPE's, tais como^{3,18}:

- retenção de propriedades a temperaturas mais elevadas;
- maior resistência ao inchamento frente à fluidos orgânicos;
- melhora na resistência à deformação permanente à compressão;
- melhoria na resistência à relaxação de tensão por compressão;
- incremento da resistência à fadiga;
- maior estabilidade das fases na mistura.

A microestrutura dos TPV's pode ser bastante similar à dos TPO's na sua morfologia, a chave para a sua melhor performance deve-se ao alto grau de reticulação da fase elastomérica e ao tamanho das partículas vulcanizadas. Segundo Rodgers¹⁹, seis pontos chaves podem ser destacados para a obtenção de TPV's com boas propriedades:

- compatibilidade entre o elastômero e o termoplástico;
- estrutura das fases;
- cristalinidade do termoplástico;
- grau de reticulação do elastômero;
- controle da morfologia;

- controle da viscosidade durante a mistura.

A cura dinâmica de um elastômero é similar à reticulação no processo estático. No entanto, na cura dinâmica, estas estruturas reticuladas encontram-se na forma de pequenas partículas descontínuas dispersas em uma matriz termoplástica não reticulada⁶. Radusch²⁰ esquematizou a evolução da morfologia na reticulação dinâmica, conforme esquema apresentado na Figura 5. A formação de duas fases co-contínuas, no início da mistura, são os pré-requisitos para a produção de uma fase bem dispersa ao final da mistura. Imediatamente após o início da cura dinâmica, a viscosidade da fase borracha aumenta rapidamente, resultando em uma quebra da fase contínua da borracha. Segundo Radusch²⁰, o processo de transformação da morfologia de fases co-contínuas para “ilhas de borracha” vulcanizada é bastante rápido, levando não mais que alguns segundos.

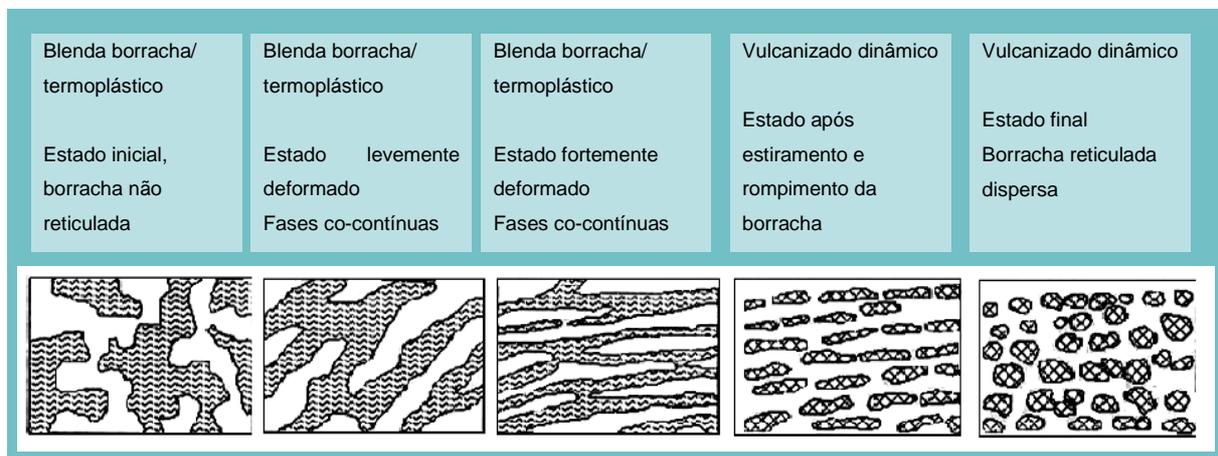


Figura 5. Esquema de evolução da morfologia durante a vulcanização dinâmica²⁰

Segundo Rogers¹⁹, durante a preparação da mistura e antes da adição dos curativos, a morfologia do fundido que depende não só da razão termoplástico/elastômero, mas também da viscosidade do fundido, usualmente segue a seguinte seqüência:

1. partículas de borracha dispersas em uma fase termoplástica;
2. fases contínuas, ou co-contínuas, de borracha e termoplástico;
3. partículas de termoplástico dispersas em uma fase elastomérica.

A morfologia de uma mistura imiscível de polímeros pode ser entendida como uma emulsão em que um líquido é disperso em outro. Quando a fração de uma das fases dispersa excede seu valor crítico, a blenda exibirá uma fase conhecida como co-contínua. Esta morfologia co-contínua pode ser considerada como uma estrutura intermediária na qual ocorre a inversão das

fases e a fase dispersa passa então a ser a matriz, e vice versa. Segundo Sperling²¹, a inversão de fases pode ser entendida como a transposição de fases contínuas para fases descontínuas. Os principais fatores que influenciam para esta inversão são a fração em volume (v) e a viscosidade (η) de cada um dos componentes das fases. Jordhamo et al²² e Paul e Barlow²³ estudaram esta relação e propuseram a seguinte morfologia:

$$\frac{v_1}{v_2} \cdot \frac{\eta_2}{\eta_1} > 1 \quad \text{fase 1 contínua}$$

$$\cong 1 \quad \text{duas fases contínuas ou inversão das fases}$$

$$< 1 \quad \text{fase 2 contínua}$$

O primeiro princípio na preparação de um TPV é o de que os polímeros devem ser compatíveis, porém, não miscíveis. Caso o plástico for miscível no elastômero, a reticulação da borracha resultará na inclusão de grandes porções de termoplástico na fase elastomérica, reduzindo o plástico na fase contínua¹⁹. Como resultado, será obtido um produto de processabilidade ruim. Ainda mais, como a Tg do termoplástico usualmente é muito maior que a da borracha, caso o termoplástico seja miscível com a borracha, a blenda poderá deixar de ser elastomérica, uma vez que a mistura dos dois polímeros resultará em uma Tg intermediária.

Por outro lado, quanto maior a compatibilidade entre os polímeros, maior será a espessura da interfase e o entrelaçamento entre as moléculas, e por conseqüência, melhores propriedades serão obtidas no produto final¹⁹.

Os TPV's podem ser obtidos de uma variada gama de polímeros e misturas, como por exemplo: poliamida/fluorelastômero, polipropileno/borracha de etileno propileno (EPDM), poliamida/borracha nitrílica (NBR); destacando-se a combinação de elastômeros olefínicos com termoplásticos olefínicos (polipropileno/EPDM).

Os elastômeros olefínicos, compostos primariamente de unidades de etileno-propileno ou isobutileno, apresentam um alto grau de compatibilidade com termoplásticos olefínicos, como polipropileno (PP) e polietileno (PE), bem como com resinas de copolímeros olefínicos como o copolímero de etileno vinil acetato (EVA). Estas blendas não são miscíveis no grau molecular (com a formação de soluções verdadeiras), no entanto, a compatibilidade existente é suficiente para produzir blendas multifásicas com domínios na dimensão de microescala⁶. A mistura de EPDM com PP resulta em duas fases distintas e, variando-se a viscosidade e as frações de cada polímero, podem ser obtidas diferentes morfologias. Segundo Naskar²⁴ a morfologia das fases dependerá essencialmente da:

- viscosidade individual dos componentes;
- proporção de cada um dos componentes;
- tensão interfacial entre os dois componentes poliméricos;
- outros ingredientes, como plastificantes, cargas, compatibilizantes, estabilizantes, etc.;
- condições de processamento, tais como taxa de cisalhamento, temperatura, tipo de fluxo durante o processamento.

Após a vulcanização dinâmica é desejável um retorno à morfologia inicial, tendo-se como foco a obtenção de pequenas partículas de borracha curadas dispersas na matriz termoplástica. Coran e Patel¹⁴ demonstraram o efeito do tamanho dos domínios da fase elastomérica sobre as propriedades mecânicas, conforme se observa na Figura 6. Cada “x” apresentado no gráfico representa uma tensão e deformação obtidas na ruptura, indicando os tamanhos dos domínios elastoméricos encontrados no TPV.

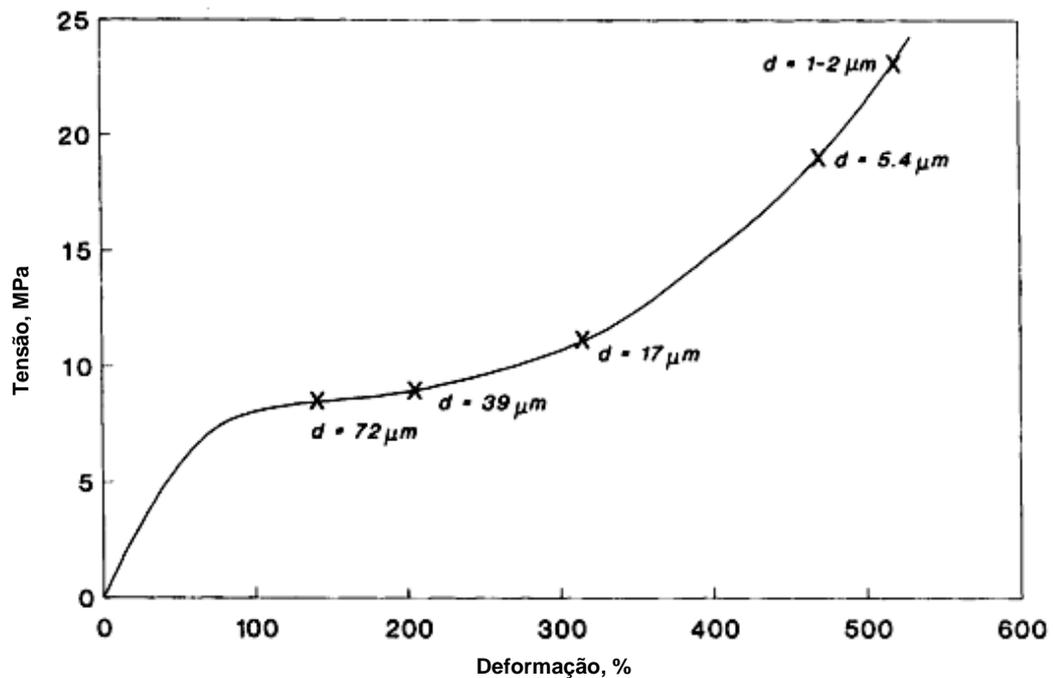


Figura 6. Curva tensão x deformação para uma mistura PP/EPDM 60/40 em função do tamanho médio dos domínios elastoméricos (diâmetro “d”)²⁵

Observa-se que a tensão e alongamento na ruptura são inversamente proporcionais ao tamanho médio dos domínios elastoméricos.

2.1.3 Obtenção dos TPV's

A obtenção de TPV's em extrusoras do tipo dupla rosca é um processo bastante estudado, como também, uma arte. No entanto, a obtenção de TPV's em processos descontínuos como em misturadores fechados, é ainda objeto de estudos²⁰. Companhias de borracha, por não possuírem o equipamento e tecnologia para o trabalho com extrusoras do tipo dupla rosca, necessitam comprar as misturas de TPV's prontas caso queiram produzir artefatos com este material.

Sendo assim, o estudo e desenvolvimento da obtenção de TPV's em processos descontínuos, como em misturadores fechados, pode tornar possível a estas empresas a obtenção de suas próprias misturas de TPV's, visto que os misturadores fechados são equipamentos comuns nas indústrias produtoras de artefatos de borracha.

Na elaboração dos TPV's em misturadores fechados, o torque dos rotores da câmara de mistura é monitorado durante todo o processo de mistura, gerando o gráfico conforme se visualiza na Figura 7. Este gráfico é a impressão digital do processamento do TPV, indicando os tempos em que ocorrem as diferentes fases da mistura. Para obtenção dos TPV's inicialmente funde-se o PP, adiciona-se e plastifica-se então o EPDM (primeiro pico da curva Torque x Tempo) e agentes de proteção, ocorre então um decaimento e estabilização do torque devido à mistura entre os polímeros, promovida pelo cisalhamento dentro da câmara de mistura. Esta seria a viscosidade da mistura PP/EPDM²⁰. Neste estágio tem-se uma morfologia de mistura co-contínua. No caso da obtenção de TPV's de baixa dureza, após esta primeira etapa de mistura, adiciona-se o plastificante que, em função da sua incorporação mais demorada, pode ser adicionado em mais etapas, conforme se observa na Figura 7. Novamente observa-se um decaimento do torque na curva. Por fim, adicionam-se os agentes de reticulação, observando-se um rápido incremento do torque, confirmando a realização da cura dinâmica, que produz um rápido incremento de viscosidade da fase elastomérica. Nesta etapa, ocorre então a quebra ou ruptura da fase contínua elastomérica para a formação de pequenos domínios de borracha curada "dispersos" em uma fase termoplástica de PP. A cura do elastômero e a dispersão da fase elastomérica ocorrem de forma simultânea e rápida. Após este último pico, ocorre a distribuição dos domínios elastoméricos a homogeneização da mistura, conforme se observa na estabilização do torque na curva Torque x Tempo, definindo-se a morfologia do sistema.

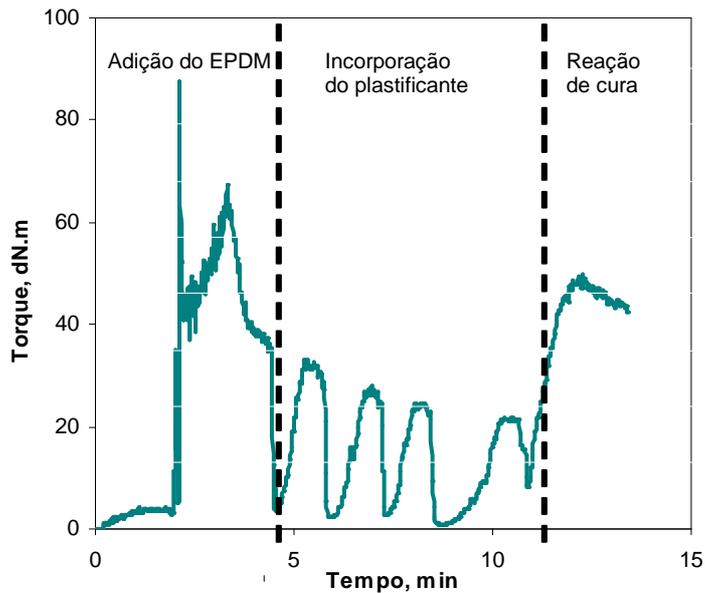


Figura 7. Evolução do torque em função do tempo de um TPV PP/EPDM reticulado com resina fenólica

2.2 POLIPROPILENO

Poliolefinas como os polipropilenos são polímeros originários de hidrocarbonetos alifáticos insaturados, contendo uma dupla ligação carbono-carbono. São materiais que apresentam características termoplásticas pois, sob o efeito do calor e pressão, amolecem e fluem, podendo ser moldados nestas condições. Retirada a sollicitação de temperatura e pressão, se solidificam, adquirindo a forma do molde²⁸.

A versatilidade dos processos de polimerização torna possível a produção de blendas *in-situ* diretamente no reator através de um processo sequencial de polimerização²⁹. Assim, blendas de PP com borracha de diferentes composições podem ser obtidas³⁰. Na obtenção de blendas pelo processo sequencial, primeiro é produzido o homopolímero de PP e em uma segunda etapa, a borracha de etileno-propileno (EPR). Devido a alta reatividade do eteno no meio reacional, durante a formação da borracha, também é produzida uma fração de polietileno (PE) cristalino, modificada com propeno. Através desse processo é possível a obtenção de materiais com boa dispersão da borracha e diferentes morfologias³¹.

Polipropilenos com maior resistência ao impacto são então obtidos pela mistura de polipropilenos com partículas elastoméricas compatíveis, como o copolímero de EPR^{32,33}.

A adição de uma fase elastomérica atua também na diminuição da Tg e na cristalinidade do produto final^{34,35}. A Tabela II ilustra esta diferença de comportamento, demonstrando um grande efeito de tenacificação no polipropileno. São apresentados os valores de resistência ao impacto do PP puro, do PP com 10 e 20% de EPR, sendo que foram utilizados EPR's com diferentes teores de etileno/propileno. Observa-se que na medida em que se aumenta o teor de EPR com alto teor de etileno (44/56 de etileno/propileno) ocorre um aumento significativo da resistência ao impacto do material.

Tabela II. Efeito da composição do modificador na resistência ao impacto do PP de misturas PP/EPR (valores aproximados)

Propriedades do EPR		Resistência ao impacto a 20°C (kJ/m ²)		
Proporção de etileno propileno no EPR	Tg(°C)	PP puro	PP com 10% de EPR	PP com 20% de EPR
4/96	0-6	2,2	1,5	2,2
44/56	-36	2,2	8,0	20

Fonte: Martuscelli³⁵

Segundo Canevarolo²⁸ este comportamento deve-se ao alojamento das moléculas do elastômero entre as cadeias do PP, que dificulta o empacotamento do PP, e portanto, reduzindo a porcentagem de cristalinidade. Esta interação resulta em uma alteração nas temperaturas de transição do PP devido não somente à adição de uma segunda fase, mas do fato de ambos apresentarem uma semelhança química nas seqüências propilênicas presentes nos dois polímeros, aumentando o grau de interação entre as fases³⁶.

Copolímeros são polímeros que apresentam mais de um mero diferente na cadeia polimérica²⁸. No entanto, misturas de polipropileno com dienos são comercialmente denominadas “copolímeros heterofásicos”, apesar de a estrutura principal do polipropileno não apresentar diferentes meros.

2.3 ELASTÔMEROS DE EPDM

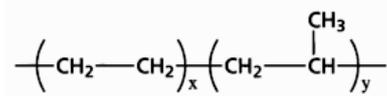
A norma BS ISO 1382²⁷ define elastômeros como materiais com estruturas macromoleculares que retornam rapidamente à sua dimensão e forma iniciais após uma significativa deformação por tensão. Segundo Canevarolo²⁸, consideram-se “elastômeros” os materiais que na temperatura ambiente podem deformar-se no mínimo duas vezes o seu comprimento inicial, retornando ao comprimento original rapidamente após retirado o esforço. Para apresentar estas características os elastômeros devem apresentar longas cadeias flexíveis interligadas entre si em alguns poucos pontos, ou seja, apresentam uma baixa densidade de ligações cruzadas. Estes entrecruzamentos definem as seguintes propriedades básicas:

- aceitam grandes deformações, mantendo boa resistência mecânica e módulo de elasticidade quando deformados;
- depois de retirado o esforço, recuperam rapidamente a deformação;
- e, finalmente, têm recuperação total da deformação.

Polímeros baseados em monômeros olefínicos representam uma grande fatia do mercado de materiais poliméricos, onde se destacam o polipropileno e o polietileno. Estes polímeros termoplásticos apresentam cristalinidade suficientemente alta para proporcionar a resistência e tensão necessárias na temperatura de serviço, apresentando, porém, uma limitada elasticidade. Copolímeros de etileno-propileno, quando aditivados e reticulados adequadamente, exibem uma elevada resistência à tração, alta flexibilidade e elasticidade, sendo este copolímero classificado de “elastômeros”. Estes materiais são comumente conhecidos como elastômeros de etileno propileno, ou simplesmente ou EPM, conforme apresentado na Figura 8a. Estes polímeros são completamente saturados, sendo possíveis de serem reticulados apenas com peróxidos³⁷.

EPDM's por outro lado, também contêm unidades propilênicas e diênicas (Figura 8b), mas também um terceiro monômero incorporado à cadeia polimérica, que contém ligações insaturadas, facilitando a reação de reticulação³⁸. A ligação dupla do terceiro monômero pode ser acessada pelo enxofre, permitindo a reticulação com sistema base enxofre, tradicionalmente utilizados na reticulação de elastômeros.

a)



b)

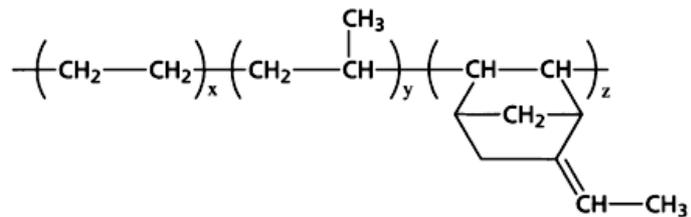


Figura 8. Estrutura do EPM (a) e do EPDM (b)³⁸

As características do EPDM variam significativamente em função da razão etileno/propileno no polímero (E/P) bem como da sua distribuição na cadeia. Um EPDM comercial de uso geral usualmente contém 50 – 80% em massa de etileno. Os valores extremos de etileno são selecionados devido a sua funcionalidade. A seguir são apresentadas algumas propriedades dos EPDM's classificados em função do teor de etileno:

a) EPDM's com Baixos Teores de Etileno: com teores de etileno na faixa de 50-55% são totalmente amorfos, ou seja, não exibem nenhuma cristalinidade acima da sua temperatura de transição vítrea, conforme se observa na Figura 9 (E/P = 51/49). São polímeros macios e flexíveis, apresentando boas propriedades de flexibilidade a baixas temperaturas e resistência à compressão, no entanto, aceitam baixos teores de carga.

EPDM's com teores de etileno entre 56-62% apresentam um número reduzido de seqüências etilênicas, exibindo ainda uma boa performance a baixas temperaturas.

b) EPDM's com Médios Teores de Etileno: com teores de etileno entre 63-67%, apresentam boas propriedades a baixas temperaturas e uma pequena cristalinidade em temperaturas entre 40 e 60°C (Figura 9, E/P = 68/32).

c) EPDM's com Altos Teores de Etileno: com altos teores de etileno (68-80%), exibem uma resistência ao colapso, ou seja, o composto ainda não vulcanizado é resistente à deformação após conformado nas dimensões do artefato final. No entanto, estes polímeros apresentam propriedades inferiores à baixas temperaturas devido ao alto grau de cristalinidade (Figura 9, E/P = 75/25).

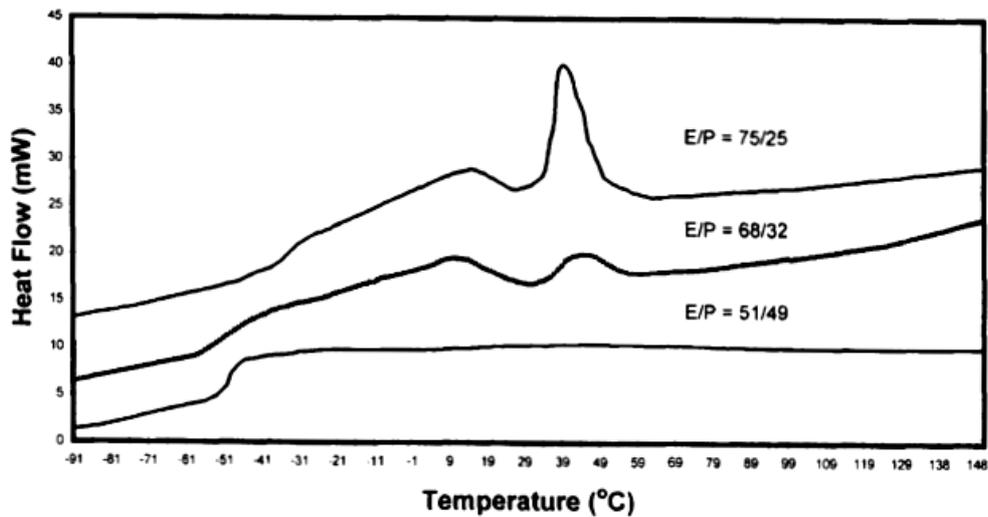


Figura 9. Termogramas de DSC com EPDM's com diferentes teores de etileno/propileno (75/25; 68/32 e 51/49)³⁸

Além disso, teores de etileno próximos 75% resultam em EPDM's extremamente rígidos e difíceis de processar.

2.3.1 Natureza Química do Copolímero Diênico

Diferenças no tipo de dieno também influenciarão nas propriedades do produto final. EPDM's com três dienos são usualmente comercializados no mercado:

- 5-etilideno-2-norborneno (ENB);
- dicitlopentadieno (DCPD);
- 1,4-hexadieno (HD),

Cujas estruturas são apresentadas na Figura 10.



Figura 10. Dienos comerciais utilizados na copolimerização de diferentes EPDM's

Fonte: Bhowmick³⁸ (1988)

Os dienos cíclicos como o ENB e DCPD influenciam nas propriedades à baixas temperaturas, reduzindo a cristalinidade pela quebra das estruturas etilênicas seqüenciais. No entanto, é o termonômero com ENB o dieno mais utilizado na indústria em função da sua melhor performance na cura com enxofre, resultado dos seis hidrogênios alílicos ligados nos carbonos adjacentes à ligações duplas¹⁷. Estes hidrogênios constituem os sítios reativos onde a reação de cura se iniciará³⁸.

2.4 RETICULAÇÃO DE TPV'S A BASE DE PP/EPDM

Para a reticulação (ou cura) dinâmica de TPV's a base de PP/EPDM diferentes agentes de cura já foram estudados e descritos na literatura, destacando-se: peróxidos assistidos por coagentes; resinas fenol-formaldeído ativadas, usualmente conhecidas como resinas resol; hidrosiloxanos catalisados com platina; vinil-trialcoxi-silanos^{6,24}. Cada sistema de cura apresenta suas próprias vantagens e desvantagens.

2.4.1 Reticulação com Peróxido

Para a reticulação de elastômeros peróxidos têm sido utilizados nos últimos cinquenta anos e, segundo Keller⁴⁰, as principais vantagens na utilização dos mesmos para a reticulação seriam:

- facilidade na formulação (reduzido número de ingredientes);

- cura rápida com pouca reversão;
- habilidade para curar elastômeros saturados e insaturados;
- reticulados com resistência superior à temperatura quando comparado com outros sistemas;
- boas propriedades de deformação permanente à compressão;
- não apresentam tendência a absorver umidade;
- não provocam manchamento ou descoloração do produto final.

No entanto, TPV's reticulados a partir de peróxido, usualmente apresentam propriedades mecânicas inferiores aos reticulados com resina fenólica⁴¹.

Duin⁴² esquematizou o mecanismo da reação de reticulação com peróxido, com os respectivos produtos dela obtidos, conforme apresentado na Figura 11. A reticulação se inicia com a decomposição térmica do peróxido, sendo esta a etapa determinante na velocidade da reação. Em seguida, formam-se macro-radicaís livres de EPDM, resultantes da abstração do hidrogênio pelo peróxido. Os hidrogênios alílicos do monômero incorporado no EPDM (ENB) são mais reativos que os hidrogênios alifáticos da cadeia do polímero. No entanto, a abstração do hidrogênio ocorre também na cadeia principal do EPDM, como consequência do excesso de hidrogênio alifático⁴³.

Segundo Dluzneski⁴⁴, no EPDM a reticulação final é formada pela combinação de dois macro-radicaís ou pela adição do macro-radical à insaturação pendente do terceiro monômero (ENB). O macro-radical gerado pela adição não se propaga com um terceiro monômero por razões estéricas, neutralizando-se via mecanismos de transferência de hidrogênio⁴². A densidade final de cura será a soma das reações de combinação e da adição dos macro-radicaís, sendo parcialmente dependente da quantidade de peróxido adicionado. Segundo Duin⁴², teoricamente, a densidade de cura é proporcional à quantidade de peróxido adicionada, no entanto, na prática, esta proporção não ocorre pela formação de reações laterais que geram espécies inativas.

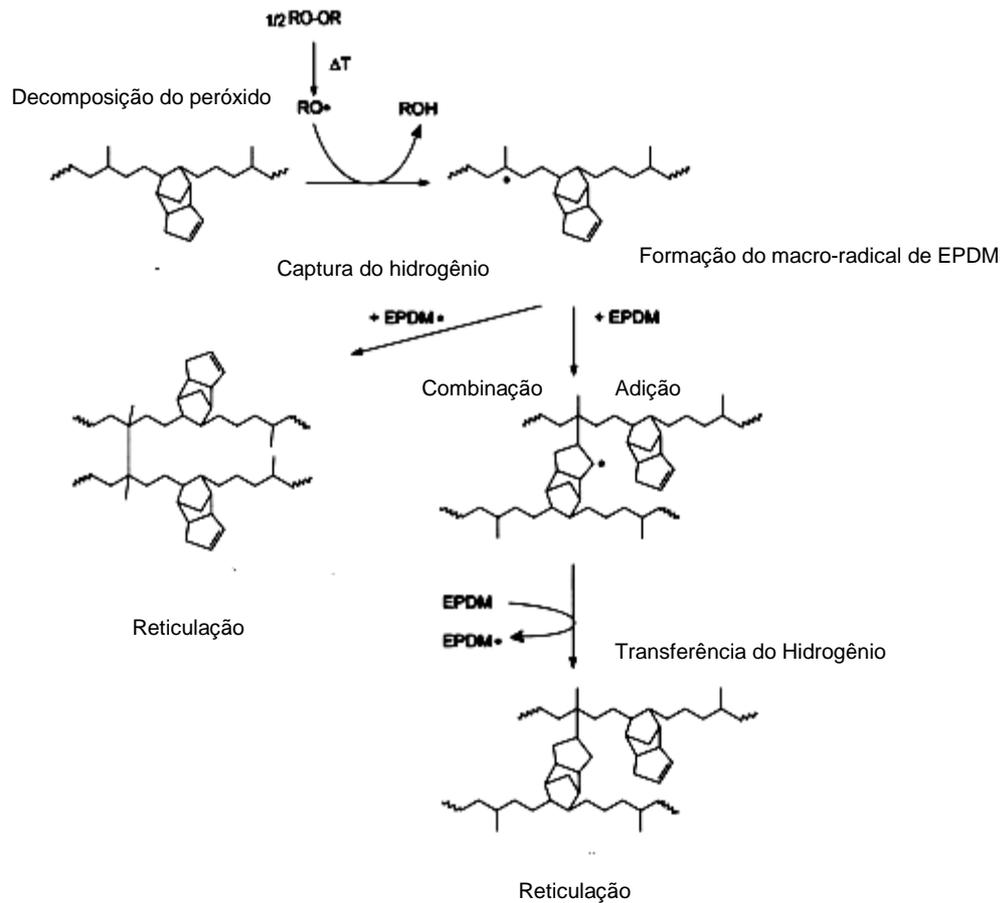
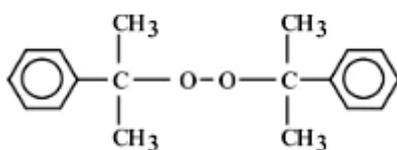


Figura 11. Representação esquemática do mecanismo de reação da cura de EPDM com peróxido e dos produtos obtidos⁴²

Segundo Naskar e Noordermeer^{24,45} a cura de TPV's de PP/EPDM utilizando o peróxido de dicumila (Figura 12a) assistido pelo coagente trialilcianurato (TAC) (Figura 12b), resulta nas melhores combinações de propriedades, reconhecendo o incremento nas propriedades dos elastômeros reticulados com peróxido e coagente, principalmente no que se refere à tensão na ruptura.

a)



b)

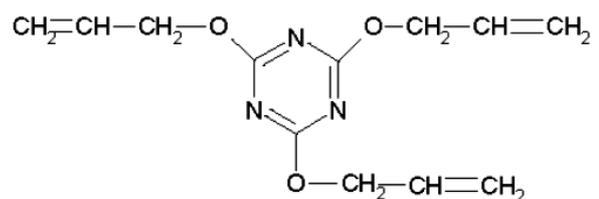


Figura 12. (a) Estrutura do peróxido de dicumila (DCP) e (b) Estrutura do trialilcianurato (TAC)⁴⁶

O TAC é um composto polar multi-insaturado, parcialmente solúvel no EPDM, utilizado para aumentar a eficiência do peróxido. Coagentes, em contraste aos peróxidos que somente atuam iniciando a reação de cura, trabalham na constituição da estrutura da reticulação pois possuem insaturações facilmente acessíveis na estrutura vinílica e um número abundante de hidrogênios alílicos facilmente extraíveis⁴⁴.

Conforme esquema apresentado por Duin⁴² (Figura 13) para a cura dinâmica de TPV's com peróxido e coagente, na decomposição do peróxido, os domínios do coagente são rapidamente ligados via adição de radicais livres e reações de ciclo-polimerização, resultando em uma pequena partícula vitrificada. Estas partículas atuam como nódulos multifuncionais de rede, interligando diferentes cadeias de EPDM. Poderia se afirmar que o coagente trabalha como um terceiro monômero, competindo com a molécula de EPDM pelo peróxido.

