

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS A
PARTIR DE PP E EPDM**

ADRIANA NICOLINI
QUÍMICA INDUSTRIAL

Dissertação de mestrado

Porto Alegre, 2007.

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Adriana Nicolini

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Profa. Dra. Marly Maldaner Jacobi
Orientadora

Porto Alegre, julho de 2007.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais são devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre maio de 2005 e julho de 2007 no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação da Professora Doutora Marly Maldaner Jacobi. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Profa. Dra. Griselda Ligia Barrera de Galland

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold

Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Profa. Dra. Marly Maldaner Jacobi
Orientadora

Adriana Nicolini

Dedico aos meus Pais,
por sempre acreditarem em mim e
terem me apoiado e incentivado
em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

À professora Dra. Marly Maldaner Jacobi pela orientação nesta dissertação e pelo conhecimento adquirido na área da borracha.

Ao Sr. Hélio Ilha, ao Azevedo e Yamara, da Indústria de Polímeros DELTA Ltda., pela oportunidade de realização deste trabalho e pelo conhecimento adquirido na Empresa desde o estágio de graduação.

À Prof. Dra. Griselda Ligia Barrera de Galland e ao Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold pela participação na banca do exame de qualificação e pelas contribuições.

Às colegas do laboratório K 206 (Luciane, Cristiane, Gisele e Tatiana) pela amizade, apoio e companheirismo durante a realização do trabalho.

Aos colegas do laboratório K 106 pelo companheirismo, amizade e disponibilidade para me ajudar nos momentos que precisei.

Ao Marcus e Izabel pela realização das análises reométricas.

A minha família pelo apoio e ausência em muitos momentos.

Ao Fernando Silveira, em especial, pelo amor, apoio e grande incentivo.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na realização deste trabalho, o meu reconhecimento.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

World Polymer Congress – Macro 2006 – 41º Simpósio Internacional de Macromoléculas

Local: Rio de Janeiro

Data: 16 a 21 de julho de 2006

Título: Effect of composition and different curing agents on final properties of dynamically vulcanized PP/EPDM blends.

Trabalho aceito para:

9º Congresso Brasileiro de Polímeros

Local: Campina Grande – PB

Data: 07 a 11 de outubro de 2007

Título: Estudo da Evolução da Morfologia na Obtenção de Elastômeros Termoplásticos Vulcanizados PP/EPDM.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	IX
ÍNDICE DE TABELAS	XIV
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XVI
RESUMO	XVIII
ABSTRACT	XIX
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS (TPEs)	3
2.1.1 Copolímeros em bloco.....	3
2.1.1.1 Estirênicos (TPE-S)	3
2.1.1.2 Copoliésteres (TPE-E).....	4
2.1.1.3 Poliuretanos (TPE-U)	5
2.1.1.4 Poliamidas (TPE-A)	6
2.2 BLENDA BARRACHA/TERMOPLÁSTICO (TPE-O)	6
2.3 ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS VULCANIZADOS (TPE-Vs).....	7
2.3.1 Vulcanização dinâmica.....	8
2.3.2 Controle da reticulação da fase elastomérica	13
2.3.3 Utilização de aditivos	15
2.3.4 Caracterização	16
2.3.4.1 Morfologia.....	16
2.3.4.2 Propriedades mecânicas.....	23
2.3.4.3 Dureza.....	24
2.3.4.4 Inchamento	25
2.3.4.5 Análise mecânico-dinâmica.....	25
3. PARTE EXPERIMENTAL	29
3.1 MATERIAIS	29
3.1.1 Polímeros	29
3.1.2 Reagentes e solventes	30
3.2 OBTENÇÃO DAS MISTURAS	30
3.3 COMPOSIÇÃO DAS MISTURAS	33
3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS POLIMÉRICAS	35
3.4.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	35
3.4.2 Ressonância magnética nuclear de ¹³ C (RMN- ¹³ C)	35
3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS	35
3.5.1 Resistência à tração	35
3.5.2 Dureza.....	36

3.5.3 Inchamento	36
3.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	37
3.5.5 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	37
3.5.6 Deformação Permanente por Compressão (DPC)	37
3.5.7 Resistência a óleo	38
3.5.8 Análise Reométrica	39
3.5.9 Análise mecânico-dinâmica (DMA).....	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
4.1 ESCOLHA DOS COMPONENTES POLIMÉRICOS	41
4.2 COMPORTAMENTO DA BORRACHA DE EPDM RETICULADA	46
4.3 ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS VULCANIZADOS (TPE-Vs).....	51
4.3.1 Influência do teor de agente de cura no TPE-V	52
4.3.2 Influência do processo de obtenção dos TPE-Vs	60
4.3.2.1 Ordem de adição dos polímeros	60
4.3.2.2 Tempo total de mistura	63
4.3.3 Influência da composição PP/EPDM	70
4.3.3.1 Resistência à tração, grau de inchamento e dureza	70
4.3.3.2 Morfologia	74
4.3.4 Influência da adição de óleo parafínico ao componente elastomérico	77
4.3.4.1 Resistência à tração, grau de inchamento e dureza	78
4.3.4.2 Morfologia	80
4.3.4.3 Propriedades mecânico-dinâmicas	82
4.3.5 Deformação Permanente por Compressão (DPC).....	84
4.3.6 Resistência a óleo	86
4.4 COMPARAÇÃO ENTRE ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS VULCANIZADOS (TPE-Vs) E BLENDA NÃO RETICULADAS (TPE-Os)	89
4.5 TESTES ADICIONAIS PRELIMINARES	90
4.5.1 Teste em extrusora duplo-parafuso.....	90
4.5.2 Teste com resina fenólica	94
4.5.2.1 Resistência à tração, grau de inchamento e dureza	96
4.5.2.2 Propriedades mecânico-dinâmicas	98
4.5.2.3 Morfologia	100
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	101
6. CONCLUSÕES.....	102
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	104
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105
9. ANEXOS	111

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas químicas dos copolímeros em bloco estirênicos (a) SBS, (b) SIS e (c) SEBS; a e c = 50 unidades, b = 20 a 100 unidades.....	04
Figura 2. Estrutura química de um copolímero em bloco do tipo copoliéster; a e b = 16 a 40 unidades, x = 10 a 50 unidades.....	05
Figura 3. Estrutura química de um copolímero em bloco poliuretano.....	05
Figura 4. Estrutura química de um copolímero em bloco do tipo poliamida.....	06
Figura 5. Reticulação por curativos fenólicos, onde X representa um grupo hidroxila ou um halogênio.....	09
Figura 6. Representação esquemática da reação de reticulação por peróxido, onde P—H é um elastômero saturado ou insaturado.....	10
Figura 7. Estruturas químicas dos peróxidos multifuncionais (a) 1-(2- <i>terc</i> -butilisopropil peróxi)-3-isoprenil benzeno (TBIB) e (b) 2,4-dialiloxi-6- <i>terc</i> -butil peróxi-1, 3,5-triazina (DTBT).....	11
Figura 8. Representação esquemática da reticulação de uma borracha diênica por m-fenilenobismaleimida.....	12
Figura 9. Estruturas químicas de organosilanos utilizados como agente de reticulação.....	13
Figura 10. Representação de uma curva reométrica.....	14
Figura 11. Tipos característicos de curvas reométricas.....	15
Figura 12. Esquema da evolução da morfologia durante a vulcanização dinâmica, segundo Radush.....	17
Figura 13. Micrografias de blendas (a) PP/PB e (b) PP/EPDM obtidas por manchamento com OsO ₄ . Escala de 10 μm.....	19
Figura 14. Micrografias de TPE-Vs ENR/PP (75/25) reticulados com (a) enxofre, (b) peróxido e (c) sistema misto de enxofre e peróxido, obtidas por extração em xileno.....	20
Figura 15. Imagens obtidas por (a) microscopia eletrônica de varredura (MEV), ampliação 500 X, (b) microscopia eletrônica de varredura com baixa voltagem, ampliação 10 000 X, (c) microscopia de força atômica (AFM) e (d) microscopia eletrônica de transmissão (MET) para TPE-Vs EPDM/PP/óleo (28:33:39 % w). Para (a), (b) e (c) as amostras foram manchadas com vapor de RuO ₄ (solução 1%).....	21

Figura 16. Micrografias obtidas por TEM de TPE-Vs EPDM/PE (50/50 w/w) coletadas ao longo do eixo do parafuso da extrusora. Amostras manchadas com vapor de RuO ₄ por 24 horas. Escala de 5 μm ¹⁰	22
Figura 17. Parâmetros que podem ser medidos no ensaio de tração.....	23
Figura 18. Ilustração do ensaio de dureza.....	25
Figura 19. Curva esquemática módulo-temperatura mostrando as quatro regiões do comportamento viscoelástico.....	27
Figura 20. Evolução do torque em função do tempo de um TPE-V PP/EPDM.....	31
Figura 21. Agentes de reticulação utilizados nas misturas obtidas nesta dissertação. a) sistema BMI/DCP e b) Peroximon.....	32
Figura 22. Dispositivo de corte utilizado para a obtenção dos corpos-de-prova do tipo gravata.....	36
Figura 23. Sistema utilizado para o teste de resistência a óleo.....	38
Figura 24. Termograma do polipropileno CP191 obtido por DSC a uma faixa de temperatura de 50 a 200 °C a 20 °C/min (2° aquecimento).....	42
Figura 25. Espectro de RMN- ¹³ C do polipropileno CP 191.....	43
Figura 26. Termograma da borracha de EPDM obtido por DSC a uma faixa de temperatura de -150 a 200 °C a 20 °C/min (2° aquecimento).....	45
Figura 27. Curvas reométricas obtidas para as misturas de EPDM em função do teor de agente de cura (a) BMI/DCP e b) Peroximon.....	46
Figura 28. Curvas de tensão versus deformação para as amostras de EPDM reticulado com diferentes teores de (a) BMI/DCP e (b) Peroximon.....	48
Figura 29. Grau de inchamento em função do teor de agente de cura comparativo entre as amostras de EPDM reticulado com os sistemas de cura em estudo.....	50
Figura 30. Possíveis radicais formados a partir da decomposição térmica do peróxido 1,3-(<i>terc</i> -butil peróxi isopropil) benzeno, (Peroximon/Arkema).....	50
Figura 31. Curvas de torque versus tempo para os TPE-Vs com composição PP/EPDM 35/65 preparados com diferentes teores de (a) BMI/DCP e (b) Peroximon e curvas de temperatura versus tempo para os TPE-Vs com composição PP/EPDM 35/65 preparados com diferentes teores de (c) BMI/DCP e (d) Peroximon.....	53

Figura 32. Curvas de tensão versus deformação para os TPE-Vs com composição PP/EPDM 35/65 preparados com diferentes teores de (a) BMI/DCP e (b) Peroximon.....	54
Figura 33. Grau de inchamento em função do teor de agente de cura, comparativo entre os TPE-Vs obtidos com os dois tipos de agentes de cura em estudo.....	55
Figura 34. Micrografias MEV/SEI obtidas para os TPE-Vs em função do teor de BMI/DCP (a) 2,0/0,25; (b) 2,5/0,25; (c) 3,0/0,30; (d) 3,5/0,35; ampliação de 2000 X.....	57
Figura 35. Micrografias MEV/SEI obtidas para os TPE-Vs em função do teor de Peroximon (a) 1,2; (b) 1,5; (c) 2,0; (d) 3,0; (e) 4,0; ampliação de 2000 X.....	59
Figura 36. Curvas de torque versus tempo obtida em função da ordem de adição dos polímeros para os TPE-Vs PP/EPDM com composição 35/65 preparados com (a) 2,5/0,25 phr de BMI/DCP e (b) 1,2 phr de Peroximon.....	60
Figura 37. Curvas de tensão versus deformação para os TPE-Vs PP/EPDM com composição 35/65 preparados com (a) 2,5/0,25 phr de BMI/DCP e (b) 1,2 phr de Peroximon em função da ordem de adição dos polímeros.....	61
Figura 38. Micrografias MEV/SEI dos TPE-Vs PP/EPDM 35/65 obtidos BMI/DCP com adição (a) seqüencial e (b) concomitante dos polímeros. Ampliação de 2000 X.....	62
Figura 39. Micrografias MEV/SEI dos TPE-Vs PP/EPDM 35/65 obtidos com Peroximon com adição (a) seqüencial e (b) concomitante dos componentes. Ampliação de 2000 X.....	62
Figura 40. Curvas de tensão versus deformação para os TPE-Vs com composição PP/EPDM 35/65 em função da variação do tempo total de mistura preparados com (a) 2,5/0,25 phr de BMI/DCP e (b) 1,2 phr de Peroximon.....	64
Figura 41. Curva de torque versus tempo com a indicação das coletas realizadas durante a obtenção do TPE-V PP/EPDM 35/65 reticulado com 2,5/0,25 phr de BMI/DCP.....	66
Figura 42. Micrografias das frações coletadas para o estudo da evolução da morfologia do TPE-V PP/EPDM 35/65 obtido com BMI/DCP. Ampliação 2000X.....	67
Figura 43. Curva de torque versus tempo com a indicação das coletas realizadas durante a obtenção do TPE-V PP/EPDM 35/65 reticulado com 1,2 phr de Peroximon.....	68
Figura 44. Micrografias das amostras coletadas para o estudo da evolução da morfologia do TPE-V PP/EPDM 35/65 obtido com Peroximon. Ampliação 2000X.....	69

Figura 45. Curva de tensão versus deformação para os polímeros puros e TPE-Vs em função da composição PP/EPDM, reticulados com (a) 2,5/0,25 phr de BMI/DCP e (b) 1,2 phr de Peroximon.....	71
Figura 46. Grau de inchamento para os polímeros puros e para os TPE-Vs em função da composição PP/EPDM, reticulados com (a) 2,5/0,25 phr de BMI/DCP e (b) 1,2 phr de Peroximon. EPDM reticulado com o mesmo teor de agente de cura dos TPE-Vs.....	72
Figura 47. Dureza dos TPE-Vs em função da composição PP/EPDM e dos polímeros puros PP e EPDM reticulado.....	73
Figura 48. Micrografias MEV/SEI obtidas para os TPE-Vs em função das diferentes composições PP/EPDM (a) 25/75, (b) 30/70, (c) 35/65, (d) 40/60, (e) 45/55, (f) 50/50, (g) 55/45, obtidos com BMI/DCP, ampliação de 2000 X.....	75
Figura 49. Micrografias MEV/SEI obtidas para os TPE-Vs em função das diferentes composições PP/EPDM, (a) 30/70, (b) 35/65, (c) 40/60, (d) 45/55, (e) 50/50, (f) 55/45, obtidos com Peroximon, ampliação de 2000 X.....	76
Figura 50. Curvas de torque versus tempo para os TPE-Vs com composição PP/EPDM 35/65 sem óleo e TPE-Vs contendo 30 e 50 phr de óleo preparados com (a) 2,5/0,25 phr de BMI/DCP e (b) 1,2 phr de Peroximon.....	77
Figura 51. Curvas de tensão versus deformação para os TPE-Vs com composição PP/EPDM 35/65 contendo 0, 30 e 50 phr de óleo parafínico preparados com (a) 2,5/0,25 phr de BMI/DCP e (b) 1,2 phr de Peroximon.....	78
Figura 52. Micrografias MEV/SEI obtidas para os TPE-Vs com composição PP/EPDM 35/65 (a) sem óleo (b) com 30 phr e (c) 50 phr de óleo parafínico, obtidos com BMI/DCP. Ampliação de 2000 X.....	80
Figura 53. Micrografias MEV/SEI obtidas para os TPE-Vs com composição PP/EPDM 35/65 com (a) sem óleo (b) com 30 phr e (c) 50 phr de óleo parafínico, obtidos com Peroximon. Ampliação de 2000 X.....	81
Figura 54. Módulo de armazenamento (E') e módulo de perda (E'') em função da temperatura para os TPE-Vs PP/EPDM 35/65 sem óleo e com 50 phr de óleo, reticulados com BMI/DCP; frequência = 2 Hz; velocidade de aquecimento = 3 °C/min.....	82
Figura 55. Tan delta em função da temperatura para os TPE-Vs PP/EPDM 35/65 sem óleo e com 50 phr de óleo, reticulados com BMI/DCP; frequência = 2 Hz; velocidade de aquecimento = 3 °C/min.....	83
Figura 56. Deformação permanente por compressão para o EPDM reticulado e TPE-Vs PP/EPDM 35/65 sem óleo e com 30 e 50 phr de óleo, obtidos com os dois sistemas de cura em estudo, 2,5/0,25 phr de BMI/DCP e 1,2 phr de Peroximon.....	84

Figura 57. Tensão máxima para os polímeros puros e TPE-Vs PP/EPDM 35/65 reticulados com (a) 2,5/0,25 phr de BMI/DCP e (b) 1,2 phr de Peroximon, antes e após a imersão em óleo ASTM n° 1 por 22 horas em estufa a 70 °C.....	87
Figura 58. Deformação na ruptura para os polímeros puros e TPE-Vs PP/EPDM 35/65 reticulados com (a) 2,5/0,25 phr de BMI/DCP e (b) 1,2 phr de Peroximon, antes e após a imersão em óleo ASTM n° 1 por 22 horas em estufa a 70 °C.....	88
Figura 59. Curvas de tensão versus deformação para os polímeros PP e EPDM reticulado, blendas PP/EPDM não reticuladas e TPE-Vs PP/EPDM reticulados com (a) 2,5/0,25 phr de BMI/DCP e (b) 1,2 phr de Peroximon.....	90
Figura 60. Curvas de tensão versus deformação para os TPE-Vs com composição PP/EPDM 35/65 obtidos na extrusora (com diferentes tempos de residência) e na câmara de mistura, reticulados com 2,5/0,25 phr de BMI/DCP.....	91
Figura 61. Micrografias MEV/SEI obtidas para os TPE-Vs PP/EPDM 35/65 obtidos em (a) extrusora, com tempo de residência de 31 s; (b) extrusora, com tempo de residência de 1 min e (c) câmara de mistura; ampliação de 2000 X.....	93
Figura 62. Curvas de torque versus tempo para os TPE-Vs com composição PP/EPDM 30/70 em função dos diferentes sistemas de cura.....	95
Figura 63. Curvas de tensão versus deformação para os TPE-Vs com composição PP/EPDM 30/70 em função dos diferentes sistemas de cura.....	96
Figura 64. Módulo de armazenamento (E') e módulo de perda (E'') em função da temperatura para os TPE-Vs com composição PP/EPDM 30/70 obtidos com diferentes sistemas de cura.....	98
Figura 65. Tan delta em função da temperatura para os TPE-Vs com composição PP/EPDM 30/70 obtidos com diferentes sistemas de cura.....	99
Figura 66. Micrografias dos TPE-Vs PP/EPDM 30/70 obtidos com (a) BMI/DCP, (b) peróxido e (c) resina fenólica. Ampliação 2000X.....	100

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I. Características dos materiais utilizados.....	29
Tabela II. Condições experimentais utilizadas na câmara de mistura.....	30
Tabela III. Composição utilizada nas misturas em percentual em massa e phr.....	34
Tabela IV. Sinais identificados no espectro RMN- ¹³ C para o polipropileno CP 191 e as respectivas integrais.....	44
Tabela V. Relação entre as seqüências e integrais e o percentual em mol de cada seqüência monomérica.....	44
Tabela VI. Parâmetros obtidos a partir da curva reométrica do EPDM reticulado com diferentes teores de BMI/DCP e Peroximon.....	47
Tabela VII. Valores médios de Módulo a 50% de deformação, tensão na ruptura e deformação na ruptura para as amostras de EPDM reticulado com diferentes teores de BMI/DCP e Peroximon.....	49
Tabela VIII. Dureza das amostras de EPDM reticulado com diferentes teores de agente de cura.....	51
Tabela IX. Valores médios de tensão a 50 % e 100 % de deformação, tensão na ruptura e deformação na ruptura para os TPE-Vs com composição PP/EPDM 35/65 preparados com diferentes teores de BMI/DCP e Peroximon.....	54
Tabela X. Dureza dos TPE-Vs obtidos com os agentes de cura em estudo.....	56
Tabela XI. Dureza e grau de inchamento para os TPE-Vs com composição PP/EPDM 35/65 em função da ordem de adição dos polímeros.....	61
Tabela XII. Valores médios de tensão e deformação na ruptura para os TPE-Vs com composição PP/EPDM 35/65 em função da variação do tempo total de mistura.....	64
Tabela XIII. Grau de inchamento e dureza para os TPE-Vs com composição PP/EPDM 35/65 em função da variação do tempo total de mistura.....	65
Tabela XIV. Valores médios de Módulo a 100% de deformação, tensão na ruptura e deformação na ruptura para os TPE-Vs com composição PP/EPDM 35/65 em função da adição de óleo parafínico.....	79
Tabela XV. Dureza e grau de inchamento para os TPE-Vs com composição PP/EPDM 35/65 em função da adição de óleo parafínico.....	79

Tabela XVI. Teor de óleo absorvido para os polímeros puros e TPE-Vs PP/EPDM 35/65 após imersão em óleo do tipo ASTM n° 1 por 22 horas em estufa a 70 °C.....	86
Tabela XVII. Grau de inchamento e dureza para os TPE-Vs obtidos na câmara de mistura e na extrusora.....	92
Tabela XVIII. Grau de inchamento e dureza dos TPE-Vs com composição PP/EPDM 30/70 em função dos diferentes sistemas de cura.....	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AFM – microscopia de força atômica
BMI – bismaleimida
DCP – peróxido de dicumila
DMA – analisador mecânico dinâmico
DPC – deformação permanente por compressão
DSC – calorimetria diferencial de varredura
DTBT - 2,4-dialiloxi-6-*terc*-butil peróxi-1, 3,5-triazina
E' – módulo de armazenamento
E'' – módulo de perda
ENR – borracha natural epoxidada
EPDM – borracha etileno-propileno-dieno
EPR – borracha etileno-propileno
EVA - copolímero de etileno e acetato de vinila
MBTS – benzotiazil-sulfeto
MEV – microscopia eletrônica de varredura
M_H – torque máximo
M_L – torque mínimo
NBR – borracha nitrílica
NR – borracha natural
ODR – reômetro de disco oscilante
PB – polibutadieno
PE – polietileno
phr – partes por cem de borracha
PP – polipropileno
PVC – policloreto de vinila
RMN-¹³C – ressonância magnética nuclear de carbono-13
SEBS - copolímero em bloco de estireno-etileno-butileno-estireno
SBR – borracha estireno-butadieno
SBS - copolímero em bloco de estireno-butadieno-estireno
SEI – imagem de elétrons secundários
t - tempo

$\tan \delta$ – tangente delta

TBIB - (2-*terc*-butilisopropil peróxi)-3-isoprenil benzeno

TEOs - elastômeros termoplásticos olefínicos

TEM – microscopia eletrônica de transmissão

T_m – temperatura de fusão

TPE-Os - elastômeros termoplásticos poliolefínicos

T_g – temperatura de transição vítrea

t_{90} - tempo ótimo de vulcanização

TPE – elastômero termoplástico

TPE-A – elastômero termoplástico do tipo poliamida

TPE-E - elastômero termoplástico do tipo copoliéster

TPE-S - elastômero termoplástico estirênico

TPE-U – poliuretano termoplástico

TPE-V – elastômero termoplástico vulcanizado

VTES - vinil-trietóxisilano

VTMS - vinil-trimetóxisilano

α_a – transição primária relacionada com a transição vítrea

α_c – transição relacionada com a fusão cristalina

α'_c – relaxação secundária relacionada com a parte cristalina

$\beta_a, \gamma_a, \delta_a$ – relaxações secundárias relacionadas com a parte amorfa

χ_c - cristalinidade

δ – ângulo de fase

Torque = variação entre o torque máximo (M_H) e o torque mínimo (M_L)

ε – deformação

ε_o – deformação na amplitude máxima

σ – tensão

σ_o – tensão máxima

ω – frequência angular

RESUMO

Elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPE-Vs) são materiais obtidos através da reticulação dinâmica, processo no qual a borracha, componente em maior proporção, é reticulada na presença de uma matriz termoplástica fundida, dispersando-se na forma de domínios.

Esta dissertação teve como objetivo o desenvolvimento de TPE-Vs com dureza média de 60 Shore A, a partir de polímeros nacionais, PP e borracha de EPDM. Optou-se por um copolímero de polipropileno por ser ainda pouco explorado na literatura como fase termoplástica para TPE-Vs.

Os TPE-Vs foram obtidos em câmara de mistura fechada. Dois tipos de agente de reticulação, o sistema 1,1-(metileno-di-4,1-fenileno) bismaleimida/peróxido de dicumila (BMI/DCP) e o 1,3-(*tert*-butil peróxi isopropil) benzeno (Peroximon) foram utilizados em diferentes teores com o objetivo de avaliar a influência da natureza do agente de cura e o teor deste sobre as propriedades finais. Amostras de EPDM reticuladas convencionalmente, assim como blendas de PP/EPDM foram obtidas para efeito de comparação com os TPE-Vs.

Os TPE-Vs foram caracterizados quanto à dureza, resistência mecânica, propriedades mecânico-dinâmicas, inchamento em tolueno, deformação permanente por compressão e resistência a óleo. A morfologia foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, MEV.

Observou-se que a dureza depende, essencialmente, da composição, sendo escolhida a composição PP/EPDM de 35/65 para o estudo detalhado dos diferentes fatores. A adição de óleo reduziu a dureza de 20 a 30 %. As tensões e deformações alcançadas para os TPE-Vs dependem da natureza e do teor de agente de cura, da mesma forma que para a borracha de EPDM reticulada, sendo mais altas quando o sistema BMI/DCP foi utilizado. A ordem de adição dos polímeros não influenciou, significativamente, as propriedades finais e o tempo de mistura de 8 minutos foi adequado para se obter uma morfologia com domínios de borracha dispersos na matriz termoplástica.

Os TPE-Vs apresentaram, morfologicamente, um sistema bifásico, tendo-se domínios de borracha mais definidos e menores ao utilizar-se o sistema de reticulação BMI/DCP.

ABSTRACT

Thermoplastic elastomer vulcanizates (TPE-Vs) are materials obtained by the dynamic crosslinking process, where the rubber phase is vulcanized during the melt of the thermoplastic mixture. The elastomer is the majority component in the mixture and it is dispersed in the form of domains in the thermoplastic matrix.

The goal of this work was to develop TPE-Vs with medium hardness of 60 Shore A, based on national PP and EPDM polymers. Polypropylene copolymer was chosen as a thermoplastic phase of TPE-Vs due to the fact this component is little explored in the literature.

The TPE-Vs were obtained in an internal mixer. Two curing agents, (1,1-methylene-di-4,1-phenylene) bismaleimide/dicumyl peroxide combination (BMI/DCP) and 1,3(*tert*-butyl-isopropyl)benzene peroxide (Peroximon), were employed in different contents with the objective of evaluating the effect of the nature and the content of curing agent on the resulting the ultimate properties. Samples of conventional cross-linked EPDM rubber and PP/EPDM blends (TPE-Os) were obtained for comparison effect with TPE-Vs.

The TPE-Vs were characterized by mechanical properties, hardness, dynamic mechanical properties, swelling behavior in toluene, compression set and oil resistance. The morphology of these systems was evaluated by scanning electron microscopy (SEM).

It was observed that the hardness depends on the composition. The PP/EPDM (35/65 w/w) system was chosen to detailed study of the different factors. The hardness was decreased 20-30 % by the oil addition. The tensile strength and elongation at break of the TPE-Vs depends on the nature and the content of curing agent, as well as cross-linked EPDM rubber. The TPE-V crosslinked with BMI/DCP system has a higher tensile strength and elongation at break than that crosslinked with Peroximon. The order of addition of the polymeric components did not influence significantly the properties of TPE-Vs obtained in the internal mixer. The mixture time of 8 minutes was appropriated to obtain polymers with morphology containing cross-linked rubber domains dispersed in the thermoplastic matrix.

Morphologically, the TPE-Vs obtained with BMI/DCP combination showed to be biphasic systems containing smaller and more defined rubber domains than those obtained with Peroximon.

INTRODUÇÃO

A demanda por materiais para aplicações especiais aliado ao fato da disponibilidade limitada de polímeros comerciais, tem levado ao desenvolvimento de misturas e modificações dos polímeros disponíveis comercialmente.

O surgimento dos elastômeros termoplásticos (TPEs) na década de 50 proporcionou novas dimensões para a ciência de polímeros ¹. Os TPEs são materiais que agregam as propriedades da borracha vulcanizada convencional e a facilidade de processamento dos termoplásticos, podendo ser moldados e reciclados e permitindo assim o reaproveitamento de rebarbas e sobras do processo ²⁻⁵. Além disso, os TPEs geram peças mais leves, com tempos de ciclo de produção muito mais rápidos, ao serem processados pelos mesmos equipamentos dos termoplásticos tradicionais, ao contrário das borrachas vulcanizadas ².

Entre as classes dos TPEs destacam-se os elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPE-Vs), que são materiais obtidos através da reticulação dinâmica, usualmente denominada de vulcanização dinâmica, em que a borracha é reticulada na presença de uma matriz termoplástica fundida ⁶.

TPE-Vs a base de polipropileno (PP) e copolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM) constituem o exemplo mais representativo desta classe de materiais ⁷⁻⁹. São utilizados principalmente na indústria automobilística para a fabricação de peças como perfis, mangueiras e pára-choques, tendo avanço em outros segmentos com o uso em diversos produtos, como em cabos de escovas de dente e ferramentas e recobrimento de fios ^{3, 10-12}.

No Brasil, o mercado dos TPE-Vs é disputado principalmente por empresas internacionais, como a DSM, detentora da marca Sarlink, a Advanced Elastomers Systems, que comercializa a marca Santoprene e a Teknor Apex, que comercializa a marca Uniprene.

A carência de tecnologia nacional, a crescente substituição da borracha convencional por elastômeros termoplásticos e a demanda mundial por estes materiais justificam as pesquisas que têm sido realizadas nesta área.

Dessa forma, o objetivo geral dessa dissertação foi desenvolver elastômeros termoplásticos vulcanizados com uma dureza aproximada de 60 Shore A, preferencialmente em misturador fechado, a partir de matéria prima nacional, polipropileno (PP) e borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM), utilizando agentes de reticulação

apropriados e facilmente disponíveis, visando investigar a influência que determinados fatores, como teor e tipo de agente de cura, composição termoplástico/borracha e condições de mistura exercem sobre a morfologia e, conseqüentemente, sobre as propriedades finais dos TPE-Vs.

Os objetivos específicos foram:

- Definição da composição e das melhores condições de mistura para a obtenção de TPE-Vs com dureza média de 60 Shore A, em câmara fechada;
- Caracterização dos materiais quanto às suas propriedades mecânicas, dureza, densidade de reticulação e morfologia;
- Avaliação dos TPE-Vs quanto a deformação permanente por compressão e resistência a óleo;
- Comparação das propriedades destes TPE-Vs com as propriedades da borracha de EPDM reticulada e com blendas PP/EPDM não-reticulada de composição similar.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS (TPEs)

O surgimento dos elastômeros termoplásticos (TPEs) teve início nos anos 50 com a descoberta de poliuretanos termoplásticos. Em 1965, os TPEs à base de copolímeros estirênicos em bloco foram introduzidos comercialmente, gerando grande interesse na indústria da borracha ¹. Desde então, têm ganho importância no mercado, com aplicações que atendem diversos segmentos, tanto da indústria da borracha quanto da termoplástica.

Os TPEs comercialmente importantes dividem-se em três categorias ^{1,5,7,13}: a) os copolímeros em bloco que contêm segmentos rígidos e flexíveis, do tipo estirênicos, copoliésteres, poliuretanos e poliamidas; b) as blendas borracha/termoplástico (TPE-O) e c) os elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPE-Vs).

2.1.1 Copolímeros em bloco ^{1,5,13}

2.1.1.1 Estirênicos (TPE-S)

Esta classe de TPEs é constituída de blocos rígidos de poliestireno (S) e blocos flexíveis de dieno, como polibutadieno, poliisopreno e poli-etileno-butileno. As estruturas químicas desses três tipos de copolímeros em bloco estão apresentadas na Figura 1. A proporção relativa em massa de blocos de poliestireno e blocos de polidieno varia de 15/85 a 50/50 (estireno/dieno).

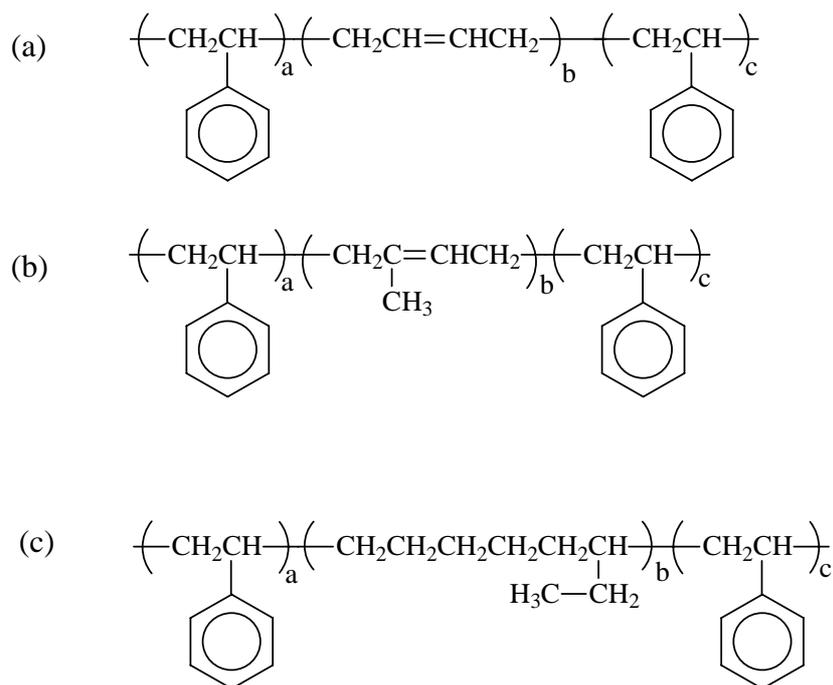


Figura 1. Estruturas químicas dos copolímeros em bloco estirênicos (a) SBS, (b) SIS e (c) SEBS; a e c = 50 unidades, b = 20 a 100 unidades ⁵.

Os segmentos flexíveis de polidieno conferem ao material as características elásticas e os segmentos rígidos de poliestireno, os quais se agrupam em domínios, apresentam grande rigidez à temperatura ambiente, desempenhando o mesmo papel das interligações entre as cadeias formadas na reticulação de uma borracha ¹⁴.

