

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGEM

Elastômeros Termoplásticos de EPDM / PP
Uso do Enxofre e Caulim na Vulcanização Dinâmica

Maria Helena Polgati Moreira

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre, 2008

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-
PPGEM

Elastômeros termoplásticos de EPDM/PP
Uso do enxofre e caulim na Vulcanização Dinâmica

Maria Helena Polgati Moreira
Bacharel em Química

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS e Instituto de Química da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre, 2008

Trabalhos Apresentados em Congressos

Parte dos resultados desta dissertação foram apresentados nos seguintes Congressos:

1. M. H. P. Moreira, M. M. C. Forte, S. M. B. Nachtigall. AVALIAÇÃO DO SISTEMA DE CURA E DA ADIÇÃO DE CAULIM NAS PROPRIEDADES DE TPVs. XI International Macromolecular Colloquium – IMC 2007; 22-25/04/2007, Gramado-RS-Brasil.

2. M. H. P. Moreira, M. M. C. Forte, S. M. B. Nachtigall. AVALIAÇÃO DO SISTEMA DE CURA E DA ADIÇÃO DE CAULIM NAS PROPRIEDADES DE TPVs. IX Jornadas Latino-Americanas de Tecnologia da Elastômero; 13-15/06/2007; Porto Alegre-RS-Brasil (Trabalho completo).

3. M. H. P. Moreira, M. M. C. Forte, S. M. B. Nachtigall .MECHANICAL AND MORPHOLOGICAL PROPERTIES OF KAOLIN CONTAINING TPVs – VII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa de Materiais – SBPMat 2008, 28-09 a 02/10/2008 – Guarujá –SP - Brasil (Trabalho Completo).

4. M. H. P. Moreira, M. M. C. Forte, S. M. B. Nachtigall. PROPRIEDADES TÉRMICAS DE TERMOPLÁSTICOS VULCANIZADOS CONTENDO CAULIM. 18 ° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECIMAT 2008 ; 24-28/11/2008 – Porto de Galinhas – PE - Brasil.

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia de Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof^a.Dr^a. Maria Madalena de Camargo Forte

Co-Orientador: Prof^a. Dr^a. Sônia Marli Bohrz Nachtigall

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Regina Célia Reis Nunes – UFRJ / Instituto de Macromoléculas / RJ

Prof. Dr. Ney Sebastião Domingues Júnior – FEEVALE / RS

Prof^a. Dr^a. Ruth Marlene Campomanes Santana – UNISC / RS

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGEM

*“Aprender é a única coisa que a mente não cansa, nunca tem medo
e nunca se arrepende”.*

Leonardo da Vinci

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte como orientadora do trabalho com seu apoio e colaboração no desenvolvimento desta dissertação e também por sugestões e críticas construtivas durante a discussão de resultados;

À Profa. Dra. Sônia Marli Bohrz Nachtigall pela co-orientação, por sua dedicação, pelo incentivo, pela amizade, confiança e paciência;

Às empresas Braskem S.A., Ciba Especialidades Químicas Ltda, Cyarubber S.A, Dow Brasil S.A., Itatex Indústria e Comércio de Minerais Ltda, Oleoquímica do Nordeste Ltda e Top Sul Imp. Exp. Ltda pelo fornecimento das matérias-primas;

À empresa Calçados Jacob S.A. pela cedência de seu laboratório para preparação dos corpos-de-prova;

Às colegas e amigas Simone L. Rosa e Evelise F. dos Santos pelo auxílio na realização das análises e apoio no desenvolvimento do trabalho;

Aos familiares pelo incentivo.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABELAS.....	XI
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XII
RESUMO.....	XIV
ABSTRACT.....	XV
1.INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Histórico do desenvolvimento dos elastômeros termoplásticos	4
2.2. Tipos de Elastômeros Termoplásticos	8
2.3. TPVs - Elastômeros Termoplásticos Vulcanizados	11
2.3.1. Vulcanização Dinâmica	12
2.3.2. Morfologia dos Elastômeros Termoplásticos Vulcanizados	18
2.3.3. TPVs modificados com carga	21
3. OBJETIVO	24
3.1. Objetivo Geral	24
3.2. Objetivo Específico	24
4. EXPERIMENTAL	25
4.1. Materiais utilizados	25
4.2. Preparação Física das Misturas e Processamento	25
4.2.1. Formulações utilizadas	25
4.2.2. Preparação das Misturas	27
4.2.3. Processamento das Misturas	28
4.3. Caracterização dos materiais	29
4.3.1. Densidade	29
4.3.2. Propriedades Mecânicas	29
4.3.3. Dureza Shore A	29
4.3.4. Caracterização Morfológica	30

4.3.5. Caracterização Térmica	30
4.3.6. Caracterização Reológica	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
5.1. Avaliação da preparação das misturas através das curvas de torque	32
5.2. Avaliação da incorporação de caulim no TPV	36
5.3. Avaliação da Morfologia dos TPVs	37
5.4. Efeito dos componentes da formulação do TPV no comportamento térmico dos polímeros	41
5.5. Comportamento viscoelástico dos TPVs de EPDM/PP	46
5.6. Avaliação do comportamento mecânico e da dureza dos TPV	51
6. CONCLUSÕES	62
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	63
8. ANEXOS	64
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Evolução do desenvolvimento dos TPEs	05
Figura 2. Quadro comparativo de dureza de elastômeros, plásticos rígidos e TPEs	08
Figura 3. Quadro esquemático dos tipos de TPEs	09
Figura 4. Curva reológica “torque versus tempo” de mistura de TPV PP/mPE (40PE;60PP) vulcanizado dinamicamente com diferentes teores de peróxido de dicumila	13
Figura 5. Esquema da reação de compatibilização entre polipropileno e a borracha nitrílica utilizando o dimetilol fenol.	14
Figura 6. Esquema da modificação química do PP por anidrido maleico	15
Figura 7. Mecanismo de ataque ao elastômero por diferentes agentes de cura.	16
Figura 8. Esquema da reação de cura da borracha natural com enxofre.	16
Figura 9. Efeito do tipo de agente de cura no torque final da mistura de 25%PP com 75% borracha natural.	17
Figura 10. Micrografias de MEV do TPV PP/mPE reticulado com diferentes teores de peróxido de dicumila.	19
Figura 11. Partículas dispersas de elastômero na matriz contínua plástica.	20
Figura 12. Representação esquemática da estrutura da caulinita	22
Figura 13. Representação esquemática do mecanismo de transformação da superfície dos cristais de caulinita através da silanização em meio aquoso.	23
Figura 14. Curvas reológicas “torque versus tempo” das misturas 1,2 e 3 de EPDM / PP.	33
Figura 15. Curvas reológicas “torque versus tempo” do TPV EPDM/PP	34
Figura 16. Curvas reológicas “Torque versus tempo” dos TPVs: (a) EPDM/PP/S2CS; (b) EPDM/PP/S2C.	35
Figura 17. Termograma de TGA do TPV EPDM-PP-S	36
Figura 18. Micrografias: (a) blenda EPDM/PP e (b) TPV EPDM/PP/S.	38
Figura 19. Micrografias: (a) TPV EPDM/PP/S2CS; (b) TPV EPDM/PP/S2C.....	39

Figura 20. Termogramas de resfriamento (A) e de aquecimento (B, 2ª. corrida) do polipropileno PCC 0412.....	42
Figura 21. Termograma de aquecimento do EPDM IP 4770R.....	43
Figura 22. Termograma de resfriamento do EPDM IP 4770R.....	43
Figura 23. Termogramas de resfriamento (A) e aquecimento	44
(a) blenda EPDM/PP; (b) TPV EPDM/PP/S; (c) TPV EPDM/PP/S2CS;	
(d) TPV EPDM/PP/S2C.	
Figura 24. Curvas dos módulos de armazenamento (A) e módulos	47
de perda (B) em função da temperatura: (a) blenda EPDM/PP;	
(b) TPV EPDM/PP/S; (c) TPV EPDM/PP/S2CS; (d) TPV EPDM/PP/S2C.	
Figura 25. Curvas de tan delta em função da temperatura:	50
(a) blenda EPDM/PP; (b) TPV EPDM/PP/S; (c) TPV EPDM/PP/S2CS;	
(d) TPV EPDM/PP/S2C.	
Figura 26. Curvas “Tensão versus deformação”: (a) blenda EPDM/PP;	53
(b) TPV EPDM/PP/S	
Figura 27. Curvas “Tensão versus deformação”: (a) TPV EPDM/PP;.....	53
(b) TPV EPDM/PP/S2C; (c) TPV EPDM/PP/S3C; (d) TPV EPDM/PP/S6C.	
Figura 28. Curvas “Tensão versus deformação”: (a) TPV EPDM/PP.....	54
(b) TPV EPDM/PP/S2CS; (c) TPV EPDM/PP/S3CS; (d) TPV EPDM/PP/S6CS.	
Figura 29. Comparativo de módulo a 100, 200 e 300% de	56
alongamento das composições.	
Figura 30. Tensão e alongamento de ruptura das composições	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Formulação das misturas	26
Tabela 2. Exemplo de cálculo de material total para uma mistura	27
Tabela 3. Composição das misturas	28
Tabela 4. Temperatura de Decomposição Máxima e percentual de perda de massa e resíduo dos TPVs de EPDM-PP45	37
Tabela 5. Densidade das composições comparativamente ao produto comercial	40
Tabela 6. Temperaturas de fusão e de cristalização, entalpia de fusão do polipropileno e dos TPVs e grau de cristalinidade do polipropileno nas misturas	46
Tabela 7. Valores de módulos de armazenamento e de perda e tan delta nas temperaturas de -40°C e 25°C da blenda e dos TPVs EPDM/PP	49
Tabela 8. Comportamento do módulo e tração dos TPVs	55
Tabela 9. Dureza Shore A da blenda e dos TPVs	60

LISTA DE ABREVIATURAS

AEM: Copolímero de Acrilato de Etileno
AES: Advanced Elastomer System
ASTM: American Society for Testing and Materials
BEI: Imagem de Elétrons Retroespalhados
COPE: Copolímero de copoliéster
DCP: Peróxido de Dicumila
DMA : Análise Dinâmico Mecânica
DPC: Deformação permanente à compressão
DSC: Calorimetria diferencial de varredura
E': Módulo de armazenamento
E'': Módulo de perda
EAO: Etileno-alfa-olefinas
ENB: Etilideno Norborneno
EPDM: Elastômero de etileno-propileno-dieno -metileno
EPR: Elastômero de etileno-propileno
ETPVs: Termoplásticos vulcanizados de engenharia
HXNBR: Borracha Nitrílica Carboxilada e Hidrogenada
LDPE: Polietileno Baixa Densidade
MBTS: Dissulfeto de mercaptobenzotiazila
MEV: Microscopia eletrônica de varredura
mPE: Polietileno Metalocênico
MPR: Melt processing rubber
NBR: Elastômero Nitrílica
PBT: Polibutileno Tereftalato
PEBA: Poliéter Blocos de Amida
PHR: (Part Hundred Rubber) ou Partes por cem de borracha
PP: Polipropileno
PS :Poliestireno
PVC: Poli(cloreto de vinila)
SBR: Borracha estireno butadieno
SBS: Copolímero de estireno/butadieno/estireno
SEBS: Copolímero de estireno/ etileno /butadieno/estireno
SEI: Imagens de elétrons secundários
SEP: Copolímero de estireno/etileno/propileno
SIS: Copolímero de estireno/isopreno/estireno

Tan δ ou tan Delta: Fator de perda
TGA: Análise Termogravimétrica
Tg: Temperatura de transição vítrea
TMTD: Dissulfeto de tetrametiluram
TPE: Elastômero termoplástico
TPE-S Elastômero Termoplástico de Estireno
TPO: Olefinas termoplásticas
TPSiV: Silicone termoplástico vulcanizado
TPU: Poliuretano termoplástico
TPV: Termoplástico vulcanizado

RESUMO

Neste trabalho foi avaliado o efeito da adição de carga mineral em composições de TPV obtidas a partir de misturas de polipropileno (PP) e elastômero EPDM vulcanizadas dinamicamente com sistema de reticulação a base de enxofre. Foram utilizados como cargas caulim não modificado e caulim modificado quimicamente com mercaptosilano. As misturas EPDM/PP foram preparadas com 2, 3 e 6 phr de carga, em câmara de mistura Haake acoplada a reômetro de torque. As composições foram caracterizadas quanto às suas propriedades físico-mecânicas, dinâmico-mecânicas e térmicas. A morfologia das composições foi analisada utilizando microscopia eletrônica de varredura.

Verificou-se que o uso de caulim melhorou as propriedades de tensão/deformação dos TPVs. O TPV que apresentou melhor resultado quanto à tensão de ruptura foi aquele com a composição contendo 2 phr de caulim modificado com mercaptosilano, cuja tensão máxima foi da ordem de 33,50 MPa.

TPVs reticulados com enxofre foram comparados com amostra de composição igual de um produto comercial reticulado à base de resina fenólica. Os TPVs de EPDM/PP com caulim curados com enxofre apresentaram dureza semelhante e menor densidade que o TPV de referência.

ABSTRACT

In this work we studied the effect of the addition of mineral fillers to TPVs compositions based on polypropylene (PP) and one EPDM rubber. The TPVs were dynamically vulcanized with sulfur. Non-modified kaolin and mercaptosilane-modified kaolin were used as fillers. The systems EPDM/PP contained 2, 3 and 6 phr of filler and were prepared in a mixer Haake coupled with a torque rheometer.

The compositions were characterized by means of its physico-mechanical, dynamic-mechanical and thermal properties. The morphology of the TPVs was studied through scanning electron microscopy.

It was verified that the addition of kaolin particles improved the tensile properties of the TPVs. The best result was found for the composition containing 2 phr of mercaptosilane-modified kaolin that showed the value of 33,5MPa for the tensile strength. The properties of the TPVs were compared with a commercial product vulcanized with phenolic resin. The TPVs based on EPDM/PP with kaolin and vulcanized with sulfur showed similar values of hardness and the density was inferior compared with the TPV used as reference.

1. INTRODUÇÃO

A exigência do mercado por novos materiais que permitam *design* mais complexo, aliada à produtividade de artefatos ou bens de menor custo e reciclabilidade, tem levado pesquisadores e produtores de matérias-primas e compostos a desenvolverem materiais alternativos. Novas especificações técnicas e leis ambientais mais rigorosas têm gerado a necessidade de produtos mais adequados nos segmentos automobilístico, médico-hospitalar, elétrico, na indústria petroquímica, aeroespacial, etc. A única opção de escolha entre plástico e borracha já não atende mais a um mercado cada vez mais exigente, e assim o desenvolvimento e o aperfeiçoamento de novas tecnologias apontam para uma simbiose desses materiais, de modo a combinar as propriedades de ambos.

Dentre os novos materiais termoplásticos desenvolvidos com grande sucesso e com futuro promissor destacam-se os elastômeros termoplásticos, conhecidos como TPEs. Um elastômero termoplástico é um material polimérico que exhibe propriedades e desempenho semelhantes às dos elastômeros convencionais à temperatura ambiente, e que pode ser processado no seu estado fundido da mesma maneira que um termoplástico [1]. Os TPEs são sólidos viscoelásticos cujas propriedades dependem, em sua maioria, da temperatura, em um intervalo compreendido entre as temperaturas de transição vítrea (T_g) e a de fusão (T_m), ou entre a menor T_g e a temperatura de fusão da fração cristalina. Em geral, os TPEs apresentam propriedades mecânicas comparáveis ou até superiores às dos elastômeros convencionais [2]. Dentre os diferentes tipos de TPEs, aqueles obtidos a partir da mistura ou blenda de termoplásticos e elastômeros têm tido considerável destaque porque aliam facilidade de obtenção, menor custo e flexibilidade na escolha dos polímeros ou da matéria-prima. As principais diferenças entre os elastômeros termoplásticos e os elastômeros convencionais estão relacionadas ao tipo de processamento e formulação. Os elastômeros são formulados com componentes que promovem reações de reticulação das cadeias poliméricas, normalmente por ação do calor, as quais assumem a forma do molde que as contém, não sendo passíveis de reprocessamento, pois sofrem processo de vulcanização irreversível. Por outro lado os TPEs, também transformados pela ação do calor, após resfriamento assumem a forma do molde, solidificando sem a

necessidade de transformação química, sendo suscetíveis aos processos de reprocessamento convencionais.

Os elastômeros termoplásticos dinamicamente vulcanizados (TPVs) constituem uma classe especial de elastômeros termoplásticos, nos quais a fase elastomérica é vulcanizada durante o processo de mistura com o polímero termoplástico no estado fundido. Os TPVs têm representado uma vantagem econômica substancial com respeito à fabricação de produtos acabados, devido à simplificação do processo de transformação. Apresentam as propriedades de elastômeros, são processados como termoplásticos, porém não necessitam de vulcanização do artefato durante sua fabricação [3].

Por outro lado, morfologicamente os TPVs se caracterizam pela presença de partículas de borracha vulcanizada finamente divididas e distribuídas na matriz contínua do termoplástico [4].

Atualmente, novas alternativas tecnológicas tem levado ao desenvolvimento de TPVs de alta performance. Propriedades como alta resistência térmica e química, além de excelente desempenho em relação à deformação permanente à compressão (DPC), têm aumentado o uso desses materiais em diversos segmentos do mercado.

A previsão para o ano de 2007 relativo ao consumo mundial de TPE era de 970.000 toneladas de copolímeros estireno/butadieno/estireno (SBS), 470.000 toneladas de borrachas termoplásticas olefínicas (TPOs), 260.000 toneladas de elastômeros termoplásticos de poliuretano (TPUs), 160.000 toneladas de elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPVs) e 140.000 toneladas de elastômeros de copoliéster (COPEs) [5]. Desse total, 600.000 toneladas seriam para uso automotivo. Atualmente, a utilização de materiais poliméricos em veículos está em torno de 12% de peso total do automóvel, estimado em 850 Kg, e em mais de 50% do interior do veículo [6]. No final da década de 80, cerca de 60 novos TPEs por ano foram sendo comercializados, e no período de 1990 a 2002 foram concedidas 58 patentes à empresa Advanced Elastomer System (AES) um dos maiores fabricantes desses produtos [7].

Neste trabalho, é proposta a obtenção de TPV à base de polipropileno e EPDM utilizando-se enxofre para cura da fase elastomérica, por ser este o agente de cura normalmente utilizado na indústria de transformação de elastômeros e, portanto, de emprego e manuseio conhecidos e facilmente utilizáveis. A razão de

desenvolver formulações de TPV com sistema de cura à base de enxofre e também caulim como carga é a de possibilitar o uso de um material elastomérico alternativo para fabricação de componentes visando à racionalização no uso de matérias-primas e de custos. Tais formulações são mais acessíveis ao desenvolvimento de TPEs por transformadores que usualmente utilizam elastômeros convencionais. Exemplos de aplicações para esse tipo de TPV estão na fabricação de peças internas em veículos (capa de proteção do amortecedor), indústria eletro-eletrônica, etc. Aliado a isso, também a crescente consciência e regulamentação sobre a preservação do meio ambiente gera a necessidade de utilização de materiais recicláveis na fabricação de artefatos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na revisão bibliográfica deste trabalho, foi abordado o histórico do desenvolvimento dos elastômeros termoplásticos, os tipos de elastômeros termoplásticos, e, principalmente aqueles vulcanizáveis, ou TPVs, com relação aos seus métodos de obtenção, suas morfologias e cargas até então utilizadas.

2.1 HISTÓRICO DO DESENVOLVIMENTO DOS ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS

A história dos elastômeros termoplásticos inevitavelmente faz parte do desenvolvimento da química de polímeros. Embora polímeros naturais como o algodão, a borracha natural e a lã sejam conhecidos há séculos, a relação entre a natureza comum desses materiais só veio a ser conhecida no século dezenove. Provavelmente, o primeiro experimento significativo da química dos polímeros tenha sido o da vulcanização (ou reticulação) da borracha natural, descoberta por Charles Goodyear, em 1839, seguido daquele realizado por John Hancock, sobre a redução da massa molar da borracha natural durante seu processamento em misturador aberto. Estes dois descobrimentos tornaram-se o alicerce da indústria da borracha. Entretanto, naquela época, em nenhum dos casos, havia entendimento dos princípios de transformação ocorridos nas reações.

Na primeira metade do século vinte ocorreram simultaneamente dois desenvolvimentos muito importantes na ciência dos polímeros, sendo um a descoberta e a produção de polímeros como poliestireno (PS), poli(cloreto de vinila) (PVC), o elastômero de estireno-butadieno (SBR), entre outros, e as teorias fundamentais da química de polímeros postuladas por Staudinger e, mais tarde, Carothers [8].

A Figura 1 mostra a evolução do desenvolvimento dos TPEs na linha do tempo resumindo os avanços tecnológicos obtidos com estes materiais. A grande maioria destes produtos é utilizada comercialmente.

No início da década de 50 foram produzidos os elastômeros termoplásticos a base de poliuretano (TPUs) e na seqüência do histórico do desenvolvimento dos

elastômeros termoplásticos, em 1955, B.F. Goodrich produziu a fibra elástica que foi, mais tarde, estendida ao campo dos elastômeros termoplásticos, com segmentos de poliéster. Ainda nos anos 50 surgiu a polimerização aniônica que levou à produção dos primeiros produtos comerciais elastoméricos, o polibutadieno e o polisopreno. Também nesse período foram desenvolvidos os copolímeros em bloco SBS.

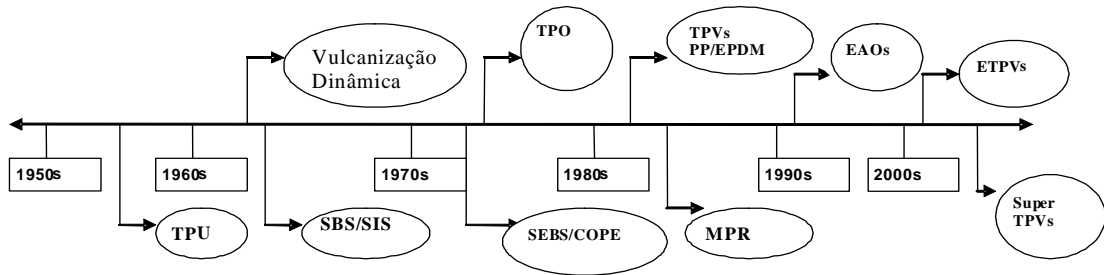


Figura 1. Evolução do desenvolvimento dos TPEs

Em 1960, com os catalisadores Ziegler-Natta, foram desenvolvidos o copolímero de etileno e propileno (EPR) [9] e o polipropileno isotático. Inicialmente, pequenas quantidades de EPR foram misturadas ao polipropileno para produção de elastômeros termoplásticos de alta resistência ao impacto. Resultados superiores foram obtidos quando a fase elastomérica passou a ser o terpolímero de etileno, propileno e dieno (EPDM) reticulado durante o processo de mistura, num sistema chamado vulcanização dinâmica [10]. O material resultante apresentou propriedades superiores às dos materiais individuais.