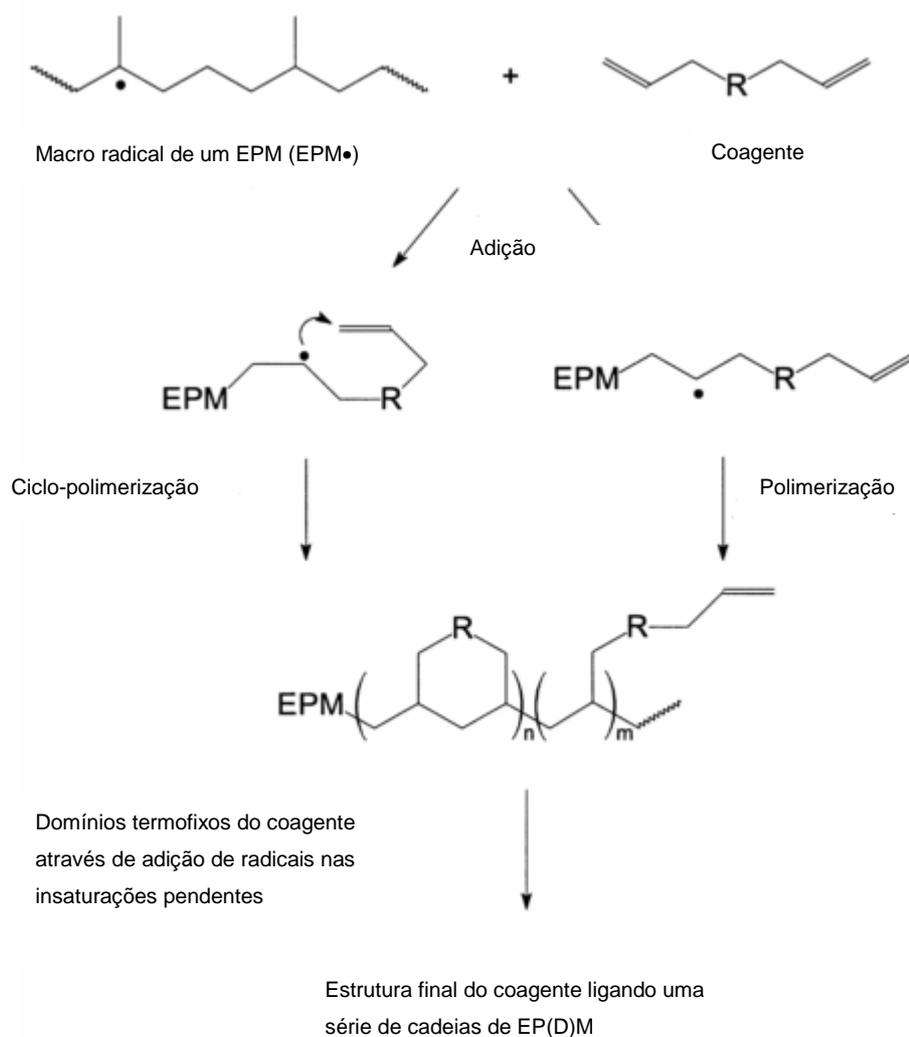


Figura 13. Mecanismo e produto de reação da cura com peróxido na presença do coagente TAC⁴²

2.4.2 Degradação pelo Peróxido

Na adição de peróxidos em misturas de PP/EPDM, dois processos começam a competir simultaneamente: a cura do EPDM e a degradação do PP.

A degradação por oxidação é considerada o principal mecanismo de degradação de polímeros saturados, usualmente é acompanhada da perda de propriedades mecânicas, como a diminuição da tensão na ruptura, bem como, de aspectos visuais, como variação na cor e brilho.

É usualmente aceito que a degradação do PP ocorre pelo processo de cisão de cadeia β , através da captura dos hidrogênios dos carbonos terciários da cadeia principal da poliolefina⁴⁷.

Um esquema simplificado da reação é apresentado na Figura 14.

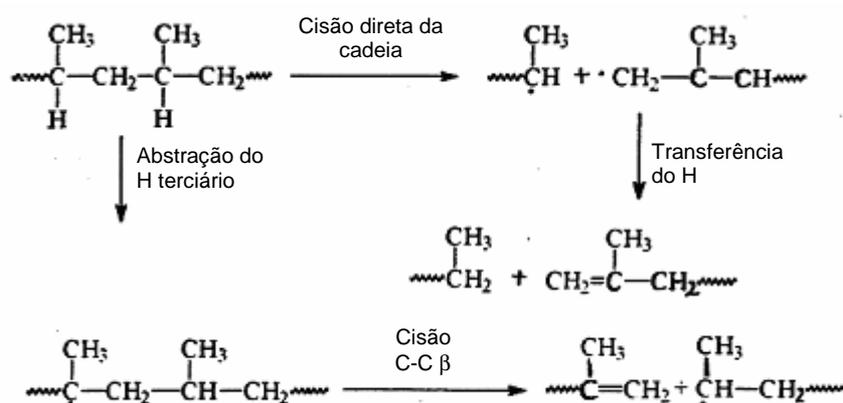


Figura 14. Esquema simplificado da reação de degradação do polipropileno por peróxido via cisão β ⁴⁷

Os efeitos da cisão β podem ser parcialmente evitados através da adição de coagentes. Datta⁴⁷ e Dluzneski⁴⁴ definiram o papel dos coagentes conforme segue:

- remover obstáculos para a reação de cura;
- minimizar a cisão da cadeia pela estabilização dos macrorradicais via ressonância;

- modificar a rígida ligação formada entre os carbonos via cura com peróxido;
- suprimir as reações não desejadas dos radicais presentes no polímero com terminação via desproporcionamento.

2.4.3 Ação dos Antidegradantes

Antidegradantes, também conhecidos como estabilizantes ou antioxidantes, são utilizados em polímeros para prevenir a degradação prematura em função do ataque oxidativo, aumentando assim a vida útil destes materiais. São adicionados em pequenas quantidades, cerca de 1-2% em peso sobre o total de polímero.

Para De Paoli⁴⁹ o mecanismo de degradação da maioria dos polímeros implica, inicialmente, na formação de radicais livres, que reagem com o oxigênio formando hidroperóxidos, um dos principais iniciadores da oxidação.

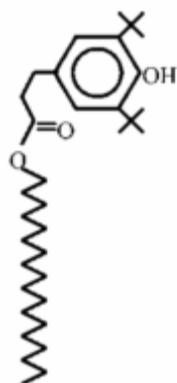
Existem diferentes tipos de antidegradantes, que são classificados em função do seu modo de ação⁵⁰:

- Primários: doadores de hidrogênios, estabilizam o radical pela doação do hidrogênio;
- Secundários: decompõem os hidroperóxidos (ROOH), transformando-os em produtos não radicalares mais estáveis.

Dentre os diferentes sistemas de proteção utilizados, dois são mais comumente utilizados: o compostos fenólicos estericamente bloqueados de alto peso molecular (primário), e os aril fosfatos, (secundário), as estruturas são apresentadas na Figura 15. Ambos apresentam pouca ou nenhuma influência na eficiência da cura com peróxidos^{44,51}.

Segundo Rabello⁵² a aplicação conjunta de antioxidantes primários e secundários têm efeito sinérgico, os primários neutralizam os radicais peróxi, convertendo-os em hidroperóxidos, reduzindo a velocidade de propagação; enquanto que os secundários decompõem os ROOH em álcoois instáveis, inibindo as reações em cadeia.

a)



b)

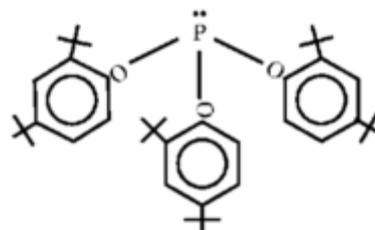


Figura 15. Estrutura dos antidegradantes primário Irganox 1076 (a) e secundário Irgafós 168 (b)⁴⁴

Os antioxidantes primários, ou bloqueadores de cadeia, interrompem o ciclo de propagação, reagindo com os radicais R^\bullet e ROO^\bullet , introduzindo novas reações de terminação⁴⁹.

Nos hidroperóxidos, a energia de ligação dos oxigênios (O-O) é muito baixa (138kJ mol^{-1}) e pode ocorrer a quebra homolítica da ligação O-O, conforme a reação apresentada abaixo, levando a formação de novos radicais livres que poderão causar cisão de cadeia ou reticulação⁴⁹.



Os radicais formados RO^\bullet e $\bullet OH$ irão atuar novamente na etapa de propagação, podendo reagir com átomos de hidrogênio, especialmente os ligados a carbonos terciários, gerando novos macroradicaís alquílicos.

Existem diferentes esquemas da ação dos antidegradantes primários e secundários apresentados na literatura. Nas Figuras 16 e 17 são apresentados os esquemas que Zweifel⁵⁰ propôs em seus estudos.

No esquema da ação do antidegradante primário (Figura 16), o estabilizante possui um hidrogênio que pode se captado por estes radicais livres, que são desativados, gerando um

radical livre, localizado na molécula do estabilizante. Este radical é pouco reativo, com um forte impedimento estérico e com um baixo coeficiente de difusão⁴⁹. A etapa chave na reação de estabilização por estes fenóis é a desativação dos macrorradicais alquila e peroxila pela doação do hidrogênio do grupo OH e formação do radical fenoxila. A presença dos grupos terc-butila nas posições orto em relação ao radical hidroxila garante a sua estabilidade por impedimento estérico⁴⁹. Por isso eles ganharam a denominação genérica de “fenóis impedidos”.

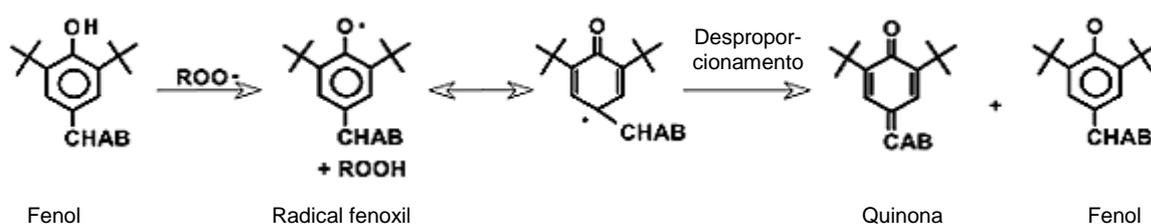


Figura 16. Mecanismo de ação de antidegradantes fenólicos primários⁵⁰

No esquema da ação do antidegradante secundário (Figura 17), o átomo de fósforo se oxida do estado +3 a +5, incorporando o oxigênio e formando um fosfato. Simultaneamente, o hidroperóxido é reduzido a álcool (equação 1). Como o álcool é estável, o processo de oxidação do polímero é interrompido. Nas equações 2 e 3 os radicais dos componentes derivados do hidroperóxido também são absorvidos pelo estabilizante, formando radicais aril ($R\bullet$), que sofrem um desproporcionamento ou fragmentação, sob condições deficientes de oxigênio.

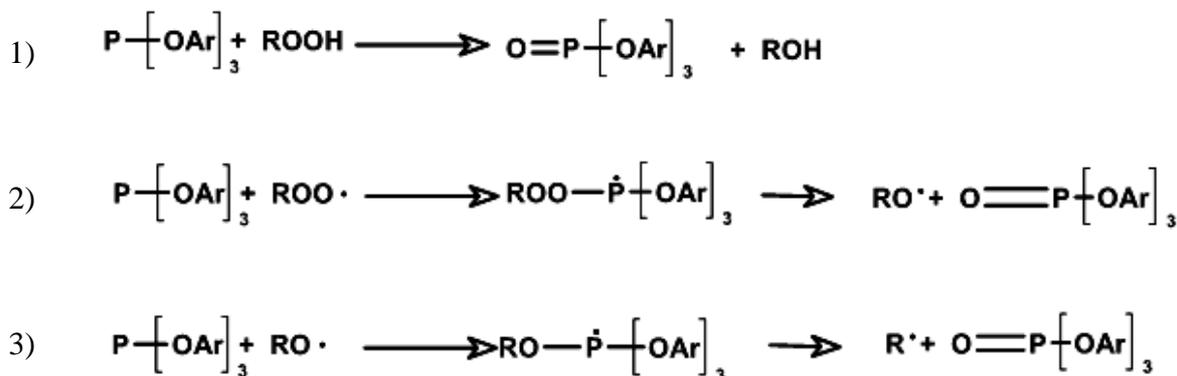


Figura 17. Mecanismo de ação dos antidegradantes secundários: decomposição do hidroperóxido envolvendo antioxidantes orgânicos de fósforo trivalentes⁵⁰

As múltiplas extrusões e/ou injeções as quais um termoplástico pode vir a ser submetido deixam claras as vantagens no uso de antioxidantes, conforme se verifica na variação do índice de fluidez em uma amostra de polipropileno após múltiplas extrusões (Figura 18). Na imagem, a amostra sem antioxidante apresentou um incremento do índice de fluidez bastante superior às demais amostras após algumas extrusões, evidenciando a diminuição do peso molecular com conseqüente aumento da fluidez do material.

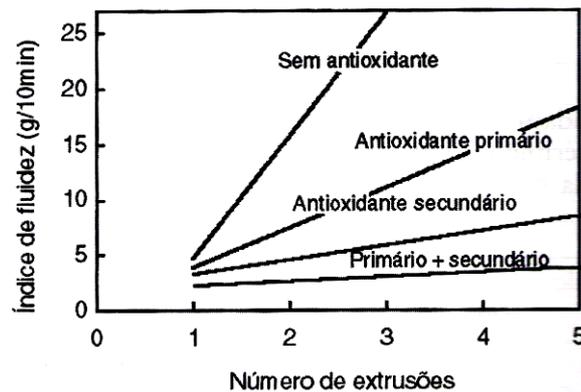


Figura 18. Variação do índice de fluidez em uma amostra de polipropileno após múltiplas extrusões⁵²

2.4.4 Cura com resinas fenólicas

O sistema de cura mais utilizado para a obtenção de TPV's de PP/EPDM são as resinas de fenol formaldeído, usualmente conhecidas como “resinas fenólicas”.

Estas resinas são produtos resultantes da policondensação de fenóis a aldeídos e classificadas em duas classes principais: tipo resol e tipo novolac. Possuem reatividade e estrutura diferentes devido à diferenças na razões molares do fenol e aldeído e nos diferentes pH's aplicados para o desenvolvimento das reações⁵¹. Resols são geralmente caracterizados pela presença do grupo reativo metilol e unidades de dimetileno-éter, já os novolacs não contêm nenhum grupo reativo metilol, funcionalidades, como também não podem atuar como agentes de cura. Uma típica estrutura de uma resina tipo resol é apresentada na Figura 19, contendo um grupo alquil substituído na posição para.

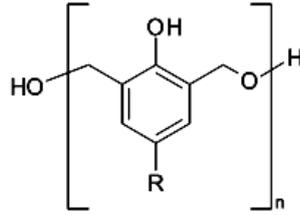


Figura 19. Estrutura típica de um resol (R = iso-octil e $n = 1-3$)⁴

A utilização de resinas tipo resol com agentes de cura para TPV's tem ganhado importância em função das boas propriedades de resistência a temperatura dos produtos da reação de cura com este tipo de material^{38,41,51-58}. A reação de cura com resinas fenólicas tem sido objeto de estudos de diversos autores. Van Duin⁴¹ apresentou um modelo de reação via compostos de baixos pesos moleculares. O 2-etileno norborneno (ENBH) foi utilizado como um modelo para o polímero. Uma mistura dos precursores da reação, agentes de cura e produtos da reação foi obtida, conforme mecanismo apresentado Figura 20.

Na cura de TPV's com resols, a fase EPDM é reticulada com resinas reativas do tipo alquil-fenólicas, como a resina SP 1045 da Schenectady, juntamente com produtos halogenados, como o cloreto de estanho, e óxidos metálicos, como o óxido de zinco^{53,56,59}. De forma simplificada, durante a reação de cura, primeiramente as ligações éter do resol são desfeitas, produzindo unidades de cátions mono-fenólicos. Estes cátions reagem com a insaturação do EPDM, dando origem às ligações cruzadas.

Além da reação de cura, alguns produtos de reação são gerados, conforme se observa no mecanismo de reação apresentado na Figura 20.

Existem dois grandes problemas associados à cura com este tipo de sistema: a) a higroscopia do TPV produzido com este sistema, que apresenta uma maior tendência em absorver a umidade do meio ambiente, resultando na produção de artefatos com defeito; b) a coloração âmbar da mistura proveniente da resina fenólica, que acaba prejudicando a produção de TPV's coloridos.

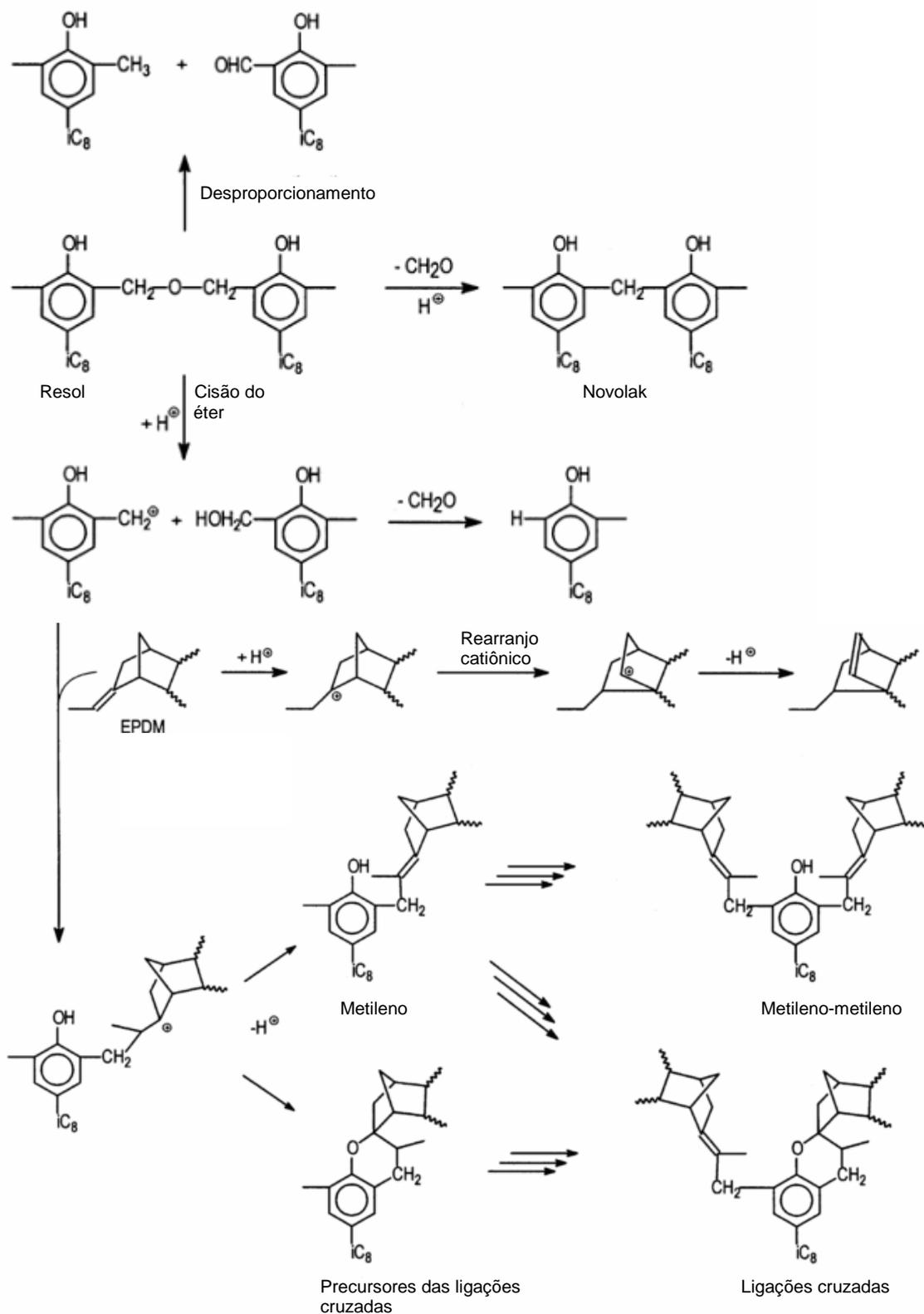


Figura 20. Produtos e mecanismo de reação da cura do EPDM com resol⁴¹

2.4.4.1 Uso de Ativadores na Cura com Resina Fenólica

Pouca atenção tem sido dada quanto ao uso dos ativadores da cura (cloreto de estanho e óxido de zinco), a maioria dos estudos para avaliação do sistema de cura de TPV's com resina fenólica têm como foco os teores de resina e as condições de processamento^{53,55,59,60}. Dudley¹⁹ justifica o uso de cloreto de estanho como catalisadores, do tipo ácidos de Lewis, da reação de cura da resina fenólica com as ligações duplas do polímero. Já, quanto ao uso de óxido de zinco, não se encontram referências na literatura que justifiquem a sua utilização.

2.5 UTILIZAÇÃO DE CARGA EM TPV'S

Cargas podem ser definidas como materiais sólidos, não solúveis, que são adicionados aos polímeros em quantidades suficientes para diminuir os custos e/ou alterar suas propriedades físicas. Além de aumentar a viscosidade do material fundido, dificultando o processamento, as cargas geralmente diminuem a resistência ao impacto de polímeros termoplásticos, e muitas vezes, contribuem para uma maior propagação de trincas, diminuindo a resistência à fadiga⁵². Na fabricação de elastômeros utilizam-se uma variada gama de cargas com o objetivo de melhorar propriedades físico-mecânicas (como o incremento na tensão de ruptura), reduzir o custo, ou até mesmo, alterar a cor. Usualmente as cargas são classificadas em três grupos³:

1. não reforçantes;
2. semi-reforçantes;
3. reforçantes.

O uso de cargas de reforço em elastômeros tornou-se particularmente importante em polímeros sintéticos, que apresentam propriedades mecânicas muito ruins quando comparados aos polímeros que cristalizam sob tensão, como por exemplo a borracha natural (NR) ou o policloropreno (CR)¹⁹.

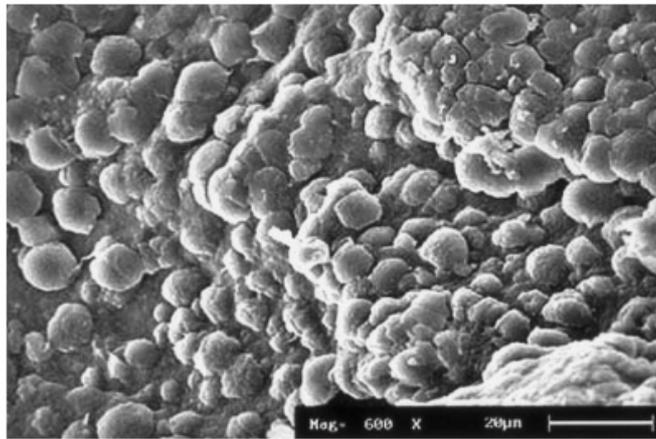
A sílica é uma carga precipitada reforçante não preta com propriedades bastante próximas ao negro de fumo, a carga mais utilizada no reforço dos elastômeros. Ela é obtida da reação do silicato de sódio (vidro na sua forma líquida) com o ácido sulfúrico⁶¹. O tamanho de partícula e a área superficial da sílica produzida nesta reação são dependentes de parâmetros como o pH, temperatura e as concentrações dos reagentes.

A melhoria das propriedades finais do produto está diretamente relacionada com o tamanho da partícula da carga e a área superficial, quando menor o tamanho desta partícula, maior será a sua área superficial e o reforço no elastômero³.

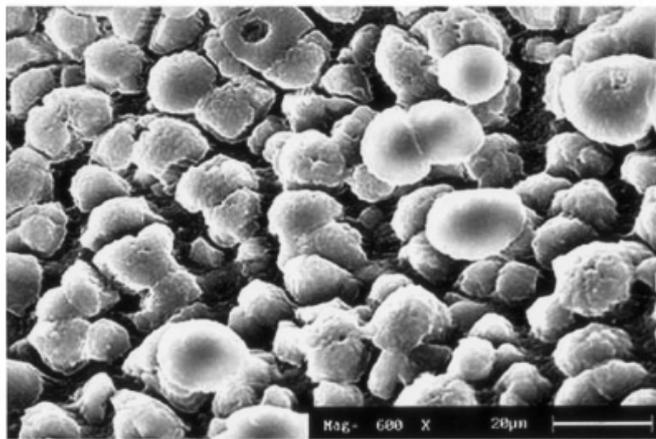
Muitos trabalhos tem sido desenvolvidos de forma a se estudar e entender melhor o sistema ternário polímero/elastômero/carga^{62,63}. De acordo com os estudos, a chave para se atingir o ótimo das propriedades está na obtenção de uma boa dispersão da carga e no controle da morfologia das fases.

Katbab et al.⁶⁴ em seus estudos de misturas de PP/EPDM concluíram que as cargas, principalmente os negros de fumo, tendem a se concentrar na fase elastomérica, o que acarreta em um aumento da viscosidade nesta fase, resultando em uma diferença de viscosidade entre as fases e em um incremento dos domínios elastoméricos. A adição da carga também resultou em uma melhoria na tensão na ruptura do material.

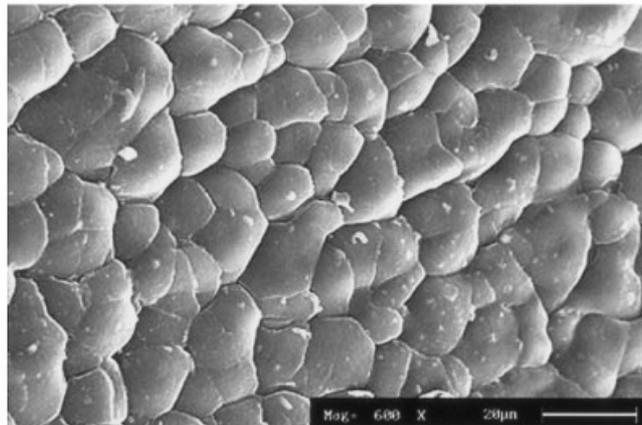
Nos estudos de Katbab et al.⁶⁵ utilizando a sílica como carga em misturas de PP/EPDM, observou-se um incremento da fase elastomérica na medida em que se adicionou a sílica. É perfeitamente visível na Figura 21 o aumento dos domínios elastoméricos na micrografias obtidas. Este fenômeno pôde ser explicado pelo aumento da razão da viscosidade EPDM/PP entre as fases, bem como, à interação interfacial mais fraca entre as fases.



(A)



(B)



(C)

Figura 21. Micrografias obtidas por MEV de misturas de PP/EPDM (40/60) com diferentes teores de carga sílica, fraturadas a baixa temperatura: (A) 0,0phr de sílica; (B) 20,0 phr de sílica; (C) 50,0 phr de sílica⁶⁵

2.6 UTILIZAÇÃO DE PLASTIFICANTES EM TPV'S

Óleos quando incorporados em polímeros também são chamados de plastificantes. São utilizados em TPV's com o objetivo não só para a diminuição da dureza, mas também para o incremento da processabilidade⁶⁶. Como uma segunda funcionalidade, os plastificantes também reduzem a temperatura de transição vítrea dos polímeros resultando em um incremento na faixa de temperatura de trabalho.

Rodgers¹⁹ (2004) sumariza o efeito dos plastificantes em duas teorias, conforme segue:

“A Teoria da Lubrificação define que os plastificantes atuam com um lubrificante entre as macromoléculas do polímero. Na flexão dos polímeros, acredita-se que as moléculas do polímero deslizam para frente e para trás em planos pré-definidos. A teoria assume que a macromolécula do polímero tem, com a adição do plastificante, uma diminuição na interação intermolecular e um incremento na interação polímero-plastificante.

A Teoria do Volume Livre é baseada na diferença de volume na molécula observada em temperaturas próximas ao zero absoluto (-273°C) e o volume obtido a uma dada temperatura. Na adição de plastificantes nos polímeros o volume livre da molécula aumenta. Com o incremento da temperatura, o volume livre também aumenta, permitindo assim uma maior mobilidade da molécula. No entanto, a principal aplicação da teoria do Volume Livre é na definição da diminuição da temperatura de transição vítrea do polímero (Tg) pelo plastificante. Plastificantes apresentam um baixo peso molecular quando comparados com os polímeros que, quando a baixas temperaturas, terão uma maior mobilidade favorecida pela ação lubrificante do plastificante, baixando a sua temperatura de transição vítrea (Tg)”.

É comum dividir-se os plastificantes utilizados em polímeros em minerais ou sintéticos. Óleos minerais são utilizados em maior escala e são subdivididos em parafínicos, naftênicos e aromáticos, exibindo uma maior ou menor compatibilidade com polímeros diênicos polares ou apolares¹⁹. Para TPV's a base de PP e EPDM utilizam-se, em função da sua maior compatibilidade química, plastificantes predominantemente parafínicos.

A distribuição do plastificante entre as duas fases é essencial para o adequado entendimento da ação dos plastificantes nos TPV's. Durante o processamento do TPV, com o PP em seu estado fundido e amorfo, o plastificante usualmente está dividido de forma homogênea entre

as duas fases⁶⁶. No entanto, quando resfriado, os domínios cristalinos do PP expulsam o plastificante, que irá migrar para o elastômero, que apresenta uma maior capacidade de absorção do óleo na temperatura ambiente.

Ellul et al⁶⁶ em seus estudos da distribuição do plastificante em TPV's PP/EPDM 30/70 em diferentes temperaturas, encontrou frações de volume diferentes na fase PP e na fase EPDM. Para este TPV foram adicionados 130 phr do plastificante e ficou clara a dependência da temperatura quanto à distribuição do óleo nas diferentes fases do TPV. Na medida em que a temperatura da mistura diminui, o óleo migra da fase termoplástica cristalizada do PP para a fase elastomérica EPDM, conforme resultados apresentados na Tabela III.

Tabela III. Distribuição de 130phr de plastificante entre as fases de um TPV a base de EPDM e PP em função da temperatura⁶⁶

Temperatura	Teor do óleo no EPDM (phr)	Teor do óleo no PP (phr)
190°C	64,5	65,5
25°C	94,0	36,0

Winters et al⁶⁷ avaliaram a distribuição do óleo nas diferentes fases de TPV's PP/EPDM através de espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Ressonância Eletrônica Paramagnética (EPR). Através destas técnicas, observou-se que cerca de 30% do óleo não foi detectado em nenhuma das fases avaliadas, levando a conclusão que este óleo estaria alojado na interface entre as duas fases.

Já Caihong et al⁶⁸ avaliaram a distribuição do óleo através da diminuição da temperatura de fusão da fase PP por DSC. Através dos seus estudos obtiveram um coeficiente de distribuição do óleo (k) de 0,537, sendo este obtido pela razão da fração de massa do óleo presente na fase PP e EPDM. Pode-se concluir então que, para cada 01 parte do óleo no PP tem-se 02 partes de óleo na fase EPDM (1:2).

3 CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS

3.1.1 Inchamento em tolueno

Em um TPV, um grau de cura mais elevado resultará em um menor tamanho das cadeias de rede da fase elastomérica, maior entrelaçamento molecular da fase elastomérica e um menor inchamento quando exposto ao solvente⁶⁹. Segundo Mark⁶⁹, quanto menor a densidade de reticulação do polímero, maior quantidade de solvente será absorvido, uma vez que os segmentos de cadeia que unem os pontos de reticulação sucessivos são maiores. Quando os segmentos que formam o retículo são muito pequenos, o polímero perde a capacidade de inchar⁷⁰. Desta forma, medidas de inchamento em solvente são utilizadas para caracterizar a eficiência da cura em materiais elastoméricos.

Neste método, o polímero é imerso em um excesso de solvente determinando-se a quantidade que o mesmo é absorvido por grama de material. Na medida em que este é absorvido pela rede elastomérica, ocorre o estiramento das cadeias, resultando em um aumento da malha e diminuição da entropia do sistema⁷².

Quando os dois fenômenos de efeitos contrários se igualam, o sistema atinge o equilíbrio e a quantidade de solvente absorvido pelo sistema não varia mais com o tempo, para uma determinada temperatura⁷⁰.

Segundo Sheehan e Bisio⁷², além dos fatores relacionados à reticulação, o teor de solvente absorvido dependerá também da maior ou menor compatibilidade com a estrutura dos polímeros envolvidos, ou seja, dos parâmetros de solubilidade de cada polímero.

3.1.2 Avaliação da Desintegração em Tolueno Quente

Considerando-se a necessidade de se avaliar a obtenção de fases co-contínuas ou de uma fase contínua e outra descontínua, a avaliação da desintegração ou não do TPV em tolueno quente torna-se um parâmetro importante na avaliação das fases presentes na mistura. Neste método de ensaio duas situações são esperadas:

1. A matriz termoplástica do TPV solubiliza e a fase elastomérica se apresenta na forma de grandes fragmentos inchados (géis), indicando a presença de uma fase contínua;
2. A matriz termoplástica do TPV solubiliza e a fase elastomérica se desintegra, resultando em uma mistura turva, indicando a presença dos domínios elastoméricos como uma fase descontínua.

3.1.3 Cristalinidade

Durante o aquecimento de um polímero semicristalino como o PP ocorre a fusão das estruturas cristalinas (cristalito ou lamela) resultando na fusão da massa polimérica³⁶.

O processo de cristalização não é somente de interesse ótico para se entender a morfologia do polímero, mas também de grande importância na previsão das propriedades mecânicas e térmicas do material. A cristalização de um polímero é acompanhada da liberação de calor latente, que gera um pico exotérmico bem definido na curva por Análise Térmica Diferencial (DSC). Alguns fatores importantes influenciam na cristalização dos polímeros, em polipropilenos, a adição de partículas de borracha do tipo etileno norborneno (ENB) nos reatores de polimerização resultam em um polímero de menor cristalinidade e maior tenacidade³¹.

3.1.4 Avaliação da Dureza Shore A

Segundo Rodgers¹⁹, a dureza do TPV depende, principalmente, de três fatores: (1) da cristalinidade do termoplástico, (2) da morfologia das fases e (3) do grau de cura da fase elastomérica. Já, segundo Caihong et al⁶⁸, a dureza do TPV é dependente também do teor de plastificante incorporado no TPV durante o seu processamento.

A norma ASTM D2240⁷³ (2005) define a dureza de materiais elastoméricos como a resistência que o mesmo oferece à penetração de um corpo de forma determinada, sob uma carga de compressão definida e durômetro o equipamento capaz de medir a dureza de um material. O ensaio pode ser realizado utilizando-se diferentes durômetros, dependendo do tipo de material a ser ensaiado e da faixa de utilização dos mesmos, segundo a ASTM D2240⁷³ a escala de dureza aplicada a materiais elastoméricos termoplásticos é a Shore A.

3.1.5 Avaliação de Tensão e Alongamento na Ruptura

Segundo a ASTM D412⁷⁴ ensaio de tensão e alongamento na ruptura, ou simplesmente resistência à tração, consiste em submeter um corpo de prova a uma sollicitação de tração até a ruptura, registrando-se a carga em função da deformação.