2.1.1.2 Copoliésteres (TPE-E)

Os copoliésteres são constituídos geralmente por segmentos rígidos e cristalinos, como politereftalato butanodiol, alternados com segmentos amorfos e flexíveis, normalmente poliéter tetrametileno ou polipropileno glicol tereftalato.

Os segmentos rígidos atuam como os pontos de reticulação de uma borracha termofixa, abaixo da temperatura de fusão e os segmentos flexíveis conferem ao material as características elastoméricas, acima da temperatura de transição vítrea.

A Figura 2 apresenta a estrutura de um copoliéster típico.

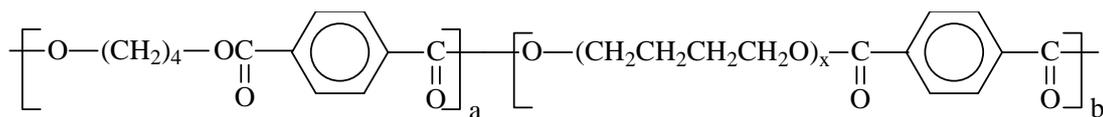


Figura 2. Estrutura química de um copolímero em bloco do tipo copoliéster; a e b = 16 a 40 unidades, x = 10 a 50 unidades ⁵.

2.1.1.3 Poliuretanos (TPE-U)

Assim como os copolímeros em bloco estirênicos e copoliésteres, os poliuretanos são compostos de segmentos rígidos e flexíveis. Os segmentos rígidos são originados da reação de um diisocianato, geralmente o diisocianato 4,4-fenilmetano, com um diol de cadeia curta. Os segmentos flexíveis são formados de poliésteres ou poliéteres. A Figura 3 apresenta a estrutura química de um copolímero em bloco poliuretano.

Os segmentos rígidos, cristalinos, conferem dureza e resistência ao material e aumentam a temperatura de utilização e os segmentos flexíveis, amorfos, proporcionam a elasticidade.

Poliuretanos termoplásticos possuem excelente resistência à abrasão. Muitos polímeros são misturados com poliuretanos termoplásticos para melhorar suas propriedades físicas.

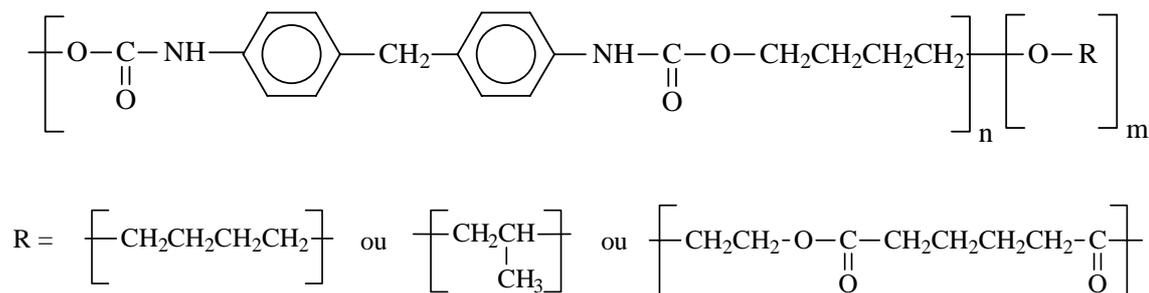


Figura 3. Estrutura química de um copolímero em bloco poliuretano ⁵.

2.1.1.4 Poliamidas (TPE-A)

Esta classe de TPEs é formada por segmentos rígidos de poliamida e segmentos flexíveis de poliéter, poliéster ou poliéteréster. Os segmentos rígidos determinam a temperatura de fusão e a temperatura máxima de utilização e os segmentos flexíveis proporcionam a flexibilidade do material. A Figura 4 apresenta a estrutura química de um tipo de poliamida termoplástica.

As poliamidas termoplásticas apresentam custo superior em relação aos outros elastômeros termoplásticos.

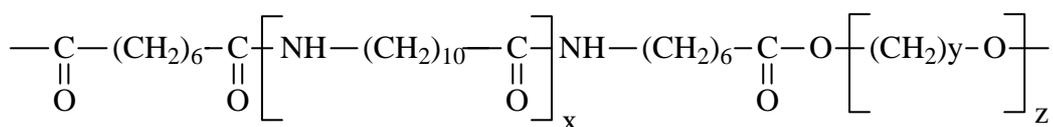


Figura 4. Estrutura química de um copolímero em bloco do tipo poliamida ⁵.

2.2 BLENDA BORRACHA/TERMOPLÁSTICO (TPE-O) ^{5,7}

Blendas de elastômeros e resinas termoplásticas, freqüentemente preparadas com a adição de cargas, plastificantes, aditivos e pigmentos, representam uma classe de materiais resultantes da mistura física da borracha não reticulada com o termoplástico.

Estas blendas são chamadas freqüentemente de elastômeros termoplásticos olefínicos (TEOs) ou elastômeros termoplásticos poliolefínicos (TPE-O), pois são constituídas na grande maioria de elastômeros e termoplásticos olefínicos. Como termoplásticos são utilizados polipropileno (PP), polietileno (PE) e copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA). Entre os elastômeros utilizados destacam-se a borracha de etileno-propileno (EPR) e etileno-propileno-dieno (EPDM), elastômeros termoplásticos do tipo copolímeros em bloco estirênicos, como SBS e SEBS ¹⁵.

O exemplo mais comum é a blenda formada pela mistura PP e EPDM ¹⁶. A morfologia dessas blendas é formada pela borracha EPDM dispersa numa matriz contínua de PP, com teores de EPDM de no máximo 30 %. Freqüentemente o EPDM é utilizado para melhorar as propriedades de impacto do PP, conforme reportado em diversos trabalhos ¹⁷⁻²⁰.

As blendas borracha/termoplástico não substituem na totalidade os materiais de borracha convencional, pois não possuem todas as características necessárias, como resistência à compressão a elevada temperatura ou sob deformação prolongada. TPE-Os são freqüentemente usados para substituírem plásticos quando é necessário melhor resistência ao impacto e baixo módulo.

Outra desvantagem é que as blendas possuem um alto grau de inchamento quando expostas a óleos automotivos, devido à fase essencialmente amorfa da borracha não reticulada.

A reticulação parcial da borracha permite uma melhor definição e estabilização da morfologia, permitindo a utilização de teores mais altos de borracha, obtendo-se melhores propriedades elastoméricas.

2.3 ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS VULCANIZADOS (TPE-Vs)

Os elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPE-Vs) são materiais obtidos através da vulcanização dinâmica, processo no qual a borracha, componente em maior proporção, é reticulada na presença de uma matriz termoplástica fundida ⁶. Morfologicamente, os TPE-Vs são caracterizados pela presença de domínios de borracha reticulada dispersos na matriz termoplástica contínua ^{6,7}.

O surgimento do primeiro TPE-V desenvolvido comercialmente foi baseado no trabalho de Fisher ²¹, que reticulou parcialmente a fase EPDM numa mistura com polipropileno. O trabalho mais significativo foi obtido por Coran, Das e Patel ²², através da obtenção de TPE-Vs com a reticulação total da fase elastomérica ⁷.

Em relação às blendas borracha/termoplástico, os TPE-Vs apresentam menor deformação permanente por compressão, maior resistência a óleos e à fadiga, melhores propriedades mecânicas e maior semelhança com a performance dos elastômeros vulcanizados convencionais ^{6,23}. Entre as classes de TPEs, os TPE-Vs possuem as características necessárias para substituir diversas aplicações onde utiliza-se borracha convencional ⁷.

TPE-Vs a base de PP e EPDM constituem o exemplo comercialmente mais importante, pois o EPDM, por possuir a cadeia principal saturada, exhibe excelente estabilidade ao aquecimento e ao ozônio e o PP, por possuir alto ponto de fusão e

crystalinidade, exibe boa resistência a óleos e ao aquecimento ^{9,12}. Além disso, os dois polímeros são compatíveis por apresentarem semelhanças na estrutura química.

TPE-Vs a base de borrachas diênicas e poliolefinas têm sido estudados por Coran e Patel ⁶. Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos com TPE-Vs de borracha natural e polipropileno ou polietileno ^{24-30,89}. TPE-Vs com borracha butílica têm sido estudados devido à baixa permeabilidade ao ar ⁶. Diversas outras composições têm sido utilizadas para preparar TPE-Vs, como PE/EPDM ³¹, PVC/NR ³², NBR/PP ^{33,34}, entre outras.

Para análise investigativa em laboratório os TPE-Vs são produzidos geralmente em misturadores internos. Em escala industrial, os TPE-Vs são produzidos em extrusoras ^{9,12}, podendo ser moldados por técnicas convencionalmente utilizadas para termoplásticos, como injeção, sopro e termoformagem a vácuo.

2.3.1 Vulcanização dinâmica

O processo de vulcanização dinâmica consiste na mistura da borracha com o plástico fundido, num misturador interno ou extrusora, seguida da adição de um agente de cura para o elastômero. A vulcanização da borracha ocorre durante a mistura. Terminada a mistura, a composição pode ser peletizada e processada por equipamentos normalmente utilizados para termoplásticos ³⁵.

A vulcanização dinâmica foi primeiramente descrita por Gessler ³⁶ em 1962 e após foi desenvolvida por Fisher ²¹, Coran e colaboradores ²², Sabet e Fath ³⁷.

Através da vulcanização dinâmica a borracha transforma-se em uma estrutura de rede tridimensional resultante da interligação das cadeias poliméricas, como na vulcanização estática de uma borracha. Ocorre o aumento da viscosidade da fase elastomérica pela reticulação e, pelo fato de continuar-se a mistura, esta começa a romper-se em pequenos fragmentos que ficam dispersos na fase termoplástica.

Diferentes sistemas de reticulação são utilizados para obter TPE-Vs e cada um apresenta vantagens e desvantagens, dependendo da natureza do termoplástico e da borracha utilizados. O agente de cura deve ser eficiente e rápido na temperatura em que ocorre o processo.

Sistemas de cura à base de resinas fenólicas são muito utilizados para reticular a fase elastomérica em TPE-Vs. São seletivos para elastômeros insaturados que contêm átomos de hidrogênio alílico.

Esses sistemas possuem como principais desvantagens a higroscopicidade, necessitando de secagem antes da utilização e a coloração castanho-escuro que conferem ao produto final, dificultando a pigmentação em cores claras^{38,39}.

A Figura 5 apresenta um esquema de reticulação por curativos fenólicos⁴⁰.

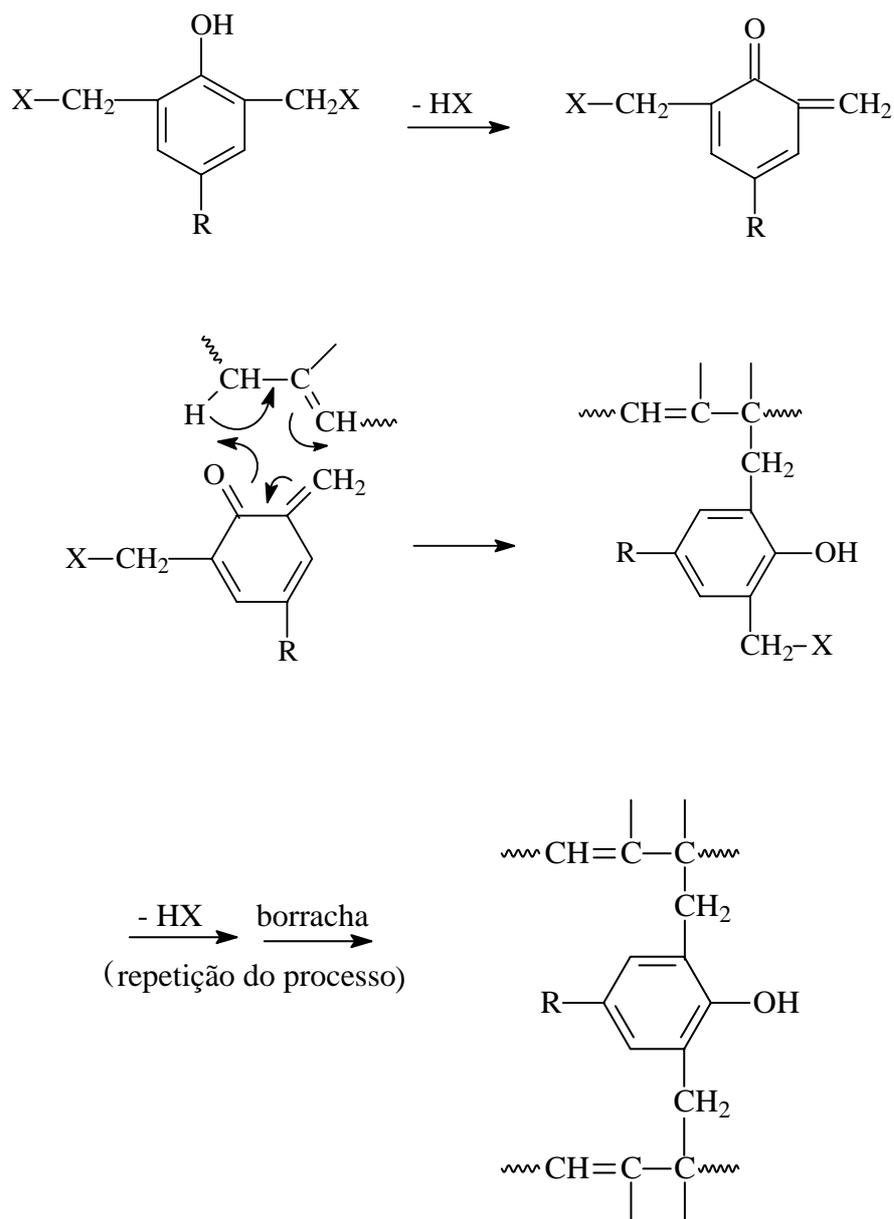


Figura 5. Reticulação por curativos fenólicos, onde X representa um grupo hidroxila ou um halogênio⁴⁰.

A utilização de peróxidos para reticulação de borrachas é conhecida há mais de 50 anos ⁴¹. Possuem habilidade para reticular borrachas saturadas e insaturadas, apresentam boa resistência a altas temperaturas, não são higroscópicos e não mancham ou descolorem o produto final.

O processo básico de cura por peróxido ocorre em três etapas conforme demonstrado na Figura 6 ⁴². Inicialmente (1) ocorre a clivagem homolítica da ligação O—O do peróxido gerando dois radicais livres. Estes radicais abstraem átomos de hidrogênio da cadeia polimérica formando radicais poliméricos (2). Os radicais poliméricos se combinam, preferencialmente a outras reações, interligando as cadeias poliméricas (3).

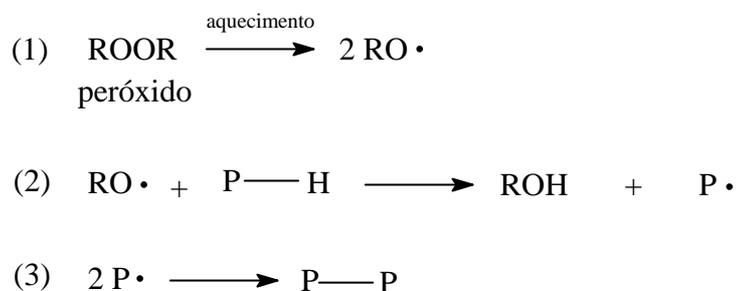


Figura 6. Representação esquemática da reação de reticulação por peróxido, onde P—H é um elastômero saturado ou insaturado ⁴².

Diversos peróxidos são descritos na literatura, sendo o mais comum o peróxido de dicumila.

Dependendo do teor de peróxido utilizado, pode ocorrer o fenômeno de afloramento ou *blooming*, que consiste na migração de substâncias de dentro do composto para a superfície. A decomposição dos peróxidos também gera produtos voláteis.

Naskar e Noordermeer ^{38,41,43} têm desenvolvido trabalhos com a utilização de peróxidos multifuncionais para superar ou diminuir algumas desvantagens da utilização de peróxidos convencionais. Os peróxidos multifuncionais são formados por peróxidos convencionais e uma outra funcionalidade contendo ligações insaturadas, na mesma molécula. A Figura 7 apresenta a estrutura de dois peróxidos multifuncionais.

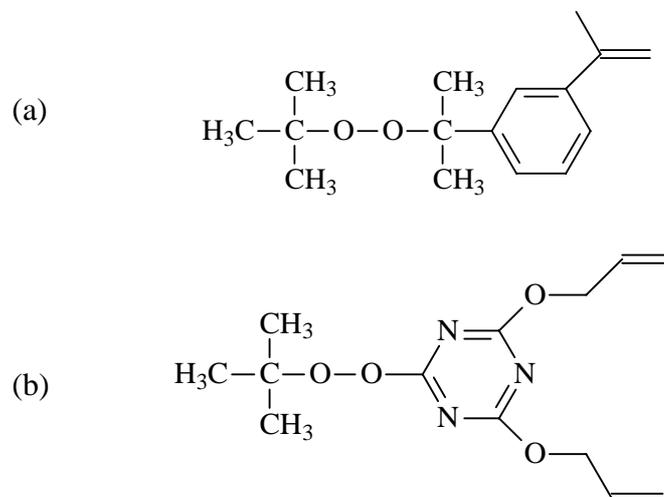
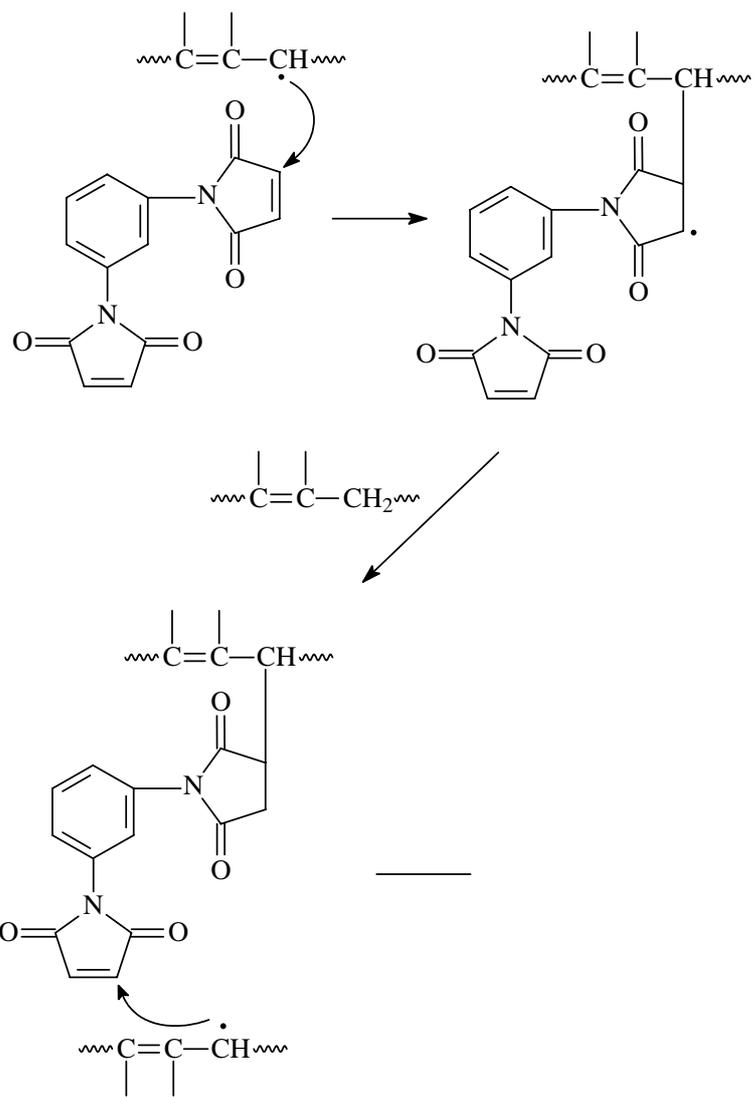


Figura 7. Estruturas químicas dos peróxidos multifuncionais (a) 1-(2-*tert*-butilisopropil peróxi)-3-isoprenil benzeno (TBIB) e (b) 2,4-dialiloxi-6-*tert*-butil peróxi-1, 3,5-triazina (DTBT) ⁴³.

A utilização de peróxidos na obtenção de TPE-Vs também possui como desvantagem a degradação do termoplástico, pois não são seletivos para os elastômeros insaturados. Em sistemas PP/EPDM a eficiência da reticulação do EPDM pode ser reduzida, pois quando o peróxido é adicionado à blenda ocorre a reticulação do EPDM e ao mesmo tempo a degradação do PP, fenômeno indesejável ⁴⁴.

Derivados de azida ⁴⁵⁻⁴⁷ e sistemas com enxofre também têm sido utilizados para reticular a fase elastomérica. Sistemas com enxofre apresentam vantagens pela reticulação seletiva da fase elastomérica, mas apresentam desvantagens devido à instabilidade a altas temperaturas e odor característico ³⁹.

Também são utilizados bismaleimidas ⁴⁸ como agente de cura, cujo mecanismo de reticulação é apresentado na Figura 8. A reação é geralmente iniciada por uma fonte de radical livre, como peróxido de dicumila (DCP) ou benzotiazil-dissulfeto (MBTS). Kovacic e Hein ⁴⁹ utilizaram 10 % de DCP na reticulação de borracha natural com *m*-fenilenobismaleimida e obtiveram melhores propriedades.



Smits and Materne (*Dow Corning*)⁵⁰ têm investigado o uso de organosilanos como agente de cura para obtenção de TPE-Vs. A tecnologia da utilização de organosilanos é bem conhecida na indústria da borracha, mas ainda não explorada em TPE-Vs. Segundo os autores, possuem como vantagens a melhoria da adesão em diferentes substratos e da dispersão de cargas.

A estrutura genérica de organosilanos é R-CH₂-CH₂-CH₂-Si-(OR')₃. Dependendo do grupo funcional orgânico, a compatibilidade e reatividade com o termoplástico e o elastômero podem ser melhoradas. A Figura 9 apresenta algumas estruturas de organosilanos típicos.

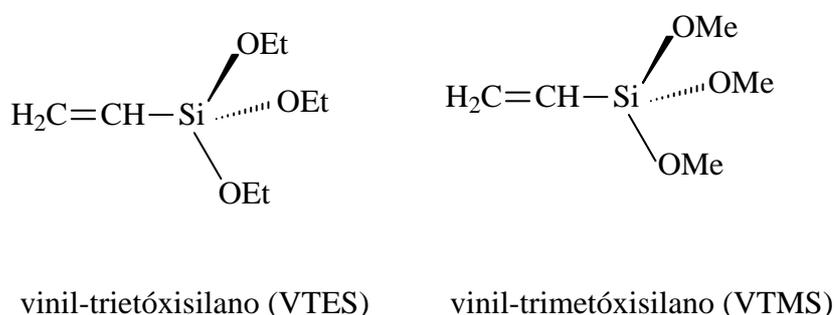


Figura 9. Estruturas químicas de organosilanos utilizados como agente de reticulação⁵¹.

Os polímeros reticulados com silanos possuem maior flexibilidade do que os reticulados com peróxidos, pois a ligação Si-O-Si é mais flexível que a ligação C-C.

2.3.2 Controle da reticulação da fase elastomérica^{14,52,53}

As características do processo de reticulação de uma borracha podem ser acompanhadas através da análise reométrica. A amostra é inserida na cavidade de um reômetro, que está sob uma determinada temperatura. No caso de um reômetro de disco oscilante (ODR), o disco oscila em uma amplitude rotacional baixa e esta ação exerce o cisalhamento na amostra. O torque é registrado em função do tempo até atingir um equilíbrio, um valor máximo ou até um tempo determinado, resultando na chamada curva reométrica, representada na Figura 10.

No início do processo ocorre um decréscimo do torque até um valor mínimo (M_L), devido à diminuição da viscosidade da borracha pelo aquecimento da mesma. Após, com o início da reação de reticulação, o torque aumenta até atingir um valor máximo (M_H).

Geralmente, os compostos de borracha são submetidos a tempos vulcanização iguais ao tempo necessário para se atingir 90 % do torque máximo, o chamado t_{90} ou tempo ótimo de cura.

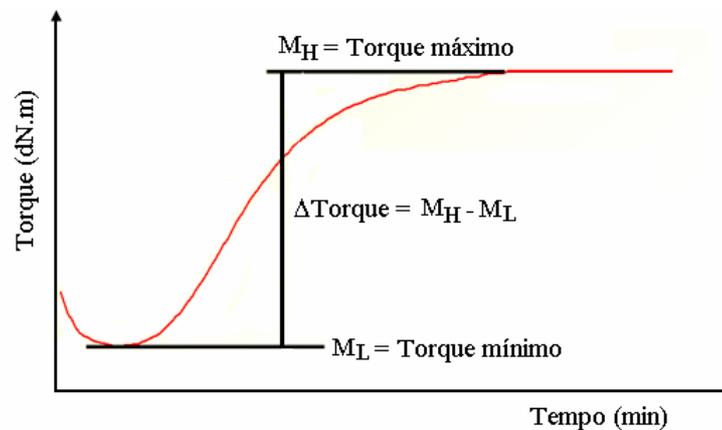


Figura 10. Representação de uma curva reométrica ⁵².

Outra grandeza importante é o valor do ΔTorque , diferença entre os torques máximo e mínimo, que é uma medida da densidade de cura do composto.

A Figura 11 apresenta três tipos característicos de curvas reométricas: a chamada rampante, em equilíbrio e reversão. A maioria dos compostos apresenta uma curva com equilíbrio (platô), ou seja, o torque atinge um máximo e não varia com o tempo. Compostos de EPDM geralmente apresentam uma curva com torque rampante. Em alguns casos ocorre o fenômeno de reversão, em que o torque atinge um máximo e começa a diminuir, como consequência da degradação (cisão de cadeias). A borracha natural geralmente apresenta essa característica.

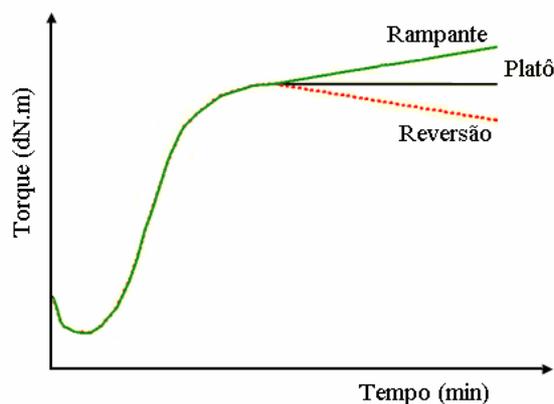


Figura 11. Tipos característicos de curvas reométricas ⁵².

2.3.3 Utilização de aditivos

A incorporação de aditivos, como cargas e plastificantes afeta significativamente a estrutura, reologia e propriedades mecânicas dos TPE-Vs ⁵⁴.

A maioria dos TPE-Vs comerciais contém grande quantidade de óleo para diminuir a dureza e melhorar a processabilidade ^{9,12,55,56}.

Os plastificantes não agem quimicamente na borracha, apenas modificam as características físicas; melhoram a processabilidade e aumentam a flexibilidade do composto. São exemplos de plastificantes os óleos (parafínicos, aromáticos e naftênicos) e alguns ésteres (oleatos, sebacatos e ftalatos).

A utilização de antioxidantes para evitar ou diminuir a degradação dos polímeros têm sido estudada. O uso de antioxidante com sistemas de cura a base de peróxidos pode reduzir a eficiência da cura, pois os antioxidantes competem com os polímeros pelos radicais formados depois da decomposição do peróxido ⁵⁷.

Também são utilizados agentes de compatibilização em blendas poliméricas para aumentar a interação entre as fases. Copolímeros em bloco ou enxertados, polímeros funcionalizados ou substâncias reativas são usadas para compatibilização. Em TPE-Vs à base de NBR e PP, devido à incompatibilidade entre as fases, a adição de agente compatibilizante melhora as propriedades mecânicas e a morfologia final ³⁴. Em TPE-Vs de PP e EPDM, devido à alta afinidade entre as fases, não é necessária a utilização de um agente compatibilizante ^{9,34}.

2.3.4 Caracterização

Os TPE-Vs são geralmente avaliados quanto às suas propriedades mecânicas, dureza, grau de inchamento e morfologia.

2.3.4.1 Morfologia ^{58,59}

A morfologia de um TPE-V é definida durante o processo de mistura e vulcanização.

A Figura 12 apresenta um esquema da evolução da morfologia durante a obtenção de um TPE-V. No estado inicial tem-se a mistura do termoplástico fundido e da borracha não reticulada. Morfologicamente apresentam-se na forma de fases co-contínuas. Com a adição do agente de reticulação a viscosidade da mistura aumenta e a fase contínua de borracha vai se alongando até atingir um estado altamente deformado. Com o avanço da mistura a fase alongada e estirada de borracha vai se quebrando em pequenos fragmentos. Este processo é chamado de inversão de fase. A fase termoplástica torna-se a única fase contínua, mesmo estando em menor proporção. A viscosidade da mistura diminui até atingir um estado final, caracterizado morfologicamente por domínios de borracha reticulada dispersos numa matriz termoplástica contínua.

Alguns trabalhos têm estudado a evolução da morfologia de TPE-Vs através da coleta de amostras em diferentes tempos de mistura.

Radusch ⁶⁰ analisou a evolução da morfologia de TPE-Vs EPR/PP (40/60 w %) reticulados com peróxido, preparados em misturador interno de laboratório. A primeira coleta foi realizada após seis minutos da mistura da borracha e do termoplástico verificando-se a presença de fases co-contínuas. O peróxido foi adicionado e após 30 segundos foi verificado que a fase contínua de borracha já estava na forma de domínios dispersos na matriz termoplástica contínua. Após, mais nove coletas foram realizadas, totalizando dez minutos de mistura. Não foi verificada nenhuma mudança na morfologia. Desta forma, foi concluído que decorridos 30 segundos da adição do peróxido, foi estabelecida a morfologia co-contínua da blenda EPR/PP antes da adição do peróxido, sendo fundamental para ocorrer a inversão de fase.

Para o estudo da morfologia de materiais as várias técnicas de microscopia eletrônica são as principais ferramentas disponíveis. Suas principais versões são: microscopia eletrônica de transmissão, de varredura e de transmissão com varredura ⁵⁶.

O microscópio eletrônico de varredura é o mais versátil, devido às suas características. É geralmente utilizado para o estudo de estruturas superficiais e subsuperficiais de amostras com dimensões relativamente grandes. A preparação de amostras e a obtenção de imagens são relativamente simples. A combinação destas características justifica o fato do microscópio eletrônico de varredura ser hoje um dos equipamentos mais utilizados na pesquisa de materiais.

A irradiação da amostra com elétrons provoca a emissão de elétrons secundários, elétrons retroespalhados e de raios-X, além de outros sinais. Os microscópios eletrônicos de varredura normalmente possuem detectores de elétrons secundários e retroespalhados para a obtenção de imagens, que são os sinais rotineiramente usados no estudo de materiais.

A emissão de elétrons pela superfície da amostra será intensa se esta superfície for boa condutora de eletricidade, isto é, de natureza metálica. Quando a amostra não é metálica, os elétrons incidentes e absorvidos não terão como fluir. Desta forma, se acumulam na superfície e são emitidos espontaneamente, causando o efeito conhecido como carregamento. Esse efeito é caracterizado na imagem por regiões intensamente brilhantes. Para evitar este efeito a superfície da amostra deve ser coberta com uma fina camada de metal, geralmente ouro ⁵⁹.

Apesar da relativa facilidade de preparação de amostra, a investigação de polímeros por microscopia eletrônica de varredura apresenta algumas dificuldades, como baixo contraste da estrutura, uma vez que os materiais são constituídos de elementos leves (C, H, O, outros). Desta forma, vários métodos de preparação de amostras têm sido desenvolvidos com o objetivo de resolver ou minimizar este problema.

Um método utilizado em diversos trabalhos é a exposição da amostra em vapor de um óxido de metal pesado, geralmente tetróxido de ósmio (OsO_4)^{19,61} ou rutênio (RuO_4)^{10,62,63}. Este procedimento é chamado de manchamento. O metal reage com as ligações carbono-carbono insaturadas e faz com que a emissão de elétrons seja mais intensa em função da densidade eletrônica maior. Desta forma, a região da amostra que contém o metal brilhará mais do que a região que não contém o metal, possibilitando maior contraste entre as fases.

Goizueta e colaboradores⁶⁴ testaram métodos de preparação de amostras para microscopia eletrônica de varredura e verificaram que o melhor contraste foi obtido através de manchamento. Blendas de EPDM com PP e polibutadieno (PB) com PP foram expostas ao vapor de tetróxido de ósmio por 14 horas à temperatura ambiente. Conforme verificado na Figura 13, a fase elastomérica é visualizada pelas regiões mais brilhantes devido à presença de OsO_4 .

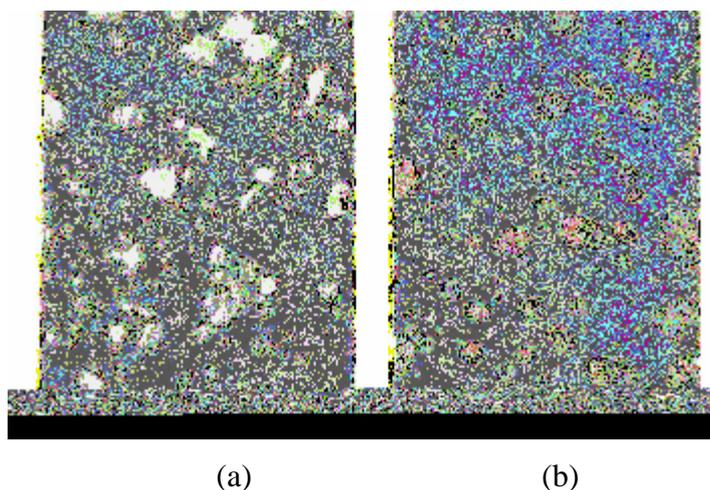


Figura 13. Micrografias de blendas (a) PP/PB e (b) PP/EPDM obtidas por manchamento com OsO_4 . Escala de $10\ \mu\text{m}$ ⁶⁴.

Outro método que tem sido utilizado é a extração de uma das fases com um solvente adequado ⁶⁵, como xileno ⁶⁶⁻⁶⁸ para blendas reticuladas e ciclohexano para blendas não reticuladas ou parcialmente reticuladas ^{20,69,70}.

Nakason e colaboradores ³⁰ prepararam TPE-Vs à base de borracha natural epoxidada (ENR) e polipropileno e extraíram a fase PP em xileno à quente por 10 minutos. Conforme apresentado na Figura 14, podemos observar uma melhor definição da morfologia obtida através da extração de uma das fases.