O processo de vulcanização dinâmica foi descrito pela primeira vez por Gessler [10] em uma mistura para a modificação do impacto do polipropileno utilizando borracha butílica clorada. Modificações importantes na técnica de mistura foram feitas posteriormente por Coran e Patel [11]. Basicamente o sistema consiste na dispersão de pequenas partículas do elastômero (diâmetro em torno de 1 – 2 μm), com alta densidade de reticulação, em uma matriz termoplástica. Essa morfologia, que deve permanecer durante a injeção do material na fabricação do artefato e durante a sua utilização, proporciona propriedades muito superiores às aquelas apresentadas por elastômeros tradicionalmente usados. Fischer [12] descreveu a obtenção de uma blenda, adicionando diferentes níveis de peróxidos em uma mistura fundida de EPDM/PP, verificando que apresentavam boas

características de processabilidade e de propriedades mecânicas, comportando-se como um TPE.

O surgimento do elastômero termoplástico PEBA, consistindo de segmentos rígidos de poliamida e segmentos flexíveis de poliéter, poliéster ou poliéteréster, levou a boas propriedades, tais como baixa densidade, boa resistência ao impacto, bem como flexibilidade em baixas temperaturas e também boa resistência a óleos, podendo substituir elastômeros convencionais em artefatos técnicos [8].

Na década de 70 surgiram os elastômeros termoplásticos poliolefínicos (TPOs), que consistem em uma simples blenda física de um elastômero olefínico e PP. Nessa mesma época foram desenvolvidos os elastômeros de copoliéster (COPE), copolímeros em bloco com segmentos alternados de componentes rígidos de cadeias curtas, tipo éster cíclico como tetrametileno tereftalato, e de segmentos flexíveis derivados de polipropileno glicol tereftalato [8].

Na década de 80 surgiram os elastômeros processados no estado fundido, *Melt Processable Rubbers* ou MPR, desenvolvidos pela DuPont.

Em 1981, a Monsanto Chemical. Co [7] comercializou uma linha de TPVs denominada Santoprene, baseada em um elastômero EPDM e PP, produzidos para competir com alguns tipos de elastômeros.

Em 1985, a mesma empresa lançou um segundo TPV, denominado Geolast, baseado em borracha nitrílica e PP. Esse TPV foi desenvolvido visando um material com melhor resistência a óleos do que os TPVs baseados em EPDM, e compete com os elastômeros convencionais nitrílicos e policloroprênicos, já que possuem resistência a óleos comparável [7]. Também o TPV desenvolvido à base de NBR com poliamida com variações no tipo e no teor de acrilonitrila e no tipo de poliamida e com diferentes sistemas de reticulação, plastificantes e cargas, apresentam bons resultados de resistência mecânica e a óleos [8].

Na década de 90, foram desenvolvidos elastômeros baseados em poliolefinas, utilizando copolímeros de etileno e alfa-olefinas (EAO) como resina pura ou em misturas com outros polímeros semi-cristalinos.

Em 2002, a Dow Corning lançou no mercado um novo elastômero termoplástico denominado “super TPV” [13], que consiste de um elastômero de silicone reticulado inserido em uma matriz de poliamida ou poliuretano, designada TPSiV.

Esse TPV combina o desempenho em alta temperatura do silicone e a processabilidade e a resistência térmica e química dos plásticos de engenharia. Super-TPVs desenvolvidos em 2003 foram obtidos com uma matriz de poliamida e elastômero acrílico, os quais combinam alta resistência térmica e a óleos, por períodos de 3000 horas a 150°C, podendo atingir picos de até 175°C.

Podem ser fornecidos em escala de dureza Shore A entre 70 – 90.

Em 2004, a DuPont desenvolveu uma família de TPVs de engenharia - *Engineering TPV ou ETPV* [14], que combinam um copoliéster como matriz e um elastômero altamente reticulado como fase dispersa, sendo um copolímero de acrilato de etileno (AEM).

Os ETPVs podem ser moldados ou extrudados e apresentam dureza Shore A entre 60 e 90, sendo termicamente estáveis e com elevada resistência a óleos (100 horas a 150°C).

TPEs e TPVs com resistência a ultravioleta e/ou com propriedades antichama, não higroscópicos e com diferentes durezas, são produtos atualmente disponíveis no mercado; também TPVs formulados para uso no segmento automotivo com excelente adesão a estruturas metálicas sem necessidade do uso de adesivos ou de dispositivos de fixação estão sendo comercializados.

O surgimento de novos polímeros a partir da utilização de matérias-primas de fontes renováveis, tais como o etanol e o amido, para substituir total ou parcialmente os derivados da cadeia petroquímica já estão sendo aplicados em vários segmentos da indústria de transformação.

Estudos com amido termoplástico [15] indicam o seu emprego em utensílios biodegradáveis de baixo custo e ciclos de vida curtos.

Na produção do Hytrel RS, um elastômero termoplástico desenvolvido pela DuPont, é utilizado um poliálcool derivado do milho que apresenta desempenho comparável ao mesmo TPE obtido via petroquímica [16].

Outro TPE desenvolvido pela DuPont, Sorona, contém 20 a 37% de material de fonte renovável (a partir do milho) e apresenta desempenho semelhante ao Polibutileno Tereftalato (PBT); este mesmo produto obtido de fonte renovável e modificado com fibras apresenta características de plástico de engenharia de alta performance [17].

2.2. TIPOS DE ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS

Os TPEs são definidos pela norma ASTM D 1566 como uma família de materiais semelhantes à borracha, mas que, ao contrário da borracha termofixa convencional, podem ser processados e reciclados como materiais termoplásticos [3]. Um elastômero convencional, tanto um natural quanto um sintético, sofre reação química de reticulação durante a moldagem chamada comumente de cura ou vulcanização. Devido a essa reação de reticulação, esses materiais não podem ser processados em equipamentos normalmente utilizados para termoplásticos. O tempo necessário para ocorra a reação de vulcanização depende de muitos fatores, podendo chegar até a várias horas. Os TPEs processados por injeção e extrusão usados para termoplásticos, por não terem a etapa de reticulação, podem ter ciclos muito rápidos, de poucos segundos. Os TPEs têm sido utilizados em uma grande variedade de aplicações devido ao fato de apresentarem boa resistência mecânica e principalmente pela possibilidade de reciclagem. A importância dos TPEs em termos de reprocessamento é muito grande, uma vez que podem ser reprocessados em até 5 vezes sem perda significativa de suas propriedades [7]. Os *grades* de TPEs são freqüentemente caracterizados por sua dureza, resistência à abrasão, deformação permanente a compressão e uso.

A Figura 2, mostra comparativamente num quadro as duas faixas de dureza Shore A e D dos elastômeros, dos TPEs e plásticos rígidos. Nos elastômeros convencionais a dureza varia de 20 a 90 Shore A.

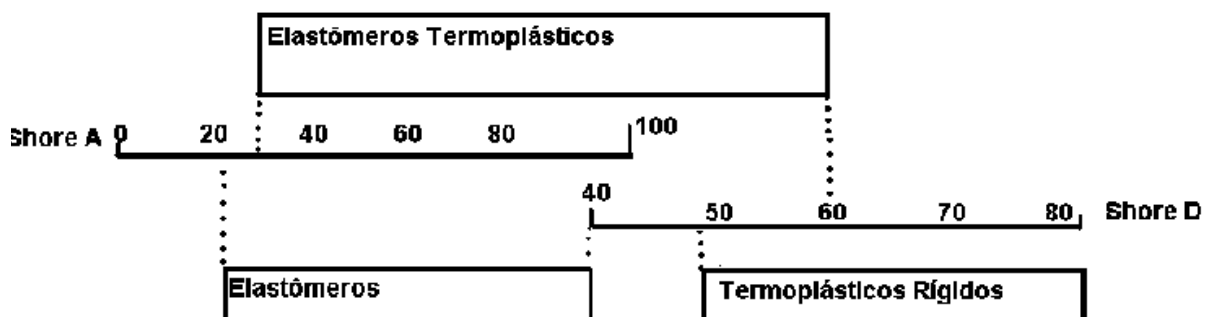


Figura 2. Quadro comparativo de dureza de elastômeros, plásticos rígidos e TPEs

De acordo com a norma ASTM D 2240, para materiais mais rígidos, a leitura da dureza acima de 90 Shore A deve ser feita na escala Shore D. Assim, os termoplásticos rígidos apresentam durezas superiores a 45 Shore D. Por outro lado, a família dos TPEs apresenta um intervalo de dureza muito mais abrangente, iniciando em valores em torno de 30 Shore A e finalizando em 60 Shore D [18].

Outra propriedade interessante dos TPEs é a sua elevada flexibilidade e resiliência, que são similares às da borracha convencional vulcanizada, além da baixa densidade. Devido à excelente resistência ao impacto, alguns TPEs já estão sendo utilizados em substituição aos termoplásticos [19].

A primeira aplicação importante dos TPEs foi em substituição aos elastômeros vulcanizados, e as vantagens econômicas de se eliminar as etapas de preparação do composto com cargas, plastificantes, agentes de reticulação, e a etapa de reticulação propriamente dita, levou a um rápido crescimento da utilização dos TPEs [8]. O fato de que os TPE's não requerem a etapa de reticulação do artefato é a maior razão para o seu sucesso.

A Figura 3 mostra um quadro esquemático das diferentes classes de TPEs, incluindo desde aquelas de uso geral até as aplicadas como plásticos de engenharia, bem como as de altíssima performance.

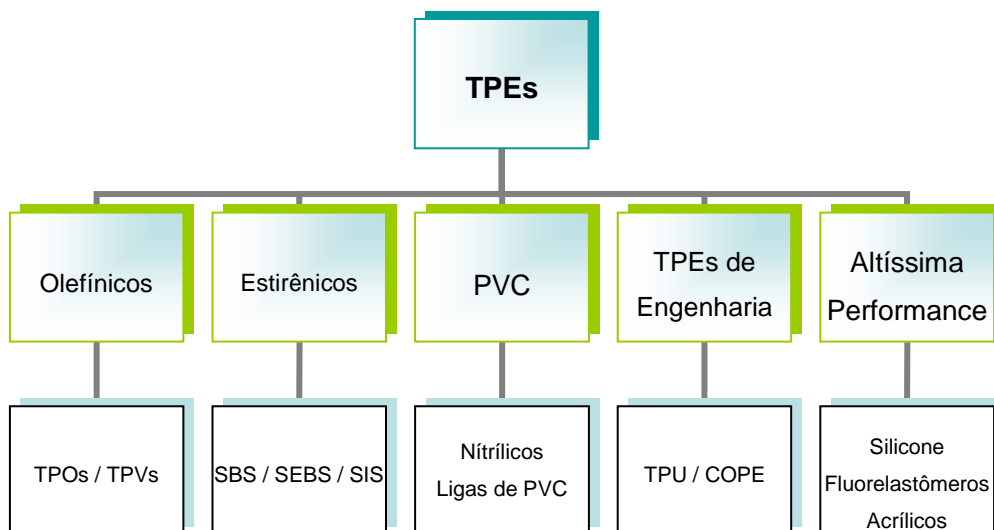


Figura 3. Quadro esquemático dos tipos de TPEs

As aplicações dos TPES dependem das suas propriedades, as quais são determinadas pela composição, estrutura das fases constituintes e estrutura molecular. Dentre as diferentes classes de TPEs as que mais tem se destacado são as descritas a seguir.

Copolímeros de bloco de estireno (TPE-S): São copolímeros em bloco constituídos por segmentos rígidos e flexíveis. Os copolímeros em bloco estirênicos são os TPEs mais utilizados, representando 45% do consumo total de TPEs [8]. Sua arquitetura molecular consiste de blocos terminais termoplásticos rígidos de poliestireno (PS) e bloco central elastomérico flexível (polibutadieno, poli-isopreno, por exemplo) que conferem características borrachosas ao produto. Entre eles podemos citar copolímero de estireno / butadieno / estireno, (SBS), o copolímero de estireno / isopreno / estireno, (SIS), o copolímero de estireno / etileno / butileno / estireno (SEBS) e o copolímero de estireno / etileno / propileno (SEP).

Poliiolefinas termoplásticas (TPOs): Esses materiais são blendas de PP e de borracha EPDM, em geral não reticulada. Em alguns destes produtos, a borracha pode apresentar um baixo grau de reticulação para aumentar a resistência térmica e a resistência à compressão. São empregadas em aplicações onde há necessidade de aumento de tenacidade com relação aos copolímeros convencionais de PP, tais como em pára-choques e painéis de automóveis. Apresentam dureza em torno de 80 Shore A, com baixas características elastoméricas.

Usualmente os TPOs são constituídos por misturas físicas dos dois polímeros preparadas mecanicamente, porém atualmente já é possível a preparação das blendas em reator, a partir das novas tecnologias de catalisadores de coordenação [20].

Poliuretanos termoplásticos (TPUs): São copolímeros em blocos (segmentados), do tipo AB, onde A pode ser um poliéter ou um poliéster e B contém um grupo uretano [8]. Os segmentos de poliéter ou poliéster são segmentos flexíveis e amorfos, enquanto que os segmentos uretânicos, obtidos da reação entre um diisocianato e um diol, são segmentos rígidos e cristalinos. São usados em aplicações onde o produto necessita de excelente resistência ao rasgo, à abrasão e resistência à fadiga por flexão. Exemplos incluem solados de calçados, esteiras industriais, cabos e fios. A dureza típica desses materiais situa-se na faixa de 80 Shore A.

Copoliésteres termoplásticos (COPEs): São, também, TPEs constituídos por copolímeros em bloco, contendo segmentos rígidos e flexíveis alterados, onde os segmentos rígidos são constituídos por poliésteres como o poli(1,4-tereftalato butanodiol) e os segmentos flexíveis possuem cadeias carbônicas mais longas. São empregados quando há necessidade de elevada resistência química e à temperatura (> 140°C). Exibem boa resistência à fadiga e ao rasgo, por isso são usados em componentes moldados por sopro de porta-malas, cabos e fios para aplicações automotivas, bem como em mangueiras industriais. Nos COPEs a dureza também é elevada, situando-se entre 85A e 75D.

Elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPVs): Os TPVs foram um desenvolvimento natural dos TPOs, sendo constituídos em sua maioria por PP e elastômero EPDM a qual é vulcanizado durante o processamento da mistura ou dinamicamente durante a etapa de preparação. Por serem objeto de estudo deste trabalho, serão os únicos TPEs a serem abordados em maior profundidade nesta revisão bibliográfica.

2.3 TPVS - ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS VULCANIZADOS

A produção de composições elastoméricas – plásticas consiste em incluir partículas elastoméricas vulcanizadas em uma matriz plástica no estado fundido processáveis pelo método chamado “vulcanização dinâmica”. A vulcanização dinâmica é a rota para a obtenção de novos elastômeros termoplásticos, os quais têm propriedades tão boas ou, às vezes, melhores que as propriedades de copolímeros elastoméricos em blocos. Os elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPVs) constituem uma classe especial de TPEs introduzidos no mercado na década de 70 [10-12]. Termoplásticos Vulcanizados (TPVs): é um TPE com uma fase borrachosa reticulada quimicamente, durante o processamento da mistura, dito, vulcanização dinâmica. Vulcanizados termoplásticos é essencialmente uma dispersão fina de borracha altamente reticulada em uma fase contínua de outro polímero. Podem ser processados como os termoplásticos e ter propriedades similares a borrachas convencionais vulcanizadas [3].

Basicamente, os TPVs são blendas de um termoplástico com um elastômero, nas quais o componente elastomérico é vulcanizado *in situ* durante o processo de mistura no estado fundido, sob ação de alto cisalhamento e elevada temperatura

[10,21]. A vulcanização dinâmica do elastômero no TPV faz com que o material reticulado constitua a fase dispersa, mesmo nos casos onde o elastômero é o componente majoritário, isto é, esteja presente em uma fração volumétrica superior a 0,5 [10,12,22-25]. O aumento na viscosidade do componente elastomérico durante a vulcanização afeta a continuidade das fases e promove a sua inversão, de modo que a fase majoritária se torne a fase dispersa. O componente termoplástico, apesar de estar presente em menor proporção, continua sendo a fase contínua, preservando dessa maneira a facilidade de processamento dos TPVs. Altas concentrações volumétricas do elastômero são necessárias para que o TPV resultante se comporte como um elastômero [22]. As propriedades dos TPVs são influenciadas pela velocidade de cisalhamento durante o processo de mistura, pela proporção borracha / plástico, pelo sistema de reticulação utilizado, pela presença de aditivos, bem como pela densidade de reticulação. É importante notar que a comercialização desta tecnologia teve um forte impulso a partir da descoberta de composições baseadas em sistemas de reticulações com resinas fenólicas [10,26]. As composições preparadas desta forma apresentaram as seguintes características:

- redução da deformação permanente à compressão;
- incremento das propriedades mecânicas;
- melhoria da resistência à fadiga;
- um aumento na resistência ao ataque por fluídos tais como óleo quente;
- aumento da resistência a altas temperaturas;
- maior segurança de processamento;

2.3.1 Vulcanização Dinâmica

Em um processo, o qual chamou de vulcanização dinâmica, Gessler [10] preparou composições de um elastômero com um plástico semi-rígido contendo uma fração do elastômero parcialmente vulcanizada. Fischer [12] usou o processo de vulcanização dinâmica para preparar composições contendo quantidades variáveis de elastômeros de EPDM, nas quais grandes proporções do elastômero foram usadas e composições mais macias foram obtidas. Vulcanização dinâmica é um processo de mistura no estado fundido de um polímero termoplástico e um polímero borrachoso (borracha) que reagem gerando uma fase borracha reticulada

quimicamente, resultando em propriedades próxima as de borrachas termorrígidas quando comparadas às mesmas composições não reticuladas [3]. Os procedimentos para formação de TPVs baseados no uso de misturadores em batelada foram descritos por Coran e Patel [27]. O processo da vulcanização dinâmica pode ser descrito como um processo, no qual o termoplástico fundido e o elastômero são processados em um misturador interno, seguido da adição do sistema de cura, o qual é mantido por um determinado tempo para que se alcance uma homogeneidade da mistura processada. Em misturas de EPDM/PP utilizando DCP, observa-se uma diminuição no torque, o qual pode ser atribuído a um processo de degradação do PP promovido pelo peróxido. O progresso da reticulação pode ser monitorado através do torque da mistura [24,28]. Após o torque atingir um máximo o processo de mistura é mantido durante mais algum tempo, a fim de garantir uma boa dispersão. No final o material é descarregado do misturador, podendo ser extrudado, peletizado, moldado por injeção, etc [8]. A Figura 4 apresenta curva reológica torque versus tempo para TPV PP/mPE vulcanizado dinamicamente com diferentes teores de peróxido de dicumila [28].

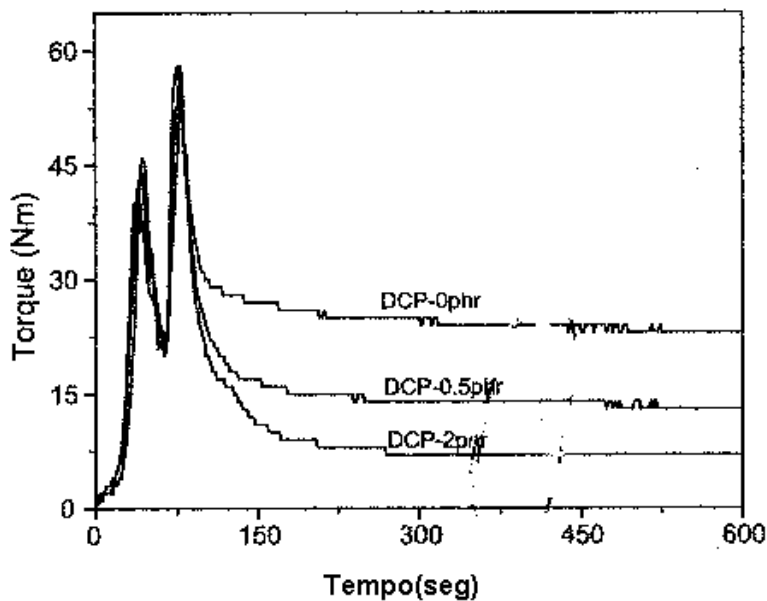


Figura 4. Curva reológica torque versus tempo de mistura de TPV PP/mPE (40PE;60PP) vulcanizado dinamicamente com diferentes teores de peróxido de dicumila[28].

O processo de vulcanização dinâmica é aplicável a combinações de vários elastômeros e termoplásticos. Coran e colab. [21] utilizaram essa tecnologia para a produção de composições de EPDM/PP altamente reticuladas. Nos TPVs a base de

EPDM/PP, existe uma afinidade entre os componentes resultando em um produto final com boas propriedades mecânicas [21,29]

Porém, na preparação de TPVs com produtos incompatíveis, como por exemplo polipropileno(PP) e borracha nitrílica (NBR), onde o PP é apolar e a NBR é polar, o uso de substâncias compatibilizantes favorecem a interação entre as diferentes fases [8,30]. Os efeitos da incorporação de um compatibilizante durante a vulcanização dinâmica tem sido relatado por Coran e colaboradores [27]. Geralmente é um copolímero em bloco contendo segmentos similares aos polímeros os quais serão compatibilizados. Ele age como um surfactante macromolecular e sua presença, durante a mistura, permite a formação de domínios muito pequenos [3]. O compatibilizante, tipicamente um copolímero em bloco ou graftizado, pode ser formado *in situ* durante o processamento da mistura fundida. Anidrido maleico, dimetilol fenol são alguns outros exemplos de agentes de compatibilização utilizados na preparação de TPVs [8,27,29-30]. No sistema PP e NBR, o uso do composto dimetilol fenol conhecido comercialmente como Resina SP 1045 pode ser utilizado para compatibilizar uma mistura da poliolefina com NBR [30], conforme mostra a Figura 5.