O ensaio de tração dá a "impressão digital" de uma composição elastomérica. Ele indica, por exemplo, se os ingredientes de uma composição foram incorporados na borracha na forma e na quantidade adequada, se as condições de cura estão corretas ou se a composição é a mais adequada⁷⁵. De um simples teste podem ser obtidos a tensão em um determinado alongamento (como por exemplo, o módulo a 300%), a tensão e o alongamento na ruptura.

Os valores obtidos deste ensaio são amplamente usados para controle de qualidade e em especificações de composições elastoméricas, porém não há correlação exata entre a resistência à tração e outros aspectos da resistência mecânica. Por exemplo, compostos com os mais altos valores de tensão não terão, necessariamente, alta resistência a abrasão ou de resistência ao rasgo⁷⁵.

Os seguintes parâmetros são obtidos através do ensaio de tensão e deformação na ruptura:

- Módulo na deformação de 50, 100 e 300%: é a força, por unidade de área da seção original do corpo de prova, necessária para distendê-lo a determinado alongamento. Sua unidade usual de medida é o megapascal (MPa). Deve-se especificar, em seu resultado, a qual alongamento corresponde. É diretamente relacionado à rigidez do material, quanto maior a tensão na deformação de 50, 100 ou 300%, maior será a rigidez do material;
- Tensão de ruptura (T. R.): é a força por unidade de área da seção original do corpo de prova, necessária para rompê-lo. Sua unidade usual de medida é o MPa;
- Alongamento na ruptura: é o alongamento na ruptura entre dois traços (pontos) marcados no corpo de prova e produzido pela aplicação de uma força. É expresso em porcentagem da distância inicial entre os centros destes dois traços. O alongamento pode ser medido manualmente com auxílio de uma régua ou através do uso de um "extensômetro".

O módulo de elasticidade, parâmetro bastante utilizado para materiais termoplásticos, não se aplica para materiais elastoméricos no ensaio resistência à tração, sendo que a resistência do

material às baixas deformações pode ser avaliada utilizando-se os valores do módulo a 50, 100 e 300%.

3.1.6 Morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos TPV's foi definida durante o processo de mistura e cura sendo que, para esta avaliação, diferentes técnicas de microscopia eletrônica podem ser utilizadas. Suas principais versões são: microscopia eletrônica de transmissão, de varredura e de transmissão com varredura⁷⁰.

O microscópio eletrônico de varredura é o mais versátil destes equipamentos sendo usualmente utilizado para o estudo de estruturas superficiais e sub-superficiais de amostras com dimensões consideradas grandes, para níveis microscópios. A preparação das amostras e obtenção das imagens também é considerada simples quando comparadas com outras técnicas, como a microscopia de transmissão.

Segundo Dedavid et al⁷⁷, o princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um spot menor que 4 nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo. Quando o feixe primário incide na amostra, parte dos elétrons difunde-se e constitui um volume de interação cuja forma depende principalmente da tensão de aceleração e do número atômico da amostra. Neste volume, os elétrons e as ondas eletromagnéticas produzidos são utilizados para formar as imagens ou para efetuar análises físico-químicas. Para serem detectadas, as partículas e/ou os raios eletromagnéticos resultantes da interação do feixe eletrônico com a amostra devem retornar à superfície da amostra e daí atingirem o

detector. A profundidade máxima de detecção, portanto, a resolução espacial, depende da energia com que estas partículas ou raios atingem o detector, ou são capturadas pelo mesmo. Por exemplo: elétrons retroespalhados possuem maior energia do que os elétrons secundários, assim, o detector de elétrons retroespalhados irá operar na faixa de energia maior e o de elétrons secundários na faixa menor⁷⁷.

A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados⁷⁷.

Para a avaliação da superfície dos TPV's a obtenção das imagens por elétrons secundários ("secondary electron" – SE) tem-se mostrado adequada. Os elétrons secundários no MEV resultam da interação do feixe eletrônico com o material da amostra. Estes elétrons resultantes são de baixa energia (<50eV), e formarão imagens com alta resolução (3-5 nm). Na configuração física dos MEV comerciais, somente os elétrons secundários produzidos próximos à superfície podem ser detectados. O contraste na imagem é dado, sobretudo, pelo relevo da amostra, que é o principal modo de formação de imagem no MEV. Os elétrons secundários, elétrons de baixa energia, gerados pelas interações elétron-átomo da amostra têm um livre caminho médio de 2 a 20 nm, por isso, somente aqueles gerados junto à superfície podem ser reemitidos e, mesmo estes, são muito vulneráveis à absorção pela topografia da superfície.

3.1.7 Exposição a Alta Temperatura

Devido à característica de reprocessabilidade dos TPV's e da possibilidade de estes trabalharem em ambientes com temperaturas mais altas que a do ambiente, faz-se necessária uma avaliação destes materiais quanto à sua estabilidade térmica. Os diferentes sistemas de proteção utilizados na composição destes TPV's poderão influenciar de forma positiva ou não, na performance destes materiais quando expostos sucessivamente a altas temperaturas.

A degradação da fase PP por cisão β , conforme visto em 2.4.2, é o processo degradativo usualmente aceito para polímeros saturados, e a adição de coagentes e agentes de proteção, visam minimizar este tipo de degradação frente à temperatura.

O método utilizado para a avaliação da degradação dos TPV's quando expostos a altas temperaturas determina a influência da temperatura elevada nas propriedades físicas dos materiais. Nesta avaliação as amostras são expostas ao calor na temperatura de 70°C por 70h, após este período, são então medidas suas propriedades físicas de dureza (ASTM D2240⁷³), tensão e alongamento na ruptura (ASTM D412⁷⁴). Estas propriedades do material degradado são então comparadas com as propriedades originais dos corpos-de-prova e a variação é calculada.

3.1.8 Resistência à Abrasão

Este ensaio destina-se à avaliação da abrasão de elastômeros contra o desgaste por fricção. Ele é apropriado para ensaios comparativos no controle da uniformidade de artigos especificados, bem como para especificações, entretanto os resultados deste método de ensaio só revelam de forma muito limitada o comportamento ao desgaste dos elastômeros na prática⁷⁸.

Um corpo de prova do elastômero a ser analisado é deslocado numa determinada trajetória de fricção sobre um papel esmeril de teste, sob força de compressão e velocidade constantes. O papel esmeril de teste encontra-se sobre um cilindro rotativo. Determina-se a perda de massa do corpo de prova a qual então é convertida na perda de volume, com o auxílio da densidade igualmente determinada (ISO 4649⁷⁹).

3.1.9 Propriedades Viscoelásticas de Elastômeros

Segundo Gent⁸⁰, elastômeros em geral, combinam as propriedades tanto de sólidos como de líquidos, ou seja, são sólidos que apresentam um certo comportamento viscoso, muito necessários quando se desejam elastômeros com propriedades antivibratórias.

Um sólido elástico ideal segue a lei de Hooke: a tensão é proporcional à deformação. Um líquido viscoso ideal segue a lei de Newton: a tensão é proporcional à taxa de variação de deformação com o tempo⁸⁰. A resposta de elastômeros, que não são nem um sólido elástico ideal como um líquido ideal, é chamada de viscoelástica. Os elastômeros não seguem nem a lei de Hooke, tampouco a lei de Newton, mas apresentam um comportamento intermediário (comportamento viscoelástico).

Foram Maxwell (Figura 22a) e Voigt³ (Figura 22b) quem melhor modelaram este comportamento, onde a mola representa a porção elástica e o amortecedor representa a porção viscosa. Quando uma força de compressão ou tração é aplicada cada componente irá atuar de forma diferente. A mola irá armazenar a energia, liberando quando da liberação da deformação já, a porção “amortecedor” irá absorver irreversivelmente a energia de deformação, transformando em calor.

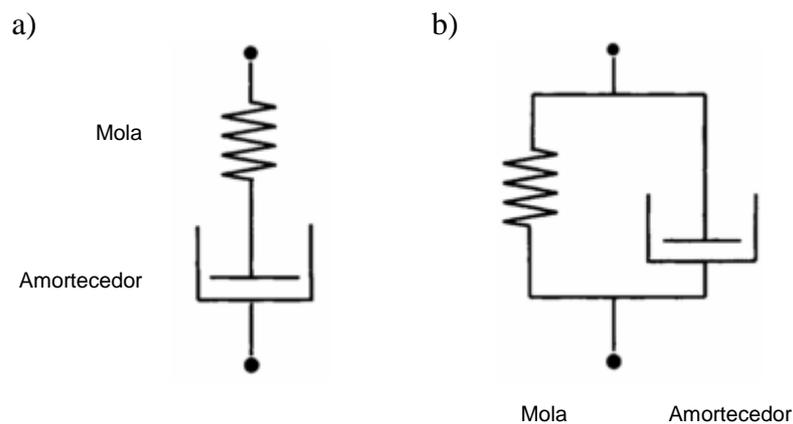


Figura 22. Representação das componentes elástica e viscosa através dos modelos de Maxwell (a) e Voigt (b)⁴

Os materiais elastoméricos podem apresentar ora uma componente elástica mais acentuada (Figura 23a), ora uma componente viscosa mais acentuada (Figura 23b).

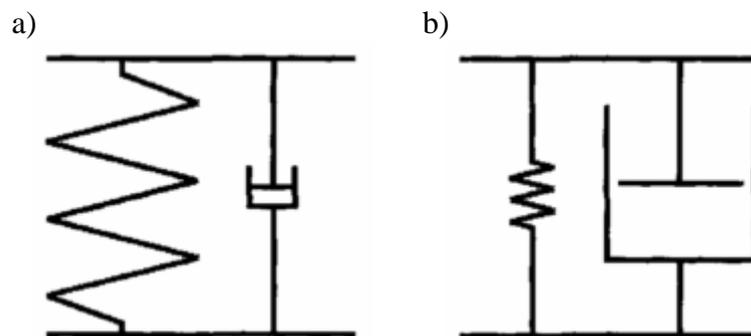


Figura 23. Exemplos do modelo de Voigt para materiais com diferentes grandezas para cada componente⁸⁰

A região do modelo relativa ao amortecimento é chamada de módulo de perda (G'' , para deformação cisalhante), enquanto que a região do modelo relativa à mola é chamada de módulo de armazenamento (G' , para deformação cisalhante).

Segundo Gent⁸⁰, sob o ponto de vista teórico, ambos os modelos são equivalentes. Na prática, é mais conveniente utilizar o modelo de Maxwell para fenômenos de relaxação, que utiliza os elementos elástico e viscoso dispostos em série, e o modelo de Voigt para descrever o comportamento dinâmico mecânico, que utiliza os elementos elástico e viscoso em paralelo.

Esta conveniência é justificada avaliando-se o modelo de Maxwell. Quando se submete o material a uma deformação, a região do amortecedor não retornará a sua posição inicial quando cessar a força de deformação aplicada. Já, no modelo de Voigt, a mola estando em paralelo ao amortecedor, força este a retornar a sua posição inicial.

A determinação das componentes elástica e viscosa, bem como sua relação ($G''/G' = \tan \delta$) é realizada através de ensaios mecânico-dinâmicos. São testes essencialmente mecânicos, em que o elastômero é submetido a uma deformação senoidal forçada ou não, de onde são obtidos os valores das respostas elástica e viscosa do material. Uma deformação senoidal pode ser descrita como⁸⁰:

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen } \omega t \quad \text{Equação 2.}$$

Onde γ é a deformação, γ_0 é a amplitude máxima de deformação, ω é a frequência angular, e t é o tempo.

Da mesma forma, uma tensão senoidal pode ser descrita como:

$$\tau = \tau_0 \text{sen } \omega t \quad \text{Equação 3.}$$

Onde τ é a tensão, τ_0 é a tensão máxima, ω é a frequência angular, e t é o tempo.

Caso o elastômero fosse um sólido elástico ideal, a tensão (τ) teria um comportamento similar e em fase com a deformação senoidal aplicada. No entanto, como o elastômero é um material viscoelástico, a tensão senoidal não estará em fase com a deformação, estará defasada por um ângulo de fase delta (δ), conforme segue:

$$\tau = \tau_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad \text{Equação 4.}$$

Esta equação indica que a tensão de deformação está defasada em relação à tensão senoidal aplicada por um ângulo δ .

Desta forma, para uma deformação senoidal aplicada (γ), considera-se que a tensão resultante (σ) está defasado em relação à deformação aplicada por um ângulo de fase delta (δ), conforme apresentado na Figura 24.

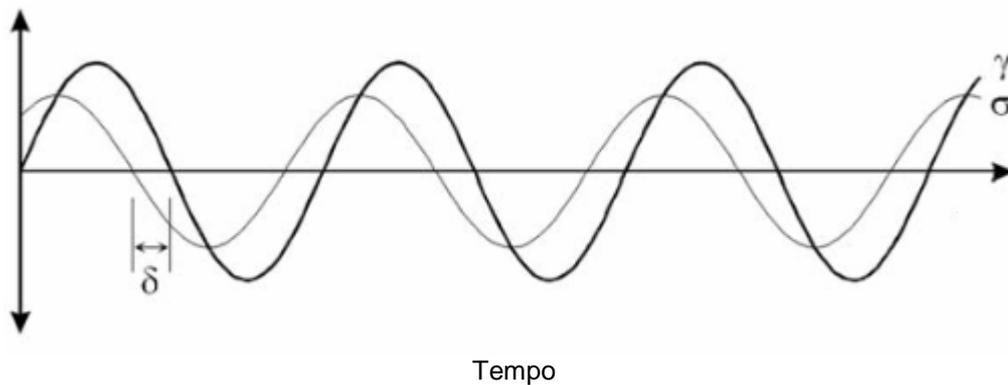


Figura 24. Representação esquemática de uma deformação senoidal aplicada e da tensão resultante⁸¹

A tensão resultante, também chamada de módulo complexo (S^*), é um vetor formado por dois componentes: um em fase com o deslocamento (S') e outro 90° fora de fase com o deslocamento (S''). Esta decomposição do vetor da tensão resultante é apresentada na Figura 25.

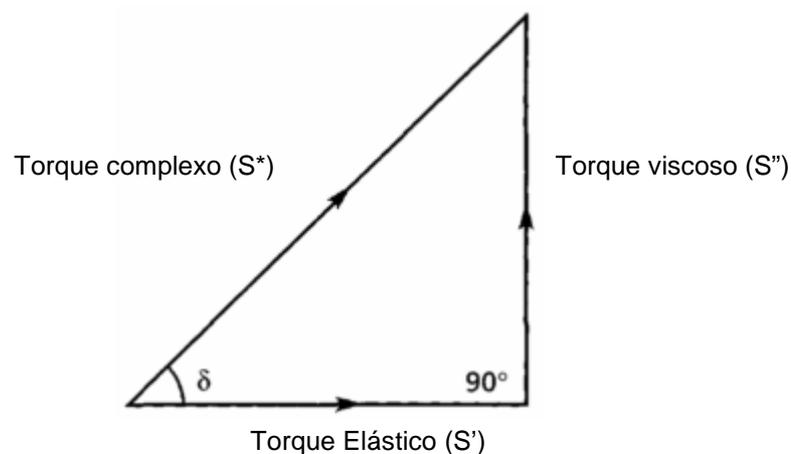


Figura 25. Relações trigonométricas entre os vetores de torque para uma deformação senoidal⁴

Considerando as relações trigonométricas, tem-se então que:

$$\tan \delta = \frac{\text{cateto oposto}}{\text{cateto adjacente}} = \frac{S''}{S'} \quad \text{Equação 5.}$$

Os resultados dos experimentos mecânico-dinâmicos para a determinação das características viscoelásticas têm sido utilizados com bastante frequência para a compreensão das relações entre a estrutura e propriedades dos TPV's, onde as variáveis frequência, deformação e temperatura podem ser controladas de forma independente, permitindo assim uma versatilidade bastante grande na realização dos experimentos e nos resultados obtidos.

3.1.10 Curva Reométrica

Este método é utilizado para determinar características de cura em compostos de borracha, para o controle de qualidade no processo de produção de artefatos de borracha e para a pesquisa e desenvolvimento de novas formulações e sistemas de cura.

O método consiste em submeter uma amostra de composto de borracha não vulcanizado a uma oscilação constante dentro de uma cavidade de teste (platô) aquecida (Figura 26), durante um determinado intervalo de tempo, à temperatura constante⁸¹.

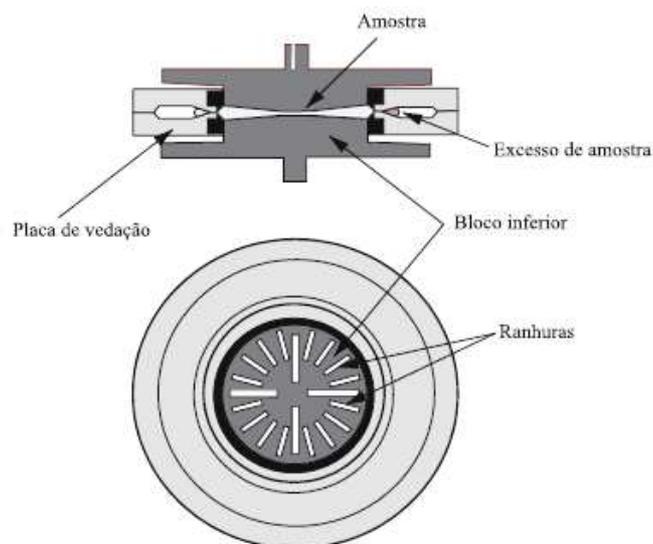


Figura 26. Cavidade selada do reômetro MDR⁸¹

Uma vez colocada a amostra e fechadas as duas cavidades inicia-se o teste. O bloco inferior do equipamento oscila sob frequência e deformação controlados, sendo o torque resultante medido no bloco superior (Figura 27).

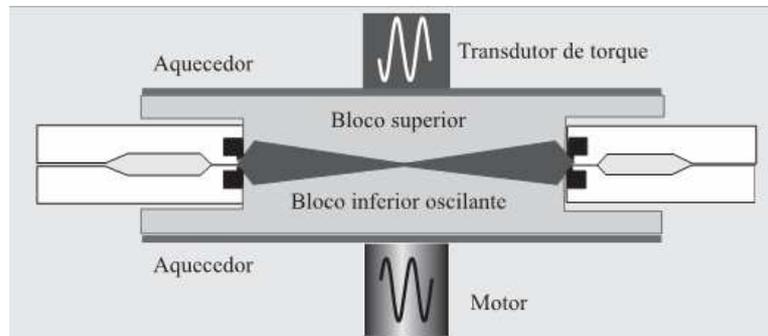


Figura 27. Esquema da cavidade selada do RPA 2000⁸¹

A Figura 28 apresenta um exemplo da evolução do torque em função do tempo para um composto elastomérico. Assim que o composto de borracha é inserido no equipamento (parte 1 da curva) e aquecido, o mesmo perde a resistência à deformação (parte 2 da curva). Após um determinado tempo a cura se inicia, aumentando a viscosidade do composto (parte 2 da curva), aumentando (partes 3, 4 e 5 da curva) até a estabilização do torque (parte 6 da curva), onde se considera que o composto está completamente vulcanizado.

Os seguintes parâmetros podem ser extraídos da curva reométrica⁸²:

- Torque Máximo (MH), em dN·m: Medida da rigidez ou módulo de cisalhamento da amostra completamente vulcanizada numa dada temperatura de vulcanização obtida como ponto máximo da curva;
- Torque Mínimo (ML), em dN·m: Medida da rigidez da amostra não vulcanizada obtida como o ponto mais baixo da curva;
- Tempo de "Scorch" ou Pré-vulcanização (t_{s1}), em minutos: Medida do tempo no qual começa a vulcanização;
- Tempo Ótimo de Vulcanização (t_{90}), em minutos: Tempo necessário para se atingir 90% do torque máximo na curva reométrica.

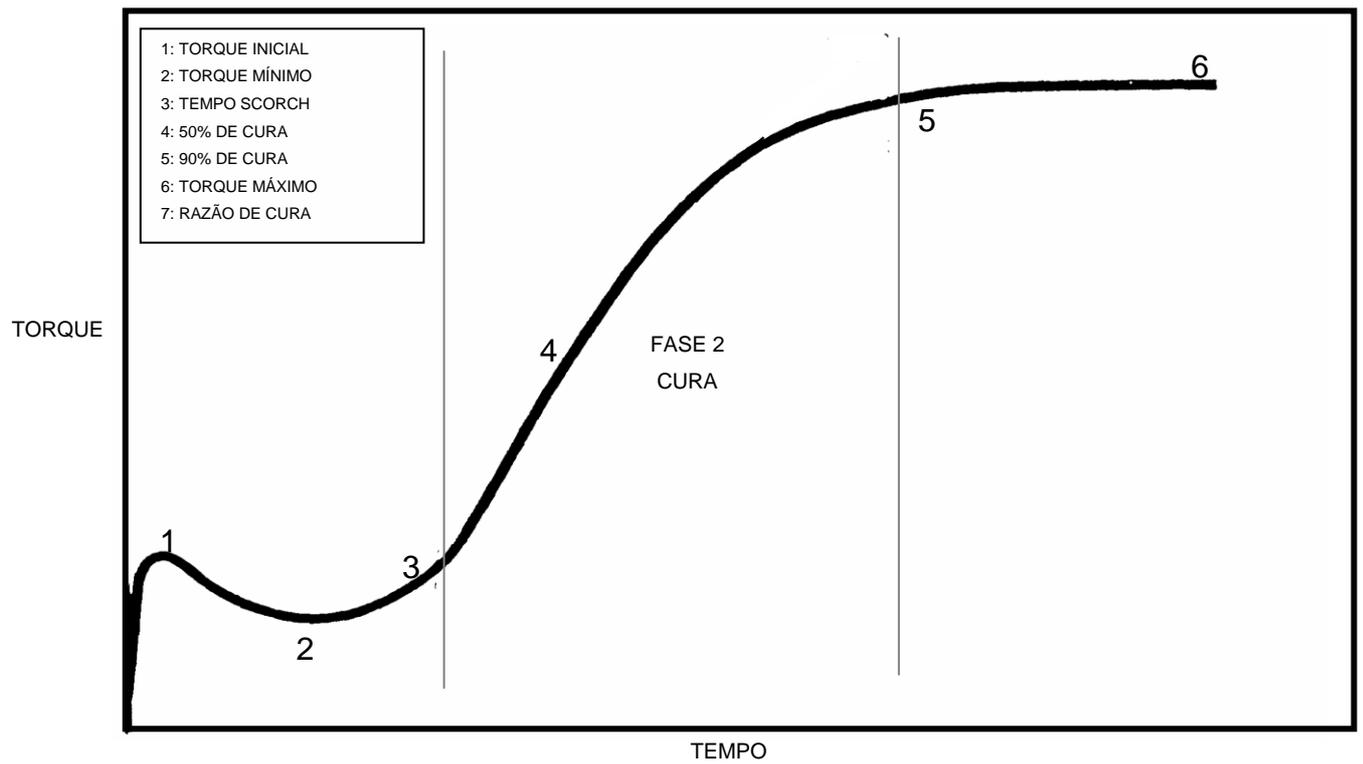


Figura 28. Exemplo da evolução da curva reométrica durante a cura de um elastômero⁷⁶

4 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é o de desenvolver, em câmara de mistura, TPV's de baixa dureza a partir de polipropileno (PP) e borracha de etileno propileno dieno (EDPM), avaliando-se fatores que possam contribuir para a melhoria do desempenho físico-mecânico e dinâmico-mecânico destes materiais. Sendo assim, as estratégias adotadas para a avaliação destes TPV's foram:

1. Avaliação da influência da microestrutura dos polímeros constituintes;
2. Avaliação da natureza química e teores de agentes reticulantes (peróxido e resina fenólica);
3. Avaliação do efeito do teor de plastificante;
4. Avaliação do efeito da morfologia e teore de sílica;
5. Influência do efeito de agentes de proteção e coagente de reticulação.

5 EXPERIMENTAL

5.1 MATERIAIS

Na elaboração das misturas foram utilizadas as seguintes matérias primas:

- Polipropilenos com diferentes microestruturas (homopolímero e copolímero heterofásico) e graus de cristalinidade (37%, 43% e 63%), gentilmente cedidos pela Braskem (Tabela IV);
- Elastômeros de EPDM com diferentes teores de eteno (48%, 54%, e 70%), termonômero (4,5%, 5% e 9%) e viscosidades, gentilmente cedidos pela DSM Elastomer Brasil (Tabela V);
- Peróxido de Dicumila 99% (DCP), gentilmente cedido pela empresa Retilox;
- Coagente de cura triarilcianurato (TAC), gentilmente cedido pela empresa Retilox;
- Plastificante parafínico Flexpar 848, da empresa Ipiranga Química;
- Sílicas de diferentes tamanhos de partícula (40 μ m e 10 μ m), gentilmente cedidas pela empresa Rhodia (Tabela VI);
- Cloreto de Estanho;
- Óxido de zinco;
- Antioxidantes tipo fenol, Irganox 1076 (primário) e tipo fosfito, Irgafós 168 (secundário), da Ciba.

Tabela IV. Características dos polipropilenos utilizados para elaboração dos TPV's

	Polipropileno homopolímero H103	Fabricante Braskem
	Índice de Fluidez (230°C/2,16kg), ASTM D1238	40g/10min
	Densidade, ASTM D792	0,905g/cm ³
	Módulo de Flexão Secante a 1% de deformação, ASTM D638	1,47GPa
PPH	Dureza Rockwell (Escala R), ASTM D785	96
	Resistência ao Impacto Izod a 23°C, ASTM D256	26J/m
	Temperatura de Amolecimento Vicat a 10N, ASTM D1525	156°C
	Cristalinidade, %	63

	Polipropileno copolímero PCD0810	Fabricante Braskem
	Índice de Fluidez (230°C/2,16kg), ASTM D1238	12g/10min
	Densidade, ASTM D792	0,895g/cm ³
	Módulo de Flexão Secante a 1% de deformação, ASTM D638	0,90GPa
PPC1	Dureza Rockwell (Escala R), ASTM D785	53
	Resistência ao Impacto Izod a 23°C, ASTM D256	Não rompeu
	Temperatura de Amolecimento Vicat a 10N, ASTM D1525	140°C
	Cristalinidade, %	43
	Polipropileno copolímero CP241	Fabricante Braskem
	Índice de Fluidez (230°C/2,16kg), ASTM D1238	20g/10min
	Densidade, ASTM D792	0,900g/cm ³
	Módulo de Flexão Secante a 1% de deformação, ASTM D638	0,9GPa
PPC 2	Dureza Rockwell (Escala R), ASTM D785	68
	Resistência ao Impacto Izod a 23°C, ASTM D256	320J/m
	Temperatura de Amolecimento Vicat a 10N, ASTM D1525	145°C
	Cristalinidade, %	37

Nota: Dados coletados dos laudos do fabricante emitidos em 06 de abril de 2009 para o PP CP241, 05 de maio de 2007 para o PP H103 e setembro de 2009 para o PP PCD0810

Tabela V. Características dos EPDM's utilizados para elaboração dos TPV's

	EPDM 4703Z	Fabricante DSM Elastomers
	Tipo de Termonômero	ENB
	Viscosidade Mooney, 125°C ML (1+4)	65
EPDM 1	Teor de Eteno	48 %
	Teor de Termonômero	9 %
	Teor de óleo	-
	Distribuição do peso molecular	Média
	EPDM EP 27	Fabricante DSM Elastomers
	Tipo de Termonômero	ENB
	Viscosidade Mooney, 125°C ML (1+4)	68
EPDM 2	Teor de Eteno	54 %
	Teor de Termonômero	5 %
	Distribuição do peso molecular	Média

	EPDM EP5508	Fabricante DSM Elastomers
	Tipo de Termonômero	ENB
	Viscosidade Mooney, 125°C ML (1+4)	55
EPDM 3	Teor de Eteno	70 %
	Teor de Termonômero	4,5 %
	Teor de óleo	-
	Distribuição do peso molecular	Estreita

Nota: Dados coletados do catálogo técnico do fabricante, edição 12 – 1999 - 1000

Tabela VI. Características das sílicas utilizadas como carga na produção dos TPV's

	Sílica Zeozil 175
Sílica 40	Tamanho da partícula: 40µm
	Estrutura amorfa
	Sílica Tixosil 333
Sílica 10	Tamanho da partícula: 10µm
	Estrutura amorfa

Nota: Dados coletados dos catálogos técnico do fabricante - Rhodia

5.2 OBTENÇÃO DAS MISTURAS

As misturas foram inicialmente pesadas (Figura 29) e elaboradas em câmara de mistura fechada acoplada a um reômetro de torque Haake da Polylab (Figuras 30, 31 e 32), com volume livre da câmara: 310cm³ e rotores tipo roller (Figura 33) disponível no Centro Tecnológico de Polímeros SENAI.

As seguintes condições de processamento foram definidas:

- temperatura inicial da câmara: 180°C
- velocidade de rotação dos rotores: 80rpm
- pressão do pistão da câmara de mistura: 8,1kgf/cm²
- fator de enchimento da câmara: 65%

As misturas foram realizadas conforme o seguinte procedimento:

1. aquecimento da câmara de mistura na temperatura especificada;
2. abertura da câmara e introdução do polipropileno e dos antidegradantes (Figura 34);

3. fechamento da câmara para fusão do polipropileno e mistura dos ingredientes;
4. abertura e fechamento da câmara para introdução do elastômero de EPDM (Figura 35);
5. mistura dos polímeros e estabilização do torque;
6. abertura e fechamento da câmara para adição do plastificante e cargas (operação realizada em mais de uma etapa, para incorporação gradual destes ingredientes);
7. mistura dos ingredientes e estabilização do torque;
8. abertura e fechamento da câmara para adição do sistema de cura;
9. mistura dos ingredientes, cura do elastômero e estabilização do torque;
10. abertura da câmara para retirada da mistura (Figura 36) e laminação do TPV em misturador aberto de laboratório.



Figura 29. Ingredientes pesados antes da mistura

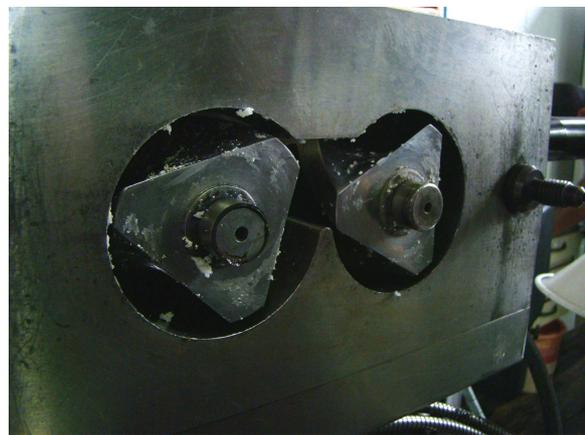


Figura 30. Câmara de mistura



Figura 31. Misturador sendo fechado para elaboração



Figura 32. Pistão da câmara de mistura

das misturas



Figura 33. Rotores tipo roller utilizados para a elaboração das misturas



Figura 34. Início da mistura (fusão do polipropileno)



Figura 35. Introdução da borracha de EPDM na câmara de mistura



Figura 36. Câmara de mistura aberta para extração da mistura

Em função da limitada quantidade do produto obtido, os compostos foram prensados (e não injetados) em prensa modelo Copé, com as seguintes condições:

1. fusão do material sem pressão no platô aquecido da prensa por 4min a 210°C;
2. prensagem sob 10,2 kgf/cm² do material fundido por 4min a 210°C;
3. resfriamento até 80°C com taxa de resfriamento de 15°C/min

Foram utilizados moldes para obtenção de corpos de prova nas seguintes dimensões:

- placas com dimensões aproximadas de 150x150x0,5mm e 150x150x2mm;
- cilindros com dimensões aproximadas de 16mm de diâmetro e 6mm de altura.

5.3 COMPOSIÇÕES DAS MISTURAS

As quantidades de cada ingrediente para as misturas foram definidas sempre em função do teor do polímero, ou seja, para cada 100 gramas de polímero, foram definidas xx,xx gramas de cada ingrediente, sendo esta quantidade expressa em:

- phr (*per hundred rubber*) para as misturas em que se utilizou somente o elastômero como polímer base;
- php (*per hundred polymer*) para as misturas em que se utilizou elastômero e plástico como polímeros base.

O trabalho foi dividido em IV etapas. Inicialmente, em uma primeira etapa (Etapa I), foram elaboradas misturas para avaliação da influência de diferentes sistemas de cura em EPDM, conforme descrito na Tabela VII. Os sistemas de cura utilizados foram o peróxido de dicumila + TAC e a resina fenólica + cloreto de estanho e óxido metálico, por serem dois sistemas com reconhecida eficiência na cura de TPV's a base de PP/EPDM, que segundo a literatura, resultaram em TPV's com as melhores propriedades mecânicas e térmicas, conforme discutido no item 2.4.1.

Os teores de peróxido foram definidos tomando-se como base os valores de peróxido indicados como adequados para cura de EPDM's na literatura^{3,44}, cerca de 2,5phr. Este teor de peróxido resulta em ligações cruzadas suficientes para o alcance do ótimo nas propriedades dos EPDM's. Já, os valores de resina fenólica indicados na literatura³ como adequados para a cura de EPDM, são superiores aos do peróxido, entre 7-10phr, sendo então os teores de resina fenólica utilizados para avaliação neste trabalho também próximos a estes valores.

Todos os TPV's (com exceção daqueles em que foi avaliada a influência do teor de plastificante) foram produzidos utilizando-se um teor de 40phr de plastificante tipo parafínico.