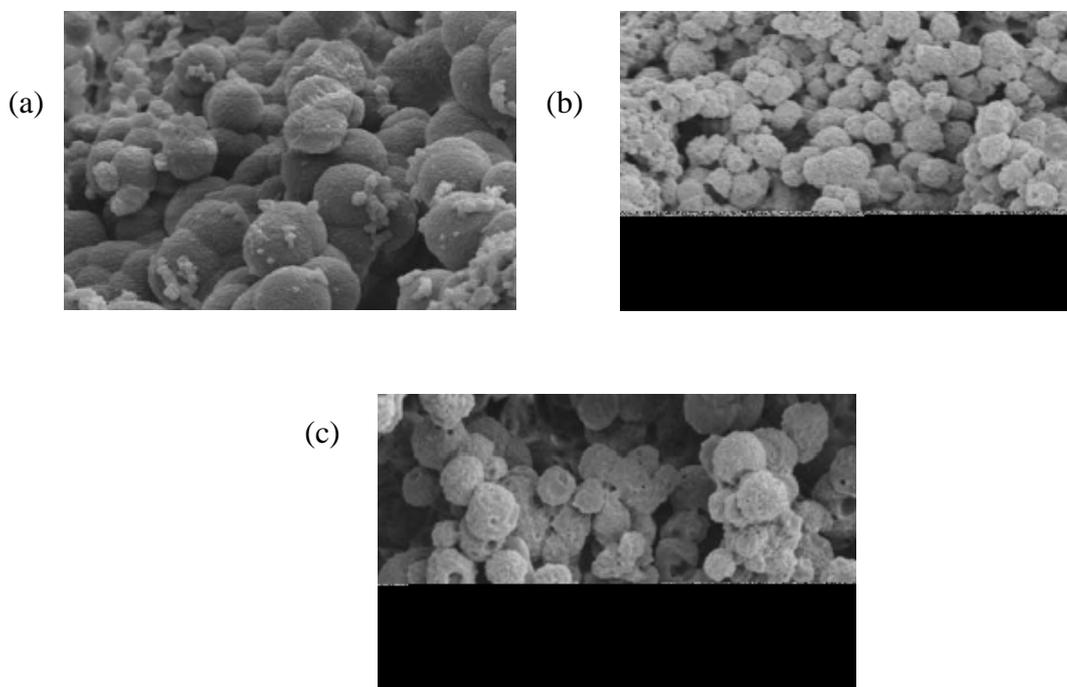


Figura 14. Micrografias de TPE-Vs ENR/PP (75/25) reticulados com (a) enxofre, (b) peróxido e (c) sistema misto de enxofre e peróxido, obtidas por extração em xileno ³⁰.

Sengupta e Noordermeer ⁷¹ compararam diferentes técnicas microscópicas para identificar a morfologia de TPE-Vs PP/EPDM/óleo obtidos em câmara de mistura: microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de varredura com baixa voltagem, microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e microscopia de força atômica (AFM).

A amostra analisada por MEV (Figura 15 (a)) apresentou “carregamento” devido à alta voltagem, fato que impediu a visualização das fases. Utilizando-se uma voltagem mais baixa (Figura 15 (b)) a visualização das fases PP e EPDM foi obtida sem a ocorrência de carregamento. AFM (Figura 15 (c)) não se mostrou adequada para a visualização da morfologia em amostras com alto teor de óleo. Analisando a amostra por MET (Figura 15 (d)) foi verificado que esta técnica se mostrou a mais eficiente para a visualização da morfologia de TPE-Vs, indicando a presença de domínios de EPDM (fase mais escura) dispersos na matriz contínua de PP (fase mais clara).

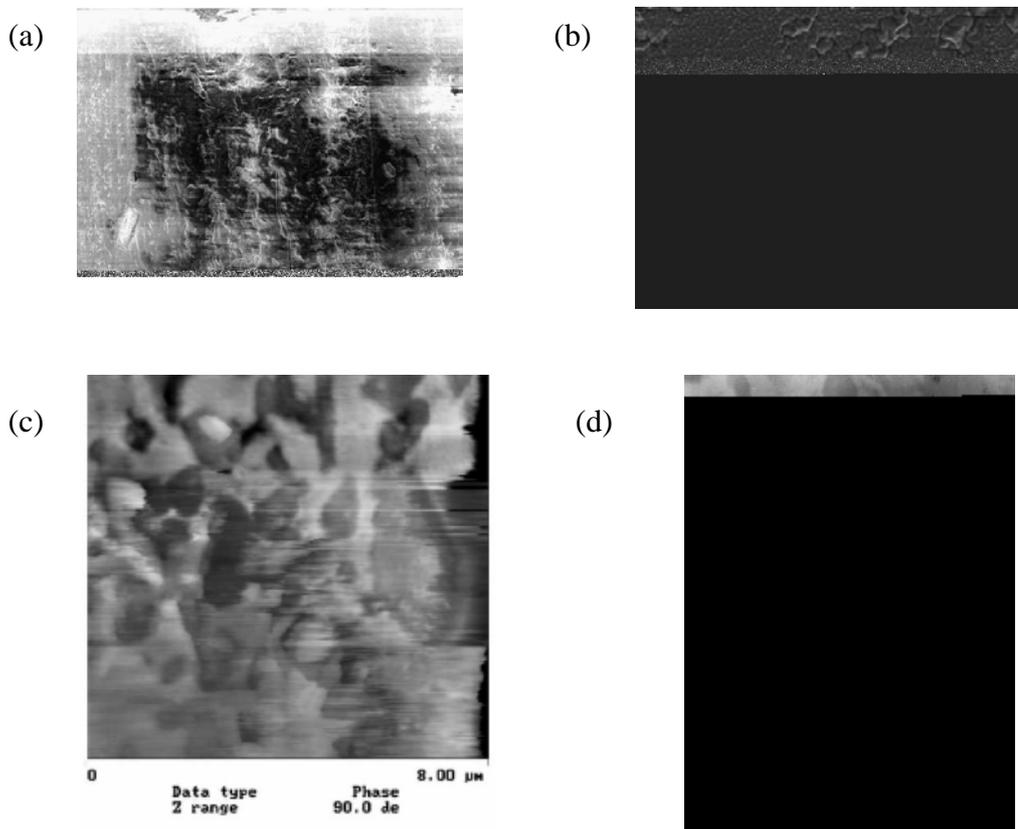


Figura 15. Imagens obtidas por (a) microscopia eletrônica de varredura (MEV), ampliação 500 X, (b) microscopia eletrônica de varredura com baixa voltagem, ampliação 10000 X, (c) microscopia de força atômica (AFM) e (d) microscopia eletrônica de transmissão (MET) para TPE-Vs EPDM/PP/óleo (28:33:39 %w). Para (a), (b) e (c) as amostras foram manchadas com vapor de RuO_4 (solução 1%)⁷¹.

A morfologia das blendas é determinada por vários parâmetros, como concentração relativa de cada componente polimérico, condições de processamento (taxa de cisalhamento, tempo de mistura), entre outros fatores ^{65, 72, 73}.

Machado e van Duin ¹⁰ analisaram a morfologia de TPE-Vs EPDM/PE reticulados com o sistema Resol/SnCl₂ em função da composição borracha/termoplástico. Os TPE-Vs foram preparados em extrusora com relação comprimento/diâmetro (L/D) do parafuso de 29. Foram coletadas amostras ao longo do eixo do parafuso. Verificaram que TPE-Vs com alto teor de EPDM (90/10 a 70/30) apresentaram a borracha como fase contínua e os TPE-Vs com maior teor de PE apresentaram a borracha na forma de domínios. Apenas para a composição 50/50 foi verificada a completa inversão de fase, cujas amostras foram coletadas nas posições L/D 8, L/D 9, L/D10 e L/D 15 do parafuso, conforme apresentado na Figura 16.

Machado e van Duin também analisaram o tempo de mistura e verificaram que a inversão de fase ocorre rapidamente, em segundos. Desta forma, pode-se diminuir o tempo de residência da mistura na extrusora, fato que é de grande interesse econômico. Outra vantagem estaria na diminuição do tempo de exposição dos polímeros a altas temperaturas, deixando-os menos suscetíveis à degradação.

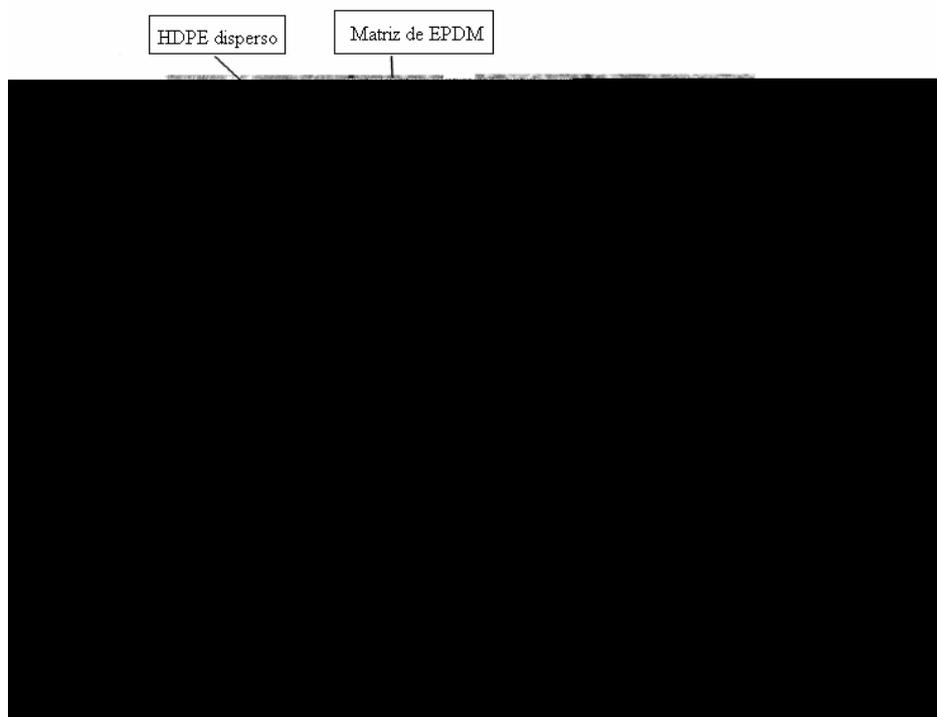


Figura 16. Micrografias obtidas por TEM de TPE-Vs EPDM/PE (50/50 w/w) coletadas ao longo do eixo do parafuso da extrusora. Amostras manchadas com vapor de RuO₄ por 24 horas. Escala de 5 μm ¹⁰.

2.3.4.2 Propriedades mecânicas ^{74,75}

As propriedades mecânicas dos materiais poliméricos são de grande importância e interesse científico e tecnológico, devido aos requisitos e/ou exigências que os diversos polímeros existentes devem atender na maior parte de suas aplicações. Em termos práticos, a análise das propriedades mecânicas destes materiais é uma das considerações essenciais a serem feitas no processo de seleção dos materiais poliméricos para o projeto de uma peça ou de um produto.

Os valores de propriedades mecânicas são obtidos através de ensaios mecânicos padronizados, dentre os quais se destacam os ensaios de sollicitação mecânica sob tração, flexão e compressão.

Os ensaios de tração são os mais populares entre todos. Neste ensaio, os corpos-de-prova são afixados em garras acopladas à travessa fixa e à travessa móvel da máquina de ensaios.

O ensaio é realizado através de uma deformação sob tração, geralmente à velocidade constante, até a ruptura do material ou até que a tensão ou deformação alcance um valor pré-estabelecido. Os resultados podem ser expressos em curvas de tensão versus deformação.

Os principais parâmetros medidos estão identificados na curva apresentada na Figura 17.



Figura 17. Parâmetros que podem ser medidos no ensaio de tração ⁷⁴.

A tensão é obtida através da razão entre a força necessária para provocar a deformação e a área de secção transversal do corpo-de-prova antes de ser deformado, ou seja, da área original. O valor de tensão é conhecido como nominal.

A resistência à tração é a máxima tensão sob tração sustentada pelo corpo-de-prova durante o ensaio. Quando a tensão máxima ocorre no ponto de escoamento, a resistência à tração é chamada de resistência à tração no escoamento. Quando a tensão máxima ocorre na ruptura, a resistência à tração é chamada de resistência à tração na ruptura.

A elongação geralmente é expressa em elongação percentual, que é o incremento da distância entre as marcas de referência do corpo-de-prova a um determinado estágio de extensão relativo ao comprimento inicial.

O módulo de elasticidade ou módulo de Young é medido pela razão entre a tensão e a deformação, dentro do limite elástico, em que a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão. Para os elastômeros, a tensão não é linearmente proporcional à deformação. Usualmente, utilizam-se os módulos a 100 %, 200 % e 300 % para caracterizar elastômeros e elastômeros termoplásticos, entretanto, não descrevem o módulo real, mas a tensão necessária para produzir deformações de 100 %, 200 % e 300 %.

2.3.4.3 Dureza

A dureza de um material é a medida da resistência imposta à penetração de uma superfície por um instrumento de dimensões e carga determinadas ¹⁴.

Para a determinação da dureza de um material geralmente utiliza-se a dureza “Shore”. As escalas utilizadas são a escala “Shore A” para os materiais macios e a “Shore D” para os duros.

O aparelho utilizado, durômetro, possui uma agulha que sobressai a caixa do aparelho e é mantida por uma mola na posição zero da escala. Ao ser comprimida contra o corpo-de-prova, um ponteiro move-se através da escala para mostrar a resistência à penetração, que varia de 0 a 100. Quanto mais dura for a amostra, maior será a leitura na escala. Uma ilustração da medida é demonstrada na Figura 18.

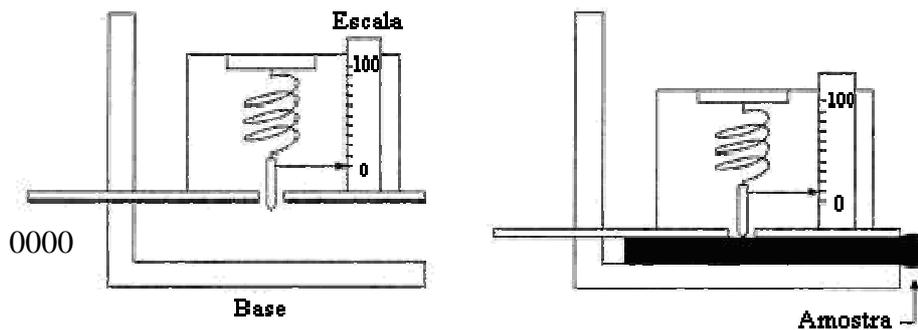


Figura 18. Ilustração do ensaio de dureza ⁷⁶.

Para muitas aplicações, a dureza do TPE-V é um importante critério de avaliação do material ⁵⁵.

2.3.4.4 Inchamento ^{75,76}

Medidas de inchamento em solvente são utilizadas para caracterizar materiais elastoméricos.

A borracha é imersa em um excesso de solvente e este é absorvido porque ocorre um aumento da entropia do sistema. À medida que o solvente é absorvido, ocorre o estiramento das cadeias, prevenindo adicional absorção, fato que é acompanhado de uma diminuição de entropia. Quando os dois fenômenos de efeitos contrários se igualam, o sistema atinge o equilíbrio e a quantidade de solvente absorvido pelo reticulado não varia mais com o tempo, para uma determinada temperatura. O teor de solvente absorvido depende da afinidade do polímero pelo solvente e da densidade de cura.

Quanto menor a densidade de reticulação do polímero, maior quantidade de solvente será absorvido porque 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 inchar.

2.3.4.5 Análise mecânico-dinâmica ^{77,79,80}

A análise mecânico-dinâmica fornece informações a respeito do comportamento viscoelástico do material polimérico, desmembrando o módulo em duas componentes: elástica e viscosa.

Neste tipo de experimento, aplica-se uma tensão ou deformação oscilatória, normalmente senoidal. Considerando-se que o equipamento aplica uma deformação senoidal $\epsilon(t)$ a um material viscoelástico (Equação 1). A tensão resultante $\sigma(t)$ também é senoidal (Equação 2), porém está fora de fase com a deformação, de forma tal que:

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (\text{Equação 1})$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \sin(\omega t + \delta) = \sigma_0 \cdot \sin(\omega t) \cdot \cos \delta + \sigma_0 \cdot \cos(\omega t) \cdot \sin \delta \quad (\text{Equação 2})$$

onde ϵ_0 é a deformação na amplitude máxima, σ_0 é a tensão máxima, δ é o ângulo de fase entre a tensão e a deformação e ω é a frequência angular.

A tensão pode ser separada em duas contribuições, uma em fase com a deformação e a outra 90° fora de fase. Dividindo-se essas componentes pela deformação senoidal aplicada, obtêm-se duas componentes em termos de módulo:

$$E' = (\sigma_0 / \epsilon_0) \cdot \cos \delta \quad (\text{Equação 3})$$

$$E'' = (\sigma_0 / \epsilon_0) \cdot \sin \delta \quad (\text{Equação 4})$$

onde E' é o módulo de armazenamento ou elástico (componente em fase) e E'' é o módulo de perda ou viscoso (componente fora de fase), que corresponde à energia dissipada em cada ciclo de deformação.

A razão adimensional entre os módulos, ou seja, entre a energia de perda e a energia de armazenamento, é denominada tangente de perda ou $\tan \delta$:

$$\tan \delta = E'' / E' \quad (\text{Equação 5})$$

Os métodos mecânico-dinâmicos muito sensíveis às transformações que ocorrem em nível molecular. São capazes de detectar relaxações primárias, como as transições relacionadas à temperatura de transição vítrea (relaxação α , relacionada com a fase amorfa) e à temperatura de fusão cristalina (relaxação β , relacionada com a fase cristalina), bem como transições secundárias, relativas a movimentos associados a grupos funcionais ou segmentos de cadeia menores. Relaxações secundárias que ocorrem abaixo de T_c e acima de T_a estão relacionadas com a parte cristalina e são representadas por β_c .

Transições que ocorrem abaixo de T_g estão relacionadas com a parte amorfa do material e são representadas pelas letras gregas β_a , α_a , δ_a , etc, na ordem em que ocorrem, da mais alta para a mais baixa temperatura. Estas transições são melhor observadas pelos picos que apresentam nas curvas de E'' ou $\tan \delta$.

A Figura 19 apresenta o comportamento polímero semicristalino quando submetido a uma análise mecânico-dinâmica. A região vítrea, observada as baixas temperaturas, é caracterizada por altos valores de módulo (10^9 e 10^{10} N/m²). Os segmentos de cadeia polimérica estão congelados, pois a energia térmica é insuficiente para permitir movimentos da cadeia. Com o aumento da temperatura, a partir da região vítrea, ocorrem movimentos de translação e rotação de segmentos curtos de cadeia e o módulo decai cerca de três ordens de grandeza. Na região do platô elástico há energia térmica para que os movimentos dos segmentos de cadeia aumentem. Por último, a energia térmica é suficiente para que ocorram livre translação e rotação das cadeias, permitindo o deslizamento de uma cadeia sobre a outra. Nesta região o módulo decai continuamente (escoamento). Polímeros reticulados não apresentam escoamento, pois as ligações cruzadas restringem os movimentos da cadeia.

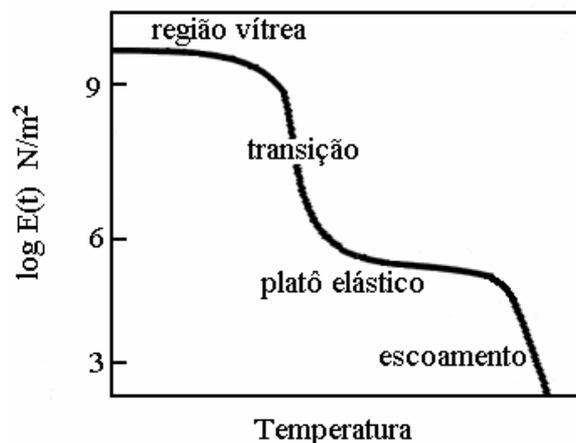


Figura 19. Curva esquemática módulo-temperatura mostrando as quatro regiões do comportamento viscoelástico ⁷⁹.

A análise mecânico-dinâmica também é utilizada para estudo da miscibilidade de blendas poliméricas, baseando-se na observação fundamental de que sistemas miscíveis apresentam um único pico α em E'' e $\tan \delta$, cuja localização é dependente da composição.

Sistemas miscíveis apresentam uma única T_g intermediária aos valores das T_g 's dos componentes puros. Uma mistura de dois homopolímeros completamente imiscíveis apresentará duas T_g 's, localizadas nas temperaturas de transição vítrea dos polímeros puros, desde que estas não sejam muito próximas. O caso intermediário entre a completa miscibilidade e a completa imiscibilidade é a miscibilidade parcial do sistema, onde são observadas duas T_g 's, geralmente, posicionadas entre os valores de T_g dos componentes puros. O grau de aproximação dessas T_g 's é uma medida do grau de miscibilidade do sistema. Quanto mais próximas estiverem as T_g 's, maior será o grau de miscibilidade. Em sistemas parcialmente miscíveis, é comum ocorrer a solubilidade das cadeias de uma fase na outra fase, o que pode ser acompanhado pelo alargamento do pico relativo à transição vítrea da fase na qual cadeias da outra fase estão solubilizadas.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo são descritas as condições experimentais utilizadas nessa dissertação, incluindo materiais, preparação das misturas e caracterização das mesmas.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Polímeros

O trabalho foi realizado através de misturas de amostras comerciais de copolímero heterofásico de polipropileno (CP191, Braskem) e de borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM K4703, DSM). As características dos polímeros são apresentadas na Tabela I.

Tabela I. Características dos materiais utilizados.

Material	Características	
CP191	Índice de Fluidez (230 °C / 2,16 kg) (g/10 min)	80 ^a
	Densidade (23 °C) (g/cm ³)	0,895 ^a
	Tm (°C)	164 ^b
	Cristalinidade (%)	38 ^b
K4703	Viscosidade Mooney ML (1+4), 125 °C (MU)	65 ^a
	Teor de etileno (% em massa)	48 ^a
	Teor de termonômero (% em massa)	9 ^a
	Tg (°C)	- 45 ^b

^a resultados fornecidos pelo fabricante

^b resultados determinados no Instituto de Química/UFRGS

3.1.2 Reagentes e solventes

1,1-(metileno-di-4,1-fenileno) bismaleimida comercial - Chemicon S/A, fornecido por Cya Rubber

Peróxido de dicumila comercial (40 % em CaCO₃) - Zhejiang Zec Imp & Exp Co Ltda, fornecido por Cya Rubber

1,3-(*terc*-butil peróxi isopropil) benzeno (40 % em CaCO₃), Peroximom – Arkema
Resina fenólica SP 1045 - Schenectady do Brasil Ltda

Óleo parafínico - Repsol

Xileno comercial – Copesul

Óleo ASTM n° 1 - Parabor

3.2 OBTENÇÃO DAS MISTURAS

As misturas foram preparadas em câmara de mistura fechada acoplada a um reômetro de torque Haake PolyLab com capacidade total de 69 cm³. Foram preparados elastômeros termoplásticos vulcanizados PP/EPDM (TPE-Vs), blendas PP/EPDM não reticuladas (TPE-Os) e misturas de EPDM. Para as composições com óleo, este foi previamente incorporado ao EPDM. As condições utilizadas são apresentadas na Tabela II.

Tabela II. Condições experimentais utilizadas na câmara de mistura.

Mistura	Temperatura (°C)	Velocidade dos rotores (rpm)	Fator de enchimento da câmara (%)
TPE-Vs e TPE-Os	180	75	70
EPDM / agente de cura	75	70	65
EPDM / óleo	60	60	65

Para a obtenção dos TPE-Vs, inicia-se com a introdução do polipropileno, seguida da adição da borracha de EPDM e após do agente de reticulação, exceto quando foi estudada a influência da ordem de adição dos componentes. O tempo total de cada mistura

variou entre 4,5 e 20 minutos, dependendo do ensaio. A Figura 20 mostra uma curva de torque versus tempo característica da obtenção de um TPE-V PP/EPDM.

Para a obtenção das blendas não reticuladas, inicia-se com a adição do polipropileno seguida da borracha EPDM, totalizando 5,5 minutos de mistura. Para as misturas da borracha de EPDM com agente de cura, inicia-se com a adição da borracha na câmara seguida da adição do agente de cura, totalizando 6 minutos de mistura e ocorrendo posterior reticulação na prensa segundo os valores de tempo ótimo de cura determinados por análise reométrica.

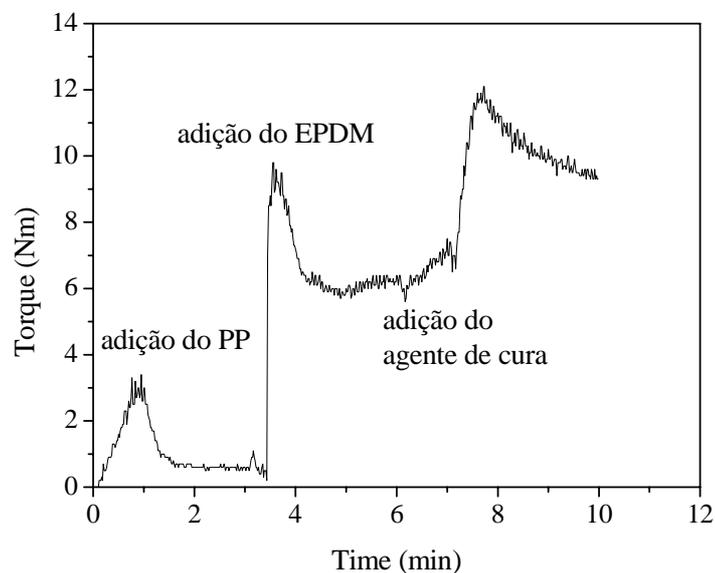


Figura 20. Evolução do torque em função do tempo de um TPE-V PP/EPDM.

Para o teste em extrusora utilizou-se uma extrusora duplo parafuso co-rotante com L/D 25. O perfil de temperatura utilizado, dividido em seis zonas e iniciando na alimentação, foi de 180 / 185 / 190 / 195 / 210 / 220 °C.

Como a borracha EPDM estava na forma de fardo, foi previamente moída em um moinho de facas, obtendo-se grãos de aproximadamente 0,5 mm de diâmetro. Desta forma, a borracha de EPDM moída, o polipropileno em *pellets* e o agente de cura foram misturados fisicamente e adicionados na zona de alimentação da extrusora através de um dosador helicoidal. Após extrusão, o TPE-V foi peletizado em um peletizador marca SEIBT (modelo PS 50).

Foram realizados dois processamentos, utilizando-se diferentes tempos de residência: 31 segundos e 1 minuto.

A velocidade de alimentação e de rotação do parafuso foi de 150 rpm para o tempo de residência de 31 segundos. Para o tempo de residência de 1 minuto utilizou-se uma velocidade de alimentação de 145 rpm e de rotação do parafuso 120 rpm.

O torque durante a extrusão foi mantido entre 40 e 55 Nm e a pressão, medida antes da matriz, foi mantida entre 30 e 40 bar.

Após a obtenção todos os TPE-Vs e as blendas não reticuladas foram prensados em uma prensa hidráulica Carver modelo G 30H-12 ASTM por 4 minutos a 190 °C e resfriados, sob pressão, para moldagem de uma placa 12 mm X 10 mm X 2 mm.

Dois tipos de agente de reticulação foram utilizados com o objetivo de fazer um comparativo entre as misturas obtidas com cada um deles: a) sistema 1,1-(metileno-di-4,1-fenileno) bismaleimida/peróxido de dicumila, que foi denominado por BMI/DCP e b) peróxido 1,3-(*terc*-butil peróxi isopropil) benzeno, que foi denominado pelo seu nome comercial Peroximon, produzido pela Arkema. As estruturas químicas de cada agente de cura são apresentadas na Figura 21.

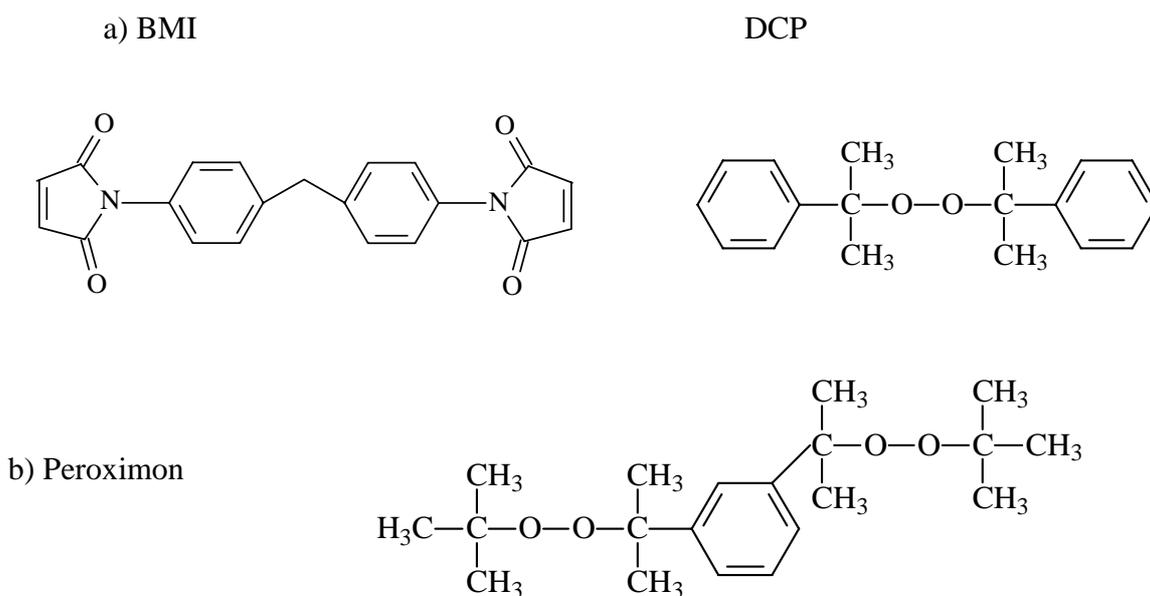


Figura 21. Agentes de reticulação utilizados nas misturas obtidas nesta dissertação. a) sistema BMI/DCP e b) Peroximon.

3.3 COMPOSIÇÃO DAS MISTURAS

Foram preparadas diferentes misturas PP/EPDM com o objetivo de verificar a influência da composição, tipo e teor de agente de reticulação, condições de obtenção (tempo total de mistura e ordem de adição dos componentes) e influência da adição de óleo parafínico. De forma a comparar as propriedades dos TPE-Vs com o EPDM, foram preparadas algumas formulações com a borracha pura, tanto com o sistema de cura BMI/DCP quanto com Peroximon. Também foram preparadas blendas PP/EPDM não reticuladas para comparar com as respectivas composições vulcanizadas, os TPE-Vs. As composições PP/EPDM, teor de agente de cura e óleo (em phr, partes por cem de borracha) utilizados estão apresentadas na Tabela III.

Tabela III. Composições utilizadas nas misturas em percentual em massa e phr.

% em massa

phr

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS POLIMÉRICAS

3.4.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A cristalinidade (ρ_c) e a temperatura de fusão (T_m) do polipropileno e a temperatura de transição vítrea (T_g) da borracha de EPDM foram determinadas por DSC utilizando-se um equipamento DSC 2920, TA Instruments. As corridas foram realizadas a uma velocidade de aquecimento de 20 °C/min em cápsulas herméticas e a massa de cada amostra foi de aproximadamente 5 mg. Para o polipropileno utilizou-se uma faixa de aquecimento entre 50 e 200 °C e para o EPDM entre -150 e 200 °C.

Foram realizados dois ciclos de aquecimento para cada amostra, utilizando-se o resultado obtido no 2º aquecimento, devido o primeiro ser influenciado pela história térmica e mecânica das amostras.

O grau de cristalinidade foi calculado pela razão entre o valor da entalpia de fusão da amostra e o valor de entalpia de fusão de um polipropileno 100% cristalino, sendo este assumido 209 J/g⁸¹.

3.4.2 Ressonância magnética nuclear de ¹³C (RMN-¹³C)

O polipropileno foi caracterizado por ressonância magnética nuclear de ¹³C, à 120 °C, em equipamento Varian Inova 300. A amostra foi solubilizada em *o*-diclorobenzeno (ODCB) e benzeno deuterado a 20 % (v).

3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS

3.5.1 Resistência à tração

A resistência à tração foi avaliada em uma máquina universal de ensaios EMIC modelo DL 5000/10000, munida de célula de carga de 500 N.

Os corpos-de-prova foram obtidos a partir do corte das placas moldadas com um dispositivo de corte confeccionado segundo a norma ASTM D 412, conforme apresentado na Figura 22.



Figura 22. Dispositivo de corte utilizado para a obtenção dos corpos-de-prova do tipo gravata.

Para cada amostra 5 corpos-de-prova que foram submetidos à tração até a ruptura, com velocidade de deformação de 200 mm/min. Para determinação dos valores de tensão e deformação na ruptura descartou-se os valores do melhor e do pior corpo de prova, calculando-se a média dos valores entre três corpos-de-prova. Os desvios padrão entre os corpos-de-prova estão apresentados nesta dissertação.

3.5.2 Dureza

A dureza dos materiais foi obtida por um Durômetro Teclock Shore A, segundo a norma DIN 53505, através do empilhamento de 3 corpos-de-prova do tipo gravata. O tempo de pressionamento do durômetro com a superfície do corpo-de-prova antes da leitura da dureza foi de 3 segundos.

Foram realizadas cinco medidas de cada amostra, sendo que a dureza final foi determinada pelo valor mediano das cinco medidas.

3.5.3 Inchamento

As medidas de inchamento (Q) foram realizadas em tolueno. As amostras inicialmente pesadas ficaram imersas no solvente, em banho termostaticado a 32°C, até

atingirem o equilíbrio. Após, foram removidas do solvente, secas superficialmente e novamente pesadas. A partir do solvente absorvido, calculou-se o grau de inchamento, expresso por Q, onde

$$Q = \frac{\text{massa de solvente absorvida}}{\text{massa inicial de TPV}} \quad (\text{Equação 6})$$

As medidas foram realizadas em triplicata e o grau de inchamento foi representado pela média. Os desvios padrão estão apresentados nesta dissertação.

3.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para avaliar a morfologia dos TPE-Vs, amostras foram obtidas por corte com bisturi e imersão em xileno à quente por 30 minutos para extração do PP. Após secas, foram cobertas com uma camada de ouro. O equipamento utilizado foi um Microscópio Eletrônico de Varredura (modelos Jeol JSM-5800 e JSM-6060) do Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (CME/UFRGS). As imagens foram obtidas por elétrons secundários (SEI).

