

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO DE UMA FORMULAÇÃO ELASTOMÉRICA DE EPDM PARA
APLICAÇÃO EM TEMPERATURAS ELEVADAS

GISLAINE HERMENEGILDO

ORIENTADORA: LARISSA N. CARLI
CO-ORIENTADORA: JANAINA S. CRESPO

CAXIAS DO SUL

2017

GISLAINE HERMENEGILDO

DESENVOLVIMENTO DE UMA FORMULAÇÃO ELASTOMÉRICA DE EPDM PARA
APLICAÇÃO EM TEMPERATURAS ELEVADAS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção do grau de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais, com a orientação da Prof^a. Dr^a. Larissa Nardini Carli e co-orientação da Prof^a. Dr^a. Janaina da Silva Crespo.

CAXIAS DO SUL, 2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

H553d Hermenegildo, Gislaine, 1982-
Desenvolvimento de uma formulação elastomérica de EPDM para
aplicação em temperaturas elevadas / Gislaine Hermenegildo. – 2017.
119 f. : il. ; 30 cm

Apresenta bibliografia.

Tese (Doutorado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-
Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2017.

Orientação: Profa. Dra. Larissa Nardini Carli.

Coorientação: Profa. Dra. Janaina da Silva Crespo.

1. Elastômeros. 2. Aditivos. 3. Ciência dos materiais. I. Carli, Larissa
Nardini, orient. II. Crespo, Janaina da Silva, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 678.074

Índice para o catálogo sistemático:

1. Elastômeros	678.074
2. Aditivos	631.8.022.3
3. Ciência dos materiais	620.1

Catálogo na fonte elaborada pela bibliotecária
Carolina Machado Quadros – CRB 10/2236.

DESENVOLVIMENTO DE UMA FORMULAÇÃO ELASTOMÉRICA DE EPDM PARA
APLICAÇÃO EM TEMPERATURAS ELEVADAS

Gislaine Hermenegildo

Tese de Doutorado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 1º dezembro de 2017.

Banca Examinadora:

Profª. Drª. Larissa Nardini Carli (Orientadora)
Universidade Federal de Santa Catarina

Profª. Drª. Janaina da Silva Crespo (Co-orientadora)
Universidade de Caxias do Sul

Profª. Drª. Raquel Santos Mauler
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Profª. Drª. Tatiana Louise Avila de Campos Rocha
Universidade do Vale do Rio dos Sinos

Profª. Drª. Mara Zeni Andrade
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa
Universidade de Caxias do Sul

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

Congresso: 16° Congresso Brasileiro da Tecnologia da Borracha – 2016

Título: Desenvolvimento de um composto elastomérico de baixa deformação à compressão para aplicação a altas temperaturas.

Autores: Gislaine Hermenegildo, Janaina S. Crespo e Larissa N. Carli.

Congresso: 14° Congresso Brasileiro de Polímeros – 2017

Título: Desenvolvimento de um composto elastomérico para aplicação em temperaturas elevadas.

Autores: Gislaine Hermenegildo, Janaina S. Crespo e Larissa N. Carli.

Congresso: XIV Jornadas Latinoamericanas de Tecnologia Del Caucho – 2017

Título: Desenvolvimento de um composto elastomérico para aplicação em temperaturas elevadas.

Autores: Gislaine Hermenegildo, Janaina S. Crespo e Larissa N. Carli.

“No que diz respeito ao empenho, ao compromisso, ao esforço, à dedicação, não existe meio termo. Ou você faz uma coisa bem feita ou não faz.”
(Ayrton Senna)

AGRADECIMENTOS

Às minhas professoras e amigas, Dr^a. Larissa Nardini Carli e Dr^a. Janaina da Silva Crespo, pelo apoio, dedicação, confiança, e por todos os ensinamentos e contribuições para a minha formação. Agradeço imensamente por tê-las encontrado em meu caminho, sem vocês nada disto seria possível.

À empresa Vipal Borrachas S.A. e ao programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade de Caxias do Sul pela possibilidade de execução desse trabalho.

À CAPES pelo auxílio financeiro concedido pela taxa PROSUC.

Aos meus pais, Juleide L. S. Hermenegildo e Luiz E. Hermenegildo, por estarem sempre ao meu lado, me apoiando e vivenciando comigo todos os momentos marcantes da minha vida. Agradeço também por me darem suporte para a realização dos meus ideais e por serem a base de onde retiro minha força, minha dedicação e meus princípios para crescer pessoal e profissionalmente.

À minha irmã, Bruna Donadello Hermenegildo, por vivenciar os momentos mais importantes da minha vida e por me proporcionar momentos de descontração e de muita alegria junto ao meu afilhado/sobrinho Vincenzo Donadello.

Às minhas amigas e colegas Suélen Moresco e Gelsa Carpenedo, companheiras em todas as fases deste trabalho. Agradeço por fazerem parte da minha vida pessoal e profissional. Obrigada por toda palavra de incentivo, apoio, trocas de ideias na discussão de parte dos resultados deste trabalho e pelos momentos de descontração. Vocês fazem parte da minha família e desta conquista.

Ao meu namorado, Júlio César N. Zanin, e toda sua família por terem aparecido no momento certo da minha vida que com sabedoria souberam entender todos os momentos de ausência. Obrigada, Júlio, por todo carinho e por me apoiar e me incentivar a sempre buscar o melhor.

Aos colegas de laboratório da empresa Vipal Borrachas, em especial à Juliana Mantovani e Lisandra Abatti, por todo auxílio prestado no início deste trabalho e durante as análises. Agradeço também às colegas e amigas Viviane D. Veiga, Elena Salvalaggio e Catenca Bettú, por compreender todos os momentos de ausência e pelo apoio.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais por todos os ensinamentos transmitidos, em especial ao professor Dr. Marcelo Giovanela. Obrigada por todo incentivo.

À Margarida Henz Borges, pelo carinho, atenção e ajuda em todos os momentos.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para esta conquista.

Muito obrigada!

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	XII
ÍNDICE DE TABELAS.....	XV
SIGLAS E ABREVIATURAS	XVII
RESUMO.....	XIX
ABSTRACT.....	XX
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS.....	3
1.1.1 Objetivo geral.....	3
1.1.2 Objetivos específicos	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 FORMULAÇÕES ELASTOMÉRICAS.....	4
2.1.1 Terpolímero de eteno, propeno e dieno (EPDM).....	6
2.1.2 Aditivos estabilizantes	8
2.1.4 Sistemas de cura.....	12
2.1.4.1 Vulcanização por enxofre	13
2.1.4.2 Reticulação por peróxido	16
2.1.5 Estrutura do vulcanizado.....	19
2.1.3 Cargas em formulações de borracha	21
2.1.4 Plastificantes em formulações de borracha.....	26
2.2 DEFORMAÇÃO PERMANENTE À COMPRESSÃO	29
3 EXPERIMENTAL	32
3.1 MATERIAIS.....	32
3.2 PREPARAÇÃO DAS FORMULAÇÕES	34
3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES	37
3.3.1 Reometria.....	37
3.3.2 Viscosidade Mooney.....	38
3.3.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	39

3.3.4 Dispersão.....	39
3.3.5 Analisador de processamento de borracha.....	39
3.3.6 Determinação do teor de borracha não vulcanizada ligada à carga (<i>bound rubber</i>).....	39
3.3.7 Densidade de ligações cruzadas.....	41
3.3.8 Análise térmica dinâmico-mecânica.....	43
3.3.9 Dureza.....	43
3.3.10 Densidade.....	43
3.3.11 Resistência ao rasgamento.....	43
3.3.12 Resistência à tração.....	44
3.3.13 Exposição em temperaturas elevadas.....	44
3.3.14 Deformação permanente à compressão.....	44
3.3.15 Ensaio de fluência.....	45
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
4.1 VARIAÇÃO DO TIPO DE EPDM.....	46
4.1.1 Propriedades reométricas e viscosidade Mooney.....	47
4.1.2 Propriedades físico-mecânicas.....	48
4.1.3 Conclusões parciais.....	51
4.2 ADIÇÃO DE ADITIVOS ESTABILIZANTES.....	51
4.2.1 Propriedades reométricas e viscosidade Mooney.....	52
4.2.2 Propriedades físico-mecânicas.....	53
4.2.3 Conclusões parciais.....	55
4.3 VARIAÇÃO DO SISTEMA DE CURA.....	56
4.3.1 Propriedades reométricas e viscosidade Mooney.....	56
4.3.2 Temperatura de transição vítrea.....	58
4.3.3 Morfologia.....	59
4.3.4 Densidade de ligações cruzadas.....	64
4.3.5 Propriedades dinâmico-mecânicas.....	65

4.3.6 Propriedades físico-mecânicas	68
4.3.7 Resistência ao envelhecimento térmico	71
4.3.8 Conclusões parciais.....	81
4.4 TEOR DE CARGA DE REFORÇO E PLASTIFICANTE	81
4.4.1 Propriedades reométricas e viscosidade Mooney	81
4.4.2 Temperatura de transição vítrea	84
4.4.3 Morfologia	85
4.4.4 Densidade de ligações cruzadas	90
4.4.5 Propriedades dinâmico-mecânicas	91
4.4.6 Propriedades físico-mecânicas	94
4.4.7 Resistência ao envelhecimento térmico	98
4.4.8 Conclusões parciais.....	108
5 CONCLUSÕES	109
6 REFERÊNCIAS.....	110

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Principais dienos usados no EPDM: (a) 5-etilideno-2-norborneno (ENB), (b) dicitopentadieno (DCPD) e (c) hexa-1,4-dieno (1,4 HD)	7
Figura 2. Estrutura química representativa do EPDM contendo ENB como dieno.....	8
Figura 3. Mecanismo radicalar simplificado das duas reações que ocorrem com a degradação térmica.....	9
Figura 4. Representação da formação de ligações cruzadas	12
Figura 5. Tipos de ligações estabelecidas no processo de vulcanização com enxofre e acelerador: (a) ligações polissulfídicas, (b) ligações sulfídicas cíclicas, (c) ligações monossulfídicas, (d) ligações polissulfídicas com fragmentos de acelerador, (e) ligações dissulfídicas.....	14
Figura 6. Diagrama das etapas da vulcanização com enxofre e aceleradores.....	16
Figura 7. Mecanismo da cura peróxidica do EPDM.....	18
Figura 8. Efeito da densidade de ligações cruzadas sobre as propriedades dos elastômeros vulcanizados.....	19
Figura 9. Representação esquemática do processo de inchamento da borracha em solvente.....	20
Figura 10. Difusão do solvente em uma matriz elastomérica	21
Figura 11. Classificação de cargas, de acordo com o tamanho médio de partículas	22
Figura 12. Dimensões relevantes nas interações borracha-carga.....	23
Figura 13. Representação esquemática da dispersão de negro de fumo	24
Figura 14. Esquema dos efeitos da amplitude de deformação no módulo de cisalhamento.....	26
Figura 15. Representação da resposta de um material viscoelástico durante o ensaio de fluência ...	30
Figura 16. Modelos reológicos da resposta fluência-recuperação	31
Figura 17. Representação esquemática da curva reométrica	38
Figura 18. Termograma de TGA obtido para o resíduo da extração em tolueno (gel polímero-carga) para uma amostra sem adição de curativos.....	40
Figura 19. Esquema para determinação da densidade de ligações cruzadas mono, di e polissulfídicas.	42
Figura 20. Propriedades reométricas e viscosidade Mooney das formulações vulcanizadas com diferentes tipos de EPDM: (a) M_H , M_L e viscosidade Mooney e (b) t_{s2} , t_{90} e CRI.	48
Figura 21. Resistência à tração das formulações vulcanizadas com diferentes tipos de EPDM.	50
Figura 22. Deformação permanente à compressão das formulações vulcanizadas com diferentes tipos de EPDM.....	50

Figura 23. Propriedades reométricas e viscosidade Mooney das formulações vulcanizadas com a adição de diferentes aditivos estabilizantes: (a) M_H , M_L e viscosidade Mooney e (b) t_{90} , t_{s2} e CRI..	53
Figura 24. Resistência à tração das formulações vulcanizadas com a adição de diferentes aditivos estabilizantes.....	54
Figura 25. Deformação permanente à compressão das formulações vulcanizadas com a adição de diferentes aditivos estabilizantes.....	55
Figura 26. Propriedades reométricas e viscosidade Mooney das formulações com diferentes sistemas de cura: (a) M_H , M_L e viscosidade Mooney e (b) t_{s2} , t_{90} e CRI.	57
Figura 27. Micrografias de luz refletida das formulações curadas com diferentes sistemas de cura (ampliação de 100 vezes).....	60
Figura 28. Módulo de cisalhamento elástico das formulações não vulcanizadas com diferentes sistemas de cura, em função da deformação.	62
Figura 29. Curvas de TGA e DTG do gel polímero-carga das formulações da série com diferentes sistemas de cura.	63
Figura 30. Influência dos diferentes sistemas de cura sobre o comportamento do módulo de armazenamento (E') e módulo de perda (E'') das formulações.	66
Figura 31. Curvas do fator de perda ($\tan \delta$) das formulações com diferentes sistemas de cura.	68
Figura 32. Resistência à tração das formulações com diferentes sistemas de cura.	70
Figura 33. Propriedades mecânicas da formulação E1S vulcanizada com enxofre (sistema SEV) exposto ao envelhecimento em estufa: (a) Dureza e resistência ao rasgamento e (b) Resistência à tração.....	72
Figura 34. Propriedades mecânicas da formulação E1D vulcanizada com doador de enxofre (sistema EV) exposto ao envelhecimento em estufa: (a) Dureza e resistência ao rasgamento e (b) Resistência à tração.....	73
Figura 35. Propriedades mecânicas da formulação E1P curada com peróxido exposto ao envelhecimento em estufa: (a) Dureza e resistência ao rasgamento e (b) Resistência à tração.....	74
Figura 36. Retenção percentual das propriedades mecânicas das formulações após 14 dias de envelhecimento em estufa: (a) Dureza e resistência ao rasgamento e (b) Resistência à tração.....	76
Figura 37. Deformação permanente à compressão das formulações vulcanizadas com diferentes sistemas de cura.	78
Figura 38. Fluência e recuperação das formulações vulcanizadas com diferentes sistemas de cura.	80
Figura 39. Propriedades reométricas e viscosidade Mooney das formulações vulcanizadas com diferentes teores de NF e plastificante: (a) M_H , M_L e viscosidade Mooney e (b) t_{90} , t_{s2} e CRI.	82

Figura 40. Micrografias de luz refletida das formulações vulcanizadas com diferentes teores de NF e plastificante (ampliação de 100 vezes).....	85
Figura 41. Módulo elástico das formulações com diferentes teores de NF e plastificante, não vulcanizadas, em função da deformação.....	86
Figura 42. Esquema do contato rígido e flexível da rede de NF. Adaptado de [226].....	88
Figura 43. Curvas de TGA e DTG do gel polímero-carga das formulações com diferentes teores de NF e plastificante.	89
Figura 44. Influência dos diferentes teores de negro de fumo e plastificante sobre o comportamento do módulo de armazenamento (E') e módulo de perda (E'') das formulações.	92
Figura 45. Curvas de $\tan \delta$ das formulações com diferentes teores de NF e plastificante.....	94
Figura 46. Resistência à tração das formulações vulcanizadas com diferentes teores de NF e plastificante.	96
Figura 47. Modelo de deslizamento molecular do mecanismo de reforço	96
Figura 48. Propriedades mecânicas da formulação E1D, vulcanizada com doador de enxofre e utilizando 110 phr de NF e 50 phr de plastificante, exposto ao envelhecimento em estufa: (a) Dureza e resistência ao rasgamento e (b) Resistência à tração.	99
Figura 49. Propriedades mecânicas da formulação E1DO, vulcanizada com doador de enxofre e utilizando 110 phr de NF e 15 phr de plastificante, exposto ao envelhecimento em estufa: (a) Dureza e resistência ao rasgamento e (b) Resistência à tração.	100
Figura 50. Propriedades mecânicas da formulação E1DC, vulcanizada com doador de enxofre e utilizando 50 phr de NF e 50 phr de plastificante, exposto ao envelhecimento em estufa: (a) Dureza e resistência ao rasgamento e (b) Resistência à tração.....	101
Figura 51. Propriedades mecânicas da formulação E1DCO, vulcanizada com doador de enxofre e utilizando 50 phr de NF e 15 phr de plastificante, exposto ao envelhecimento em estufa: (a) Dureza e resistência ao rasgamento e (b) Resistência à tração.....	102
Figura 52. Retenção percentual das propriedades mecânicas das formulações após 14 dias de envelhecimento em estufa: (a) Dureza e resistência ao rasgamento e (b) Resistência à tração.....	104
Figura 53. Deformação permanente à compressão das formulações vulcanizadas com diferentes teores de NF e plastificante.....	106
Figura 54. Fluência e recuperação das formulações vulcanizadas com diferentes teores de NF e plastificante.	107

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Energia de ligação de algumas ligações químicas encontradas em elastômeros	10
Tabela 2. Energia de ligação dos diferentes tipos de ligações cruzadas presentes nos elastômeros..	13
Tabela 3. Composição dos sistemas de vulcanização convencional (CONV), semi-eficiente (SEV) e eficiente (EV) em phr (partes por cem de borracha).....	14
Tabela 4. Estrutura e propriedades do vulcanizado a partir dos três sistemas de vulcanização por enxofre.	15
Tabela 5. Classificação do negro de fumo	24
Tabela 6. Classificação dos óleos minerais de acordo com os valores de VGC.....	28
Tabela 7. Propriedades gerais dos óleos minerais.....	28
Tabela 8. Estruturas químicas dos aditivos estabilizantes e aceleradores utilizados	33
Tabela 9. Formulações desenvolvidas com diferentes tipos de EPDM.	34
Tabela 10. Formulações desenvolvidas de EPDM com aditivos estabilizantes.	35
Tabela 11. Formulações desenvolvidas de EPDM com diferentes sistemas de cura.....	35
Tabela 12. Formulações desenvolvidas de EPDM com diferentes teores de carga e plastificante....	36
Tabela 13. Propriedades do terpolímero EPDM.	46
Tabela 14. Propriedades físico-mecânicas das formulações vulcanizadas com diferentes tipos de EPDM.	49
Tabela 15. Propriedades mecânicas das formulações vulcanizadas com a adição de diferentes aditivos estabilizantes.	54
Tabela 16. Temperatura de transição vítrea (T_g) das formulações não curadas contendo diferentes sistemas de cura.	59
Tabela 17. Dispersão do negro de fumo nas formulações com diferentes sistemas de cura.	60
Tabela 18. Módulo de cisalhamento elástico em baixa e alta deformação e o Efeito Payne das formulações não curadas com diferentes sistemas de cura.	62
Tabela 19. Perdas de massa registradas a partir dos termogramas da Figura 26 e o teor de BRb das formulações da série com diferentes sistemas de cura.....	64
Tabela 20. Densidade de ligações cruzadas específicas das formulações com diferentes sistemas de cura.....	65
Tabela 21. Influência dos diferentes sistemas de cura nas propriedades dinâmico-mecânicas das formulações.....	67