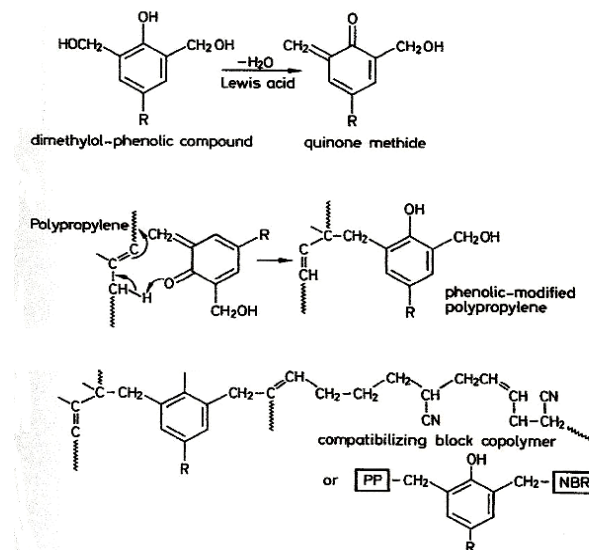


Figura 5. Esquema da reação de compatibilização entre o polipropileno e a borracha nitrílica utilizando o dimetilol fenol [8].

Mesmo uma pequena quantidade de compatibilizante pode diminuir o tamanho das partículas de elastômero e melhorar as propriedades mecânicas dos TPVs já que estas são dependentes da sua morfologia final. Esta compatibilização poderia

ser resultado da formação de copolímero em bloco de polipropileno com copolímero butadieno-acrilonitrila (PP-co-NBR).

Na prática, para cada 100 partes de PP são adicionadas de 1 a 4 partes do agente de cura fenólico na presença de 0,1 a 0,5 partes de um ácido de Lewis (SnCl_2), na temperatura de 180-190°C. Nesta etapa, o PP é modificado pelo agente de cura no estado fundido, seguido da incorporação de NBR por um tempo suficiente para a formação da blenda não vulcanizada. No início da mistura há a formação do copolímero em bloco PP-co-NBR que atua como um agente de compatibilização. O TPV é obtido pela adição ou incorporação na mistura de um agente de cura para a NBR que pode ser inclusive o agente de cura fenólico. Para exemplificar, também são utilizados como agente de compatibilização para modificar o PP, o ácido maleico ou anidrido maleico na presença de peróxido orgânico, como mostrado na Figura 6 [8].

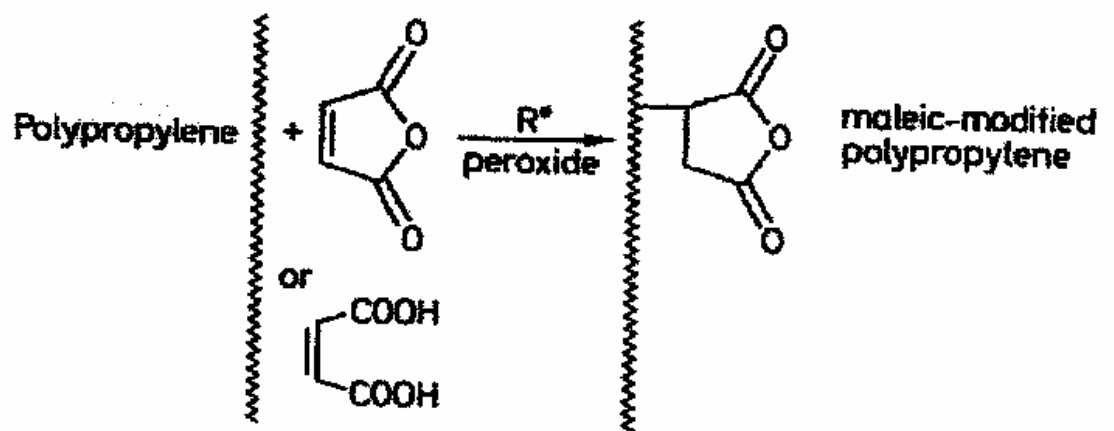


Figura 6. Esquema da modificação química do PP por anidrido maleico [8]

TPVs preparados com compatibilizantes incluem composições de borracha nitrílica e poliamida [31], borracha nitrílica carboxilada hidrogenada (HXNBR) e poliamida [32], poliuretano e poliamida [33]. Na preparação dos TPVs vários tipos de agentes de reticulação podem ser utilizados.

O sistema de reticulação escolhido pode ter efeito significativo nas propriedades finais do produto. Os componentes elastoméricos dos TPVs podem ser vulcanizados utilizando resina fenólica, peróxido, enxofre, maleimidas, derivado de

quinona [4,10,12,20-24,28-36], cujo mecanismo de interação com o elastômero está esquematizado na Figura 7 [36].

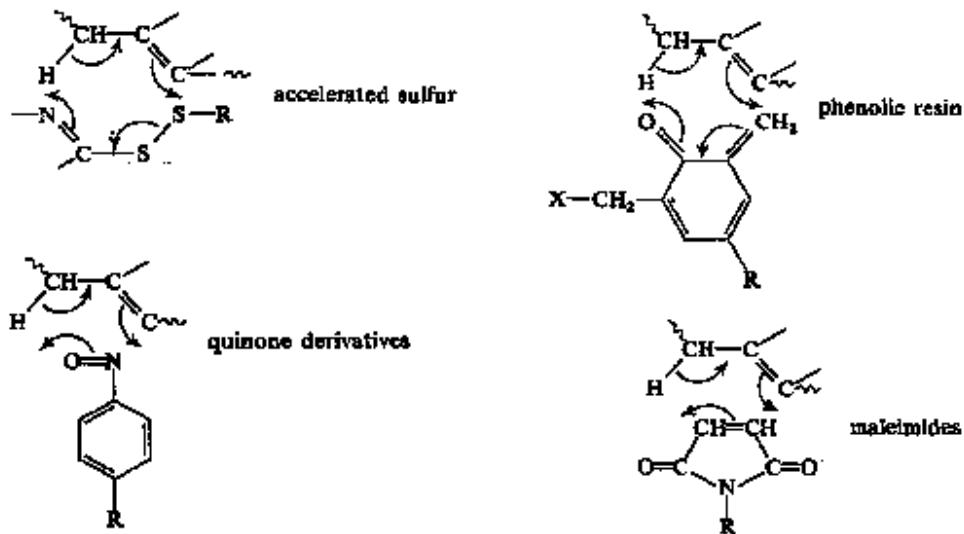


Figura 7. Mecanismo de ataque ao elastômero por diferentes agentes de cura [36].

Entre os agentes de cura que podem ser utilizados para promover a reticulação da fase elastomérica do TPV, está o enxofre, usado em composições preparadas com elastômeros, utilizando ativadores e aceleradores [4,20,34-39]. A Figura 8 mostra o esquema de reação de vulcanização da Borracha Natural com enxofre [36-40], a qual ocorre na faixa de temperatura de 120 a 180°C, havendo formação de ligações com 1 a 30 átomos de enxofre.

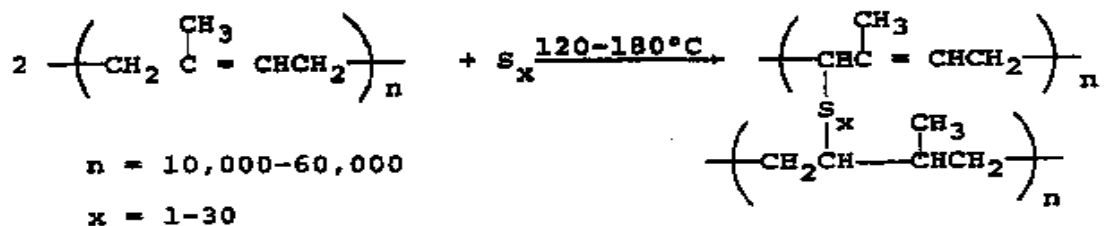


Figura 8 . Esquema da reação de cura da borracha natural com enxofre [40].

O sistema de cura com enxofre compreende os seguintes componentes: Ativadores, normalmente combinação de óxido de zinco e ácido esteárico que atuam como ativadores do(s) acelerador(es) e também para regular o pH do meio reacional. Aceleradores são substâncias que aceleram o processo de reticulação,

reduzindo o tempo para que o produto reticulado obtenha melhores características físicas.

TPVs baseados em PP e borracha EPDM reticulados com resina fenólica [4,10,12,20,41-42] utilizam um teor de metilol ao redor de 8,6% e doadores halogenados, como cloreto estanoso ou cloreto férrico [26] apresentando menor deformação permanente à compressão (DPC) e maior resistência a óleos do que TPVs vulcanizados com sistemas a base de enxofre ou peróxido. Um inconveniente no sistema de reticulação à base de resina fenólica é a formação de uma coloração bege mesmo sem uso de pigmento, devido aos subprodutos de reação que ocorrem com este sistema de cura.

Nakason [34] utilizou três diferentes sistemas de cura na preparação de TPVs de PP com borracha natural epoxidada, um com enxofre, outro com peróxido e um terceiro formado pela mistura ambos. Foi verificado que a viscosidade, a resistência mecânica e o alongamento dos TPVs preparados com a mistura dos agentes de cura foram superiores àqueles com os sistemas de cura individuais.

O tipo de agente de cura influencia no torque final das misturas como pode ser visto na Figura 9, a variação do torque em função do tempo para os três sistemas de cura. Esse melhor desempenho foi atribuído a formação de ligações entre as cadeias da borracha do tipo C-S, além ligações S-S, C-S e C-C [34].

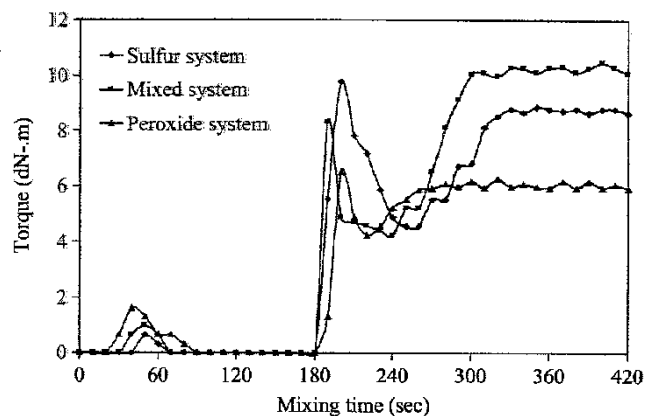


Figura 9. Efeito do tipo de agente de cura no torque final da mistura de 25% PP com 75% elastômero natural [34].

Huang e colaboradores [35] utilizaram diferentes sistemas de reticulação em composições de poliamida com EPDM e verificaram que os TPVs vulcanizados com enxofre apresentaram maior resistência à tração e alongamento na ruptura do que aqueles preparados com resina terc-butil-fenólica e peróxido de dicumila (DCP). Foi

verificado que tanto a resina fenólica quanto o peróxido reagiram com a fase poliamida, causando sua degradação e diminuindo as propriedades. Os autores verificaram, também, que um aumento na concentração de enxofre produzia um aumento no grau de reticulação e melhoria nas propriedades mecânicas até um certo limite. Em concentrações muito elevadas de enxofre o alto grau de reticulação aumentava o tamanho das partículas de borracha, acabando por diminuir a resistência à tração e o alongamento na ruptura. Em artigo publicado em 2002, Karger-Kocsis e colaboradores [43] descrevem a preparação de TPVs baseados em LDPE e borracha de pneus pós-uso, acrescidos de borracha virgem. Primeiramente, o resíduo de pneus foi previamente degradado termo quimicamente. Os autores utilizaram enxofre e DCP como agentes para a vulcanização dinâmica da fase elastomérica e verificaram que a cura com enxofre produziu melhores resultados que a cura com peróxido, tendo atribuído esse resultado à formação de ligações de enxofre entre a borracha virgem e a borracha reciclada através das ligações duplas da primeira. A densidade de reticulação também tem efeito marcante nas propriedades dos TPV's e a densidade de reticulação é controlada pelo tipo e quantidade de agente de cura usado durante a vulcanização dinâmica [4].

2.3.2 Morfologia dos Elastômeros Termoplásticos Vulcanizados

A morfologia do TPV tem papel importante no controle e definição das propriedades físicas e reológicas do material. O tamanho e a distribuição dos domínios da fase dispersa na matriz polimérica, bem como seu grau de reticulação, afetam as propriedades mecânicas dos TPVs [2,4,8,24,42,44]. Considerando que o grau de reticulação tem efeitos significativos na viscosidade e elasticidade durante o processo de mistura, diferentes sistemas de reticulação irão influenciar de forma diferenciados a morfologia final dos domínios elastoméricos. Conforme observado por Lai [28], a morfologia do TPV de PP com o copolímero (etileno-1-octeno) (PP/mPE) varia significativamente com o teor de peróxido de dicumila (DCP) utilizado na mistura, conforme se pode visualizar na Figura 10. Verifica-se que há uma mudança significativa dos domínios de borracha, removida por extração com solvente da superfície fraturada para as micrografias A (sem DCP) e B (0,2phr de DCP), onde as superfícies apresentam-se de forma cilíndrica e alongada, para uma

forma mais arredondada nas micrografias C (0,5phr de DCP) e D (1phr de DCP) e, finalmente, na micrografia E (2phr de DCP), observa-se superfície mais lisa e as frações não reticuladas tornam-se invisíveis.

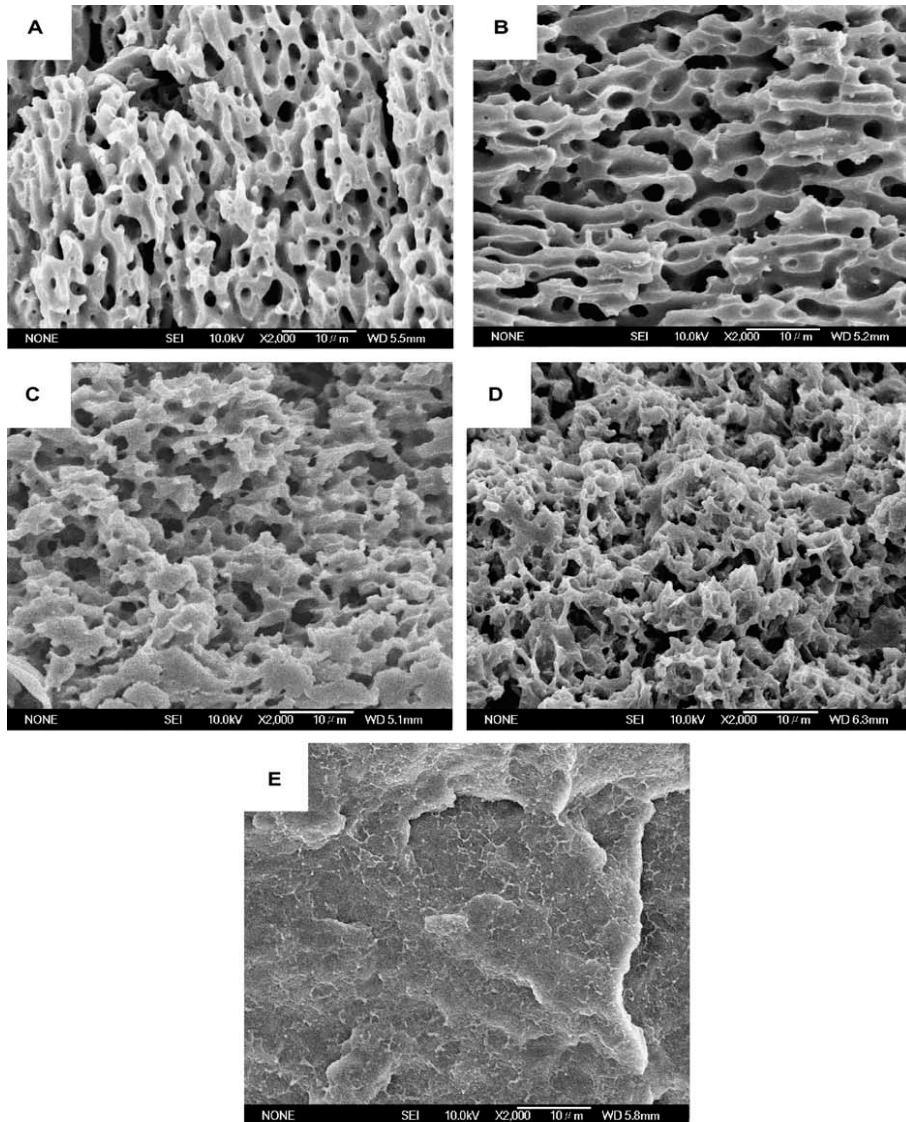


Figura 10. Micrografias de MEV do TPV PP/mPE reticulado com diferentes teores de peróxido de dicumila: (A) e (B) 0,2phr; (C) 0,5phr; (D) 1phr; (E) 2phr [28]

Os TPVs comerciais são geralmente constituídos por PP isotático e borracha EPDM mais um óleo extensor [4,24,28,42,45]. A fase elastomérica é normalmente reticulada com um sistema de cura a base de resol ativado. O tamanho típico das partículas de borracha desses TPVs é da ordem de 1 a 5 μm . Abdou-Sabet [26] descrevem as principais morfologias encontradas em blendas de PP e EPDM, as

quais dependem da composição e da extensão da reticulação. Para as blends EPDM/PP, três principais morfologias são possíveis, dependendo da composição:

1. Morfologia de partículas de elastômero dispersas na matriz contínua de PP, constituindo sistemas de duas fases;
2. Morfologia de fases co-contínuas dos dois componentes;
3. Morfologia de partículas de PP dispersas na fase contínua elastomérica.

A evolução da estrutura desenvolvida durante a vulcanização dinâmica da blenda de EPDM/PP exemplificada na Figura 11, comparativamente àquela de uma simples mistura destes componentes no estado fundido, no qual o elastômero passa da forma contínua ou matriz para fase dispersa, devido à vulcanização [46].

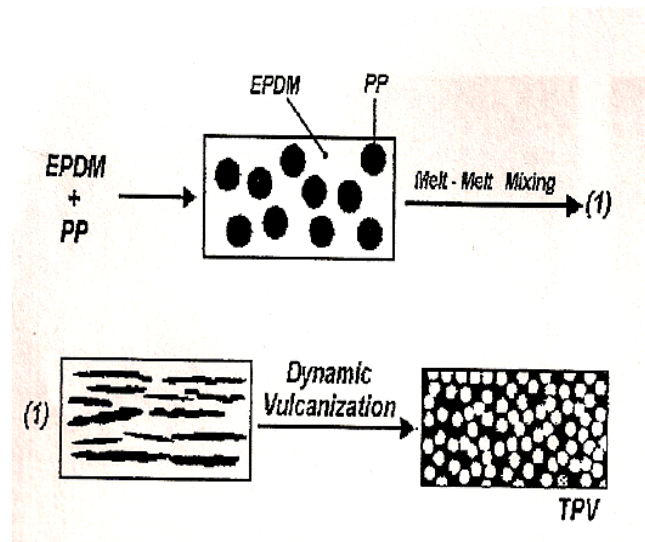


Figura 11. Partículas dispersas de elastômero na matriz contínua plástica [46]

Blendas de EPDM/PP obtidas com agente de cura fenólico apresentam duas fases co-contínuas nos estágios iniciais do processo de cura dinâmica. Com a continuidade da reticulação, acontece a inversão de fase e, no final do processo, o elastômero encontra-se como partícula vulcanizada dispersa na matriz de PP. A morfologia com partículas de elastômero dispersas é também observada para blends de EPDM/PP altamente reticulado, mesmo tendo 80 % em peso de EPDM [7,9,11,26,29]. Dependendo do estado de cura, o elastômero reticulado forma uma fase contínua ou discreta. Essa característica morfológica de ter uma fase contínua de PP com partículas de um elastômero reticulado é a chave para obtenção de blends que exibem propriedades físicas comparáveis a elastômeros vulcanizados e com a processabilidade de um termoplástico.

2.3.3 TPVs modificados com carga

O uso de cargas inorgânicas para melhorar propriedades das blendas poliméricas tem sido muito difundido na produção de materiais de alta performance, podendo melhorar características de rigidez, processabilidade e temperatura de distorção térmica.

Há um aumento na dureza e resistência a tração, diminuição do alongamento e da termoplasticidade das composições, bem como redução de custos. As cargas têm como efeito expandir a fase elastomérica em blendas, melhorando a rigidez [8,20,47]. A ação das cargas pode ser atribuída a vários mecanismos. Em um destes mecanismos, as cargas atuam principalmente através do volume que ocupam na rede polimérica. Os segmentos do polímero que estão fixados à superfície da carga causam uma certa imobilidade na rede polimérica, aumentando a rigidez. A distribuição uniforme e a boa dispersão da carga na matriz polimérica são especialmente importantes a fim de garantir a uniformidade das propriedades dos materiais. Distribuição e dispersão pobres da carga na matriz polimérica podem levar a domínios de carga no material polimérico, diminuindo as propriedades mecânicas. A melhoria da resistência mecânica observada em composições que utilizam cargas é devida principalmente a boa interação entre a superfície livre da carga e o polímero.

As cargas são os aditivos mais utilizados em composições de TPVs, usadas com a finalidade de mudar propriedades específicas [8,42]. A adição de cargas reforçantes como negro de fumo, sílica, talco, etc. promovem um aumento na dureza do composto, bem como na tensão de ruptura e no módulo, com decréscimo no alongamento de ruptura e na deformação permanente [4,20,36,48-49]. Caulim é utilizado como carga em materiais poliméricos destacando-se algumas propriedades como melhoria na resistência mecânica, inchamento em óleos, estabilidade dimensional e custo.

O caulim é um silicato de alumínio hidratado, com estrutura hexagonal com fórmula química $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, resultante da decomposição de feldspatos e aluminas-silicato e seu principal constituinte é a caulinita. Todos os íons da caulinita são incolores; o cristal da caulinita é incolor e seu pó constituído por cristais incolores é branco, e a cor branca é a principal responsável pelo seu uso na indústria [50-51]. A superfície dos cristais de caulinita é constituída por ânions, de

um lado OH^- e de outro O^{2-} como mostrado na Figura 12, conferindo-lhe um caráter hidrofílico. Assim, a dispersão deste aditivo em polímero não é muito satisfatória.

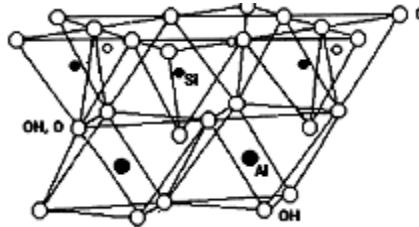
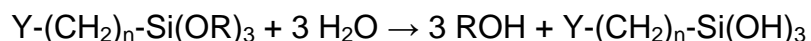


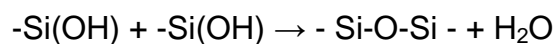
Figura 12. Representação esquemática da estrutura da caulinita [51].

A fim de melhorar a dispersão, deve-se promover a interação entre a superfície da carga e a matriz polimérica através do tratamento por revestimento. A matriz fundida deve molhar a superfície dos cristais da caulinita e deve haver a estabilização da dispersão após separação dos floculos por cisalhamento mecânico das misturas iniciais de caulim e polímero. Um destes tratamentos é o de silanização, feito em meio aquoso.