3.5.5 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A temperatura de fusão e a cristalinidade de alguns TPE-Vs foram determinadas conforme o item 3.4.1 já descrito anteriormente, utilizando-se uma faixa de aquecimento entre 50 e 200 °C.

3.5.6 Deformação Permanente por Compressão (DPC)

Este ensaio foi realizado nas amostras reticuladas para determinar a capacidade de retenção das propriedades elásticas após ação prolongada de uma compressão constante utilizando-se as normas ASTM D 395 e NBR 10025 como referência.

3.5.9 Análise mecânico-dinâmica (DMA)

Os experimentos foram realizados em um analisador mecânico dinâmico DMA da marca TA Instruments (modelo Q800). As medidas foram realizadas no modo de deformação *single cantilever*, com amplitude de 2,5 % e frequência de 2 Hz. A velocidade de aquecimento foi de 3 °C/min no intervalo de temperatura de -100 °C a 150 °C. Em 100 °C foi realizada uma isoterma durante 15 minutos

A partir dos ensaios mecânicos dinâmicos foram determinados os módulos de armazenamento (E') e de perda (E'') e a tangente delta.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Conforme já mencionado, no presente trabalho foram desenvolvidos e caracterizados TPE-Vs a base de polipropileno e borracha de EPDM. Os resultados obtidos são discutidos a seguir considerando-se a resistência à tração, grau de inchamento, dureza, deformação permanente por compressão, resistência a óleo e morfologia, pois são estas as propriedades que definem as aplicações. O comportamento dos TPE-Vs é comparado ao comportamento de borrachas de EPDM reticuladas pelo processo convencional e blendas PP/EPDM não reticuladas (TPE-Os).

Dois tipos de sistema de reticulação foram utilizados para reticular a fase elastomérica. Em função da diferença da natureza química e do processo de atuação desses sistemas de cura, as propriedades dos TPE-Vs obtidos foram avaliadas e comparadas.

4.1 ESCOLHA DOS COMPONENTES POLIMÉRICOS

A escolha das matérias-primas para a obtenção de um produto comercial é de fundamental importância para que se tenham as propriedades finais desejadas. Uma das desvantagens dos elastômeros termoplásticos em relação à borracha convencional é a dureza elevada, pois muitos TPEs possuem dureza superior a 65 Shore A.

Industrialmente, dependendo da aplicação desejada para o produto, o valor da dureza é de fundamental importância. Frequentemente adiciona-se óleo na composição de materiais elastoméricos para reduzir sua dureza.

Schneider e colaboradores^{82,83} utilizaram polipropileno homopolímero para obtenção de TPE-Vs a base de SBR, obtendo materiais de elevada dureza, da ordem de 90 Shore A. Verificaram que, mesmo pela a adição de 50 partes de óleo à borracha, no TPE-V PP/SBR 40/60, não houve redução significativa da dureza, provavelmente devido à alta cristalinidade do PP. Apenas com o aumento da fase elastomérica para 70 partes em massa e com 50 partes de óleo foi conseguido diminuir a dureza deste TPE-V para a ordem de 70 Shore A.

Desta forma, para o desenvolvimento desta dissertação optou-se pela utilização de um copolímero de polipropileno, por possuir cristalinidade mais baixa em relação a um homopolímero e por não ser muito explorado na literatura.

O polipropileno também foi submetido à análise por ressonância magnética nuclear (RMN-¹³C), cujo espectro é apresentado na Figura 25.



Figura 25. Espectro de RMN-¹³C do polipropileno CP 191.

Os sinais identificados no espectro RMN-¹³C como A, B, C, D, E, F, G e H e as respectivas integrais encontram-se listados na Tabela IV.

Tabela IV. Sinais identificados no espectro RMN-¹³C para o polipropileno CP 191 e as respectivas integrais.

Sinal	Integral
A	16.20
B	9.79
C	2.93
D	24.05
E	14.82
F	5.24
G	3.48
H	23.49

A partir da relação entre as seqüências (tríades) e a integração dos sinais, apresentada na Tabela V, calculou-se o percentual em mol das seqüências monoméricas [PPP], [EPP], [EPE], [EEE], [PEP], [PEE] segundo Randall ⁸⁴, cujos valores também estão apresentados na Tabela V.

Tabela V. Relação entre as seqüências e integrais e o percentual em mol de cada seqüência monomérica.

Relação entre as seqüências e integrais	Quantidade (mol %)
$[PPP] = \frac{1}{2} (3T_A + 2T_C + \frac{1}{2} T_B - T_H)$	39,8
$[EPP] = \frac{1}{2} (2T_H + T_B - 2T_A - 4T_C)$	7,4
$[EPE] = T_C$	7,9
$[EEE] = \frac{1}{2} (T_{DEF} + T_A + T_C + 3T_G - T_B - 2T_H)$	21,5
$[PEP] = T_G$	9,3
$[PEE] = T_H + \frac{1}{2} T_B - T_A - T_G$	14,1

$T_A, T_B, T_C, T_D, T_E, T_F, T_G$ e T_H = integrais dos sinais do espectro de RMN-¹³C dos picos A, B, C, D, E, F, G e H, respectivamente.

O alto percentual de seqüências [PPP] referente à polipropileno e [EEE] referente à polietileno indicam tratar-se de um copolímero de polipropileno. No entanto, como a análise de RMN-¹³C foi realizada a 135 °C, certamente a fase de copolímero está completamente solubilizada e, portanto, representada no espectro, enquanto que a fase de homopolímero de polipropileno, com temperatura de fusão de 164 °C, não pode ser mensurada adequadamente.

Desta forma, não pode-se descartar a probabilidade da amostra ser uma blenda de reator. Esta hipótese está respaldada também no termograma de DSC, onde tem-se uma transição correspondente a fusão em 164 °C, típica de homopolímero de polipropileno e uma pequena transição em 111 °C, atribuída à fusão da fase de copolímero.

A Figura 26 apresenta o termograma de DSC obtido para a borracha de EPDM utilizada, K 4703, com a indicação da temperatura de transição vítrea, observada em -45°C, valor intermediário a T_g do polietileno puro e polipropileno puro.

Esta borracha foi escolhida pelo fato de possuir um alto teor de insaturações, 9%, fator que deverá contribuir para uma rápida reticulação da fase elastomérica.

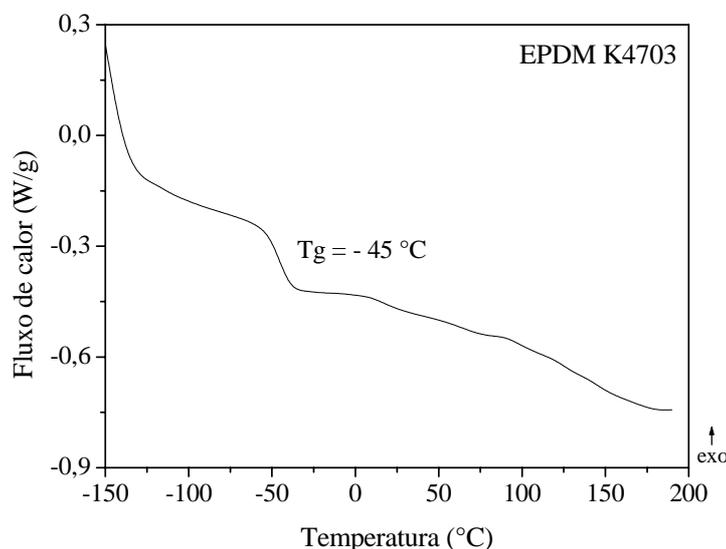


Figura 26. Termograma da borracha de EPDM obtido por DSC a uma faixa de temperatura de -150 a 200 °C a 20 °C/min (2° aquecimento).

4.2 COMPORTAMENTO DA BORRACHA DE EPDM RETICULADA

Para avaliar o comportamento da fase elastomérica que compõe os elastômeros termoplásticos vulcanizados em relação ao teor de agente de reticulação (ou cura), foram preparadas misturas de EPDM com diferentes teores de cada agente de cura, sistema BMI/DCP e Peroximon. As misturas foram analisadas em um reômetro e as características da cura foram avaliadas a partir da curva reométrica de cada amostra.

A Figura 27 (a) e (b) apresenta a sobreposição das curvas reométricas obtidas para as misturas de EPDM em função do teor de agente de cura. Para efeito de clareza de apresentação, as curvas reométricas foram normalizadas, ou seja, foram deslocadas verticalmente de forma que, para uma mesma série, houvesse sobreposição das curvas na região do torque mínimo (M_L). A curva de menor torque mínimo foi utilizada como referência.

Analisando-se as curvas, o primeiro decréscimo observado é devido à diminuição da viscosidade da borracha pelo aquecimento. Após, com o início da reação de reticulação, o torque aumenta até atingir um valor máximo.

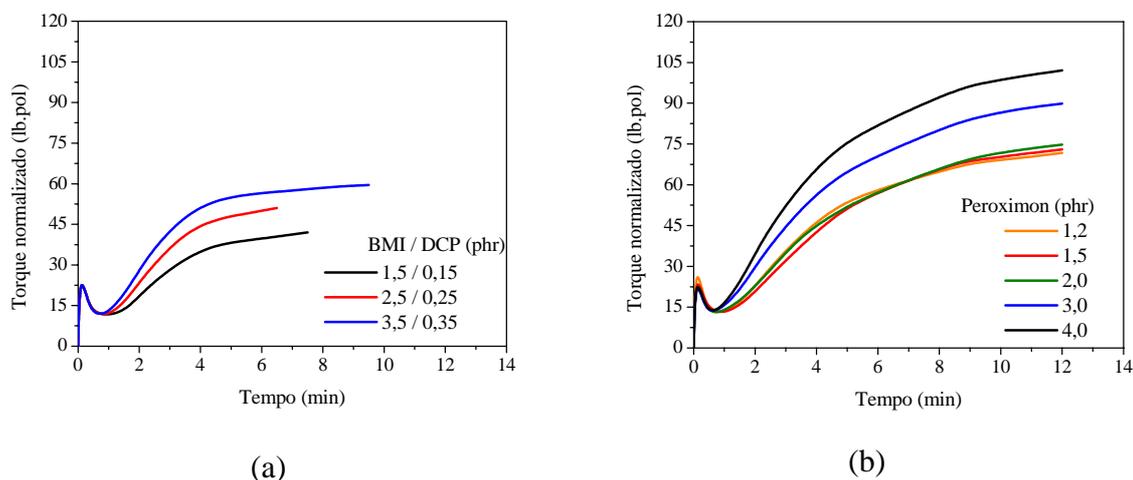


Figura 27. Curvas reométricas normalizadas obtidas para as misturas de EPDM em função do teor de agente de cura (a) BMI/DCP e b) Peroximon.

A partir da curva reométrica de cada amostra de EPDM reticulado com diferentes teores de BMI/DCP e Peroximon os seguintes parâmetros foram avaliados, cujos valores são apresentados na Tabela VI:

- Torque máximo (M_H): módulo máximo atingido pela amostra completamente reticulada.
- Torque mínimo (M_L): ponto mínimo da curva reométrica antes da reticulação.
- Variação entre o torque máximo e o mínimo ($M_H - M_L$) = Δ torque.
- Tempo ótimo de cura (t_{90}): tempo necessário para se atingir 90 % do torque máximo.

Tabela VI. Parâmetros obtidos a partir da curva reométrica do EPDM reticulado com diferentes teores de BMI/DCP e Peroximon.

Sistema de cura	Teor de agente de cura (phr)	$M_H - M_L$ (lb.pol)	t_{90} (min)
BMI/DCP	1,5 / 0,15	31	5,2
	2,5 / 0,25	40	4,5
	3,5 / 0,35	48	4,8
Peroximon	1,2	62	8,5
	1,5	61	8,3
	2,0	62	7,0
	3,0	77	8,2
	4,0	89	7,7

Através dos resultados pode-se verificar que quanto maior o teor de agente de cura utilizado, maior é a variação entre os torques máximo e mínimo devido o aumento da rigidez da amostra, o que é um indicativo de que houve aumento da densidade de cura.

Em função da natureza do EPDM, a determinação dos valores de t_{90} não é muito fácil. Conforme mencionado anteriormente, a borracha de EPDM apresenta uma curva

reométrica com módulo rampante, ou seja, não apresenta estabilidade no torque^{52,53}. Desta forma, os valores de t_{90} foram determinados aproximadamente e para algumas amostras ficaram muito próximos.

A partir da determinação do tempo ótimo de cura, as misturas de EPDM com agente de cura foram reticuladas e as propriedades mecânicas, grau de inchamento e dureza foram analisadas.

As propriedades mecânicas foram avaliadas por tensão-deformação, cujos resultados são apresentados na Figura 28 (a) e (b) e na Tabela VII. Pode-se observar que quanto maior é o teor de agente de cura utilizado, maior é a tensão a 50% de deformação e menor é a deformação na ruptura. Comparando-se os resultados obtidos com BMI/DCP e com Peroximon, observa-se um comportamento diferenciado. As amostras reticuladas com Peroximon apresentam deformação percentual menor em relação às vulcanizadas com o sistema BMI/DCP, comportamento típico para cura com peróxidos⁸⁵. Isto se deve ao fato da densidade de cura do peróxido ser maior, pois maior Δ Torque foi observado para todos os teores de Peroximon e pelo fato do peróxido gerar ligação C-C entre as cadeias poliméricas, tornando-as menos flexíveis do que a ligação com o BMI, onde a distância entre as cadeias interligadas é maior. Mesmo a amostra com menor teor de peróxido apresenta Δ Torque superior e, portanto deformação menor do que as amostras com qualquer teor de BMI/DCP.

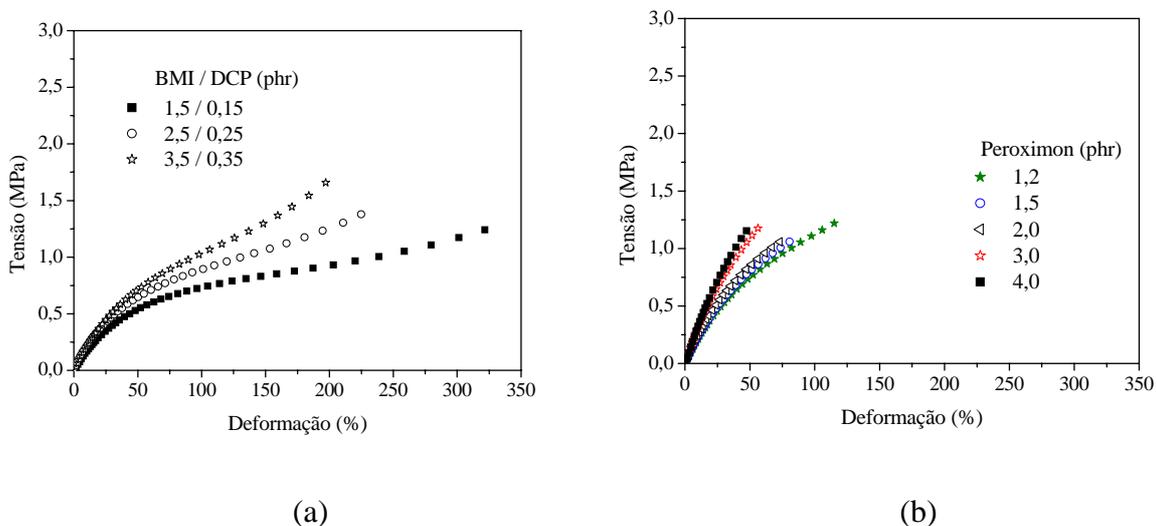


Figura 28. Curvas de tensão versus deformação para as amostras de EPDM reticulado com diferentes teores de (a) BMI/DCP e (b) Peroximon.

Tabela VII. Valores médios de Tensão a 50% de deformação, tensão na ruptura e deformação na ruptura para as amostras de EPDM reticulado com diferentes teores de BMI/DCP e Peroximon.

Sistema de cura	Teor de agente de cura (phr)	Tensão a 50 % (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)
BMI/DCP	1,5 / 0,15	0,55 ± 0,01	1,28 ± 0,10	317 ± 17
	2,5 / 0,25	0,63 ± 0,01	1,45 ± 0,12	237 ± 14
	3,5 / 0,35	0,72 ± 0,01	1,879 ± 0,14	208 ± 13
Peroximon	1,2	0,74 ± 0,01	1,20 ± 0,06	113 ± 11
	1,5	0,82 ± 0,02	1,11 ± 0,01	84 ± 4
	2,0	0,83 ± 0,02	1,05 ± 0,03	74 ± 3
	3,0	1,09 ± 0,01	1,20 ± 0,02	57 ± 2
	4,0	1,19 ± 0,01	1,19 ± 0,01	49 ± 2

O grau de inchamento de um material é avaliado pela quantidade de solvente que ele absorve quando em contato com o mesmo, em condições determinadas de tempo e temperatura. Quanto maior é o grau de reticulação (ou densidade de cura) no polímero menor será o grau de inchamento.

Analisando-se o grau de inchamento para os dois sistemas de cura, Figura 29, observa-se que este foi maior para as amostras reticuladas com BMI/DCP, indicando uma densidade de cura menor.

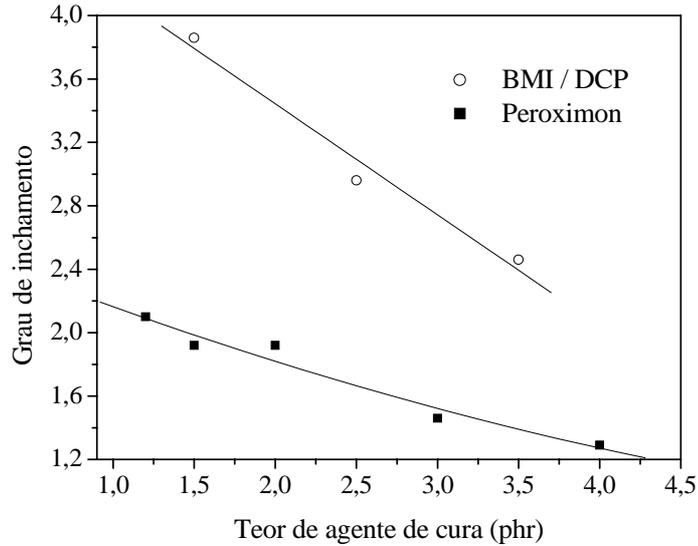


Figura 29. Grau de inchamento em função do teor de agente de cura comparativo entre as amostras de EPDM reticuladas com os sistemas de cura em estudo.

Estes resultados estão de acordo com o esperado, devido à diferença da natureza química e do processo de atuação desses sistemas de cura. Como o peróxido utilizado possui duas ligações O-O sua decomposição gera quatro radicais, conforme apresentado na Figura 27. Desta forma, o Peroximón é mais eficiente que a bismaleimida (BMI) utilizada, bifuncional. Como as massas moleculares do BMI (358 g/mol) e do Peroximón (338 g/mol) são similares, para um mesmo teor em phr a eficiência da cura por peróxido é muito maior.

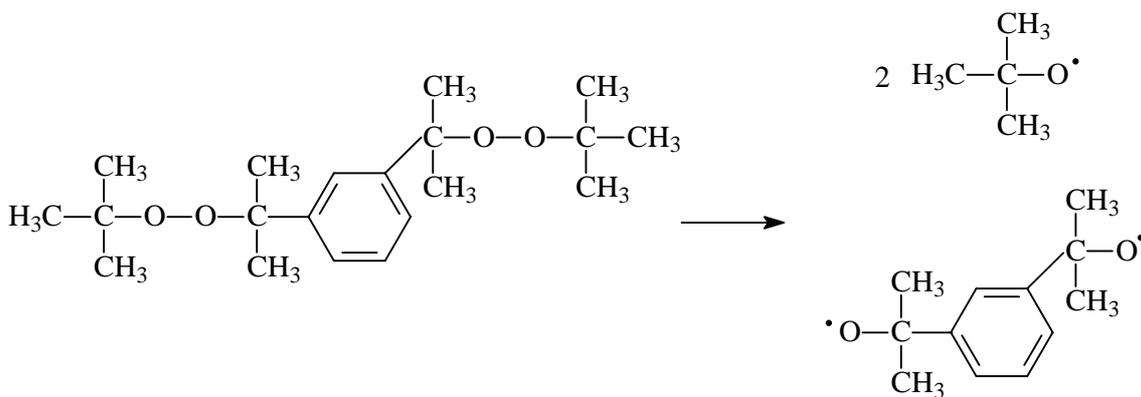


Figura 30. Possíveis radicais formados a partir da decomposição térmica do peróxido 1,3-(*terc*-butil peróxi isopropil) benzeno, (Peroximón/Arkema).

As amostras de EPDM foram avaliadas quanto à dureza, cujos valores são apresentados na Tabela VIII. Pode-se verificar para os dois tipos de agentes de cura em estudo, que esta praticamente não foi influenciada pelo aumento do teor de agente de cura, sendo observado um aumento mais significativo para altos teores de Peroximon, em razão da maior densidade de cura.

Tabela VIII. Dureza das amostras de EPDM reticulado com diferentes teores de agente de cura.

Sistema de cura	Teor de agente de cura (phr)	Dureza (Shore A)
BMI/DCP	1,5 / 0,15	41 ± 4
	2,5 / 0,25	43 ± 2
	3,5 / 0,35	45 ± 4
Peroximon	1,2	46 ± 4
	1,5	48 ± 5
	2,0	48 ± 4
	3,0	55 ± 2
	4,0	56 ± 5

4.3 ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS VULCANIZADOS (TPE-Vs)

Na obtenção de TPE-Vs, diversos parâmetros devem ser controlados durante o processo de vulcanização dinâmica para que se obtenha a melhor relação entre as propriedades e a morfologia. Entre os principais pode-se citar a natureza dos componentes termoplástico e elastomérico utilizados, tipo de sistema de cura, teor dos componentes, densidade de cura da fase elastomérica e cisalhamento durante a mistura, bem como a presença de aditivos, como cargas e plastificantes^{31,40,48,60,63,65,73}.

Neste trabalho, parâmetros como tipo e teor de agente de cura, processo de obtenção (ordem de adição dos componentes e tempo total de mistura), composição

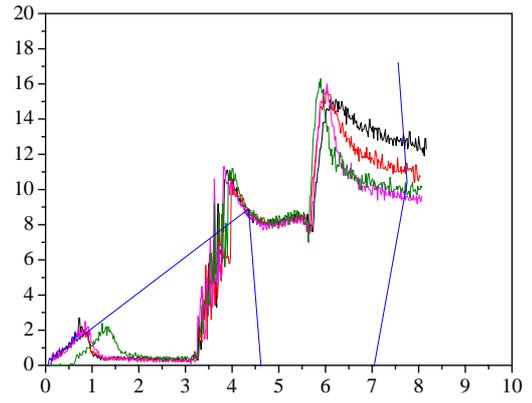
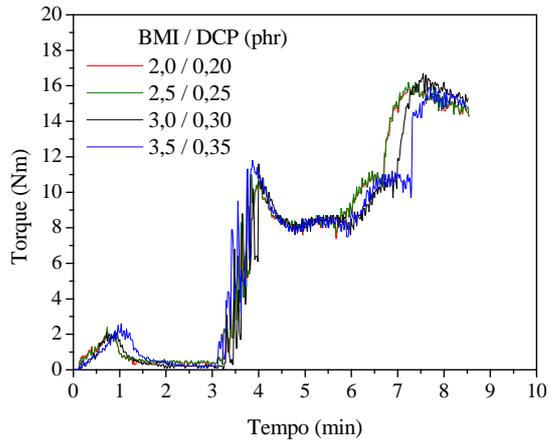
PP/EPDM e adição de óleo foram avaliados. Optou-se pela composição PP/EPDM 35/65 (exceto no estudo da influência da composição) para um estudo mais detalhado. Deve ser salientado, que precisa-se de uma composição adequada para ocorrer a inversão de fase durante a reticulação, ou seja, a borracha, componente em maior proporção, fique dispersa em domínios numa fase contínua termoplástica.

4.3.1 Influência do teor de agente de cura no TPE-V

Foram preparados TPE-Vs na composição PP/EPDM 35/65 contendo 2,0/0,2; 2,5/0,25; 3,0/0,3 e 3,5/0,35 phr de BMI/DCP e 1,2; 1,5; 2; 3 e 4 phr de Peroximon com a finalidade de se avaliar a influência do teor de agente de cura nas propriedades de tensão-deformação, dureza, inchamento e morfologia. As propriedades obtidas para os TPE-Vs com cada tipo de agente de cura foram comparadas.

Na Figura 31 é apresentada a evolução do torque em função do tempo (a) e (b) e em função da temperatura (c) e (d), registrada para os TPE-Vs PP/EPDM 35/65. Com a câmara de mistura na temperatura de 180°C o PP é adicionado, cuja fusão é representada pela diminuição no torque em praticamente zero. Aos 3 minutos a borracha é adicionada, caracterizando-se pelo aumento acentuado do torque e pela diminuição da temperatura pelo fato da borracha estar à temperatura ambiente. Após a incorporação da borracha e estabilização do torque o agente de cura é adicionado, iniciando então a reação de reticulação, representada pela elevação do torque e da temperatura. Em seguida, o torque começa a diminuir, fato que pode ser atribuído à fragmentação da borracha e à formação de domínios de borracha reticulada.

Como também pode ser observado na Figura 31 (a) o torque final dos TPE-Vs obtidos com BMI/DCP foi praticamente o mesmo e levemente superior ao dos obtidos com Peroximon. Para os TPE-Vs obtidos com Peroximon, Figura 31 (b), o torque final dos TPE-Vs contendo 1,5; 2; 3 e 4 phr possui uma queda mais acentuada, o que pode ser um indício de uma degradação mais acentuada do PP em relação ao TPE-V contendo 1,2 phr.



(a)

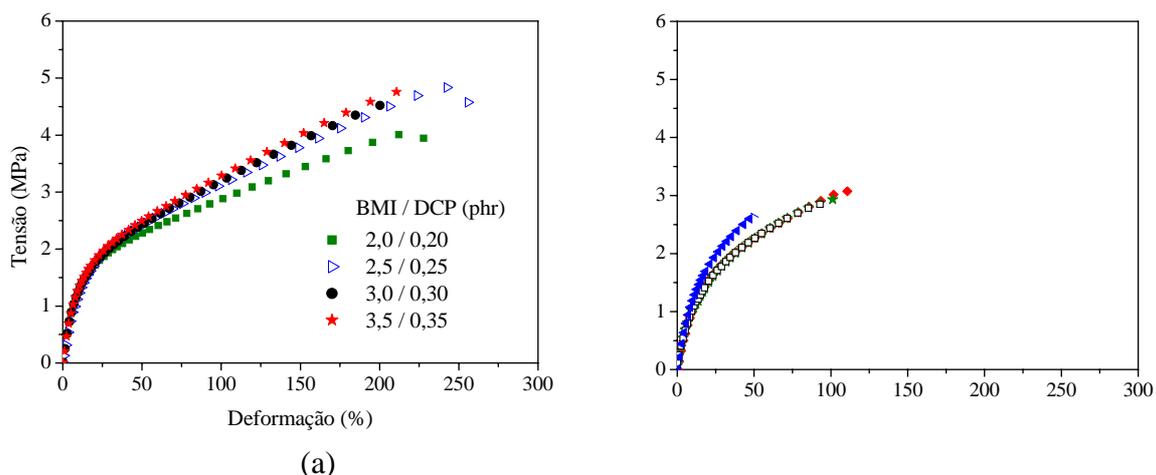


Figura 32. Curvas de tensão versus deformação para os TPE-Vs com composição PP/EPDM 35/65 preparados com diferentes teores de (a) BMI/DCP e (b) Peroximon.

Tabela IX. Valores médios de tensão a 50 % e 100 % de deformação, tensão na ruptura e deformação na ruptura para os TPE-Vs com composição PP/EPDM 35/65 preparados com diferentes teores de BMI/DCP e Peroximon.

Sistema de cura	Teor de agente de cura (phr)	Tensão a 50 % (MPa)	Tensão a 100 % (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)
BMI/DCP	2,0 / 0,20	2,28 ± 0,02	2,88 ± 0,03	4,12 ± 0,09	232 ± 9
	2,5 / 0,25	2,35 ± 0,01	3,04 ± 0,00	4,65 ± 0,02	245 ± 2
	3,0 / 0,35	2,42 ± 0,02	3,19 ± 0,02	4,63 ± 0,06	219 ± 6
	3,5 / 0,35	2,50 ± 0,02	3,28 ± 0,02	4,80 ± 0,04	220 ± 2
Peroximon	1,2	2,27 ± 0,03	3,00 ± 0,04	3,16 ± 0,15	119 ± 11
	1,5	2,26 ± 0,02	2,92 ± 0,01	2,95 ± 0,03	107 ± 3
	2,0	2,19 ± 0,06	n.a.	2,72 ± 0,13	93 ± 5
	3,0	2,59 ± 0,15	n.a.	2,93 ± 0,49	72 ± 23
	4,0	3,28 ± 0,10	n.a.	3,55 ± 0,08	63 ± 6

n.a. = não atingiu

A Figura 33 relaciona os resultados de inchamento obtidos para os dois sistemas de cura em estudo, podendo-se observar que o aumento no teor de agente de cura diminui o grau de inchamento. Os TPE-Vs obtidos com Peroximon apresentam grau de inchamento inferior aos obtidos com BMI/DCP, indicando também maior densidade de cura, da mesma forma como observado para a borracha de EPDM reticulada.

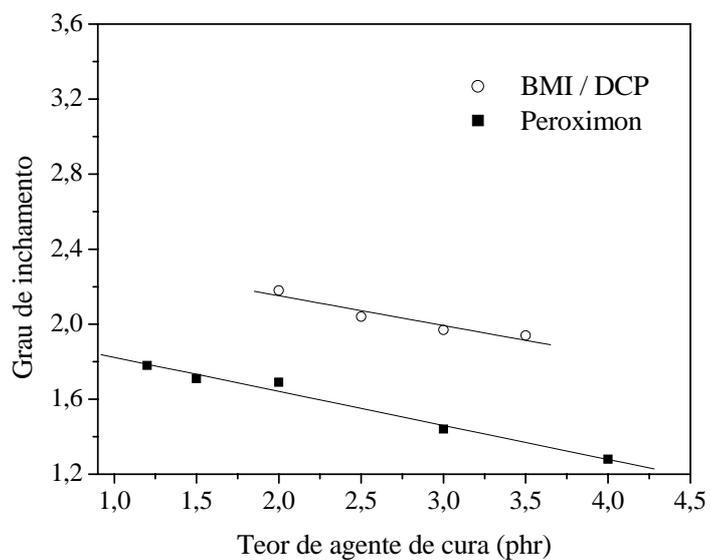


Figura 33. Grau de inchamento em função do teor de agente de cura, comparativo entre os TPE-Vs obtidos com os dois tipos de agentes de cura em estudo.

Resultados de dureza demonstraram, para os dois sistemas, que esta não foi influenciada significativamente pelo teor de agente de cura, conforme dados apresentados na Tabela X, podendo-se observar um pequeno decréscimo na dureza à medida que aumenta o teor de Peroximon, similar a resultados encontrados na literatura ⁴³. Este decréscimo pode estar associado à alteração da fase termoplástica, como diminuição do teor de cristalinidade. Resultados encontrados na literatura ^{82,83}, relatam que a dureza de TPE-Vs PP/SBR não foi afetada significativamente pelo aumento do teor de agente de cura, mas sim, pelo tipo de termoplástico utilizado.

Tabela X. Dureza dos TPE-Vs obtidos com os agentes de cura em estudo.

Sistema de cura	Teor de agente de cura (phr)	Dureza (Shore A)
BMI/DCP	2,0 / 0,20	70 ± 4
	2,5 / 0,25	76 ± 2
	3,0 / 0,30	69 ± 5
	3,5 / 0,35	70 ± 4
Peroximon	1,2	76 ± 3
	1,5	75 ± 5
	2,0	75 ± 3
	3,0	70 ± 3
	4,0	71 ± 5

Com a finalidade de verificar a influência do teor de agente de cura na morfologia, os TPE-Vs PP/EPDM foram submetidos a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Através da microscopia pode-se avaliar como as fases elastomérica e termoplástica estão distribuídas no TPE-V em função dos diferentes teores de agente de cura.

A Figura 34 apresenta as micrografias obtidas para os TPE-Vs PP/EPDM reticulados com BMI/DCP, onde os corpos-de-prova foram preparados pela extração da fase PP em xileno. A qualidade das micrografias depende do tipo da amostra e do contraste entre as fases, entre outros fatores. Na Figura 34 (a) e (b) são observados domínios de borracha, regiões onde os domínios estão aglomerados e espaços vazios onde houve extração da fase PP. As micrografias (c) e (d) são mais homogêneas, mas é mais difícil observar os pequenos domínios.