Tabela 22. Propriedades mecânicas das formulações vulcanizadas com diferentes sistemas de cura.	69
Tabela 23. Variação da densidade de ligações cruzadas das formulações com o envelhecimento térmico.	77
Tabela 24. Deformação recuperável calculada das formulações vulcanizadas com diferentes sistemas de cura.	80
Tabela 25. Temperatura de transição vítrea (T_g) das formulações não vulcanizadas com diferentes teores de NF e plastificante.	84
Tabela 26. Dispersão de negro de fumo para as formulações com diferentes teores de NF e plastificante.	86
Tabela 27. Módulo elástico em baixa e alta deformação e Efeito Payne das formulações com diferentes teores de NF e plastificante.	87
Tabela 28. Perdas de massa registradas a partir dos termogramas da Figura 43 e o teor de BRb das formulações com diferentes teores de NF e plastificante.	89
Tabela 29. Densidade de ligações cruzadas específicas das formulações com diferentes teores de NF e plastificante.	90
Tabela 30. O efeito dos diferentes teores de NF e plastificante nas propriedades dinâmico mecânicas das formulações.	93
Tabela 31. Propriedades mecânicas das formulações vulcanizadas com diferentes teores de carga e plastificante.	94
Tabela 32. Variação da densidade de ligações cruzadas das formulações com o envelhecimento térmico.	105
Tabela 33. Deformação recuperável calculada das formulações vulcanizadas com diferentes teores de NF e plastificante.	108

SIGLAS E ABREVIATURAS

ρ	Densidade
BR	Polibutadieno
BRb	<i>Bound rubber</i>
C-S-C	Ligação monossulfídica
C-S-S-C	Ligação dissulfídica
C-S _x -C	Ligação polissulfídica
CBS	<i>N</i> -ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida
CONV	Sistema de vulcanização convencional
CR	Policloropreno
CRI	Taxa de cura
DCPD	Triciclo [5.2.1.0 ^{2,6}] deca-3,8-dieno
DMA	Análise dinâmico-mecânica
DPC	Deformação permanente à compressão
DPTT	Dipentametenotiuram tetrassulfeto
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTBPTC	1,1 di(t-butilperoxi) 3,3,5 trimetilciclo-hexano modificado
E'	Módulo de armazenamento ou módulo elástico
E''	Módulo de perda
ENB	2-etilideno-biciclo(2,2,1)-hept-5-ano
EPDM	Terpolímero de eteno, propeno e dieno
EPM	Copolímero de eteno e propeno
EV	Sistema de vulcanização eficiente
G'	Módulo de armazenamento ou módulo elástico (cisalhamento)
HD	Hexa-1,4-dieno
MBTS	2,2'-ditiobis benzotiazol
M _L	Torque mínimo
M _H	Torque máximo
NF	Negro de fumo
NR	Borracha natural
RPA	Analisador de processamento de borracha
SBR	Copolímero de butadieno e estireno
SEV	Sistema de vulcanização semi-eficiente

t90	Tempo ótimo de vulcanização
ts2	Tempo de pré-vulcanização
tan δ	Fator de perda
T _g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano
TiO ₂	Dióxido de titânio
TMTD	Dissulfeto de tetrametiltiuram
TMQ	2,2,4-trimetilquinolina oligomerizada
UM	Unidades Mooney
VGC	Constante viscosidade-gravidade
Vt	Viscosidade Saybolt
ZDBC	Di- <i>N</i> -butil ditiocarbamato de zinco
ZMTI	2-mercaptimidazol de zinco
ZnO	Óxido de zinco
6PPD	<i>N</i> -(1,3-dimetil-butil)- <i>N</i> -fenil- <i>p</i> -fenilenodiamina

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi a obtenção de uma formulação elastomérica à base de EPDM para aplicação em temperaturas elevadas. A influência de características como o teor de eteno, propeno, dieno e a viscosidade Mooney, a utilização de aditivos estabilizantes e diferentes sistemas de cura, e a variação do teor de carga e plastificante sobre a morfologia e propriedades físico-mecânicas e dinâmicas das formulações foram avaliadas. Partindo de uma formulação padrão para aplicação em temperaturas elevadas, a utilização de um elastômero de maior viscosidade Mooney apresentou melhores propriedades de torque mínimo, torque máximo, tensão na ruptura e deformação permanente à compressão. As formulações preparadas com aditivos estabilizantes não apresentaram melhoria na resistência ao envelhecimento térmico com base na avaliação da deformação permanente à compressão realizada a 70 °C e 120 °C. Comparando os sistemas de cura, a formulação curada através do sistema eficiente foi a que apresentou uma melhor combinação de resultados, inclusive de resistência ao envelhecimento térmico, em comparação às demais composições curadas através do sistema semi-eficiente ou por peróxido. O aprimoramento das propriedades foi em função de um maior predomínio de ligações cruzadas monossulfídicas que são termicamente mais estáveis do que as dissulfídicas e polissulfídicas. Por fim, a formulação com teores reduzidos de carga e plastificante apresentou melhor balanço de propriedades, com aumento na retenção de propriedades com o envelhecimento térmico e menor deformação permanente à compressão, sendo estas as principais características de interesse para a aplicação proposta.

Palavras-chave: EPDM, aditivos estabilizantes, sistemas de cura, carga, plastificante.

ABSTRACT

The objective of this work was to obtain an EPDM elastomeric formulation for application at high temperatures. The influence of characteristics such as the ethene, propene, and diene content and Mooney viscosity, the use of stabilizers and different curing systems, and the variation of the filler and plasticizer content on the morphology and physico-mechanical and dynamical properties of the formulations were evaluated. Based on a standard formulation for application at high temperatures, the use of an elastomer of higher Mooney viscosity showed the best properties of minimum and maximum torque, tensile strength, and compression set. The formulations prepared with stabilizers showed no improvement in the resistance to thermal aging based on the evaluation of the compression set performed at 70 °C and 120 ° C. Comparing the curing systems, the formulation cured through the efficient system presented the best set of results, including thermal aging resistance, compared to other compositions cured through the semi-efficient system or peroxide. The enhancement of the properties was due to a greater predominance of monosulfidic crosslinks which are thermally more stable than the disulfidic and polysulfidic ones. Finally, the formulation with a reduced content of filler and plasticizer presented best balance of properties, with an increase in the retention of properties with the thermal aging and lower compression set. These are the main characteristics of interest for the proposed application.

Keywords: EPDM, stabilizers, curing system, filler, plasticizer.

1 INTRODUÇÃO

O poli(eteno-co-propeno-co-dieno) (EPDM - terpolímero de eteno, propeno e dieno) é um elastômero sintético que está entre os mais utilizados nos últimos anos, pois apresenta um excelente balanço entre desempenho técnico e custo. Além disto, pertence a uma família de elastômeros que permite ser largamente estendida com cargas e plastificantes, com grande facilidade de processamento [1-6]. Em virtude de sua cadeia principal ser saturada, o EPDM apresenta resistência ao ozônio e à oxidação superior se comparado com outros elastômeros, tais como a borracha natural (NR - poli(cis-2-metil-buta-1,4-dieno)), copolímero de butadieno e estireno (SBR - poli(buta-1,3-dieno-co-estireno)) e polibutadieno (BR - poli(cis-buta-1,4-dieno)) [1, 2, 4, 7]. Portanto, o EPDM tem sido amplamente utilizado em aplicações que requerem resistência a temperaturas elevadas como em correias transportadoras, mangueiras e revestimentos de cabos [1].

Devido a sua aplicação tecnológica, há um grande interesse científico pelo estudo da oxidação térmica deste elastômero, já que o envelhecimento é um dos principais problemas para os materiais elastoméricos [8]. Isto se deve ao fato que, durante sua utilização ocorrem processos oxidativos causados pela luz solar e calor, por exemplo, que causam a absorção de pequenas quantidades de oxigênio pelo material, provocando consideráveis mudanças nas suas propriedades finais [9].

O envelhecimento termo-oxidativo do EPDM resulta na degradação das cadeias do EPDM (cisão de cadeia), formando um grande número de radicais livres. Estes radicais livres atacam as ligações duplas da cadeia do EPDM, podendo levar ao aumento na densidade de ligações cruzadas. A densidade de ligações cruzadas é um dos principais parâmetros que caracterizam a rede do polímero, para a qual as propriedades mecânicas e térmicas do polímero estão diretamente relacionadas [10].

Mesmo quando não estão em uso, os materiais sofrem degradação, uma vez que reações químicas entre os componentes presentes em sua formulação não cessam, sendo necessária a adição de aditivos estabilizantes, como antioxidantes e antiozonantes para melhorar a resistência termo-oxidativa do elastômero para aplicação em temperaturas elevadas. [1]. A incorporação de aditivos estabilizantes oferece proteção satisfatória aos artefatos elastoméricos, os quais formam uma barreira química contra os agentes de envelhecimento, evitando a degradação prematura do artefato [11]. Por isso, o conhecimento da resistência aos agentes de envelhecimento é de suma importância no controle da qualidade e na previsão do desempenho e durabilidade do material [9, 12].

Dependendo do elastômero, diferentes sistemas de cura podem ser utilizados [13]. Sistemas de vulcanização baseados em enxofre são os mais comuns. Basicamente, três tipos de ligações cruzadas por enxofre estão presentes nos elastômeros: monossulfídicas (-C-S-C-), dissulfídicas (-C-S₂-C-) e polissulfídicas (-C-S_x-C-), onde x representa o número de átomos de enxofre que se ligam aos átomos de carbono de cadeias poliméricas distintas, unindo-as [13-15]. Ligações cruzadas polissulfídicas são termicamente menos estáveis do que as mono e dissulfídicas [13], pois a energia de ligação deste tipo é menor [16]. A reticulação por peróxido é uma possibilidade de cura em substituição ao sistema com enxofre [17]. Neste caso, ligações mais estáveis C-C são formadas em comparação aos sistemas baseados em enxofre, levando à formação de uma rede de borracha com melhor resistência ao envelhecimento e à oxidação térmica [18, 19].

As formulações à base de EPDM são, frequentemente, reforçadas com partículas de carga como negro de fumo (NF), em função de sua baixa rigidez e tensão na ruptura, 6,8 e 12,5 MPa, respectivamente [20-22]. A adição de cargas é uma prática convencional na indústria da borracha visando a modificar características mecânicas e físicas, propriedades de processo e reduzir o custo. Quando são adicionadas aos sistemas poliméricos, um grande aumento na viscosidade é observado, o que torna a fluidez do composto mais dificultada. Para superar este problema, é necessário encontrar uma quantidade de carga para adicionar à matriz polimérica que seja baixa suficiente para preservar as propriedades mecânicas do polímero [23]. Além disto, é possível adicionar plastificantes. Estes óleos são amplamente utilizados na aditivação de borrachas com o objetivo de reduzir a viscosidade e melhorar a processabilidade durante as diversas etapas produtivas, obtendo melhor dispersão da carga, sendo que sua escolha depende largamente da compatibilidade com o polímero [24, 25]. Há diversos tipos de plastificantes, sendo que para aplicações que requerem exposição em temperatura elevada, o óleo parafínico é preferível devido à baixa volatilidade.

Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho foi desenvolver uma formulação elastomérica de EPDM para aplicação em temperaturas elevadas, verificando a influência da variação dos teores de eteno, propeno e viscosidade Mooney do elastômero, da utilização de aditivos estabilizantes e de diferentes sistemas de cura. Por fim, foi avaliada a variação do teor de carga e plastificante nas propriedades físico-mecânicas e dinâmicas das formulações.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

A partir de uma formulação padrão para aplicação em temperaturas elevadas à base de EPDM, obter composições com propriedades melhoradas em relação à resistência ao rasgamento, módulo a 100% de deformação, alongamento na ruptura, bem como resistência ao envelhecimento térmico e baixa deformação permanente à compressão em comparação à formulação padrão.

1.1.2 Objetivos específicos

- Avaliar os diferentes tipos de EPDM, variando o teor de eteno, propeno, dieno e a viscosidade Mooney do elastômero;
- Definir a formulação que apresentou maior resistência ao rasgamento, módulo a 100% de deformação, alongamento na ruptura, e menor deformação permanente à compressão e adicionar aditivos estabilizantes, com o intuito de avaliar seu efeito sobre a resistência ao envelhecimento termo-oxidativo para aplicação em temperaturas elevadas;
- Avaliar os diferentes sistemas de cura utilizando enxofre, doador de enxofre e peróxido, a fim de verificar a influência de cada sistema nas propriedades a serem estudadas;
- Avaliar a influência do teor de carga e plastificante na formulação escolhida sobre as propriedades de interesse.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FORMULAÇÕES ELASTOMÉRICAS

Os elastômeros, também conhecidos como borrachas, possuem características próprias e únicas, como a elasticidade, que é a capacidade que certas estruturas químicas possuem de sofrer grandes deformações mesmo quando submetidas a baixas tensões e que quando removidas, retornar quase que instantaneamente à condição inicial, sem perda significativa de forma e dimensão, em um processo reversível [26, 27]. As propriedades de um artefato final são dependentes não só da estrutura da cadeia polimérica do elastômero, mas também de outros ingredientes, que em conjunto são chamados de formulação. Antes de elaborar uma formulação é necessário determinar as condições de serviço que será submetido o material, e assim determinar os elastômeros, cargas, aditivos estabilizantes, auxiliares de processo, agentes de vulcanização, aceleradores e produtos especiais que, combinados, fornecerão as propriedades físico-mecânicas, dinâmicas e químicas desejadas ao produto final. Além dos componentes da formulação, tanto o processo de mistura desses componentes quanto o processo de conformação do artefato afetam sensivelmente as propriedades do mesmo [28]. Dentre os componentes de uma formulação, os mais importantes são:

Elastômero: pode ser natural ou sintético. A escolha do elastômero se dá em função da aplicação do artefato. Cada elastômero apresenta características físicas e químicas específicas, como por exemplo: propriedades químicas (resistência a solventes, óleos, ao ozônio e a produtos químicos) e propriedades térmicas (mobilidade a baixas temperaturas de trabalho e resistência em temperaturas elevadas). Uma das vantagens do uso de um elastômero está na sua capacidade de recuperar as dimensões originais, quando submetido a esforço ou deformação, fazendo com que atinjam a ruptura com uma deformação elástica muito grande (300 a 700%). Esse comportamento está associado ao tipo de ligação química de suas moléculas e sua característica viscoelástica, na qual o elastômero se comporta simultaneamente como sólido elástico e um fluido viscoso [29, 30]. Neste estudo, o elastômero escolhido foi o EPDM, que possui boa flexibilidade em baixa temperatura, bem como alta resistência ao envelhecimento e deterioração por ozônio [4, 31-33].

Cargas: são materiais adicionados à borracha visando, geralmente, modificar características mecânicas e físicas, modificar propriedades de processo e reduzir o custo. A carga reforçante aumenta a dureza, a tensão de ruptura, o módulo e a resistência ao rasgamento e melhora a resistência à abrasão de um composto [34-36]. Incluem-se em cargas reforçantes a maior parte dos negros de fumo, as sílicas, alguns silicatos sintéticos e, em menor grau, alguns tipos de caulim e carbonato de cálcio (finas partículas minerais).

Plastificantes: são utilizados para facilitar a incorporação dos outros ingredientes da formulação, para controlar a dureza, aumentar a flexibilidade do material e diminuir o desenvolvimento de calor durante a mistura [29], agindo como auxiliar de processo. Em geral, óleos minerais são utilizados para este propósito [37, 38]. São substâncias que não agem quimicamente na borracha, mas modificam as características físicas da mesma e facilitam as operações de processamento pela diminuição da viscosidade da mistura elastomérica.

Aditivos estabilizantes: a taxa de degradação do elastômero pode ser reduzida pela adição de antioxidantes, como compostos fenólicos [39]. Estes agentes de proteção têm o objetivo de diminuir o efeito de envelhecimento, aumentando a vida útil e melhorando as propriedades físico-químicas dos artefatos [26]. Os antidegradantes classificam-se em físicos (ceras) que possuem a propriedade de migrar para a superfície, formando uma barreira física de proteção ao polímero da ação do oxigênio e do ozônio, e os químicos que reagem com o agente agressor (O_2 , O_3) impedindo a ação deste sobre o polímero [40].

Ativadores: são substâncias adicionadas às formulações de borracha para ativar a vulcanização e, portanto, reduzir o tempo de processo [41]. Eles podem ser utilizados para potencializar a ação dos aceleradores [13]. As formulações empregam ativadores de cura geralmente consistindo de um óxido metálico (óxido de zinco) e/ou um ácido carboxílico (ácido esteárico). O ácido carboxílico adicionado juntamente ao ZnO (co-ativador da vulcanização) reage formando estearato de zinco, deixando o íon Zn^{2+} livre para formar os complexos com os aceleradores e também reagir com o enxofre presente [42, 43]. Assim, durante a vulcanização ocorre a formação de uma rede de ligações cruzadas na cadeia do elastômero, nas condições de temperatura, pressão e tempo deste processo. O ZnO é um material denso que tende a compactar e é disperso com dificuldade. A sua eficiência durante a cura pode ser melhorada pela maximização do contato entre as partículas de ZnO e os aceleradores da formulação elastomérica [41].