Tabela VII. Esquema das composições elaboradas para avaliação do teor ótimo de agente de cura para EPDM (Etapa I)

Variável		Composição resumida
Agente de cura	Teor de Peróxido	EPDM 1 + óleo parafínico + 1,0phr de peróxido
		EPDM 1 + óleo parafínico + 2,0phr de peróxido
		EPDM 1 + óleo parafínico + 4,0phr de peróxido
		EPDM 1 + óleo parafínico + 4,0phr de peróxido + 1,0phr TAC
	Teor de Resina Fenólica	EPDM 1 + óleo parafínico + 2,0phr de resina fenólica
		EPDM 1 + óleo parafínico + 4,0phr de resina fenólica
		EPDM 1 + óleo parafínico + 6,0phr de resina fenólica
		EPDM 1 + óleo parafínico + 8,0phr de resina fenólica
EPDM 1 + óleo parafínico + 10,0phr de resina fenólica		

Após esta etapa de avaliação dos dois sistemas de cura selecionados em diferentes teores na cura da elastômeros de EPDM, foram então elaborados os diferentes TPV's (Etapas II, III e IV). As Tabelas Tabela VIII, IX e X apresentam as etapas desenvolvidas para avaliação dos TPV's.

Tabela VIII. Esquema das composições elaboradas para avaliação da microestrutura dos polímeros (Etapa II)

Variável		Composição resumida
Polímero	Polipropileno	PPH + EPDM 1 + óleo parafínico + peróxido
		PPC1 + EPDM 1 + óleo parafínico + peróxido
		PPC2 + EPDM 1 + óleo parafínico + peróxido
	EPDM	EPDM 1 + PPH + óleo parafínico + peróxido
		EPDM 2 + PPH + óleo parafínico + peróxido
		EPDM 3 + PPH + óleo parafínico + peróxido

Tabela IX. Esquema das composições elaboradas para avaliação do sistema de cura (Etapa III)

Variável		Composição resumida
Sistema de Cura	Peróxido	EPDM 1 + PPC1 + óleo parafínico
		Sem peróxido Com 1,0; 2,0; 4,0 e 6,0 phr de peróxido
	Resina fenólica ¹	EPDM 1 + PPH + óleo parafínico
		Sem peróxido Com 1,0; 2,0; 4,0 e 6,0 phr de peróxido
		Sem resina Com 1,25; 2,5; 5,0; e 10,0 phr de resina

1) Foram avaliados somente TPV's a base de PP homopolímero em função de este polipropileno apresentar as melhores propriedades na avaliação realizada com cura via peróxido.

Tabela X. Esquema das composições elaboradas para avaliação dos aditivos (Etapa IV)

Variável	Composição resumida
Sistema de proteção e coagente	TAC + PPH + EPDM1 + óleo parafínico + peróxido Antioxidante + PPH + EPDM1 + óleo parafínico + peróxido
Plastificante	Sem óleo parafínico + PPH + EPDM1+ peróxido 40php de óleo parafínico + PPH + EPDM1+ peróxido 80php de óleo parafínico + PPH + EPDM1+ peróxido
Carga	Sem carga + PPH + EPDM1+ óleo parafínico + peróxido 15php carga 1 + PPH + EPDM1+ óleo parafínico + peróxido 15php carga 2 + PPH + EPDM1+ óleo parafínico + peróxido 22,5php carga 1 + PPH + EPDM1 + óleo parafínico + peróxido

Na Etapa I as seguintes composições foram então definidas:

- 03 misturas para avaliação do teor de peróxido nos teores de 1, 2 e 4phr (Tabela XI);
- 01 mistura para avaliação da influência do coagente na cura da borracha de EPDM com peróxido (Tabela XI);
- 05 misturas para a avaliação da influência do teor de resina fenólica nos teores de 2, 4, 6, 8 e 10phr (Tabela XII).

Tabela XI. Formulações para a avaliação da influência do teor de peróxido e coagente em um composto de EPDM (Etapa I)

Ingredientes	EPDM1/ DCP 1phr	EPDM1/ DCP 2phr	EPDM1/ DCP 4phr	EPDM1/ DCP 4phr/TAC 1phr
EPDM 1	100,00	100,00	100,0	100,0
Óleo parafínico Flexpar 848	40,0	40,0	40,0	40,0
Peróxido Dicumila 99%	1,0	2,0	4,0	4,0
Coagente TAC GR 70	-	-	-	1,0
Total	141,0	142,0	144,0	145,0

Tabela XII. Formulações para a avaliação da influência do teor de resina fenólica em um composto de EPDM (Etapa I)

Ingredientes	EPDM1/ RES 2	EPDM1/ RES 4	EPDM1/ RES 6	EPDM1/ RES 8	EPDM1/ RES 10
EPDM 1	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Óleo parafínico	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
Resina SP 1045	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
Cloreto de estanho	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
Total	143,7	145,7	147,7	149,7	151,7

Na Etapa II, as seguintes composições foram definidas para avaliação das diferentes microestruturas:

- microestrutura do PP: TPV's com dois grades de PPC e outro com PPH (Tabela XIII);

- microestrutura do EPDM: TPV's com EPDM's com diferentes teores de eteno e viscosidades (Tabela XIV).

Para a avaliação da influência da microestrutura do EPDM foi utilizado o PPH como fase termoplástica. Já, para a avaliação da influência da microestrutura do PP foi utilizado o EPDM1 como fase elastomérica.

Foi utilizada a proporção de PP/EPDM de 40/60 por já existirem inúmeros estudos comprovando esta ser uma proporção adequada para o alcance do ótimo das propriedades^{7,38,45}.

Tabela XIII. Formulações para avaliação dos TPV's com peróxido variando-se o tipo de PP

Ingredientes	PPH 40/ EPDM1 60	PPC1 40/ EPDM1 60	PPC2 40/ EPDM1 60
PPH¹	40,0	-	-
PPC 1¹	-	40,0	-
PPC 2¹	-	-	40,0
EPDM 1	60,0	60,0	60,0
Antioxidante ²	3,0	3,0	3,0
Óleo parafínico	40,0	40,0	40,0
Peróxido Dicumila 99%	4,0	4,0	4,0
Coagente TAC	2,0	2,0	2,0
Total	149,0	149,0	149,0

(1) Índice de fluidez (230°C/2,16kg): PPH = 40g/10min; PPC1 = 12g/10min e PPC2 = 20g/10min

(2) Mistura 1/1 dos antioxidantes Irganox 1076 e Irgafós 168

Tabela XIV. Formulações para avaliação dos TPV's com peróxido variando-se o tipo de EPDM

Ingredientes	PPH40/ EPDM1 60	PPH40/ EPDM2 60	PPH 40/ EPDM3 60
Polipropileno Homopolímero	40,0	40,0	40,0
EPDM 1¹	60,0	-	-
EPDM 2¹	-	60,0	-
EPDM 3¹	-	-	60,0
Antioxidante ²	3,0	3,0	3,0
Óleo parafínico	40,0	40,0	40,0
Peróxido Dicumila 99%	4,0	4,0	4,0
Coagente TAC	2,0	2,0	2,0
Total	149,0	149,0	149,0

(1) EPDM 1: teor de eteno de 48%; EPDM 2: teor de eteno de 54% e EPDM 3: teor de eteno de 70%

(2) Mistura 1/1 dos antioxidantes Irganox 1076 e Irgafós 168

Para a realização da Etapa III, as composições desenvolvidas foram:

- TPV's com diferentes teores de peróxido utilizando PPH (Tabela XV);
- TPV's com diferentes teores de peróxido utilizando PPC2(Tabela XVI);
- TPV's com diferentes teores de resina fenólica utilizando PPH (Tabela XVII).

Os teores de peróxido foram calculados sobre o total de polímero, sendo que, considerando-se somente o teor de EPDM, os teores de 1; 2; 4 e 6phr de peróxido correspondem a 1,7; 3,0; 6,7 e 10phr, respectivamente.

Os teores de resina também foram calculados em cima do total de polímero, sendo que, considerando-se somente o teor de EPDM, os teores de 1,25; 2,5; 5,0 e 10,0phr de resina fenólica correspondem a 2,1; 4,2; 8,3 e 16,7phr, respectivamente.

Tabela XV. Formulações para avaliação do teor de peróxido nas propriedades do TPV

PPH/EPDM1

Ingredientes	PPH40/ EPDM1 60 (blenda)	PPH40/ EPDM1 60/ PEROX 1	PPH40/ EPDM1 60/ PEROX 2	PPH40/ EPDM1 60/ PEROX 4	PPH40/ EPDM1 60/ PEROX 6
PPH	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
EPDM 1	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0
Óleo parafínico	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
Peróxido Dicumila 99%	-	1,0	2,0	4,0	6,0
Coagente TAC	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Total	142,0	143,0	144,0	146,0	148,0

Tabela XVI. Formulações para avaliação do teor de peróxido nas propriedades do TPV

PPC2/EPDM1

Ingredientes	PPC2 40/ EPDM1 60 (blenda)	PPC2 40/ EPDM1 60/ PEROX 1	PPC2 40/ EPDM1 60/ PEROX 2	PPC2 40/ EPDM1 60/ PEROX 4	PPC2 40/ EPDM1 60/ PEROX 6
PPC2	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
EPDM 1	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0
Óleo parafínico	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0
Peróxido Dicumila 99%	-	1,0	2,0	4,0	6,0
Coagente TAC	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Total	162,0	163,0	164,0	166,0	168,0

Tabela XVII. Formulações para avaliação do teor de resina fenólica e ativador do TPV PPH/EPDM1

Ingredientes	PPH40/ EPDM1 60 (blenda)	PPH40/ EPDM1 60/ RES 1,25	PPH40/ EPDM1 60/ RES 2,5	PPH40/ EPDM1 60/ RES 5	PPH40/ EPDM1 60/ RES 10	PPH40/ EPDM1 60/ RES 5/ZnO2
PPH	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
EPDM 1	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0
Óleo parafínico	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
Resina fenólica SP 1045	-	1,25	2,5	5,0	10,0	50
Cloreto de estanho	-	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Óxido de zinco	-	-	-	-	-	2,0
Total	140,0	142,3	143,5	146,0	151,0	148,0

Na Etapa IV, as seguintes composições foram então definidas para avaliação dos aditivos:

- sistema de proteção e coagente: TPV's com e sem a adição de sistema de proteção e coagente (Tabela XVIII);
- cargas de reforço: TPV's aditivados com sílicas de diferentes granulometrias e teores utilizando sílicas com tamanho médio de 40 e 10nm (Tabela XIX);
- plastificante: TPV's com diferentes teores de plastificante (Tabela XX).

Considerando-se os resultados obtidos nas etapas anteriores, para estas avaliações foram utilizados como fase termoplástica o PPH e como fase elastomérica o EPDM1.

Tabela XVIII. Formulações para avaliação dos TPV's PPH/EPDM1 variando-se o sistema de proteção e coagente

Ingredientes	PPH40/ EPDM 60	PPH40/ EPDM 60/TAC 2	PPH40/EPDM 60/ANTIOX 3
PPH1	40,0	40,0	40,0
EPDM 1	60,0	60,0	60,00
Óleo parafínico	40,0	40,0	40,0
Peróxido Dicumila 99%	4,0	4,0	4,0
Antioxidante¹	-	-	3,0
Coagente TAC	-	2,0	-
Total	144,0	146,0	147,0

(1) Mistura 1/1 dos antioxidantes Irganox 1076 e Irgafós 168

Tabela XIX. Formulações para avaliação da influência da carga em TPV's PPH/EPDM1

Ingredientes	PPH40/ EPDM 60	PPH40/ EPDM 60/ Sílica40 15	PPH40/ EPDM 60/ Sílica10 15	PPH40/ EPDM60/ Sílica10 22,5
PPH	40,0	40,0	40,0	40
EPDM 1	60,0	60,0	60,0	60
Antioxidante ¹	3,0	3,0	3,0	-
Sílica 40²	-	15,0	-	-
Sílica 10²	-	-	15,0	22,5
Óleo parafínico	40,0	40,0	40,0	60,0
Peróxido Dicumila 99%	4,0	4,0	4,0	4,0
Coagente TAC	2,0	2,0	2,0	2,0
Total	149,0	164,0	164,0	188,5

(1) Mistura 1/1 dos antioxidantes Irganox 1076 e Irgafós 168

(2) Tamanho médio da partícula: 40nm para a Sílica 40 e 10nm para a Sílica 10

Tabela XX. Formulações para avaliar influência do teor de óleo em TPV's PPH/EPDM1

Ingredientes	PPH40/EPDM1 60/RES 5/PLAST 0	PPH40/EPDM1 60/RES 5/PLAST 40	PPH40/EPDM1 60/RES 5/PLAST 80
PPH	40,0	40,0	40,0
EPDM 1	60,0	60,0	60,0
Óleo parafínico	-	40,0	80,0
Resina SP 1045	5,0	5,0	5,0
Cloreto de estanho	1,0	1,0	1,0
Total	106,0	146,0	186,0

5.4 CARACTERIZAÇÃO

Para a caracterização dos TPV's obtidos utilizaram-se os equipamentos, com exceção da microscopia, disponíveis nos laboratórios do Centro Tecnológico de Polímeros SENAI.

5.4.1 Inchamento

As medidas de inchamento (Q) foram realizadas com a imersão e inchamento das amostras em tolueno. As amostras testadas foram inicialmente extraídas em tolueno, para a retirada dos extraíveis que poderiam interferir nas massas finais das amostras. Após foram secas, pesadas e imersas no solvente na temperatura de laboratório ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) por 48h de forma a atingir o estado de equilíbrio, para então serem retiradas do solvente e pesadas novamente.

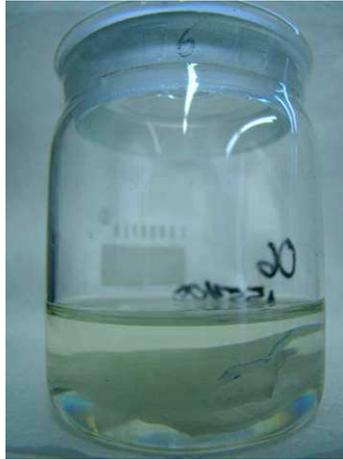


Figura 37. Amostras imersas para avaliação do grau de cura após inchamento em tolueno

A Equação 6 descreve o cálculo do Inchamento, em percentual.

$$Q = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

Q = grau de inchamento, %

m_f = massa após imersão, gramas

m_i = massa antes da imersão, gramas

5.4.2 Avaliação da Desintegração em Tolueno Quente

Para avaliação da desintegração dos TPV's obtidos em solvente, aqueceu-se tolueno em um béquer até a temperatura de ebulição, após, a amostra de TPV com dimensões aproximadas de 20x20x2mm foi imersa no tolueno quente por 2 min. Foram então realizadas avaliações visuais da parte dissolvida e da parte não dissolvida, quando existente.

5.4.3 Cristalinidade

A norma utilizada para a determinação da cristalinidade foi a ASTM D 3418⁸³, com uma taxa de aquecimento/resfriamento de 10°C/min e panela de alumínio não hermética. O equipamento utilizado foi o DSC da Thermal Analyses modelo Q100.

A cristalinidade dos polímeros geralmente é da ordem de 20 a 70% e é determinada empregando-se a relação²⁷:

$$\text{Cristalinidade, \%} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times 100 \quad \text{Equação 7.}$$

Onde:

ΔH_f = Entalpia de fusão da amostra, em Joule/grama

ΔH_f^0 = Entalpia de fusão de um polímero hipoteticamente 100% cristalino, em Joule/grama

No caso de Polipropileno, o valor mais freqüentemente mencionado na literatura para o ΔH_f^0 é 209 J/g²⁷.

Deve-se considerar aqui que na avaliação da cristalinidade dos TPV's obtidos, foi necessário corrigir o resultado obtido, que considerou o calor de fusão em Joule/grama para toda a amostra (fase elastomérica e termoplástica). Para efeitos do cálculo da cristalinidade, deve-se considerar somente a fase termoplástica do TPV.

5.4.4 Avaliação da Dureza Shore A

A dureza dos TPV's desenvolvidos foi medida utilizando o durômetro escala Shore A, marca Bareiss, conforme procedimento descrito na norma ASTM D2240⁷³. A medida foi tomada após 1 segundo de penetração da ponteira do durômetro na amostra e a espessura mínima da amostra para a determinação da dureza foi de 6mm.

5.4.5 Avaliação de Tensão e Alongamento na Ruptura

O método para realização do ensaio de tração utilizado foi o descrito na norma ASTM D 412⁷⁴, corpo de prova tipo C. As medidas foram obtidas em equipamento da marca EMIC, modelo DL 5000.

5.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para avaliação da morfologia dos compostos por MEV as amostras foram inicialmente imersas em xileno quente por 2 minutos para extração superficial da fase PP não curada (no caso dos TPV's), podendo, no caso da blenda de PP/EPDM, também extrair a fase elastomérica não curada. Após secas, as amostras foram cobertas com uma camada de ouro para tornar a superfície condutiva, e visível ao microscópio eletrônico. Os microscópios eletrônicos de varredura utilizados foram da marca Shimadzu SSX-550, disponível no Centro Tecnológico de Mecânica de Precisão – SENAI e Jeol JSM-6060 do Centro de Microscopia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, ambos operando com as seguintes características:

- voltagem de aceleração 10 e 15kV com canhão de elétrons com filamento de tungstênio;
- faixa de voltagem de ionização: 0-2.200V.

As imagens das amostras irradiadas com elétrons foram obtidas dos elétrons secundários. Os tamanhos dos domínios elastoméricos foram definidos com o uso do software AnalySIS Starter Olympus 5.1. As medidas das dimensões dos domínios foram tomadas manualmente, em função de, em algumas imagens, o software não detectar automaticamente os limites dos domínios elastoméricos, pois estes não formavam esferas perfeitas. Para a medida manual a imagem foi dividida em 9 quadrantes, sendo de cada quadrante obtidas, no mínimo, três dimensões. O resultado expresso representa a média destas determinações.

5.4.7 Exposição a Alta Temperatura

O método consiste em expor corpos de prova ao calor na temperatura de 70°C por 70h, após este período, são então medidas suas propriedades físicas de dureza (ASTM D2240⁷³), tensão

e alongamento na ruptura (ASTM D412⁷⁴), conforme procedimento descrito na norma ASTM D573⁷⁵. Estas propriedades do material degradado são então comparadas com as propriedades originais dos corpos-de-prova e a variação é calculada conforme segue:

$$P = [(A - O) / O] \times 100 \quad \text{Equação 8.}$$

Onde:

P = Percentual da mudança na propriedade ou variação de propriedade

A = Valor após envelhecimento

O = Valor original

No caso da dureza, a variação foi determinada apenas subtraindo o valor da dureza após a exposição ao calor (P_f) pelo valor inicial da mesma (P_0), ou seja $\Delta Dureza = P_0 - P_f$.

5.4.8 Resistência à Abrasão

Um corpo de prova do elastômero a ser analisado é deslocado numa determinada trajetória de fricção sobre um papel esmeril de teste, sob força de compressão e velocidade constantes, conforme orientações da norma ISO 4649⁷⁹. O papel esmeril de teste encontra-se sobre um cilindro rotativo. Determina-se a perda de massa do corpo de prova. O índice de ataque do papel esmeril de teste é determinado como perda de massa do elastômero de referência da mesma maneira e deve situar-se numa faixa estabelecida (180-210mg), conforme orientações da norma ISO 4649⁷⁹. A perda de massa do elastômero a ser analisado é convertida na perda de volume com o auxílio da densidade, determinada pelo método hidrostático conoforme ISO 2781⁸⁴.

A perda de massa (valor médio de 5 valores individuais) é convertida para perda de volume com o auxílio da densidade; a perda de volume é corrigida pelo desvio do índice de ataque do papel esmeril de teste em relação ao índice de ataque teórico. Para isso, tem-se:

$$A = \frac{\Delta m \cdot S_0}{d \cdot S} \quad \text{Equação 9.}$$

Onde:

A = abrasão, mm³

Δm = perda de massa da amostra, mg

d = densidade da amostra, g/cm³

S₀ = índice de ataque teórico (200 mg)

S = índice de ataque da lixa, mg

O “índice de ataque da lixa” de teste deve ser apurado com a ajuda do elastômero de referência antes de cada série de ensaios. Na passagem deste elastômero de referência sobre a lixa, a perda de massa deverá ficar entre 180 e 220mg, caso contrário, uma nova lixa deverá ser utilizada.

O ensaio de resistência à abrasão foi realizado em um equipamento da marca Maqtest.

5.4.9 Propriedades Viscoelásticas de Elastômeros

5.4.9.1 Determinação das Propriedades Viscoelásticas por Ensaio Dinâmico Mecânico em RPA

O Rubber Process Analyser (RPA) é um aparelho de teste reológico dinâmico mecânico (DMRT) munido de uma câmara de teste selada, que facilita, assim, o carregamento das amostras de borracha e permite a realização de testes em uma ampla faixa de ângulos de deformação ($\pm 0,05^\circ$ a $\pm 90^\circ$) e frequências (0,1 a 2000 cpm) normalmente maior do que a permitidas em outros DMRT's⁸¹. A temperatura pode ser variada de modo a reproduzir melhor a condição de processamento e/ou aplicações do produto final.

O RPA deforma a amostra por oscilação cisalhante senoidal, atingindo um máximo de cisalhamento de 30s⁻¹.

Apesar do seu nome comercial, Analisador de Processamento de Borracha, o RPA foi projetado para medir as propriedades de polímeros não reticulados, composições não curadas e curadas⁸⁴⁻⁸⁸.

A cavidade de amostra do RPA é constituída por dois blocos em formato cônico, com ranhuras para fixar a amostra, evitando assim, o seu deslizamento. Sua geometria é a mesma do reômetro MDR (*Movement Die Rheometer*), conforme já apresentado na Figura 27.

Aplica-se uma deformação senoidal harmônica (sinal de entrada ou deformação) sendo registrado o torque resultante (sinal de saída), porém, defasado em relação ao sinal de entrada por um ângulo chamado de delta (δ), conforme gráfico apresentado na Figura 24. No entanto, no RPA, o ângulo de fase não é medido, de fato, mas é assumido que a deformação senoidal produz uma resposta de torque senoidal complexa (S^*), considerando que o material testado fornece uma resposta viscoelástica linear, nas condições de teste selecionadas. O sinal de torque complexo S^* (t, ω) é inicialmente tratado de maneira que durante um ciclo, muitos valores discretos são lidos em períodos iguais na escala de tempo. Para qualquer valor de torque complexo (senoidal), tem-se como válida a relação expressa na Equação 10.

$$S(t, \omega) = S^* \sin(\omega t + \delta) = S' \sin(\omega t) + S'' \cos(\omega t) \quad \text{Equação 10.}$$

As medidas podem ser realizadas em diferentes temperaturas: 60, 80 e 100°C. O material foi inicialmente fundido na cavidade fechada, resfriado, para posterior medição, conforme esquema apresentado na Figura 38. Os parâmetros de teste foram definidos em função das deformações e frequências em que se esperam que estes materiais venham a trabalhar. As seguintes condições de ensaio foram aplicadas:

- deformação: 7%;
- frequência: 10Hz;
- temperaturas: 60, 80 e 100°C.

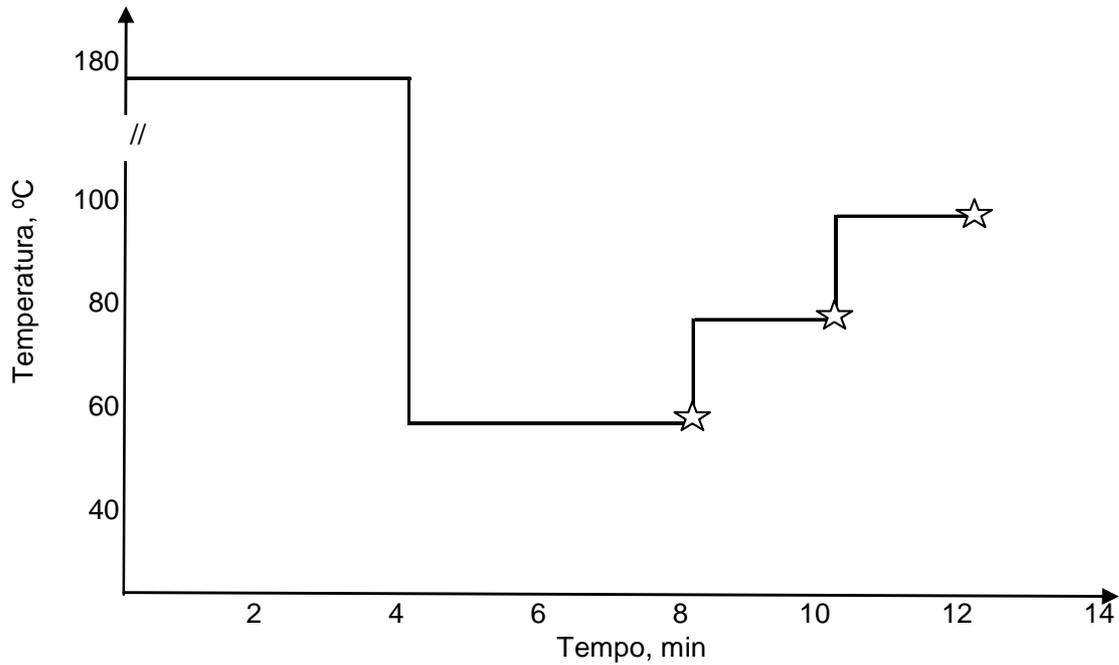


Figura 38. Evolução da temperatura em função do tempo nas medidas dinâmico-mecânicas em RPA

Desta avaliação, os seguintes resultados foram obtidos:

- módulo elástico (G'), em kPa;
- módulo viscoso (G''), em kPa;
- módulo complexo (G^*), em kPa;
- tan delta (G''/G'), adimensional.

A viscosidade complexa (η^*) também pôde ser calculada, utilizando as seguintes expressões⁸⁹:

$$|\eta^*| = \sqrt{\eta'^2 + \eta''^2} \quad \text{Equação 11.}$$

$$\eta' = \frac{G''}{\omega}$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega}$$

Onde:

η^* = viscosidade complexa, Pa·s

η' = viscosidade dinâmica, Pa·s

η'' = viscosidade imaginária, Pa·s

ω = velocidade angular, rad/s

Para a deformação de 7% e frequência de deformação de 20Hz, a taxa de cisalhamento utilizada para a medida da viscosidade complexa é de $9s^{-1}$.

O ensaio foi realizado em um equipamento RPA da Alpha Technologies, modelo RPA 2000.

5.4.9.2 Determinação das Propriedades Viscoelásticas por Ensaio Mecânico Dinâmico em um Artefato obtido a partir do TPV

De forma a se reproduzir uma possível aplicação do TPV desenvolvido, produziu-se uma “peça” em TPV na forma de um cilindro, com dimensões de 16mm de diâmetro e 6mm de altura. Essa peça foi submetida a condições mecânico-dinâmicas em diferentes temperaturas. As propriedades elástica e viscosa foram monitoradas sob diferentes temperaturas.

O ensaio foi realizado em uma máquina MTS 831.50 – Dynamic Characterization Test System (Figura 39), que possui um atuador servo-hidráulico responsável pela aplicação da força, um sensor de deslocamento do tipo indutivo (LVDT) responsável pela medição da posição do atuador, uma célula de carga responsável pela medição da força transmitida por cada peça, uma câmara térmica para condicionamento do corpo de prova na temperatura de ensaio e 2 platôs planos entre os quais foram posicionadas as amostras.

Os seguintes parâmetros de ensaio foram utilizados:

- temperaturas de ensaio: de 40; 50; 60;70; 80; 90; 100, 110 e 120°C;
- deformação média de compressão: 10%;
- amplitude de deformação: $\pm 0,1$ mm;
- frequência de teste: 10 Hz;
- taxa de elevação da temperatura: 1°C/min
- tempo de estabilização a cada 10°C: 30min

Foram obtidos os valores tan delta, módulo elástico (K'), módulo viscoso (K'') e módulo complexo (K^*).

a)



b)



Figura 39. MTS preparado para o ensaio (a) e corpo de prova entre os platôs (b)

5.4.10 Curva Reométrica

Para determinação das propriedades de cura, foi utilizado o equipamento MDR (*Movement Die Rheometer*), que possui a cavidade de ensaio com o mesmo dimensional do RPA, mantendo-se constantes a temperatura, frequência de oscilação (1,7Hz), deformação máxima (0,5°) e tempo de ensaio (15min).

Conforme descrito anteriormente (3.1.10), os seguintes parâmetros são obtidos da curva reométrica:

- Torque Máximo (MH);
- Torque Mínimo (ML);
- Tempo de "Scorch" ou Pré-vulcanização (t_{s1});
- Tempo Ótimo de Vulcanização (t_{90}).

O ensaio foi realizado em um equipamento RPA da Alpha Technologies, modelo RPA2000.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Elastômeros termoplásticos vulcanizados a base de PP/EPDM, na proporção de 40/60 em massa foram obtidos em câmara de mistura, onde os fatores microestrutura dos polímeros, teor e natureza dos agentes reticulantes, do plastificante, sistema de proteção e cargas foram avaliados, visando a otimização dos ingredientes das formulações de TPV's com relativa baixa dureza (abaixo de 80 Shore A) e com características de materiais *soft touch*.

Para o desenvolvimento das formulações seguiram-se as metodologias descritas anteriormente, baseadas em procedimentos apresentados por autores que alcançaram relativo êxito na obtenção de TPV's com uma relação propriedade x processabilidade adequadas³⁸.

Os resultados são aqui avaliados considerando-se as propriedades reológicas e térmicas, as características de cura, comportamento frente a solventes, propriedades físico-mecânicas, resistência térmica e propriedades dinâmico-mecânicas.

6.1 ETAPA I - INFLUÊNCIA DO TEOR DOS AGENTES DE RETICULAÇÃO EM COMPOSTOS DE EPDM

6.1.1 Influência do Teor de Peróxido

Com o objetivo de se determinar a influência do teor de peróxido na reticulação do EPDM1, foram elaboradas composições a base de EPDM1 com diferentes teores de peróxido. Os compostos obtidos foram curados através do sistema convencional e avaliados quanto às suas propriedades de reticulação e físico-mecânicas.

A Figura 40 apresenta as curvas reométricas obtidas dos compostos. O formato da curva reflete a cinética da reação de reticulação.

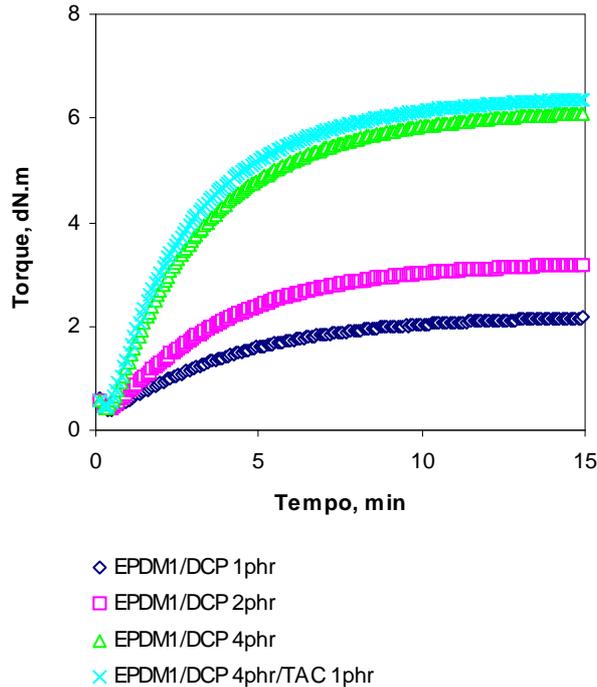


Figura 40. Curvas reométricas dos compostos de EPDM1 avaliados na temperatura de 170°C

A partir das curvas reométricas, definiram-se então os parâmetros de torque mínimo e máximo, tempo de scorch e tempo ótimo de reticulação, os quais encontram-se na Tabela XXI. Tomando-se como referência o maior torque máximo, observa-se que o teor de 4phr de peróxido foi o que apresentou a maior eficiência na reticulação. Os valores de t_{s1} e t_{90} também diminuiram na medida em que se aumentou o teor do agente de cura. O teor de 4phr peróxido é superior ao usualmente utilizado para compostos de EPDM, que fica em torno de 2,5phr^{3,44}. A adição de 1phr do coagente TAC resultou em uma reticulação cerca de 6% superior, considerando-se o valor do torque máximo registrado. Não se observaram variações significativas nas demais propriedades para este TPV.

Tabela XXI. Parâmetros de cura em um composto de EPDM1 com diferentes teores de peróxido e coagente

Propriedades	EPDM1/DCP 1phr	EPDM1/DCP 2phr	EPDM1/DCP 4phr	EPDM1/DCP 4phr/TAC 1phr
Torque mínimo (ML), dN.m	0,4	0,4	0,4	0,4
Torque máximo (MH), dN.m	2,2	3,2	6,1	6,4
Tempo de scorch (t_1), min	3,9	2,2	1,1	1,0
Tempo ótimo de cura (t_{90}), min	9,0	8,4	7,6	7,1

Na Tabela XXII são apresentadas algumas propriedades dos dois compostos de EPDM, os resultados evidenciam:

- os baixos valores na dureza e nas propriedades físico mecânicas dos compostos de EPDM, típicos de compostos de EPDM sem carga e com óleo;
- a diminuição do alongamento na ruptura no composto aditivado com o TAC;
- a não influência do TAC nas propriedades físico mecânicas, quando comparado ao composto sem a adição do coagente (aqui, deve-se considerar, que ambos os valores de tensão na ruptura apresentaram-se muito baixos para um composto de borracha).

De forma contrária ao que se esperava, segundo descrito por Duin^{42,43}, a adição do coagente na cura com peróxido não resultou em um incremento nas propriedades do material, mostrando-se pouco eficiente para esta aplicação.