Os silanos usualmente empregados como agentes de acoplamento, são moléculas tetrafuncionais com a fórmula geral $\text{Y}-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{OR})_3$ onde Y e R são grupos orgânicos e R é hidrolisável [48]. O silano é hidrolisado na presença de água, acontecendo a reação:



Pode ocorrer reação de condensação entre os grupos $\text{Si}(\text{OH})$ vizinhos na superfície do argilomineral, aumentando a cobertura de silano e o caráter lipofílico da superfície:



O mecanismo de transformação da superfície dos cristais de caulinita através da silanização está demonstrado na Figura 13.

Silanos (em especial), titanatos e sais de aminas são compostos comerciais usuais para essa finalidade. O caulim revestido com um silano aumenta a resistência ao calor e à deformação com a temperatura de poliamidas (náilon 6,6) e modifica a anisotropia de polímeros parcialmente cristalinos, tais como poliamidas e poliésteres

[49]. Em polipropileno, o caulim melhora a resistência aos arranhões ("scratches"), o que é muito útil em aplicações no interior de automóveis; melhora também propriedades como tensões de ruptura à flexão e à tração em compósito polímero-caulim [50-51].

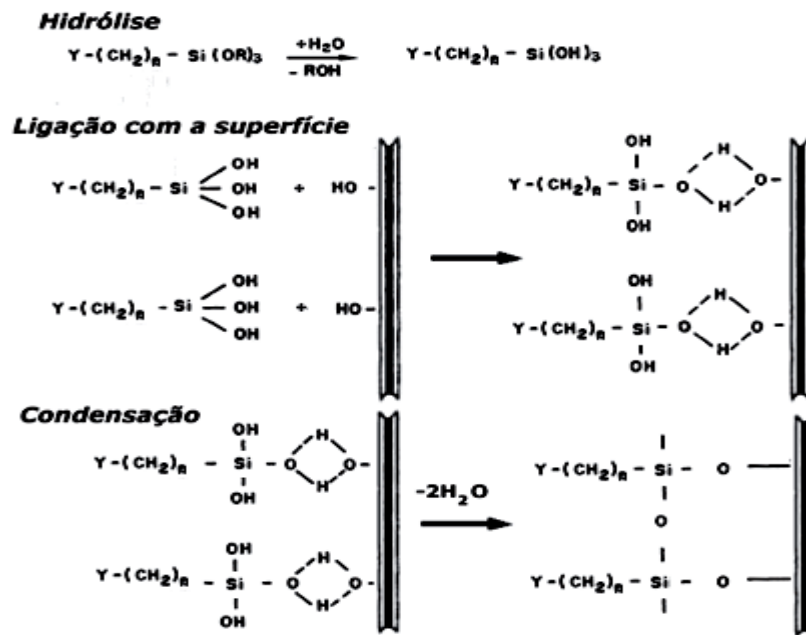


Figura 13. Representação esquemática do mecanismo de transformação da superfície dos cristais de caulinita através da silanização em meio aquoso [49]

Por outro lado, caulins calcinados entre 600 e 900 °C e micronizados, são constituídos de metacaulinita ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), e são usados como cargas em composições poliméricas, tendo como característica o aumento de dureza nestes materiais. Os caulins comparativamente às outras cargas oferecem um conjunto de propriedades como a boa resistência ao ataque químico por ácidos e álcalis, uma faixa ampla de granulometria, e também o tratamento com uso de modificadores de superfícies oferecem uma maior compatibilidade entre o polímero e a carga [49-50].

3.0 OBJETIVO

3.1 OBJETIVO GERAL:

Desenvolver um novo TPV à base de EPDM e PP modificado com caulim, utilizando-se enxofre como agente de cura.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- a) Comparar o desempenho dos TPVs de EPDM / PP reticulados com enxofre com uma formulação comercial reticulada com resina fenólica.
- b) Avaliar o efeito da adição de caulim nas propriedades dos TPVs de EPDM/PP reticulados com enxofre.
- c) Avaliar o efeito do tratamento do caulim com mercaptosilano.

4.0 EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

EPDM: Nordel IP 4770R, produzido com catalisador metalocênico, semicristalino, com viscosidade Mooney 70(ML 1+4 a 125 °C), com 70% de etileno, 5,0% de etilideno norborneno (ENB), doado pela Dow Química do Brasil S.A.

PP: Copolímero PCC 0412, índice de fluidez 3,5 g/ 10 min (230 °C / 2,16kg), doado pela Ipiranga Petroquímica

Irganox 1076 (Octadecil 3,5 di (terc)-butil-4-hidroxi-hidrocinnamato): antioxidante fornecido pela Ciba Additives.

Óxido de Zinco: BR 900, produzido pela Brasóxidos e fornecido pela Cyarubber.

Ácido Esteárico: ativador de reticulação, produzido e fornecido pela SGS – Oleoquímica.

Dissulfeto de Mercaptobenzotiazila,(MBTS): acelerador de vulcanização, fornecido pela Top Sul.

Dissulfeto de tetra metil tiuram(TMTD): acelerador de vulcanização, fornecido pela Top Sul.

Enxofre: agente de vulcanização, produzido e fornecido pela Petrobrás.

Caulim (Hidrosilicato de alumínio micronizado): fornecido pela Itatex Especialidades Minerais. Nome comercial: Saca C automotivo, pH 5,0, diâmetro médio de partícula de 0,4µm.

Caulim silanizado (Silicato de alumínio): com tratamento superficial com mercaptosilano, fornecido pela Itatex Especialidades Minerais. Nome comercial: Itasil 4341 – C1, pH 7,5, diâmetro médio de partícula de 0,3µm.

Todos os materiais foram utilizados como recebidos, e as fichas técnicas dos polímeros polipropileno e EPDM e do caulim encontram-se no anexo A.

4.2 PREPARAÇÃO FÍSICA DAS MISTURAS E PROCESSAMENTO

4.2.1. Formulações utilizadas

As formulações foram desenvolvidas utilizando phr (Part Hundred Rubber) e basearam-se em dados de literatura [8,10,12]. Foram preparadas 8 composições elastoméricas com diferenças em suas formulações sendo estas:

Composição A: EPDM/PP (blenda EPDM/PP)

Composição B: EPDM/PP/S

Composição C: EPDM/PP/S2C

Composição D: EPDM/PP/S3C

Composição E: EPDM/PP/S6C

Composição F: EPDM/PP/S2CS

Composição G: EPDM/PP/S3CS

Composição H: EPDM/PP/S6CS.

Simbologia:

S: sistema de reticulação à base de enxofre

2 : numeral que indica o teor em phr da caulim

C: caulim

CS: caulim silanizado

A formulação das composições utilizadas neste trabalho a base de PP e EPDM contendo 2, 3 e 6% de caulim silanizado ou não estão representadas na Tabela 1.

Tabela 1. Formulações das Misturas

Formulação (phr)	A	B	C	D	E	F	G	H
EPDM	70,0	70,0	70,0	70,0	70,0	70,0	70,0	70,0
PP	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Ácido esteárico	-	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70
Óxido de zinco	-	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50
Antioxidante	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Caulim	-	-	2,0	3,0	6,0	-	-	-
Caulim silanizado	-	-	-	-	-	2,0	3,0	6,0
MBTS	-	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
TMTD	-	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70
Enxofre	-	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40
Total	100,50	107,15	109,15	110,15	113,15	109,15	110,15	113,15
Densidade teórica, g/cm ³	0,88	0,92	0,93	0,93	0,95	0,93	0,93	0,95

4.2.2 Preparação das Misturas

A partir das proporções de cada componente de todas as formulações, foram definidas as quantidades em massa a serem introduzidas na câmara de mistura Haake Rheomix 200p, considerando que o seu volume é de 69cm^3 e o fator de enchimento de 75%. Sendo a densidade do EPDM de $0,87\text{ g/cm}^3$, do PP de $0,91\text{g/cm}^3$ e do antioxidante $1,02\text{g/cm}^3$, tem-se para um sistema contendo 70 phr de EPDM, 30 phr de PP e 0,5 phr de antioxidante, a densidade média de $0,88\text{g/cm}^3$. Esse valor de densidade foi utilizado para definir a massa total utilizada na preparação da blenda EPDM-PP. Sendo assim, a massa a ser usada no misturador será de: $(0,88\text{ g/cm}^3 \times 69\text{cm}^3 \times 0,75) = 45,5\text{g}$. As demais composições foram preparadas considerando a densidade das matérias-primas utilizadas e seus teores nas formulações para quantidade total de massa de $45,5\text{g}$. Um exemplo de cálculo de quantidade total de material para uma formulação é dado na Tabela 2.

Tabela 2. Exemplo de cálculo da quantidade total de material para uma mistura

Formulação	PHR	Densidade g / cm^3	Volume cm^3	Quantidade em gramas de cada matéria-prima para 45,5 g total usada no misturador
EPDM	70,0	0,870	80,46	28,90
PP	30,0	0,910	32,97	12,4
Antioxidante	0,5	1,02	0,49	0,21
Óxido de Zinco	3,50	5,57	0,63	1,44
Ácido Esteárico	0,70	0,85	0,82	0,29
Caulim	3,0	2,60	1,15	1,24
Enxofre	1,40	2,07	0,67	0,58
MBTS	0,35	1,34	0,26	0,15
TMTD	0,70	1,45	0,48	0,29
Total	110,15		117,93	45,5

$$\text{Densidade} = 110,15 / 117,93 = 0,93\text{ g / cm}^3$$

Neste trabalho foram preparadas composições de misturas de EPDM/PP conforme especificado na Tabela 3. Os componentes de cada mistura foram pesados individualmente em balança analítica e adicionados em sacos plásticos no

qual foram misturados manualmente, com exceção do enxofre, que foi adicionado somente no misturador, após a fusão da mistura.

Tabela 3. Composição das misturas

Composição	Forma de Preparo
EPDM-PP	PP com Antioxidante
EPDM/PP-S	PP com Antioxidante EPDM com Óxido de Zinco, Ácido Esteárico, MBTS, TMTD
EPDM/PP-S2C/3C/6C, EPDM/PP-S2CS/3CS/6CS	PP com Antioxidante EPDM com Óxido de Zinco, Ácido Esteárico, MBTS, TMTD, Caulim

4.2.3 Processamento das Misturas

As misturas foram processadas em uma câmara de mistura Haake Rheomix 200p, utilizando rotores contra-rotatórios. Todas as zonas com aquecimento elétrico foram ajustadas para operar à temperatura de 190°C. O tempo total de processamento das misturas foi de 9 minutos. As condições de processamento utilizadas, conforme a composição das misturas estão descritas a seguir:

Blenda EPDM/PP: com os rotores aquecidos, na rotação de 50 rpm, o PP e o antioxidante foram inicialmente introduzidos na câmara de mistura. Após a fusão do PP (2 minutos), foi adicionado o elastômero e o sistema foi mantido em processo de mistura por mais 2 minutos. Na seqüência, a velocidade de rotação dos rotores foi aumentada para 100 rpm e a mistura processada por mais 5 minutos. Ao final desse tempo as misturas foram passadas 10 vezes em um misturador aberto a 180°C, a fim de serem laminadas e obtidas na forma de placas.

As placas vulcanizadas para obtenção dos corpos-de-prova de todas amostras foram obtidas por compressão em uma Prensa Copé com pressão de vapor de 0,73MPa, a 190°C, por 10 minutos e a seguir resfriadas. Os corpos-de-prova foram cortados com um dispositivo (vazador) de acordo com ASTM D 412 tipo C.

TPV EPDM/PP/S: o procedimento foi similar ao anterior, sendo que os ativadores e os aceleradores da reticulação foram pré-misturados com a fase

elastomérica e introduzidos ao mesmo tempo na câmara de mistura, onde foram mantidos em processamento durante 3 minutos. Após, foi adicionado o enxofre e processado por mais 4 minutos com a estabilização do torque. A laminação dos produtos foi feita da mesma maneira que a blenda EPDM/PP.

TPV EPDM/PP/S com carga: o procedimento foi similar ao anterior, sendo que a carga (caulim) foi pré-misturada à fase elastomérica, juntamente com os ativadores e os aceleradores da reticulação, e adicionados juntamente na câmara de mistura. Os demais procedimentos foram idênticos aos da blenda EPDM/PP.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.3.1 Densidade

A densidade das misturas foi determinada em balança analítica conforme ASTM D 792-00 - Método B, utilizando como solvente álcool isopropílico.

4.3.2 Propriedades Mecânicas

As propriedades de tensão–deformação foram determinadas através de testes realizados à temperatura ambiente em uma máquina Emic Modelo 5000/1000, acoplada a um microcomputador contendo o programa TESC. Utilizou-se célula de carga de 5000N e velocidade de afastamento das garras de 500 mm/min. Os ensaios foram feitos conforme a norma ASTM D 412. Foram testados 5 corpos-de-prova de cada amostra e foram avaliadas as propriedades de tensão, deformação, módulo a 100%, 200% e 300%. O resultado reportado é o valor mediano das amostras testadas. A espessura dos corpos-de-prova foram medidos em um micrômetro Digimess 0,25

4.3.3 Dureza Shore A

O ensaio foi realizado conforme a norma ASTM D 2240, na temperatura ambiente. As medidas foram feitas utilizando um equipamento Woltest Modelo GS

709. A espessura mínima de 6mm para determinação de dureza para cada amostra foi obtida por empilhamento dos corpos-de-prova. Foram efetuadas 5 determinações de leitura de dureza Shore A para cada amostra com o tempo de medição de 2 segundos e o resultado reportado como o valor mediano das medidas efetuadas .

4.3.4 Caracterização Morfológica

As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido e submetidas a vapor de tetróxido de ósmio a 2% por 44 horas à temperatura ambiente para promover o contraste entre as fases, visto que o tetróxido de ósmio se ligará a dupla liga do EPDM. Em seguida foram cobertas com uma fina camada de ouro e examinadas por imagem de elétrons secundários (SEI) e elétrons retroespalhados (BEI) em um Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL Modelo JSM – 6060

4.3.5 Caracterização Térmica

As determinações do teor de carga foram realizadas num equipamento TGA modelo 2050V5.4^a - TA Instruments, com rampa de temperatura de 20°C/min, utilizando atmosfera de nitrogênio e faixa de temperatura de 20°C a 1000°C.

As medidas de temperatura de fusão (T_m) e temperatura de cristalização (T_c) foram determinadas num equipamento DSC modelo 1020 - TA Instruments, com rampa de temperatura de 10° C/min, utilizando atmosfera de nitrogênio e faixa de temperatura de -100°C a +200° C. O percentual de cristalinidade de cada amostra é determinado através de uma relação de proporção a partir da entalpia de fusão, conforme Equação 1 [2] . O valor de 209J/g foi utilizado como valor de referência para o PP 100% cristalino. Os valores da Temperatura de Fusão (T_m) e a entalpia de fusão (ΔH_f) foram determinados a partir da segunda corrida de aquecimento.

$$X_{C_{PP}} = \frac{\Delta H_{PP}}{\Delta H_{PP(100\%)}} \quad (\text{Eq.1}) \quad [2]$$

4.3.6 Caracterização Reológica

Os módulos de perda e de armazenamento e os valores de tan delta ($\tan \delta$) foram determinados em um equipamento DMA modelo 2980 V1.5B da TA Instruments, no módulo de flexão simples com frequência de 1 Hz, taxa de aquecimento de 2°C / minuto e faixa de temperatura de -120°C a + 200°C.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os TPVs foram avaliados com relação ao seu processamento para verificação do efeito e da ordem de adição dos componentes, do sistema de cura e da carga na sua processabilidade, também quanto a modificação do comportamento térmico do polipropileno, em função da adição de EPDM e caulim, devido ao efeito destes na cristalinidade, e quanto a morfologia final das misturas e propriedades mecânicas.

Os TPVs foram preparados utilizando-se uma proporção de EPDM/PP igual a 30/70(phr) visando a obtenção de composições mais elastoméricas. Considerando a natureza química dos polímeros, foi utilizado em todas as composições 0,5phr de antioxidante Irganox 1076, apropriado para poliolefinas.

5.1.Avaliação da preparação das misturas através das curvas de torque

Para definição das condições adequadas de preparação das composições, foram realizados diversos testes na câmara de mistura, mantendo-se constante a temperatura em 190°C. A massa total da mistura utilizada para as composições foi de 45,5g. Nesta etapa preliminar foram preparadas três misturas, cujas curvas reológicas estão mostradas na Figura 14.

Na mistura 1, todos os componentes (PP, EPDM e antioxidante) foram introduzidos juntos na câmara de mistura e mantidos em processamento durante 9 minutos a 100 rpm. Pode-se verificar pela curva de torque (Figura 14) que, no início do processamento, houve uma elevação do mesmo devido à introdução na câmara de mistura do material frio, que estava na temperatura ambiente, portanto, não fundido. Verifica-se que a partir do segundo minuto de processamento o torque se estabiliza, após a fusão dos materiais. Entretanto, a partir de aproximadamente 7 (sete) min se observou que o torque volta a aumentar rapidamente, muito provavelmente devido à degradação do EPDM por ação do calor e cisalhamento mecânico. O material obtido no final do processamento sob estas condições não se apresentou de forma uniforme, devido a uma má dispersão dos componentes. Portanto, a ordem de adição dos componentes utilizada nesta mistura não se mostrou adequada.

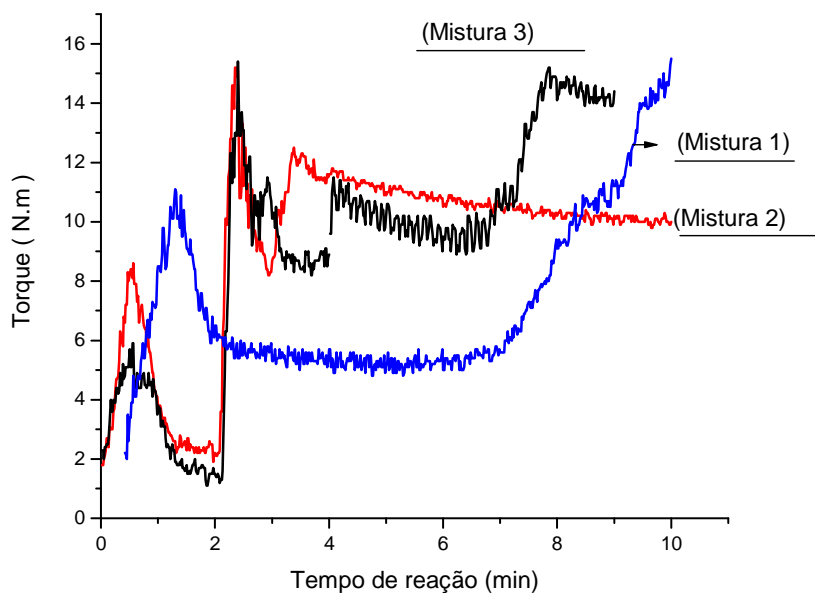


Figura 14. Curvas reológicas “Torque versus tempo” das misturas 1,2 e 3 de EPDM/PP.

Na mistura 2, para minimizar a reticulação do EPDM, introduziu-se inicialmente somente o PP e o antioxidante na câmara de mistura, a 190°C. Esses foram misturados a 50 rpm, por 2 (dois) minutos, até que a fusão do PP fosse concluída. A seguir, foi adicionado o EPDM e a mistura foi mantida em processo por mais 1 (um) min, sendo então a velocidade de rotação dos rotores aumentada para 100 rpm e mantida nestas condições por mais 6 (seis) minutos. A mistura final também não apresentou boa homogeneidade, apesar de se verificar que a incorporação do EPDM no PP no estado fundido não reduziu de forma significativa o torque, como pode ser visto na Figura 14. Nestas condições não se observou um aumento do torque a partir de 7(sete) min, como na mistura 1, o que mostra que neste caso não houve reticulação do EPDM conforme já descrito na literatura [51].

Na mistura 3, foi alterado o tempo de mistura dos componentes, a fim de se melhorar a dispersão destes; o PP e o antioxidante foram adicionados na câmara de mistura a 190°C e misturados a 50 rpm até a fusão do PP (2 minutos). Após foi adicionado o EPDM e o sistema mantido em processamento por mais 2 (dois) minutos, a 50 rpm. A seguir a velocidade de rotação dos rotores foi aumentada para 100 rpm e a mistura processada por mais 5 (cinco) minutos.

A curva reológica da mistura 3 (Figura 14) foi semelhante a da mistura 2 nos primeiros minutos, observando-se um decréscimo do torque mais acentuado no

intervalo de 3 a 4 min, o que pode ser devido a uma melhor mistura dos componentes. O acréscimo do torque após 4 min foi devido ao aumento da rotação, observando-se um patamar com um aumento posterior do mesmo, o que pode ser atribuído a uma melhor dispersão do PP no EPDM, com conseqüente aumento da viscosidade. Nesta condição, a mistura apresentou um aspecto final mais homogêneo.

A Figura 15 apresenta a curva de “Torque versus tempo” das misturas de PP/EPDM 4 e 5. Na mistura 4, após a fusão do PP (2 min), foram adicionados simultaneamente o EPDM mais os ativadores (ZnO e Ácido Esteárico) e o sistema foi mantido por mais 2 min a 50 rpm. Em seguida, a velocidade dos rotores foi aumentada para 100 rpm e foram então adicionados os aceleradores e o enxofre e a mistura processada por mais 5 min. A mistura final não ficou homogênea, o que indica que a ordem de adição adotada não favoreceu a incorporação dos componentes do sistema de cura na mistura no estado fundido dos polímeros. Na mistura 5, para uma melhor dispersão dos componentes, após a fusão do PP (2 min) foram adicionados simultaneamente o EPDM, os ativadores e aceleradores e a mistura processada por mais 3 min a 50 rpm. Em seguida, finalmente foi adicionado o enxofre e a velocidade dos rotores foi aumentada para 100 rpm sendo a mistura processada por mais 4 min.