Aceleradores: são usados para controlar a reação de modo a obter um índice satisfatório de cura, no tempo e temperatura desejada, melhorando as propriedades físico-mecânicas do artefato [13, 26]. Todos os aceleradores orgânicos possuem nitrogênio e podem agir como doadores ou receptores de elétrons [44]. Os aceleradores, por também serem doadores de enxofre, promovem no elastômero uma determinada característica de cura, diferente da cura obtida quando se utiliza somente o enxofre. Atualmente, há uma vasta gama de aceleradores que oferecem uma ampla faixa de velocidade de cura, tempo de pré-cura e propriedades finais. As classes de aceleradores mais importantes incluem as sulfenamidas, mercaptobenzotiazóis, tiurans e aminas. As formulações de borracha podem conter um ou a combinação de dois tipos de aceleradores [45]. Em relação ao

EPDM, a grande maioria dos estudos utiliza sistemas binários, os quais obrigatoriamente contêm aceleradores da classe dos tiurans como um dos componentes [46, 47].

Agente de vulcanização: é uma substância que misturada à composição da borracha, durante o aquecimento, promove ligações cruzadas entre as macromoléculas, fornecendo a estrutura tridimensional final da borracha e as propriedades físico-químicas [26]. O enxofre foi o primeiro e ainda é considerado o agente de vulcanização mais comum empregado na cura de elastômeros insaturados em virtude de seu baixo custo e versatilidade. Existe em seu estado elementar e também com estrutura molecular em forma de anel com oito elementos (S_8). O mecanismo de abertura do anel de enxofre, conforme comentado por Coran [48], envolve um radical livre ou um mecanismo iônico. O mecanismo iônico é mais provável e pode ser racionalizado em termos gerais de interações de ácidos e bases de Lewis discutidas por Jensen [44].

2.1.1 Terpolímero de eteno, propeno e dieno (EPDM)

O terpolímero de eteno, propeno e dieno (EPDM) é obtido pela polimerização do eteno e propeno com uma pequena quantidade de um dieno não conjugado. Apresenta boa resistência ao envelhecimento, intempéries e resistência química [49, 50], boa resistência mecânica e à oxidação e, ainda, permite a incorporação de elevados teores de cargas e plastificantes, mostrando facilidade em seu processamento [1, 2, 4, 14, 51-53]. O EPDM difere do copolímero de eteno e propeno (EPM) pela introdução do dieno que permite a cura.

O eteno melhora a capacidade de incorporação da carga à borracha, originando composições de EPDM com melhores propriedades de dureza, módulo e resiliência, bem como melhores características de extrusão. A grande desvantagem desse aumento de eteno é a diminuição da flexibilidade do material. O aumento de propeno favorece a diminuição da regularidade e, conseqüentemente, da cristalinidade do material, aumentando sua flexibilidade e resistência à tração [54]. A função do dieno é de fornecer locais ativos durante a vulcanização [55, 56], sendo que estes não se encontram na cadeia principal do polímero, o que lhe confere maior resistência ao intemperismo [56].

Quando o EPDM contém grande quantidade de eteno (maior que 60%), a formulação aceita um maior teor de cargas de reforço ou enchimento e plastificante, além de misturar com maior facilidade [52]. Isso é necessário para aplicações que exigem boas propriedades físicas e resistência a intempéries. Estas composições também possuem alta resistência no estado não vulcanizado (resistência à verde - *green strength*) quando frios, e são misturados e processados facilmente em temperaturas elevadas [2, 52], enquanto que valores baixo e médio produzem

polímeros mais elásticos e flexíveis [2, 4]. Além disto, o alto teor de eteno geralmente melhora a eficiência da cura peroxídica, em função do pequeno número de sequências de propeno onde a cisão de cadeia pode ocorrer [57]. O propeno previne a cristalização do polímero [56]. A quantidade do terceiro monômero (diene) é escolhida de acordo com o grau de cura desejado no produto final. Quanto maior o seu teor, maior deverá ser o módulo elástico, grau de ligações cruzadas e propriedades físicas do produto [58]. Observa-se, então, que a identificação do polímero-base, incluindo determinações quantitativas de seus principais constituintes [59, 60], é imperativa para a previsão das propriedades que se deseja alcançar para o artefato idealizado.

Os monômeros diênicos mais utilizados para o EPDM são do tipo não conjugado, pois interferem menos nas reações de polimerização. Dentre os dienos encontram-se o 5-etilideno-2-norborneno (ENB - 2-etilideno-biciclo(2,2,1)-hept-5-ano), dicitopentadieno (DCPD - triciclo [5.2.1.0^{2,6}] deca-3,8-dieno) e hexa-1,4-dieno (HD) [7, 50, 61-63] (Figura 1), que conferem diferentes características ao elastômero: o monômero diênico ENB confere ao EPDM boa resistência à tração, velocidade de vulcanização muito rápida e alta densidade de ligações cruzadas para compostos vulcanizados por enxofre; o monômero DCPD impõe uma cura lenta e um elastômero de baixo custo; e o monômero HD apresenta uma velocidade de cura intermediária entre o ENB e o DCPD [52, 64].

A partir da quantidade de dieno utilizado na macromolécula, estão disponíveis comercialmente três tipos de EPDM: baixo teor (de 2 a 5%), médio teor (4 a 6%) e alto teor (de 6 a 8%). O maior teor de dieno confere insaturação à molécula, aumento da velocidade de vulcanização, melhora na resistência à deformação permanente por compressão e resistência à tração, bem como menor fluidez, tornando o processamento mais dificultado [29, 52].

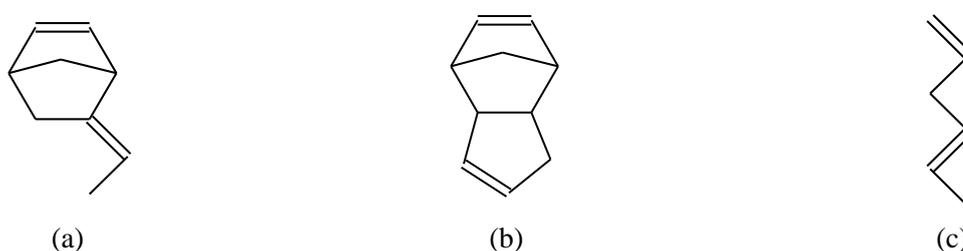


Figura 1. Principais dienos usados no EPDM: (a) 5-etilideno-2-norborneno (ENB), (b) dicitopentadieno (DCPD) e (c) hexa-1,4-dieno (1,4 HD). Adaptado de [65].

A insaturação tem um significativo impacto na resistência ao envelhecimento. O EPDM com baixo teor de dieno pode ser uma promessa atrativa entre eficiência da cura e resistência à oxidação [66]. O dieno tipo ENB está presente em baixa quantidade no EPDM (máximo 8%) (Figura 2) e é geralmente o mais utilizado pelos fabricantes em todo o mundo [14, 61]. Entretanto, o EPDM baseado no ENB é o mais sensível à oxidação térmica se comparado ao EPM [67-71].

A seleção do elastômero EPDM de acordo com sua viscosidade Mooney depende do tipo de mistura, quantidade de carga e tipo de processo. Em geral, polímeros de alta viscosidade Mooney podem aceitar maiores quantidades de carga, e os de mais baixa viscosidade Mooney são necessários em compostos que requerem baixo nível de plastificante [52]. Por fim, efeitos estruturais tais como variação microestrutural e composição podem afetar as características de degradação do EPDM e suas composições [2, 72, 73].

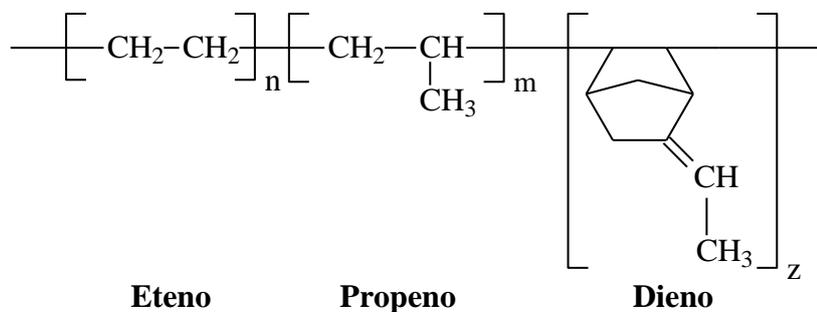


Figura 2. Estrutura química representativa do EPDM contendo ENB como dieno. Adaptado de [7].

O EPDM é, principalmente, utilizado na produção de componentes de autopeças (perfis expandidos e maciços, perfis para vedação de vidros e portas), fios e cabos (baixa e alta tensão), mangueiras, guarnições e aplicações ao ar livre que requerem boa resistência a intempéries.

2.1.2 Aditivos estabilizantes

As propriedades físicas e mecânicas dos elastômeros são alteradas pelo envelhecimento, o qual ocasiona mudanças na estrutura e na morfologia destes materiais. A exposição dos elastômeros ao ar durante o envelhecimento (térmico, radiação ultravioleta) causa rápida degradação oxidativa [74]. Portanto, a estabilização de elastômeros pode promover uma maior estabilidade durante a aplicação.

O termo envelhecimento, em composições de borracha, está relacionado com a cisão molecular, que resulta em cadeias menores e em um número de terminais de cadeia e/ou em reticulação, que gera uma estrutura em rede fortemente ligada [75, 76]. A combinação de ambos os fenômenos resulta na formação de microfissuras [77]. As duas reações básicas que levam às modificações da estrutura química do elastômero podem ser exemplificadas pelo seguinte mecanismo radicalar (Figura 3) [77, 78]:

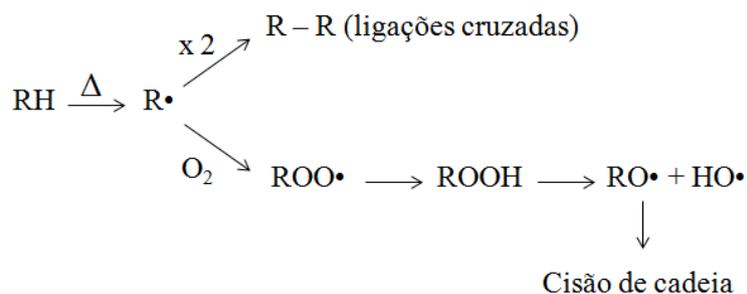


Figura 3. Mecanismo radicalar simplificado das duas reações que ocorrem com a degradação térmica. Adaptado de [77].

O início da degradação está sempre relacionado ao rompimento de uma ligação química covalente. Dependendo da forma como ocorre a degradação, o rompimento das ligações pode gerar espécies reativas, que na maioria dos casos, são radicais livres. Uma vez iniciada a reação em cadeia, esses radicais podem rapidamente se combinar com o oxigênio formando radicais peróxido. Estes, por sua vez, abstraem um hidrogênio da borracha formando um hidroperóxido e regenerando o radical para continuação do ciclo. Além disso, o hidroperóxido formado se decompõe em dois radicais (RO• e HO•) e, com isto, aumenta a velocidade de propagação da reação [79]. Em geral, admite-se que a oxidação termo-oxidativa do EPDM inicia nos grupos diênicos e depois alcança as unidades de eteno e propeno [70, 80].

A cisão de cadeia ou rompimento de uma ligação química ocorrerá quando a energia localizada nesta determinada ligação química for superior à energia da ligação. Esta energia pode ser fornecida de diferentes formas: luz (fotólise), calor (termólise), radiação gama (radiólise) ou cisalhamento (rompimento mecânico). A presença de átomos de carbono terciário implica na existência de ligações C-H que podem ser rompidas mais facilmente que ligações C-H de átomos de carbono secundários ou primários (Tabela 1). A cisão também pode ocorrer em cadeias elastoméricas com ligações duplas. A presença da ligação dupla C=C irá reduzir a energia da ligação C-H adjacente [40]. A degradação está associada tanto a quebra de ligações sulfídicas, bem

como à cisão da cadeia elastomérica principal. Para ambos os processos pode ocorrer diminuição das propriedades mecânicas de resistência à tração e ao rasgamento.

Tabela 1. Energia de ligação de algumas ligações químicas encontradas em elastômeros [40].

Tipo de ligação	Energia de ligação (kJ mol⁻¹)
C-H primário	432
C-H secundário	410
C-H terciário	390
C-C	348
C-O	419
S-S	226

Devido a sua importância prática, e também por ser facilmente controlado em condições de laboratório, o envelhecimento causado por ação do calor é o mais estudado. Portanto, é necessário realizar ensaios de caracterização mecânica após o ensaio de envelhecimento acelerado que simulem as condições que a peça final sofrerá como, por exemplo, ensaio de dureza, resistência ao rasgamento e à tração.

A fim de limitar a oxidação térmica dos elastômeros e seus vulcanizados durante o processamento, uso e armazenamento, diferentes sistemas de aditivos estabilizantes são utilizados. A atividade destes aditivos depende da sua habilidade em capturar os radicais peróxido e hidroperóxido e sua ação catalítica na decomposição do hidroperóxido, e também na sua compatibilidade com os elastômeros [81].

O termo estabilizante é usado para descrever uma ampla gama de compostos químicos que inibem ou retardam os processos degradativos em elastômeros causados por qualquer tipo de processo de iniciação [40, 82]. Já o termo antioxidante é utilizado para descrever os compostos químicos que inibem especificamente as reações de oxidação. Portanto, a taxa de degradação pode diminuir pela adição de um antioxidante adequado [39].

A influência da estrutura química dos antioxidantes no desenvolvimento da oxidação tem atraído muito interesse devido à importância do tempo de serviço dos produtos elastoméricos [83-85]. Os antioxidantes podem ser classificados como primários e secundários, dependendo de seu modo de operação. Antioxidantes primários, conhecidos por capturar radicais, inibem a oxidação por doação do átomo de hidrogênio, então competindo com o polímero na formação dos radicais peróxidos [86, 87]. Portanto, os antioxidantes primários atuam diretamente na desativação dos radicais livres. Um dos antioxidantes primários mais utilizados na indústria são os antioxidantes

fenólicos que possuem propriedades não manchantes devido a sua aparência clara e boa estabilidade térmica. As aminas aromáticas também se enquadram nesta categoria. Elas são produzidas com diversos tipos de substituintes na posição *para* dos anéis aromáticos. Alguns dos substituintes também têm aminas secundárias (*p*-difenilamina) e podem atuar adicionalmente como supressores de radicais livres pelo mesmo mecanismo das aminas aromáticas, porém com menor impedimento estérico e sem o efeito de estabilização do radical livre causado pelo anel aromático (com exceção do NH-C₆H₅) [27]. Entretanto, são manchantes e limitam-se a aplicação em compostos escuros [39, 40].

Os antioxidantes secundários, normalmente compostos contendo enxofre ou fósforo, atuam na desativação ou decomposição de hidroperóxidos [40, 88, 89]. O uso de estabilizantes secundários, em algumas aplicações, tende a diminuir devido à sua toxicidade [40]. Quando antioxidantes primários são combinados com antioxidantes secundários na estabilização dos elastômeros surge, frequentemente, um efeito sinérgico entre eles [90-93].

Há várias décadas, tem sido reconhecido que a migração de moléculas estabilizadoras em uma matriz polimérica pode contribuir significativamente para o tempo de proteção do estabilizador [94-96]. Há três parâmetros que determinam o tempo de proteção do estabilizador: (1) a perda física do estabilizador, devido à evaporação, lixiviação e afloramento; (2) a perda química do estabilizador, devido à reação com os radicais presentes; e (3) a mínima concentração na qual o estabilizador ainda é ativo, algumas vezes chamado de concentração crítica de estabilizador. Os parâmetros físicos de mobilidade e solubilidade que desenvolvem uma etapa importante podem ser previstos usando modelos teóricos como apresentado por Boersma e colaboradores [97, 98].

Neste trabalho foram utilizados o TMQ (2,2,4-trimetilquinolina oligomerizada), 6PPD (*N*-(1,3-dimetil-butil)-*N*-fenil-*p*-fenilenodiamina) e o ZMTI (2-mercaptimidazol de zinco), classificados como aditivos estabilizantes primários, do tipo amina aromática secundária. O TMQ tem massa molar de 173,26 g mol⁻¹ e é uma amina do tipo quinolina, de baixa volatilidade e de baixo custo [81]. Oferece proteção contra a degradação causada pelo ozônio em condições estáticas, porém não oferece proteção à fadiga por flexão. Contra a fadiga por flexão, o TMQ deve ser utilizado em combinação com um estabilizante da classe *p*-fenilenodiamina, como o 6PPD. O 6PPD tem massa molar de 268 g mol⁻¹, sendo efetivo contra a degradação causada pelo ozônio, fissuras por flexão e ao envelhecimento térmico, apresentando baixa volatilidade [99]. Além disto, possui efeito anti-fadiga, [100]. É largamente utilizado nos diversos setores da indústria da borracha e geralmente usado em combinação com o TMQ, por medida econômica, bem como por vantagens tecnológicas [101]. O ZMTI fornece excelente proteção contra o envelhecimento térmico, especialmente quando combinado com antioxidantes do tipo amina ou fenólicos e também é

benéfico onde a resistência à fadiga por flexão é requerida. O efeito sinérgico do ZMTI com outros antioxidantes tem sido demonstrado em compostos com negro de fumo, bem como com sistemas de cura por enxofre e peróxido [52].

2.1.4 Sistemas de cura

Geralmente, os elastômeros precisam ser curados para melhoria das propriedades. O processo de cura (generalizando os termos reticulação, usado para caracterizar a cura por peróxido, e vulcanização, utilizado inicialmente para descrever a cura por enxofre e atualmente aceito como sinônimo de cura) consiste na formação de uma rede tridimensional de um polímero por um método químico (Figura 4), garantindo assim a estabilidade deste material. As ligações cruzadas restringem o deslizamento das cadeias poliméricas umas nas outras e ao mesmo tempo geram elasticidade em polímeros amorfos, influenciando profundamente a morfologia e o comportamento físico, químico, mecânico e térmico do polímero. Além disto, as ligações cruzadas restringem o fluxo viscoso e melhoram o comportamento de fluência de um polímero [102]. A formação desta rede é uma das condições essenciais para a obtenção das propriedades elastoméricas das borrachas [13, 103].