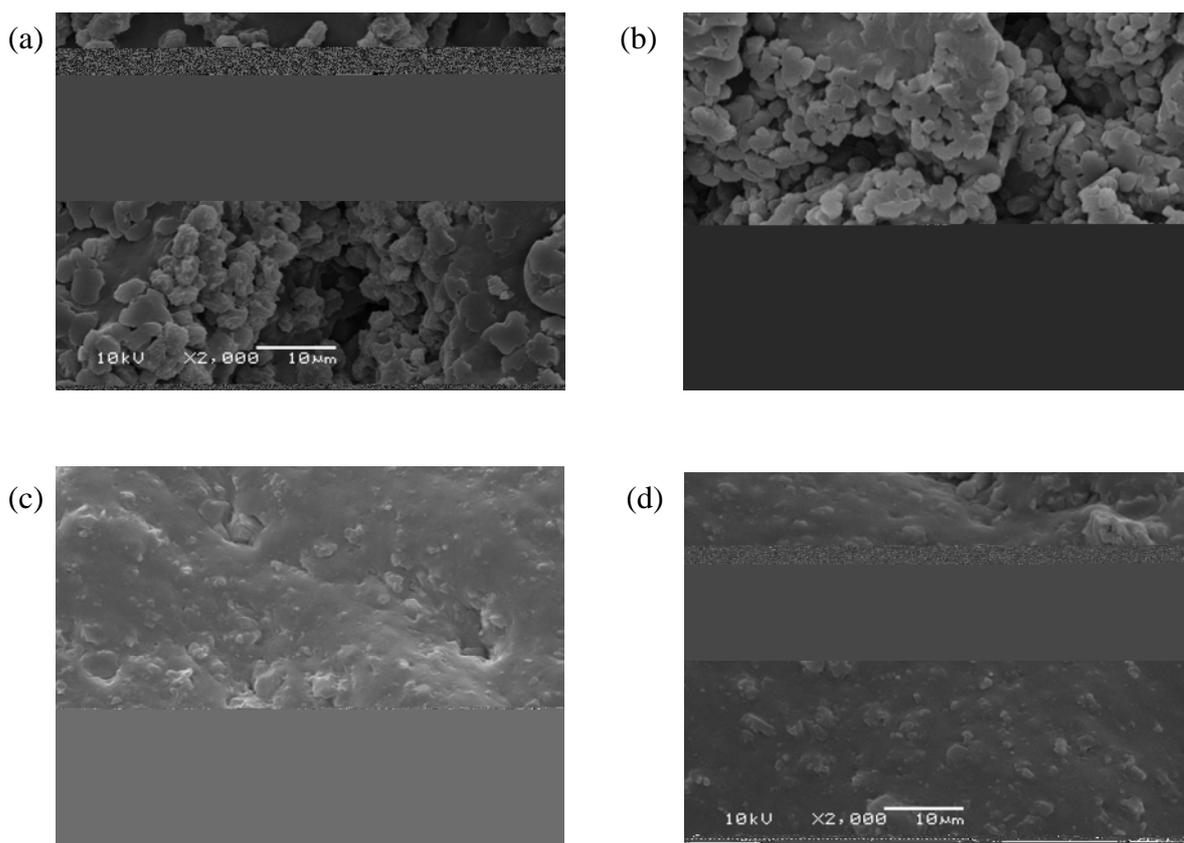
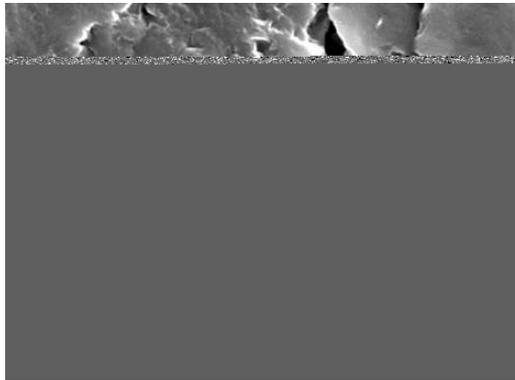


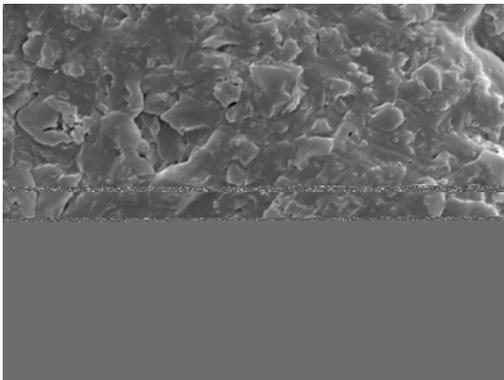
Figura 34. Micrografias MEV/SEI obtidas para os TPE-Vs em função do teor de BMI/DCP (phr) (a) 2,0/0,25; (b) 2,5/0,25; (c) 3,0/0,30; (d) 3,5/0,35. Ampliação de 2000 X.

A Figura 35 apresenta as micrografias obtidas para os TPE-Vs PP/EPDM reticulados com Peroximon, após a extração da fase PP em xileno. Mais de uma imagem de uma mesma amostra são apresentadas com o intuito de mostrar-se a dificuldade de interpretação das mesmas. Com baixos teores de peróxido, até 2 phr, não se observa a formação de domínios elastoméricos nítidos, mas aglomerados da fase elastomérica. Já a partir de 3 phr, em determinadas regiões das amostras, pequenos domínios esféricos são observados, mas que em alguns casos parece que se agregam. A micrografia (e.2) apresenta domínios bem específicos.

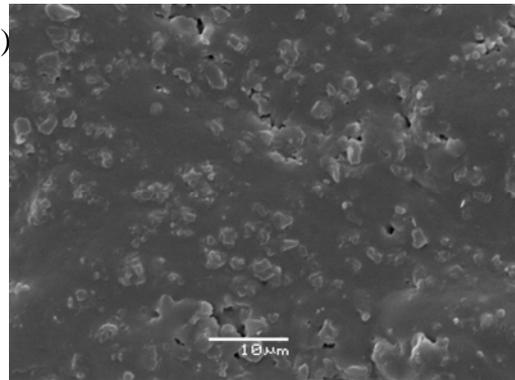
(a.1)



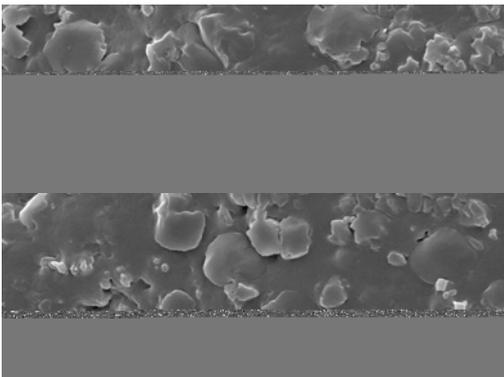
(a.2)



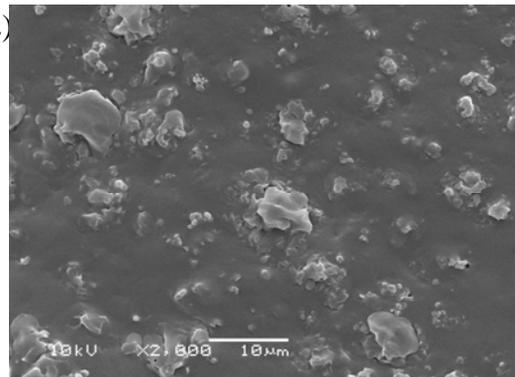
(a.3)



(b.1)



(b.2)



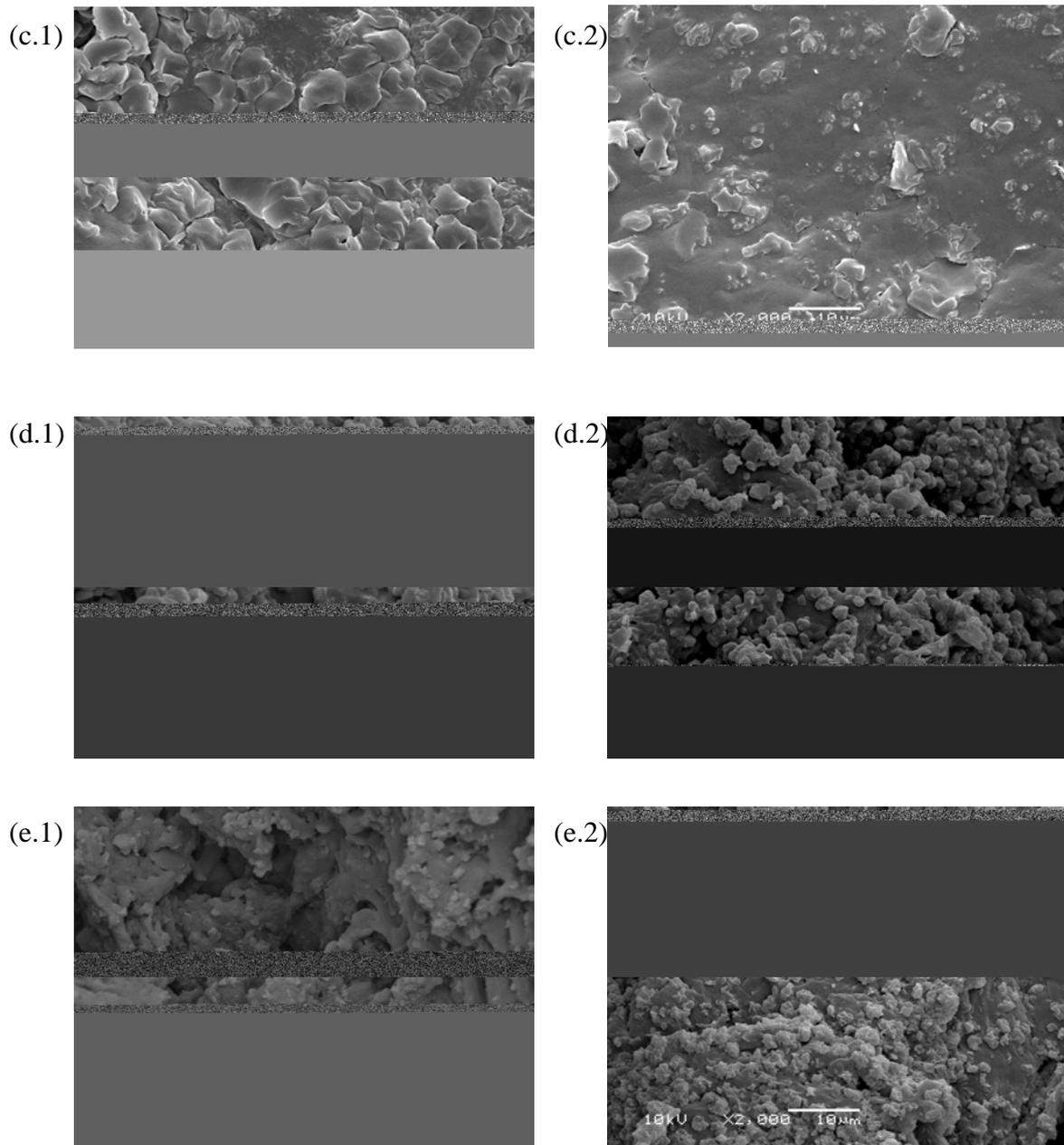


Figura 35. Micrografias MEV/SEI obtidas para os TPE-Vs em função do teor de Peroximon (phr) (a.1; a.2; a.3) 1,2; (b.1; b.2) 1,5; (c.1; c.2) 2,0; (d.1; d.2) 3,0; (e.1; e.2) 4,0. Ampliação de 2000 X.

Através de um balanço entre os resultados apresentados até o momento, dureza, propriedades mecânicas, grau de inchamento e morfologia, optou-se por utilizar um teor de 2,5/0,25 phr de BMI/DCP e 1,2 phr de Peroximon para a continuação deste trabalho. Como o BMI é bifuncional e o Peroximon tetrafuncional, estes teores podem ser comparados diretamente.

4.3.2 Influência do processo de obtenção dos TPE-Vs

4.3.2.1 Ordem de adição dos polímeros

Diversos trabalhos descritos na literatura utilizam uma ordem seqüencial dos componentes da mistura quando esta é realizada em misturador fechado ^{3,15,24,48,66}. Industrialmente, necessita-se de tempos curtos de mistura e economia de energia. Desta forma, fez-se o estudo da ordem de adição dos polímeros PP e EPDM para verificar sua influência nas propriedades finais dos TPE-Vs. Foram avaliadas duas ordens de adição: a) adição seqüencial e b) adição concomitante do PP e do EPDM, seguidas da adição do agente de cura.

A evolução do torque em função do tempo das misturas obtidas com os dois sistemas de cura, Figura 36 (a) e (b), indica que o torque final não se alterou significativamente, apesar da ordem seqüencial dos componentes acarretar um tempo total maior de mistura. Este é um indicativo de que a densidade de cura não deve ser muito influenciada pela ordem de adição dos polímeros.

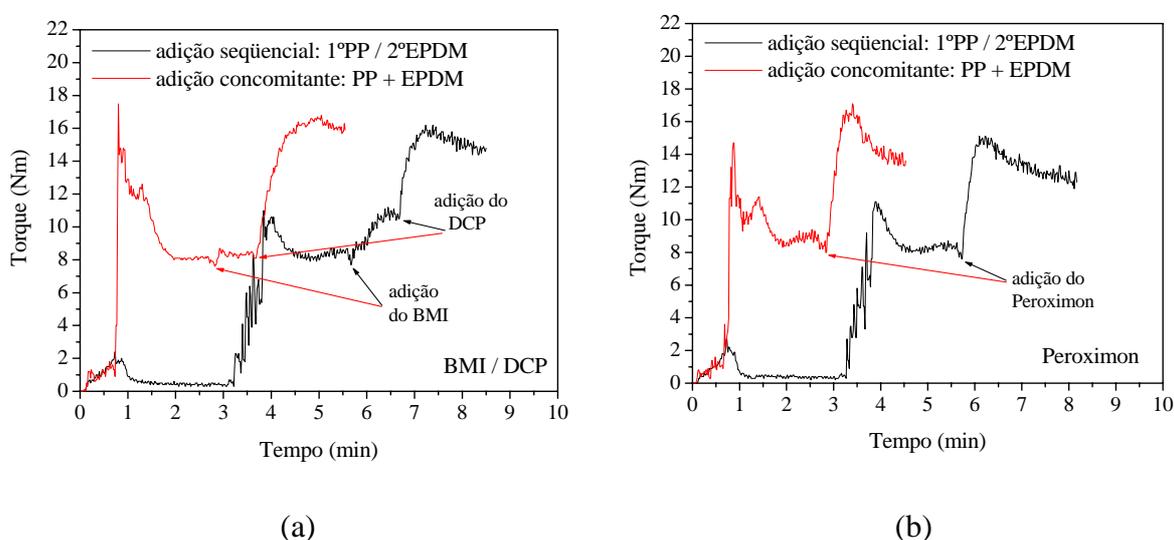


Figura 36. Curvas de torque versus tempo obtidas em função da ordem de adição dos polímeros para os TPE-Vs PP/EPDM com composição 35/65 preparados com (a) 2,5/0,25 phr de BMI/DCP e (b) 1,2 phr de Peroximon.

As propriedades mecânicas foram avaliadas por medidas de tensão-deformação. A Figura 37 apresenta as curvas obtidas para os TPE-Vs em função da ordem de adição dos polímeros, podendo-se verificar que estas não foram influenciadas pela ordem de adição, pois apresentaram valores similares de tensão e deformação percentual.

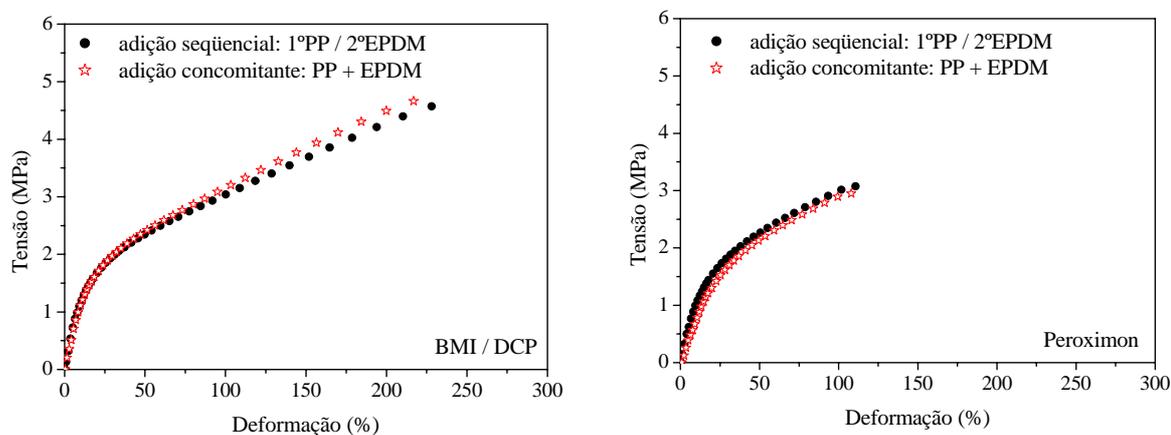


Figura 37. Curvas de tensão versus deformação para os TPE-Vs PP/EPDM com composição 35/65 preparados com (a) 2,5/0,25 phr de BMI/DCP e (b) 1,2 phr de Peroximon em função da ordem de adição dos polímeros.

Os TPE-Vs também foram avaliados quanto à dureza e grau de inchamento em solvente, cujos resultados são apresentados na Tabela XI. Como pode ser observado, a dureza não foi alterada significativamente em função da ordem de adição dos polímeros. Em relação ao grau de inchamento, os valores menores encontrados para a adição concomitante podem ser um indicativo de uma cura mais eficiente.

Tabela XI. Dureza e grau de inchamento para os TPE-Vs com composição PP/EPDM 35/65 em função da ordem de adição dos polímeros.

Sistema de cura	Ordem de adição	Dureza (Shore A)	Grau de inchamento
BMI/DCP	Seqüencial	76 ± 2	2,04 ± 0,01
	Concomitante	74 ± 4	1,97 ± 0,01
Peroximon	Seqüencial	76 ± 3	1,78 ± 0,02
	Concomitante	72 ± 3	1,60 ± 0,03

A Figura 38 mostra os resultados de MEV/SEI realizados após a extração da fase PP em xileno de amostras de TPE-Vs obtidos com BMI/DCP para as duas formas de adição dos polímeros: (a) seqüencial e (b) concomitante. Pode-se observar que as duas amostras apresentam-se com fases co-contínuas. Apesar da amostra com adição seqüencial dos polímeros apresentar domínios mais definidos, não atingiu-se uma inversão de fase nítida, pois estes estão aglomerados, representando também uma fase co-contínua, o que justifica a semelhança das amostras em relação às propriedades de tensão-deformação.

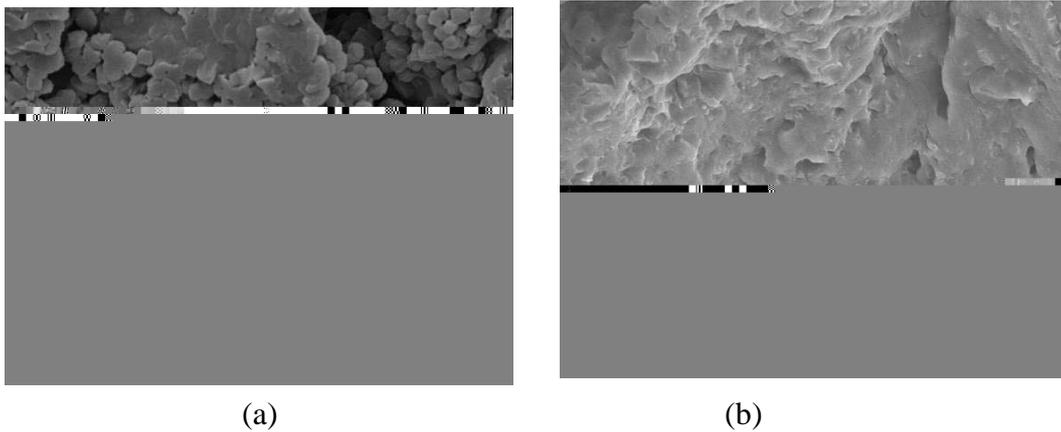


Figura 38. Micrografias MEV/SEI dos TPE-Vs PP/EPDM 35/65 obtidos BMI/DCP com adição (a) seqüencial e (b) concomitante dos polímeros. Ampliação de 2000 X.

A Figura 39 apresenta as micrografias obtidas por MEV/SEI para as amostras dos TPE-Vs obtidos com Peroximon, podendo-se observar fases co-contínuas para as duas amostras obtidas pela adição dos polímeros (a) seqüencial e (b) concomitante.

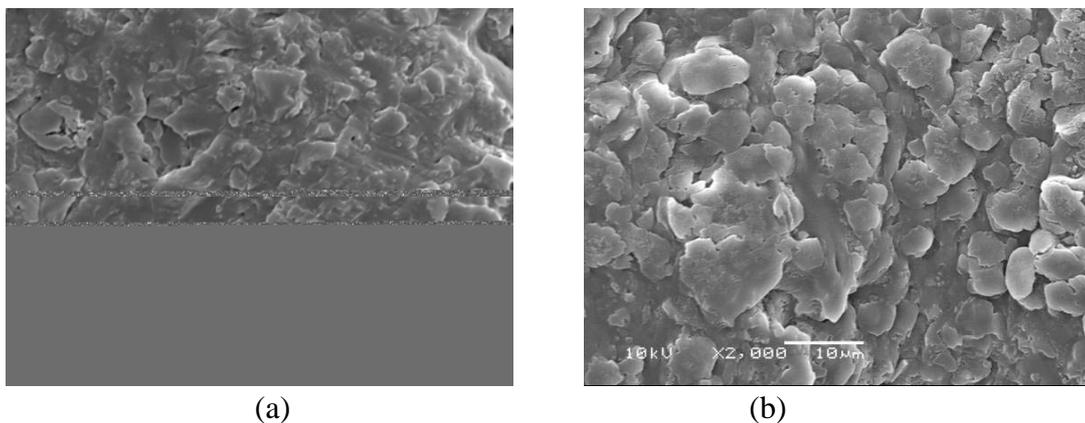


Figura 39. Micrografias MEV/SEI dos TPE-Vs PP/EPDM 35/65 obtidos com Peroximon com adição (a) seqüencial e (b) concomitante dos componentes. Ampliação de 2000 X.

Desta forma, a partir dos dados analisados, pode-se concluir que apesar da forma sequencial de adição ser a mais frequentemente utilizada em trabalhos acadêmicos, a adição concomitante dos polímeros pode ser utilizada sem alteração significativa das propriedades finais dos TPE-Vs.

4.3.2.2 Tempo total de mistura

Trabalhos descritos na literatura mostram que as propriedades finais dos TPE-Vs dependem fortemente das condições de mistura^{8,60}. Desta forma, foram realizadas misturas onde variou-se o tempo total de permanência na câmara de mistura.

Inicialmente, foi preparada uma mistura com o sistema BMI/DCP com o tempo de permanência na câmara normalmente utilizado neste trabalho, 8,5 minutos. Após, foi preparada outra mistura extrapolando-se o tempo para 20 minutos, até a estabilização do torque. Para as misturas com Peroximon, também foram preparadas duas misturas: uma com tempo de permanência na câmara de 8 minutos e outra com 20 minutos. Os resultados foram avaliados a partir das propriedades mecânicas (resistência à tração), dureza, grau de inchamento e análise da morfologia.

4.3.2.2.1 Resistência à tração, grau de inchamento e dureza

Foram avaliadas as propriedades de tensão-deformação, cujos resultados são apresentados na Figura 40 (a) e (b) e na Tabela XII. Para os TPE-Vs obtidos com o sistema BMI/DCP verificou-se uma diminuição na tensão de ruptura e deformação percentual quando o tempo de permanência foi de 20 minutos. Para os TPE-Vs obtidos com Peroximon não foi verificado o mesmo comportamento, houve um aumento na tensão e deformação de ruptura.

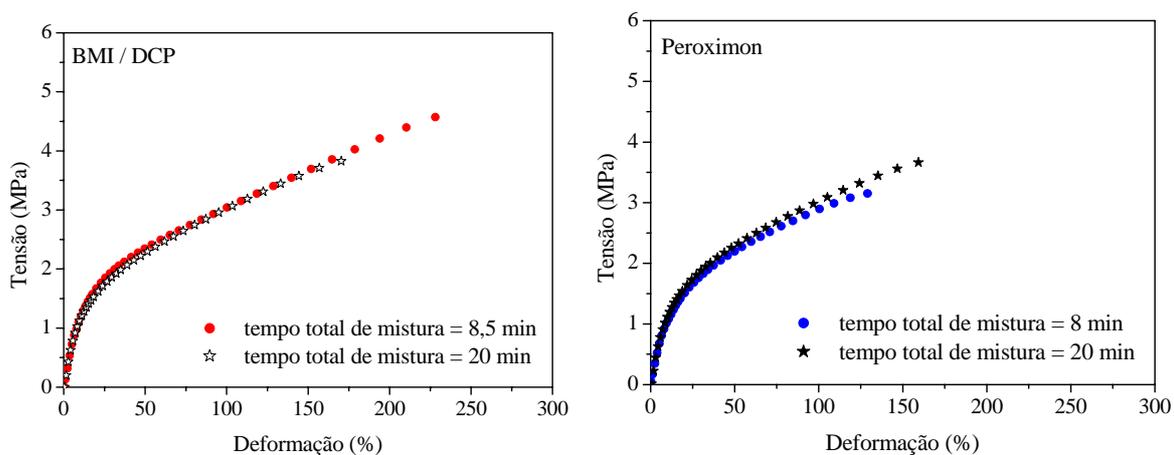


Figura 40. Curvas de tensão versus deformação para os TPE-Vs com composição PP/EPDM 35/65 em função da variação do tempo total de mistura preparados com (a) 2,5/0,25 phr de BMI/DCP e (b) 1,2 phr de Peroximon.

Tabela XII. Valores médios de tensão e deformação na ruptura para os TPE-Vs com composição PP/EPDM 35/65 em função da variação do tempo total de mistura.

Sistema de cura	Tempo total de mistura (min)	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)
BMI / DCP	8,5	4,65 ± 0,02	245 ± 2
	20	3,85 ± 0,08	175 ± 8
Peroximon	8	3,16 ± 0,15	119 ± 11
	20	3,63 ± 0,15	158 ± 13

Analisando-se o grau de inchamento para os dois sistemas de cura, Tabela XII, não foi verificada diferença pela variação do tempo de mistura, podendo-se sugerir que em oito minutos a densidade de cura já estava definida. Em relação à dureza dos TPE-Vs, conforme Tabela XIII, esta não foi alterada, não sendo função do tempo de mistura. Não foi observada variação significativa na temperatura de fusão do polipropileno e a cristalinidade permaneceu inalterada em função do tempo (Tabela XII).

Tabela XIII. Grau de inchamento, dureza, temperatura de fusão e cristalinidade para os TPE-Vs com composição PP/EPDM 35/65 em função da variação do tempo total de mistura.

Sistema de cura	Tempo total de mistura (min)	Grau de inchamento	Dureza (Shore A)	Tm (°C)	c (%)
BMI / DCP	8,5	2,04 ± 0,01	76 ± 2	165	10
	20	1,93 ± 0,01	73 ± 3	164	10
Peroximon	8	1,78 ± 0,02	76 ± 3	163	9
	20	1,77 ± 0,01	71 ± 5	160	9

4.3.2.2.2 Evolução da morfologia

Conforme já mencionado anteriormente, a morfologia é desenvolvida durante o processo de obtenção e depende das condições da mistura. Para se entender melhor a evolução da morfologia e poder relacioná-la com as propriedades finais, foi realizado um estudo da evolução da morfologia do TPE-V PP/EPDM 35/65 através da coleta de frações durante a mistura dinâmica.

A Figura 41 apresenta a evolução do torque com a indicação dos tempos de coleta das frações do TPE-V obtido com 2,5/0,25 phr de BMI/DCP. Após cada coleta, as frações foram imediatamente imersas em nitrogênio líquido para interromper a reação.

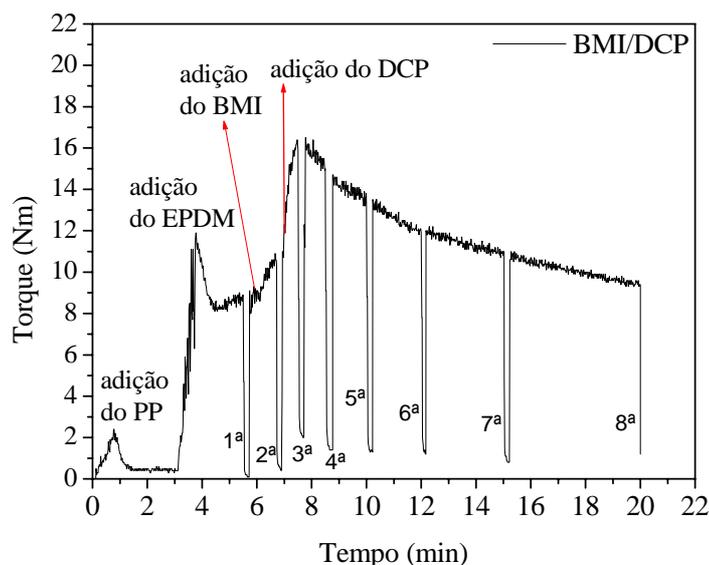
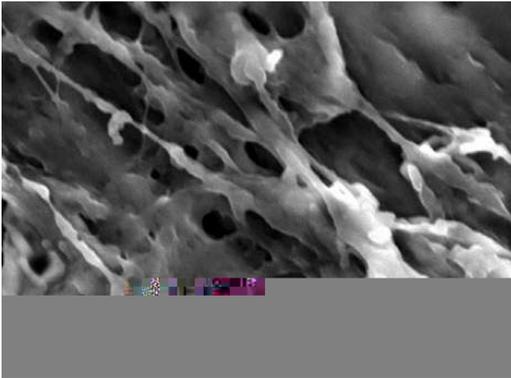


Figura 41. Curva de torque versus tempo com a indicação das coletas realizadas durante a obtenção do TPE-V PP/EPDM 35/65 reticulado com 2,5/0,25 phr de BMI/DCP.

A Figura 42 apresenta a evolução da morfologia pela seqüência das micrografias obtidas por MEV. As frações coletadas foram imersas em xileno à quente para extração da fase termoplástica, com exceção da 1ª coleta composta apenas pela blenda PP/EPDM (sem agente de cura) e pela 2ª coleta em que somente o BMI havia sido adicionado.

A 1ª coleta (Figura 42 (a)), realizada após a mistura do PP e da borracha de EPDM, apresenta uma morfologia com fases co-contínuas. A 2ª coleta, realizada após 1 minuto da adição do BMI, ainda apresenta uma morfologia caracterizada pelas fases co-contínuas, sem a presença de domínios. Desta forma, pode-se inferir que a reação de cura deve ser ativada após a adição do peróxido. Imediatamente após a retirada da 2ª fração o peróxido de dicumila foi adicionado e, após 30 segundos, a 3ª fração foi coletada. Conforme apresentado na Figura 42 (c) pode-se observar a formação de domínios de borracha reticulados dispersos na matriz termoplástica contínua, representada pelas cavidades formadas após sua extração. Portanto, pela análise das micrografias obtidas para as coletas seguintes, observa-se que a morfologia do TPE-V, com domínios de borrachas dispersos no termoplástico é rapidamente alcançada já na 3ª coleta, após 30 segundos da adição do DCP, relativa ao ponto máximo do torque com a alta viscosidade da borracha. As micrografias das duas últimas frações (Figura 42 (g) e (h)) revelam uma certa coalescência dos domínios elastoméricos, resultado que pode ser atribuído a uma degradação do material em função do aumento do tempo de mistura. Jain e colaboradores⁷⁰ reportaram a coalescência dos domínios de borracha quando se tem concentrações altas deste componente.

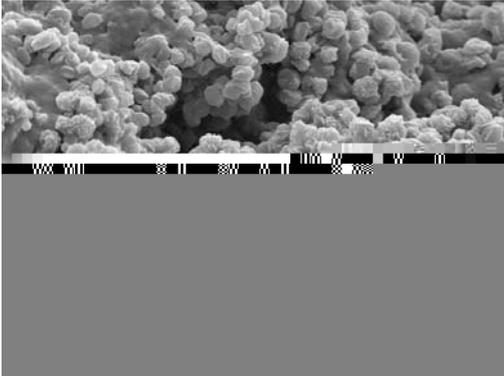
(a) 1ª coleta



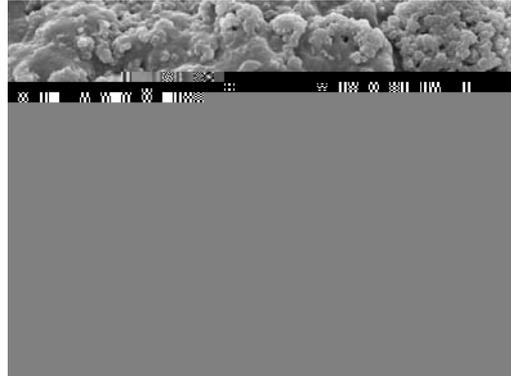
(b) 2ª coleta



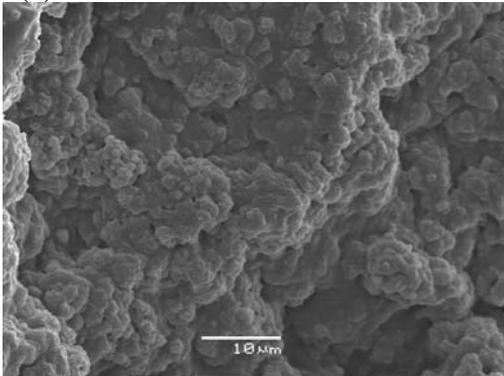
(c) 3ª coleta



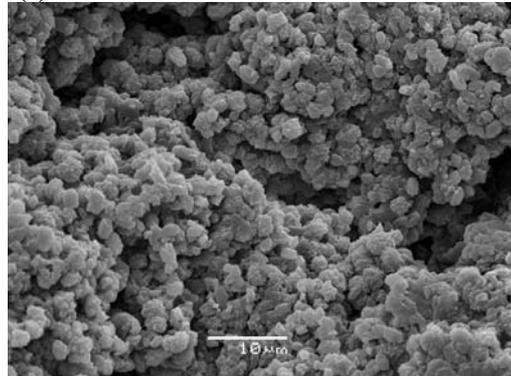
(d) 4ª coleta



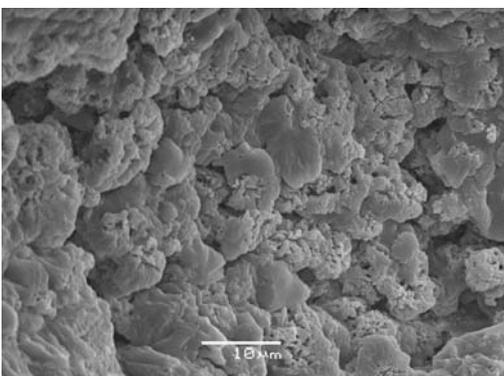
(e) 5ª coleta



(f) 6ª coleta



(g) 7ª coleta



(h) 8ª coleta



Figura 42. Micrografias das frações coletadas para o estudo da evolução da morfologia do TPE-V PP/EPDM 35/65 obtido com BMI/DCP. Ampliação 2000 X.

O mesmo estudo foi realizado utilizando-se o Peroximon como agente de cura. A Figura 43 apresenta a evolução do torque com a indicação do tempo de coleta das frações. Praticamente o mesmo perfil de torque obtido com BMI/DCP (Figura 41) é observado, obtendo-se ao final dos 20 minutos um torque final de 8 Nm, um pouco inferior ao obtido com BMI/DCP.