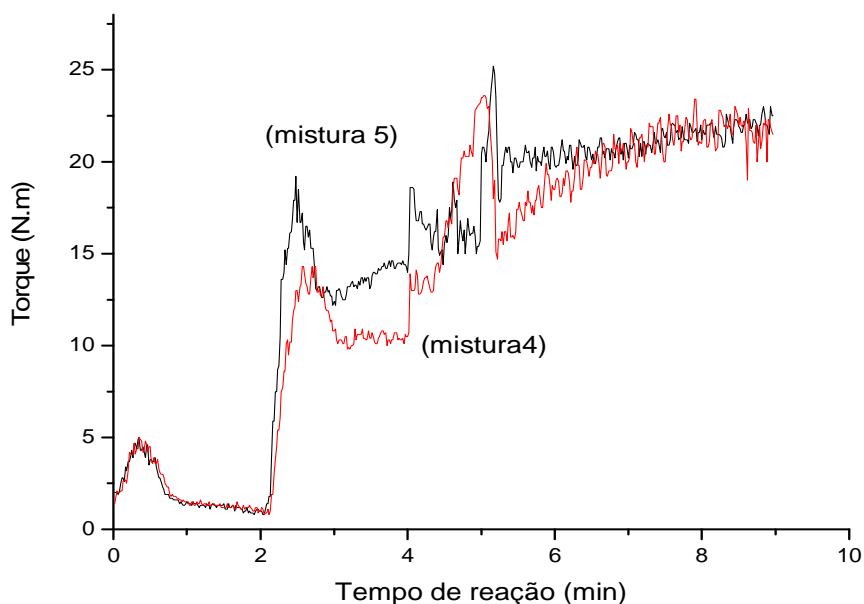


Figura 15 - Curvas reológicas “Torque versus tempo” dos TPVs EPDM/PP/S

Neste caso a mistura final ficou muito mais homogênea não apresentando pontos ou grumos do elastômero ou do antioxidante na massa. A curva de “Torque versus tempo” da mistura 5 apresenta um aumento progressivo do torque com picos relativos a adição dos componentes.

Uma vez que a mistura EPDM/PP obtido nas condições da mistura 5 foi a que apresentou melhor aspecto físico quanto à homogeneidade, sendo esta mais lisa e uniforme, as composições contendo o sistema de cura e a carga passaram a ser feitas seguindo este procedimento. No entanto, a laminação das misturas e sua moldagem foram feitas conforme descrito para mistura 3.

A preparação das mistura das composições utilizando carga foram feitas conforme a mistura 5, sendo que a adição da carga foi feita simultaneamente com o EPDM e os demais componentes, conforme pode ser visto na curva de torque versus tempo, mostrada na Figura 16. Verificou-se que a adição de caulim silanizado aumentou a viscosidade da mistura se comparada com as composições sem a incorporação deste aditivo.

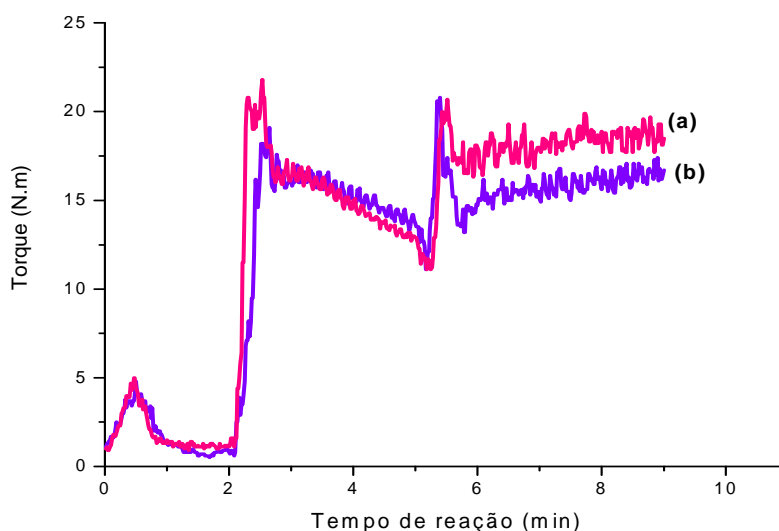


Figura 16. Curvas reológicas “Torque versus tempo” dos TPVs: (a) EPDM/PP/S2CS; (b) EPDM/PP/S2C.

Na composição com caulim observou-se que a viscosidade da mistura não teve aumento significativo comparado com a da composição com caulim silanizado, indicando que o tratamento de silanização deixa a composição mais viscosa e apresentando propriedades mecânicas superiores às demais.

5.2. AVALIAÇÃO DA INCORPORAÇÃO DE CAULIM NO TPV

Todas as composições preparadas conforme as ordens de adição 3 ou 5 foram analisadas por TGA para avaliação da homogeneidade da mistura, principalmente aquelas contendo carga.

A Figura 17 mostra termograma de TGA da amostra de TPV EPDM/PP/S, somente com sistema de reticulação, ou seja, sem carga. Observa-se que a composição é termicamente estável até 400°C, ocorrendo decomposição térmica dos polímeros com velocidade de degradação máxima a 487°C. O resíduo a 1000°C, para esta formulação foi de 2,6%.

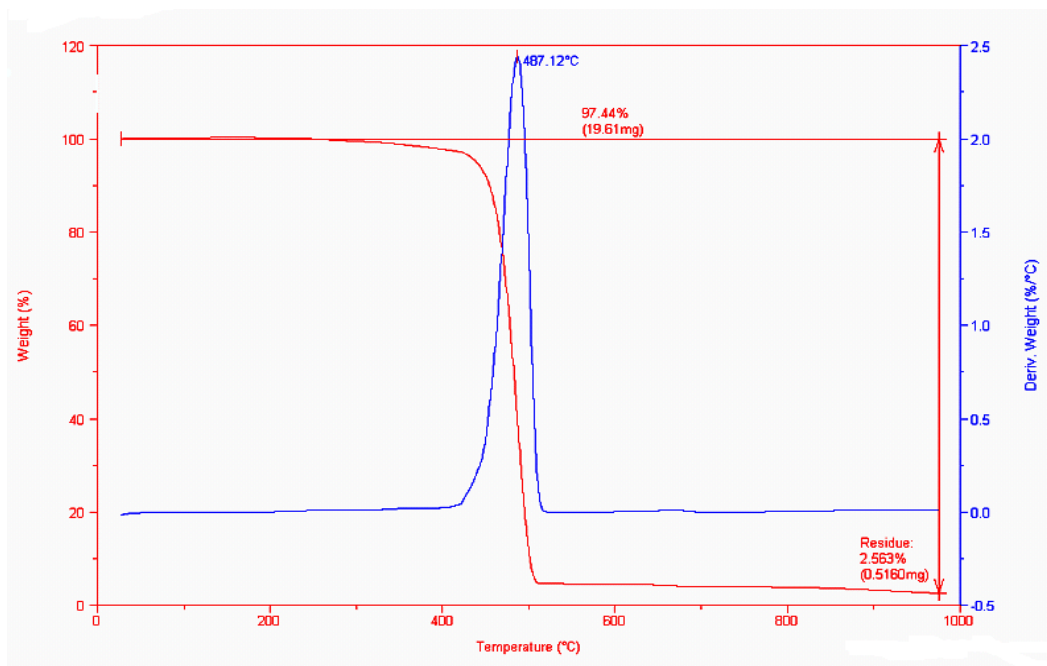


Figura 17. Termograma de TGA do TPV EPDM/PP/S

Os valores das temperaturas de decomposição máxima e o percentual de perda de massa nesta temperatura e o resíduo a 1000°C de todas as composições se encontram na Tabela 4. A temperatura de decomposição máxima das amostras de TPVs foi em torno de $487 \pm 2^\circ\text{C}$, conforme já observado para a decomposição de misturas de EPDM/PP [51].

A perda de massa das amostras e o resíduo em atmosfera de nitrogênio, no intervalo de temperatura analisado, foram coerentes com a formulação de cada

composição, observando-se que quanto maior o teor de carga ou componente inorgânico, menor o resíduo proveniente dos polímeros e sistema de reticulação, ou seja, aumentou o teor de carga, favoreceu a degradação dos componentes orgânicos.

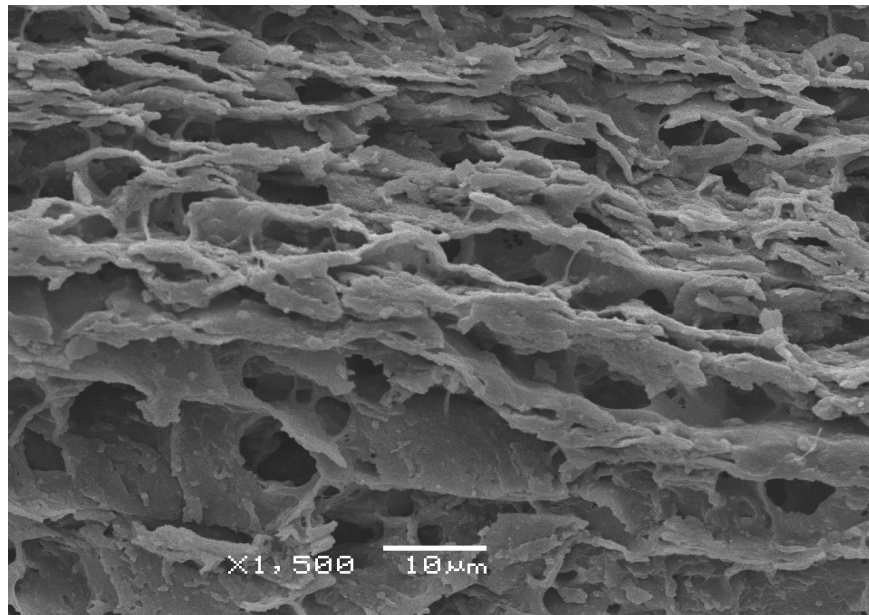
Tabela 4. Temperatura de decomposição máxima e percentual de perda de massa e resíduo dos TPVs de EPDM-PP

Amostra	Teor de caulim (phr)	Teor de caulim silanizado (phr)	T _{dec} máxima (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo a 1000 °C (%)
EPDM/PP/S	-	-	487	97,4	2,6
EPDM/PP/S2C	2,0	-	486	95,6	4,4
EPDM/PP/S3C	3,0	-	486	94,5	5,5
EPDM/PP/S6C	6,0	-	488	92,5	7,5
EPDM/PP/S2CS	-	2,0	486	95,0	5,0
EPDM/PP/S3CS	-	3,0	486	94,3	5,7
EPDM/PP/S6CS	-	6,0	485	92,3	7,7

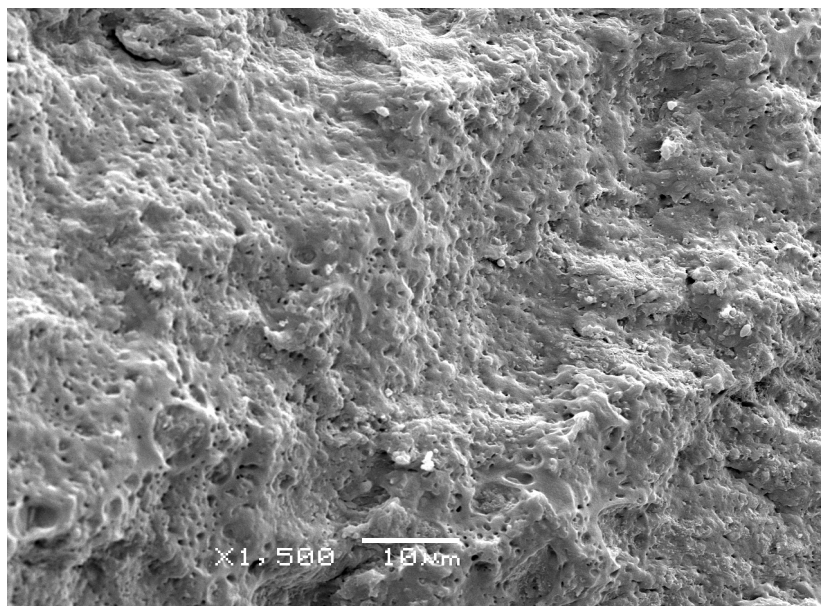
As formulações com caulim silanizado apresentaram percentual de resíduo levemente superior aos sistemas com concentrações similares de caulim não tratado, o que pode ser atribuído ao tratamento com silanos que é capaz de formar composições com maior resistência térmica [48,51].

5.3. AVALIAÇÃO DA MORFOLOGIA DOS TPVS

A vulcanização do EPDM pelo enxofre durante o processo de vulcanização dinâmica muda completamente a morfologia das blendas de EPDM/PP. A Figura 18 mostra as micrografias de microscopia eletrônica de varredura da blenda e do TPV de EPDM/PP, através das quais se observa que há uma inversão de fases entre o PP e o EPDM, pela mudança visual do tamanho, da forma e da distribuição de tamanho das partículas da fase dispersa.



(a)

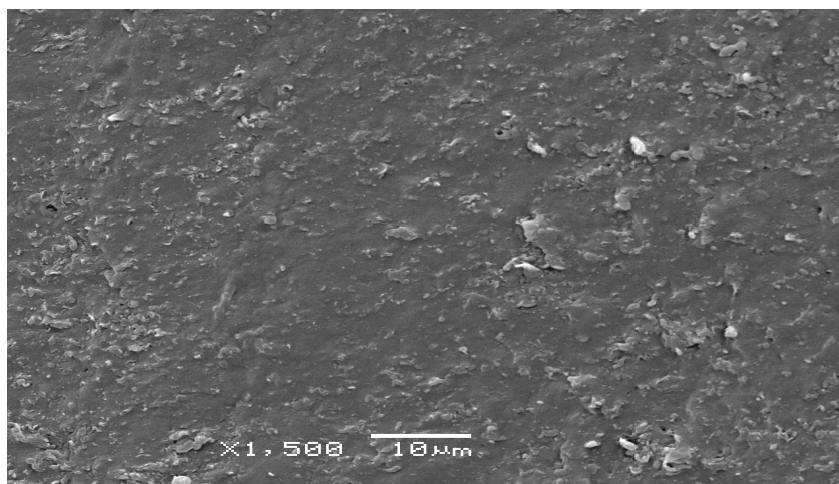


(b)

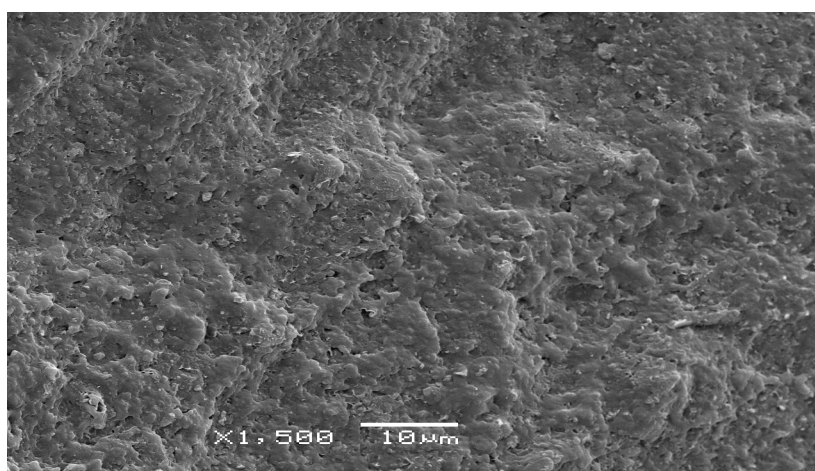
Figura 18 – Micrografias de MEV da blenda de EPDM/PP (a) e do TPV EPDM/PP/S (b).

Na Figura 18(a) a morfologia da blenda constitui-se em uma fase elástica com domínios relativamente grandes de polipropileno disperso. Durante a vulcanização dinâmica, devido ao processo, há uma contração de volume da fase elástica, que passa a formar os domínios menores dispersos na matriz do PP. Assim o processamento e a reticulação causam uma inversão de fases. A fase elástica dinamicamente vulcanizada durante o processo de mistura torna-se

mais viscosa que o PP, o que leva à modificação da morfologia da blenda, passando o elastômero a ser a fase dispersa na matriz do PP [4,22]. Observa-se na Figura 18(b) que a superfície fraturada apresenta-se dúctil indicando uma boa compatibilidade de PP e EPDM [25]. A Figura 19 mostra a morfologia dos TPVs com 2 phr de caulim e caulim silanizado.



(a)



(b)

Figura 19. Micrografias: (a) TPV EPDM/PP/S2CS; (b) TPV EPDM/PP/S2C.

Observa-se que o tipo de caulim modifica significativamente a morfologia dos TPVs. Verifica-se na Figura 19(a) uma maior uniformidade na superfície fraturada quando há a incorporação do caulim silanizado, não se observando mais claramente os domínios do elastômero disperso na matriz de PP. Neste caso, pode-se atribuir o tipo de morfologia observada ao fato de que o caulim silanizado possui uma excelente interação com o EPDM, causando um aumento de sua viscosidade com a

formação de domínios deste ainda menor [51]. Na Figura 19(b), a morfologia do TPV se mantém muito parecida com a do TPV de origem, o que se deve ao fato da menor interação entre o EPDM e o caulim. Neste caso, o caulim não muda de forma significativa a morfologia do TPV.

Foram medidas as densidades de todas as composições, as quais apresentaram valores coerentes com os componentes adicionados em cada sistema estudado. A Tabela 5 mostra os valores de densidade teórica e a real das composições preparadas e com os diferentes teores de caulim tratado e não tratado, comparativamente com a amostra comercial.

Tabela 5. Densidade das composições comparativamente ao produto comercial

	Caulim (phr)	Caulim Silanizado (phr)	Densidade teórica, g / cm ³	Densidade real, g / cm ³
EPDM/PP	-	-	0,880	0,881 ± 0,0007
EPDM/PP/S	-	-	0,920	0,921 ± 0,0007
EPDM/PP/S2C	2,0	-	0,930	0,932 ± 0,0009
EPDM/PP/S3C	3,0	-	0,930	0,931 ± 0,0008
EPDM/PP/S6C	6,0	-	0,950	0,950 ± 0,0009
EPDM/PP/S2CS	-	2,0	0,930	0,933 ± 0,0009
EPDM/PP/S3CS	-	3,0	0,930	0,932 ± 0,0008
EPDM/PP/S6CS	-	6,0	0,950	0,951 ± 0,0009
Comercial 201-73	-	-	0,980	

A composição EPDM/PP/S apresentou densidade superior à composição EPDM/PP devido aos componentes e aos teores adicionados (ativadores, aceleradores e agente de cura) que, vulcanizados dinamicamente, aumentaram esta propriedade. As composições preparadas com caulim e caulim silanizado nos teores de 2, 3 phr, apresentaram valores similares de densidade, porém superiores à composição EPDM/PP/S, devido à incorporação da carga.

Já as composições com 6 phr de caulim e caulim silanizado apresentaram valores de densidade superiores às demais composições devido ao maior teor de

carga adicionada. Comparativamente às composições estudadas, a amostra comercial, Santoprene 201-73 apresentou valor superior devido aos teores diferentes de EPDM/PP, ao sistema de reticulação empregado e aos aditivos utilizados.

5.4 EFEITO DOS COMPONENTES DA FORMULAÇÃO DO TPV NO COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS POLÍMEROS.

Tanto o PP como o EPDM (apesar de ser um elastômero) são polímeros semicristalinos e, portanto apresentam temperaturas de cristalização e fusão, como pode ser visto nos termogramas de DSC mostrados na Figura 20.

O PP (Figura 20A) cristaliza na faixa de temperatura de 60 a 112°C, com taxa de cristalização máxima em 97,6°C e, funde na faixa de temperatura de 140 a 175°C, com taxa de fusão máxima em 169,31°C (Figura 20B).

Na preparação do TPV, quando do resfriamento da mistura no final do processo, os domínios do EPDM reticulados e estáveis podem, assim como os componentes da mistura, afetar a cristalização do PP.

O EPDM (Figura 21) apresenta fusão dos cristalitos na faixa de 38 a 65°C com taxa de fusão máxima a 52,7°C como mostrado, o que significa que a temperatura ambiente, estes cristalitos existem e são menores que o comprimento de onda da luz visível, já que o polímero é transparente. Considerando-se que a cristalização das moléculas do EPDM ocorre com taxa de cristalização máxima a 15,81°C (Figura 22), na temperatura ambiente, co-existe um equilíbrio de fases cristalina e amorfa, ou um equilíbrio termodinâmico fusão-cristalização dos cristalitos.

A vulcanização do EPDM durante a preparação do TPV ou mistura com o PP, ocorre a 190°C, em cuja temperatura ambos polímeros se encontram no estado fundido ou amorfo viscoso. A reação de reticulação do EPDM ocorre no carbono β , vicinal à dupla ligação do dieno incorporado no terpolímero (baixo grau de incorporação), em segmentos da cadeia macromolecular não cristalizável. Após a cura do EPDM pelo enxofre a mistura é resfriada com conseqüente cristalização dos polímeros (PP e EPDM).

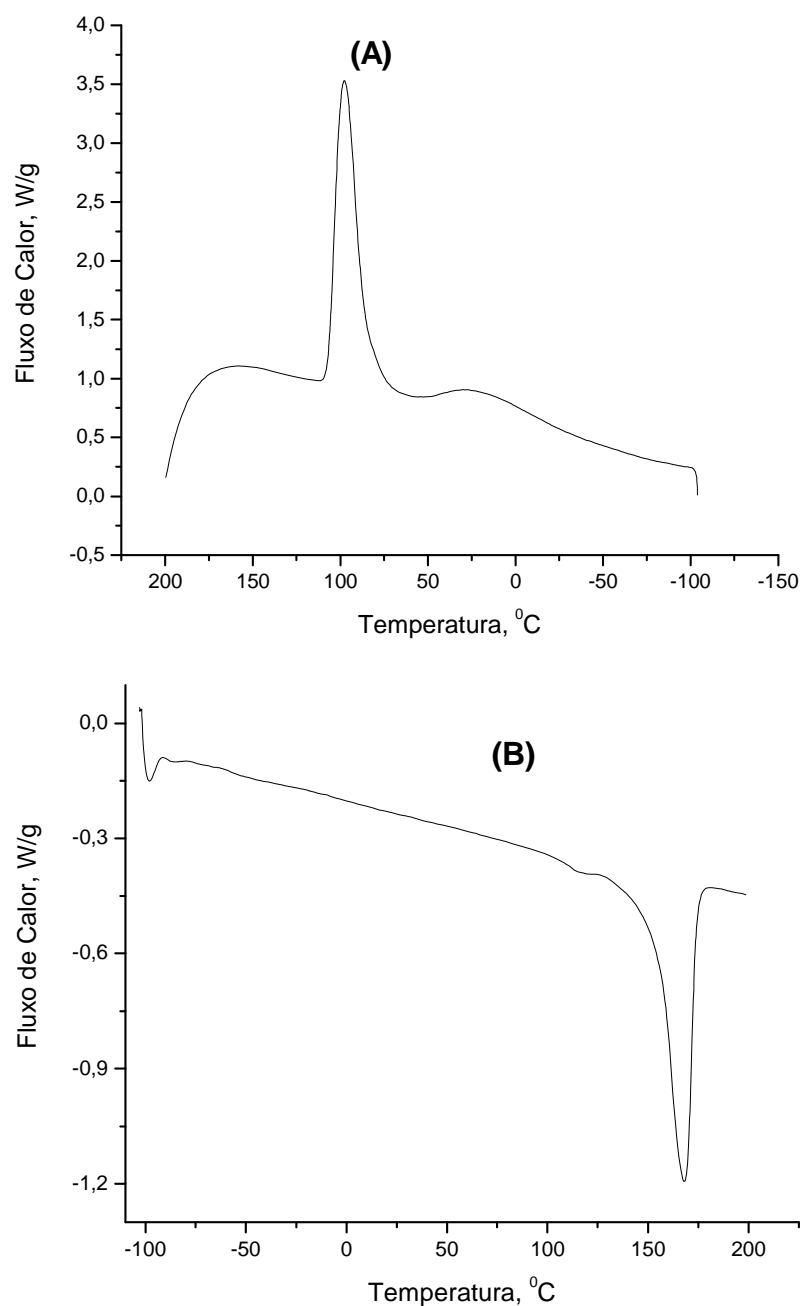


Figura 20. Termogramas de resfriamento (A) e de aquecimento (B, 2ª. Corrida) do polipropileno PCC 0412.