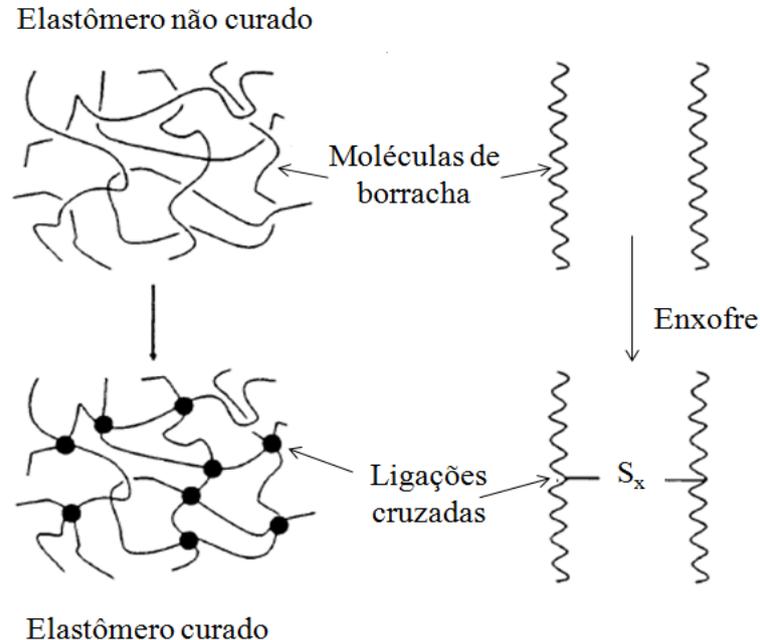


Figura 4. Representação da formação de ligações cruzadas. Adaptado de [104].

Dependendo do elastômero, diferentes agentes de cura podem ser utilizados [13]. A eficiência do agente de cura depende não somente da composição química do polímero, mas

também da presença de aditivos, tais como antioxidantes [63]. As propriedades mecânicas são drasticamente dependentes do sistema de cura. Uma razão para isto é a natureza das ligações químicas formadas entre as cadeias e a funcionalidade das ligações cruzadas. Outro fator é atribuído à heterogeneidade destas ligações e defeitos nas redes [105, 106].

O sistema de cura baseado em enxofre é o mais comum, levando a ligações C-S e várias ligações polissulfídicas. Contudo, a vulcanização somente pode ser usada com polímeros parcialmente insaturados. A reticulação por peróxido é uma possibilidade de cura em substituição ao sistema com enxofre. Ligações mais estáveis C-C são formadas em comparação aos sistemas baseados em enxofre. Além disso, ele pode ser usado tanto para polímeros saturados quanto insaturados [63]. Em termos de força de ligação, tem-se que a ligação do tipo C-C é mais forte que a ligação monossulfídica, que por sua vez é mais forte que a ligação dissulfídica e polissulfídica [107]. Logo, a reticulação peroxídica é requerida quando se quer obter um produto à base de EPDM com melhor resistência ao envelhecimento térmico [108]. A razão pela qual as cadeias mais longas, ou ligações polissulfídicas, são mais suscetíveis à degradação por ataque térmico é o fato da energia de ligação ser menor nessas ligações que nas ligações mais curtas, conforme Tabela 2.

Tabela 2. Energia de ligação dos diferentes tipos de ligações cruzadas presentes nos elastômeros [109].

Tipo de ligação cruzada	Energia de ligação (kJ mol⁻¹)
-C-C-	351
-C-S-C-	280
-C-S-S-C-	262
-C-S _x -C-	< 262

x = número de átomos de enxofre

2.1.4.1 Vulcanização por enxofre

A vulcanização da borracha por enxofre sem o uso de aceleradores leva várias horas e não possui importância comercial. Com o uso de aceleradores, a vulcanização a 190 °C pode ser realizada em períodos mais curtos como de 2 a 5 min. Uma formulação básica para vulcanização enxofre/acelerador inclui: enxofre e/ou doador de enxofre, um acelerador ou mistura de aceleradores, óxido de zinco e ácido esteárico. As maiores variáveis, em termos de tipo e concentração, são os doadores de enxofre e aceleradores [13].

Os sistemas de vulcanização são classificados como convencional (CONV), semi-eficiente (SEV) e eficiente (EV), baseados no teor de enxofre, acelerador e a razão de acelerador/enxofre empregada, como mostrado na Tabela 3 [13, 14].

Tabela 3. Composição dos sistemas de vulcanização convencional (CONV), semi-eficiente (SEV) e eficiente (EV) em phr (partes por cem de borracha). Adaptado de [14].

Tipo	Enxofre (phr)	Acelerador (phr)	Razão acelerador/enxofre
CONV	2,0 - 3,5	1,2 - 0,4	0,1 - 0,6
SEV	1,0 - 1,7	2,5 - 1,2	0,7 - 2,5
EV	0 - 0,8	5,0 - 2,0	> 2,5

O sistema convencional é caracterizado pela baixa razão acelerador/enxofre que resulta na formação de um alto percentual de ligações cruzadas do tipo polissulfídica ($C-S_x-C$) e estruturas cíclicas [13, 110]. Um sistema de vulcanização com uma alta razão acelerador/enxofre, mas contendo um doador de enxofre, como alternativa, é chamado de sistema de vulcanização EV. Um sistema de vulcanização SEV tem uma razão acelerador/enxofre intermediária. Com o aumento da razão acelerador/enxofre, a proporção de ligações cruzadas mais curtas, mono ($C-S-C$) e dissulfídica ($C-S_2-C$), também aumenta [14]. A Figura 5 ilustra os tipos de ligações cruzadas formadas por enxofre.

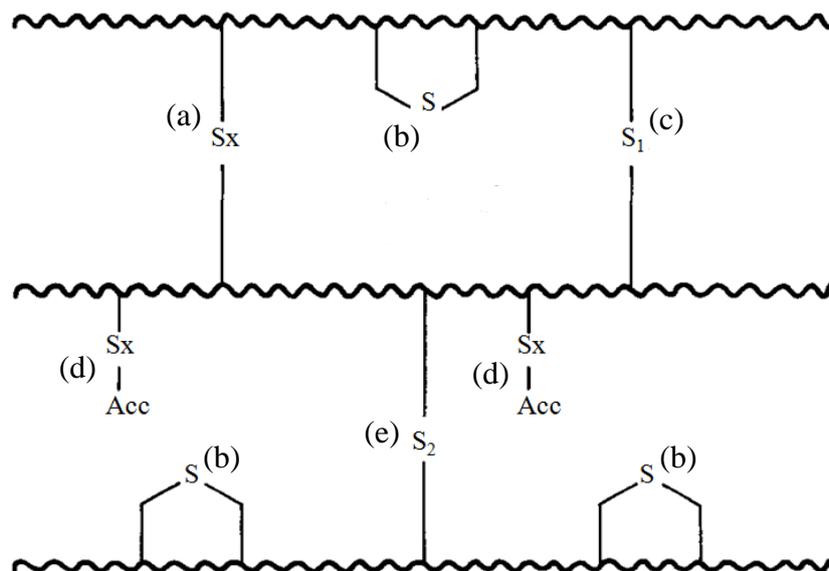


Figura 5. Tipos de ligações estabelecidas no processo de vulcanização com enxofre e acelerador: (a) ligações polissulfídicas, (b) ligações sulfídicas cíclicas, (c) ligações monossulfídicas, (d) ligações polissulfídicas com fragmentos de acelerador, (e) ligações dissulfídicas. Adaptado de [111].

Como ilustrado na Tabela 4, a composição resultante de uma vulcanização eficiente, no qual as ligações cruzadas são principalmente monossulfídicas, exibe baixo grau de modificações na cadeia principal e, portanto, alta resistência térmica e ao envelhecimento oxidativo [13]. Ligações monossulfídicas produzem maiores restrições à deformação das moléculas na matriz polimérica [112]. As principais consequências de tais diferenças estruturais são as seguintes: a distribuição do número de átomos de enxofre nas ligações cruzadas é importante no contexto da resistência à reversão, histerese, especialmente em temperaturas elevadas, e propriedades de tensão. A concentração de sulfetos cíclicos é importante no fenômeno de cristalização da borracha e na resistência ao envelhecimento oxidativo.

Tabela 4. Estrutura e propriedades do vulcanizado a partir dos três sistemas de vulcanização por enxofre [13].

Propriedades	CONV	SEV	EV
Ligações cruzadas poli e dissulfídicas (%)	95	50	20
Ligações cruzadas monossulfídicas (%)	5	50	80
Concentração de sulfeto cíclico	Alta	Média	Baixa
Resistência ao envelhecimento térmico	Baixa	Média	Alta
Resistência à reversão	Baixa	Média	Alta
Deformação permanente à compressão, 70°C (%)	30	20	10

CONV = convencional; SEV = semi-eficiente e EV = eficiente.

No estágio inicial da vulcanização, mais ligações C-S_x-C (x = 4 ou 5) estão presentes. Durante o processo de vulcanização, ligações cruzadas mais longas são dessulfuradas [3] e convertidas em ligações cruzadas mais curtas, monossulfídicas. Estas são principalmente formadas quando a quantidade de aceleradores é muito maior do que a quantidade de enxofre (enxofre elementar ou liberado de doadores de enxofre) [13]. A vulcanização em alta temperatura resulta em mais baixo nível de ligações cruzadas do tipo polissulfídica, mesmo se a densidade de ligações cruzadas for idêntica [14]. As ligações polissulfídicas são termicamente menos estáveis do que mono e dissulfídicas e causam reversão, resultando em redução nas propriedades mecânicas quando a vulcanização é realizada por longo tempo em elevadas temperaturas [13]. Portanto, processos de vulcanização em temperaturas elevadas fazem com que as ligações polissulfídicas sejam facilmente convertidas em di e monossulfídicas [113].

O mecanismo geralmente aceito da vulcanização com enxofre é mostrado na Figura 6 [41, 114]. Inicialmente, o acelerador e o ativador (óxido de zinco) formam um complexo ativo do acelerador, o qual pode reagir com o enxofre molecular, mediante a abertura do anel S₈, produzindo

um agente sulfurante. Esta espécie ativa pode reagir com o átomo de hidrogênio alílico da borracha insaturada, formando um precursor de ligações cruzadas, resultando na formação de ligações cruzadas polissulfídicas. Durante este processo, pode ocorrer a diminuição da eficiência na formação de ligações cruzadas e redução nas propriedades do vulcanizado devido à formação de reações laterais como decomposição ou dessulfurização dos precursores [114]. Devido a estas reações laterais, pode ser observada a formação de dienos conjugados, trienos, sulfetos cíclicos, sulfeto de zinco e grupos monossulfídicos. Estas espécies não contribuem para a geração de ligações cruzadas. Foi observado que a atividade, a concentração do complexo zinco-acelerador e a temperatura são as principais variáveis de controle para as possíveis reações laterais citadas. Enfim, a rede de ligações cruzadas inicialmente formada sofre maturação e, durante esse processo ocorre a dessulfurização e/ou a decomposição das ligações cruzadas polissulfídicas [114].

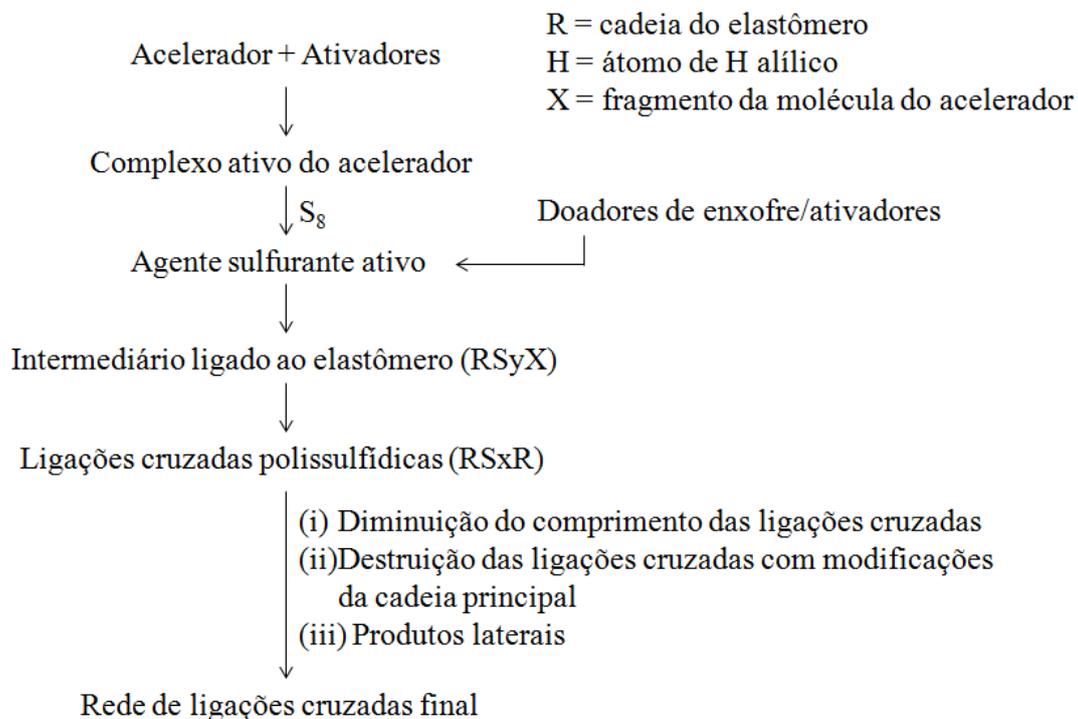


Figura 6. Diagrama das etapas da vulcanização com enxofre e aceleradores. Adaptado de [115].

2.1.4.2 Reticulação por peróxido

No EPDM, dois tipos principais de sistemas de cura são amplamente utilizados: aqueles baseados em enxofre, discutidos acima, e em peróxido [108]. A reticulação peroxídica é requerida quando se deseja obter um produto com maior resistência ao envelhecimento e à deformação permanente à compressão [116], uma vez que ligações C-C são formadas. Além disto, pode-se citar

outras vantagens com o uso da cura peroxídica, tais como, a possibilidade de aplicação em temperaturas elevadas sem apresentar o fenômeno de reversão, curto tempo de reticulação e a obtenção de produtos com boas propriedades térmicas e elétricas, bem como menor deformação [102]. No entanto, os peróxidos possuem custo elevado e produzem materiais com baixas propriedades de tensão na ruptura e resistência ao rasgamento e à abrasão [117].

Vários fatores influenciam o processo de cura e as propriedades do produto final. A natureza do polímero tem grande impacto na reticulação, mas co-agentes, plastificantes, cargas e o teor e tipo de peróxido também afetam o processo [118, 119]. Uma desvantagem no uso de peróxido é a interferência com muitos antioxidantes, o que leva a uma redução na eficiência da cura e à destruição do antioxidante [120] e, ainda, a ocorrência de reações indesejadas, tais como cisão da cadeia e desproporção (Figura 7), resultando na redução da eficiência da cura. Para superar este problema, um co-agente é utilizado em conjunto com o peróxido. Uma reação relativamente rápida ocorre entre o co-agente e os radicais poliméricos, o que suprime a ocorrência das reações secundárias não desejadas [121]. Vários mecanismos têm sido propostos para aumentar a eficiência da cura na presença de co-agentes [121, 122]. Os co-agentes são moléculas orgânicas multifuncionais que são altamente reativas através de radicais livres [66] e rapidamente se graftizam nas cadeias poliméricas, formando uma complexa rede reticulada. Estes co-agentes juntamente com o peróxido são usados para melhorar as propriedades físicas e a processabilidade dos elastômeros curados através deste mecanismo. Além disto, eles aumentam não somente a eficiência da cura, mas também a densidade de ligações cruzadas [123]. A principal razão para o aumento da eficiência com o uso de co-agentes é atribuída à formação de pontos do co-agente entre as cadeias da borracha com extra reticulação [121]. Os co-agentes são divididos em dois grupos básicos [121, 124]:

1- Co-agentes tipo I: são compostos multifuncionais polares e de baixa massa molar com ligações duplas ativas. O tipo I inclui acrilatos multifuncionais, metacrilatos.

2- Co-agentes tipo II: em geral, são moléculas menos polares que formam mais radicais livres estáveis. O uso destes co-agentes leva ao aumento da densidade de ligações cruzadas dos vulcanizados, porém em contraste ao tipo I, eles não são capazes de aumentar a taxa de cura. Possuem boa compatibilidade com muitos elastômeros. Ftalatos, cianuretos e isocianuretos, homopolímeros de dienos e aromáticos vinílicos pertencem a esta classe.

Muitos destes co-agentes são líquidos e podem reduzir a viscosidade do material final. Os co-agentes de baixa massa molar podem agir como plastificantes e, portanto, melhorar a processabilidade das formulações [125].