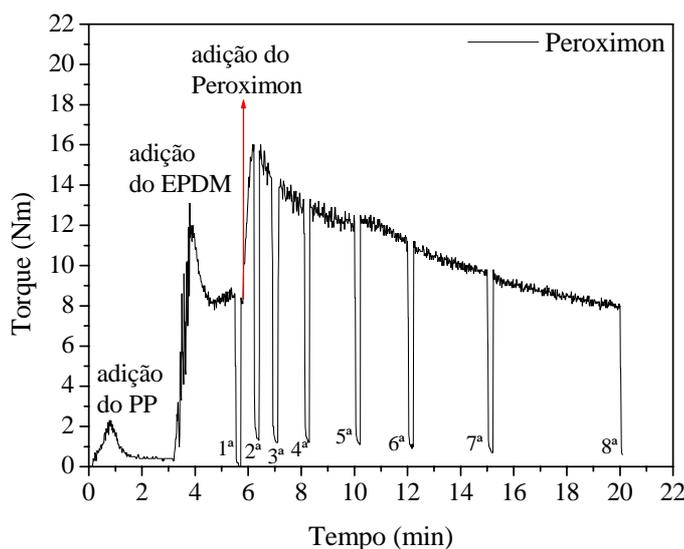
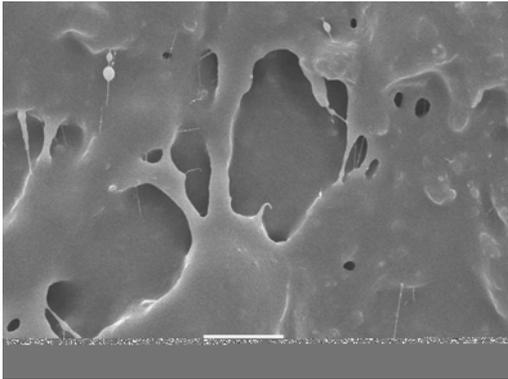


Figura 43. Curva de torque versus tempo com a indicação das coletas realizadas durante a obtenção do TPE-V PP/EPDM 35/65 reticulado com 1,2 phr de Peroximon.

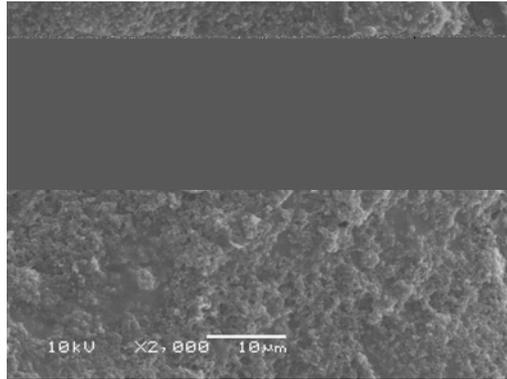
Da mesma forma que apresentada para o TPE-V obtido com BMI/DCP, a 1ª coleta (Figura 44 (a)), realizada após a mistura do PP e da borracha de EPDM, apresenta uma morfologia com fases co-contínuas. Não é possível definir a diferença entre as fases elastomérica e termoplástica provavelmente devido a alta afinidade entre elas. Após 30 segundos da adição do Peroximon, 2ª coleta, pode-se observar mudanças na morfologia pelo início da reação de cura (Figura 44 (b)). A partir da 4ª coleta atinge-se uma morfologia caracterizada por domínios elastoméricos homogeneamente dispersos na matriz termoplástica. A melhor morfologia e mais definida é a da 8ª coleta. O tamanho dos domínios varia, mas a maioria possui tamanho menor que 5 μm .

Ao estudar a evolução da morfologia de TPE-Vs EPR/PP reticulados com peróxido, Radosch⁶⁰ verificou que após 30 segundos da adição do peróxido a borracha já estava na forma de domínios dispersos na matriz termoplástica.

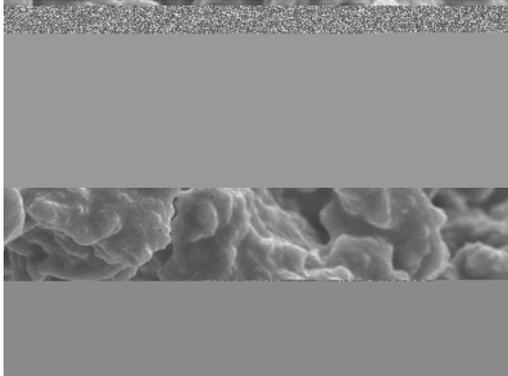
(a) 1ª coleta



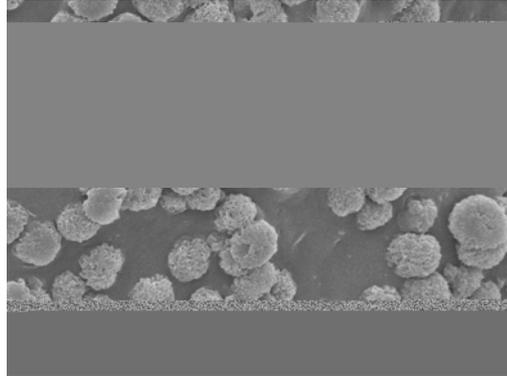
(b) 2ª coleta



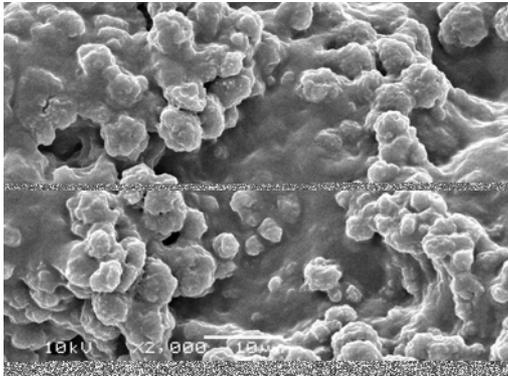
(c) 3ª coleta



(d) 4ª coleta



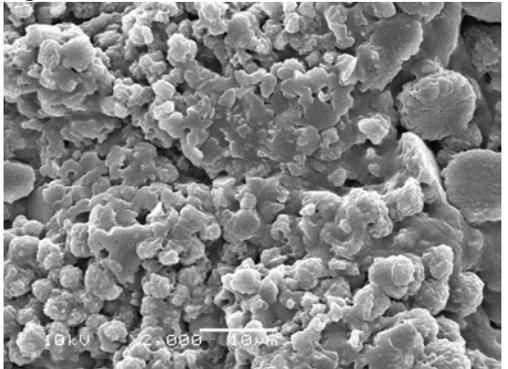
(e) 5ª coleta



(f) 6ª coleta



(g) 7ª coleta



(h) 8ª coleta

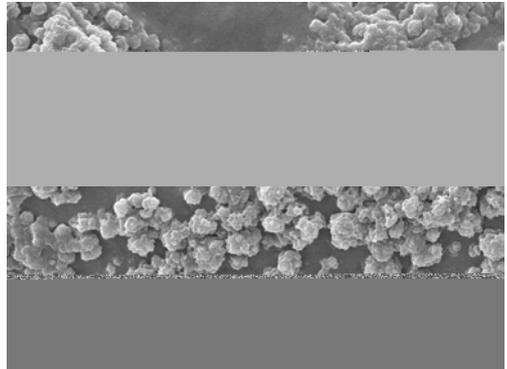


Figura 44. Micrografias das amostras coletadas para o estudo da evolução da morfologia do TPE-V PP/EPDM 35/65 obtido com Peroximom. Ampliação 2000 X.

Através da análise dos resultados obtidos nas micrografias, para os TPE-Vs obtidos com os dois sistemas de cura em estudo, pode-se inferir que em oito minutos a densidade de cura já estava definida, resultado que está em concordância com os dados de inchamento.

4.3.3 Influência da composição PP/EPDM

A influência da proporção termoplástico/elastômero nas propriedades mecânicas de TPE-Vs tem sido reportada na literatura ^{8,15,33,48,60}.

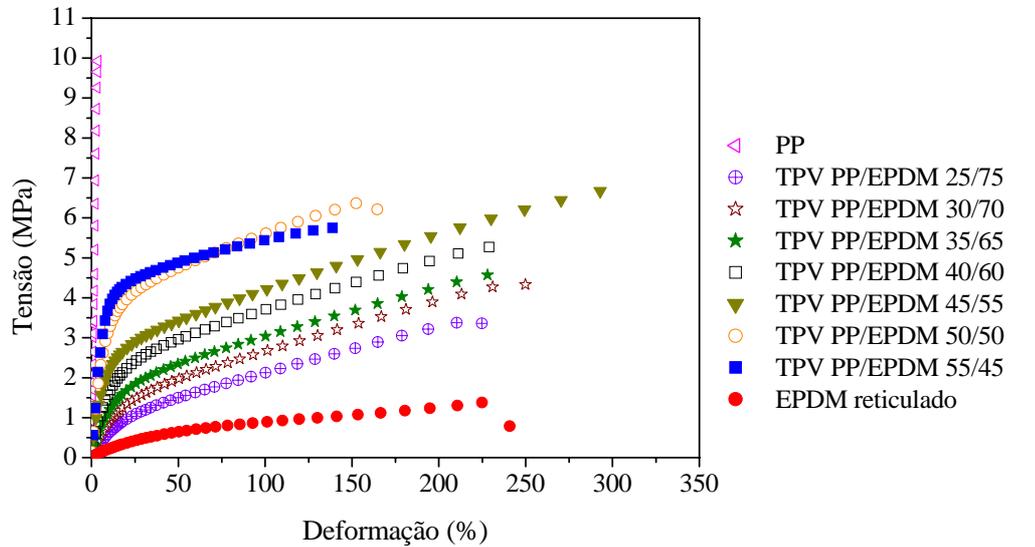
A composição PP/EPDM foi variada entre 25 e 55 % em massa de PP para os dois sistemas de cura, 2,5/0,25 phr de BMI/DCP e 1,2 phr de Peroximon. Os resultados foram avaliados a partir das propriedades mecânicas de tensão-deformação, dureza, grau de inchamento e análise da morfologia, com o objetivo de verificar a influência da composição PP/EPDM.

A composição PP/EPDM 25/75, reticulada com Peroximon, não resistiu às condições de mistura, sendo retirada da câmara de mistura na forma de pó, fato que pode ser atribuído ao baixo teor de PP na formulação, não sendo suficiente para proporcionar uma boa adesão entre os componentes. Este fato também pode estar relacionado com uma possível degradação do PP devido à utilização de peróxido para a reticulação, visto que a mesma composição 25/75 não apresentou-se na forma de pó quando foi reticulada com o sistema BMI/DCP.

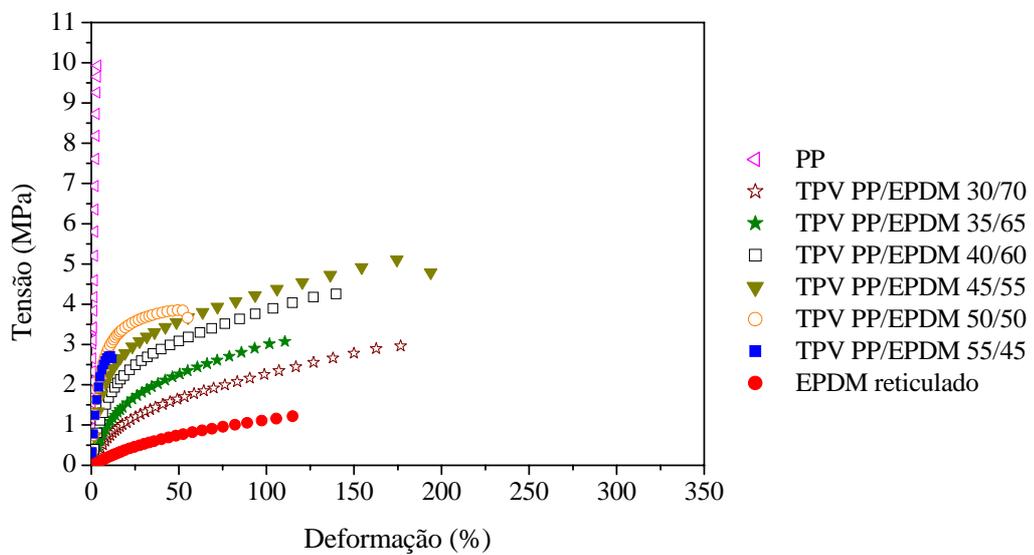
4.3.3.1 Resistência à tração, grau de inchamento e dureza

A Figura 45 apresenta as curvas de tensão-deformação para os TPE-Vs reticulados com 2,5/0,25 phr de BMI/DCP (Figura 45 (a)) e com 1,2 phr de Peroximon (Figura 45 (b)) em função da composição PP/EPDM, incluindo-se os polímeros puros PP e EPDM. O EPDM foi reticulado com o mesmo teor de agente de cura utilizado nos TPE-Vs. Pode-se observar em praticamente todas as composições, que com o aumento no teor de termoplástico a tensão de ruptura aumenta. As composições com maior teor de PP, 50 e 55 %, apresentam características essencialmente termoplásticas, com altos valores iniciais de tensão e baixa deformação percentual, similar a resultados encontrados na literatura ⁸.

Também observa-se que os TPE-Vs apresentam propriedades intermediárias aos polímeros puros, tanto em relação à tensão quanto à deformação percentual.



(a)



(b)

Figura 45. Curva de tensão versus deformação para os polímeros puros e TPE-Vs em função da composição PP/EPDM, reticulados com (a) 2,5/0,25 phr de BMI/DCP e (b) 1,2 phr de Peroximon.

A Figura 46 apresenta, de forma comparativa, os graus de inchamento experimentais e teóricos para os polímeros puros e para os TPE-Vs. Os valores teóricos foram extrapolados a partir da composição dos TPE-Vs e dos valores de inchamento dos componentes puros, PP e borracha de EPDM reticulada, pela equação:

$$(\text{Grau de inchamento TPE-V } x/y)_{\text{teórico}} = [(x \cdot \text{GI}_{\text{PP puro}}) + (y \cdot \text{GI}_{\text{EPDM puro}})] / 100$$

(Equação 9)

onde: x e y = percentual de PP e EPDM, respectivamente, na composição do TPE-V
 GI = grau de inchamento

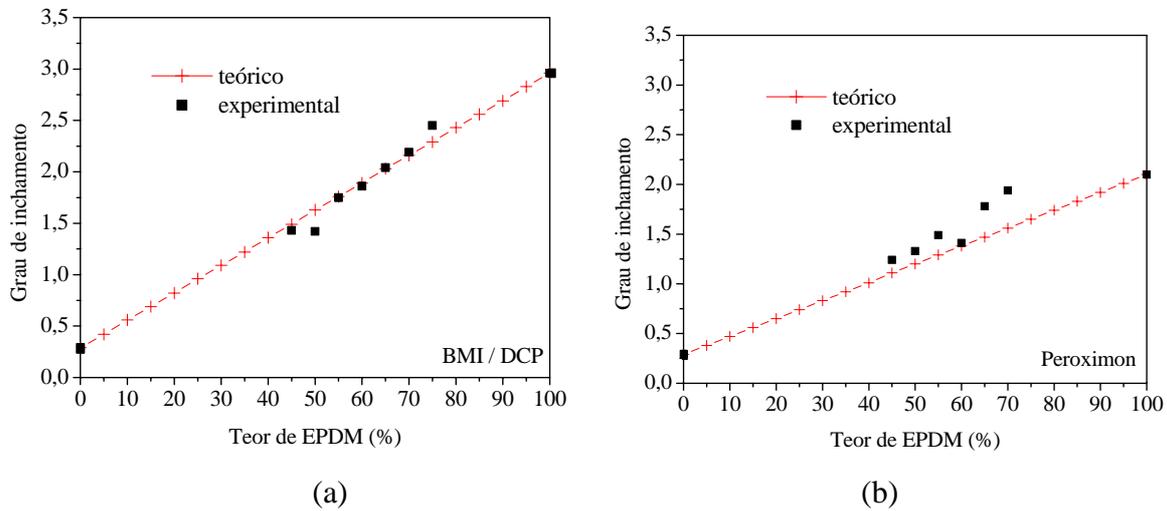
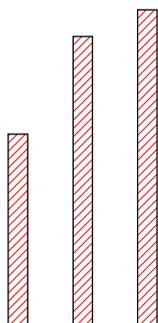


Figura 46. Grau de inchamento para os polímeros puros e para os TPE-Vs em função da composição PP/EPDM, reticulados com (a) 2,5/0,25 phr de BMI/DCP e (b) 1,2 phr de Peroximon. EPDM reticulado com o mesmo teor de agente de cura dos TPE-Vs.

Para os TPE-Vs obtidos com BMI/DCP (Figura 46 (a)) pode-se observar que os valores experimentais de inchamento apresentam boa concordância com os valores teóricos, indicando que o grau de inchamento depende da composição e que a fase elastomérica no TPE-V apresenta a mesma densidade de cura da borracha de EPDM pura (reticulada). Para os TPE-Vs obtidos com Peroximon (Figura 46 (b)), todas as composições apresentaram grau de inchamento experimental superior ao valor teórico. Como o grau de inchamento está relacionado com a densidade de cura, pode-se inferir que os TPE-Vs possuem densidade de cura menor que o esperado e que a fase elastomérica nos TPE-Vs

possuem densidade de cura menor que a determinada para a fase elastomérica pura. Este é um indicativo de que parte do peróxido não foi usado para reticular o EPDM, mas sim, degradar o PP. Em todos os TPE-Vs observa-se grau de inchamento intermediário ao dos polímeros puros.

A Figura 47 mostra os resultados de dureza obtidos para os TPE-Vs e para os polímeros puros PP e EPDM reticulado, podendo-se observar valores intermediários para os TPE-Vs em relação aos componentes puros. Com o aumento do teor PP observa-se um aumento na dureza, de acordo com resultados encontrados na literatura ⁸. Para composições acima de 45 % de PP observam-se valores altos de dureza, determinados essencialmente pela fase termoplástica. Praticamente todas as composições obtidas com BMI/DCP apresentam dureza igual ou levemente superior à dos obtidos com Peroximon. Durezas mais baixas, entre 60 e 70 Shore A, foram encontradas para os TPE-Vs com alto teor de borracha, PP/EPDM 25/75 e 30/70.



4.3.3.2 Morfologia

As Figuras 48 e 49 apresentam as micrografias obtidas por MEV/SEI das amostras preparadas com BMI/DCP e Peroximom, respectivamente, em função da variação da composição PP/EPDM, após a extração da fase PP em xileno. Pode-se observar que a formação de domínios mais definidos ocorre à medida que se aumenta o teor de PP.

Para os TPE-Vs obtidos com BMI/DCP (Figura 48) observa-se a presença de fases co-contínuas para as composições PP/EPDM 25/75, 30/70 e 40/60. A composição 35/65 e as composições com teores mais altos de PP, como 45/55 e 50/50 apresentam domínios de borracha melhor definidos e uma certa coalescência parcial dos mesmos.

Para os TPE-Vs obtidos com Peroximom (Figura 49), observa-se para a composição PP/EPDM 30/70 a presença de uma fase contínua de borracha. Para composições com teores de PP a partir de 35 %, observa-se a presença de fases co-contínuas. Para as composições PP/EPDM 50/50 e 55/45 observa-se grandes domínios de borracha.

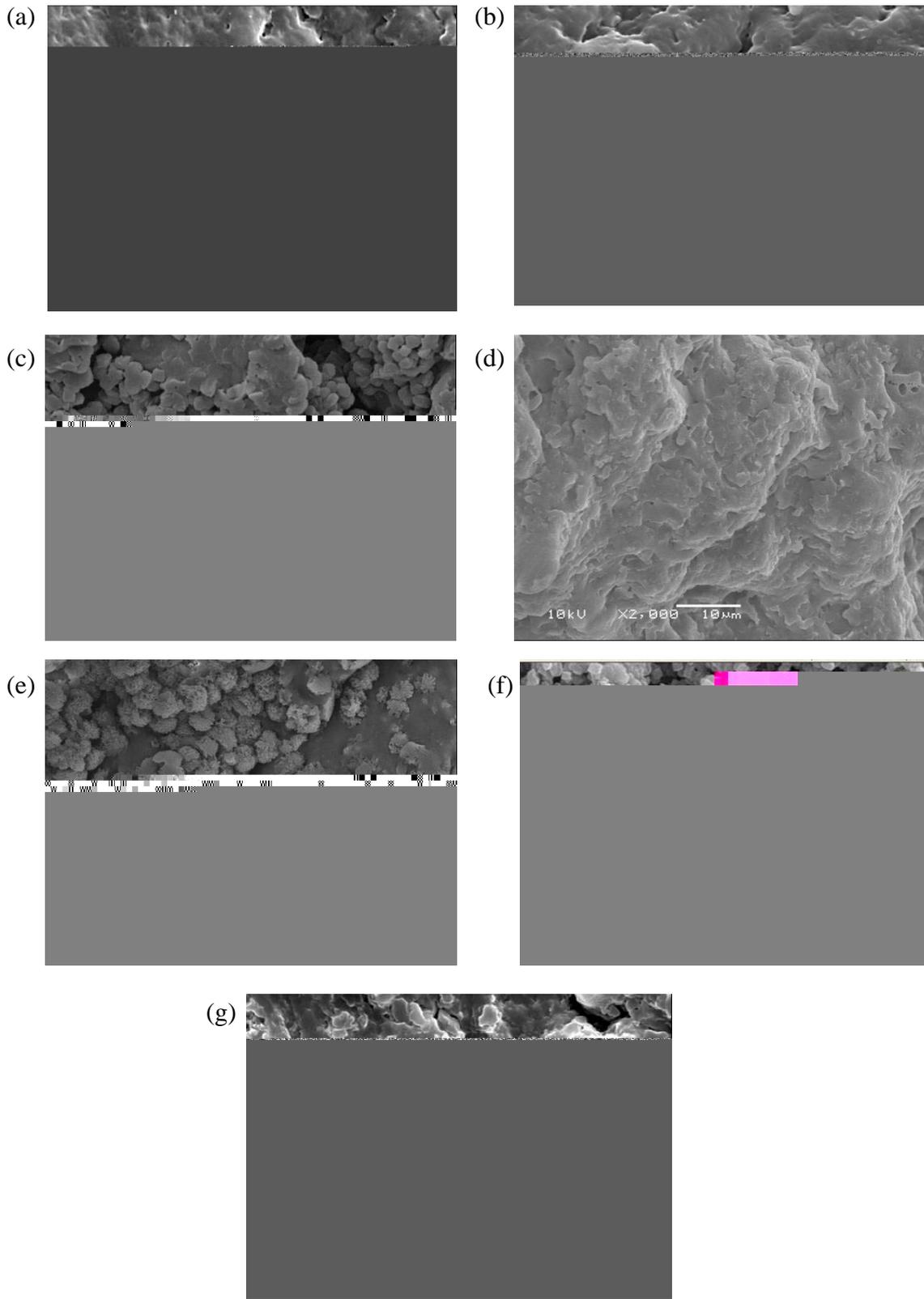


Figura 48. Micrografias MEV/SEI obtidas para os TPE-Vs em função das diferentes composições PP/EPDM (a) 25/75, (b) 30/70, (c) 35/65, (d) 40/60, (e) 45/55, (f) 50/50, (g) 55/45, obtidos com BMI/DCP. Ampliação de 2000 X.

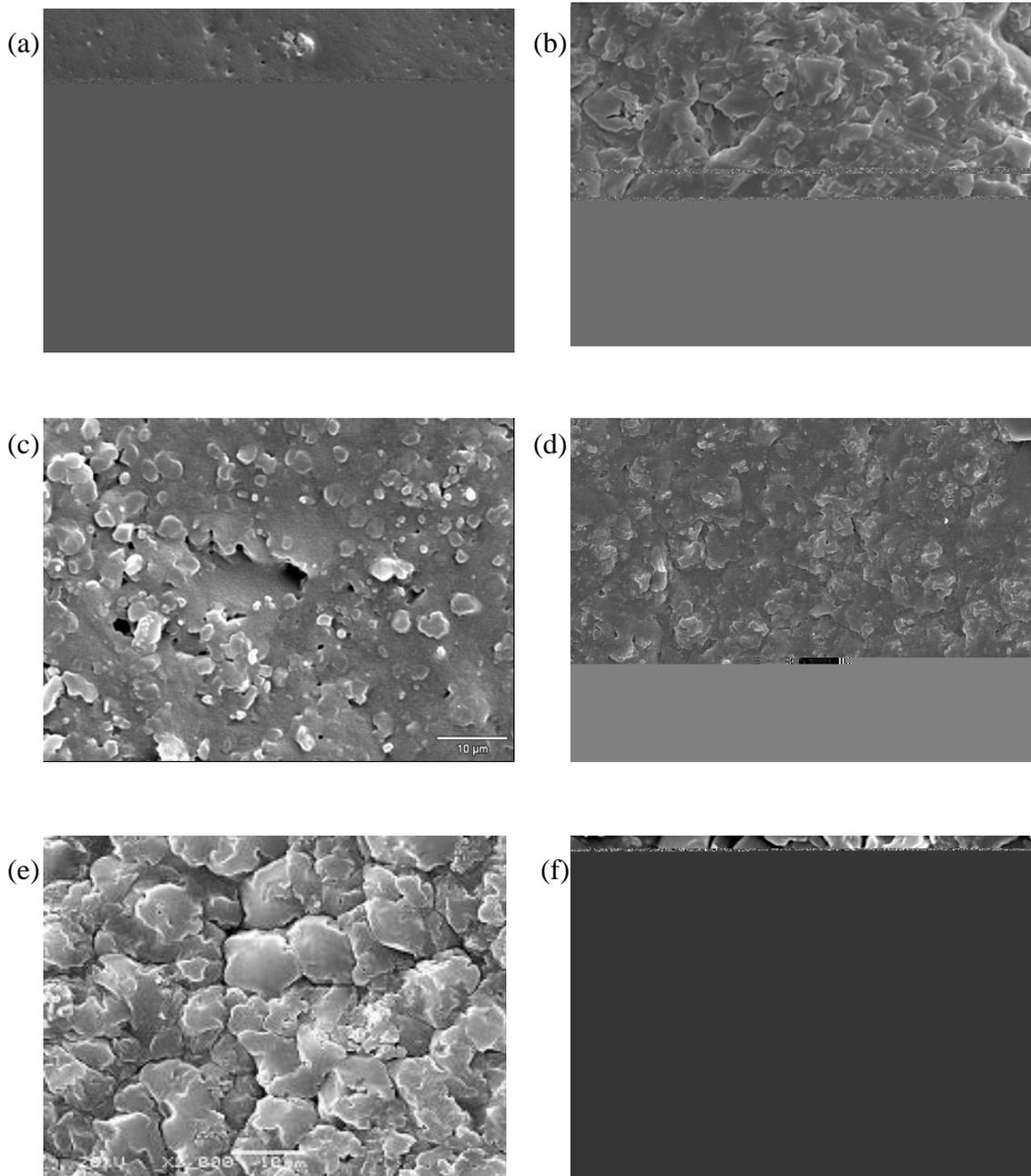


Figura 49. Micrografias MEV/SEI obtidas para os TPE-Vs em função das diferentes composições PP/EPDM, (a) 30/70, (b) 35/65, (c) 40/60, (d) 45/55, (e) 50/50, (f) 55/45, obtidos com Peroximom. Ampliação de 2000 X.

Este estudo mostra que a morfologia é consequência da composição, do grau de cura e, segundo Radush⁶⁰, da formação da fase co-contínua antes da adição do agente de cura. Infelizmente, a análise por MEV nos fornece apenas uma idéia qualitativa superficial

e pouco profunda da amostra, o que nos limita na interpretação e conclusões, principalmente no que se refere à associação da morfologia com as propriedades.

4.3.4 Influência da adição de óleo parafínico ao componente elastomérico

Industrialmente, adiciona-se óleo na formulação de um produto para reduzir o seu custo e/ou diminuir a dureza. A incorporação de aditivos, como cargas ou óleos, pode

4.3.4.1 Resistência à tração, grau de inchamento e dureza

A Figura 51 e a Tabela XIV mostram o comportamento mecânico dos TPE-Vs em função da adição de óleo parafínico. A adição de óleo provoca uma diminuição acentuada nos valores de Tensão a 100 % de deformação e de tensão na ruptura.

Para os TPE-Vs obtidos com BMI/DCP, pode-se observar que a adição de óleo diminui a deformação percentual em comparação com o TPE-V sem óleo, em contrapartida com os TPE-Vs obtidos com Peroximon, em que houve uma melhora da deformação percentual, visto que a presença do óleo melhora a flexibilidade da amostra.

Também é observado, para os TPE-Vs obtidos com os dois sistemas, que a adição de 50 phr de óleo não altera a deformação percentual em relação à amostra com 30 phr de óleo.

Comparando-se os TPE-Vs obtidos com os dois sistemas, pode-se verificar, conforme já apresentado anteriormente, que as propriedades mecânicas obtidas para os TPE-Vs são distintas quando se utiliza os sistemas BMI/DCP e Peroximon. Entretanto, quando óleo parafínico é incorporado ao EPDM, pode-se observar que as propriedades mecânicas obtidas tornam-se muito similares, praticamente independentes do sistema de cura utilizado.

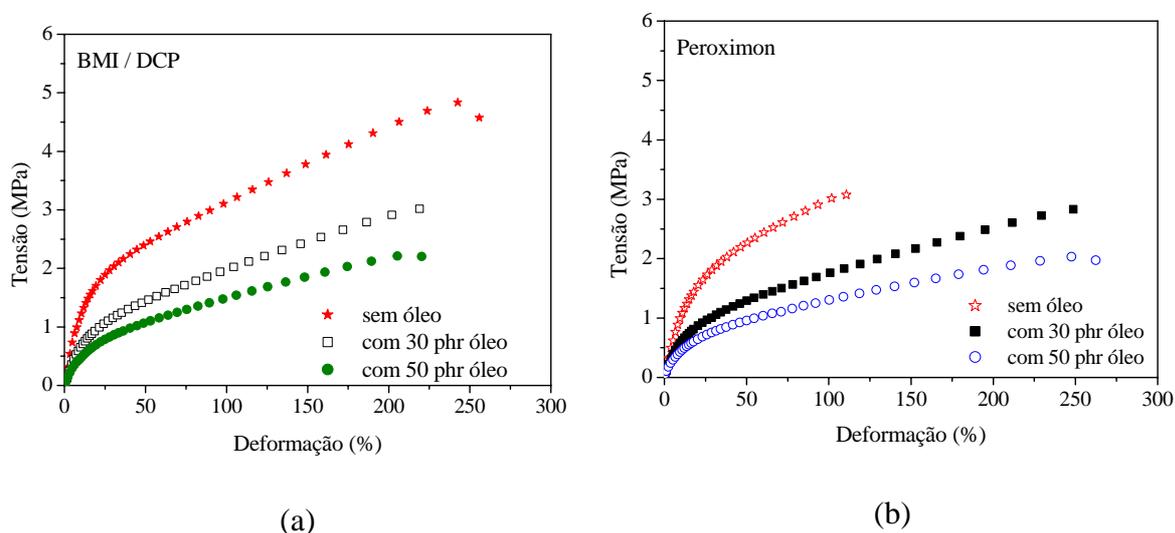


Figura 51. Curvas de tensão versus deformação para os TPE-Vs com composição PP/EPDM 35/65 contendo 0, 30 e 50 phr de óleo parafínico preparados com (a) 2,5/0,25 phr de BMI/DCP e (b) 1,2 phr de Peroximon.

Tabela XIV. Valores médios de Tensão a 100% de deformação, tensão na ruptura e deformação na ruptura para os TPE-Vs com composição PP/EPDM 35/65 em função da adição de óleo parafínico.

Sistema de cura	Teor de óleo (phr)	Tensão a 100 % (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)
BMI/DCP	0	3,04 ± 0,00	4,65 ± 0,02	245 ± 2
	30	1,98 ± 0,02	3,02 ± 0,00	227 ± 5
	50	1,53 ± 0,05	2,26 ± 0,12	218 ± 14
Peroximon	0	3,00 ± 0,04	3,16 ± 0,15	119 ± 11
	30	1,77 ± 0,02	2,84 ± 0,04	256 ± 4
	50	1,31 ± 0,03	2,07 ± 0,05	264 ± 1

A Tabela XV apresenta os resultados de dureza e inchamento em solvente para os TPE-Vs em função da adição de óleo. Com a adição de óleo obteve-se redução 18 a 29 % na dureza. Em relação ao grau de inchamento pode-se supor que a adição de óleo ao EPDM não interfere de forma significativa na densidade de cura do TPE-V.

Tabela XV. Dureza e grau de inchamento para os TPE-Vs com composição PP/EPDM 35/65 em função da adição de óleo parafínico.

Sistema de cura	Teor de óleo (phr)	Dureza (Shore A)	Grau de inchamento
BMI/DCP	0	76 ± 2	2,04 ± 0,01
	30	62 ± 2	1,87 ± 0,03
	50	58 ± 5	2,02 ± 0,02
Peroximon	0	76 ± 3	1,78 ± 0,02
	30	61 ± 2	1,85 ± 0,06
	50	54 ± 2	1,91 ± 0,07

4.3.4.2 Morfologia

A Figura 52 apresenta as micrografias obtidas por MEV/SEI para os TPE-Vs reticulados com BMI/DCP em função da adição de óleo. Para a amostra sem óleo (Figura 52 (a)) são observados domínios de borracha, regiões onde os domínios estão aglomerados e cavidades formadas pela extração da fase PP. Para as amostras com óleo parafínico (Figura 52 (b) e (c)) é mais difícil observar os pequenos domínios.