Tabela XXII. Propriedades dos compostos de EPDM1 reticulados com peróxido e coagente

Propriedade	EPDM1/DCP 4phr	EPDM1/DCP 4phr/TAC 1phr
Dureza Shore A, pontos	34	37
Módulo a 100% de deformação, MPa	0,6	0,7
Tensão na Ruptura, MPa	1,4	0,9
Alongamento na ruptura, %	330	160

6.1.2 Influência do teor de resina fenólica

De forma a se avaliar o efeito do teor de resina fenólica na reticulação da borracha de EPDM1, foram elaboradas composições com diferentes teores da mesma. Os compostos foram curados através do sistema convencional e avaliados através das propriedades de cura por curva reométrica. A Figura 41 apresenta as curvas reométricas obtidas e a Tabela XXIII os parâmetros dela obtidos.

A partir dos valores de torque máximo extraídos das curvas reométricas (Tabela XXIII), pode-se observar que teores de 4phr já se mostraram adequados para cura de compostos de EDPM1. Teores acima de 6phr de resina resultaram em pouca ou nenhuma alteração no torque máximo obtido ao final da curva.

Conforme esperado, os valores de $t_{s,1}$ diminuíram com a o aumento do teor de resina fenólica. Já, de forma contrária, os valores de t_{90} aumentaram com a adição da resina fenólica,

possivelmente este comportamento deve-se à necessidade de um maior tempo para se atingir uma estabilização no torque máximo dos compostos avaliados.

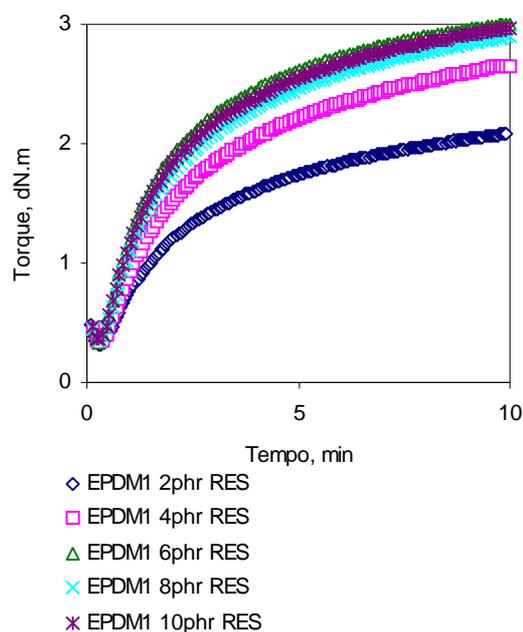


Figura 41. Curvas reométricas dos compostos de EPDM1 com diferentes teores de resina fenólica

Tabela XXIII. Parâmetros de cura dos compostos de EPDM1 com diferentes teores de resina fenólica

Propriedade	EPDM1/ RES 2phr	EPDM1/ RES 4phr	EPDM1/ RES 6phr	EPDM1/ RES 8phr	EPDM1/ RES 10phr
Torque mínimo (ML), dN.m	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4
Torque máximo (MH), dN.m	2,1	2,9	3,2	3,1	3,2
Tempo de scorch (t_{s1}), min	2,4	1,6	1,1	1,3	1,2
Tempo ótimo de cura (t_{90}), min	6,9	9,4	7,9	8,8	8,6

As propriedades de dureza Shore A, tensão e alongamento na ruptura são apresentadas na Tabela XXIV. Na avaliação das propriedades podem-se observar os baixos valores nestas propriedades, as quais são ainda menores aos valores obtidos com a cura via peróxido. (Tabela XXII).

Tabela XXIV. Propriedades de um composto de EPDM1 reticulado com 4phr de resina fenólica

Propriedade	EPDM1/RES 4phr
Dureza Shore A, pontos	25
Tensão na deformação de 100%, MPa	0,4
Tensão na ruptura, MPa	0,9
Alongamento na ruptura, %	470

6.2 ETAPA II – INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA DOS POLÍMEROS NAS PROPRIEDADES DOS TPV'S

6.2.1 Efeito da Microestrutura do Polipropileno

Dado a grande variedade de polipropilenos disponíveis no mercado e os processos de síntese hoje utilizados, justifica-se o estudo da influência de suas propriedades nos TPV's obtidos a partir dos mesmos. Neste estudo avaliou-se a influência da microestrutura da fase termoplástica (a qual reflete-se no grau de cristalinidade) e do índice de fluidez, utilizando-se os polipropilenos comerciais identificados como PPH, PPC1 e PPC2.

Foram adicionados 40phr de plastificante nos TPV's, os quais foram curados com 4phr de peróxido e 2phr de coagente, conforme formulações apresentadas na Tabela XIII.

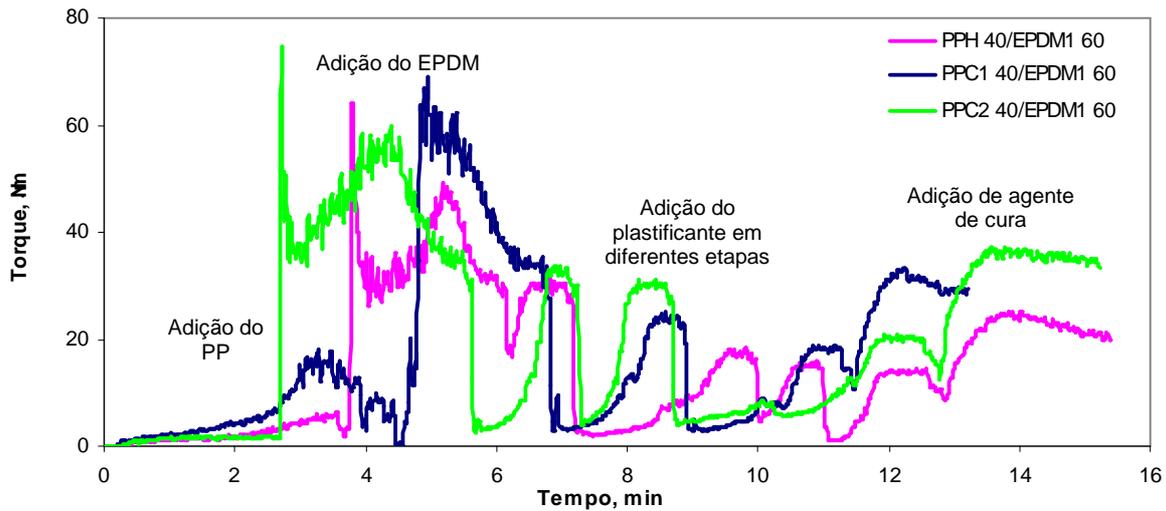
Durante o processamento dos TPV's a evolução do torque em função do tempo foi monitorada (Figura 42a).

Em função (1) do alto teor de óleo incorporado nos TPV's necessário para obtenção de TPV's de baixa dureza e (2) do tempo necessário em cada uma das etapas para incorporação do óleo e estabilização do torque para a adição de outra porção de óleo ou carga ser diferentes para as misturas avaliadas, a adição dos curativos e, conseqüentemente, a cura dos TPV's, ocorreram em tempos diferentes.

Observa-se na região entre 6 e 12 minutos da Figura 42a tempos diferentes de estabilização do torque após a adição do óleo. Isto ocorre pois, neste estágio, as paredes da câmara de mistura ficam coberta de óleo, formando-se uma película entre as paredes metálicas da câmara e o composto. A mistura, pressionada pelos rotores contra as paredes da câmara, inicia a incorporação do óleo com um aumento do torque em alguns segundos de diferença para cada mistura.

Sendo assim, para uma avaliação comparativa mais adequada, foi necessária uma correção na escala de tempo das curvas de forma a que todos os TPV's a serem avaliados comparativamente iniciem a cura na mesma escala de tempo, conforme se observa na Figura 42b. Nela, é possível se observar de forma mais clara e comparativa, a região de cura dos diferentes TPV's.

a)



b)

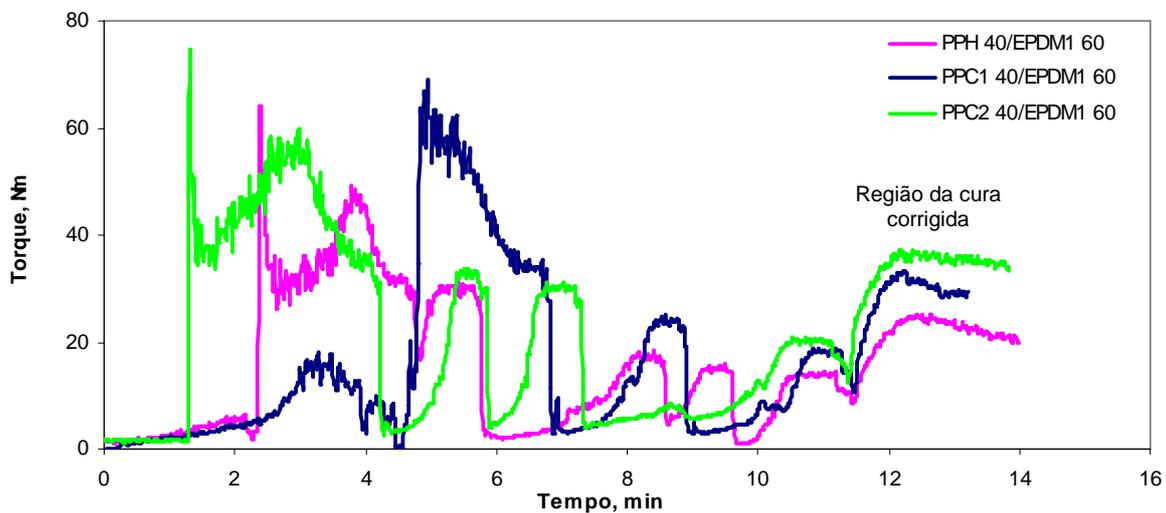


Figura 42. Monitoramento do torque de diferentes TPV's obtidos com diferentes PP's: a) tempo total, sem correção e b) com deslocamento das curvas no eixo x em função da região de cura

Observando-se a variação do torque nas diferentes etapas da mistura (Figura 42b) observa-se que o torque na região inicial (blenda PP+EPDM) é similar para os três compostos e que, na medida em que se adiciona o plastificante, ocorre um decaimento desigual do torque para os três compostos.

Com base nestes valores pode-se concluir que a adição do plastificante resultou em um efeito de redução da viscosidade maior no TPV preparado com o PPH. Este efeito deve-se, possivelmente, a uma maior absorção do plastificante quando se utiliza o PP heterofásico (PPC), onde a fase EPR também absorve parte do plastificante adicionado, fazendo com que a viscosidade da fase PP, com menos plastificante, decaia menos que na composição obtida com o PPH.

A evolução das viscosidades individual de cada fase e do TPV resultante pode ser entendida conforme esquema proposto na Figura 43.

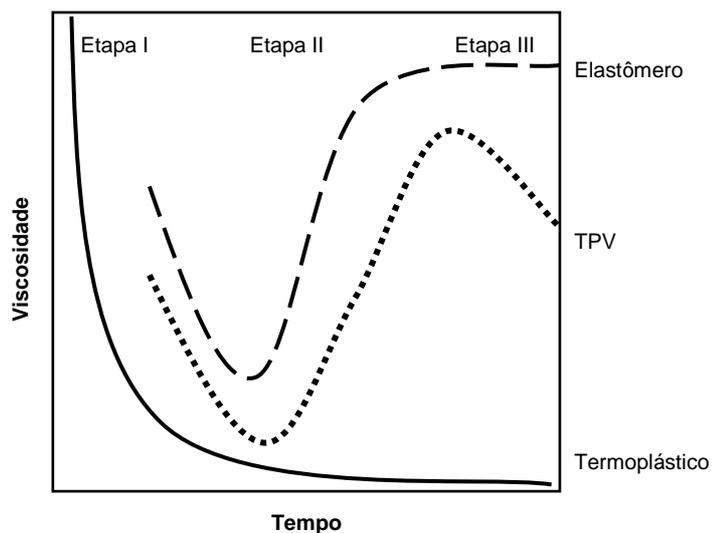


Figura 43. Modelo da evolução das viscosidades da fase termoplástica, elastomérica e do TPV resultante, considerando-se constantes a temperatura e cisalhamento

Com base nas curvas individuais de cada fase e do TPV obtido, pode-se concluir que:

- Fase termoplástica: no início do processo (Etapa I), funde pela ação do calor e cisalhamento, baixando a viscosidade da mesma, que permanece baixa até o final do processo (Etapa III);
- Fase elastomérica: apresenta inicialmente uma alta viscosidade (Etapa I) que, pela ação do calor e cisalhamento, baixa, porém não a níveis tão baixos quanto ao da fase

termoplástica. Neste estágio (Etapa II) a fase elastomérica e a termoplástica apresentam valores de viscosidade próximos. A viscosidade da fase elastomérica volta a aumentar com a adição dos agentes de cura, que elevam a viscosidade da fase elastomérica devido ao processo de reticulação até um máximo, permanecendo constantes (Etapa III);

- TPV: apresenta viscosidade intermediária entre a fase elastomérica e termoplástica (Etapas I e II) até a ruptura da fase elastomérica contínua, resultando em um decréscimo da viscosidade do TPV (Etapa III).

A Figura 44 apresenta a influência da microestrutura do PP sobre a tensão em função da deformação. Já a Figura 45 apresenta os termogramas e as cristalinidades calculadas a partir da entalpia de fusão dos TPV's em função do tipo de PP. Salienta-se que para o cálculo da cristalinidade fez-se uma correção na entalpia de fusão obtida, considerando que o TPV é constituído de 40 partes de PP e 60 de EPDM, em massa.

Com base nestes resultados, pode-se concluir que o TPV obtido a partir do PP de maior cristalinidade (PPH) resultou em um TPV também com maior cristalinidade e apresentou os melhores resultados no que se refere à tensão e deformação na ruptura.

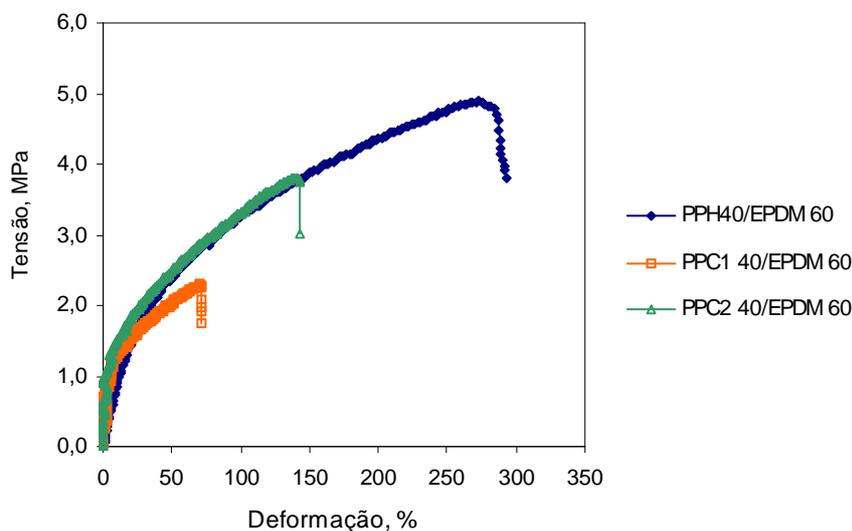
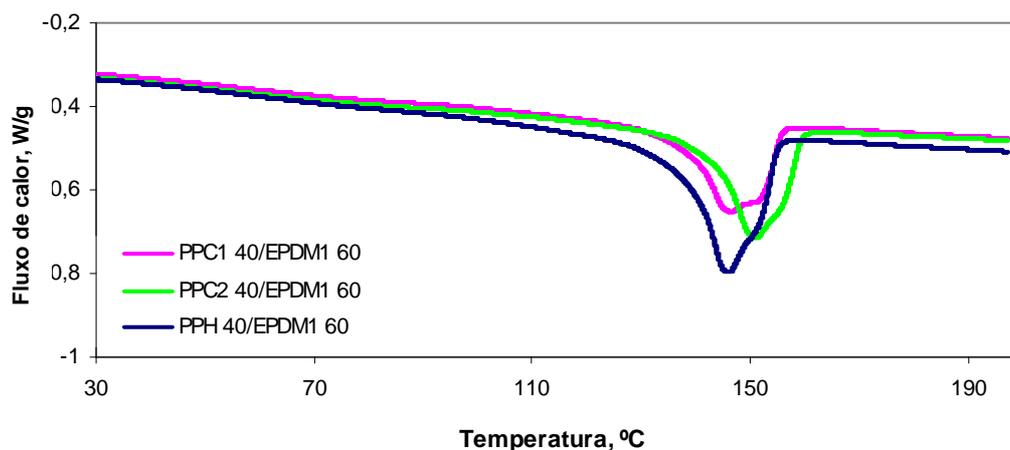


Figura 44. Curva tensão x deformação para os TPV's com diferentes PP's

Na análise do teor de cristalinidade da fase PP dos TPV's, observa-se uma redução da sua cristalinidade em relação ao PP puro (63% PPH; 43% PPC1 e 37% PPC2), possivelmente devido à maior dificuldade de formação dos retículos cristalinos do PP no TPV em função da presença do elastômero e plastificante.



TPV	ΔH de fusão, J/g	Cristalinidade calculada, %
PPH 40/EPDM1 60	25,5	30,5
PPC1 40/EPDM1 60	18,0	21,5
PPC2 40/EPDM1 60	20,2	24,1

Figura 45. Termogramas e cristalinidades calculadas para os TPV's com PP's de diferentes microestruturas

Na Tabela XXV são apresentados os resultados das propriedades físico-mecânicas, de inchamento e as temperaturas de amolecimento dos TPV's em função dos diferentes PP's. Comparando-se os resultados pode-se concluir que a dureza do TPV está diretamente relacionada com a dureza e a cristalinidade da fase termoplástica. PP's do tipo copolímero resultaram em materiais com dureza menor, mas também, com propriedades físico-mecânicas inferiores. Resultados similares foram encontrados nos estudos realizados por Nicolini⁷⁰.

Nos resultados de inchamento em tolueno os valores dos TPV's a base de PPH e PPC1 ficaram muito próximos e mais baixos que o TPV obtido com o PPC2, o PP com menor cristalinidade e conseqüentemente maior fase amorfa, conforme visto em 2.2.

Nos resultados de temperatura de amolecimento obtidos por DSC (Tabela XXV), não se observaram diferenças significativas entre os resultados obtidos.

Tabela XXV. Propriedades de TPV's com composição de PP/EDPM1 preparados em função da natureza do PP

Propriedades	PPH 40/ EPDM1 60	PPC1 40/ EPDM1 60	PPC2 40/ EPDM1 60
Dureza Shore A, pontos	74	61	69
Tensão na deformação de 50%, MPa	2,9	2,2	2,8
Tensão na deformação de 100%, MPa	4,1	-	3,4
Alongamento na ruptura, %	230	71	143
Tensão na ruptura, MPa	4,5	2,3	3,8
Inchamento em tolueno, 48h a 23°C, %	157	148	180
Temperatura de amolecimento, °C	146	146	151

Sendo assim, dentre os PP's avaliados, pode-se considerar que os PPC resultam em TPV's com durezas mais baixas e com propriedades mecânicas de tensão na ruptura inferiores aos TPV's a base de PPH.

6.2.2 Efeito da Microestrutura do EPDM

De forma a se avaliar também a influência do elastômero sobre as propriedades dos TPV's foram elaborados compostos utilizando EPDM's com diferentes microestruturas, onde se buscou, dentro dos tipos (*grades*) disponíveis no mercado, a variação no teor de eteno e na viscosidade do elastômero. Foi utilizado o PPH por este ter apresentado as melhores propriedades físico mecânicas na avaliação da influência da microestrutura da fase termoplástica. Foram adicionados 40php de plastificante e a reticulação foi realizada com 4php de peróxido e 2php de coagente, conforme formulações apresentadas na Tabela XIV.

A Figura 46 apresenta a evolução do torque em função do tempo para estes TPV's. Observa-se um maior torque em toda a evolução da curva para o TPV preparado com EPDM2, possivelmente, este comportamento deve-se à maior viscosidade Mooney deste elastômero dentre os avaliados.

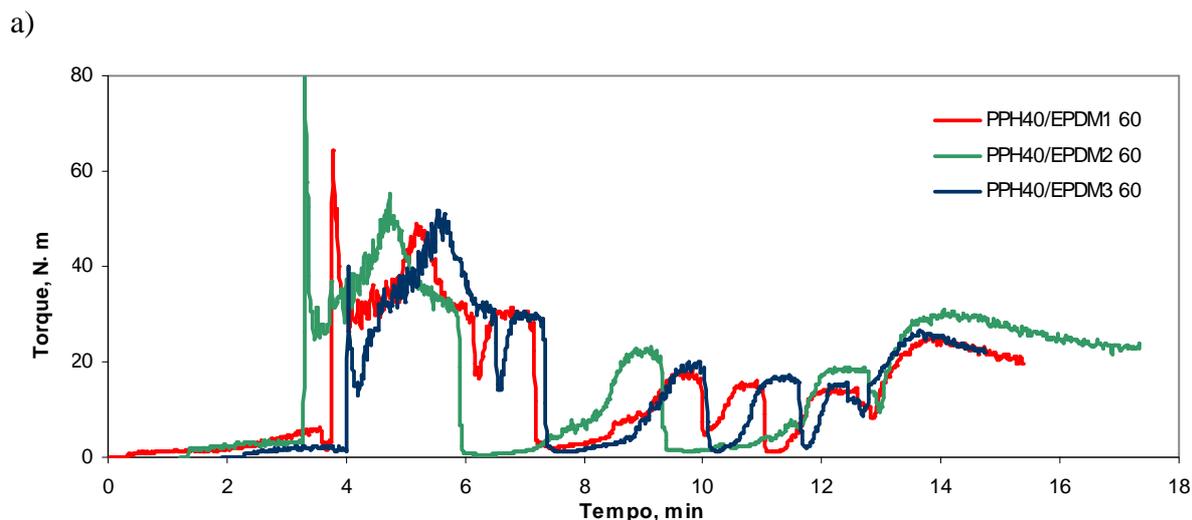


Figura 46. Evolução do torque em função do tempo para TPV's em função da natureza do EPDM

A Tabela XXVI apresenta os resultados dos ensaios físico mecânicos destes TPV's. Constatase que o TPV de menor dureza é obtido com o EPDM1, com menor teor de eteno e conseqüentemente, menor cristalinidade. As demais propriedades como módulo a 50 e 100%, tensão e alongamento na ruptura não sofreram variações significativas.

Tabela XXVI. Propriedades para TPV's com composição de PP/EDPM de 40/60 preparados com diferentes tipos de EPDM

Propriedades	PPH40/EPDM1 60 ¹	PPH40/EPDM2 60 ¹	PPH 40/EPDM3 60 ¹
Dureza Shore A, pontos	74	80	82
Tensão na deformação de 50%, MPa	3,0	3,2	3,0
Tensão na deformação de 100%, MPa	4,1	4,1	4,1
Tensão na ruptura, MPa	4,5	4,8	4,5
Alongamento na ruptura, %	140	160	130

(1) Teor de eteno EPDM 1 = 48%; EPDM 2 = 54% e EPDM 3 = 70%

Observa-se, com os resultados, que o teor de eteno no EPDM influenciou na rigidez e, conseqüentemente, na dureza do TPV obtido.

6.3 ETAPA III – INFLUÊNCIA DO TEOR DE AGENTE DE CURA SOBRE AS PROPRIEDADES DOS TPV’S

Considerando-se os resultados obtidos nas etapas anteriores, buscou-se agora avaliar o teor ótimo dos diferentes sistemas de cura (base peróxido e base resina fenólica) para a cura dos TPV’s com 40php de plastificante, comparando-se às respectivas blendas

6.3.1 Influência do Teor de Peróxido de Dicumila

De forma a se avaliar o teor de peróxido que resultou em TPV’s com melhores propriedades, compostos a base de PP/EPDM foram processados com diferentes teores do peróxido de dicumila. Para estas avaliações foram utilizados como fase termoplástica o PPH e PPC2, e como fase elastomérica o EPDM1.

Na Figura 47 são apresentadas as curvas Torque x Tempo da região de cura para os TPV’s em função dos teor de peróxido. Conforme discutido por Radush²⁰ e apresentado anteriormente (Figura 5), observa-se que para todas as curvas em que se adicionou o agente de cura, um torque máximo é atingido, seguido de um ligeiro decaimento, indicando a inversão da fase elastomérica contínua para uma fase descontínua, com a formação dos domínios elastoméricos reticulados.

Considerando-se somente o incremento no torque máximo, observa-se que o grau de cura mais adequado foi de 2php de peróxido sobre o total de polímero, tanto para o TPV obtido a partir do PPH como do PPC2, ou seja, 3,3phr de peróxido sobre o total de EPDM no TPV. Comparando-se o teor ótimo de peróxido de dicumila obtido para a cura do composto de EPDM1 (4phr), e o teor ótimo de peróxido sobre o total elastômero obtido para a cura do EPDM no TPV (3,3phr), pode-se concluir que o comportamento da cura dinâmica da fase elastomérica nos TPV’s é similar ao da cura “estática”, do elastômero puro.

Através da avaliação do torque após a adição do agente de cura, não se observa degradação significativa do material com diminuição do peso molecular, o que conseqüentemente, se refletiria no torque final, mesmo para altos teores de peróxido. Este comportamento deveu-se, possivelmente, pela formação de compostos orgânicos estáveis⁹¹, incapazes de iniciar o processo de degradação.

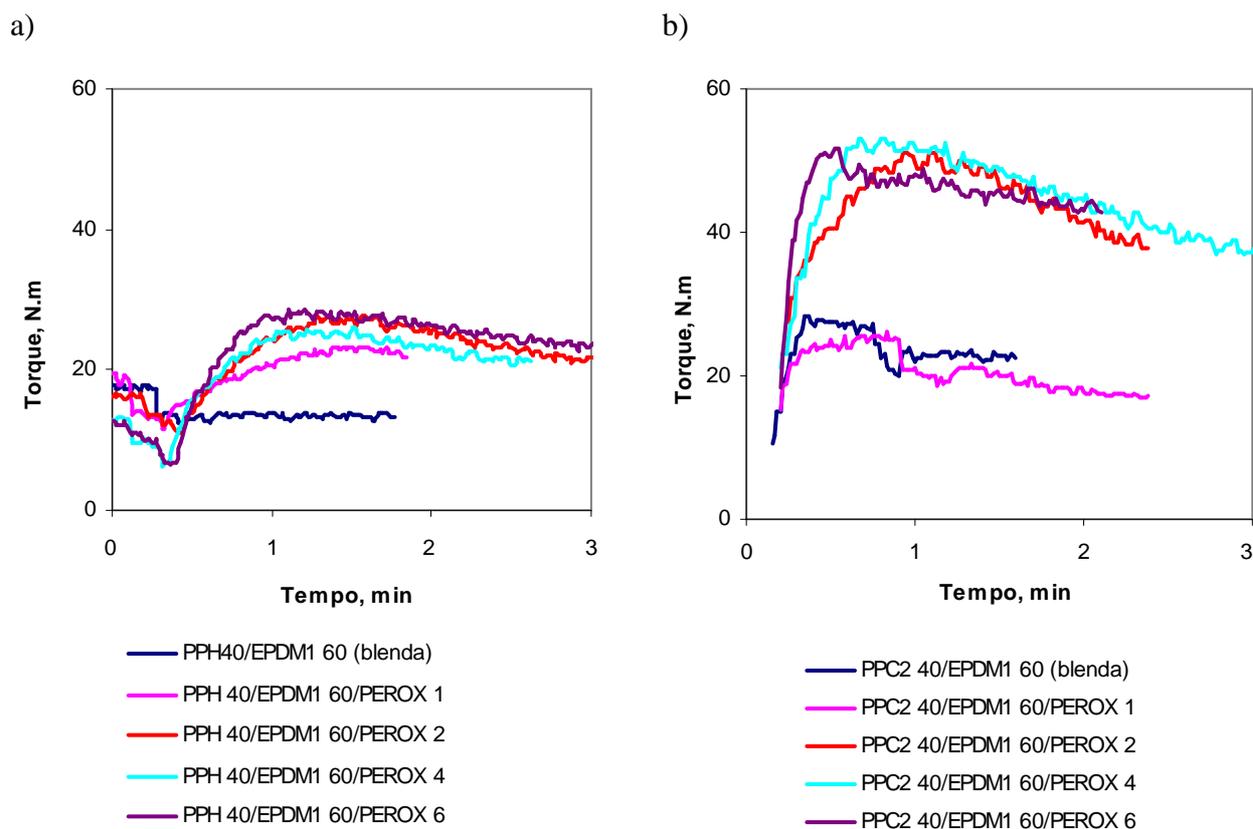


Figura 47. Evolução do torque em função do tempo na região de cura para a blenda e para os TPV's obtidos a base de PPH (a) e a base de PPC2 (b) com diferentes teores de peróxido

A Figura 48 Tabelas XXVII e XXVIII apresentam os resultados do ensaio de tensão na ruptura para TPV's obtidos com EPDM1 como fase elastomérica, PPH ou PPC2 como fase termoplástica, e com diferentes teores de peróxido (1; 2; 4 e 6 php), em comparação com as respectivas blendas. Observa-se que teores de peróxido acima de 2php para o TPV a base de PPH e 1php para o TPV a base de PPC2 mostraram-se suficientes para obtenção de TPV's com altos valores de tensão na ruptura. Na comparação da blenda de PPC2/EPDM1 com o os respectivos TPV's observa-se um significativo incremento nas tensões ao longo da deformação, bem como um baixo escoamento, que foi significativo na blenda com o PPC2. Sendo assim, a presença dos domínios elastoméricos vulcanizados incrementou a resistência a tração e diminui o escoamento.

O alto alongamento observado na blenda PPC2/EPDM1 deveu-se aos domínios elastoméricos de EPR presentes na fase PP, que diminuem a cristalinidade do polímero e aumentam a sua deformação na ruptura.

Na medida em que se aumentou o teor de peróxido, o inchamento em tolueno diminuiu (Figura 49), evidenciado uma maior densidade de cura da fase elastomérica⁶⁹. Teores acima de 2php de peróxido para TPV's a base de PPH e PPC2 não resultaram em variação significativa nesta propriedade.

Como normalmente observado em compostos de borracha, ocorreu um pequeno aumento da dureza do TPV em função reação de cura, não se observando, no entanto, uma correlação entre o teor de peróxido e a dureza, possivelmente devido à alta incerteza admitida para este ensaio, que segundo a norma ASTM D2000⁹², admite-se uma variação de até ± 5 pontos de dureza Shore A para uma mesma amostra, medida em condições diferentes (operador, equipamento, tempo, ...).

No teste de desintegração em tolueno quente, todas as amostras desintegraram, indicando a presença dos domínios elastoméricos reticulados não solúveis como uma fase descontínua para os TPV's.