A reticulação peróxídica do EPDM tem sido estudada como uma função de sua composição (proporção relativa de eteno/propeno e natureza do dieno) [13, 126-128]. O seguinte esquema da reação da cura peróxídica é mostrado na Figura 7 [129, 130]:

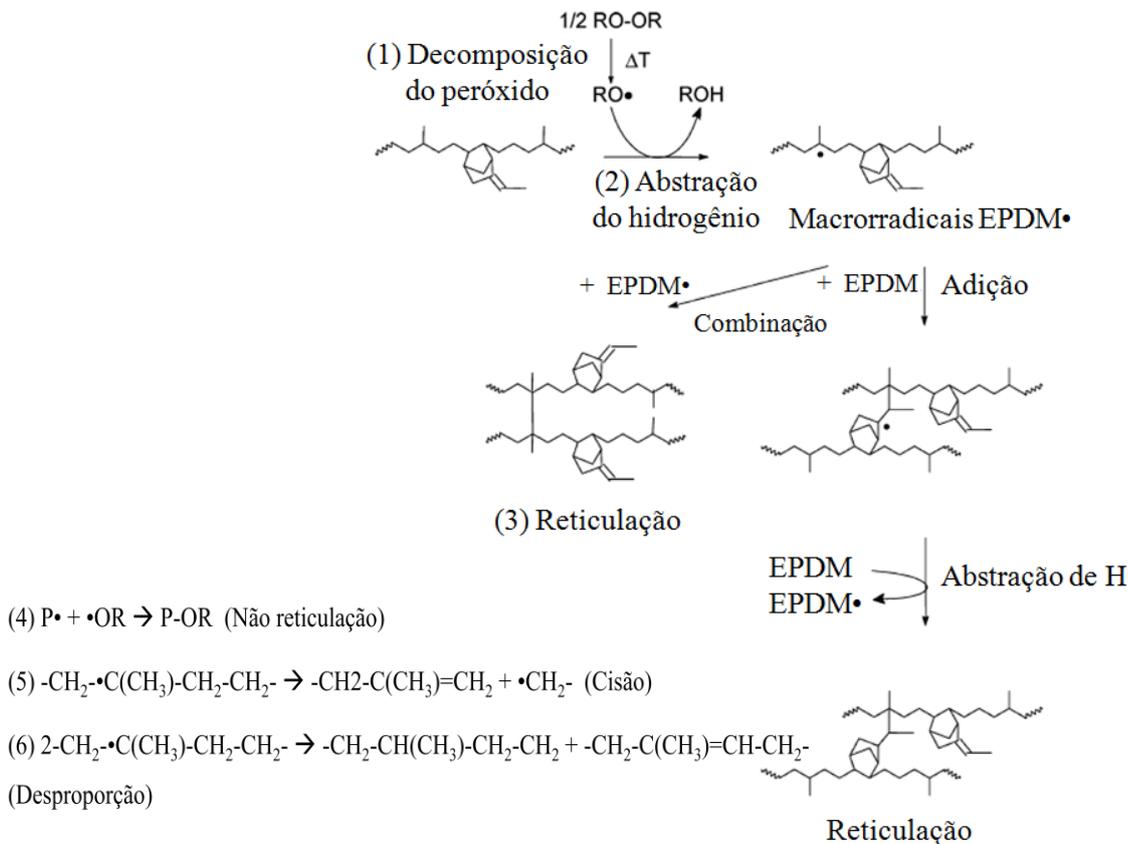


Figura 7. Mecanismo da cura peróxídica do EPDM. Adaptado de [6].

Este mecanismo é baseado na decomposição térmica das moléculas do peróxido que resulta na formação de radicais peróxídicos (1). Eles podem reagir com as cadeias do polímero por abstração do hidrogênio instável para produzir macrorradicais (2). A combinação destes macrorradicais leva a pontos de reticulação entre as cadeias (3). Entretanto, reações secundárias (4), (5) e (6) competem com a reação (3) na formação de reticulações [63].

A abstração do hidrogênio ocorre preferencialmente nos hidrogênios mais instáveis que dependem de sua funcionalidade, em ordem decrescente: alílico > terciário > secundário > primário. A reatividade dos radicais produzidos é na ordem contrária [127]. No caso do copolímero EPM, na ausência da porção dieno, a abstração do H ocorre na sequência eteno ou propeno. A reticulação do copolímero EPM é, então, possível, mas a eficiência é reduzida. Isto é principalmente devido a reações de cisão ocorrendo nos radicais terciários criados pela abstração do hidrogênio da sequência propeno [63].

Os radicais podem reagir com as ligações duplas por dois caminhos: abstração do H alílico ou adição à dupla ligação. Esta segunda rota é favorecida quando a dupla ligação é terminal, enquanto uma dupla ligação interna tende a reagir mais via abstração de H [127]. O dieno ENB, por exemplo, contém uma dupla ligação interna e cinco hidrogênios alílicos ativos (o hidrogênio no átomo de carbono α da dupla é considerado inerte) [63]. Os radicais reagem preferencialmente via abstração de H alílico, porém estudos indicaram que apenas em torno de 25% das ligações cruzadas ocorrem por este mecanismo uma vez que os radicais formados pela abstração do H do grupo metil não podem ser estabilizados por ressonância. Portanto, para o ENB, a adição do radical à dupla ligação é um importante mecanismo.

2.1.5 Estrutura do vulcanizado

As propriedades da borracha curada dependem principalmente da densidade de ligações cruzadas, conforme apresentado na Figura 8. Portanto, sua caracterização é importante tanto por razões científicas quanto tecnológicas [63, 131].

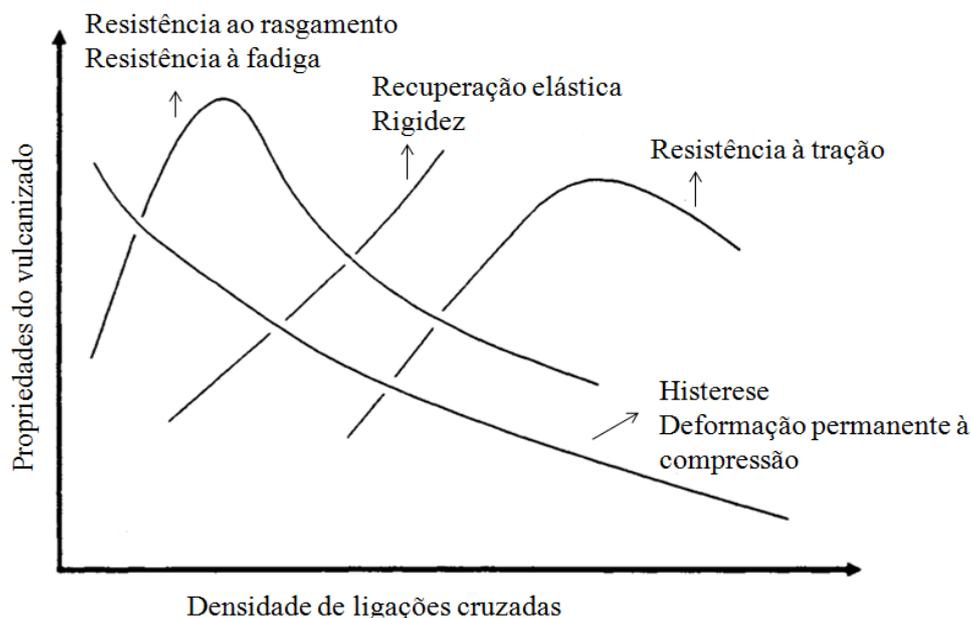


Figura 8. Efeito da densidade de ligações cruzadas sobre as propriedades dos elastômeros vulcanizados. Adaptado de [104].

A resistência ao rasgamento e resistência à fadiga, relacionados à energia na ruptura, aumentam rapidamente com pequenos aumentos na densidade de ligações cruzadas até um limite, a partir do qual estas propriedades são reduzidas devido à formação de ligações cruzadas adicionais. Isto porque a energia na ruptura é uma propriedade relacionada à histerese, a qual diminui com o

aumento da densidade de ligações cruzadas [116, 132]. Aumentando a concentração de enxofre e acelerador, a densidade de ligações cruzadas aumenta e, portanto, aumenta o módulo, a dureza, entre outras propriedades dos artefatos finais vulcanizados obtidos.

As propriedades apresentadas na Figura 8 não são apenas funções da densidade de ligações cruzadas. Elas são também afetadas pelo tipo de ligação cruzada formada, pelo tipo de polímero e do tipo e quantidade de cargas de reforço [116].

Uma metodologia muito utilizada para avaliar a média de densidade de ligações cruzadas é a técnica de inchamento com solventes [133, 134]. Todas as redes, sintética e biológica, incham quando são expostas a solventes apropriados e de baixa massa molar. O grau de inchamento é uma função de vários fatores como o comprimento da cadeia, temperatura, tipo de solvente e força de interação termodinâmica entre as cadeias do polímero e as moléculas do solvente [135].

As borrachas, antes da vulcanização, são totalmente solúveis em determinados solventes. Quando curadas, as ligações cruzadas impedem a completa dispersão das moléculas no solvente e, desta forma, restringem a deformação do elastômero [136]. Uma representação do fenômeno de inchamento das composições de borracha é apresentada na Figura 9, onde as composições de borracha com extensa reticulação entram em colapso e após começam a inchar [137].

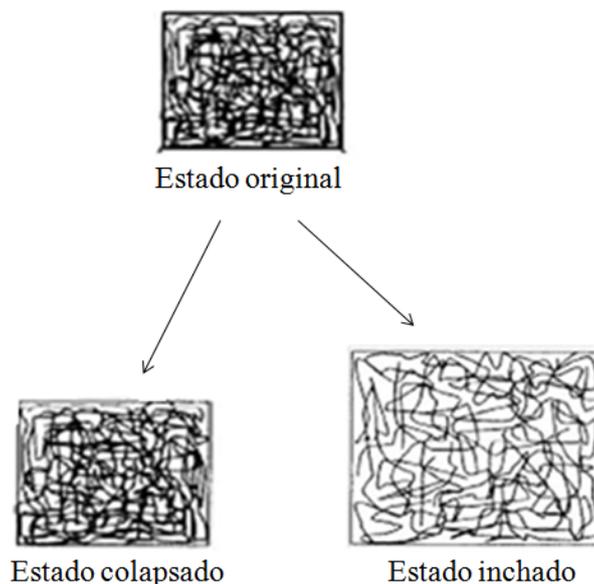


Figura 9. Representação esquemática do processo de inchamento da borracha em solvente. Adaptado de [137].

Quando um polímero curado é colocado em contato com um líquido, ele incha até certo ponto. A rede pode inchar mais quando há uma favorável interação termodinâmica entre o polímero e o líquido (quando o líquido é um bom solvente para o polímero). Este inchamento é dificultado

por forças elásticas da rede de cadeias poliméricas, que tende a manter uma distribuição enovelada randômica para as distâncias entre as cadeias curadas. A rede incha menos quando ela contém uma maior densidade de ligações cruzadas e quando as cadeias entre as ligações cruzadas são curtas [138].

A interação promovida pela afinidade polímero-solvente permite que as cadeias poliméricas se reorganizem de forma a facilitar a passagem da molécula de líquido, resultando em aumento do volume do material (Figura 10). As características estruturais, a flexibilidade da cadeia polimérica e a densidade dos segmentos da cadeia são fatores importantes que alteram a transferência de massa e o transporte do solvente na matriz elastomérica [139]. Além disto, a presença de aditivos e cargas em matrizes elastoméricas causa tortuosidade no caminho pelo qual a molécula de solvente terá que percorrer, alternado o mecanismo de transporte do solvente, conforme mostrado por Harogoppad e Aminabhavi [140].

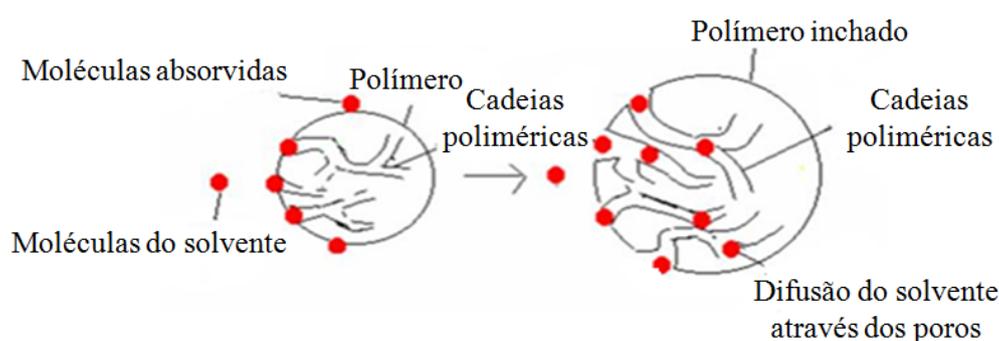


Figura 10. Difusão do solvente em uma matriz elastomérica. Adaptado de [141].

O método padrão adotado para a determinação da densidade de ligações cruzadas baseia-se na teoria de Flory-Rehner e usa dados de inchamento em solventes [1-5]. A relação de Flory-Rehner origina-se da combinação da teoria de Flory-Huggins para misturas polímero-solvente com a teoria da mecânica estatística para a variação da energia livre provocada pelo inchamento [142-144].

2.1.3 Cargas em formulações de borracha

A adição de cargas é outra prática convencional na indústria de borracha, pois as propriedades físicas do elastômero são melhoradas [34, 35, 145]. Cargas de reforço como o negro de fumo (NF), quando bem dispersas, têm considerável influência nas propriedades físico-mecânicas de uma formulação elastomérica, incluindo sua degradação e estabilidade [146]. Estas cargas podem ser adicionadas em largas proporções [147]. O uso de cargas é, ao lado dos sistemas

de cura, de primordial importância para a obtenção das propriedades desejadas nas formulações curadas.

A diversidade de cargas utilizadas em formulações de borracha é grande e elas podem ser divididas em cargas de reforço, semi-reforçantes e de enchimento, de acordo com seu tamanho, como mostra a Figura 11 [148].

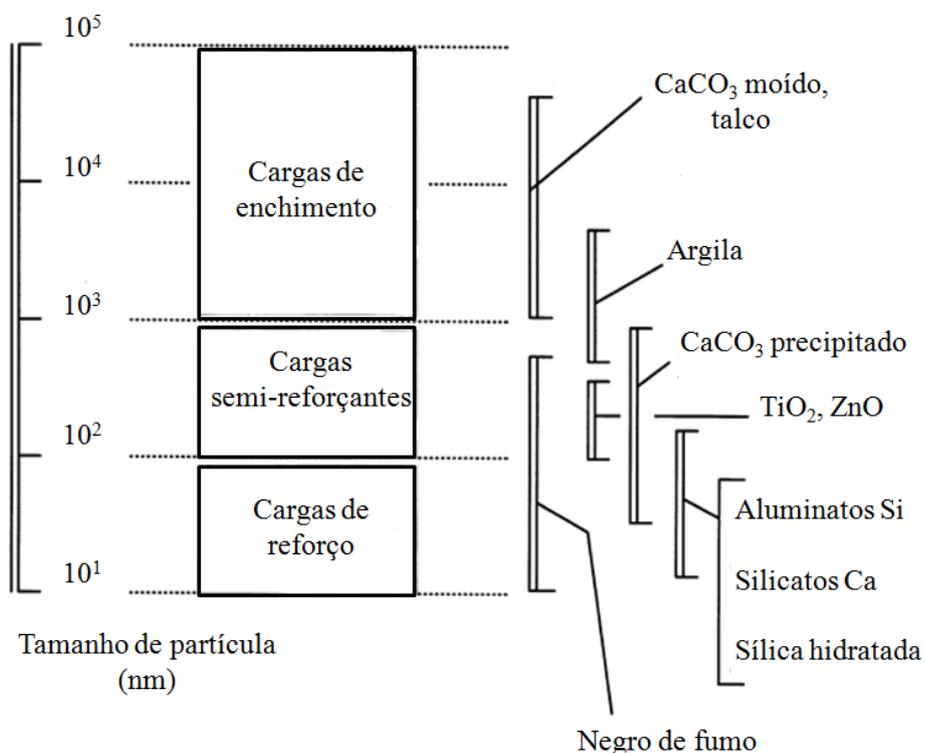


Figura 11. Classificação de cargas, de acordo com o tamanho médio de partículas. Adaptado de [148].

As cargas de reforço possuem a função de reforçar os elastômeros tais como SBR e EPDM ou conservar as características dos elastômeros auto-reforçantes tais como NR e CR. A carga reforçante aumenta a dureza, a tensão de ruptura, o módulo e a resistência ao rasgamento e à abrasão de uma composição [36]. Incluem-se em cargas reforçantes a maior parte dos negros de fumo, as sílicas, alguns silicatos sintéticos e, em menor grau, alguns tipos de caulim e carbonato de cálcio (finas partículas minerais). A característica de reforço de uma carga é devido, principalmente, ao tamanho de partícula - quanto menor o tamanho da partícula, maior será o reforço devido ao aumento da área superficial [148], e das interações borracha-carga [149, 150].

O NF é obtido a partir da combustão incompleta de derivados do petróleo. É composto de um arranjo complexo de partículas esféricas, cujo diâmetro varia de 10 a 90 nm. Essas partículas existem em várias formas de agregação, dependendo do processo de fabricação. Vários agregados unidos formam os chamados aglomerados [148]. Entretanto, os agregados são a menor forma de um

dados tipo de negro de fumo que pode ser encontrada dispersa em um elastômero e é o tamanho da partícula que é responsável pelo efeito reforçante da carga. A Figura 12 ilustra as dimensões relevantes nas interações borracha-carga, utilizando dimensões típicas para o negro de fumo e para as cadeias poliméricas do elastômero [148].

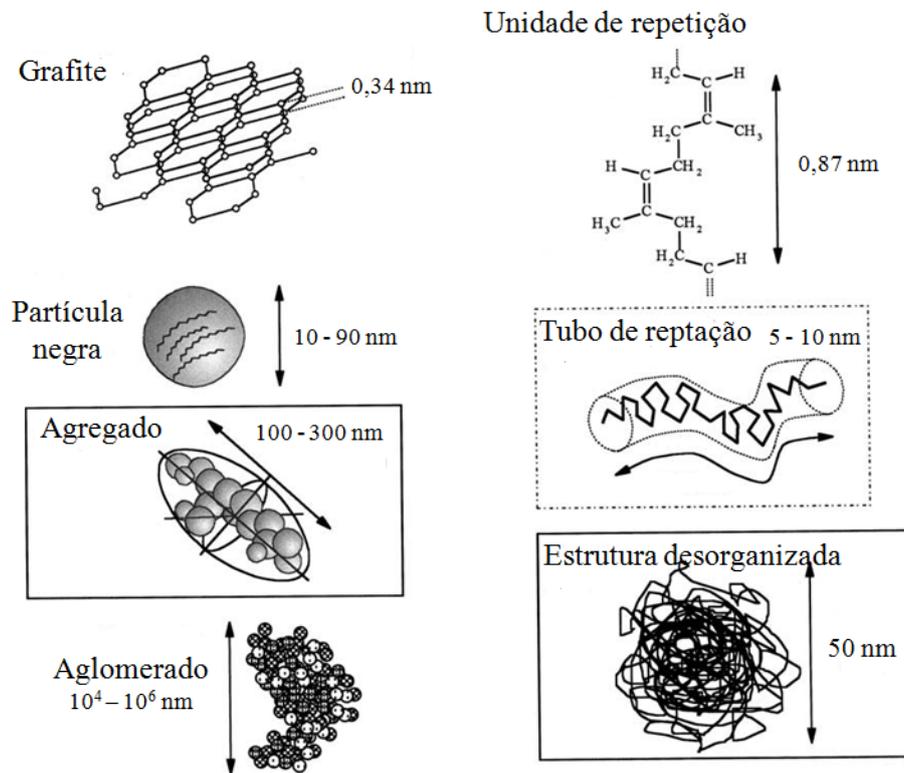


Figura 12. Dimensões relevantes nas interações borracha-carga, adaptado de [148].