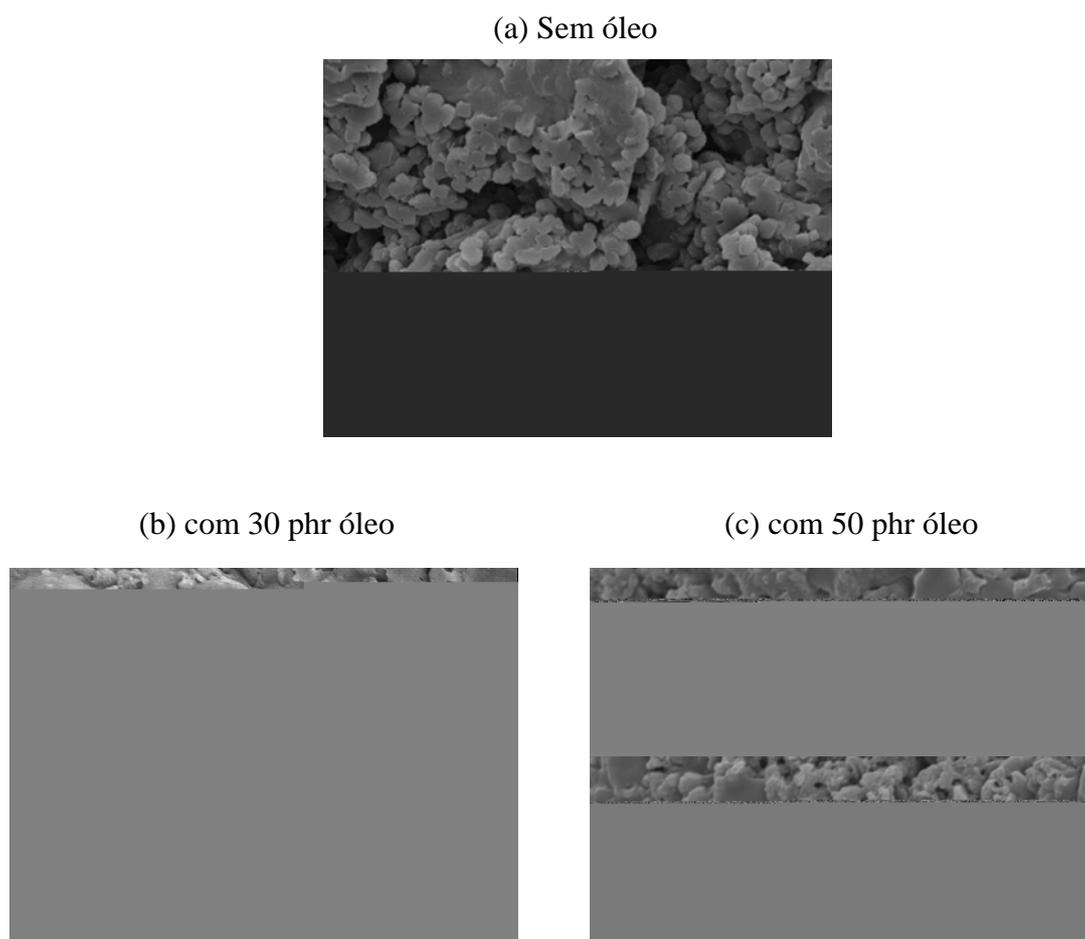


Figura 52. Micrografias MEV/SEI obtidas para os TPE-Vs com composição PP/EPDM 35/65 (a) sem óleo (b) com 30 phr e (c) 50 phr de óleo parafínico, obtidos com BMI/DCP. Ampliação de 2000 X.

A Figura 53 apresenta as micrografias obtidas por MEV/SEI para os TPE-Vs reticulados com Peroximon em função da adição de óleo. Para a amostra sem óleo (Figura 53 (a)) não se observa a formação de domínios elastoméricos nítidos, mas aglomerados da fase elastomérica. Com a adição de óleo (Figuras 53 (b) e (c)) observa-se uma fase contínua de borracha e algumas pequenas cavidades formadas pela extração da fase PP. Este resultado pode estar relacionado ao fato de que, com a adição de óleo, não ocorreu a inversão de fase, ou seja, a fase elastomérica (em maior proporção), não ficou dispersa na forma de domínios. O óleo também pode dificultar a visualização dos domínios, pois estes ficam inchados.

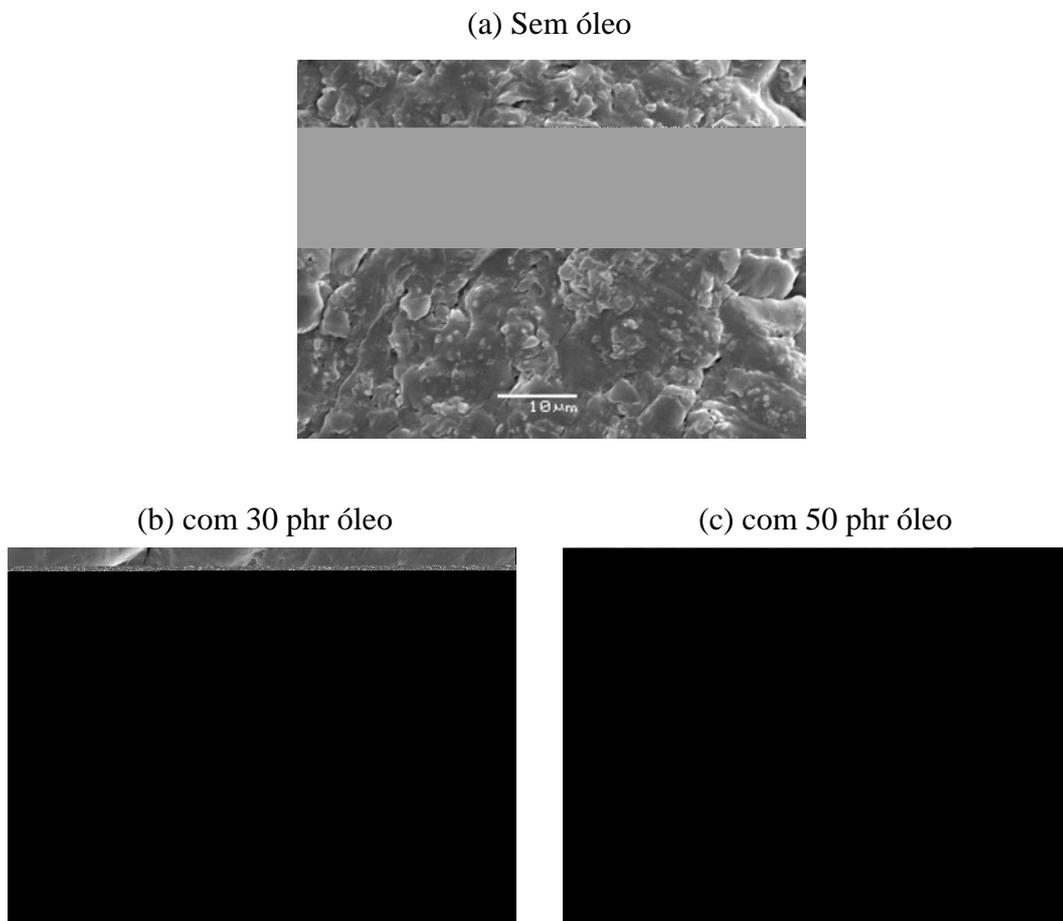


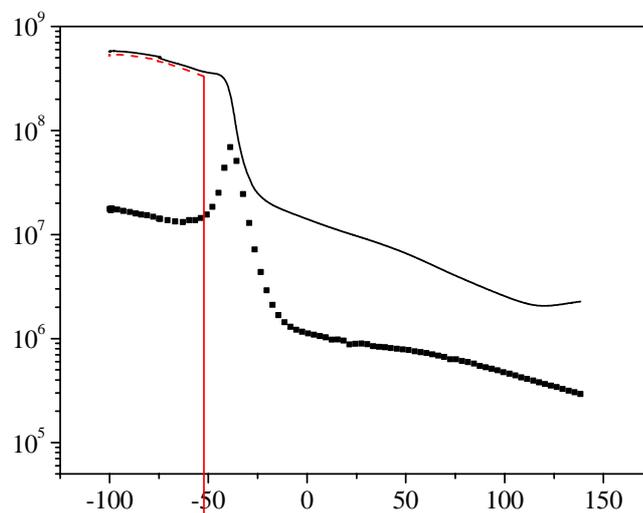
Figura 53. Micrografias MEV/SEI obtidas para os TPE-Vs com composição PP/EPDM 35/65 com (a) sem óleo (b) com 30 phr e (c) 50 phr de óleo parafínico, obtidos com Peroximon. Ampliação de 2000 X.

4.2.4.3 Propriedades mecânico-dinâmicas

Os ensaios mecânico-dinâmicos fornecem o módulo de armazenamento (E'), o módulo de perda (E'') e a $\tan \delta$ (tan delta) em função da temperatura. A partir disso, pode-se determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) e verificar a ocorrência de transições secundárias. A partir desta análise também pode-se estudar a miscibilidade de blendas poliméricas.

Conforme já mencionado anteriormente, em muitos casos são adicionados plastificantes para reduzir a dureza do material e melhorar a processabilidade, podendo alterar o comportamento mecânico do material. Para verificar a influência da adição de óleo ao componente elastomérico foram avaliadas as propriedades mecânico-dinâmicas dos TPE-Vs PP/EPDM 35/65, cujos resultados são apresentados nas Figuras 54 e 55.

Analisando-se o módulo de armazenamento (E'), Figura 54, observa-se que a amostra que contém óleo possui uma queda mais acentuada do módulo após a temperatura de transição vítrea. Em relação à curva do módulo de perda (E'') observa-se uma diminuição da T_g do EPDM para o TPE-V que contém 50 phr de óleo, pois com a adição de óleo, conforme esperado, as cadeias adquirem mobilidade em temperaturas menores.



A tangente de perda ($\tan \delta$), também denominada fricção interna ou amortecimento, é a razão entre a energia dissipada e a energia armazenada durante o ciclo. Na Figura 55 são apresentados os resultados de $\tan \delta$, podendo-se observar uma intensidade do pico à baixa temperatura relativamente maior da amostra que contém óleo, fato que pode ser atribuído a maior dissipação de energia pela adição de óleo ao componente elastomérico.

A transição vítrea da fase termoplástica não é observada. Resultado similar foi observado na literatura, pois para baixos teores de termoplástico o pico praticamente desaparece⁷³, tornando-se mais pronunciado para teores acima de 40 %. Este resultado também pode ser atribuído à compatibilidade entre as fases PP e EPDM, o que pode causar um alargamento do pico de T_g do PP, dificultando sua visualização.

Em temperaturas mais altas, é possível observar para o TPE-V que não contém óleo uma transição denominada δ_c ⁸⁰, relativa aos movimentos das cadeias da fase cristalina. Para o TPE-V com óleo esta transição desaparece devido à provável existência de óleo nos domínios de PP.

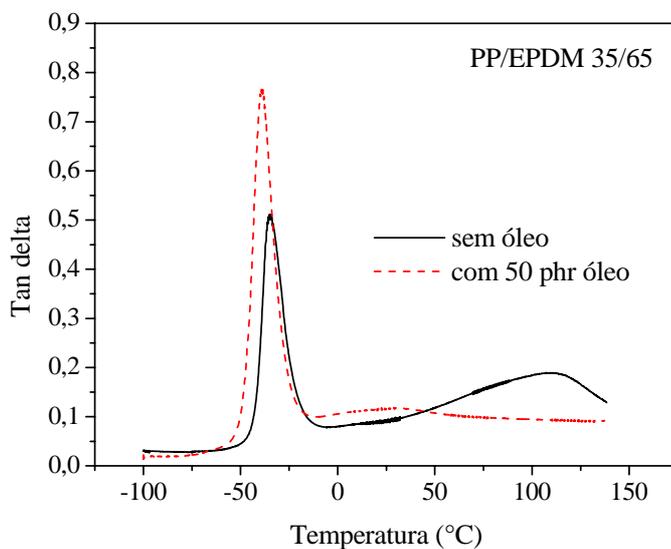


Figura 55. Tan delta em função da temperatura para os TPE-Vs PP/EPDM 35/65 sem óleo e com 50 phr de óleo, reticulados com BMI/DCP; frequência = 2 Hz; velocidade de aquecimento = 3 °C/min.

4.3.5 Deformação Permanente por Compressão (DPC)

Em determinadas aplicações industriais é necessário que os TPE-Vs possuam boa capacidade de reter as propriedades elásticas após prolongada ação de compressão, deflexão ou deformação repetida.

Ensaio de deformação permanente por compressão (DPC), aplicados a elastômeros vulcanizados, são adequados para simular condições de serviço que envolvam forças estáticas, freqüentemente a elevadas temperaturas.

Desta forma, foi realizado ensaio de DPC para os TPE-Vs PP/EPDM 35/65 obtidos com BMI/DCP e para os obtidos com Peroximon. Também foram ensaiados os TPE-Vs contendo 30 e 50 phr de óleo e a borracha de EPDM reticulada.

Os corpos-de-prova foram comprimidos 25 % em relação à altura inicial, permanecendo em estufa na temperatura de 70 °C por um período de 22 horas, conforme procedimento apresentado no item 3.5.6. Após 30 minutos da retirada da compressão foi determinada a deformação permanente. Os resultados estão apresentados na Figura 56.

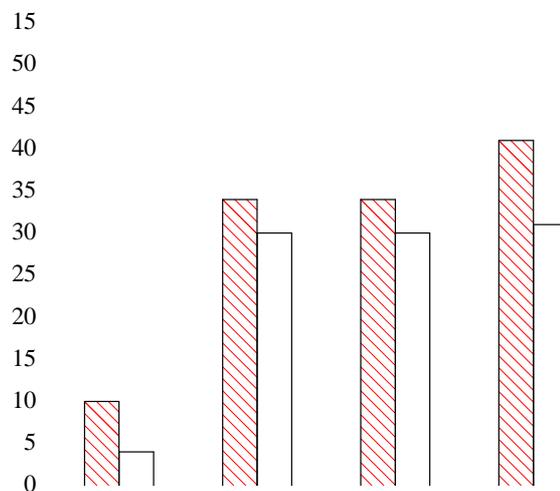


Figura 56. Deformação permanente por compressão para o EPDM reticulado e TPE-Vs PP/EPDM 35/65 sem óleo e com 30 e 50 phr de óleo, obtidos com os dois sistemas de cura em estudo, 2,5/0,25 phr de BMI/DCP e 1,2 phr de Peroximon.

Analisando-se os resultados das amostras obtidas com BMI/DCP verifica-se que os TPE-Vs apresentaram deformação permanente maior que a borracha de EPDM reticulada. Com a adição de 30 phr de óleo não foi verificada diferença na deformação permanente em relação ao TPE-V que não contém óleo. Pela adição de 50 phr de óleo a amostra cedeu mais facilmente à compressão e apresentou uma deformação permanente maior.

Analisando-se os resultados das amostras obtidas com Peroximon observa-se que os TPE-Vs também apresentaram deformação permanente maior que o EPDM reticulado, da mesma forma que as obtidas com BMI/DCP. Entretanto, com a adição de até 50 phr de óleo não foi verificada diferença na deformação permanente em relação ao TPE-V sem óleo.

Estes resultados estão em concordância com o esperado, pois sabe-se que uma das propriedades que limita a aplicação dos TPE-Vs em substituição à borracha convencional vulcanizada é a sua maior deformação permanente em função da fase termoplástica.

Comparando-se os resultados obtidos com os dois sistemas de cura observa-se que tanto a borracha reticulada quanto os TPE-Vs reticulados com Peroximon, apresentaram menor deformação permanente, ou seja, melhor capacidade de retenção das propriedades elásticas em relação à deformação inicial imposta de 25 %. Estes resultados estão de acordo com a literatura, em que EPDM reticulado com peróxido apresenta menor DPC em comparação com outros sistemas de cura ⁸⁷.

4.3.6 Resistência a óleo

Em determinadas aplicações os TPE-Vs podem ficar expostos a óleos, graxas e combustíveis, tanto por contato direto como indireto. Desta forma, é de grande importância estudar a influência dessa exposição em algumas propriedades, através de ensaios de resistência à ação de líquidos específicos.

Para avaliar a resistência a óleos é recomendado o uso de óleos à base de petróleo do tipo ASTM ou IRM, que representam uma tentativa de simular condições de serviço.

Conforme procedimento descrito no item 3.5.7, os TPE-Vs e componentes puros PP e EPDM reticulado foram imersos em óleo ASTM nº 1 por 22 horas, em estufa a 70°C. O teor de óleo absorvido por cada amostra durante o ensaio, calculado da mesma maneira que o procedimento para inchamento em solvente (item 3.5.3), está apresentado na Tabela XVI. Conforme pode ser observado, os TPE-Vs absorvem menos óleo que borracha de EPDM reticulada borracha, pois o PP absorve apenas 20 % de óleo.

Tabela XVI. Teor de óleo absorvido para os polímeros puros e TPE-Vs PP/EPDM 35/65 após imersão em óleo do tipo ASTM nº 1 por 22 horas em estufa a 70 °C.

Amostra	Teor de óleo absorvido (%)
PP	20
EPDM – BMI/DCP	180
TPE-V 35/65 – BMI/DCP	170
EPDM – Peroximon	150
TPE-V 35/65 – Peroximon	120

As propriedades mecânicas foram avaliadas após a imersão e comparadas com as respectivas amostras originais que não ficaram expostas ao óleo, cujos resultados são apresentados nas Figuras 57 e 58.

Conforme observado na Figura 57 (a) e (b), tanto os TPE-Vs quanto o EPDM reticulado apresentaram diminuição da tensão máxima após o inchamento em óleo, pois absorveram grande quantidade de óleo, tornando-se frágeis. Para o PP observa-se o contrário, um aumento da tensão máxima após o inchamento, pois absorveu pequena quantidade de óleo.

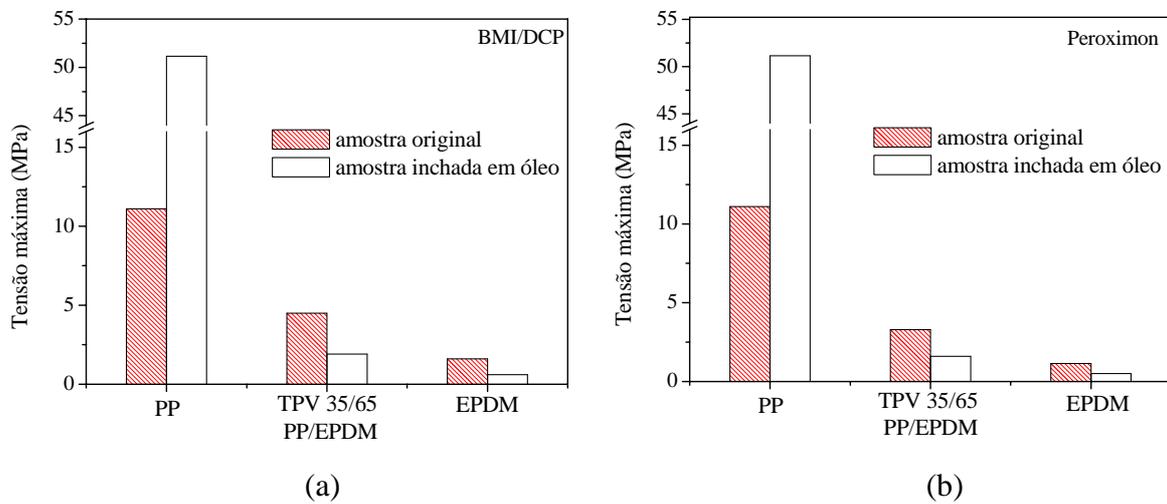


Figura 57. Tensão máxima para os polímeros puros e TPE-Vs PP/EPDM 35/65 reticulados com (a) 2,5/0,25 phr de BMI/DCP e (b) 1,2 phr de Peroximon, antes e após a imersão em óleo ASTM n° 1 por 22 horas em estufa a 70 °C.

A Figura 58 apresenta os resultados de deformação percentual, podendo-se observar comportamento similar aos resultados de tensão máxima. Entretanto, o EPDM reticulado, em ambos os sistemas de cura, apresentou uma diminuição na deformação percentual mais significativa após o inchamento do que o TPE-V. Este resultado pode estar relacionado ao fato de que o EPDM absorveu maior quantidade de óleo que o TPE-V durante o ensaio e que o termoplástico absorve uma pequena quantidade de óleo, conforme apresentado na Tabela XVI. Desta forma, pode-se dizer que o TPE-V apresenta uma resistência à deformação um pouco maior que o EPDM reticulado, quando em contato com óleo.

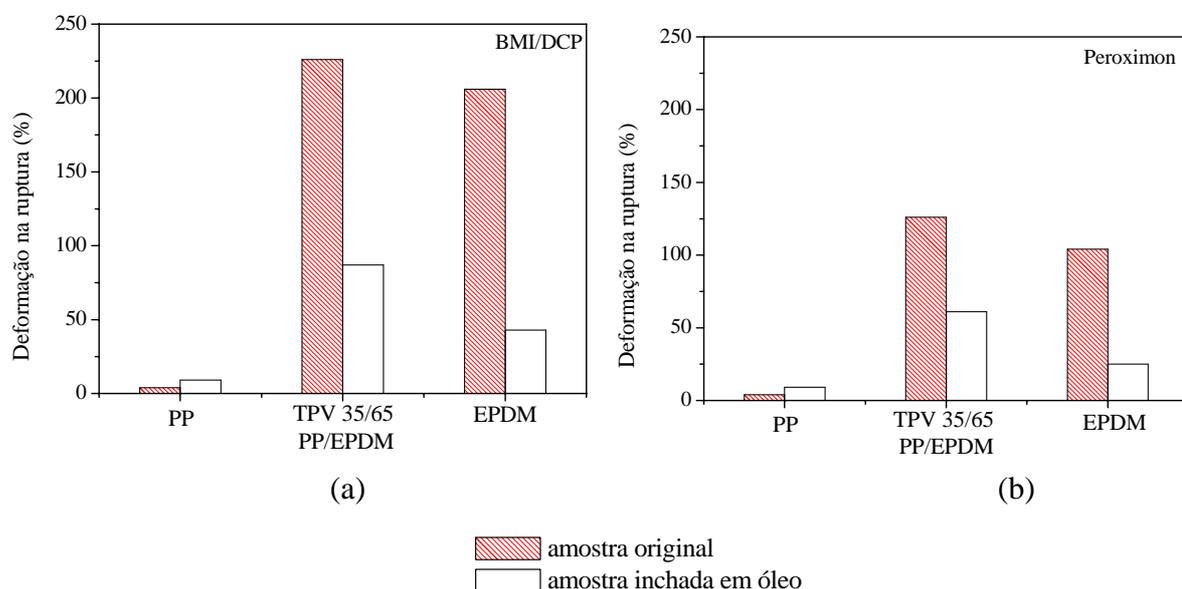


Figura 58. Deformação na ruptura para os polímeros puros e TPE-Vs PP/EPDM 35/65 reticulados com (a) 2,5/0,25 phr de BMI/DCP e (b) 1,2 phr de Peroximon, antes e após a imersão em óleo ASTM n° 1 por 22 horas em estufa a 70 °C.

4.4 COMPARAÇÃO ENTRE ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS VULCANIZADOS (TPE-Vs) E BLENDA NÃO RETICULADAS (TPE-Os)

Blendas não reticuladas de elastômeros e resinas termoplásticas não apresentam boas propriedades elastoméricas. O elastômero geralmente é adicionado em pequenas quantidades ao termoplástico para melhorar a tenacidade e resistência ao impacto. Conforme mencionado anteriormente, a reticulação parcial da borracha permite uma melhor definição e estabilização da morfologia, permitindo a utilização de teores mais altos de borracha, obtendo-se melhores propriedades elastoméricas.

Os elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPE-Vs) possuem melhores propriedades quando comparados aos respectivos elastômeros termoplásticos olefínicos (TPE-Os), não reticulados, como baixa deformação por compressão, maior resistência a óleos e à fadiga e melhores propriedades mecânicas finais. Além disso, possuem maior semelhança com a performance dos elastômeros vulcanizados convencionais.

Para observar-se a influência da reticulação da fase elastomérica, borracha de EPDM, nos TPE-Vs, foi preparada uma blenda de mesma composição, PP/EPDM 35/65, cuja resistência à tração foi avaliada e comparada com os TPE-Vs curados com BMI/DCP e com Peroximon e com os polímeros puros, PP e EPDM reticulado.

Conforme verificado na Figura 59 (a) e (b), a blenda apresenta menor tensão e deformação significativamente inferior ao respectivo TPE-V PP/EPDM 35/65, confirmando-se o mesmo comportamento relatado na literatura^{48,73,88}. Logo após atingir a tensão máxima inicia o escoamento.

Também pode-se verificar que os TPE-Vs apresentam propriedades intermediárias aos polímeros puros, tanto em relação à tensão quanto à deformação percentual. Os TPE-Vs apresentam característica

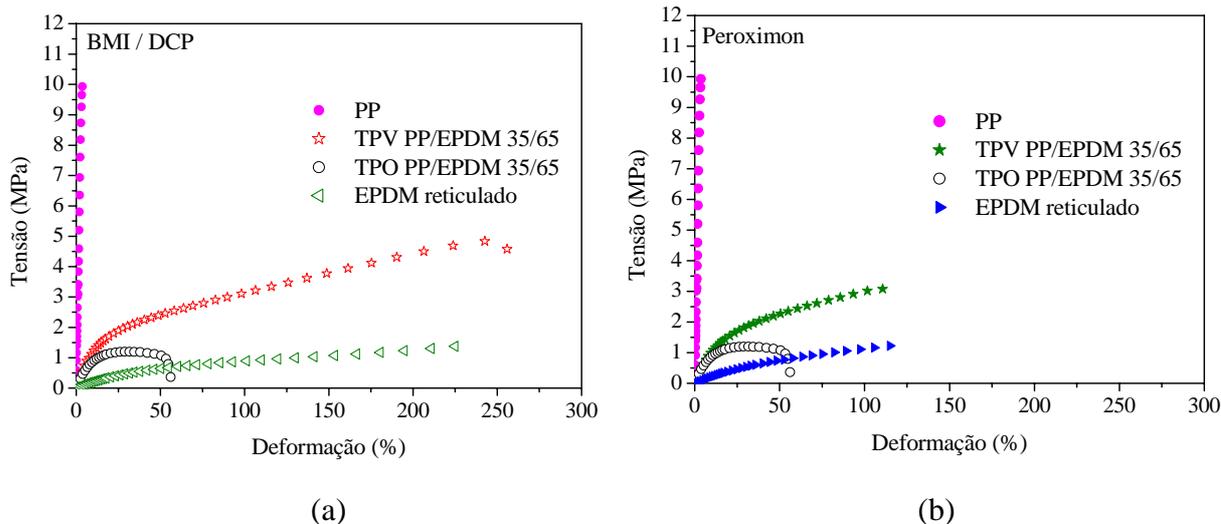


Figura 59. Curvas de tensão versus deformação para os polímeros PP e EPDM reticulado, blends PP/EPDM não reticuladas e TPE-Vs PP/EPDM reticulados com (a) 2,5/0,25 phr de BMI/DCP e (b) 1,2 phr de Peroximon.

4.5 TESTES ADICIONAIS PRELIMINARES

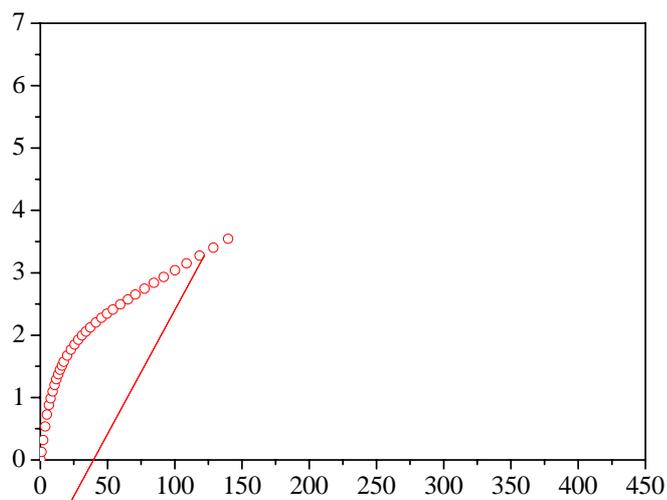
4.5.1 Teste em extrusora duplo-parafuso

Entre os parâmetros que influenciam a formação da morfologia dos TPE-Vs, destaca-se o processo utilizado para a realização da mistura. Extrusoras duplo parafuso são utilizadas industrialmente para obter os TPE-Vs atualmente disponíveis comercialmente. O parafuso possui uma configuração composta por elementos de diferentes geometrias e funções, como condução do material, mistura e compressão, produzindo diferentes níveis de cisalhamento na mistura.

Recentemente, diversos trabalhos em escala laboratorial têm utilizado extrusoras duplo parafuso para obtenção de TPE-Vs, pois proporcionam maior cisalhamento do que câmaras de mistura^{9,12,26,86}.

Desta forma, foi obtido um TPE-V PP/EPDM 35/65, reticulado com o sistema 2,5/0,25 phr de BMI/DCP em extrusora reativa duplo parafuso. Foram efetuadas duas corridas com diferentes tempos de residência: 30 segundos e 1 minuto. As propriedades de tensão-deformação, dureza, inchamento e morfologia foram avaliadas.

A Figura 60 apresenta os resultados de tensão-deformação para as amostras obtidas na extrusora em comparação com o TPE-V de mesma composição obtido na câmara de mistura. Pode-se observar que as amostras obtidas na extrusora apresentaram maior deformação percentual, fato que pode ser atribuído ao maior cisalhamento na extrusora, proporcionando maior homogeneidade na mistura. Em relação às amostras obtidas na extrusora com diferentes tempos de residência não foi verificada diferença nas propriedades de tensão e deformação.



A Tabela XVII apresenta os resultados de grau de inchamento e dureza. Os TPE-Vs obtidos na extrusora apresentaram inchamento um pouco superior em relação ao obtido na câmara de mistura, indicando uma densidade de cura menor. A dureza foi significativamente menor.

Em relação às amostras obtidas na extrusora com diferentes tempos de residência não foi verificada diferença significativa no grau de inchamento e na dureza. Deve ser ainda testado um processamento na extrusora com maior tempo de residência do material, utilizando-se uma rotação menor, pelo fato da extrusora utilizada ser pequena.

Tabela XVII. Grau de inchamento e dureza para os TPE-Vs obtidos na câmara de mistura e na extrusora.

Amostra	Grau de inchamento	Dureza (Shore A)
TPE-V obtido na câmara de mistura	2,04	76
TPE-V obtido na extrusora (tempo de residência = 1 min)	2,27	65
TPE-V obtido na extrusora (tempo de residência = 31 s)	2,30	66

A Figura 61 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os TPE-Vs PP/EPDM, após a extração da fase PP em xileno. Como pode ser observado, o TPE-V obtido em extrusora, com tempo de residência de 31 segundos, apresentou heterogeneidade dos domínios de borracha, enquanto o TPE-V obtido em extrusora com tempo de residência de 1 minuto apresentou os domínios de borracha de forma bem homogênea. Este fato pode ser atribuído ao maior tempo de residência do material na extrusora, que proporcionou maior homogeneidade na cura da fase elastomérica. O TPE-V obtido na câmara de mistura apresentou certa heterogeneidade na morfologia, com regiões de domínios de borracha bem definidos e com algumas regiões caracterizadas por fases co-contínuas.

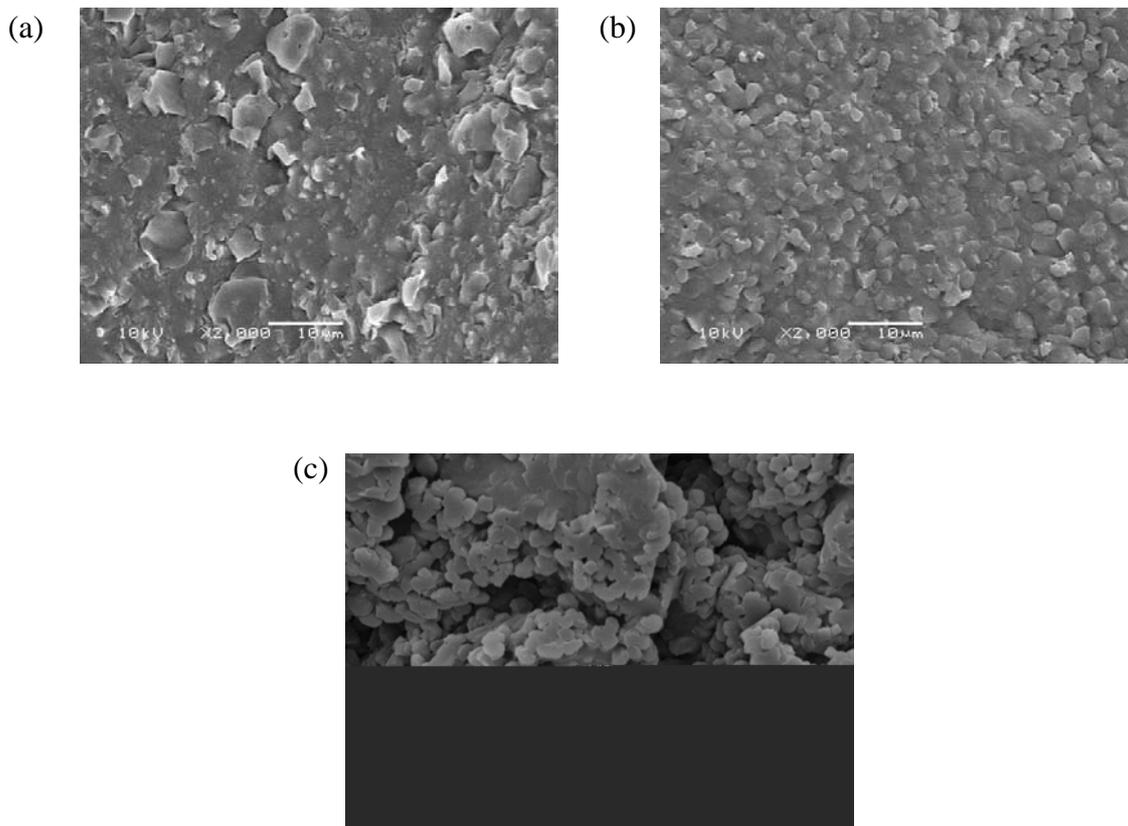


Figura 61. Micrografias MEV/SEI obtidas para os TPE-Vs PP/EPDM 35/65 obtidos em (a) extrusora, com tempo de residência de 31 s; (b) extrusora, com tempo de residência de 1 min e (c) câmara de mistura; ampliação de 2000 X.

4.5.2 Teste com resina fenólica

Diversos trabalhos utilizam resina fenólica para reticular a fase elastomérica em TPE-Vs. Foram realizados alguns testes preliminares utilizando-se resina fenólica ativada com cloreto de zinco para comparar as propriedades em relação aos TPE-Vs obtidos nessa dissertação com os sistemas BMI/DCP e Peroximon.

Foi preparado um TPE-V em uma composição com alto teor de borracha, PP/EPDM 30/70, reticulado com 2,5/0,25 phr de resina fenólica/ $ZnCl_2$, para comparar a dureza obtida com os TPE-Vs reticulados com os sistemas de cura em estudo e verificar a ocorrência ou não de inversão de fase, visto que nesta composição não foi verificado quando se utilizou BMI/DCP ou Peroximon.

As propriedades de tensão-deformação, dureza, inchamento, morfologia e propriedades dinâmico-mecânicas foram avaliadas e comparadas com os TPE-Vs de mesma composição obtidos com os sistemas BMI/DCP (2,5/0,25 phr) e Peroximon (1,2 phr).