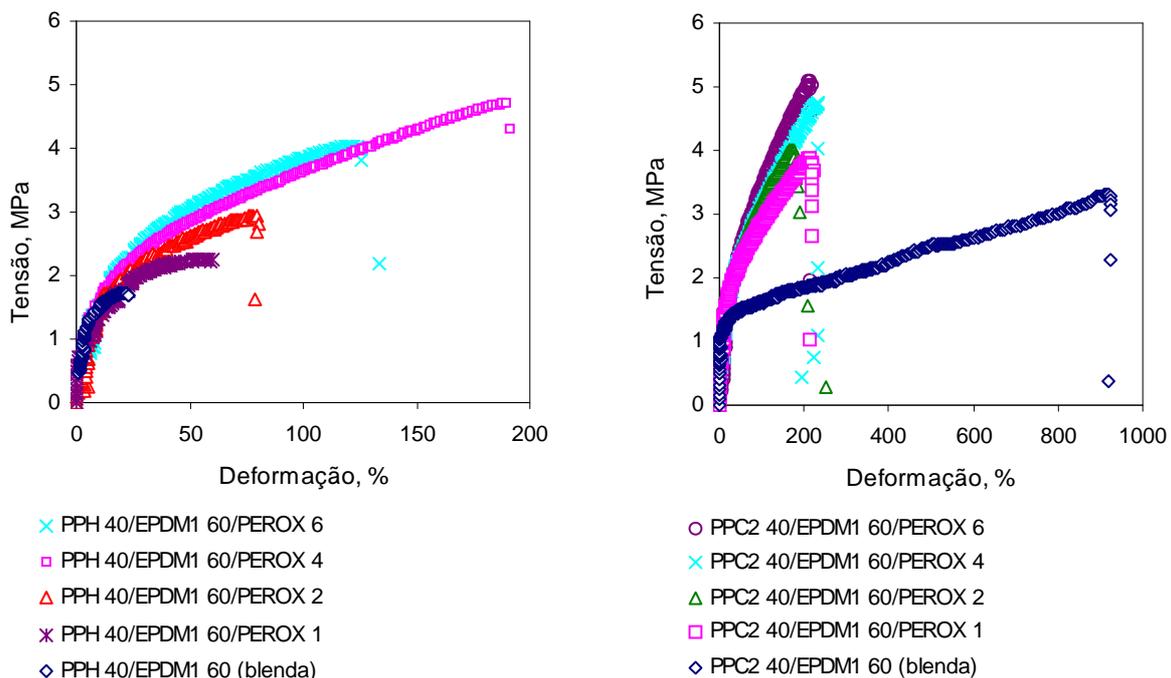


Figura 48. Curvas de tensão x deformação para os TPV's com diferentes tipos de PP (PPH e PPC2) e teores de peróxido (1; 2; 4 e 6php) e da blenda

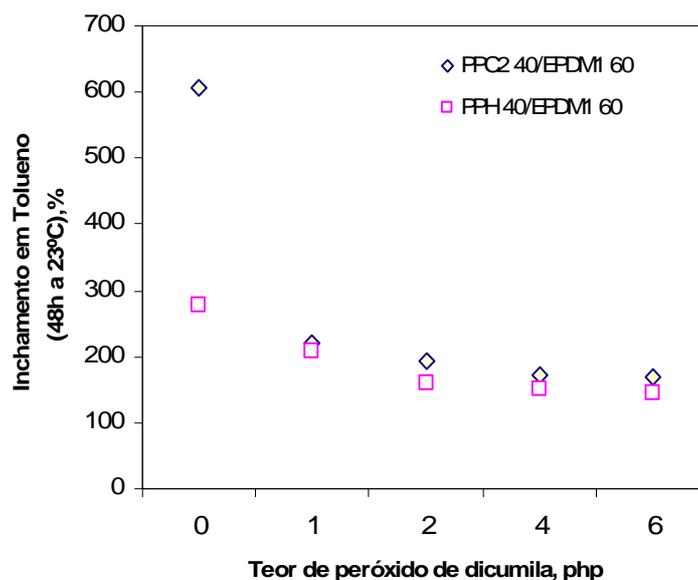


Figura 49. Variação percentual do inchamento em tolueno para os TPV's a base de EPDM1 com PPC2 ou PPH com diferentes teores de peróxido em relação às respectivas blendas

Tabela XXVII. Propriedades para os TPV's com composição de PPH/EPDM1 com teores de peróxido de dicumila de 0 (blenda), 1, 2, 4, e 6php

Propriedades	PPH40/ EPDM1 60 (blenda)	PPH40/ EPDM1 60/ PEROX 1	PPH40/ EPDM1 60/ PEROX 2	PPH40/ EPDM1 60/ PEROX 4	PPH40/ EPDM1 60/ PEROX 6
Dureza Shore A, pontos	61	69	80	79	74
Tensão na deformação de 50%, MPa	n.d.	n.d.	3,0	n.d.	3,0
Tensão na deformação de 100%, MPa	n.d.	n.d.	3,7	4,0	3,7
Tensão na ruptura, MPa	1,7	1,9	4,7	5,1	3,9
Alongamento na ruptura, %	30	60	190	200	115
Desintegração tolueno quente	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim

n.d. = não detectado

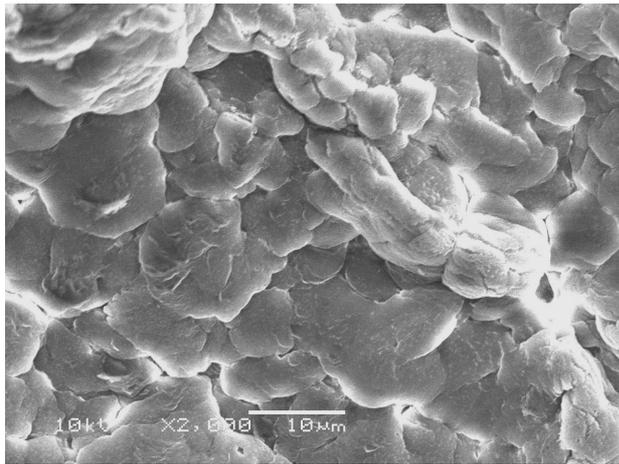
Tabela XXVIII. Propriedades para os TPV's com composição de PPC2/EPDM1 com teores de peróxido de dicumula de 0 (blenda), 1, 2, 4, e 6php

Propriedades	PPC2 40/ EPDM1 60 (blenda)	PPC2 40/ EPDM1 60/ PEROX 1	PPC2 40/ EPDM1 60/ PEROX 2	PPC2 40/ EPDM1 60/ PEROX 4	PPC2 40/ EPDM1 60/ PEROX 6
Dureza Shore A, pontos	59	68	66	63	69
Tensão na deformação de 50%, MPa	1,4	2,3	2,4	2,4	2,3
Tensão na deformação de 100%, MPa	1,5	2,8	3,1	3,1	3,0
Tensão na ruptura, MPa	3,1	4,0	4,2	4,2	4,1
Alongamento na ruptura, %	926	250	223	186	207
Desintegração tolueno quente	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim

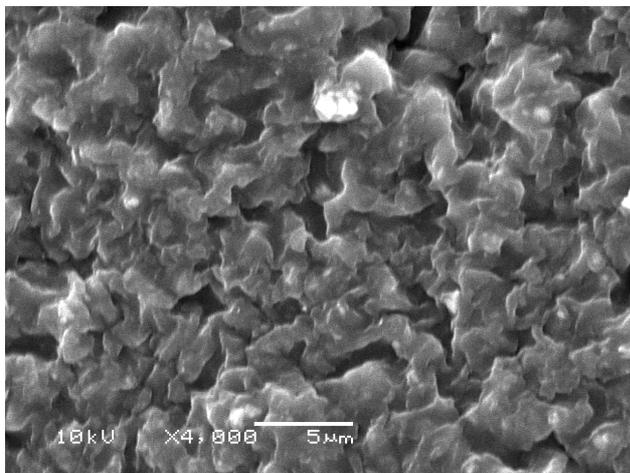
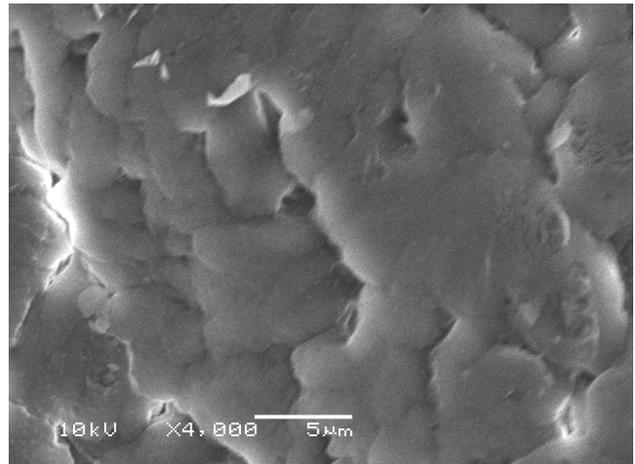
As seguintes considerações podem ser deduzidas pelas análises dos resultados apresentados nas Tabelas XXVII e XXVIII:

- quanto maior o teor de peróxido menor o inchamento das amostras em tolueno e conseqüentemente, maior o grau de cura da fase elastomérica;
- teores de peróxido de 2php para os TPV's com PPH já apresentaram propriedades físico mecânicas e de inchamento satisfatórias, quando comparadas com teores superiores de peróxido;
- teores de peróxido de 1php para os TPV's com PPC2 já apresentaram propriedades físico mecânicas e de inchamento satisfatórias, quando comparadas com os teores superiores de peróxido;
- teores de peróxido acima do teor ótimo não resultaram em perda nas propriedades do TPV, com possível degradação da fase PP.

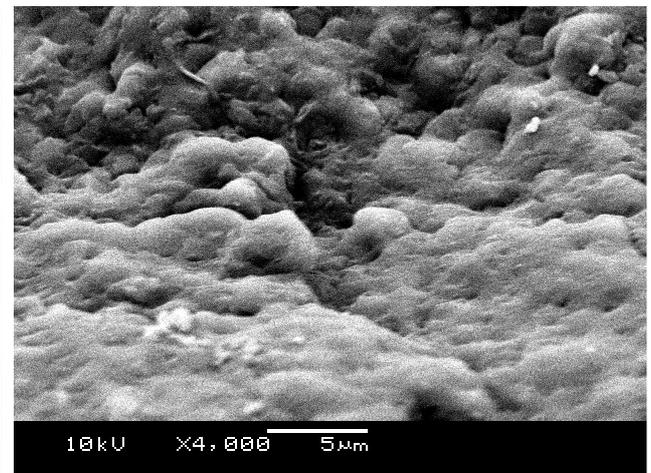
Por fim, com a finalidade de se correlacionar as propriedades finais dos TPV's com as morfologias obtidas, foram realizadas análises em MEV da blenda PPC2/EPDM1, PPH/EPDM1, bem como dos TPV's obtidos (Figuras 50 e 51).



a) PPH 40/EPDM1 60 (blenda) com ampliação de 2.000X e 4000X

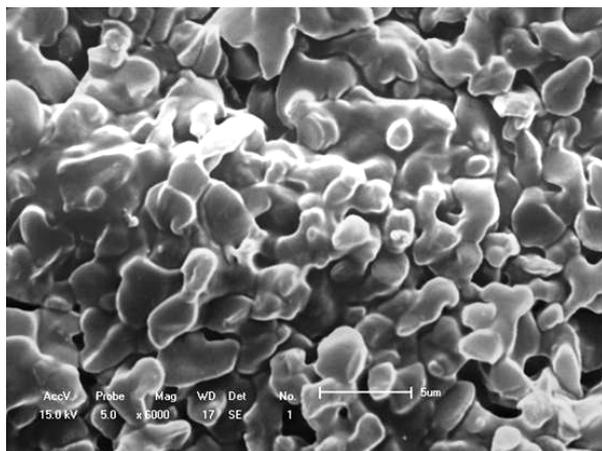


b) PPH 40/EPDM1 60/PEROX 2
Ampliação de 4.000X
Diâmetro médio dos domínios elastoméricos: 1,7µm

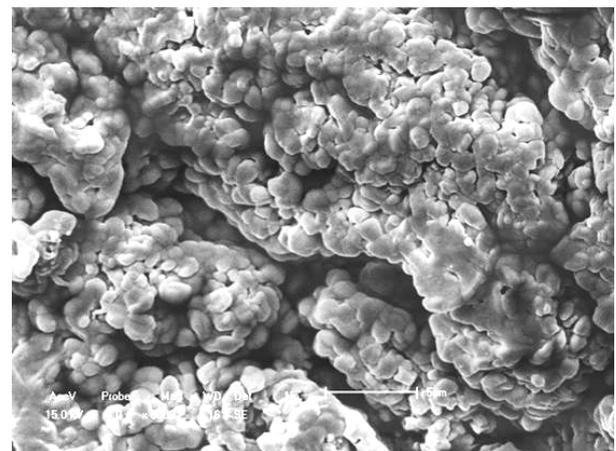


c) PPH 40/EPDM1 60/PEROX 4
Ampliação de 4.000X
Diâmetro médio dos domínios elastoméricos: 1,5µm

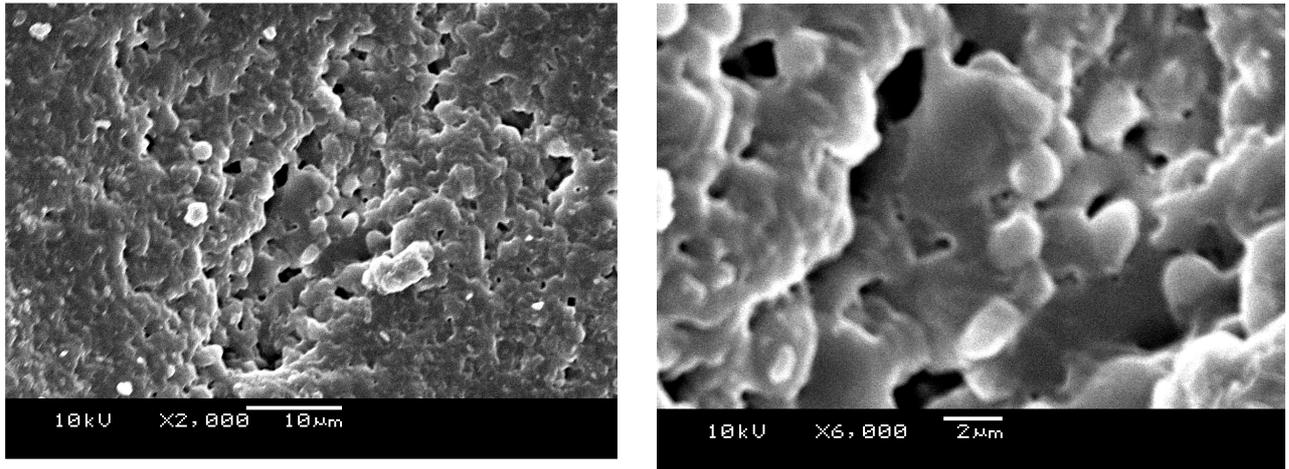
Figura 50. Imagens obtidas em MEV para a blenda PPH/EPDM1(a), e do TPV obtido (b e c)



a) PPC2 40/EPDM1 60 (blenda)
Ampliação de 6.000X



b) PPC2 40/EPDM1 60/PEROX 2
Ampliação de 6.000X
Diâmetro médio dos domínios elastoméricos: 0,83µm



c) PPC2 40/EPDM1 60/PEROX 4
 Ampliação de 2.000 e 6.000X
 Diâmetro médio dos domínios elastoméricos: 1,93µm

Figura 51. Imagens obtidas em MEV blenda PPC2/EPDM1 (a) e para o TPV obtido (b e c).

Das imagens obtidas as seguintes conclusões podem ser obtidas:

- nas blendas obtidas (Figura 50a e Figura 51a) observam-se uma fase contínua pouco definida, fator esse que deve-se à possível extração de ambas as fases (EPDM e PP) pelo xileno, uma vez que ambos possuem estrutura química e solubilidade em xileno quente similares;
- no TPV PPH/EPDM1 com 2php de peróxido (Figura 50c), observam-se os domínios elastoméricos com tamanho médio de 1,7µm;
- no TPV PPC2/EPDM1 com 2php de peróxido (Figura 51b), observam-se os domínios elastoméricos bem definidos com tamanho médio de 0,83µm, menores que os domínios obtidos com o TPV a base de PPH.

Correlacionando-se as propriedades e morfologias obtidas dos TPV's obtidos com diferentes teores de peróxido e com base nos trabalhos de Coran e Patel⁷, que avaliou o efeito do tamanho dos domínios elastoméricos sobre as propriedades mecânicas (Figura 6), conclui-se que a reação da cura é determinante para a formação dos domínios elastoméricos de tamanho suficientemente baixo para um incremento nas propriedades do produto final.

6.3.2 Teor de Resina Fenólica e do Óxido Metálico

Considerando o PPH e o EPDM1 como os polímeros que apresentaram as melhores propriedades físico mecânicas de resistência à tensão e alongamento na ruptura dentre os polímeros avaliados nos TPV's reticulados com peróxido, buscou-se avaliar o efeito da reticulação com resina fenólica, utilizando-se diferentes teores (1,25; 2,5; 5,0 e 10php).

Em uma das amostras buscou-se também avaliar a influência da adição de óxido de zinco (Tabela XVII).

A Figura 52 apresenta a evolução do torque em função do tempo para a blenda PPH/EPDM1 e para os respectivos TPV's. Observa-se que o maior torque ao final da cura dinâmica foi obtido com a adição de 5php de resina fenólica e 2 php de óxido de zinco. As curvas Torque x Tempo evidenciam que o torque final é proporcional ao teor de resina adicionado, o que leva a concluir que o grau de reticulação alcançado depende do teor de resina, resultando em uma composição com maior viscosidade e, conseqüentemente, maior torque.

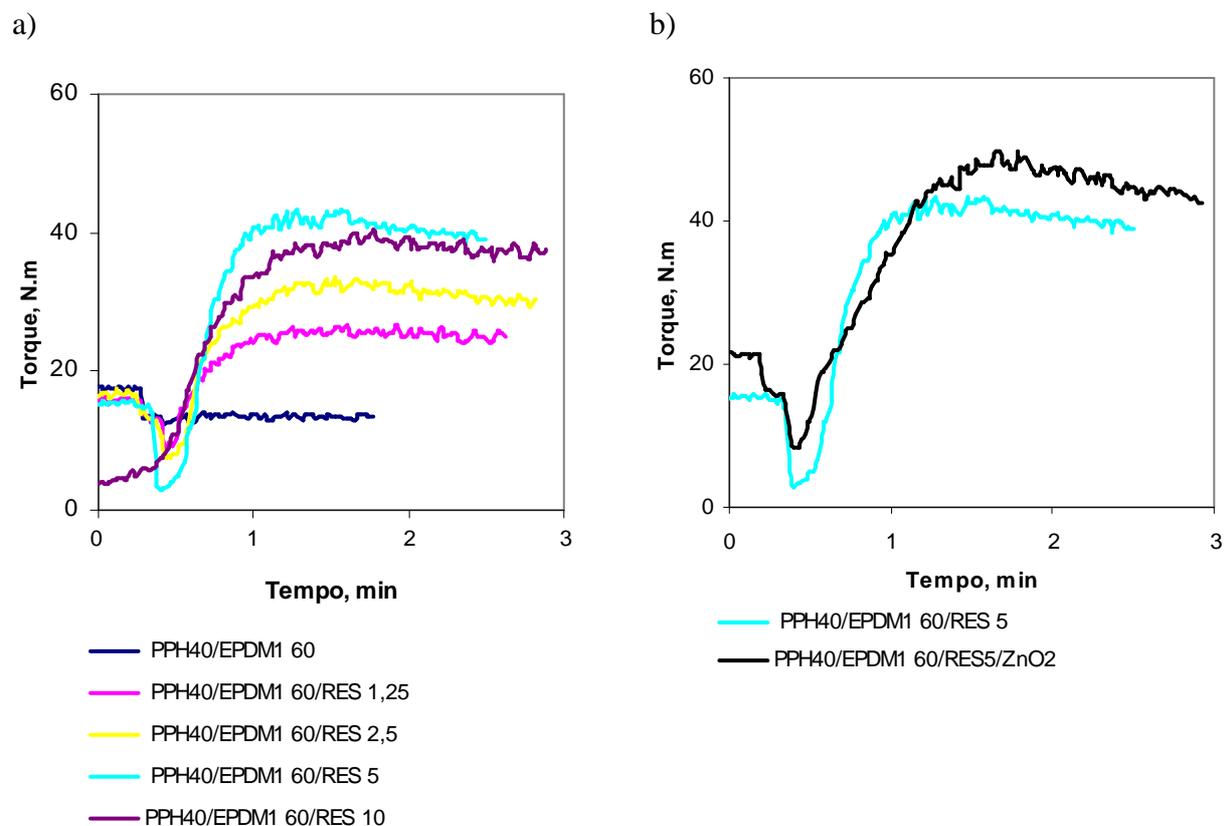


Figura 52. Evolução do torque com o tempo para os TPV's após a adição de diferentes teores de resina fenólica (a) e do TPV com resina fenólica e óxido de zinco (b)

A Figura 53 e Tabela XXIX apresentam os resultados encontrados para os TPV's em função dos diferentes teores de resina fenólica e óxido de zinco. O módulo a 50 e 100% aumentaram com o incremento no teor de resina fenólica. Enquanto que, na avaliação do inchamento em tolueno, observou-se uma diminuição na medida em que se aumentou o teor de resina fenólica, indicando que houve um aumento no grau de cura do elastômero com obtenção de melhores propriedades físico mecânicas.

Analisando-se os resultados de dureza Shore A, constata-se que a mesma aumenta com a reticulação até um valor máximo de 79 Shore A, não se alterando com valores mais elevados de resina fenólica. Quanto à resistência mecânica, observa-se novamente que a blenda apresenta propriedades bem inferiores quando comparada aos TPV's, que atingiram valores máximos com teor de resina fenólica de 5php.

Apesar de ter-se observado um maior torque máximo na amostra com a adição de óxido de zinco (Figura 52) e um menor grau de inchamento (Tabela XXIX), não se observou uma melhoria nas propriedades mecânicas do TPV.

A Figura 54 apresenta o inchamento em tolueno dos TPV's com diferentes teores de resina fenólica em relação à blenda, observa-se que teores acima de 5php de resina fenólica não resultaram em variações significativas nesta propriedade.

No teste de desintegração em tolueno quente, os TPV's reticulados com resina fenólica não desintegraram, indicando uma maior compatibilidade entre as duas fases, ou até mesmo, uma interligação entre as mesmas. Segundo Coran e Patel⁹⁵ resinas fenólicas graftizam o PP a quente, conforme esquema de reação apresentado na Figura 55, resultando em uma maior interação PP/Elastômero. No esquema proposto de graftização do PP *in situ*, o dimetil-fenol, pela ação do calor e cloreto de estanho, libera água. O produto obtido reage com o PP, pela remoção do hidrogênio alílico, ligando-se à estrutura do PP.

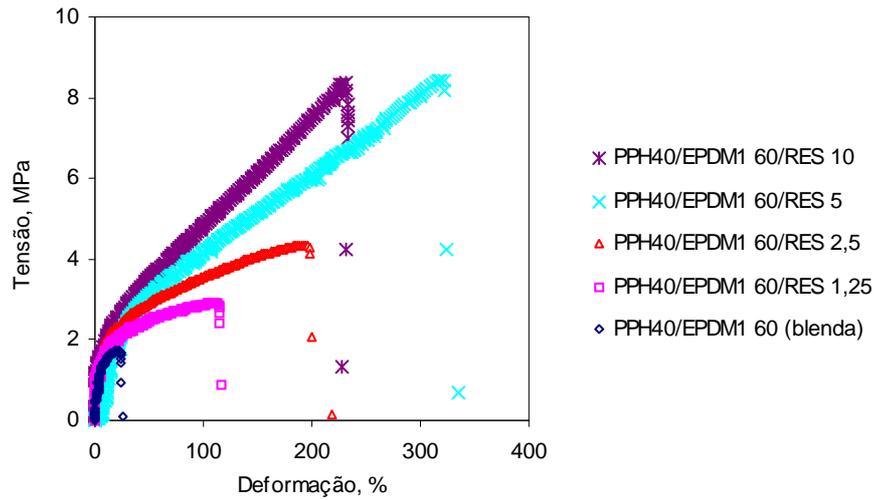


Figura 53. Curvas de tensão x deformação para os TPV's com diferentes teores de resina fenólica (1,25; 2,5 ; 5 e 10php) e da blenda

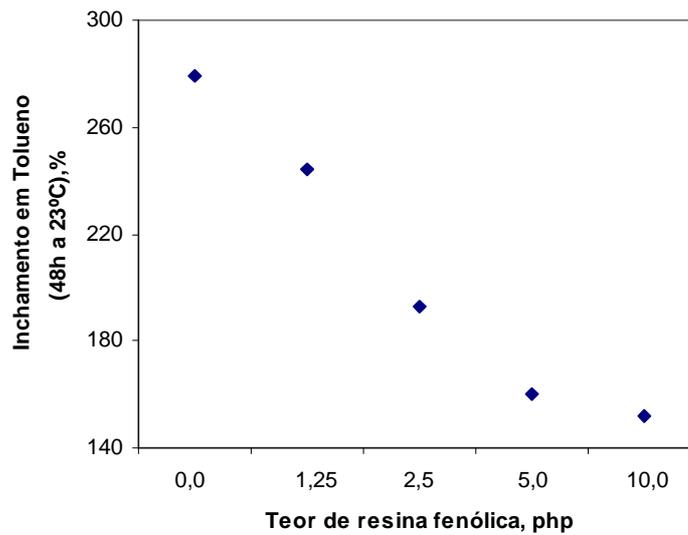


Figura 54. Variação percentual do inchamento em tolueno para os TPV's a base de PPH/EPDM1 com diferentes teores de resina em relação à blenda, sem resina

Tabela XXIX. Resultados da avaliação do teor de resina fenólica e óxido de zinco em TPV's PPH/EPDM1 40/60

Propriedades	PPH40/ EPDM1 60 (blenda)	PPH40/ EPDM1 60/ RES 1,25	PPH40/ EPDM1 60/ RES 2,5	PPH40/ EPDM1 60/ RES 5	PPH40/ EPDM1 60/ RES 10	PPH40/ EPDM1 60/ RES5/ZnO
Dureza Shore A, pontos	61	75	77	79	79	78
Tensão na deformação de 50%, MPa	-	2,3	3,0	3,0	4,0	3,0
Tensão na deformação de 100%, MPa	-	2,8	3,5	4,1	4,8	4,4
Tensão na ruptura, MPa	1,7	2,9	4,3	9,0	8,4	7,1
Alongamento na ruptura, %	30	110	200	319	230	210
Desintegração em tolueno quente	Sim	Não	Não	Não	Não	Não

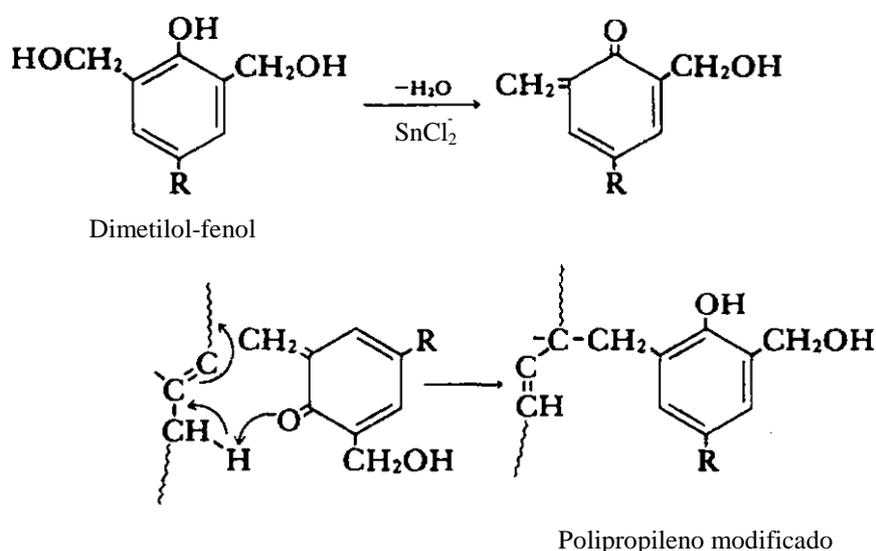


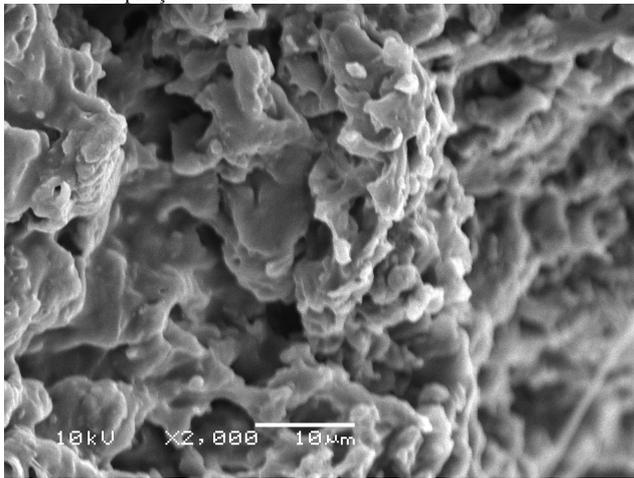
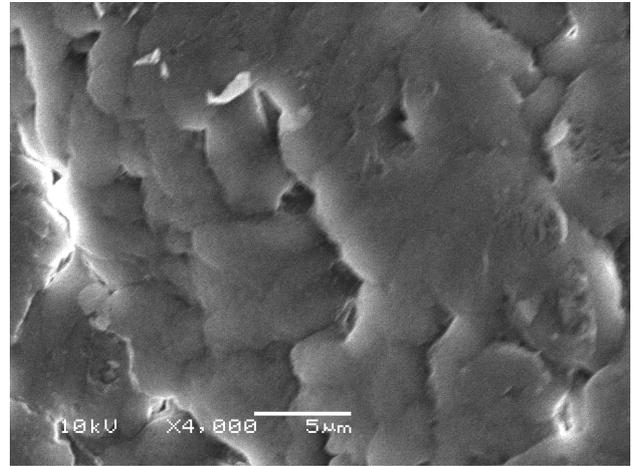
Figura 55. Mecanismo de grafização do PP proposto na literatura⁹⁵

Essa maior interação (ou interligação) entre a fase termoplástica e a elastomérica, além de dificultar a desintegração em tolueno quente, pode ser responsável por uma melhoria nas propriedades do TPV. Isto se justifica, pois quando se compara os dois TPV's a base de PPH e EPDM1, sendo um reticulado com peróxido e outro com resina fenólica, ambos em seu teor ótimo, os valores de tensão na ruptura são, respectivamente, 5 e 9MPa, para uma mesma dureza de 79 Shore A. Já, quando se avalia somente a propriedade de tensão na ruptura do elastômero de EPDM (Etapa I), ambos os sistemas de cura apresentaram um valor de 0,9MPa. De forma a se correlacionar as propriedades dos TPV's obtidos com a morfologia e o tamanho dos domínios elastoméricos determinados a partir das análises de imagens, foram obtidas micrografias por MEV dos TPV's, as quais são apresentadas na Figura 56. Diferentes

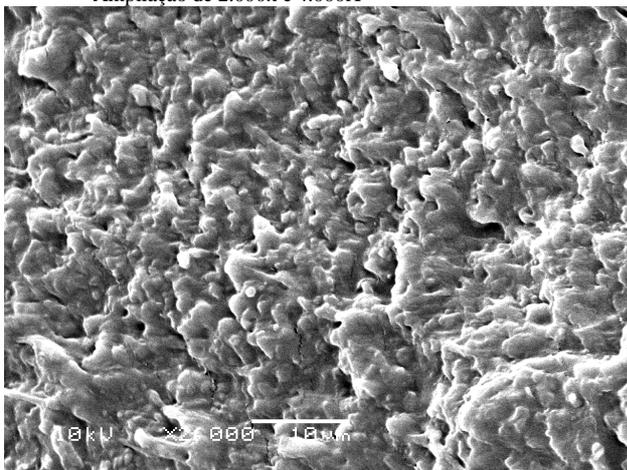
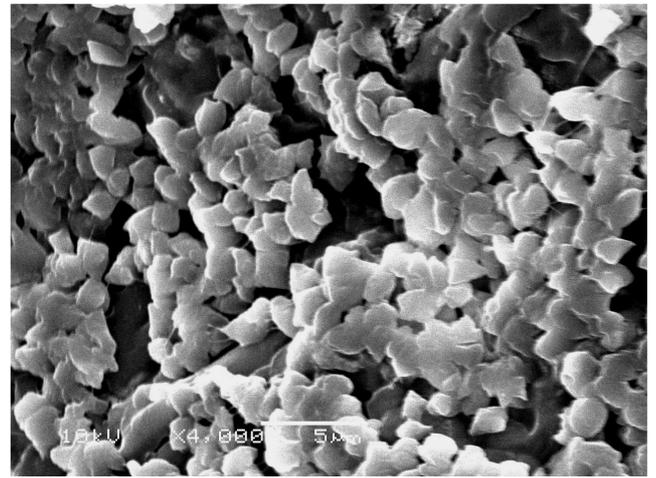
ampliações foram utilizadas nas microscopias com o objetivo de se identificar e avaliar de forma mais clara as dimensões médias dos domínios elastoméricos.