É possível que a reticulação das cadeias, bem como os componentes do sistema de reticulação, afetem a fração cristalizável dos polímeros. Assim, os TPVs foram avaliados quanto ao seu comportamento térmico para avaliar-se o efeito dos componentes do sistema de reticulação e do caulim, e conseqüentemente dos domínios do EPDM reticulados na cristalização do PP. Todas as amostras foram aquecidas e então resfriadas, obtendo-se as curvas exotérmicas, e re-aquecidas

novamente, obtendo-se as curvas endotérmicas da segunda corrida, de forma a eliminar a sua história térmica.

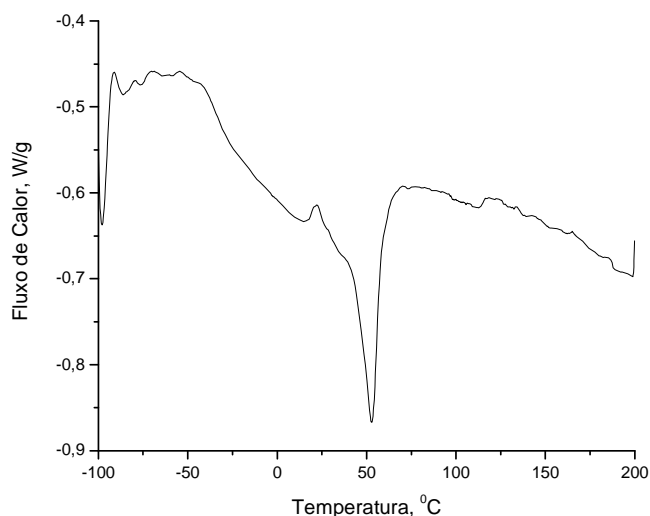


Figura 21. Termograma de aquecimento do EPDM IP 4770R

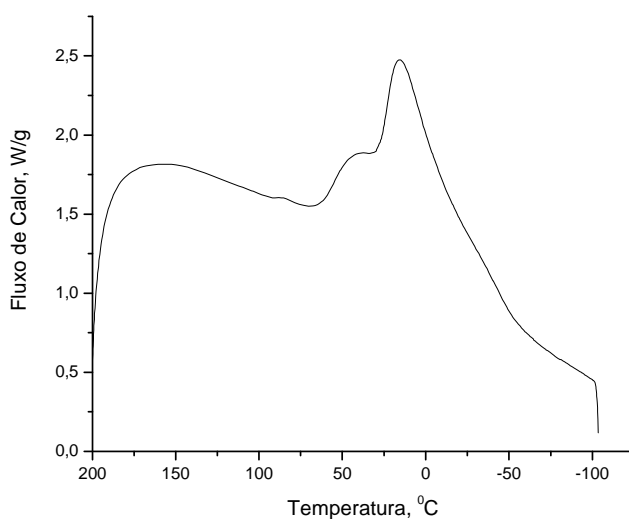


Figura 22. Termograma de resfriamento do EPDM IP 4770R

A Figura 23 apresenta as curvas exotérmicas e endotérmicas de DSC na faixa de -100°C a 200°C da blenda de EPDM/PP e dos TPVs EPDM/PP-S, EPDM/PP-S2CS e EPDM/PP-S2C. Verifica-se na figura 23(A) que há um estreitamento do pico de cristalização do EPDM com deslocamento para do lado esquerdo da curva para temperaturas maiores, o que mostra que os cristalitos passam a se formar numa faixa de temperatura mais estreita, o que mostra que há uma modificação da fração de moléculas cristalizáveis principalmente devido a reticulação das cadeias pelo enxofre do que pela adição de caulim, já que os TPVs com carga não apresentaram

maior deslocamento nesta parte da curva. Por outro lado, o pico de cristalização do PP sofreu um deslocamento para temperaturas maiores do que aquelas da sua faixa de cristalização, o que mostra claramente o efeito da fração de EPDM reticulada por enxofre como agente de nucleação para o PP [52], já que esta estará em forma de domínios.

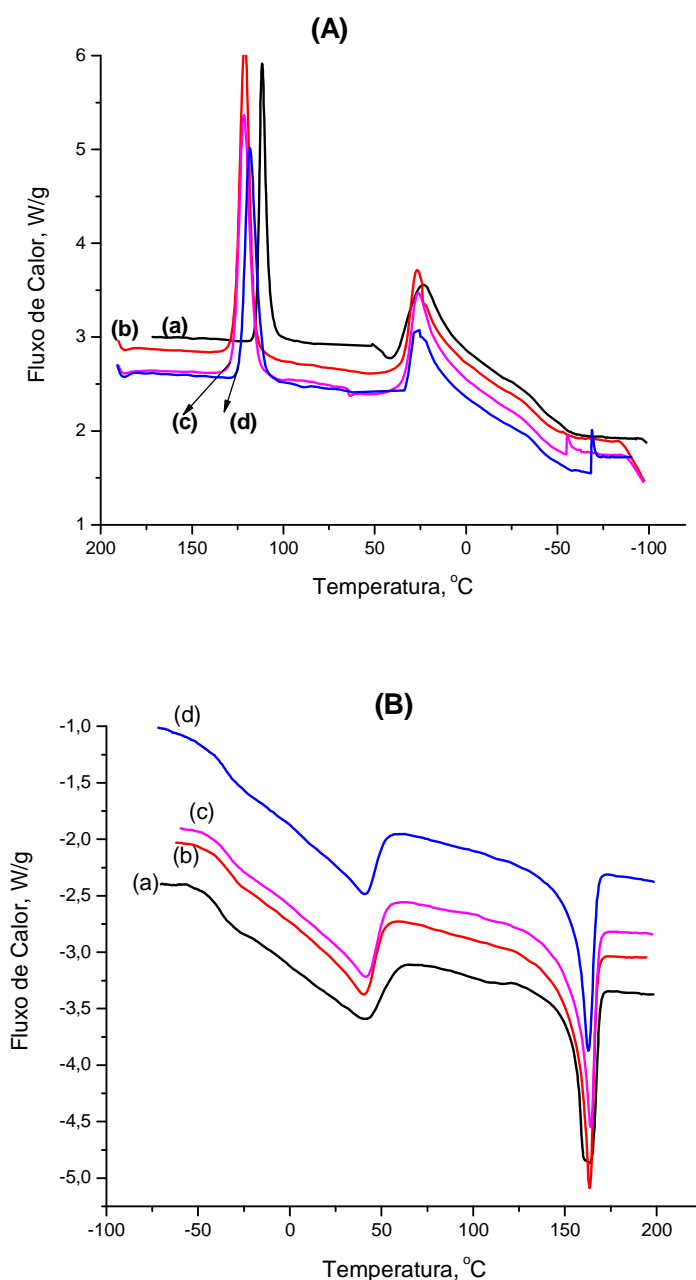


Figura 23. Termogramas de resfriamento (A) e de aquecimento (B): (a) blenda EPDM/PP; (b) TPV EPDM/PP/S; (c) TPV EPDM/PP/S2CS; (d) TPV EPDM/PP/S2C.

A adição de 2 phr de caulim silanizado e não silanizado não teve efeito nucleador, ou esse efeito foi mascarado pela fração de EPDM reticulado, já que não houve um maior deslocamento do pico de cristalização do PP, além daquele observado para a curva(b). Como se pode verificar na Figura 23(B) há um estreitamento dos picos de fusão do EPDM e do PP em consequência da maior homogeneidade em tamanho ou perfeição dos seus cristalitos. Como a mistura EPDM/PP e os TPV destes durante a sua preparação não são resfriados para temperaturas inferiores aquela ambiente, não há cristalização do EPDM, a não ser de poucos cristalitos, o que é desejável já que este deve atuar como um elastômero, com temperatura de cristalização de 15,8 °C.

Observa-se que transição vítrea do EPDM ocorre em torno de -50°C (mudança na linha base), enquanto que aquela do PP é mascarada pelo pico da fusão dos cristalitos do EPDM.

O pico de fusão do EPDM, com temperatura máxima em torno de 39°C a 41°C tem sido atribuído ao elastômero contendo no mínimo 60% de etileno, devido à cristalização de segmentos de cadeia curtos ou seqüências etilênicas curtas, e o uso desse elastômero semicristalino, com teor de etileno acima de 60%, é muito comum em composições de TPEs.[27,52-54].

A Tabela 6 apresenta a temperatura máxima de cristalização e de fusão relativas ao EPDM e PP, bem como a entalpia de fusão e cristalinidade relativa deste último, para a blenda e TPVs de EPDM/PP. Verifica-se que com a modificação da curva de cristalização do EPDM, a temperatura máxima de cristalização dos TPVs aumentaram em torno de até 9,9°C em relação à blenda EPDM/PP.

A cristalinidade das composições é relativa a matriz de polipropileno. A entalpia de fusão do polipropileno é obtida através da integração da curva de fusão das composições, cuja unidade é J/g. O cálculo da cristalinidade do PP nas composições é corrigida de forma que a entalpia de fusão corresponda somente a quantidade relativa de PP na amostra [2].

A cristalinidade das amostras não sofreu mudanças significativas com a reticulação e o tipo de carga incorporada. Os valores da cristalinidade encontrados para as composições com sistema de reticulação e com caulim indicam uma discreta elevação na cristalinidade do PP devido a incorporação de partículas de EPDM reticulado e das cargas [53].

Esse efeito é atribuído à ação nucleante das partículas do componente elastomérico na formação dos cristalitos para a cristalização do PP. Outra explicação é que a fase borracha interage seletivamente com a fração de PP amorfa, inibindo os defeitos e aperfeiçoando os cristalitos [53]. Contudo, alguns autores relatam resultados divergentes, onde a incorporação de EPDM e de cargas diminuiria a cristalização do PP [53-55].

Tabela 6-Temperaturas de fusão e de cristalização, entalpia de fusão do PP e dos TPVs e grau de cristalinidade do PP nas composições.

Composição	Amostra	T _m _{max} (°C)	T _c _{max} (°C)	ΔH mistura (J/g)	ΔH PP (J/g)	Cristalinidade PP (%)
PPC 0412	PP Puro	169,3	97,6	-	60,6	29,0 ± 5
EPDM IP 4770R	EPDM Puro	52,7	15,8	-	-	-
EPDM/PP	Blenda EPDM/PP	163,5	111,6	21,0	-	32,0 ± 5
EPDM/PP/S	EPDM/PP com sistema de cura	63,4	121,2	23,9	-	38,0 ± 5
EPDM/PP/S2CS	Caulim Silanizado	164,1	121,5	22,0	-	33,6 ± 5
EPDM/PP/S2C	Caulim Comum	162,7	118,4	21,1	-	34,9 ± 5

5.5.COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO DOS TPVS DE EPDM/PP

O comportamento visco elástico da blenda e TPVs de EPDM/PP foi avaliado através de ensaios dinâmico-mecânicos, sendo analisadas as variações do módulo de armazenamento e de perda, e a $\tan \delta$ em função da temperatura. O módulo de armazenamento (E') está associado com a energia elástica armazenada durante a deformação, e o módulo de perda (E'') indica a energia dissipada na forma de calor. As propriedades dinâmicas dos TPVs diferem da blenda, sendo o módulo de armazenamento sempre maior que o módulo de perda [1].

As curvas de módulo de armazenamento e de perda dos TPVs com caulim (EPDM/PP/S2C, EPDM/PP/S2CS) e sem caulim (EPDM/PP/S), comparativamente

às da blenda EPDM/PP, na faixa de temperatura de -50 a 200°C estão representadas na Figura 24.

Verifica-se na Figura 24(A) que há um leve deslocamento das curvas do módulo de armazenamento para a direita e para cima na região de transição vítrea, em função da limitação do movimento dos segmentos de cadeia, uma vez que as pontes de enxofre impõem restrições aos movimentos de rotação e translação dos segmentos poliméricos [56]

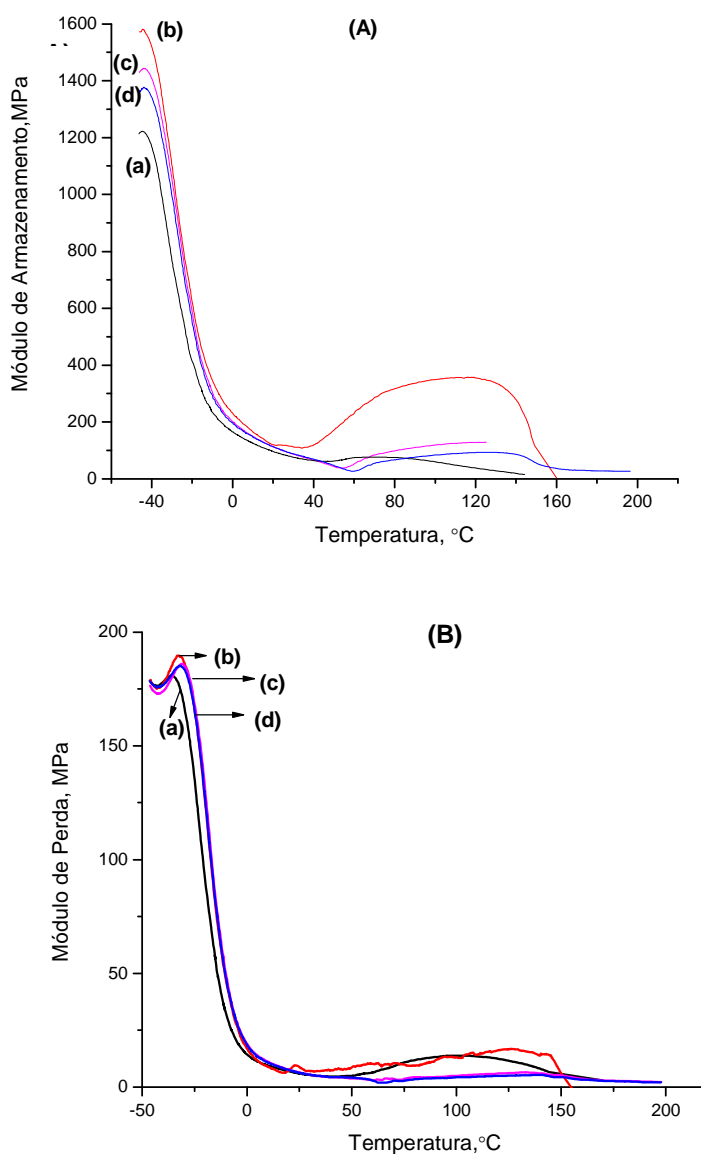


Figura 24. Curvas dos módulos de armazenamento (A) e módulos de perda (B) em função da temperatura: (a) blenda EPDM/PP; (b) TPV EPDM/PP/S; (c) TPV EPDM/PP/S2SC; (d) TPV EPDM/PP/S2C.

Observa-se um aumento mais pronunciado do módulo de armazenamento abaixo da região da T_g do EPDM, principalmente para o TPV EPDM/PP/S sem carga ou caulim provavelmente devido ao maior grau de cura neste [1]. Os TPVs com 2phr de caulim apresentaram valores de E' intermediários sendo este superior quando caulim silanizado foi empregado. O tratamento superficial do caulim por silanos melhora a dispersão e interação da carga no polímero com conseqüente aumento de sua rigidez.

Na seqüência, verifica-se uma queda brusca do módulo, que volta a subir a partir de cerca de 25°C . Na região entre 20 e 150°C , tem-se uma região elástica, com baixos valores de módulos, onde as cadeias amorfas apresentam movimentos de translação, resultando em um escoamento. A amostra EPDM/PP/S apresenta uma elevação brusca de módulo devido a ligações cruzadas. Os valores de E' caem novamente após a fusão da fase cristalina do PP.

Nas curvas de módulo de perda, Figura 24(B), verifica-se que na região da T_g o módulo de perda apresenta também um alto valor, caracterizando o comportamento vítreo. Nessa região o movimento das cadeias é limitado apresentando estrutura rígida [57]. Em torno de -40°C o módulo de perda de todas as composições apresentaram valores muito próximos entre si. Na faixa de aplicação dos TPVs, acima da transição vítrea, com o aumento da temperatura a mobilidade de segmentos é favorecida e como conseqüência a viscosidade das composições variam com reflexo em ambos os módulos E' e E'' . Apesar do TPV sem carga EPDM/PP-S apresentar maior módulo de elasticidade nesta região, este apresenta módulo de perda semelhante ao da blenda EPDM/PP (Fig 24(B)), e, portanto, apresentarão escoamento semelhante. Devido ao tipo de ligação formada pela borracha com o enxofre e a relação enxofre/sistema de ativação, o tipo de pontes de enxofre formadas pode ser do tipo di e polissulfídicas [3], o módulo de perda deste apresenta igual comportamento ao da blenda (não vulcanizada).

À medida que a temperatura aumenta, observa-se um rápido declínio no valor do módulo de perda, que decresce para valores muito baixos em torno de 0°C , que denota a transição vítreo-elastomérica, a partir da qual ocorrem movimentos dos segmentos de cadeias amorfas de longa distância [57]. O deslocamento das curvas para temperaturas superiores denota uma maior rigidez dessas composições, devido à presença da fase EPDM reticulada.

Com temperaturas mais altas, a energia térmica das cadeias supera a barreira imposta pelo entrelaçamento e as cadeias deslizam umas sobre as outras, como pode ser observada na região de 120 e 200°C uma diminuição acentuada dos módulos também devido a fusão das regiões cristalinas do PP e do EPDM.

Os TPVs com caulim apresentam valores superiores de E'' indicando que a carga afeta a sua rigidez [4], sendo que o caulim silanizado pela maior interação com a matriz é uma carga mais reforçante. Apesar do tratamento ou não do caulim não ter efeito no módulo de perda de ambos, se vê claramente o efeito destes na cristalização do EPDM, já que nas curvas de E' se observa nitidamente uma diminuição do módulo em função da fusão dos cristalitos de EPDM, não observado no TPV somente com enxofre ou na blenda.

Na Tabela 7 estão sumarizados os valores de módulos de armazenamento e de perda e a tan delta para a blenda EPDM/PP, TPVs de EPDM/PP-S, EPDM/PP-S2C e EPDM/PP-S2CS nas temperaturas de -40 °C e 25 °C.

Tabela 7. Valores dos módulos de armazenamento e de Perda e Tan δ nas temperaturas de -40 e 25 °C da blenda e dos TPVs de EPDM/PP

Composição/ Propriedade	EPDM/PP		EPDM/PP/S		EPDM/PP/S2C		EPDM/PP/S2CS	
	-40	25	-40	25	-40	25	-40	25
Temperatura, °C	-40	25	-40	25	-40	25	-40	25
Módulo de Armazenamento, MPa	1172	85	1517	118	1346	97	1406	99
Módulo de Perda, MPa	178	5	177	8	177	7	174	7
Tan δ	0,15	0,07	0,12	0,07	0,13	0,07	0,13	0,06

A Tan δ é um medida da relação entre as energias dissipada e armazenada (E''/E') durante o ciclo de deformação. A Figura 25 mostra a variação da tan δ da blenda e TPVs, sendo que esta mede a capacidade que o material tem em absorver energia. Em todas as curvas é possível visualizar a Tg da fase elastomérica ou relativa ao EPDM em torno de - 25°C .

Todas as composições estudadas apresentaram valores de tan delta inferior a um (1) nas faixas de temperaturas estudadas, pois a componente elastomérica está

presente em maior proporção (70phr EPDM) e também devido ao PP ser um copolímero, apresentando frações de etileno. O valor de tan delta acima de um(1) implica que o material polimérico tem a predominância da componente viscosa. Se valor de tan delta for menor que um (1) indica que a componente elástica é predominante [45]. Verifica-se que a Tg da fase elastomérica aumentou nos sistemas reticulados, devido à restrição à mobilidade dos segmentos de cadeia após o processo de cura e a melhor compatibilização do sistema.

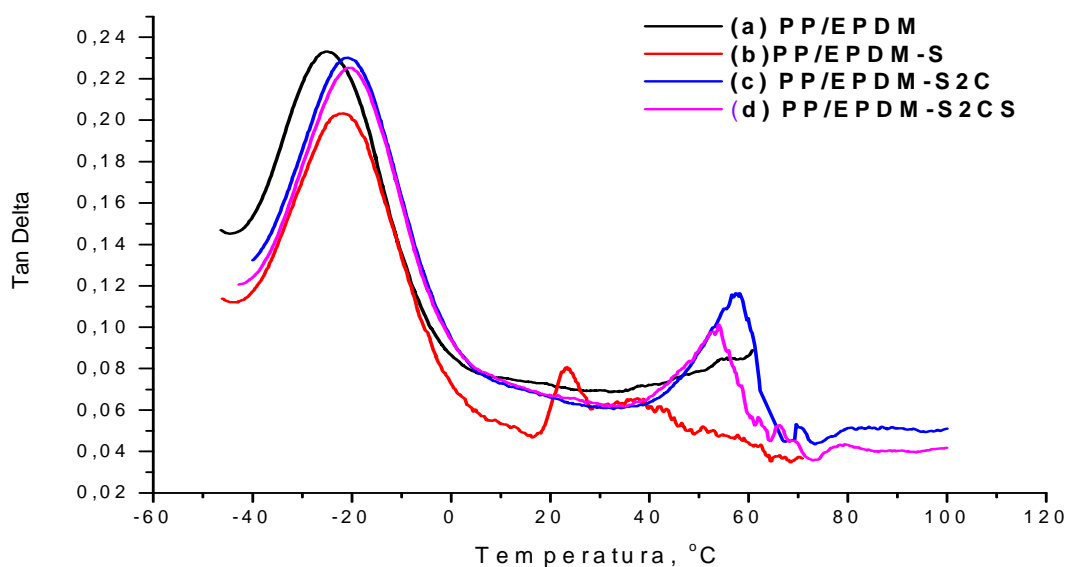


Figura 25- Curvas de tan delta: (a) blenda EPDM/PP; (b) TPV EPDM/PP/S; (c) TPV EPDM/PP/S2SC; (d) TPV EPDM/PP/S2C.