A evolução do torque em função do tempo das misturas obtidas com os três sistemas de cura é apresentada na Figura 62. Para os TPE-Vs obtidos com BMI/DCP e resina fenólica é observado um aumento gradativo do torque após seis minutos de mistura. Para o TPE-V obtido com Peroximom o torque diminui bruscamente. Isto ocorre porque quando o peróxido é adicionado à blenda PP/EPDM, dois processos podem ocorrer simultaneamente: a reticulação do EPDM e a degradação do PP pela cisão beta induzida pelo peróxido ⁹⁰.

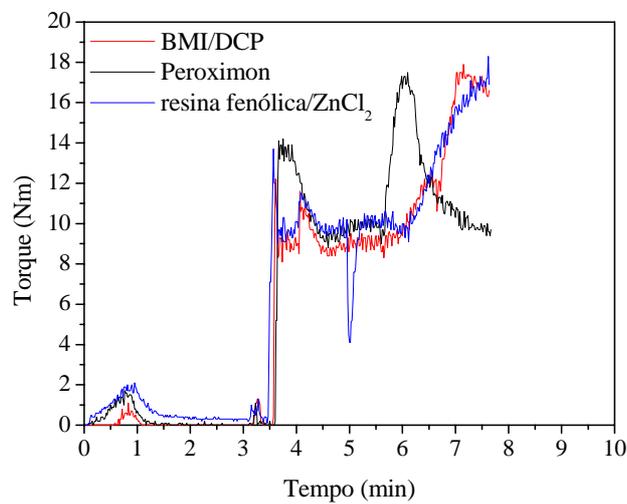


Figura 62. Curvas de torque versus tempo para os TPE-Vs com composição PP/EPDM 30/70 em função dos diferentes sistemas de cura.

4.5.2.1 Resistência à tração, grau de inchamento e dureza

As propriedades mecânicas dos TPE-Vs, avaliadas por medidas de tensão-deformação, são influenciadas pelo tipo de agente de cura, conforme apresentado na Figura 63. Comparando-se os resultados obtidos entre os três sistemas de cura, observa-se que o TPE-V obtido com BMI/DCP apresentou valores superiores de tensão e deformação. O TPE-V obtido com peróxido apresentou alongação inferior aos obtidos com os outros sistemas, fato que também pode ser atribuído à degradação do PP pela ação do peróxido.

O fato do TPE-V obtido com resina fenólica ter apresentado tensão inferior aos TPE-Vs obtidos com os outros sistemas pode estar associado à menor densidade de cura da fase elastomérica. Deve ser realizado um estudo investigativo do melhor teor de resina fenólica a ser utilizado, de forma a obter uma maior densidade de cura.

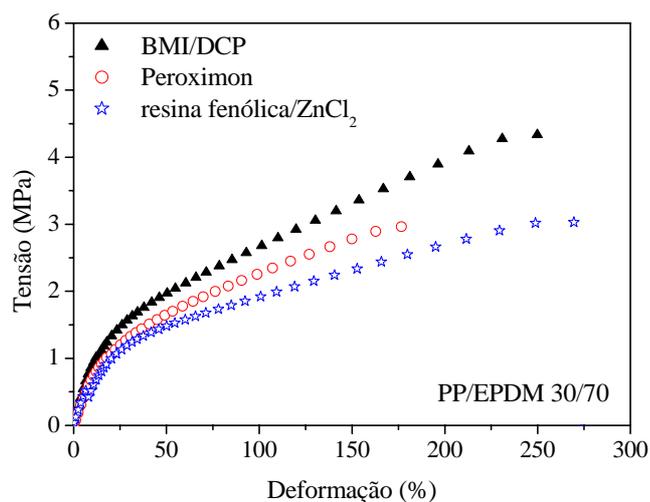


Figura 63. Curvas de tensão versus deformação para os TPE-Vs com composição PP/EPDM 30/70 em função dos diferentes sistemas de cura.

Em relação aos resultados de inchamento em solvente, Tabela XVIII, foi obtido para o TPE-V preparado com BMI/DCP apresenta grau de inchamento menor em relação ao preparado com resina fenólica, porém maior quando comparado com o TPE-V obtido com peróxido. Este comportamento pode ser explicado pela diferença de densidade de cura da fase elastomérica, de acordo com o observado nos resultados de tensão-deformação.

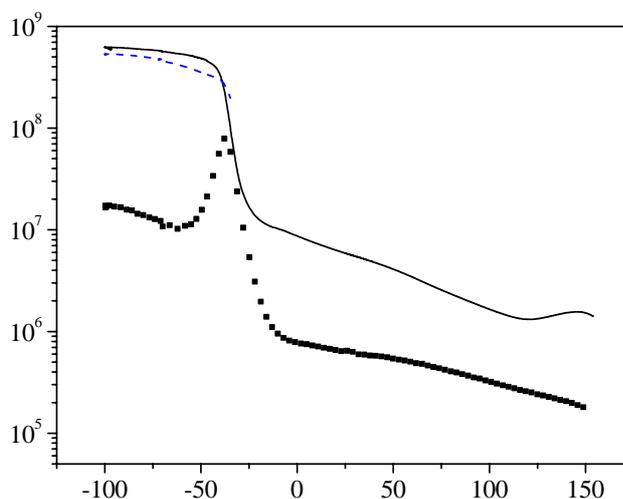
Tabela XVIII. Grau de inchamento e dureza dos TPE-Vs com composição PP/EPDM 30/70 em função dos diferentes sistemas de cura.

Sistema de cura	Grau de inchamento	Dureza (Shore A)
BMI/DCP	2,19	71
Peroximon	1,50	64
Resina fenólica/ZnCl ₂	2,92	66

4.5.2.2 Propriedades mecânico-dinâmicas

Foram realizados ensaios mecânico-dinâmicos dos TPE-Vs PP/EPDM 30/70 para verificar a influência do tipo de sistema de cura. As Figuras 64 e 65 apresentam os resultados do módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e $\tan \delta$.

Analisando-se o módulo de armazenamento (E'), Figura 64, observa-se para o TPE-V reticulado com Peroximon, um deslocamento da região da T_g para temperaturas mais altas, devido à maior densidade de cura observada para este TPE-V, conforme apresentado na Tabela XVIII. O TPE-V reticulado com resina fenólica apresenta módulo de armazenamento menor na região do platô elástico, em relação aos TPE-Vs reticulados com BMI/DCP e Peroximon, por possui menor densidade de cura. Em relação à curva do módulo de perda (E''), para este mesmo TPE-V, observa-se uma diminuição mais acentuada do módulo após atingir a T_g . A partir de 100 °C, o módulo de perda é aproximadamente duas vezes menor em relação aos TPE-Vs reticulados com BMI/DCP e resina fenólica. Este fato pode ser atribuído à degradação do PP pelo ação do peróxido.

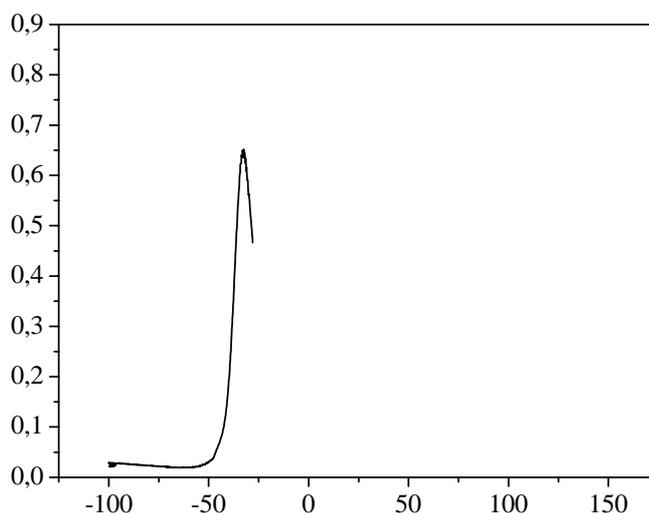


Na Figura 65 são apresentados os resultados de $\tan \delta$ para os TPE-Vs PP/EPDM 30/70 reticulados com resina fenólica, BMI/DCP e Peroximon, observando-se um pico relativo à transição vítrea do EPDM em -33, -32 e -28 °C para os TPE-Vs, respectivamente. Em concordância com os resultados de inchamento, observa-se uma maior densidade de cura para o TPE-V reticulado com Peroximon, fato que ocasiona um deslocamento da T_g para temperaturas mais altas.

Também pode ser observado diferentes intensidades do pico em $\tan \delta$ relativo à transição vítrea do EPDM, em que o TPE-V reticulado com resina fenólica apresenta maior dissipação de energia em relação aos outros TPE-Vs.

Da mesma forma que apresentado anteriormente para os TPE-Vs em função da adição de óleo, a transição vítrea da fase termoplástica não foi observada para baixos teores de termoplástico.

Em temperaturas mais altas, é possível observar a transição T_c relativa aos movimentos das cadeias da fase cristalina para os TPE-Vs obtidos com BMI/DCP e resina fenólica. Para o TPE-V reticulado com Peroximon esta transição não é observada, provavelmente pela degradação do PP.



4.5.2.3 Morfologia

A Figura 66 apresenta as micrografias dos TPE-Vs PP/EPDM 30/70 obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Como pode ser observado, os TPE-Vs apresentam uma fase contínua de borracha com cavidades relativas à extração do PP. Nesta composição, 30/70, não foi possível observar a inversão de fase.

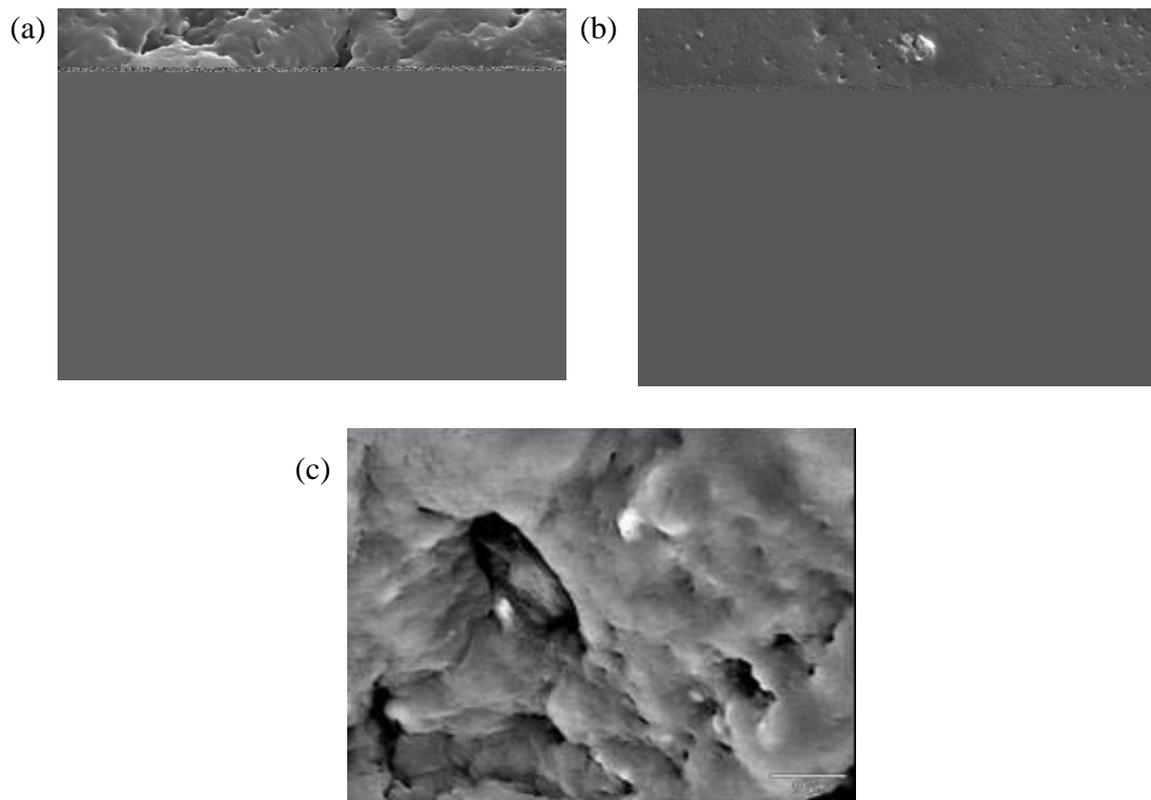


Figura 66. Micrografias dos TPE-Vs PP/EPDM 30/70 obtidos com (a) BMI/DCP, (b) peróxido e (c) resina fenólica. Ampliação 2000X.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

No desenvolvimento de novos materiais, além das propriedades desejadas, também deve-se levar em consideração a relação custo x benefício para produzi-lo. No caso deste trabalho considerando-se as mesmas matérias-primas poliméricas, PP e EPDM, a relação custo x benefício fica diferenciada pelo agente de cura e pela adição ou não de óleo na obtenção do produto.

Nas amostras sem adição de óleo, utilizando-se o sistema de cura BMI/DCP, obtém-se TPE-Vs com deformações significativamente superiores que com Peroximon. Para uma mesma composição PP/EPDM, a dureza obtida com os dois sistemas é comparável. Neste caso, a escolha do sistema de cura a ser utilizado, deve levar em consideração as propriedades desejadas para o produto final, pois os custos entre os sistemas são bem diferenciados. O custo do sistema BMI/DCP é aproximadamente 10 vezes maior que o do Peroximon.

Ao se incorporar óleo à fase elastomérica do TPE-V, as propriedades mecânicas e a dureza do TPE-V tornam-se praticamente independentes do sistema de cura, justificando neste caso, a utilização do Peroximon como possibilidade de melhor custo x benefício. Salienta-se ainda que a adição de óleo, além de diminuir a dureza, contribui para redução do custo final do produto, por kg.

6. CONCLUSÕES

- É possível, a partir do copolímero de PP e a borracha de EPDM obter-se TPE-Vs, em misturador fechado, por adição sequencial ou adição concomitante dos polímeros, utilizando-se como sistema de cura o 1,1-(metileno-di-4,1-fenileno) bismaleimida /peróxido de dicumila (BMI/DCP) ou 1,3-(*terc*-butil peróxi isopropil) benzeno (Peroximon). As propriedades dos TPE-Vs dependem da composição PP/EPDM, da natureza e do teor do sistema de cura. Observou-se que amostras com altos teores de peróxido não apresentam homogeneidade, tornam-se frágeis e apresentam baixa deformação. Desta forma, deve-se trabalhar com baixos teores de peróxido para se obter uma boa relação entre as propriedades mecânicas e a morfologia.

- É possível obter-se TPE-Vs com dureza média próxima a 60 Shore A, utilizando-se uma composição PP/EPDM 35/65 e adicionando-se 30 a 50 partes de óleo ao componente elastomérico.

- Para a composição PP/EPDM 35/65, as tensões e deformações alcançadas dependem da natureza e do teor de agente de cura. Utilizando o sistema BMI/DCP deformações e tensões de ruptura mais altas são alcançadas do que com o Peroximon. Na obtenção dos TPE-Vs a ordem de adição dos componentes poliméricos não influenciou, significativamente, as propriedades finais. A morfologia do sistema ficou definida, logo após a adição do agente de cura. O tempo de 8 minutos de mistura mostrou-se adequado. Pelas medidas de inchamento, que são inversamente proporcionais à densidade de cura, observou-se que 2,5 phr de BMI/DCP geram uma densidade de cura inferior a 1,2 phr de Peroximon, valores escolhidos em função das propriedades do TPE-V gerado com estes agente de cura.

- Avaliando-se a deformação permanente por compressão, DPC, verifica-se que esta é sempre menor para os TPE-Vs curados com o peróxido.

- Amostras inchadas em óleo, 22 horas a 70°C, ao serem submetidas à tensão, mostraram uma resistência cerca de 50% inferior a amostra não inchada.

- Em relação à morfologia, analisada por microscopia eletrônica de varredura, observa-se sempre um sistema bifásico, tendo-se domínios de borracha mais definidos e menores quando utilizado o sistema de reticulação BMI/DCP.

- Em uma varredura de composição PP/EPDM, a fase elastomérica no TPE-V alcança praticamente a mesma densidade de cura do que o elastômero puro reticulado pelo sistema convencional, ao utilizar-se o sistema de cura BMI/DCP, enquanto no sistema peroximon, esta é levemente menor.

- Testes preliminares realizados em uma extrusora duplo parafuso laboratorial, mostraram que é possível preparar estes mesmos TPE-Vs neste equipamento, sendo o tempo de permanência da amostra no sistema muito menor, o que representaria menor tempo de exposição do polímero a altas temperaturas e economia na produção. As propriedades mecânicas alcançadas foram melhores em tensão e deformação.

- As blendas (TPE-Os) de composição similar ao TPE-V apresentaram propriedades mecânicas muito inferiores às dos respectivos TPE-Vs.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros no estudo de elastômeros termoplásticos vulcanizados, citamos:

- 1- Utilização de outros sistemas de cura, como resina fenólica e silanos, visto que este último não tem sido investigado na literatura para a obtenção de TPE-Vs;
- 2- Avaliação mais detalhada da obtenção de TPE-Vs em extrusora, de forma a determinar as melhores condições de processamento;
- 3- Utilização de borracha de EPDM epoxidada como agente de compatibilização em TPE-Vs com cargas (de reforço ou de enchimento), como sílica e carbonato de cálcio;
- 4- Utilização de termoplásticos modificados, como PP grafitizado com anidrido malêico;
- 5- Utilização de outras técnicas microscópicas para a avaliação da morfologia.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Holden, G. In *Thermoplastic Elastomers*; Holden, G.; Legge, N. R.; Quirk, R.; Schroeder, H. E. (Edt.); Hanser Publishers: Munich, 1987, p 573.
2. Muggiati, A.; *Plástico Moderno* **1999**, 295, 16.
3. Lévy, M.; *Kautsch. Gummi. Kunstst.* **1990**, 43, 443.
4. Furtado, A. M.; Peres, A. C. C.; Nunes, R. C. R.; Visconte, L. L. Y.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2001**, 11, 9.
5. Payne, M. T.; Rader, C. P. In *Elastomer Technology Handbook*; Cheremisinoff, N. P. (Edt.); CRC Press: Boca Raton, 1993, p 557.
6. Coran, A. Y.; Patel, R. P. In *Thermoplastic Elastomers*; Holden, G.; Kricheldorf, H. R.; Quirk, R. (Edt.); Hanser Publishers: Munich, 2004, p 143.
7. Sabet, S. A.; Puydak, R. C.; Rader, C. P.; *Rubber Chem. Technol.* **1995**, 69, 476.
8. Manchado, M. A. L.; Arroyo, M.; *Rubber Chem. Technol.* **2001**, 74, 211.
9. van Duin, M.; Machado, A. V.; *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, 90, 340.
10. Machado, A. V.; van Duin, M.; *Polymer* **2005**, 46, 6575.
11. Ferro, S.; *Plástico Moderno* **2003**, 373, 6.
12. van Duin, M.; *Macromol. Symp.* **2006**, 233, 11.
13. Kresge, E. N.; *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.* **1984**, 39, 37.
14. Rocha, E. C.; Lovison, V. M. H.; Pierozan, N. J.; *Tecnologia de Transformações dos Elastômeros*; Centro Tecnológico de Polímeros SENAI: São Leopoldo, 2003.
15. Sengupta, P.; Noordermeer, J. W. M.; *J. Elastomers Plast.* **2004**, 36, 307.
16. Prut, E.; Medintseva, T.; Dreval, V.; *Macromol. Symp.* **2006**, 233, 78.
17. Chen, Y.; Li, H.; *Polym. Eng. Sci.* **2004**, 44, 1509.

18. Pukánszky, B.; Tüdös, F.; Kalló, A.; Bodor, G.; *Polymer* **1989**, 30, 1407.
19. Pukánszky, B.; Tüdös, F.; Kalló, A.; Bodor, G.; *Polymer* **1989**, 30, 1399.
20. Choudhary, V.; Varma, H. S.; Varma, I. K.; *Polymer* **1991**, 32, 2534.
21. Fisher, W. K.; *U. S. Patent* 3,758,643. 1973.
22. Coran, A. Y.; Das, B.; Patel, R. P. (to Monsanto Co.); *U.S. Patent* 4,130,535. 1978.
23. Coran, A.Y. In *Thermoplastic Elastomers*; Holden, G.; Legge, N. R.; Quirk, R.; Schroeder, H. E. (Edt.); Hanser Publishers: Munich, 1987, p 133.
24. Aktar, S.; De, P. P.; *Kautsch. Gummi. Kunstst.* **1987**, 40, 464.
25. Nakason, C.; Nuansomsri, K.; Kaesaman, A.; Kiatkamjornwong, S.; *Polym. Test.* **2006**, 25, 782.
26. Hernández, M.; Albano, C.; González, J.; Ichazo, M. N.; *Polym. Bull.* **2006**, 56, 285.
27. Ismail, H.; *Polym. Test.* **2002**, 21, 389.
28. Varghese, S.; Alex, R.; Kuriakose, B.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, 92, 2063.
29. Tanrattanakul, V.; Udomkichdecha, W.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, 82, 650.
30. Nakason, C.; Wannavilai, P.; Kaesaman, A.; *Polym. Test.* **2006**, 25, 34.
31. Ghosh, P.; Chattopadhyay, B.; and Sen, A. K.; *Polymer* **1994**, 35, 3958.
32. Radhakrishnan Nair, M. N.; Gopinathan Nair, M. R.; *Polym. Bull.*, **2006**, 56, 619.
33. Zhang, X.; Huang, H.; Zhang, Y.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 85, 2862.
34. Radusch, H. J.; Apresentado no *Worldwide Amazon Rubber Conference*: Manaus, 31 out. - 4 nov., 1999, p 195.
35. Holden, G. In *Thermoplastic Elastomers*; Holden, G.; Legge, N. R.; Quirk, R.; Schroeder, H. E. (Edt.); Hanser Publishers: Munich, 1987, p 573.

36. Gessler, M.; *U. S. Patent* 3,037,954. 1962.
37. Sabet, S. A.; Fath, M. A. (to Monsanto Co.); *U.S. Patent* 4,311,628. 1982.
38. Datta, S.; Naskar, K.; Jelenic, J.; Noordermeer, J. W. M.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, 98, 1393.
39. Batra, J.; Saunders, K. G.; Wallace, L.; Swaminathan, S.; Andries, J.; *Rubber World* **1999**, 28.
40. Coran, A. Y. In *Science and Technology of Rubber*; Mark, J. E.; Erman, B.; Eirich, F. R. (Edts.); Academic Press Inc.: Orlando, 1978, p 339.
41. Naskar, K.; Noordermeer, J. W. M.; *Rubber Chem. Technol.* **2004**, 77, 955.
42. Akiba, M.; Hashim, A. S.; *Progr. Polym. Sci.* **1997**, 22, 475.
43. Naskar, K.; Noordermeer, J. W. M.; *Kautsch. Gummi. Kunstst.* **2004**, 57, 235.
44. Naskar, K.; Noordermeer, J. W. M.; *Rubber Chem. Technol.* **2003**, 76, 4.
45. Inoue, T.; Suzuki, T.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, 56, 1113.
46. Choudhary, V.; Varma, H. S.; Varma, I. K.; *Polymer* **1991**, 32, 2534.
47. González, J. L. B.; Rueda, L. M. I.; Hernández, G., *Kautsch. Gummi. Kunstst.* **1990**, 43, 697.
48. Radusch, H. J.; Luepke, Th.; Poltersdorf, St.; Laemmer, E.; *Kautsch. Gummi. Kunstst.* **1990**, 43, 767.
49. Kovacic, P; Hein, R. W.; *Rubber Chem. Technol.* **1962**, 81, 1190.
50. Valérie Smits, V.; Materne, T; Apresentado no *International Conference on Thermoplastic Elastomers (TPE 2005)*: Alemanha, 14-15 set., 2005.
51. <http://www.dowcorning.com/applications> acessado em 18/06/2007.
52. Dick, J.; Apresentado no curso *Propriedades Reológicas e Dinâmicas de Compostos Elastoméricos*: São Leopoldo, 04 – 05 out., 2005.

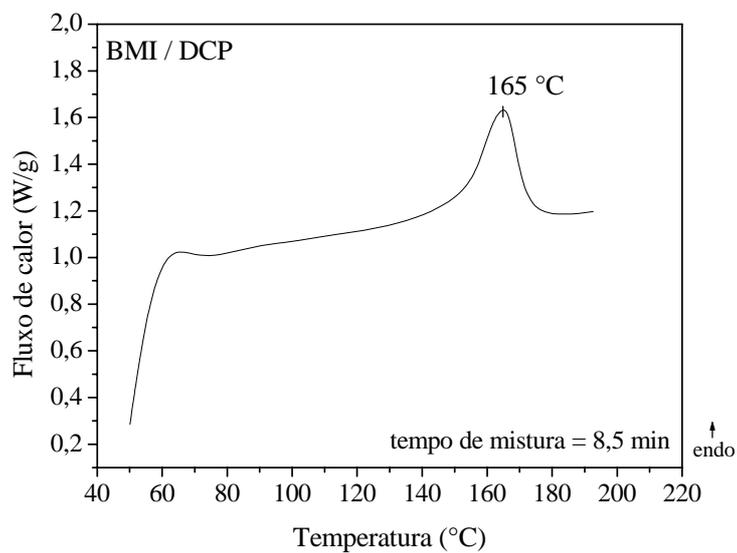
53. Lovison, V. M. H.; Brito, K. J. S.; Pacheco, G. S.; *Metrologia e Ensaio na Indústria da Borracha*; Centro Tecnológico de Polímeros SENAI: São Leopoldo, 2003.
54. Medintseva, T.; Erina, N.; Prut, E.; *Macromol. Symp.* **2001**, 176, 49.
55. Fritz, H. G.; *J. Macromol. Sci Part A: Pure Appl. Chem.* **1999**, 36, 1683.
56. Sengersa, W.G. F; Wübbenhorst, M.; Picken, S.J.; Gotsis, A.D.; *Polymer* **2005**, 46, 6391.
57. Naskar, K.; Kokot, D.; Noordermeer, J. W. M.; *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, 85, 831.
58. Gonçalves, M. C. In *Técnicas de Caracterização de Polímeros*; Canevarolo, S. V. (Ed.); Artliber: São Paulo, 2004, p 165.
59. Kitjima, E. W.; Leite, B. *Introdução à Microscopia Eletrônica de Varredura*; NAP/MEPA-ESALQ: São Paulo, 1999.
60. Radusch, H. J. In *Micro- and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems*; Harrats, C.; Thomas, S.; Groeninckx, G. (Edt); Taylor and Francis: Boca Raton, 2005, p 295.
61. Sararoudi, S. S.; Nazockdast, H.; Katbab, A. A.; *Rubber Chem. Technol.* **2004**, 77, 847.
62. Ellul, M. D.; Tsou, A. H.; Hu, W.; *Polymer* **2004**, 45, 3351.
63. Naskar, K.; Noordermeer, J. W. M.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 100, 3877.
64. Goizueta, G.; Chiba, T.; Inoue, T.; *Polymer* **1992**, 33, 886.
65. Coran, A. Y.; Chung, O.; Laokijcharoen, P.; *Kautsch. Gummi. Kunstst.* **1998**, 51, 342.
66. Gohapery, F.; Nazockdast, H.; Katbab, A. A.; *Polym. Eng. Sci.* **2005**, 45, 84.
67. Nakason, C.; Saiwari, S.; Kaesaman, A.; *Polym. Eng. Sci.* **2006**, 46, 594.

68. Bazgir, S.; Katbab, A. A.; Nazockdast, H.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, 92, 2000.
69. Goizueta, G.; Chiba, T.; Inoue, T.; *Polymer* **1993**, 34, 253.
70. Jain, A. K.; Gupta, N. K.; Nagpal, A. K.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 77, 1488.
71. Sengupta, P.; Noordermeer, J. W. M.; *Polymer* **2005**, 46, 12298.
72. Wright, K. J.; Lesser, A. J.; *Rubber Chem. Technol.* **2001**, 74, 677.
73. Radusch, H. J.; Lämmer, E.; *Scientific Papers of the Technical University of Szczecin* **1994**, 3, 99.
74. Canto, L. B.; Pessan, L. A. In *Técnicas de Caracterização de Polímeros*; Canevarolo, S. V. (Ed.); Artliber: São Paulo, 2004, p 341.
75. Canevarolo, S. V.; *Ciência de Polímeros*; Artliber: São Paulo, 2002.
76. <http://www.poliuretanos.com.br/Cap8> acessado em 18/05/2007.
77. Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E.; *Caracterização de Polímeros: Determinação de peso molecular e análise térmica*; e-papers: Rio de Janeiro, 2001.
78. Neto, C. P. *Epoxidação de borrachas SBR: obtenção e avaliação de propriedades*. Dissertação de mestrado, PPGQ, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1999.
79. Aklonis, J. J. ; *J. Chem. Educ.* **1981**, 58, 892.
80. Canevarolo, S. V. In *Técnicas de Caracterização de Polímeros*; Canevarolo, S. V. (Ed.); Artliber: São Paulo, 2004, p 263.
81. Brandrup, J.; Immergut, E. H.; *Polymer Handbook*; John Wiley: New York, 1989.
82. Schneider, L. K. A. *Desenvolvimento de Elastômeros Termoplásticos a partir de SBR Epoxidada e Polipropileno*. Dissertação de mestrado, PPGQ, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.
83. Jacobi, M. M.; Schneider, L. K.; Freitas, L. L.; Schuster, R. H.; *Kautsch. Gummi. Kunstst.* **2006**, 59, 49.

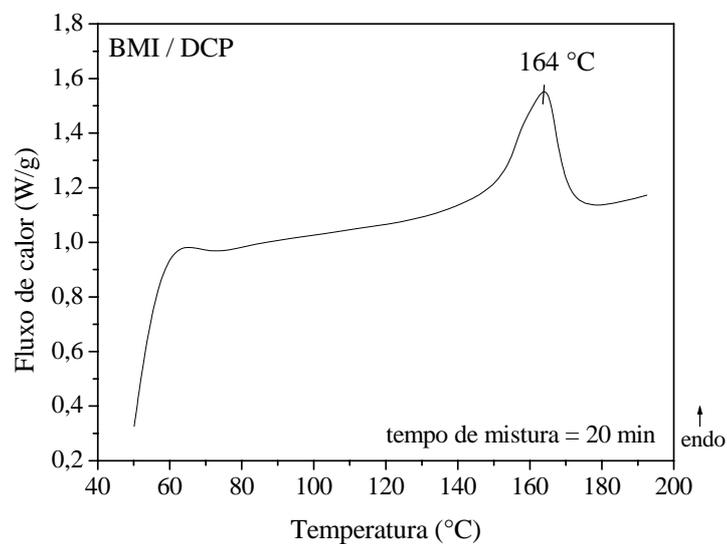
84. Randall, J. C.; *Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1989**, C29, 201.
85. Grobler, J.; McGill, W. J.; *Rubber South Africa* **1990**, 5, 6.
86. Tasdemir, M.; Topsakaloglu, M.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, 104, 3895.
87. Garbim, V. J.; *Borracha Atual* **2001**, 37, 39.
88. Wang, M. D.; Cakmak, M.; *Rubber Chem. Technol.* **2001**, 74, 745.
89. Thitithammawong, A.; Nakason, C.; Sahakaro, K.; Noordermeer, N.; *Polym. Test.* **2007**, 26, 537.
90. Camara, S.; Gilbert, B. C.; Meier, R. J.; van Duin, M.; Whitwood, A. C.; *Polymer* **2006**, 47, 4683.

9. ANEXOS

Anexo 1: Termogramas de DSC dos TPE-Vs PP/EPDM 35/65 reticulados com o sistema BMI/DCP em função do tempo de mistura (a) 8,5 minutos e (b) 20 minutos; faixa de temperatura de 50 a 200 °C a 20 °C/min (2° aquecimento).

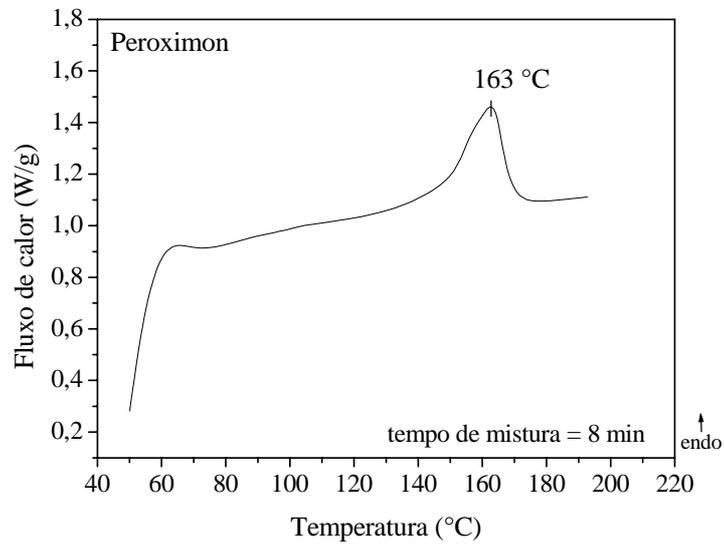


(a)

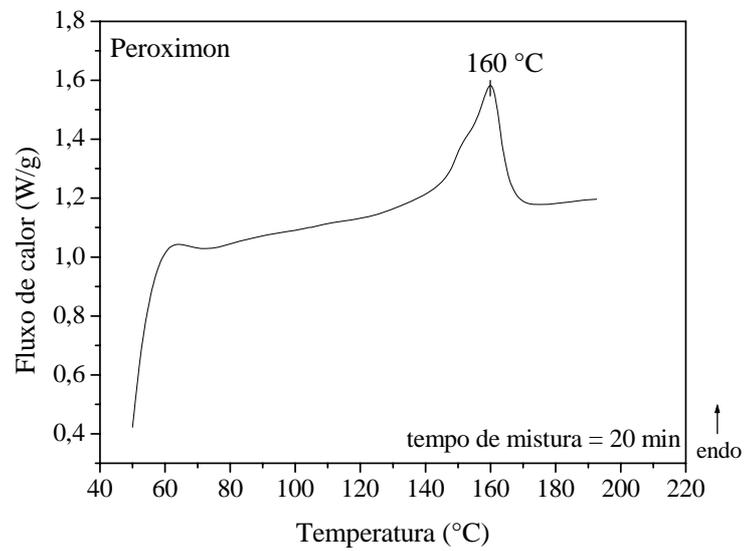


(b)

Anexo 2: Termogramas de DSC dos TPE-Vs PP/EPDM 35/65 reticulados com Peroximon em função do tempo de mistura (a) 8 minutos e (b) 20 minutos; faixa de temperatura de 50 a 200 °C a 20 °C/min (2° aquecimento).



(a)



(b)

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)