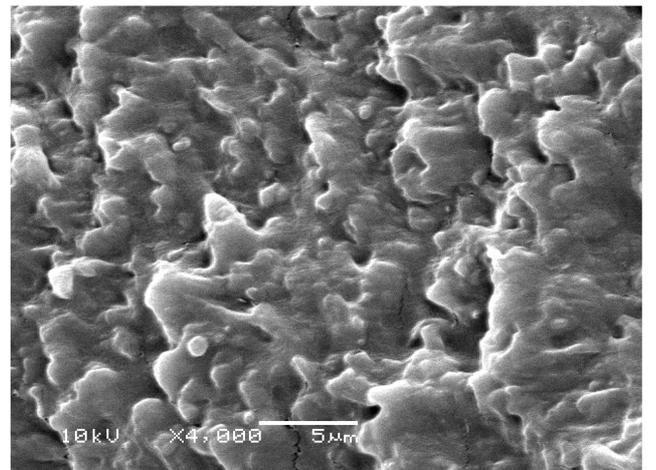
a) PPH 40/EPDM1 60 (blenda)
Ampliação de 2.000x e 4.000X

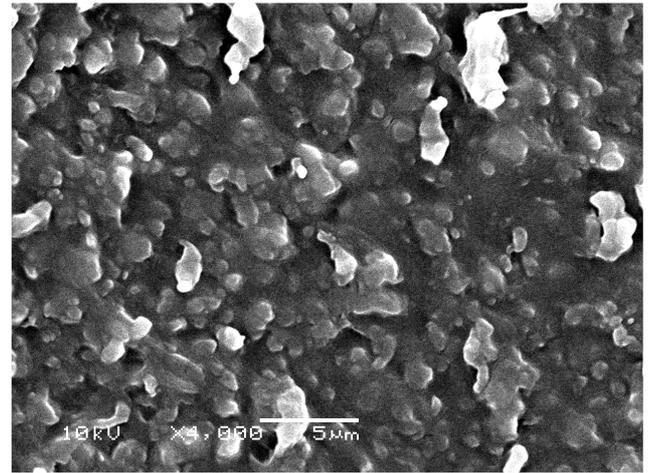
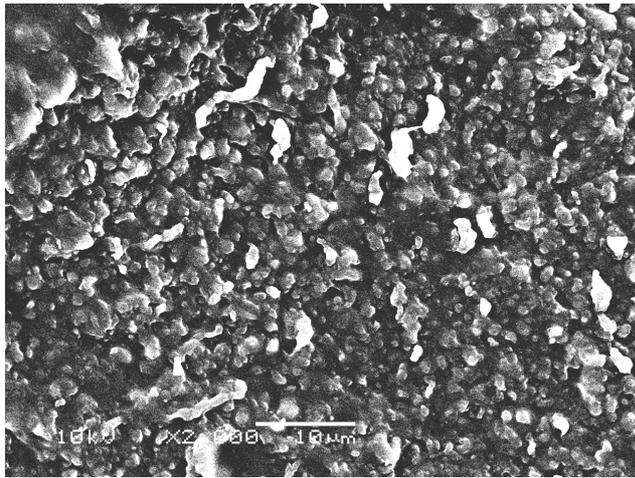


b) PPH 40/EPDM1 60/RES 1,25
Diâmetro médio dos domínios elastoméricos: 1,65μm
Ampliação de 2.000x e 4.000X

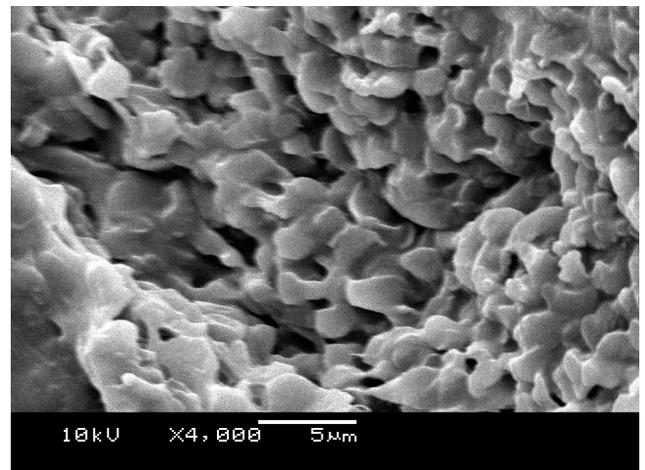
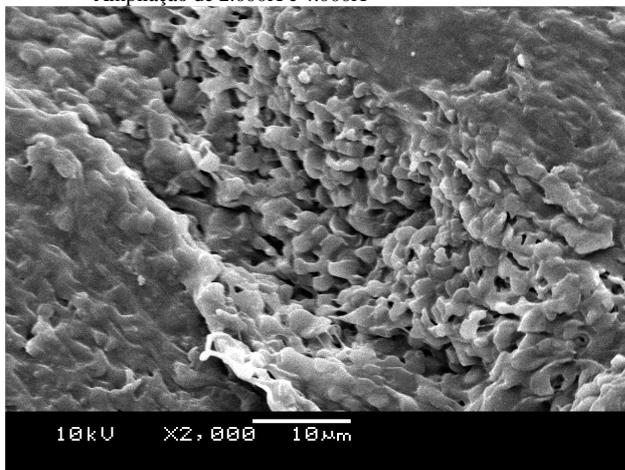


c) PPH 40/EPDM1 60/RES 2,5
Diâmetro médio dos domínios elastoméricos: 0,63μm (nm)
Ampliação de 2.000X e 4.000X





d) PPH 40/EPDM1 60/RES 5
Diâmetro médio dos domínios elastoméricos: 0,83µm
Ampliação de 2.000X e 4.000X



e) PPH 40/EPDM1 60/RES 10
Diâmetro médio dos domínios elastoméricos: 1,8µm
Ampliação de 2.000X e 4.000X

Figura 56. Evolução da morfologia da fase elastomérica para TPV's PPH/EPDM1 com diferentes teores de resina fenólica e da blenda

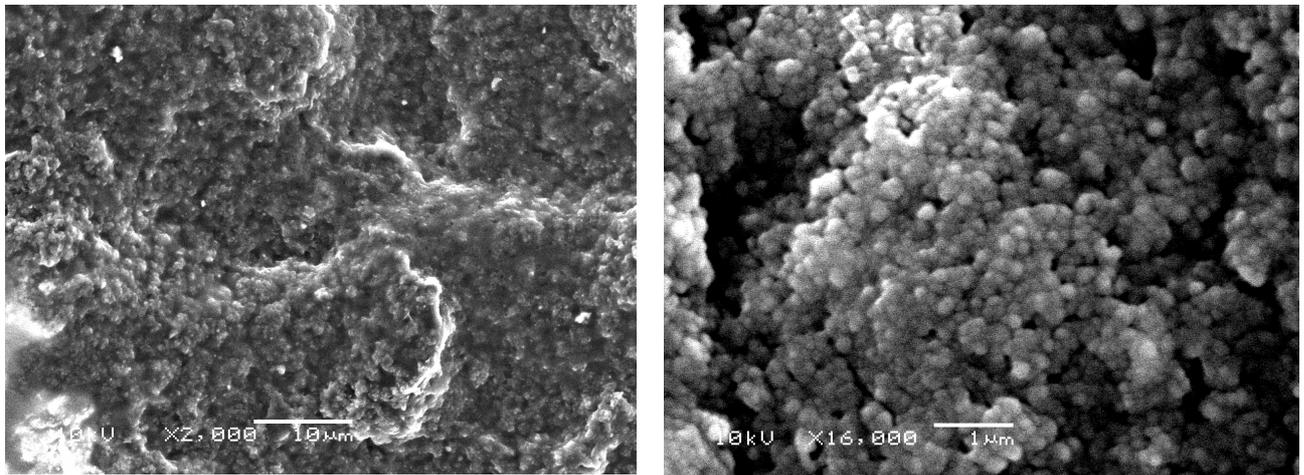
Observa-se para a blenda PPH 40/EPDM1 60 fases co-contínuas, não sendo possível a identificação dos domínios, possivelmente pela extração de ambas as fases pelo xileno quente. Já, nas imagens referentes às amostras com 1,25; 2,5; 5,0 e 10,0php de resina fenólica, observam-se claramente os domínios elastoméricos, sendo os menores domínios elastoméricos aqueles do TPV com teor de resina fenólica de 2,5php (Figura 56c).

Comparando-se as imagens obtidas para as amostras com diferentes teores de resina fenólica constata-se que a adição do agente de cura resultou na formação dos domínios elastoméricos e que, para teores maiores que 5php do agente de cura, os domínios elastoméricos apresentaram um incremento em seu diâmetro com conseqüente diminuição na propriedade de tensão na

ruptura, sendo então atingido o limite do ótimo das propriedades para teores de resina fenólica de 5php.

A menor dimensão nos domínios elastoméricos do TPV reticulado com resina fenólica em comparação ao reticulado com de peróxido pode ser um indicativo de uma maior compatibilidade entre as diferentes fases no TPV reticulado com resina fenólica.

A Figura 57 apresenta a morfologia encontrada em algumas regiões do TPV PPH 40/EPDM1 60 curado com 5php de resina fenólica. Nestas regiões foram observados domínios elastoméricos com dimensões bastante reduzidas, em escala nanométrica, levando-se a concluir que a estrutura da fase elastomérica pode apresentar, por razões ainda não bem compreendidas, estruturas menores que as até então encontradas na literatura.



a) PPH 40/EPDM1 60/RES 5
Diâmetro médio dos domínios elastoméricos: 0,19 μ m (190nm)
Ampliação de 2.000X e 16.000X

Figura 57. Morfologia da fase elastomérica para TPV's PPH/EPDM1 curada com 5php de resina fenólica

6.4 ETAPA IV – EFEITO DE DIFERENTES ADITIVOS NAS PROPRIEDADES DOS TPV'S

6.4.1 Sistema de Proteção e Coagentes

Segundo Zweifel⁵⁰ a cura de TPV's a base de PP e EPDM com peróxido pode levar a uma degradação prematura da fase termoplástica PP, sendo então recomendado, na cura dinâmica de TPV's com peróxido, o uso de um sistema de proteção.

Conforme trabalho desenvolvido por Naskar e Noordermeer²⁴, a cura dinâmica de TPV's a base de PP/EPDM com peróxido de dicumila assistido pelo coagente TAC, apresentou as melhores combinações de propriedades físico-mecânicas, sem degradação da fase termoplástica.

Neste estudo, TPV's a base de PP/EPDM reticulados com peróxido de dicumila, 40php de plastificante, foram aditivados com 3php de antioxidante e 2php de coagente TAC (Tabela XVIII), com o objetivo de avaliar a influência destes aditivos nas propriedades dos produtos obtidos.

A Figura 58 apresenta a evolução do torque na região da cura de TPV's processados com peróxido de dicumila em que foram adicionados coagente e sistema de proteção. Pela análise das curvas Torque x Tempo não é possível evidenciar diferenças nos valores de torque entre os TPV's obtidos, visto que todos alcançaram os mesmos valores de torque ao final da região de cura.

A Tabela XXX apresenta os valores obtidos para estes TPV's. Pode-se afirmar que foram observadas pequenas diferenças entre os três sistemas avaliados. A adição do coagente e antioxidante resultou em um pequeno incremento na tensão de ruptura dos TPV's obtidos. Não se observaram alterações nos valores de inchamento em tolueno entre o TPV PPH/EPDM1 reticulado com peróxido e os TPV's reticulados com peróxido, coagente e antioxidantes, o que é um indicativo de que não houve variação na densidade de cura.

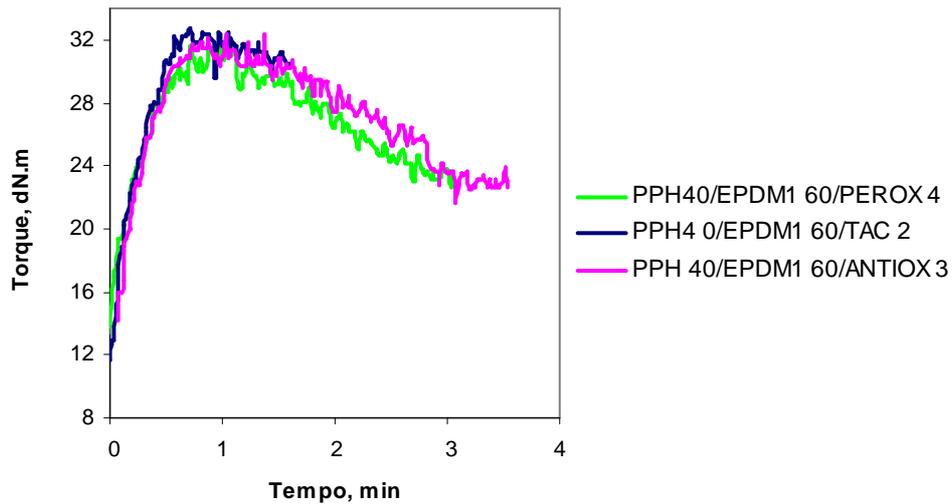


Figura 58. Evolução do torque em função do tempo para TPV's a base de PPH/EPDM1 alterando-se o sistema de cura e proteção (PPH40/EPDM1 60/PEROX 4 com peróxido; PPH40/EPDM60/TAC 2 com peróxido e coagente; PPH40/EPDM1 60/ANTIOX3 com peróxido e antioxidantes)

Tabela XXX. Influência do TAC e antioxidantes sobre as propriedades dos TPV's PPH40/EPDM1 60/PEROX 4

Propriedades	PPH40/ EPDM1 60 / PEROX 4	PPH40/ EPDM1 60/ TAC 2	PPH40/ EPDM1 60/ ANTIOX 3
Dureza Shore A, pontos	74	79	76
Tensão na ruptura, MPa	4,3	5,1	4,5
Alongamento na ruptura, %	175	200	148
Inchamento em tolueno, 48h a 23°C, %	159	151	154

De forma a se avaliar a possível degradação do PP pelo peróxido residual existente no TPV, as amostras da blenda PPH40/EPDM1, do TPV curado com peróxido (PPH40 / EPDM1 60 / PEROX 4) e do TPV curado com peróxido e antioxidantes (PPH40 / EPDM1 60 / ANTIOX 3) foram submetidas a uma degradação termo-oxidativa acelerada por 70h na temperatura de 70°C para posterior avaliação da variação nas propriedades. A Tabela XXXI apresenta as variações nas propriedades de tensão e alongamento na ruptura dos três TPV's após a exposição ao calor. As seguintes conclusões podem ser obtidas com os resultados:

- maior variação nas propriedades do TPV quando adicionado o peróxido (PPH 40/EPDM1 60/PEROX 4) em relação à blenda (PPH 40/EPDM 60);
- maior retenção das propriedades no TPV aditivado com antioxidante (PPH 40/EPDM1 60/PEROX 4/ANTIOX 3).

Tabela XXXI. Variação das propriedades de diferentes TPV's reticulados com peróxido após exposição ao calor por 70h a 70°C

Propriedade	PPH40/EPDM1 60 (blenda)	PPH40/EPDM1 60/ PEROX 4	PPH40/EPDM1 60/ PEROX 4/ ANTIOX 3
Varição de T.R. após 70h a 70°C, %	-26	-33	2
Varição de Alongamento na Ruptura, %	-73	-56	26

Estes dois comportamentos evidenciam:

1. O processo de degradação do PP no TPV é acelerado pela presença do peróxido;
2. Os antioxidantes adicionados mostraram-se eficientes em evitar a iniciação e propagação do processo termo-oxidativo.

Desta forma, a utilização de antioxidantes mostrou-se eficiente na estabilização do material após o processo de cura dinâmica. Sendo então a degradação dos TPV's, por exposições a altas temperaturas, minimizada com o uso de antioxidantes adequados.

6.4.2 Efeito das Cargas

A adição de cargas de reforço em TPV's tem por objetivo o incremento nas propriedades e a diminuição do custo, considerando-se que as cargas são um ingrediente de menor custo quando comparadas aos polímeros¹⁹.

Neste trabalho, utilizou-se a sílica como carga, avaliando-se o efeito de diferentes tamanhos de partícula e área superficial, assim como, de diferentes teores. As cargas foram avaliadas em TPV's a base de PPH e EPDM1, aditivados com 40php de óleo parafínico e reticulados com 4php de peróxido (Tabela XIX).

A Figura 59 apresenta a evolução do torque em função do tempo para um TPV sem a adição de carga e para outros TPV's contendo diferentes tipos (Sílica40 e Sílica10) e teores (15 e 22,5php para a Sílica10) de carga. Para a preparação das misturas, a carga foi misturada ao óleo e adicionada em diferentes etapas, conforme se observa na Figura 59, entre 8 e 12

minutos. Observa-se um aumento do torque na medida em que se adicionou carga de menor tamanho de partícula e em maior quantidade. Esse comportamento deve-se à maior interação carga-polímero para a carga de menor tamanho de partícula e maior área superficial, conforme apresentado por Dick³ e discutido anteriormente no item 2.5.

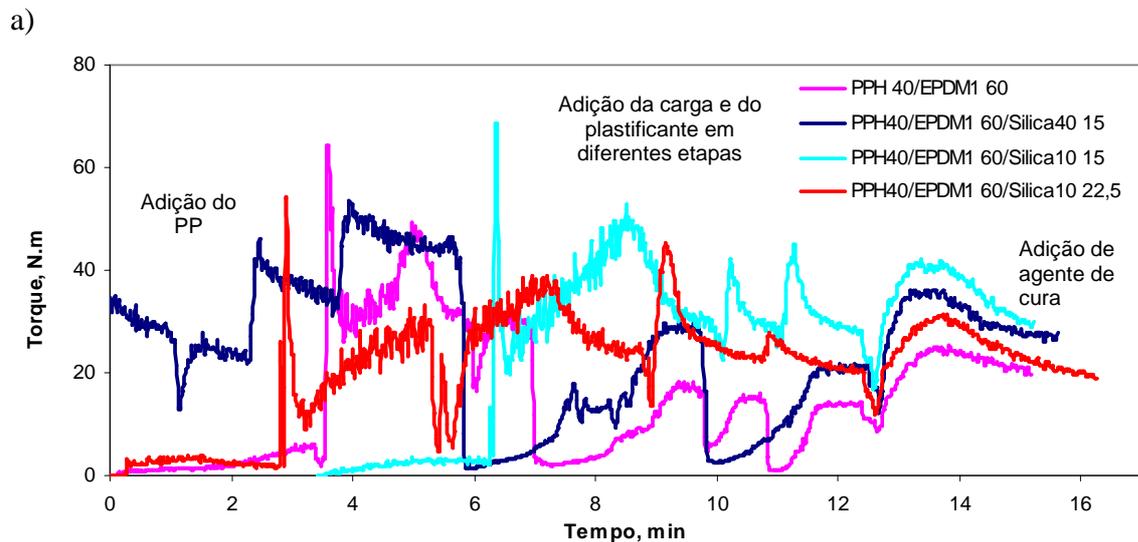


Figura 59. Evolução do torque em função do tempo para TPV's com diferentes tipos e teores de carga

Na Figura 60 e Tabela XXXII são apresentados os valores dos ensaios físico mecânicos dos TPV's com diferentes tipos e teores de cargas. Observa-se, com a adição da carga, um pequeno incremento na dureza. Na análise da evolução da tensão em função da deformação para os TPV's preparados com sílica, comparativamente a uma amostra sem a adição da carga, observa-se que o TPV aditivado com a sílica de menor tamanho de partícula e maior área superficial, foi o que apresentou uma melhor performance nesta propriedade. Além disso, para este TPV, no ensaio de resistência à abrasão, observou-se também uma maior resistência ao desgaste por abrasão ($134\text{mm}^3/40\text{m}$) quando comparado ao TPV sem a adição de carga tipo sílica ($155\text{mm}^3/40\text{m}$).

O TPV PPH40/EPDM1 60/Silica10 22,5 recebeu um maior teor de sílica (22,5php), mas também recebeu um teor adicional de óleo (20php), para compensar um possível aumento de dureza que a sílica pudesse provocar. Verifica-se que o óleo adicional manteve a dureza do composto com maior teor de carga em relação aos demais, porém, com perda nas propriedades de módulo, tensão e alongamento na ruptura.

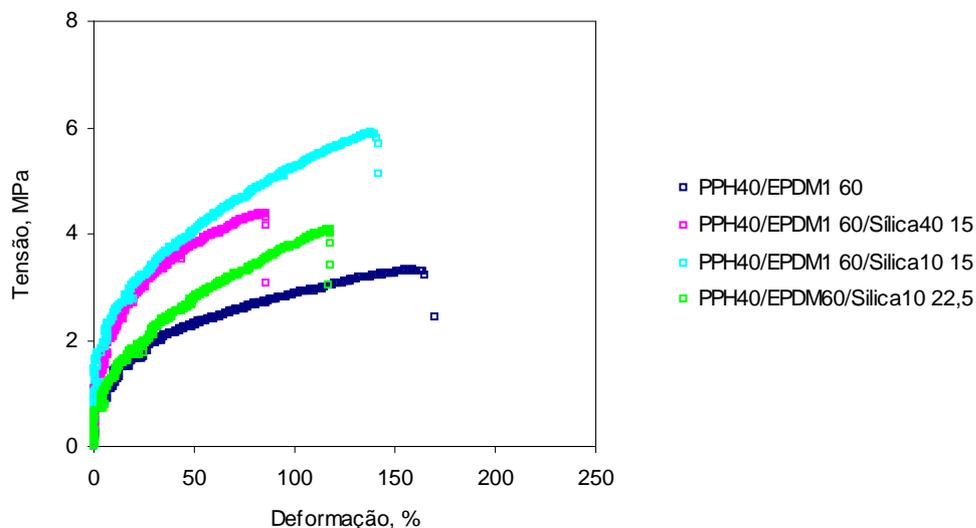
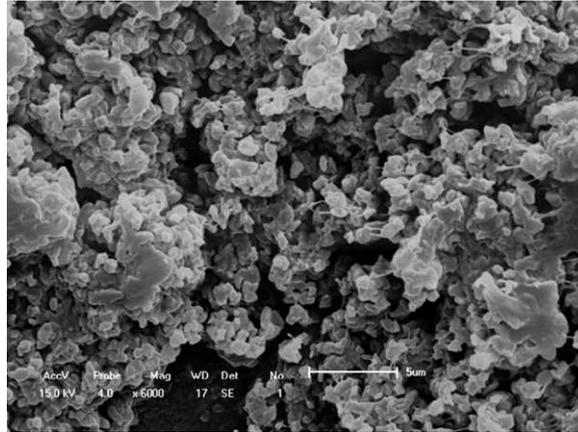


Figura 60. Curva tensão x deformação para TPV's com composição de PPH/EDPM1 com sílicas de diferentes morfologias e em diferentes teores

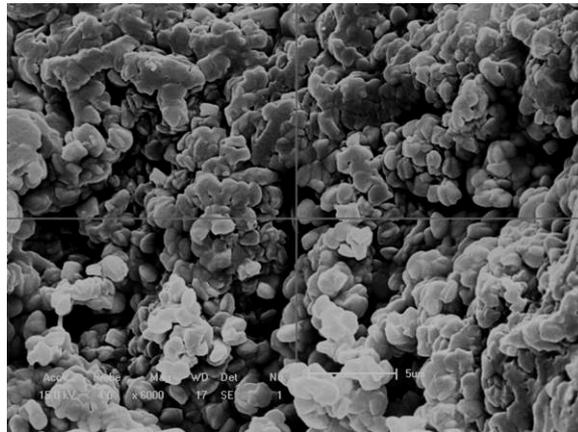
Tabela XXXII. Propriedades para TPV's com composição de PPH/EDPM1 preparados com diferentes tipos e teores de carga

Propriedades	PPH40/ EPDM1 60	PPH40/ EPDM1 60/ Silica40 15	PPH40/ EPDM1 60/ Silica10 15	PPH40/ EPDM1 60/ Silica10 22,5
Tamanho da partícula da carga, μm	-	40,0	10,0	10,0
Dureza Shore A, pontos	74	79	79	79
Tensão na deformação de 50%, MPa	3,0	3,6	3,7	3,0
Tensão na deformação de 100%, MPa	4,1	-	5,2	4,1
Tensão na ruptura, MPa	4,5	4,4	5,9	4,2
Alongamento na ruptura, %	130	94	141	120

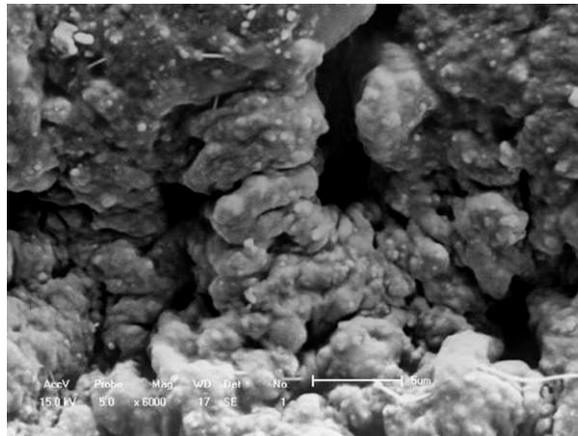
A influência da sílica sobre a morfologia dos TPV's foi avaliada por MEV (Figura 61). A carga de menor tamanho de partícula (e conseqüentemente de maior área superficial) foi a que resultou, aparentemente, em uma morfologia de duas fases co-contínuas, possivelmente em função do incremento da viscosidade da fase elastomérica e aumento da tensão superficial entre as fases.



PPH40/EPDM1 60 (sem sílica)
Diâmetro médio dos domínios elastoméricos: 0,61 µm



PPH40/EPDM1 60/Silica40 15 (15php de sílica 40nm)
Diâmetro médio dos domínios elastoméricos: 1,08 µm



PPH40/EPDM1 60/Silica10 15 (15php sílica 10nm)
Fases co-contínuas

Figura 61. Micrografias obtidas em MEV para TPV's PPH/EPDM1 com e sem sílica
Ampliação de 6.000X

Conforme discutido no item 2.1.2, um dos principais fatores que influenciam para a inversão de fase onde o componente em maior proporção e massa se torna a fase descontínua é a viscosidade (η) de cada um dos componentes das fases. Na equação proposta por Jordhamo et al²² e Paul e Barlow²³, “ η ” corresponde à viscosidade de cada uma das fases, e “ v ” corresponde à fração em volume de cada um dos polímeros, sendo assim:

$$\frac{v_1 \cdot \eta_2}{v_2 \cdot \eta_1} > 1 \quad \text{fase 1 contínua}$$

$$\cong 1 \quad \text{duas fases co-contínuas ou inversão das fases}$$

$$< 1 \quad \text{fase 2 contínua}$$

Caso houver um incremento muito significativo na viscosidade de uma das fases (no caso a fase elastomérica), distanciando-se muito da outra, a fase de maior viscosidade será a fase não contínua. No entanto, observa-se com as microscopias obtidas, uma fase contínua do elastômero com maior viscosidade.

Segundo Harrats et al⁹³ (2006) os principais fatores que influenciam a coalescência de uma das fases são: a fração volumétrica da fase dispersa, o diâmetro das partículas, a viscosidade de cada fase, a tensão interfacial, e a mobilidade das interfaces quando submetidas à uma determinada deformação.

Desta forma, em função da interdependência destes diferentes fatores para o equacionamento da inversão de fases, ainda não foi obtida uma equação que representasse de forma adequada esse fenômeno.

Conforme visto anteriormente, Katbab et al. ⁶⁴ (2000), em seus estudos de misturas de PP/EPDM, concluíram que as cargas tendem a se concentrar na fase elastomérica, o que acarreta em um incremento da viscosidade nesta fase, resultando em uma diferença de viscosidade entre as fases e em um incremento dos domínios elastoméricos. Nestes estudos em que se utilizou sílica como carga em misturas de PP/EPDM, observou-se um incremento dos domínios elastoméricos da fase elastomérica na medida em que se adicionou a sílica. Este fenômeno pôde ser explicado pelo aumento da razão da viscosidade EPDM/PP entre as fases, bem como, à interação interfacial mais fraca entre as fases. Nas imagens apresentadas na Figura 61, este comportamento pôde ser comprovado.

Considerando-se a viscosidade um fator importante no estudo da utilização de cargas em TPV's e que, quanto maior a interação polímero-carga, maior será a viscosidade do sistema⁶³, as viscosidades dinâmicas dos TPV's foram avaliadas por RPA, os resultados estão apresentados na Tabela XXXIII. Observa-se com os resultados que:

- a carga de maior tamanho de partícula, menor área superficial e menor reforço resultou em uma diminuição da viscosidade em relação ao TPV sem a adição de carga (PPH 40/ EPDM1 60);
- a carga de menor tamanho de partícula e maior reforço resultou em um incremento da viscosidade de cerca de 20% em relação ao TPV sem a adição da carga.

Tabela XXXIII. Viscosidade dinâmica para amostras de TPV PP/EPDM 40/60 curadas com 4php de peróxido com e sem a adição de sílica

Viscosidade dinâmica	PPH40/EPDM1 60 (sem sílica)	PPH40/EPDM1 60/Silica40 15 (15php de sílica 40nm)	PPH40/EPDM1 60/Silica10 15 (15php sílica 10nm)
n* (kPa .s), 10Hz, def. 7%, 100°C	42,0	43,8	58,5

6.4.3 Efeito do Teor de Plastificante

Plastificantes são utilizados em polímeros com o objetivo de baixar a dureza, a temperatura de transição vítrea e incrementar a processabilidade⁶⁶. Com o objetivo de avaliar a influência do plastificante sobre as propriedades dos TPV's em estudo, foram preparados TPV's com teores de 40 e 80php de plastificante tipo parafínico, os quais foram comparados com um TPV sem adição de plastificante. Os TPV's avaliados foram curados com 5php de resina fenólica.

As curvas Torque x Tempo da região da cura obtidas são apresentados na Figura 62. Observa-se que, na medida em que se aumenta o teor do plastificante, o torque final da região de cura diminui, uma vez que a viscosidade do TPV, na temperatura de processamento, também diminui. Cabe ressaltar aqui que, conforme visto anteriormente (item 2.6), plastificantes atuam como lubrificantes entre as macromoléculas dos polímeros e, na temperatura de processo, a distribuição do óleo tende a ser similar entre as duas fases (considerando-se que nesta temperatura o PP fundido está completamente amorfo e o óleo é solúvel apenas na região amorfa⁶⁶).

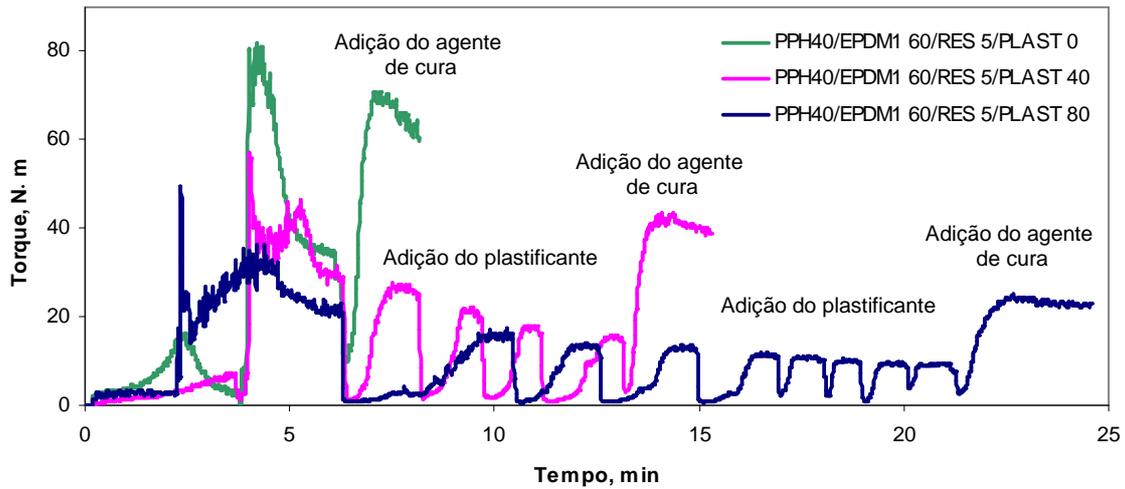


Figura 62. Evolução do torque em função do tempo para TPV's PPH/EPDM1 com diferentes teores de plastificante (0; 40 e 80php)

Na Figura 63 e Tabela XXXIV são apresentadas as propriedades mecânicas dos TPV's em função do teor de plastificante. Observa-se que a medida em que se adiciona o plastificante a dureza diminui, juntamente com a tensão, módulo a 50 e 100% e alongamento na ruptura. Sendo assim, ao se utilizar o óleo como um agente para a redução da dureza, as propriedades de tensão e alongamento na ruptura também são afetadas de forma negativa.

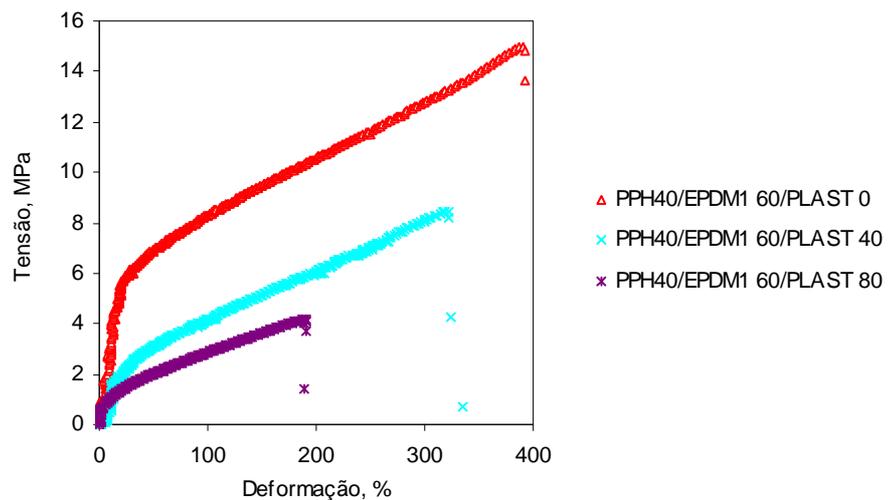
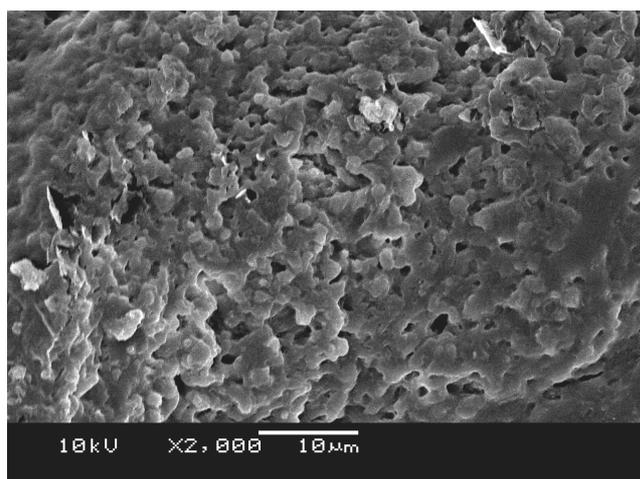


Figura 63. Curvas tensão x deformação para os TPV's PPH 40 / EPDM1 60 com diferentes teores de plastificante

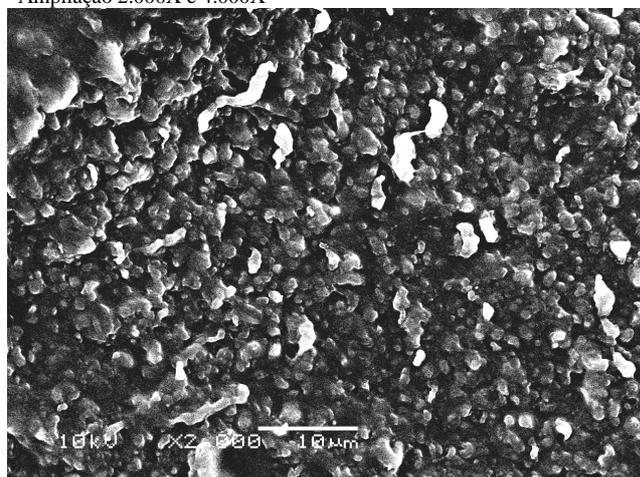
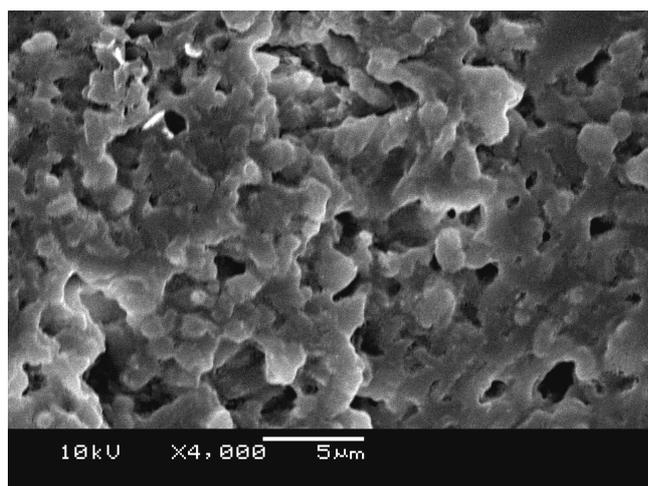
Tabela XXXIV. Avaliação da influência do teor de óleo parafínico nas propriedades de um TPV PPH/EPDM1 reticulado com resina fenólica

Propriedades	PPH40/EPDM1 60/ RES 5/PLAST 0	PPH40/EPDM1 60/ RES 5/PLAST 40	PPH40/EPDM1 60/ RES 5/PLAST 80
Dureza Shore A, pontos	92	79	64
Tensão na deformação de 50%, MPa	6,0	3,0	2,0
Tensão na deformação de 100%, MPa	7,5	4,1	2,9
Tensão na ruptura, MPa	14,5	9,0	4,2
Alongamento na ruptura, %	430	319	190

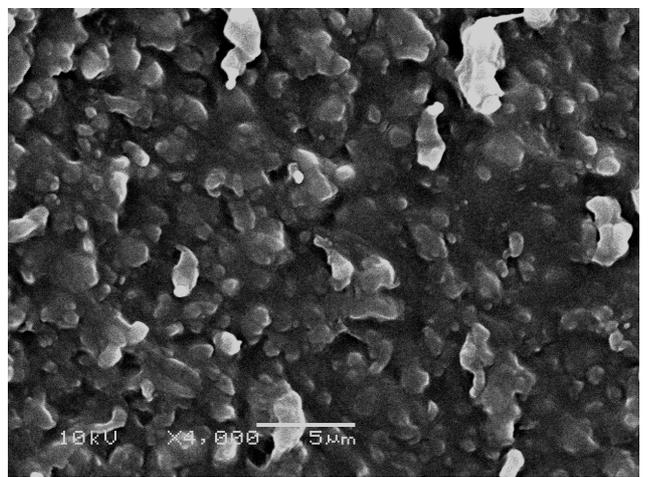
De forma a se avaliar a influência da adição do plastificante na morfologia dos TPV's obtidos, foram obtidas imagens dos TPV's em MEV, conforme apresentado na Figura 64. Observa-se o aumento no diâmetro dos domínios elastoméricos com a adição de plastificante com altos teores de plastificante (80php).