Na blenda EPDM/PP não reticulada não foi possível identificar o pico correspondente à Tg do PP, que é o componente minoritário do sistema. Esse resultado indica que os domínios de PP nesse sistema não são suficientemente grandes para produzir um sinal de Tg na análise por DMA.

O perfil de curvas mostra a característica heterofásica dos TPVs produzidos, onde se podem perceber claramente picos relativos às Tgs dos diferentes domínios amorfos. No TPV contendo somente PP e EPDM, sem adição de caulim, além do pico de Tg do EPDM, verifica-se um pico na curva de tan delta em torno de 25°C, correspondente à Tg dos domínios ricos em PP. Esse resultado mostra claramente a mudança na morfologia do sistema, comparativamente à blenda EPDM/PP sem reticulação, que não apresentou esse sinal. Com a adição do caulim apareceu um

segundo pico na curva de tan delta próximo de 60°C (caulim não tratado: < 60°C; caulim silanizado: > 60 °C). Esses máximos nas curvas de tan delta podem estar relacionados a outras transições das cadeias amorfas de PP. Na região em torno de 50 °C observa-se pico referente à fusão dos cristalitos do EPDM para as composições estudadas; estes valores verificados são similares e corroboram os resultados encontrados no ensaio de DSC.

5.6 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO E DA DUREZA DOS TPVS

As propriedades mecânicas que distinguem os elastômeros dos demais materiais poliméricos e que determinam suas aplicações são o baixo módulo e o alongamento significativo. As principais diferenças entre os elastômeros termoplásticos e as borrachas convencionais estão relacionadas ao tipo de processamento e formulação. Os elastômeros são formulados com componentes que promovem reações de reticulação das cadeias poliméricas, normalmente por ação do calor, as quais assumem a forma do molde que as contém, e, após resfriamento não são mais possíveis de reprocessamento, pois sofrem um processo de reticulação irreversível. Por outro lado, os TPEs, também transformados pela ação do calor, após resfriamento assumem a forma do molde, não ocorrendo, portanto, transformação química dos mesmos e sendo passíveis de processo de reciclagem. A distinção entre um termoplástico não elastomérico ou elastomérico segue, conforme suas definições:

Termoplásticos (não elastoméricos): são sólidos (ou fundidos) viscoelásticos cujas propriedades dependem, em sua maioria, da temperatura, em um intervalo compreendido entre a temperatura de transição vítrea e do ponto de fusão. Seu comportamento depende dos valores de seus componentes viscoso e elástico respectivamente [3]. Elastômeros termoplásticos (termoplásticos elastoméricos, TPEs) (ASTM D 1566): família de materiais elastoméricos os quais, ao contrário das borrachas vulcanizadas convencionalmente, podem ser reprocessados e reciclados como materiais termoplásticos [3]. As propriedades de tensão x deformação dos TPEs, constituídos por duas fases ou mais, dependem da estrutura e da natureza

química dos constituintes, da morfologia e, também, dos aditivos e cargas adicionados.

O uso de misturas de elastômeros olefínicos utilizando PP e ricas em elastômeros tem sido estudado, apresentando melhorias nos resultados de resistência mecânica [10,12,22-26].

A utilização do elastômero de EPDM IP 4770R na forma de grânulos facilita o processo de pesagem e o processamento das composições estudadas. Esse elastômero, obtido pelo processo de polimerização chamado Insite, com uso de sistema de catalisadores metalocênicos, resulta em um produto com grande uniformidade na estrutura polimérica e ainda, com um preciso controle de massa molecular.

O alto teor de etileno (maior que 60%) na estrutura do EPDM, faz este polímero apresentar maior termoplasticidade e torna-o semicristalino. Os EPDMs são terpolímeros contendo um dieno não conjugado como terceiro monômero. Esse dieno é que permite que ocorra a vulcanização através do enxofre. O EPDM IP 4770R tem como terceiro monômero o etilideno norborneno (ENB), que proporciona velocidade de vulcanização mais rápida e alta densidade de reticulação. Devido à baixa reatividade do EPDM com os componentes do sistema de vulcanização, deve-se promover uma combinação de diferentes tipos de aceleradores e em quantidades maiores a fim de produzir uma ação altamente energética da reação de vulcanização [58]. O uso de sistema de reticulação à base de enxofre combinado com aceleradores das famílias dos benzotiazóis e tiurams propicia a elaboração de TPVs com propriedades mecânicas superiores quando comparada com alguns grades de TPVs baseados em reticulação à base de resina fenólica (Tabela 8).

A Figura 26 mostra as curvas de tensão versus deformação da blenda EPDM/PP e do TPV EPDM/PP/S nas quais se observa claramente o efeito da reticulação das cadeias do EPDM na resposta do material. Pode-se verificar que a amostra do TPV apresenta maior resistência à deformação do que a blenda. De acordo com Lopez-Manchado [59], de um modo geral as propriedades mecânicas melhoram quando as blendas são reticuladas dinamicamente. Neste caso verifica-se um aumento do módulo e da tensão do material, enquanto o alongamento é reduzido. Foram determinados os módulos a 100, 200 e 300% de alongamento, a tensão e o alongamento na ruptura.

A Figura 27 mostra as curvas de tensão versus deformação do TPV EPDM/PP contendo 2, 3 e 6 phr de caulim.

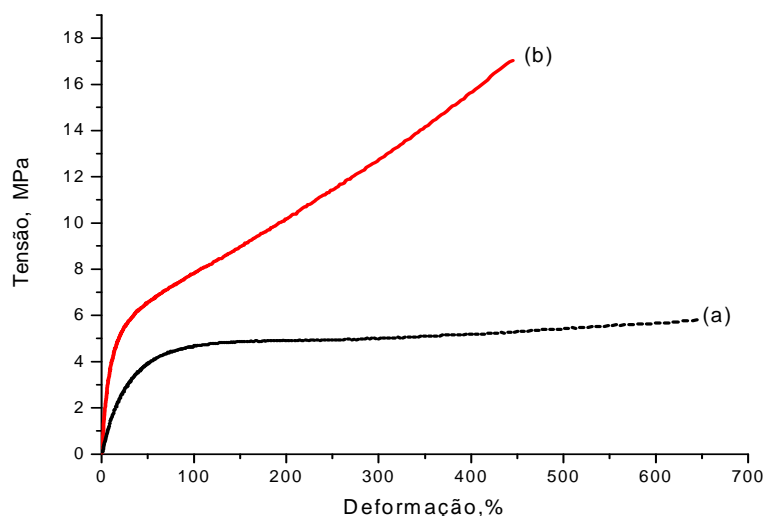


Figura 26. Curvas “Tensão versus deformação”: (a) blenda EPDM/PP; (b) TPV EPDM/PP/S

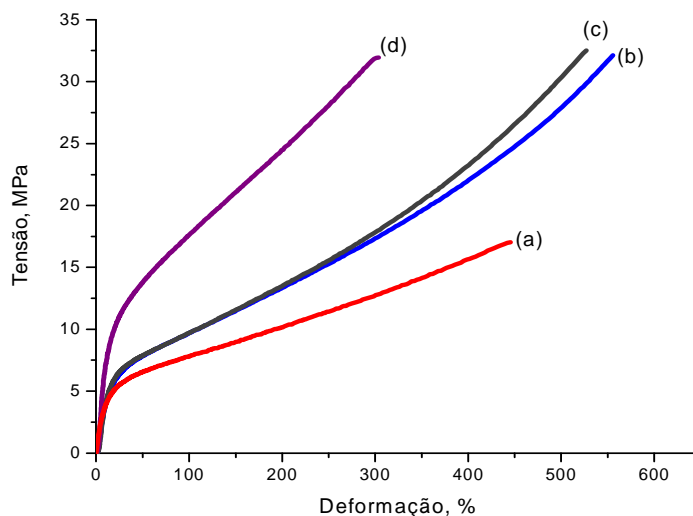


Figura 27. Curvas “Tensão versus deformação”: (a) TPV EPDM/PP; (b) TPV EPDM/PP/S2C; (c) TPV EPDM/PP/S3C; (d) TPV EPDM/PP/S6C

O aumento do teor de caulim no TPV causou um aumento significativo nas propriedades de tração, ocasionando um deslocamento das curvas para valores superiores, o que mostra que o caulim atua como um agente reforçante no TPV [60]. Os teores de 2 e 3 phr tem efeito equivalente, inclusive favorecendo um maior

alongamento do material. Teores superiores de caulim tornam a amostra mais frágil, devido ao maior módulo ou rigidez do TPV.

Visando melhorar a interação entre a carga e os polímeros, foi utilizado um caulim tratado com silano em iguais concentrações. As curvas típicas de tração versus deformação desses materiais estão mostradas na Figura 28. Os TPVs contendo caulim silanizado também apresentaram maiores valores de resistência à tensão, no entanto somente o TPV preparado com 2 phr de carga apresentou maior deformação. Teores de caulim maior que 3 phr levaram a uma perda das propriedades ou redução dos valores, se aproximando daqueles do TPV com 2 phr de caulim. As composições contendo 6 phr de caulim e caulim silanizado apresentaram valores inferiores de tensão comparativamente aos demais teores estudados (2 e 3phr) devido provavelmente ao efeito da reticulação.

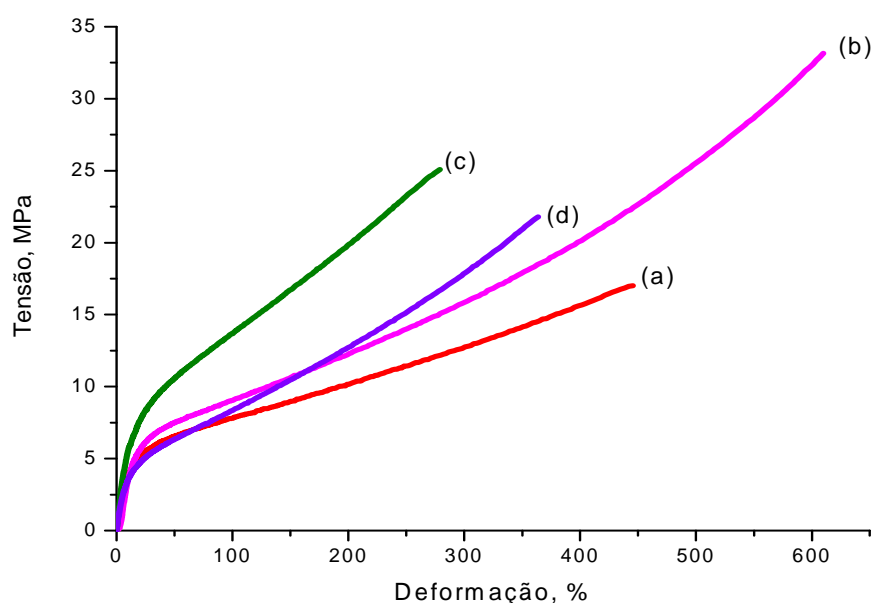


Figura 28. Curvas “Tensão versus deformação”: (a) TPV EPDM/PP; (b) TPV EPDM/PP/S2CS; (c) TPV EPDM/PP/S3CS; (d) TPV EPDM/PP/S6CS sem (a) e com 2(b),3(c) e 6 (d) phr de caulim silanizado.

A resistência de um material em deformar sob uma dada tensão é utilizada para expressar a rigidez do material e é conhecida como a propriedade de módulo [8]. Por isso o módulo é usualmente expresso pelas coordenadas de um ponto na curva de tensão x deformação, como a 100, 200 e 300% de deformação, conforme avaliado neste trabalho. A Tabela 8 mostra os valores dos módulos a 100, 200 e

300% de alongamento e tensão de ruptura e alongamento de ruptura dos diferentes TPVs sintetizados e de TPV comercial, Santoprene 201-73.

Tabela 8. Comportamento do módulo e tração dos TPVs

TPV	Caulim (phr)	Caulim Silanizado (phr)	E, MPa			Tensão de ruptura (MPa)	Along de ruptura (%)
			100%	200%	300%		
EPDM/PP	-	-	3,5 ± 0,3	3,7 ± 0,3	4,0 ± 0,4	6,0 ± 1,8	691,3 ± 145
EPDM/PP/S	-	-	6,9 ± 0,4	9,2 ± 0,6	11,7 ± 1,0	17,1 ± 2,3	444,9 ± 125
EPDM/PP/S2C	2,0	-	9,4 ± 0,4	12,6 ± 0,5	16,1 ± 0,6	32,4 ± 3,0	607,7 ± 180
EPDM/PP/S3C	3,0	-	9,7 ± 0,3	13,2 ± 0,8	17,0 ± 2,0	32,5 ± 3,0	529,4 ± 115
EPDM/PP/S6C	6,0	-	10,2 ± 0,4	13,7 ± 0,5	17,4 ± 1,0	31,9 ± 3,3	333,3 ± 97
EPDM/PP/S2CS	-	2,0	10,0 ± 0,4	13,8 ± 0,5	18,0 ± 0,5	33,5 ± 3,9	555,8 ± 93
EPDM/PP/S3CS	-	3,0	13,0 ± 0,3	19,1 ± 0,5	-	25,3 ± 1,0	280,1 ± 180
EPDM/PP/S6CS	-	6,0	8,3 ± 0,6	12,1 ± 0,7	18,3 ± 1,0	20,4 ± 2,7	363,3 ± 125
Comercial 201-73	-	-	4,01 ± 0,5	5,0 ± 0,1	5,7 ± 0,1	5,9 ± 1,3	333,3 ± 33

Verifica-se pelos dados da Tabela 8 que a composição de EPDM/PP apresenta tensão de ruptura inferior às demais composições. Com a incorporação do sistema de reticulação à base de enxofre, o valor da tensão de ruptura sofre um acréscimo de quase 300% (TPV EPDM/PP/S). As Figuras 29 e 30 mostram comparativamente a variação do módulo, da tensão e do alongamento de ruptura das composições e do produto comercial. Os corpos-de-prova do produto comercial foram fornecidos pelo fabricante já em forma halteres conforme ASTM D 412- Método C. A comparação será feita a fim de avaliar o desempenho das composições preparadas com enxofre e também a incorporação de carga mineral. O produto comercial apresentou valores inferiores aos TPVs nas propriedades de módulos a 100, 200 e 300% de alongamento e tensão de ruptura devido provavelmente à sua composição - óleo/PP-EPDM/carga igual a 40/21-24/15 - obtido em percentual em peso por TGA, sendo reticulado com resina fenólica [61]. Os valores de módulo a

100%, tensão de ruptura e alongamento de ruptura indicados pelo fabricante do produto [7] são respectivamente 3,2 MPa , 8,3 MPa e 420%.

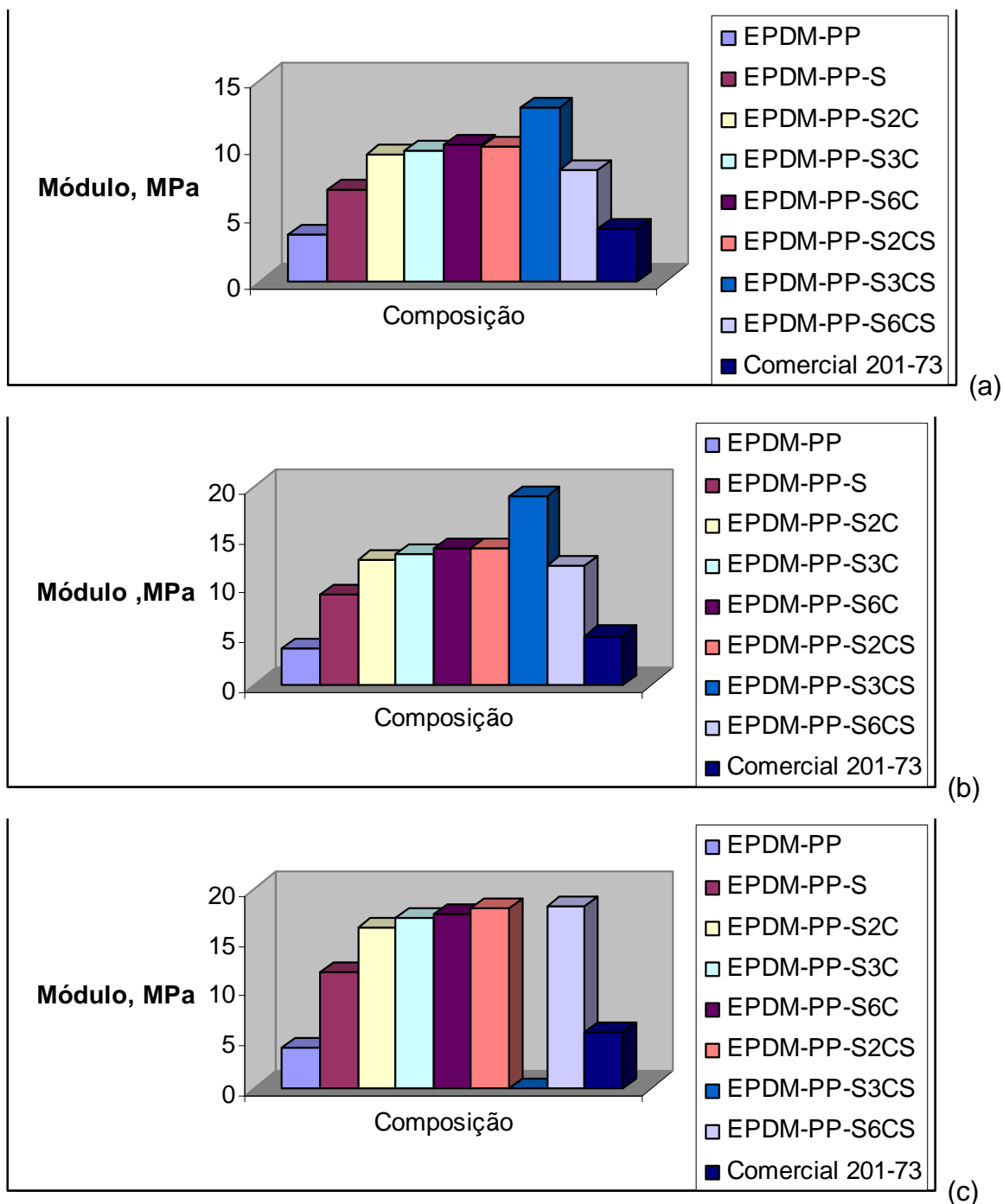


Figura 29. Módulos a 100 (a), 200 (b) e 300% (c) de alongamento das composições de PP/EPDM

O alongamento de ruptura do produto comercial apresentou valor superior ao TPV EPDM/PP/S3CS. Os valores de módulos calculados para as medianas dos

corpos-de-prova testados confirmam os resultados observados através das curvas de tensão-deformação, ou seja, o TPV EPDM/PP/S apresenta maiores valores de módulo a 100, 200 e 300% de alongamento em comparação com a blenda EPDM/PP não reticulada.

Por outro lado, todas as composições contendo caulim (silanizado ou não) apresentaram módulos superiores ao TPV sem carga. Esses resultados se devem à natureza mais rígida da carga mineral adicionada, que apresenta menor elasticidade, sendo que também pode ser indicativo de uma nanocarga.

Comparando os valores de módulo dos TPVs preparados com caulim silanizado verificou-se que o tratamento superficial da carga produziu materiais mais rígidos para o teor de 2phr, pois os módulos dessas composições foram superiores aos módulos dos TPVs contendo caulim não tratado. Esses resultados indicam uma maior adesão entre os materiais constituintes dos sistemas, que aumenta sua rigidez, pois segmentos de polímero que estão ligados à superfície da carga causando certa imobilidade na rede polimérica [20]. Entre os TPVs preparados com caulim silanizado, a amostra preparada com 3 phr de caulim silanizado foi a que apresentou maiores valores de módulo a 100 e 200% de deformação. Porém, todos os corpos de prova dessa amostra romperam-se antes de atingir 300% de alongamento não apresentando módulo a 300% dessa composição.

Um teor de 2 phr de caulim silanizado no TPV apresentou melhoria nas propriedades da composição, porém teores maiores (3 e 6phr) causaram um decréscimo devido provavelmente ao fato de o agente de revestimento usado no caulim ter em sua constituição o grupo mercapto e este elemento pode interferir no sistema de reticulação.

A adição de caulim apresentou maior uniformidade nos resultados das propriedades físico-mecânicas com todos os teores estudados, indicando que o uso de 2 phr de caulim apresenta tão bons resultados quanto o de 3 e de 6 phr. Para efeitos de custos de formulação, o uso do teor de 2 phr é o mais atrativo.

A adição de caulim aumentou as propriedades de tensão de ruptura das composições, comparativamente às composições de EPDM/PP e EPDM/P/S, conforme figura 30. Os sistemas contendo caulim não tratado não apresentaram diferenças significativas na tensão máxima com a variação do teor de carga. Já a adição de caulim silanizado apresentou o maior valor de tensão de ruptura no sistema com menor teor de carga (2 phr), diminuindo essa propriedade com o

aumento do teor de carga. Assim, o maior valor de tensão de ruptura foi apresentado pela composição com 2 phr de caulim silanizado (33,5 MPa).