Quatro formas podem ser reconhecidas para agregados de negro de fumo: esfera, elipse, linear e ramificada. Embora algumas correlações possam ser esperadas entre tais aspectos estruturais e a capacidade de reforço da carga, não há relação singular entre um tipo particular de forma do agregado e a classificação padrão do negro de fumo. Além disso, várias formas podem coexistir em um dado tipo de negro de fumo.

Durante o processo de mistura é necessário fornecer certa quantidade de energia para a quebra e dispersão dos agregados na matriz elastomérica, a qual está relacionada à qualidade das interações carga-carga e carga-polímero que se estabelecem no sistema considerado. Como é esquematizado na Figura 13, mesmo quando a carga é bem dispersa na borracha, os agregados tendem a se reaglomerar para a formação de uma rede. Este processo de reaglomeração da carga também é determinado pelas forças atrativas entre as partículas dos agregados, pelas interações entre as moléculas e entre o polímero e a carga [21, 151].

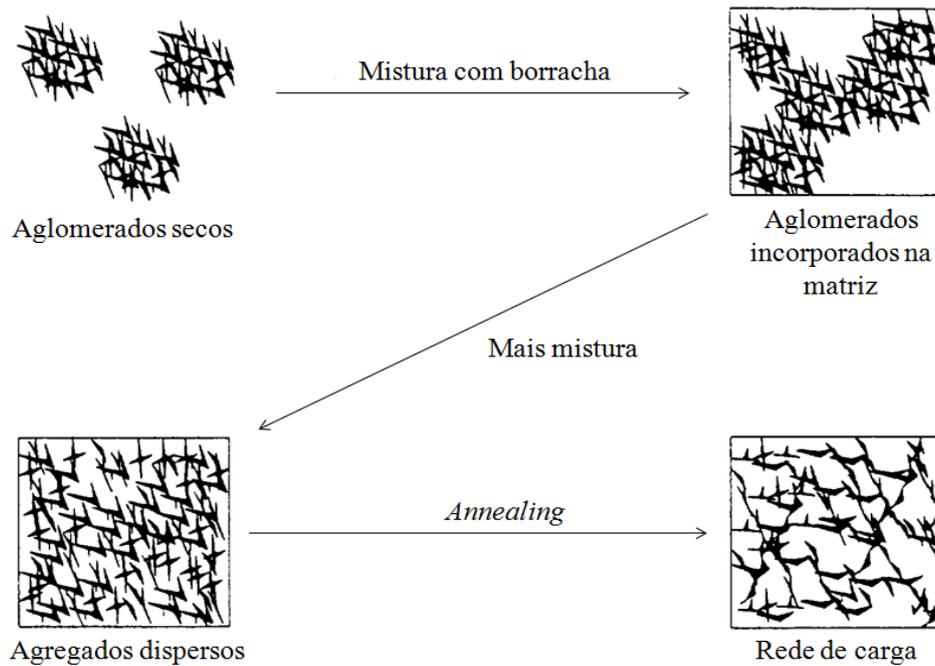


Figura 13. Representação esquemática da dispersão de negro de fumo. Adaptado de [151].

O caráter de reforço do negro de fumo está relacionado ao tamanho da partícula elementar e à estrutura do agregado, essencialmente. A classificação ASTM do negro de fumo reflete a importância da sua estrutura, como mostrado na Tabela 5.

Tabela 5. Classificação do negro de fumo. Adaptado de [148].

Classificação Nxyz	Tamanho médio da partícula elementar (nm)
x	
0	1-10
1	11-19
2	20-25
3	26-30
4	31-39
5	40-48
6	49-60
7	61-100
8	101-200
9	201-500

Todos os NF são classificados com respeito a quatro caracteres, Nxyz, onde N significa 'cura normal', ou seja, a carga não interfere na química de vulcanização, e xyz são três dígitos que descrevem o caráter de reforço. O primeiro dígito, x, se refere ao tamanho médio típico da partícula elementar conforme ASTM D1765-13 [152] e é inversamente proporcional à área específica média.

Os outros dois dígitos, yz, formam um número que descreve a estrutura do agregado: quanto mais alto yz, mais complexa é a estrutura do agregado e por isso seu caráter de reforço é maior [148].

Como cargas semi-reforçantes, tem-se como exemplo os aluminossilicatos lamelares. Estes silicatos são formados por lâminas hidratadas com alta razão de aspecto (razão entre o comprimento e a espessura), apresentando assim maior influência sobre a propriedade de permeabilidade [153]. Embora esses silicatos venham sendo amplamente utilizados em muitas aplicações, tais como em revestimentos internos, sua habilidade de reforço é menor quando comparados ao negro de fumo [148, 154]. Portanto, várias pesquisas vêm sendo realizadas no intuito de substituir parcialmente o negro de fumo por silicatos lamelares como cargas de reforço, de modo a melhorar algumas propriedades dos vulcanizados [153, 155].

Cargas inertes ou de enchimento possuem a função de reduzir o custo do produto e conferir boas características de processamento, tais como, a resistência imposta pelo material não vulcanizado, extrusão uniforme, redução da dilatação do extrusado e diminuição da nervura [36]. Como exemplo, pode-se citar o carbonato de cálcio, uma carga mineral que tem sido considerada vantajosa em composições de borracha por causa do seu baixo custo.

As propriedades dinâmico-mecânicas não são influenciadas apenas pelos diferentes tipos de polímeros empregados, mas também pela qualidade das interações que se estabelecem entre a carga e polímero [156, 157]. A interação entre o negro de fumo e o polímero inicia durante o processo de mistura [158], levando à formação do *bound rubber* [159, 160]. Estas ligações são de natureza física (adsorção em locais altamente ativos) bem como de natureza química (reação de radicais livres da borracha produzidos por forças de cisalhamento com grupos reativos na superfície do negro de fumo) [158].

Para que ocorra o efeito reforçante, é preciso que se estabeleçam interações entre a carga e o polímero. Estas interações podem ser fortes, como no caso das ligações covalentes entre o polímero e grupos funcionais presentes na superfície da carga, ou fracas como as forças atrativas físicas. Além da interação polímero-carga, também ocorrem interações entre as partículas de carga, predominantemente acima de certa concentração crítica ou ponto de percolação. A partir desta concentração se estabelece uma rede carga-carga e as propriedades do material mudam drasticamente [161]. Porém estas interações influenciam as características do material já em baixos teores de carga, sendo medidas pelo decaimento do valor do módulo de cisalhamento em função da deformação, conhecido como efeito Payne. As principais contribuições da carga para o valor do módulo de cisalhamento originam-se das interações carga-carga, carga-polímero e do efeito hidrodinâmico. A Figura 14 ilustra as contribuições para o módulo de cisalhamento que são

dependentes (efeito Payne) e independentes do nível da deformação dinâmica para composições carregadas com negro de fumo [151, 161].

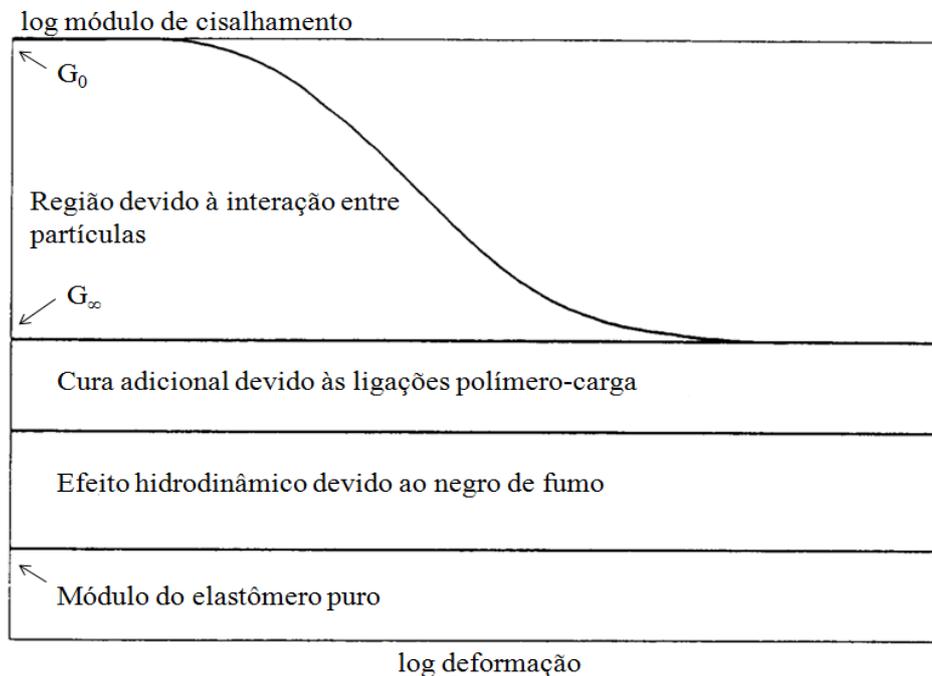


Figura 14. Esquema dos efeitos da amplitude de deformação no módulo de cisalhamento. Adaptado de [151].

2.1.4 Plastificantes em formulações de borracha

Os plastificantes são compostos quimicamente estáveis, de baixa volatilidade e capazes de se dispersarem totalmente no polímero. Eles agem distanciando as cadeias da estrutura polimérica, reduzindo a magnitude das forças intermoleculares e a temperatura de transição vítrea. Consequentemente, os plastificantes tornam o material mais fluido e extensível, melhoram sua flexibilidade à baixa temperatura, reduzem a dureza e o ciclo de mistura e proporcionam menor desenvolvimento de calor durante a mistura [162]. Eles reduzem a viscosidade, promovendo fluidez, aumentam o alongamento e a flexibilidade, facilitam a dispersão de cargas, além de afetar todas as propriedades mecânicas e físicas, mas não alteram a natureza química das macromoléculas dos polímeros [26, 163].

De acordo com Nakajima [164], a função dos plastificantes no processamento das composições elastoméricas é extremamente importante, especialmente durante a mistura dos ingredientes. Nesta etapa, a interação do plastificante com a borracha torna-se crucial, pois esta define não só a solubilidade do plastificante na borracha, mas também as propriedades mecânicas

finais, e depende em elevado grau da ordem de adição de cada ingrediente, sobretudo das cargas e do plastificante propriamente dito.

De acordo com a sua interação com a borracha, os plastificantes podem ser diferenciados em dois grupos: a) os plastificantes primários ou verdadeiros que atuam como solventes, solubilizando na borracha, facilitando o movimento Browniano das cadeias do polímero e reduzindo a viscosidade e, conseqüentemente, aumentando o fluxo viscoso do material; b) os secundários ou diluentes que se solubilizam pouco ou praticamente não se solubilizam no elastômero, atuando como lubrificantes entre as macromoléculas e alterando assim a conformação molecular, sem apresentar apreciáveis efeitos sobre a viscosidade da composição. Estes últimos são solúveis na temperatura de processamento, mas podem exsudar (processo de migração para a superfície) mesmo se adicionados em baixos teores [26, 165, 166].

Os plastificantes podem ter influência sobre a velocidade de cura das composições elastoméricas de acordo com suas características químicas de serem ácidas ou básicas, uma vez que substâncias ácidas retardam a reação de cura. Da mesma forma, plastificantes insaturados podem reagir quimicamente com o enxofre ou peróxido durante a cura do material [8].

Há diversos tipos de plastificantes (óleos minerais, vegetais e óleos sintéticos), sendo os mais utilizados os óleos minerais devido ao mais baixo custo e compatibilidade com diversos elastômeros. Dentro desta classe podem ser diferenciados três tipos, dependendo da predominância dos hidrocarbonetos de cada categoria: parafínicos, naftênicos e aromáticos [29]. Embora o óleo esteja classificado em uma determinada categoria, nele poderá também existir hidrocarbonetos das outras categorias, porém, em menores proporções. A constante viscosidade-gravidade (VGC) oferece uma forma de classificação de maior precisão da categoria predominante dos óleos, além de informar a compatibilidade de cada categoria com o tipo de elastômero usado na composição. Por exemplo, os óleos naftênicos e parafínicos são os tipos mais utilizados para compostos à base de EPDM, sendo que para aplicações que requerem exposição à elevada temperatura, o óleo parafínico é preferível devido à baixa volatilidade [52]. O valor da VGC pode ser obtido pela Equação 1 e a classificação dos óleos segundo a faixa de valores VGC é apresentada na Tabela 6 [165, 166]:

$$VGC = \frac{D - 0,24 - 0,022 \log(Vt - 35,3)}{0,755} \quad \text{Equação 1}$$

Sendo:

$$D = \frac{\rho_{\text{óleo}}}{\rho_{\text{água}}} \quad (\text{densidades a } 15,6 \text{ } ^\circ\text{C})$$

Vt = viscosidade Saybolt a 98,9 °C

Tabela 6. Classificação dos óleos minerais de acordo com os valores de VGC.

Tipo de óleo mineral	Faixa VGC (adimensional)
Parafínico	0,791 a 0,820
Naftênico	0,851 a 0,900
Aromático	0,951 a 1,000

Desta forma, de acordo com o teor de aromáticos no óleo mineral, este possui diferentes propriedades que são importantes para a sua aplicação, conforme apresentado na Tabela 7 [166].

Tabela 7. Propriedades gerais dos óleos minerais.

Tipos de óleo	Densidade	Estabilidade no armazenamento	Relação temperatura/viscosidade	Propriedades em baixas temperaturas	Cura por peróxido
Parafínico	Baixa	Boa	Baixa	Boa	Boa
Naftênico	⇕	⇕	⇕	⇕	⇕
Aromático	Alta	Ruim	Alta	Ruim	Ruim

Os mecanismos pelos quais os plastificantes atuam ainda não são bem conhecidos. Entretanto, acredita-se em três principais teorias: a teoria da lubrificação, onde o movimento das macromoléculas é facilitado na presença de espécies moleculares capazes de reduzir a fricção intermolecular; a teoria do gel, que considera a diminuição das interações intermoleculares entre grupos químicos (entre grupos polares, por exemplo) pelas moléculas do plastificante; e a abordagem mais avançada que descreve o propósito do plastificante como sendo de aumentar o volume livre no sistema, fazendo com que seja facilitado o movimento das cadeias elastoméricas e assim diminuída a temperatura de transição vítrea (T_g) e a viscosidade do sistema em função da concentração do plastificante [167, 168].

A presença destes plastificantes em uma composição elastomérica aumenta a distância entre as cadeias do polímero, aumentando o volume livre e causando a redução da T_g [169] que pode ser caracterizada como a temperatura onde mudanças nos ângulos de rotação de segmentos de cadeia são permitidas. Além deste parâmetro, outros fatores podem ser relacionados que afetam a rotação das ligações destes segmentos, como: quanto mais curtas as cadeias de um polímero, maior é o número de terminações por unidade de volume, resultando em maior volume livre e, conseqüentemente, menor T_g ; para cadeias mais flexíveis, a energia de ativação necessária para as mudanças conformacionais será menor, podendo ocorrer a temperaturas mais baixas; a cura do

polímero exerce um efeito de aproximação das moléculas, reduzindo sua mobilidade e o número de terminais livres, fazendo com a T_g aumente [169-173].

2.2 DEFORMAÇÃO PERMANENTE À COMPRESSÃO

O comportamento mecânico dos materiais é caracterizado pela resposta que estes apresentam quando submetidos à tensão ou deformação. As respostas dos polímeros às solicitações mecânicas são acentuadamente dependentes de fatores estruturais e de variáveis externas. Para materiais de baixa massa molar, o comportamento mecânico é descrito em termos de dois tipos de material ideal: o sólido elástico e o líquido viscoso. O sólido elástico retorna a sua forma inicial depois de removido o esforço, e a deformação do líquido viscoso é irreversível na ausência de forças externas. Os polímeros se caracterizam por apresentar um comportamento intermediário entre o sólido elástico e o líquido viscoso, dependendo da temperatura e da escala de tempo do experimento. Esta característica é denominada viscoelasticidade [174, 175].

As propriedades mecânicas das borrachas são cruciais para muitas aplicações na indústria. A flexibilidade das moléculas da borracha permite que elas assumam configurações irregulares e estatisticamente aleatórias sob movimento térmico. As moléculas, entretanto, se rearranjam na aplicação da tensão. A cura da borracha permite que o material resista a tensões, recuperando sua forma original, enquanto tais ligações cruzadas não são permanentemente rompidas ou rearranjadas [176].

O EPDM é utilizado em diversos segmentos do mercado dos quais pode-se citar: indústria automotiva na fabricação de mangueiras para ar quente, guarnições compactas para vidros e portas, guarnições esponjosas para portas; vedações para vapor d'água, vedações para tubulações d'água, correias transportadoras para materiais aquecidos e artigos expostos ao intemperismo. Na indústria de pneus, também é aplicado na fabricação de blendas antiozonantes para câmara de ar e protetores de câmara de ar para ônibus e caminhões. Em muitas destas aplicações, o material deve conter uma estabilidade dimensional para fornecer um baixo percentual de deformação permanente à compressão (DPC) em uma ampla faixa de temperatura. Portanto, a DPC é uma importante propriedade para artigos na indústria da borracha, pois ela mede a recuperação de uma borracha curada em relação a sua forma original após remoção da força de deformação e é uma função das componentes elástica e viscosa a uma dada deformação [177]. Um composto com menor DPC apresenta mais alto nível de elasticidade e, conseqüentemente, menor propriedade viscosa. Em geral, quanto mais baixo percentual de deformação permanente à compressão, melhor será a propriedade em uma dada temperatura [137, 177].

Os materiais poliméricos exibem um comportamento dependente do tempo. As tensões e deformações induzidas quando a carga é aplicada são funções do tempo. As relações de tensões *versus* deformações *versus* tempo podem ser determinadas através de ensaios em corpos de prova sob tensão constante (medindo-se as deformações lentas – *Creep*) ou sob deformação constante (medindo-se a perda de tensões ao longo do tempo – Relaxação).