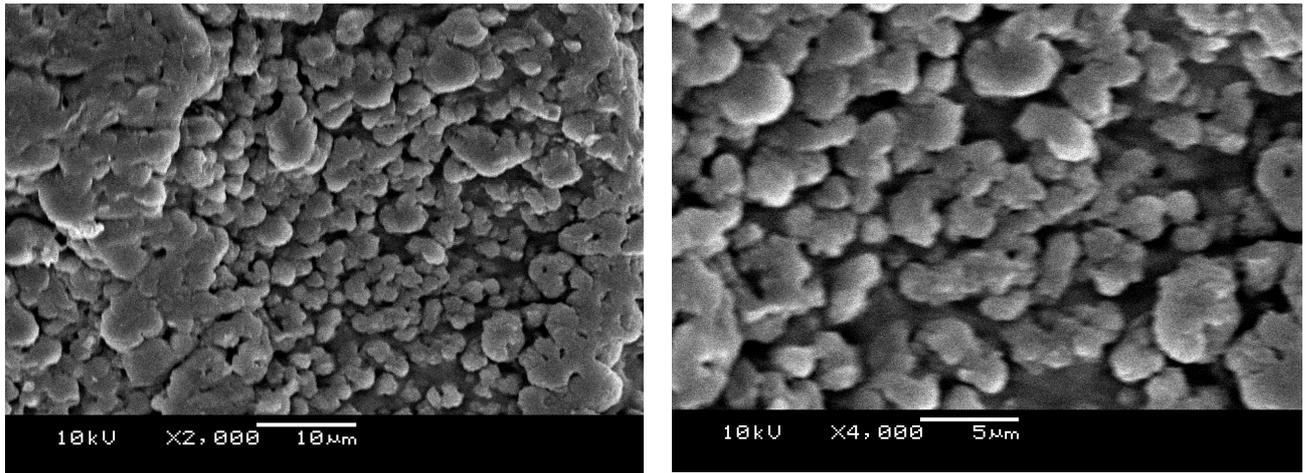


a) PPH 60/ EPDM1 60 / RES 5/ PLAST 0
Diâmetro médio dos domínios elastoméricos: 1,14µm
Ampliação 2.000X e 4.000X



b) PPH 40/EPDM1 60/RES 5/ PLAST 40
Diâmetro médio dos domínios elastoméricos: 0,83µm
Ampliação de 2.000X e 4.000X





c) PPH 40/EPDM1 60/RES 5 / PLAST 80
 Diâmetro médio dos domínios elastoméricos: 1,8µm
 Ampliação de 2.000X e 4.000X

Figura 64. Imagens obtidas em MEV de TPV's PPH 40/EPDM1 60 com diferentes teores de plastificante (0; 40 e 80 php)

6.5 AVALIAÇÃO DA PERFORMANCE DINÂMICO MECÂNICA DOS DIFERENTES TPV'S

A resposta dos TPV's a uma solitação dinâmica controlada de laboratório pode indicar o comportamento dinâmico mecânico destes materiais quando em uso. Os valores de módulo de armazenamento, de perda e tan delta para os TPV's apresentaram-se dependentes não só das temperaturas, mas também da composição do TPV's.

Para TPV's que serão utilizados em aplicações dinâmicas, usualmente, desejam-se valores mais baixos de tan delta. Segundo Gent⁹⁴, valores de tan delta na temperatura ambiente próximos a 0,2 são adequados para compostos de borracha utilizados em pneumáticos, pois garantem uma boa dissipação de calor. No que se refere ao módulo de armazenamento, quanto mais alto for este, menor será a perda de energia do material sob deformação. Sendo assim, de acordo com o objetivo do trabalho, um TPV ideal deveria apresentar:

- baixa dureza;
- boas propriedades mecânicas (tensão e alongamento na ruptura superiores aos da blenda);
- baixo inchamento em tolueno (elevado grau de cura);
- altos módulos de armazenamento;
- baixos valores de tan delta;

- pouca influência da temperatura na variação das propriedades.

A seguir são apresentados os resultados das avaliações dinâmicas em diferentes temperaturas de TPV's em função do sistema de cura, da adição da carga e da microestrutura da matriz termoplástica.

6.5.1 Influência do Sistema de Cura nas Propriedades Dinâmico Mecânicas

Na Tabela XXXV encontram-se os valores das propriedades dinâmico mecânicas a 60°C de TPV's com 40php de plastificante, em função do sistema de cura.

Tabela XXXV. Módulos de armazenamento, de perda e tan delta a 60°C de TPV's com diferentes sistemas de cura

Propriedades	PPH40/EPDM1 60/PEROX 4	PPH40/EPDM1 60/RES 5
G' (kPa), 10Hz, def. 7%, 60°C	3.018	4.358
G'' (kPa), 10Hz, def. 7%, 60°C	382	530
Tan delta, 10Hz, def. 7%, 60°C	0,127	0,122

Observa-se que ambos os TPV's apresentaram a mesma dureza Shore A de 79 pontos, no entanto, para os TPV's obtidos com resina fenólica observa-se uma maior rigidez dinâmica (G' e G'' superiores), propriedades estas que indicam que TPV's reticulados com resina fenólica são mais adequados para exigências dinâmicas que os reticulados com sistema via peróxido. Conforme discutido anteriormente, o valor da tan delta para ambos os TPV's pode ser considerado baixo e adequados para aplicações dinâmicas.

6.5.2 Avaliação do Efeito da Temperatura na Performance Dinâmico Mecânica dos TPV's

TPV's, em função da sua natureza termoplástica, apresentam grande dependência das propriedades em função da temperatura. Desta forma, a avaliação do grau de influência da temperatura torna-se uma característica importante na qualificação dos TPV's desenvolvidos.

Três temperaturas foram definidas: 60, 80 e 100°C, por serem estas temperaturas comuns de exigência para polímeros utilizados no setor automotivo, por exemplo. A deformação e frequência selecionadas foram definidas em função das condições mais comuns de trabalho a que estes materiais podem vir a ser submetidos.

6.5.2.1 Influência da Microestrutura da Fase PP nas Propriedades Dinâmicas de Diferentes TPV's

A microestrutura da matriz termoplástica poderá influenciar de forma positiva ou não a dependência do TPV frente à temperatura. Na Tabela XXXVI são apresentados os resultados da avaliação das propriedades dinâmicas dos TPV's em função da microestrutura do polipropileno, conforme formulações apresentadas na Tabela XXIII. Observa-se uma menor dependência da temperatura para o TPV elaborado com o polipropileno identificado como PPC1, sendo este o polipropileno que (item 6.2):

- resultou em um TPV com propriedades mecânicas de módulo, tensão e alongamento na ruptura inferiores dentre os TPV's avaliados;
- resultou em um TPV com a menor dureza Shore A;
- apresentou a menor cristalinidade dentre os PP's testados.

Desta forma, quanto maior a cristalinidade do PP (1) maior será a dureza do TPV, (2) melhores serão as propriedades físico mecânicas e (3) maior será a dependência da temperatura para o TPV resultante.

Tabela XXXVI. Efeito da temperatura nas propriedades dinâmicas de TPV's a base de EPDM1 60 com PP's de diferentes microestruturas

Propriedades	PPH 40/ EPDM1 60	PPC1 40/ EPDM1 60	PPC2 40/ EPDM1 60
G' (kPa), 10Hz, def. 7%, 60°C	3.870	1.683	3.240
G' (kPa), 10Hz, def. 7%, 80°C	3278	1.551	2.669
G' (kPa), 10Hz, def. 7%, 100°C	2632	1.454	2.122
Decaimento % G' de 60 p/ 100°C	-32	-14	-35
G'' (kPa), 10Hz, def. 7%, 60°C	480	235	395
G'' (kPa), 10Hz, def. 7%, 80°C	416	237	315
G'' (kPa), 10Hz, def. 7%, 100°C	187	234	257
Decaimento % G'' de 60 p/ 100°C	-61	-1	-138
Tan delta, 10Hz, def. 7%, 60°C	0,124	0,140	0,122
Tan delta, 10Hz, def. 7%, 80°C	0,127	0,153	0,118
Tan delta, 10Hz, def. 7%, 100°C	0,071	0,161	0,121
Decaimento % Tan delta de 60 p/ 100°C	-43	15	-1
η^* (kPas), 10Hz, def. 7%, 60°C	62	27,0	51,9
η^* (kPas), 10Hz, def. 7%, 80°C	53	25,0	42,8
η^* (kPas), 10Hz, def. 7%, 100°C	42	23,4	34,0
Decaimento % η^* de 60 p/ 100°C	-32	-13	-34

6.5.2.2 Influência da Carga nas Propriedades Dinâmicas de Diferentes TPV's

A adição da carga, conforme apresentado anteriormente, apresentou-se como uma alternativa para o incremento da rigidez e da tensão na ruptura para TPV's. Na Tabela XXXVII são apresentados os valores do módulo de armazenamento, de perda, tan delta e viscosidade dinâmica dos TPV's preparados com e sem a adição de carga, conforme formulações apresentadas na Tabela XIX. As avaliações foram realizadas nas temperaturas de 60, 80 e 100°C. Observa-se que para o TPV em que se adicionou 15php da sílica de maior área superficial (PPH40 / EPDM1 60 / Sílica 10 15) obtiveram-se valores superiores de módulo de armazenamento e de perda, bem como valores inferiores de tan delta. Para este TPV observou-se também uma menor dependência da temperatura nas propriedades dinâmico mecânicas.

Tabela XXXVII. Efeito da temperatura nas propriedades dinâmicas de TPV's a base de PPH 40/ EPDM1 60 elaborados com diferentes tipos de carga

Propriedades	PPH40/EPDM1 60/ Silica40 15	PPH40/EPDM1 60/ Silica10 15
G' (kPa), 10Hz, def. 7%, 60°C	4.175	4.948
G' (kPa), 10Hz, def. 7%, 80°C	3.643	4.213
G' (kPa), 10Hz, def. 7%, 100°C	2.697	3.638
Decaimento % G' de 60 p/ 100°C	-35	-26
G'' (kPa), 10Hz, def. 7%, 60°C	840	684
G'' (kPa), 10Hz, def. 7%, 80°C	854	582
G'' (kPa), 10Hz, def. 7%, 100°C	541	524
Decaimento % G'' de 60 p/ 100°C	-36	-23
Tan delta, 10Hz, def. 7%, 60°C	0,201	0,138
Tan delta, 10Hz, def. 7%, 80°C	0,235	0,138
Tan delta, 10Hz, def. 7%, 100°C	0,201	0,144
Decaimento % Tan delta de 60 p/ 100°C	0	4
η^* (kPás), 10Hz, def. 7%, 60°C	67,8	79,5
η^* (kPás), 10Hz, def. 7%, 80°C	59,6	67,7
η^* (kPás), 10Hz, def. 7%, 100°C	43,8	58,5
Decaimento % η^* de 60 p/ 100°C	-35	-26

Afim de se avaliar a dependência da variação da temperatura sobre a rigidez elástica dos TPV's fez-se uma varredura de temperatura para o TPV PPH40/ EPDM1 60/ Sílica10 15. A Figura 65 apresenta os valores de módulo elástico obtidos em MTS. Observa-se um decréscimo quase linear do módulo elástico do TPV em função da temperatura. Esta avaliação torna-se importante na medida em que se deseja definir as temperaturas limites de trabalho do TPV.

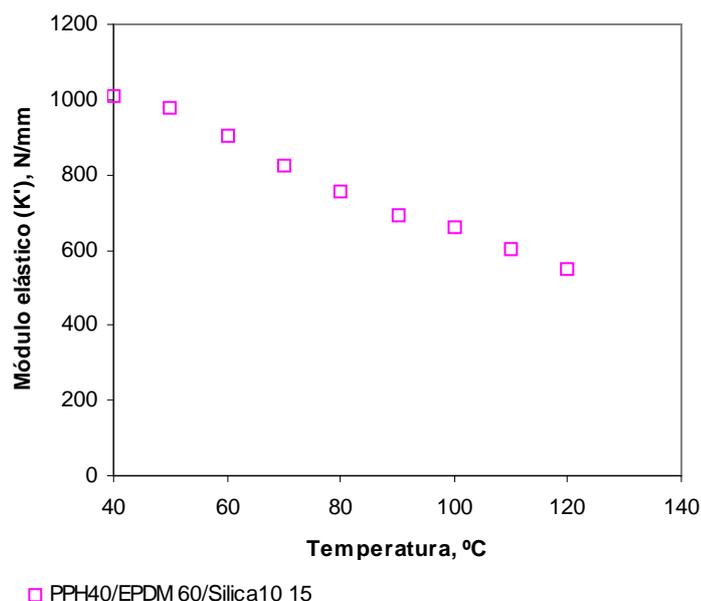


Figura 65. Módulo elástico de um TPV com sílica em função da temperatura

Sabe-se, através desta avaliação, que a rigidez do TPV varia de forma quase linear em função da temperatura, sendo assim, na medida em que o material é solicitado para trabalhar em temperaturas superiores, tem-se uma perda gradual nas propriedades elásticas deste TPV.

6.6 ANÁLISE COMPARATIVA DAS PROPRIEDADES DO TPV DESENVOLVIDO COM UM PRODUTO COMERCIAL COMPATÍVEL

De forma a avaliar as propriedades do TPV desenvolvido neste trabalho que apresentou a melhor performance (PPH40/EPDM1 60/RES 5) com um TPV a base de PP/EPDM comercialmente disponível, são apresentados na Tabela XXXVIII alguns resultados que comparam as propriedades entre os dois TPV's. Observa-se que os resultados obtidos no TPV desenvolvido são semelhantes ao produto comercializado no mercado, apresentando uma propriedade de tensão e módulo a 100% um pouco superior e uma deformação permanente à compressão um pouco inferior.

Tabela XXXVIII. Avaliação comparativa entre um TPV do mercado e o TPV desenvolvido com melhores propriedades

Propriedades	PPH40/EPDM1 60/RES 5	TPV comercial¹
Dureza Shore A, pontos	79	80±5
Tensão na ruptura, MPa	9,0	8,3
Tensão na deformação de 100%, MPa	4,1	3,8
Alongamento na ruptura, %	319	>500
Deformação Permanente à Compressão, 22h a 70°C	59	<50

(1) Fortiprene TPV 6006 A80. Fabricante FCC Fornecedora. Dados retirados do catálogo do fabricante retirado do site www.fcc.com.br em 05.11.2010

Com base nestes resultados obtidos, pode-se afirmar que o TPV desenvolvido neste trabalho apresenta potencialidades para uma possível inserção do mesmo no mercado. Mesmo que este seja um produto obtido via misturador fechado, uma vez que os produtos comerciais são obtidos pelo processo de extrusão reativa.

CONCLUSÕES

Foi possível a obtenção de TPV's de baixa dureza, na faixa de 70 Shore A, em misturador fechado e com maciez ao toque, ou seja, materiais que podem ser classificados como *soft touch*.

Alterando-se os diferentes tipos de PP o aumento na cristalinidade do TPV (PPH) resultou em um incremento nas propriedades de dureza e tensão na ruptura.

Sob o ponto de vista da microestrutura dos EPDM's, verificou-se que se alterando os diferentes tipos de EPDM a menor dureza foi atingida com o EPDM com menor teor de cristalinidade (menor teor de eteno), já o módulo elástico aumentou proporcionalmente ao grau de cristalinidade.

Avaliando-se os diferentes sistemas de cura, o sistema via resina fenólica foi o que apresentou as melhores propriedades no produto final. Já, a adição de óxido de zinco neste sistema não resultou em melhorias nas propriedades destes TPV's.

Avaliando-se o teor de peróxido, o valor de 4php foi o que atingiu uma maior eficiência de cura, conforme se observa nos resultados de inchamento, tan delta e rigidez elástica com a adição de baixos teores de peróxido. No entanto, com 2php de peróxido já se observam valores bastante satisfatórios nas propriedades avaliadas. A tensão na ruptura apresentou incremento significativo com teores de peróxido $\geq 2\text{php}$, sem o incremento proporcional da dureza no produto.

Avaliando-se as morfologias através das imagens de MEV observam-se sistemas bifásicos, sendo a definição do tamanho dos domínios elastoméricos proporcional ao teor do agente de cura adicionado.

Não se observou degradação da fase termoplástica PP com a utilização do peróxido de dicumila.

Alterando-se o sistema de proteção e coagente:

1. A utilização do coagente TAC diminuiu o módulo de armazenamento do sistema, a resistência à deformação (módulo a 50%) e a viscosidade do sistema, evidenciando um possível efeito de *softening* na composição;
2. Não foram observadas maiores influências da adição de coagentes e antidegradantes nas formulações avaliadas;
3. O sistema de proteção se mostrou efetivo quando foi aplicada uma degradação térmica acelerada.

Avaliando-se as diferentes cargas utilizadas pode-se concluir que:

1. Das duas sílicas testadas, a de maior área superficial resultou em um TPV com propriedades significativamente superiores;
2. A adição de sílica de maior área superficial resultou em um maior reforço, com aumento da viscosidade da fase elastomérica, a qual pode ter dificultado o fenômeno de inversão de fase, resultando em fases co-contínuas, conforme se observou nas imagens obtidas em MEV.

Avaliando-se os plastificantes utilizados, pode-se concluir que a adição de plastificante resulta em uma diminuição da dureza e decréscimo das propriedades físico mecânicas avaliadas.

Na avaliação da variação do módulo elástico em função da temperatura verifica-se que a propriedade varia linearmente em temperaturas acima de 60°C em valores de cerca de -8%.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. http://www.schlegelundpartner.de/upload/2004_Thermoplastische_Elastomere_90.pdf, acessado em 15.06.2010
2. American Society for Testing and Materials. ASTM D 6338-03 Standard Classification System for Highly Crosslinked Thermoplastic Vulcanizates (HCTPV's), 2003
3. International Organization for Standardization. ISO 18064:2005 Thermoplastic Elastomers – Nomenclature and Abbreviated Terms, 2005
4. Dick, John S. *Rubber Technology Compounding and Testing for Performance*. Ohio: Hanser, 2001
5. Fisher, W. K. U. S. Patent 3,758,643. 1973
6. Abdou-Sabet, S.; Puydak, R. C.; Rader, C. P. *Rubber Chemistry and Technology*, Akron, 1996, v. 69, n. 3, p. 476-494
7. Coran, A. Y., Patel, R. *Rubber Chemistry and Technology*, Akron, 1980, v. 53, p. 141-150
8. Coran, A. Y., Patel, R. *Rubber Chemistry and Technology*, Akron, 1980, v. 53, p. 781-794
9. Coran A. Y., Patel, R. *Rubber Chemistry and Technology*, Akron, 1981, v. 54, p. 91-100
10. Coran A. Y., Patel, R. *Rubber Chemistry and Technology*, Akron, 1981, v. 54, p. 892-903
11. Coran, A. Y., Patel, R. *Rubber Chemistry and Technology*, Akron, 1982, v. 55, p. 116-136
12. Coran, A. Y., Patel, R. *Rubber Chemistry and Technology*, Akron, 1982, v. 55, p. 1063
13. Coran, A. Y., Patel, R. *Rubber Chemistry and Technology*, Akron, 1980, v. 53, p. 210-225
14. Coran, A. Y., Patel, R. *Rubber Chemistry and Technology*, Akron, 1980, v. 53, p. 141
15. Coran, A. Y., Patel, R. *Rubber Chemistry and Technology*, Akron, 1985, v. 58, p. 1014-1023
16. Tadmor, Z.; Gogos, C. G. *Principles of Polymer Processing*, Second Edition. Wiley Interscience, Estados Unidos, 2006
17. Thitithammawong, A., Nakason, C. Sahakaro, K., Noordermeer, J. W. M. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, v. 106, 2204-2209
18. Holden, G.; Kricheldorf, H. R.; Quirk, R. P. *Thermoplastic Elastomers*, Hanser Publisher, 3rd Ed., Munich, 2004

19. Rodgers, B. *Rubber Compounding Chemistry and Applications*, Marcel Dekker, New York, 2004
20. Radosch, H. J. *Phase Morphology of Dynamically Vulcanized Thermoplastic Vulcanizates. Micro- and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems: phase morphology and interfaces*. Toronto: CRC; Taylor & Francis, 2005
21. Sperling, L. H. *Advances in Chemistry*, American Chemical Society, 1994, v. 239, p. 1-38
22. Jordhamo, G. M.; Manson, J. A.; Sperling, L. H. *Polymer Engineering & Science*, 1986, v. 26, n. 8, p. 517-524
23. Paul, D. R.; Barlow, J. W. J. *Journal of Macromolecular Science: reviews in macromolecular chemistry*, Toronto, 1980, v. 18, n. 1, p. 109-168
24. Naskar, K. Noordemeeer, J. W. M. *Rubber Chemistry and Technology*, Akron, 2004, v. 77, p. 955
25. Coran, A. Y. *Rubber Chemistry and Technology*, Akron, 1995, v. 68, p. 351-374
26. Michaeli, W.; Koppen, H. *Katschuk Gummi Kuntstoffe*, 2010, v.63, n° 3, p.89-91
27. British Standard BS ISO 1382:2008. Rubber – Vocabulary, 5ª Ed., 2008
28. Canevarolo, S. V. *Ciência dos Polímeros*. Ed. Artliber, São Paulo, 2002
29. Fu, Z. Fan, Z. Zhang, Y. Feng, L. *European Polymer Journal*, 2003, v. 39, p. 795
30. Yokoyama, Y; Ricco, T. *Journal Applied Polymer Science*, 1997, v. 66, p. 1007
31. Pires, M. *Caracterização e Propriedades de Blendas de Reator de Polipropileno, Borracha Etileno Propileno e Polietileno (PP/EPR/PE)*, Dissertação de Mestrado, UFRGS, 2004
32. Wal, A. V. D.; Mudler, J. J.; Gaymans R. J. *Polymer*, 1998, v. 39, p. 6781
33. Wal, A. V. D.; Nijhof, R.; Gaymans, R. J. *Polymer*, 1999, v. 40, p. 6031
34. Chen, Y.; Chen, Y.; Chen, W.; Yang, D. *Polymer*, 2006, v. 47, p. 6808
35. Greco, R.; Mancarella, C.; Martuscelli, E.; Ragosta, G. *Polymer*, 1987, v. 28
36. Canevarolo, S. V. Jr. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, Editora Artliber, São Paulo, 2004
37. Baldwin, F. P, Strate, Ver G. *Rubber Chemistry and Technology*, Akron, 1972, v. 15, p. 709
38. Bhowmick, A. K.; Stehpens, H. L. *Handbook of Elastomers: new developments and technology*. New Cork: New York and Basel, 1988
39. Duin, M. V.; Orza, R.; Peters, R.; Checkik, V. *176 Rubber Divison Meeting of the American Chemical Society*. 2009, Pittsburgh

40. Kellser; R. C. *Rubber Chemistry and Technology*, Akron, 1988, v. 61, p. 238-254
41. Reid, C. G.; Cai, K. G.; Tran, H. *Katschuk Gummi Kuntstoffe*, 2004, v. 57, n° 5, p. 227
42. Duin, M. V. *Katschuk Gummi Kuntstoffe*, Heidelberg, 2002, v. 55, n. 4, p. 150-156
43. Duin, M. V.; Coussenes, B. *Stuttgart: Polymer Processing Meeting*, 1995
44. Dluzneski, P. R. *Rubber Chemistry and Technology*, Akron, 2001, v. 74, p. 451-492
45. Naskar, K.; Noordemeer, J. W. M. *Rubber Chemistry and Technology*, Akron, 2003, v. 76, p. 1001-1018
46. Grima, M. M. A.; Talma, A. G.; Datta, R. N.; Noordemeer, J. W. M. *Rubber Chemistry and Technology*, Akron, 2006, v. 79, p. 694-711
47. George, S., Varughese, K.T., Thomas, S. *Polymer*, 2000, v. 41, p. 5485-5503
48. Datta, R.N.; Grima, M. M. A.; Talma, A.G.; Noordemeer, J. W. M. *Rubber Chemistry and Technology*, Akron, 2006, v. 79, p. 451
49. De Paoli, M. A. *Degredação e Estabilização de Polímeros*. São Paulo: Artliber, 2009
50. Zweifel, H. *Stabilization of Polymeric Materials*. Department of Materials, Institute of Polymers, ETHZ, Zurich, Switzerland, 1997
51. Naskar, K.; Kokot, D.; Noordermeer, J. W. M. *Polymer Degradation and Stability*. Oxford, 2004, v. 85, p. 831-839
52. Rabello, M. *Aditivacão de Polímeros*, Artliber Editora, São Paulo, 2000
53. Antunes, C. F.; Machado, A. V.; Duin, M. V. *Polymer*, 2005, v. 46, p. 6575
54. Antunes, C. F.; Machado, A. V.; Duin, M. V. *Rubber Chemistry and Technology*, Akron, 2009, v. 82, n. 5, p. 492-505
55. Duin, M. V. *Rubber Chemistry and Technology*, Akron, 1995, v. 68, p. 717
56. Duin, M. V. *Rubber Chemistry and Technology*, Akron, 2000, v. 73, p. 706
57. Lattimer, R. P. *et al. Rubber Chemistry and Technology*, Akron, 1989, v. 62, p. 107
58. Thelamon, C. *Rubber Chemistry and Technology*, 1963, v. 36, p. 268
59. Tsai, Y.; T, P.; Wu, Y.; Leu, M.; Wu, J. *Journal of Elastomers and Plastics*, 2009, v. 41, p. 209
60. Ellul, M. D.; Tsou, A. H.; Hu, W. *Polymer*, 2004, v. 45, p. 3351-3358
61. White, J. R.; De S. K. *Rubber Technologist's Handbook*. RAPRA Technology Ltda, Reino Unido, 2001
62. Yang, H.; Zhang, Q.; Guo, M.; Wang, C.; Du, R.; Fu, Q. *Polymer*, 2006, v. 47, p. 2106
63. Yang, H.; Li, B.; Wang, K.; Sun, T.; Wang, X.; Zhang, Q.; Fu, Q.; Dong, X.; Han, C. *Polymer*, 2008, v. 44, p. 113

64. Katbab, A. A.; Bazgir, S.; Nazockdast, H. *Journal Applied Polymer Science*, 2000, v. 75, p. 1127
65. Katbab, A. A.; Bazgir, S.; Nazockdast, H. *Journal Applied Polymer Science*, 2004, v. 92, p. 2000–2007
66. Ellul, M. D.; Jayaraman, K. Kolli, V. G.; Kang, S.; Kumar, S. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, v. 93, p. 113
67. Winters, R.; Lugtenburg, J.; Litvinov, V. M.; Duin, M. V.; Groot, H. J. M. *Polymer*, 2001, v. 42, p. 9745
68. Caihong, L.; Xianbo, H.; Fangzhong, M. *Polym. Adv. Technol*, 2007, v. 18:, p. 999–1003,
69. Mark, J. *Rubber Chemistry and Techonology*, Akron, 1982, v. 55, p. 762
70. Flory, P. J.; Rehner Jr., J. *The Journal of Chemical Physics*, 1943, v. 11, nº 11
71. Nicolini, A. *Desenvolvimento de Elastômeros Termoplásticos a partir de EPDM e PP*. Dissertação de mestrado, PGCIMAT UFRGS, Porto Alegre, 2007
72. Sheehan, C. J.; Bisio, A. L. *Rubber Chemistry and Technology*, Akron, 1966, v. 39; p. 149
73. American Society for Testing and Materials. ASTM D 2240-05 Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness, 2005
74. American Society for Testing and Materials. ASTM D412-06a Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers—Tension, 2006
75. American Society for Testing and Materials. ASTM D573 - 04 Standard Test Method for Rubber—Deterioration in an Air Oven, 2004
76. Rocha, E. C. R. *Tecnologia de Transformação de Elastômeros*. 2ed., Centro Tecnológico de Polímeros Senai, São Leopoldo, 2003
77. Dedavid, B. A.; Gomes, I.; Machado, G. *Microscopia Eletrônica de Varredura, Aplicações e Preparação de Amostras*. Centro de Microscopia Eletrônica e Micronalálise (CEMM) do IDEIA-PUCRS, Porto Alegre, 2007
78. Senai-RS. *Laboratorista para a indústria da borracha*. São Leopoldo, Centro Tecnológico de Polímeros SENAI, 2000
79. International Organization for Standartization. ISO 4649, Rubber, vulcanized or thermoplastic - Determination of abrasion resistance using a rotating cylindrical drum device, 2010
80. Gent, A. *Engineering with Rubber – How to Design Rubber Components*. Ed. Hanser, New York, 1992

81. Guerra, B. G.; Furtado, C. R. G.; Coutinho, F. M. B. *Polímeros*, 2004, v.14, n.4, São Carlos
82. American Society for Testing and Materials. ASTM D5289 - 07a Standard Test Method for Rubber Property-Vulcanization Using Rotorless Cure Meters, 2007
83. American Society for Testing and Materials. ASTM D 3418-08, Transition and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry, 2008
84. International Organization for Standardization. ISO 2781 Rubber, vulcanized or thermoplastic - Determination of density, 2008
85. Dick, J. S. *Applications for the Rubber Process Analyzer*. Paper nº37 apresentado na reunião da Rubber Division, American Chemical Society, Nashville – Tennessee- EUA, novembro 3-6 de 1992
86. Dick, J. S. *Viscoelastic Characterization of Rubber with a New Dynamical Mechanical Tester*. Paper apresentado na reunião da Rubber Division, American Chemical Society, Akron – Ohio – EUA, 23 de abril de 1992
87. Dick, J. S. *Applications of the Rubber Process Analyzer in Predicting Processability and Cured Dynamic Properties of Rubber Compounds*. Paper nº2 apresentado na reunião da Rubber Division, American Chemical Society, Denver – Colorado – EUA, maio 18-21 de 1993
88. Dick, J. S. *Rubber Characterization by Applied Strain Variations using the Rubber Process Analyzer*. Paper nº5 apresentado na reunião da Rubber Division, American Chemical Society, Chicago – Illinois – EUA, abril 19-22 de 2004
89. Bretas, R. E. S.; D'Ávila, M. A. *Reologia de Polímeros Fundidos*. EdUFSCar – Editora da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP, Brasil, 2005
90. Naskar, K. *Dynamically vulcanized PP/EPDM thermoplastic elastomers: Exploring novel routes for crosslinking with peroxides*. Tese de doutorado Universidade de Twente, Enschede - Holanda, 2004
91. Rocha, M. C. G.; Coutinho, F. M. B.; Balke, S. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 1994, v. 4, n. 2, p. 16-22
92. American Society for Testing and Materials. ASTM D2000-08 Standard Classification System for Rubber Products in Automotive Applications, 2008
93. Harrats, C.; Thomas, S.; Groeninckx, G. *Micro and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems – Phase Morphology and Interfaces*. CRC, New York, 2006

94. Gent, A. N.; Walter, J. D. *The Pneumatic Tire*. The university of Akron, NHTSA, Washington, 2005
95. Coran, A. Y.; Patel, R. *Rubber Chemistry and Technology*, Akron, 1983, v. 56, p. 1045