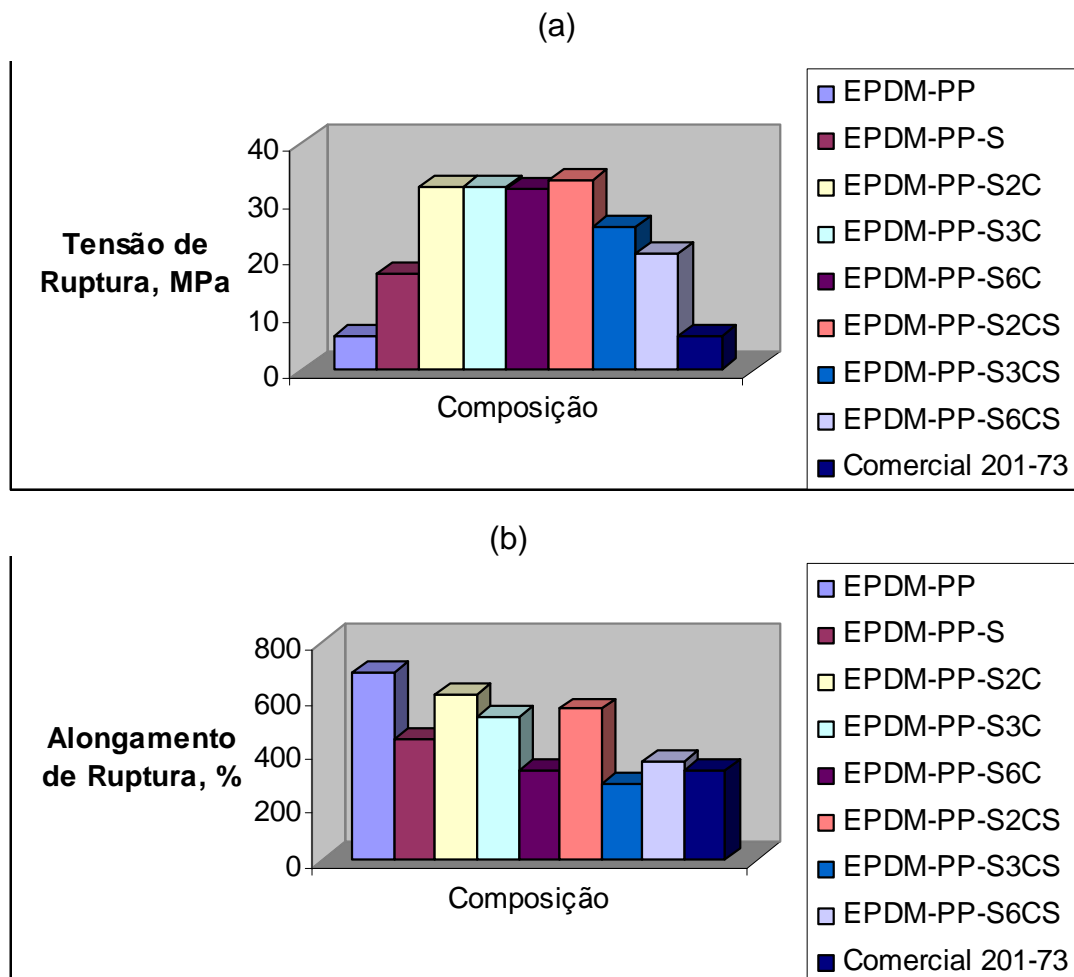


Figura 30. Tensão e alongamento de ruptura das composições

Comparando as composições EPDM/PP E EPDM/PP/S com relação ao comportamento do alongamento verificou-se que o mesmo é reduzido após a reticulação, provavelmente devido às mudanças na morfologia do material, onde as partículas do elastômero vulcanizado ficam dispersas na matriz termoplástica.

Para as composições com caulim, observa-se um decréscimo no alongamento de ruptura devido ao sistema de reticulação e a adição de carga, que dão mais rigidez às composições. A adição de 2 phr de caulim não tratado produziu um aumento no alongamento de ruptura. Porém, concentrações maiores dessa carga mostraram um decréscimo progressivo na propriedade, mostrando que um baixo teor de caulim exerce melhor efeito nas propriedades mecânicas do TPV. O

mesmo efeito foi observado para o caulim silanizado, onde a composição com menor teor dessa carga apresentou o maior valor de alongamento de ruptura, embora inferior ao do caulim não tratado no mesmo teor.

Os TPVs preparados com EPDM/PP utilizando vulcanização dinâmica com resina fenólica, como por exemplo o Santoprene 201-73 foram lançados em 1982 e são ainda hoje, a maioria dos TPVs comercializados no mercado. Atualmente a AES comercializa diferentes grades destes TPVs baseados neste sistema de cura e também num outro sistema, à base de silanos, série 8000, de coloração mais clara. Estes produtos oferecem melhor resistência ao inchamento por óleo e melhor DPC comparativamente aos primeiros TPVs comercializados.

O produto comercial apresentou valores superiores de módulo a 100, 200 e 300% somente para a blenda EPDM/PP; os demais sistemas preparados apresentaram resultados inferiores, indicando que o sistema de reticulação e as cargas incorporadas proporcionaram incremento nessas propriedades. Para os valores de tensão de ruptura verificou-se que os sistemas preparados apresentaram valores superiores ao do produto comercial, indicando que a composição da blenda, o sistema de reticulação e as cargas incorporadas contribuíram para a melhoria das propriedades. O alongamento de ruptura apresentou valores comparáveis para as composições preparadas e o produto comercial.

A dureza é uma medida da resistência de um material a uma deformação plástica localizada. Uma das desvantagens dos TPVs em relação à borracha termofixa é a sua elevada dureza. A Tabela 9 mostra os valores de Dureza Shore A da blenda, dos TPVs preparados e do produto comercial. A análise dos dados mostra que a composição EPDM/PP/S apresenta dureza superior à composição EPDM/PP, devido ao sistema de reticulação.

A adição de caulim produziu um aumento significativo no valor da dureza comparativamente a composição EPDM/PP, sendo que a variação do teor de caulim não tratado não mudou significativamente essa propriedade.

Tabela 9. Dureza Shore A da blenda e dos TPVs

Amostra	Caulim (phr)	Caulim Silanizado (phr)	Dureza Shore A
EPDM/PP	-	-	69,4 ± 0,9
EPDM/PP/S	-	-	74,4 ± 1,1
EPDM/PP/S2C	2,0	-	79,2 ± 1,5
EPDM/PP/S3C	3,0	-	79,3 ± 1,0
EPDM/PP/S6C	6,0	-	80,0 ± 0,9
EPDM/PP/S2CS	-	2,0	81,6 ± 0,8
EPDM/PP/S3CS	-	3,0	81,2 ± 0,8
EPDM/PP/S6CS	-	6,0	78,8 ± 0,8
Comercial 201-73	-	-	79,4* ± 2,7

* Ficha técnica do fabricante indica 73 Shore A, com tempo de medição de 15 s

No caso do caulim verificou-se que a composição com 2 phr (menor teor) apresentou o menor valor de dureza, a qual aumentou com concentrações crescente de caulim. Já o caulim silanizado apresentou valores superiores de dureza para a composição com 2phr diminuindo para os teores de 3 e 6 phr.

Os valores de módulo, tensão de ruptura obtidos a partir das curvas tensão-deformação tem relação com os valores de Dureza Shore A encontrados para as composições estudadas [56-57]. A dureza da composição aumenta com a reticulação e o teor de carga incorporada. A composição EPDM/PP/S6CS apresenta valores inferiores de módulo, tensão e dureza comparativamente às demais composições estudadas devido provavelmente a ter ultrapassado o ótimo de carga

Em termos de dureza Shore A, as composições com cargas apresentaram valores superiores ao produto comercial. Mesmo com os valores de dureza das composições com caulim na faixa de 80 Shore A estes TPVs apresentavam aspecto macio e flexível ao toque em relação a amostra comercial.

Para os TPVs produzidos utilizando PP e óleo, como, por exemplo, o Santoprene, o teor de PP e de óleo utilizados na composição influem diretamente na dureza final do produto [53,55,60].

Nos TPVs preparados neste trabalho, o teor de PP manteve-se constante (30phr), não foi utilizado óleo e as variações feitas foram com tipo e quantidade de caulim utilizado, verificando-se o efeito destes aditivos na dureza das composições.

6 CONCLUSÕES

As misturas de EPDM/PP com composição 70:30 em peso, preparada neste trabalho com EPDM produzido via catálise metalocênica e um copolímero de PP, utilizando-se um sistema de reticulação à base de enxofre apresentou boa processabilidade em câmara de mistura bem como propriedades promissoras.

O uso de caulim na composição dos TPVs de EPDM/PP aumentou os valores de tensão e deformação na ruptura igualando-os em termos de propriedades mecânicas aos produtos comerciais.

TPVs com 2phr de caulim silanizado apresentaram valores de resistência à tensão e deformação na ruptura uniformes e comparáveis aos de TPVs com maior teor de carga (de 3 ou 6phr).

TPVs com caulim silanizado apresentaram valores de módulo a 100% comparáveis, e de módulo a 200 e 300% superiores àqueles com caulim não silanizado, o que mostra que o tratamento do caulim com silano favorece uma maior rigidez das composições.

As propriedades mecânicas dos TPVs de EPDM/PP preparados neste trabalho foram superiores às de uma composição de um produto comercial, também utilizada neste trabalho para fins comparativos, indicando que TPVs EPDM/PP com EPDM produzido via catálise metalocênica são igualmente promissores.

Os valores de dureza dos TPVs EPDM/PP foram comparáveis àquele do produto comercial.

Depois de decorridos seis meses de preparação das amostras de TPVs, estas ainda apresentavam superfície lisa, aveludada, não se observando a ocorrência de blooming (migração dos componentes de vulcanização) o que demonstrou que o sistema de reticulação à base de enxofre pode ser empregado comercialmente no preparo de composições de TPVs.

As densidades das composições TPVs EPDM/PP foram inferiores àquela de referência (comercial) o que indica que o processamento destas em misturadores pode ser feito com maior rendimento e redução de custo do produto final.

Os bons resultados quanto processamento e propriedades dos TPVs EPDM/PP mostram que estes são passíveis de aplicação em peças técnicas, com

custo final mais competitivo, se utilizado o sistema de reticulação à base de enxofre em combinação com caulim silanizado, o qual nas formulações estudadas apresentou em geral desempenho superior ao caulim não silanizado.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o desempenho das composições de TPVs produzidas com sistema de aceleração a base de enxofre quanto à deformação permanente à compressão e resistência ao inchamento em óleos.
- Avaliar o efeito da adição de negro de fumo, caulim silanizado como nanocarga e de óleo mineral no desempenho dos TPVs produzidos com o sistema de aceleração à base de enxofre, visando diferentes propriedades e aplicações.
- Avaliar a resistência térmica a altas temperaturas de TPVs preparados com EPDM metalocênico e sistema de reticulação a base de enxofre com outras resinas termoplásticas, visando a substituição da borracha vulcanizada tradicional.
- Estudo por RPA (Rubber Processing Analyser) do processamento das composições de TPVs produzidas avaliando o comportamento visco elástico.
- Avaliar o uso de material termoplástico reciclável, como por exemplo, o próprio PP em composições de TPVs com sistemas de reticulação à base de enxofre.
- Avaliar a incorporação de resíduos elastoméricos vulcanizados como carga em composições de TPVs como meio de reutilização deste e redução de custo final.
- O estudo do uso de matérias-primas renováveis, como o amido, em formulações de TPVs e análise do processamento, propriedades físico-mecânicas , envelhecimento térmico, morfologia e reciclabilidade visando desenvolvimento de novas tecnologias.

8 ANEXOS

Encontram-se em anexo as fichas técnicas e algumas propriedades das seguintes matérias-primas utilizadas na parte experimental desta dissertação, a saber:

Anexo 1 Borracha Nordel IP 4770R

Anexo 2 Caulim Comum (Saca C)

Anexo 3 Caulim Itasil 4143 C1



NORDEL IP 4770R

Hydrocarbon Rubber

NORDEL™ IP 4770R Hydrocarbon Rubber is a high molecular weight semi-crystalline grade and offers fast cure rates and high states of cure with standard sulfur cure systems. It offers high green strength and high extensibility. It is designed for extruded applications such as profiles and hoses. It is also suitable for molded goods. This grade is available in rod form for improved mixing speed and throughput.

Main Characteristics

- Semi-crystalline
- Medium diene
- High molecular weight
- High green strength
- Complies with U.S. FDA 21 CFR 177.2600, U.S. FDA 21 CFR 177.1520,⁽¹⁾ U.S. FDA 21 CFR 175.105,⁽²⁾ U.S. FDA 21 CFR 177.1210. Consult the regulations for complete details.

Applications

- Extruded profiles/weather strip
- General purpose hoses
- Coolant hoses
- General moldings

Properties⁽³⁾

Typical Polymer	Test Method	Value
Mooney Viscosity, ML 1+4 @ 125°C	ASTM D 1646	70
Polymer Composition, mass %		
Ethylene	ASTM D 3900	70
Propylene	ASTM D 3900	25
Ethylidenenorbornene	ASTM D 6047	5.0
Molecular Weight Distribution	Dow Method	Medium
Product Density, g/cc	ASTM D 297	0.87
Residual Transition Metal, ppm	Dow Method	10 maximum
Ash Content, mass %	ASTM D 296	0.1 maximum
Total Volatiles, mass %	Dow Method	0.4 maximum
Product Form		Rods

(1) Can be used in contact with all foods except water in oil emulsions, high or low fat, and low moisture fats and oil.

(2) Adhesives only.

(3) These are typical properties only and are not to be regarded as sales specifications.

Storage and Handling

The quality of EPDM products may be affected by exposure to artificial or natural light. This product should be stored indoors in its original packaging and out of direct sunlight.

ANEXO 2

5. ASSSA

CERTIFICADO DE ANALISE

Data: 02/08/2006

Certificado N°: 955/2006

Produto: HIDRO SILICATO DE ALUMINIO

Codigo: SACA-C (AUTOMOTIVA)

Lote N°: 955/2006

Data da Fabricação: 31/05/2006

ANALISE	RESULTADO	METODO	ESPECIFICAÇÃO
pH	5,16	ME-03	4,50 : 6,50
PERDA AO FOGO 800 °C %	13,55	ME-02	max. 15,00%
UMIDADE 105 °C %	0,54	ME-01	max. 1,00%
RETENÇÃO EM MESH 325 %	0,001	ME-04	max. 0,1%
DENSIDADE APARENTE (g/cm ³)	0,26	ME-14	0,20 : 0,35
ABSORÇÃO DE OLEO ml/100 g	46,5	ME-15	45,0 : 50,0

Anexo 3



FICHA DE PRODUTO ITASIL 4143 C1

Documento: **FP-163**
Revisão: **01**
Página: **01**
Anexo: -

Trata-se de caulim quimicamente modificado com um novo conceito em reforço. O grau de reforço obtido com este produto mineral, revestido com organossilano, não tem sido possível alcançar com minerais convencionais. O organossilano, que reveste as partículas de caulim, reage com os elastômeros na presença de enxofre, conferindo aos produtos acabados propriedades tais como: alto módulo, alta elasticidade, baixa histerese, resistência à abrasão, baixa deformação permanente e a alta resistência à fadiga.

CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

		Valores Típicos
Al ₂ O ₃	%	37
SiO ₂	%	42
Fe ₂ O ₃	%	2
TiO ₂	%	1
Perda a 105°C	%	0,6
Perda a 800 °C	%	14 (Base Seca)
Densidade Aparente	g/cm ³	0,42
pH (10% em H ₂ O)	-	7,5
Absorção de Óleo	ml/100g	49
Diâmetro Médio das Partículas	µm	0,3
Índice de Refração	-	1,57

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SENGERS, W.G.F; SENGUPTA, P; NOOEDEMEER, J.W.M; PICKEN, S.J; GOTSIS, A.D. *Polymer* **2004**, 45, 8881-8891.
2. ABREU, F.O.M. S; FORTE, M.M.C; LIBERMAN S. *Polímeros*, vol.16, nº1, Jan-Mar **2006**.
3. Cristiane K. Santin. Obtenção e Propriedades de Borracha de Polibutadieno Porto Alegre. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-graduação em Química, UFRGS, 2001.
4. ELLUL, M; TSOU, A; HU, W. *Polymer* **2004**, 45, 3351-3358.
5. REVISTA BORRACHA ATUAL, 2007, ano XI, nº71. p.58.
6. JUSKA, C.. Ecology Center-Automotive Plateau Report Card, **2006**.p.28
7. BOLETIM TÉCNICO ADVANCED ELASTOMER SYSTEM, TCD 00205, 2003.
8. HOLDEN, G; KRICHELDORF, H; QUIRK, R. *Thermoplastic Elastomers*, Hanser Publisher Munique, 2004.
9. MORTON, M. *Rubber Technology*, Robert Krieger Publisching, Malabar, 1981.
10. GESSLER, M. U.S.Patent 3.037,954 **1962**.
11. CORAN, A.Y; PATEL, R. *Rubb. Chem. Techn.* **1980**, 53, 141-150.
12. FISCHER, W,K. Patent 3 758 643 **1973**.
13. Informativo Dow Corning FPH34065, 2003.
14. BOLETIM TÉCNICO DU PONT ETPV, L13133(04/2004).
15. CORRADINI, E; LOTTI, C; MEDEIROS, E; CARVALHO, A; CURVELO, A; MATTOSO, L. *Polímeros* **2005**, 15, 268-273.
16. BOLETIM TÉCNICO DUPONT L-14169-00 (06/08).
17. BOLETIM TÉCNICO DUPONT K-16836 (10/07).
18. SPERLING, L. H. *Introduction to Physical Polymer Science- Interscience*, N.Y, 2004.

19. MARGOLIS, J. Elastomeric Materials and Processes, Handbook of Plastics, Elastomers and Composite, McGraw Hill, 2002.
20. KIM, D.H.; FASULO, P.; RODGERS, W.R.; PAUL, D.R. *Polymer* **2007**, 48, 5960-5978.
21. CORAN A, Y; PATEL, R, P. US Patent 4,409,365 **1983**.
22. ALUAS, M; FILIPE, C. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2005**, 27, 165-173.
23. VERBOIS, A; CASSAGNAU, P; MICHEL, A ; GUILLET, J; RAVEYRE, C. *Polym. Inter.* **2004**, 53, 523-535.
24. ASAMI, T; NITTA, K. *Polymer* **2004**, 45, 5301-5306.
25. FROUNCHI, M; DADIBIN, S; SALEHPOUR, Z.; NOFERESTI, M. *J. Memb. Sci.* **2006**, 282, 142 – 148.
26. ABDOU-SABET, FATH, M.A. US Patent 4-311 628 **1982**.
27. CORAN, A, Y; PATEL, R, P. *Polypropylene: Structure, Blends and Composites*, Chapman & Hall, 1995.
28. LAI, S. M; CHIU, F, C; CHIU, T, Y. *Eur. Polym. J.* **2005**, 41, 3031-3041.
29. CORAN A, Y; PATEL, R.P; HEADD, W, D. *Rubb. Chem. Tech.* **1995**, 58(5), 1014-1023.
30. BRAGA, V; MANICA, M; MARTINI, E; MILANI, F. *Patente* 4 963612 **1990**.
31. SOARES, B.G; ALMEIDA, M; LEYVA, M; SIRQUEIRA, A. *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **2006**, 59(3), 110-114.
32. CHOWDURY, R; BANERJI, M; SHIVAKUMAN, K. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, vol.100(2), 1008-1012.
33. ROEDER, J; OLIVEIRA, R.V.B; GONÇALVES, M.W; SOLDI, V; PIRES, A.T.N. *Polymer Degradation and Stability* **2005**, 90(3), 481-487.
34. NAKASON, P; WANNAVILAI, A; KAESAMAN, A. *Polymer Testing* **2006**, 25(1), 34-41.
35. HUANG, HUA ; YANG, J ; LIU, X ; ZHANG, Y. *European Polymer Journal* **2002**, 38, 857-861.
36. EIRICH, F. *Science and Technology of Rubber – Rubber Division – ACS*,

- Academic Press, 1978, 321.
37. WALTHER, A; GÖLDEL, A; MÜLLER,A. *Polymer* **2008**, 49, 3217-3227.
 38. SIRQUEIRA, A; SOARES,B. *Polímeros* **2006**,16(4),299-304.
 39. CASTRO, D. et al. *Polímeros* **2007**, vol. 17(1), 51-55.
 40. STEPHENS, H.L. *Textbook for Intermediate Correspondence Course, Part I – ACS Rubber Division*, 1993 .
 - 41.SENGERS,W.G.F;WÜBBENHORST,M; PICKEN,S.J; GOTSIS,A.D. *Polymer*, **2005**, 46, 6391-6400.
 42. SENGUPTA, P; NOORDERMEER,W.M.*Polymer* **2005**, 46, 12298-12305.
 43. KARGER,K;FUHRMAN,J. *Polymer Degradation and Stability* **2002**, 76, 137-144.
 44. WRIGHT,K,J;LESSER,A. *Rubber Chemistry and Technology* **2001**, 74, 677.
 45. GEZAZ S.M; GHASEMI,I; KARRABI,M; AZIZI,H. *Polymer Testing* **2006**, 25, 504-511.
 - 46.KATBAB,H;NAZOCKDAGT,S. *Journal of Applied Polymer Science* 2007,75, 1127-1137.
 - 47.IBARRA,L;FERNÁNDEZ,M ;ALZORRIZ,M. *European Polymer Journal* **2007** 43, 753-761.
 48. GÄTCHER,R; MÜLLER,H.*Plastics Additives*, Carl Verlag Publisher, 1991.
 - 49.OLIVEIRA,M.F.L;VIRGOLINO,M.H;MOUTINHO,N.O;OLIVEIRA,M,G.17º CBECiMat – 15-19/11/2006 Foz do Iguaçu – PR-BR
 50. ARAÚJO,J.C; ASSIS,J; MONIN,V; BERTOLINI,L. *Matéria* **2006**, vol.11, nº. 3, 361-371.
 51. SANTOS,P.S; COELHO,A; SANTOS,H. *Química Nova* **2007**, vol.30, nº5, 1284 – 1294.
 - 52.YANG,H;LI,B;WANG,K;WANG,X;ZHANG,Q;FU,Q;DONG,X;HAN,C;SUN,T. *European Polymer Journal* **2008**, 44, 113-123.
 - 53.JIANG,X;HUANG,H;ZHANG,Y;..*Journal of Applied Polymer Science* **2004**,92(3),1437-1448.

54. MONTROYA, M.; TOMBA, P.; CARELLA, J.M.; GOBERNADO-MITRE, M.I.; Europe an Polymer Journal **2004**, 40 (12), 2757-2766.
55. PALZA, H. Polypropylene /Clay Composites using different kind of compatibilizers and fillers; evidence of clay collapse-XI; International Macromolecular Colloquium, 2007, 22-25/04-Gramado – RS – BR.
56. SCHNEIDER, L.K.A. Desenvolvimento de Elastômeros Termoplásticos a partir de SBR epoxidada e PP. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Química, UFRGS, 2004.
57. GEORGE, J. Polymer **2000**, 41, 1507.
58. GARBIM, V. Matéria-Técnica 37, DuPont, (2002) .
59. LOPES MANCHADO, M.; ARROYO, M; Rubber Chemistry and Technology **2001**, 71 211-222.
60. MISHRA, J.; RYOU, J.; KIM, G.; HWANG, K.; KIM, I.; HA, C. Materials Letters **2004**, 58, 3481-3485.
61. DOMINGUES, N.S. Novos elastômeros termoplásticos baseados em copolímeros etilênicos produzidos via catálise com metallocenos. Dissertação de Doutorado /PPGEM, UFRGS, 2003.

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](#)