Um método para avaliar a DPC é através de ensaio de fluência e recuperação [178, 179]. O ensaio consiste em duas etapas. Na primeira, uma tensão pré-determinada é aplicada à amostra, e a deformação resultante é registrada em função do tempo. Na segunda etapa, a tensão é retirada, e mede-se a deformação recuperável, ou seja, o retorno da deformação resultante da resposta elástica do material. A Figura 15 representa esquematicamente esse procedimento.

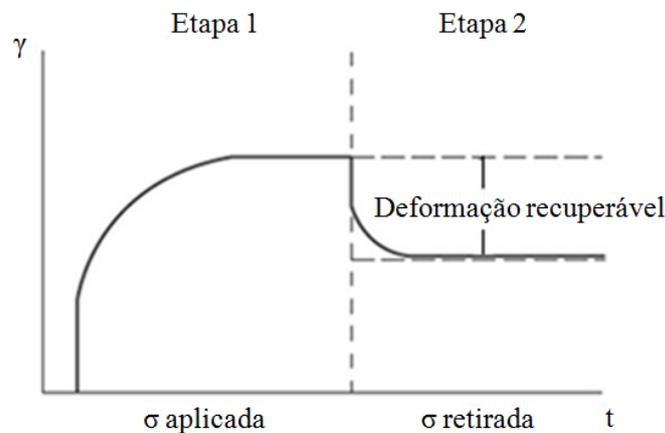


Figura 15. Representação da resposta de um material viscoelástico durante o ensaio de fluência. Adaptado de [180].

O ensaio de fluência (*creep*) é um teste mecânico importante ao simular deformações que podem ocorrer durante a aplicação final do material, sendo capaz de prever o desempenho do material em função do tempo [181, 182]. O conhecimento insuficiente de como o material flui durante a sollicitação gerada pela aplicação pode levar a falhas consideráveis no produto final. Esta análise é importante especialmente para elastômeros que passam por fases de composição antes da moldagem [183].

A curva de fluência-recuperação pode ser observada como uma combinação de molas (componente elástica) e amortecedores (componente viscosa). O modelo de Maxwell, com a mola e o amortecedor em série (Figura 16a), fornece uma curva com cantos acentuados com diferentes respostas. Segundo este modelo, o material continua a se deformar enquanto é tensionado. O modelo de Voigt-Kelvin (Figura 16b) com a mola e o amortecedor em paralelo é o arranjo mais simples que pode ser considerado para o ensaio de fluência. Este arranjo de mola e amortecedor

fornece a visualização de uma resposta dependente do tempo, sendo que a resistência do amortecedor retarda a força de restauração da mola. No entanto, este arranjo não mostra a resposta instantânea observada em algumas amostras e o fluxo contínuo sob tensão de equilíbrio que é verificado em muitos polímeros [184].

De maneira a solucionar estes problemas, uma combinação de vários amortecedores e molas é usada para modelar o comportamento linear [185]. A Figura 16c mostra o modelo e sua curva resultante. Esta curva inclui uma pequena região instantânea, uma região de equilíbrio e a curva de recuperação.

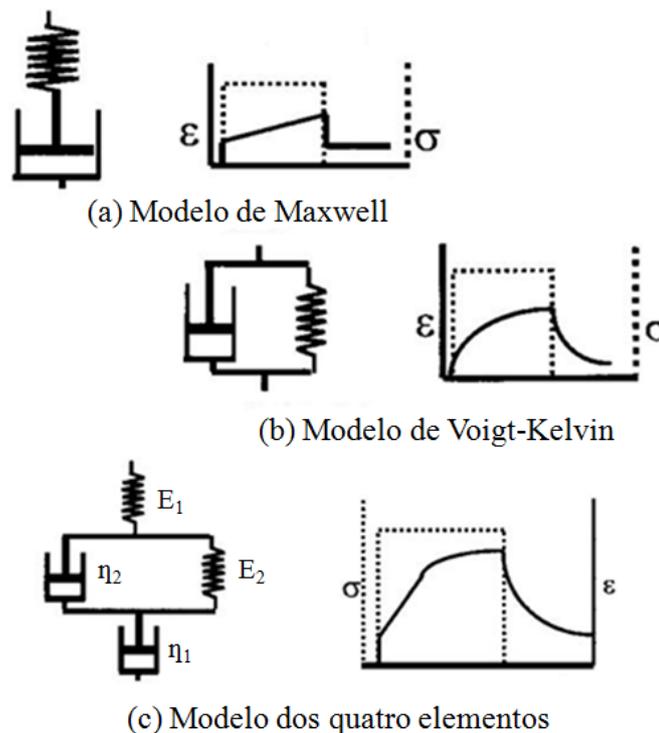


Figura 16. Modelos reológicos da resposta fluência-recuperação. Adaptado de [184].

Desta forma, do ponto de vista das variáveis apresentadas acima, este trabalho tem como objetivo desenvolver um composto elastomérico à base de EPDM para aplicação em temperaturas elevadas partindo do pressuposto que o uso de sistemas de cura eficiente ou semi-eficiente geram um maior predomínio de reticulações monossulfídicas e dissulfídicas que são termicamente mais estáveis do que as reticulações polissulfídicas [8].

3 EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

Na preparação das formulações, foram utilizados os seguintes ingredientes:

- Terpolímero de eteno-propeno-dieno (EPDM) comercializado sob o código *EPDM 7550*, adquirido da Arlanxeo, com teor de eteno de 53,0%, teor de dieno ENB de 5,0% e viscosidade de 72 UM (ML 1+4 a 125 °C);
- Terpolímero de eteno-propeno-dieno (EPDM) comercializado sob o código *EPDM 2660*, adquirido da Arlanxeo, com teor de eteno de 59,6%, teor de dieno ENB de 6,5% e viscosidade de 24 UM (ML 1+4 a 125 °C);
- Terpolímero de eteno-propeno-dieno (EPDM) comercializado sob o código *EPDM 2650*, adquirido da Arlanxeo, com teor de eteno de 52,9%, teor de dieno ENB de 5,7% e viscosidade de 24,2 UM (ML 1+4 a 125 °C);
- 2,2,4-trimetilquinolina oligomerizada (6-8 unidades de repetição) (TMQ), obtido da Interquímica;
- *N*-(1,3-dimetil-butil)-*N*-fenil-*p*-fenilenodiamina (6PPD), obtido da Interquímica;
- 2-mercaptimidazol de zinco (ZMTI), adquirido da Vanderbilt;
- Negro de fumo N550 com tamanho de partícula médio de 40 a 48 nm e área superficial entre 40 e 49 m² g⁻¹ (Columbian Chemicals Brasil);
- Negro de fumo N772 com tamanho de partícula médio de 61 a 100 nm e área superficial entre 21 e 32 m² g⁻¹ (Columbian Chemicals Brasil);
- Óleo parafínico (Chevron Brasil Lubrificantes Ltda);
- Óxido de zinco (Votorantim metais), 99,5% de pureza, com área superficial entre 4 e 6 m² g⁻¹;
- Ácido esteárico (ICSG Indústria Campineira de Sabão e Glicerina), ácido carboxílico saturado, obtido da estearina animal;
- 2,2'-ditiobis benzotiazol (MBTS), obtido da Lanxess, 96% de pureza;
- *N*-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida (CBS), obtido da Lanxess, 95% de pureza;
- Di-*N*-butil ditiocarbamato de zinco (ZDBC), obtido da Lanxess;
- Dipentametenotiuuram tetrassulfeto (DPTT), obtido da Lanxess e
- Dissulfeto de tetrametiltiuuram (TMTD), da QuantiQ, 96% de pureza;
- Enxofre (Intercuf Indústria e Comércio Ltda.), com teor de óleo entre 0,8 e 1,2%;
- Peróxido 1,1 di(t-butilperoxi) 3,3,5 trimetilciclo-hexano (DTBPTC) modificado (Retilox).

A estrutura química dos aditivos estabilizantes e dos aceleradores encontra-se na Tabela 8.

Tabela 8. Estruturas químicas dos aditivos estabilizantes e aceleradores utilizados [19, 81, 115, 186].

Ingrediente	Abreviação	Estrutura química
Aditivo estabilizante		
2,2,4-trimetilquinolina oligomerizada	TMQ	
<i>N</i> -(1,3-dimetil-butil)- <i>N</i> -fenil- <i>p</i> -fenilenodiamina	6PPD	
2-mercaptimidazol de zinco	ZMTI	
Aceleradores		
2,2'-ditiobis benzotiazol	MBTS	
<i>N</i> -ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida	CBS	
Di- <i>N</i> -butil ditiocarbamato de zinco	ZDBC	
Doadores de enxofre		
Dipentametenotiuuram tetrassulfeto	DPTT	
Dissulfeto de tetrametiltiuuram	TMTD	
Peróxido		
1,1-di(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclo-hexano	DTBPTC	

Para a análise de inchamento, os solventes utilizados para as extrações foram acetona (Anidrol) e tetrahidrofurano (THF) (FMaia). Propano-2-tiol, 98% de pureza (Acros Organics), hexano-1-tiol, 95% de pureza (Sigma-Aldrich), piperidina, 99% de pureza (Dinâmica Química), heptano, 99% de pureza (Dinâmica Química) e éter de petróleo (Anidrol) foram utilizados para as reações com tiol/amina para determinação das densidades de ligações cruzadas específicas. Para a determinação do teor de borracha não vulcanizada ligada a carga, o solvente utilizado na extração foi o tolueno (Neon).

3.2 PREPARAÇÃO DAS FORMULAÇÕES

Com base em uma formulação padrão para aplicação em temperaturas elevadas e de baixa deformação permanente à compressão, inicialmente foram realizadas variações no tipo de EPDM, conforme descrito na Tabela 9.

Tabela 9. Formulações desenvolvidas com diferentes tipos de EPDM.

Ingredientes	Formulações (phr)*		
	E1D	E2D	E3D
Óxido de zinco	5	5	5
Ácido esteárico	1	1	1
Negro de fumo N550	70	70	70
Negro de fumo N772	40	40	40
Óleo parafínico	50	50	50
Tipo de elastômero			
EPDM 7550	100	-	-
EPDM 2660	-	100	-
EPDM 2650	-	-	100
Sistema de vulcanização			
TMTD	1	1	1
CBS	1,5	1,5	1,5
DPTT	1,14	1,14	1,14
Tempo para incorporação dos ingredientes (s)	200	203	202

* Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **E2** = EPDM 2660; **E3** = EPDM = 2650; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre.

Selecionado o tipo de EPDM (E1), aditivos estabilizantes foram acrescentados à formulação base, a fim de avaliar a melhoria no desempenho em elevadas temperaturas. Para isto, as formulações descritas na Tabela 10 foram desenvolvidas.

Tabela 10. Formulações desenvolvidas de EPDM com aditivos estabilizantes.

Ingredientes	Formulações (phr)*					
	E1D	E1DT	E1DZ	E1DTZ	E1DP	E1DPT
EPDM 7550	100	100	100	100	100	100
Óxido de zinco	5	5	5	5	5	5
Ácido esteárico	1	1	1	1	1	1
Negro de fumo N550	70	70	70	70	70	70
Negro de fumo N772	40	40	40	40	40	40
Óleo parafínico	50	50	50	50	50	50
Aditivo estabilizante						
TMQ	-	1	-	1	-	1
ZMTI	-	-	2	2	-	-
6PPD	-	-	-	-	1	1
Sistema de vulcanização						
TMTD	1	1	1	1	1	1
CBS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
DPTT	1,14	1,14	1,14	1,14	1,14	1,14
Tempo para incorporação dos ingredientes (s)	200	260	202	202	260	202

* Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **T** = TMQ; **Z** = ZMTI; **TZ** = TMQ e ZMTI; **P** = 6PPD; **PT** = 6PPD e TMQ.

Depois de avaliado o acréscimo de aditivos estabilizantes às formulações, o próximo passo foi estudar os diferentes sistemas de cura, conforme as formulações apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11. Formulações desenvolvidas de EPDM com diferentes sistemas de cura.

Ingredientes	Formulações (phr)*		
	E1D	E1S	E1P
EPDM 7550	100	100	100
Óxido de zinco	5	5	5
Ácido esteárico	1	1	-
Negro de fumo N550	70	70	70
Negro de fumo N772	40	40	40
Óleo parafínico	50	50	50
Sistema de cura			
MBTS	-	1,5	-
TMTD	1	0,75	-
ZDBC	-	2,5	-
CBS	1,5	-	-
DPTT	1,14	-	-
Enxofre	-	1,5	-
Peróxido	-	-	10
Tempo para incorporação dos ingredientes (s)	200	198	202

* Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **S** = sistema de vulcanização por enxofre; **P** = sistema de cura por peróxido.

O ácido esteárico não foi adicionado à formulação E1P, pois poderia interagir com os radicais livres formados pela decomposição do peróxido, o que acarretaria em uma ineficiência na cura peroxídica.

E por fim, foi analisada a redução no teor de carga e plastificante nas propriedades das formulações (Tabela 12).

Tabela 12. Formulações desenvolvidas de EPDM com diferentes teores de carga e plastificante.

Ingredientes	Formulações (phr)*			
	E1D	E1DO	E1DC	E1DCO
EPDM 7550	100	100	100	100
Óxido de zinco	5	5	5	5
Ácido esteárico	1	1	1	1
Sistema de reforço				
Negro de fumo N550	70	70	50	50
Negro de fumo N772	40	40	-	-
Óleo parafínico	50	15	50	15
Sistema de vulcanização				
TMTD	1	1	1	1
CBS	1,5	1,5	1,5	1,5
DPTT	1,14	1,14	1,14	1,14
Tempo para incorporação dos ingredientes (s)	200	198	198	204

* Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **O** = sistema com redução no teor de plastificante; **C** = sistema com redução no teor de carga; **CO** = sistema com redução no teor de carga e plastificante.

O processo de mistura das formulações foi realizado primeiramente em um misturador interno – *Banbury*, marca COPE, utilizando carga de 1,15 kg por mistura, velocidade dos rotores de 50 rpm, com descarga a 125 °C, sendo o tempo para incorporação dos ingredientes variável. Na mistura parcialmente homogeneizada, os componentes de cura e aceleração (enxofre/doadores de enxofre, peróxido e aceleradores) foram incorporados em um misturador de rolos (misturador aberto) nas seguintes condições: temperatura de mistura de 60 °C, razão de fricção entre os cilindros de 1:1,5 e tempo de incorporação de 5 min.

Os parâmetros de cura foram obtidos em um reômetro de cavidade oscilante MDR 2000 – Alpha Technologies, conforme ASTM D 5289-07 [187]. A partir destes parâmetros foram confeccionadas placas através de moldagem por compressão em uma prensa hidráulica marca Shultz, modelo PHS 15 T, com dimensões de 150 x 150 x 2 mm, cilindros com dimensões de 30 mm de diâmetro e 6 mm de espessura (ASTM D 2240-05) [188], e cilindros com dimensões de 28,6 mm de diâmetro e 13,0 mm de espessura (ASTM D 395-14) [189], curados a 150 °C e 15 MPa.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES

As formulações foram caracterizadas quanto às propriedades reométricas, mecânicas, físicas, químicas e dinâmico-mecânicas. Os ensaios foram realizados no laboratório de análises da empresa Vipal Borrachas S. A.

3.3.1 Reometria

Os parâmetros de cura foram obtidos em um reômetro de cavidade oscilante (Rheometer MDR 2000, Alpha Technologies), baseado na norma ASTM D 5289-07 [187], à temperatura de 150 °C, amplitude de deformação de 1° e frequência de 1,67 Hz, com uma amostra de aproximadamente 5 g. A taxa de cura (CRI) foi calculada utilizando:

$$CRI = \frac{100}{t_{90} - t_{s2}} \quad \text{Equação 2}$$

Sendo:

CRI a taxa de vulcanização, em min^{-1} ;

t_{90} o tempo ótimo de vulcanização, em min;

t_{s2} o tempo de segurança ou pré-vulcanização, em min.

A curva reométrica obtida, representada esquematicamente na Figura 17, fornece os seguintes parâmetros:

- torque máximo (M_H): medida da rigidez ou módulo de cisalhamento da amostra completamente vulcanizada em uma dada temperatura de vulcanização obtida como ponto máximo da curva;
- torque mínimo (M_L): está relacionado à viscosidade da composição na temperatura de vulcanização e é obtido como o ponto mínimo da curva;
- tempo de segurança ou pré-vulcanização (t_{sx}): medida do tempo no qual inicia a vulcanização, indicado pelo aumento de uma (t_{s1}) ou duas (t_{s2}) unidades de torque acima do torque mínimo;
- tempo ótimo de vulcanização (t_{90}): tempo necessário para atingir 90% do torque máximo na curva reométrica, obtido pela Equação 3.

$$t_{90} = (M_H - M_L) \times 0,9 + M_L \quad \text{Equação 3}$$

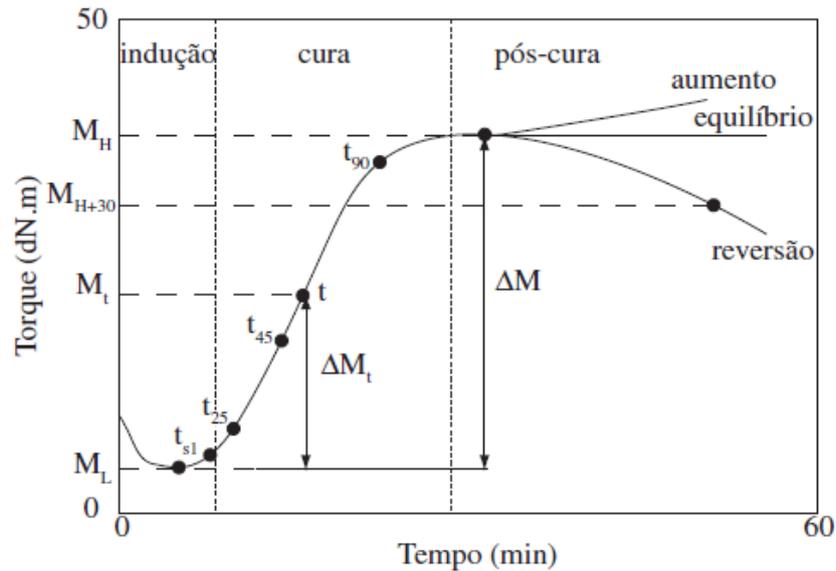


Figura 17. Representação esquemática da curva reométrica [190].

3.3.2 Viscosidade Mooney

O ensaio de viscosidade Mooney foi realizado segundo a norma ASTM D 1646-03 [191] em equipamento Mooney MV 2000 – Alpha Technologies a 100 °C por 5 min (ML 1+4), sendo 1 min o tempo de pré-aquecimento e 4 min o tempo do teste. Existem dois rotores para o teste de viscosidade Mooney: o rotor grande (L) com diâmetro de $1,5 \pm 0,001$ in (usado para polímeros e composições de baixa viscosidade) e o rotor pequeno (S) com diâmetro de $1,2 \pm 0,001$ in (usado para polímeros e composições de alta viscosidade). Em cada ensaio, foram utilizados aproximadamente 27 g de amostra. Os resultados foram dados em termos de unidades arbitrárias Mooney, UM, e é representada da seguinte forma, na Equação 4.

$$50 - ML1 + 4(100^\circ C)$$

Equação 4

Sendo:

50 – indica a viscosidade (unidades);

M – indica Mooney;

L – indica o tipo de rotor usado (grande);

1 – indica o tempo de pré-aquecimento, em min;

4 – indica o tempo do ensaio contado após a partida do rotor, em min;

(100 °C) – indica a temperatura do ensaio.

3.3.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A fim de verificar se o óleo parafínico utilizado nas formulações age como lubrificante ou plastificante, as amostras não curadas das formulações desenvolvidas e os polímeros puros foram caracterizados por calorimetria exploratória diferencial (DSC), determinando-se assim a temperatura de transição vítrea (T_g). Os ensaios foram realizados utilizando um equipamento TA Instruments DSC Q-2000, calibrado com índio. As análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}) em uma faixa de temperatura de $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ até $150 \text{ }^\circ\text{C}$ e taxa de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, conforme norma ASTM D 3418-08 [192].

3.3.4 Dispersão

A avaliação da qualidade de dispersão dos ingredientes, especialmente das cargas, foi realizada em microscópio de luz refletida (Dispergrader) nas formulações curadas. Foram confeccionados cilindros com dimensões de 30 mm de diâmetro por 6 mm de altura e a partir destes foram realizados 3 cortes em cada amostra, sendo nesses cortes realizadas as medidas de dispersão. O Dispergrader opera com uma fonte de luz em um ângulo de 30° em relação à superfície observada e utiliza uma ampliação de 100 vezes. O equipamento utiliza o processamento de imagens digitais para determinar automaticamente o índice de dispersão e os tamanhos dos aglomerados de carga. A imagem fornece pontos claros que estão associados com a carga e aglomerados, enquanto que o fundo escuro está relacionado com a matriz polimérica.

3.3.5 Analisador de processamento de borracha

O analisador de processamento de borracha (RPA) foi utilizado com o objetivo de avaliar a diferença $\Delta G'$ entre o módulo de cisalhamento elástico em baixas deformações (G'_0) e em altas deformações (G'_∞) que está relacionado com a quantificação do efeito Payne na formulação não curada. O equipamento utilizado foi o RPA 2000 da Alpha Technologies. O ensaio foi realizado através da varredura de deformação entre 0% e 100% e frequência de 1 Hz na temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.3.6 Determinação do teor de borracha não vulcanizada ligada à carga (*bound rubber*)

O procedimento adotado [193] para a determinação do teor de borracha ligada à carga consistiu primeiramente na extração com tolueno de aproximadamente 1,5 g de amostra das

formulações de 1ª fase (sem adição de curativos), utilizando-se um extrator do tipo Soxhlet. Após 60 h de extração contínua, o resíduo (gel polímero-carga) foi seco em estufa a 100 °C por 6 h e encaminhado para análise de TGA/DTG.

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento TA Instruments Q-5000 a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio a partir da temperatura ambiente até 500 °C, e sob atmosfera oxidante de 500 °C a 750 °C. Na Figura 18 é apresentada uma curva de TGA típica para esta análise.

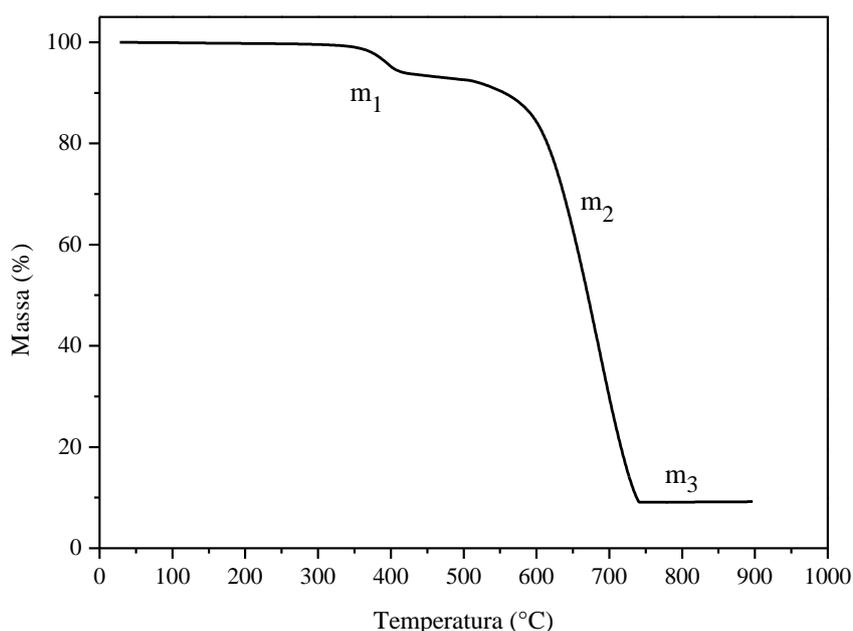


Figura 18. Termograma de TGA obtido para o resíduo da extração em tolueno (gel polímero-carga) para uma amostra sem adição de curativos.

Considera-se que o resíduo da extração seja constituído apenas de polímero e cargas (orgânica e inorgânica). Logo, a primeira perda de massa (m_1) observada para a formulação, ocorrida na faixa de temperatura de 300 a 500 °C é relativa ao polímero, enquanto os demais eventos, ocorridos sob atmosfera oxidante no intervalo de 500 a 700 °C, correspondem à perda de negro de fumo (m_2) e resíduo da carga inorgânica (m_3).

Para calcular o teor de *bound rubber* (BRb), partiu-se do princípio de que, antes da extração, a formulação apresentava em sua composição, por exemplo:

- Total de borracha = 100 phr (100 phr EPDM)
- Total de cargas = 55 phr (50 phr N550 + 5 phr ZnO)

Logo, a partir do termograma, a soma das massas m_2 e m_3 correspondem à proporção total de cargas inicialmente presentes no composto, 55 phr. A quantidade de borracha presente no gel polímero-carga, expressa em phr, pode ser então obtida por proporção direta:

$$\frac{m_2 + m_3}{m_1} = \frac{55 \text{ phr}}{X}$$

$$X = 4,12 \text{ phr}$$

O teor de BRb, dado em função da proporção inicial de borracha na formulação, será:

$$\text{BRb} = (4,12 \text{ phr} / 100 \text{ phr}) \times 100 \% = 4,12\%$$

3.3.7 Densidade de ligações cruzadas

A caracterização química das formulações incluiu a determinação da densidade de ligações cruzadas $[X]$ que foi obtida por um experimento de inchamento, utilizando a equação de Flory-Rehner [142] com correção de Kraus [194], baseada no fato de que os elastômeros curados incham até certo grau de equilíbrio quando submersos em líquidos [195]. As amostras das formulações curadas foram inicialmente submetidas à extração em acetona durante 24 h, de modo a remover substâncias polares como remanescente de ativadores e aceleradores, e extração em tetrahidrofurano (THF) por 48 h, para remoção de componentes apolares como óleo e resíduo polimérico não curado. Após, as amostras com as dimensões aproximadas de 10 x 10 x 2 mm foram submersas em heptano ao abrigo da luz a 23 ± 2 °C por 120 h. A densidade de ligações cruzadas foi determinada pela Equação 5.

$$[X] = \frac{-[\ln(1 - \nu_r) + \nu_r + \chi \cdot \nu_r^2]}{V_o \left(\nu_r^{1/3} - \nu_r / 2 \right)}$$

Equação 5

Sendo:

$[X]$ a densidade de ligações cruzadas, em mol cm^{-3} ;

ν_r a fração volumétrica de borracha inchada;

χ o parâmetro de interação borracha-solvente; e

V_o o volume molar do solvente, em $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$.

A diferença entre a massa inchada e a massa seca é o teor de solvente absorvido durante o inchamento. O volume de carga foi subtraído do volume da amostra, obtendo-se assim o volume de borracha. O volume de borracha inchada foi determinado a partir do volume de borracha, somado

ao volume do heptano absorvido durante o experimento. A relação entre o volume de borracha inchada e o volume inicial é v_r . O parâmetro de interação borracha-solvente para o EPDM/heptano é de 0,35, e o volume molar do heptano é igual a $147,47 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [194]. O experimento foi realizado em duplicata e foi considerada a média dos resultados obtidos. A densidade da amostra considerada no cálculo foi aquela determinada após a extração em acetona e THF.

As ligações cruzadas do tipo mono, di e polissulfídica foram determinadas por meio de reação com tiol/amina. Os reagentes tiol/amina foram diretamente aplicados nas amostras inchadas usadas para determinar a densidade de ligações cruzadas total para garantir uma boa difusão. Uma solução de $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ de propano-2-tiol e $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ de piperidina em heptano foi aplicada por 2 h em temperatura ambiente ($23 \text{ }^\circ\text{C}$) para quebrar seletivamente as ligações polissulfídicas. Outra solução 1 mol L^{-1} de hexano-1-tiol em piperidina foi utilizada por 48 h em temperatura ambiente, para quebrar as ligações di e polissulfídicas, conforme Figura 19. As reações foram paradas colocando as amostras em excesso de éter de petróleo por 24 h, seguidas pela extração em extrator do tipo Soxhlet por mais 24 h em éter de petróleo e 24 h em THF. A densidade de ligações cruzadas monossulfídicas e a soma de ligações mono e dissulfídicas das amostras após tratamento com os reagentes tiol/amina foi medida através de inchamento em heptano de acordo com a Equação 5. A subtração da densidade de ligações cruzadas total resulta na densidade de ligações cruzadas mono, di e polissulfídica, separadamente [14].

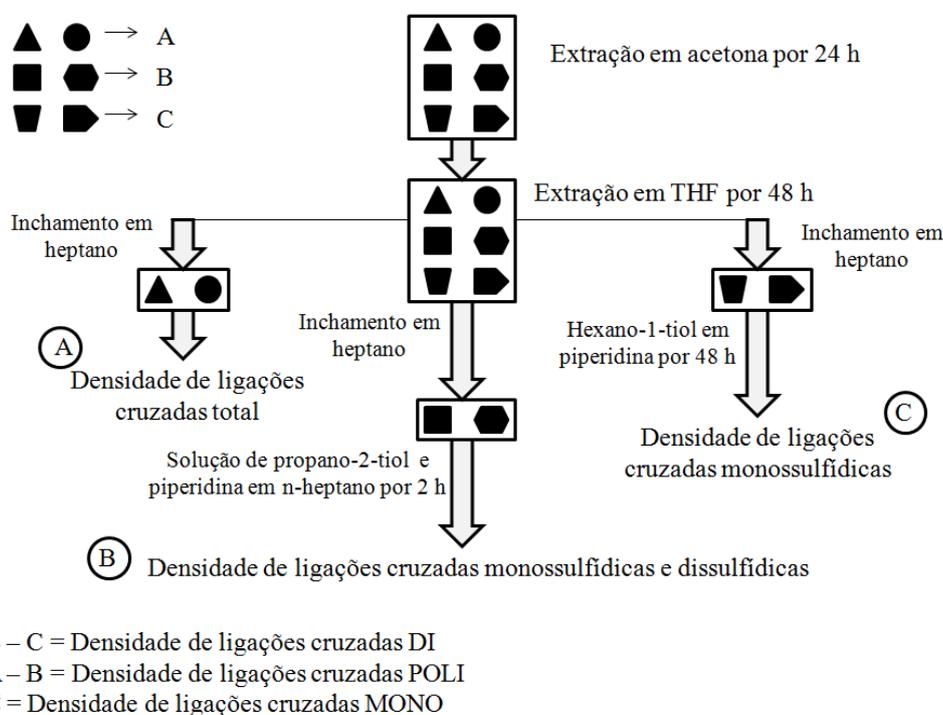


Figura 19. Esquema para determinação da densidade de ligações cruzadas mono, di e polissulfídicas.

3.3.8 Análise térmica dinâmico-mecânica

As propriedades dinâmicas das formulações curadas, módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e fator de perda ($\tan \delta$) foram determinadas pela análise térmica dinâmico-mecânica (DMA), utilizando um equipamento TA Instruments DMA Q 800. O ensaio foi realizado com geometria *film/fiber tension*, com deformação de 0,06%, frequência de 10 Hz, na faixa de temperatura de -100 °C até 100 °C e taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹. Foram utilizados corpos de prova retangulares com as seguintes dimensões: 13,0 mm x 6,3 mm, sendo a espessura de 2,0 mm.

3.3.9 Dureza

A dureza é definida como uma medida da resistência imposta à penetração de uma superfície por um instrumento de dimensões determinadas e sob carga também determinada. O ensaio de dureza Shore A foi realizado nas amostras curadas segundo a norma ASTM D2240-05 [188], em um durômetro Shore A Teclock, modelo GS709.

3.3.10 Densidade

A densidade das formulações curadas foi determinada segundo a norma ASTM D297-06 [196] em equipamento marca Wallace. O cálculo da densidade das amostras foi realizado através da Equação 6.

$$\rho = \frac{0,9971 \times m_a}{m_a - m_b} \quad \text{Equação 6}$$

Sendo:

ρ é a densidade da amostra a 25 °C, em g cm⁻³;

m_a é a massa da amostra seca, em g, e

m_b é a massa da amostra na água, em g.

3.3.11 Resistência ao rasgamento

O ensaio de resistência ao rasgamento das formulações curadas foi realizado segundo a norma ASTM D624-00 [197]. A célula de carga e a velocidade de separação das garras foram de 5 kN e 500 mm min⁻¹, respectivamente. Os corpos de prova utilizados foram do tipo C, especificado

na norma. O ensaio foi realizado em máquina universal de ensaios Tensometer 2000 (T2000), marca Alpha Technologies. Os corpos de prova foram ensaiados após 16 h de condicionamento a 23 ± 2 °C [198]. Cinco corpos de prova de cada amostra foram analisados e a média e o desvio padrão foram calculados.

3.3.12 Resistência à tração

A tensão e alongamento na ruptura e o módulo a 100% de deformação das amostras curadas foram determinadas por ensaio de resistência à tração conforme norma ASTM D412-06 [199], com corpos de prova do tipo C, especificado na norma. Foi utilizada célula de carga de 5 kN e velocidade de separação das garras de 500 mm min^{-1} . O ensaio foi realizado em máquina universal de ensaios Tensometer 2000 (T2000), marca Alpha Technologies. Os corpos de prova foram ensaiados após 16 h de condicionamento a 23 ± 2 °C [198]. Cinco corpos de prova de cada amostra foram analisados e a média e o desvio padrão foram calculados.

3.3.13 Exposição em temperaturas elevadas

Para cada formulação curada da série de diferentes sistemas de cura e da série de diferentes teores de carga e plastificante, corpos de prova para ensaio de dureza, resistência ao rasgamento e resistência à tração foram submetidos ao envelhecimento acelerado em estufa com circulação forçada de ar (Marconi, modelo MA 035), à temperatura de 70 °C e 120 °C durante 3, 7 e 14 dias. Após o envelhecimento das amostras, foram determinadas as propriedades das formulações seguindo metodologia descrita nos itens 3.3.9, 3.3.11 e 3.3.12. Os valores foram comparados com os resultados obtidos antes do envelhecimento.

3.3.14 Deformação permanente à compressão

A deformação permanente à compressão (DPC) está relacionada à recuperação elástica do material após ação prolongada de forças de compressão. O equipamento consiste de duas lâminas de aço de faces paralelas, entre as quais os corpos de prova de formato cilíndrico, com dimensões de 28,6 mm de diâmetro e 13,0 mm de espessura, devem ser comprimidos em 20%. O procedimento para o ensaio de DPC foi realizado segundo a norma ASTM D 395-03 [189] – método B. As amostras curadas ficaram sob compressão por 2 h em temperatura ambiente e após foram submetidas à compressão durante 22 h a 70 °C e 120 °C. A deformação residual foi medida após 30

min da remoção da compressão, e a deformação permanente à compressão foi determinada pela Equação 7.

$$DPC = \frac{H_0 - H_i}{H_0 - H_e} \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

Sendo:

DPC a deformação permanente à compressão, em %;

H_0 = espessura inicial do corpo de prova, em mm;

H_i = espessura final do corpo de prova, em mm;

H_e = espessura do espaçador ($9,5 \pm 0,02$), em mm.

3.3.15 Ensaio de fluência

O ensaio de fluência simula deformações que podem ocorrer durante a aplicação final do material, sob aplicação de uma tensão constante, sendo capaz de prever o seu desempenho em função do tempo. O ensaio foi realizado em equipamento TA Instruments DMA Q 800, em geometria de compressão e as condições utilizadas foram: temperatura de 120 °C (estabilizada por 5 min), aplicação instantânea da tensão de 0,001 MPa, sustentação da tensão por 30 min, retirada instantânea da tensão aplicada e recuperação da deformação por 30 min. Foram utilizados corpos de prova cilíndricos com diâmetro de 12,0 mm e espessura de 2,0 mm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nos resultados mostrados a seguir, inicialmente serão apresentadas as características de cura, viscosidade Mooney, e as propriedades físico-mecânicas das formulações contendo diferentes tipos de EPDM e vulcanizadas com doador de enxofre. Selecionado o EPDM que apresentou o melhor balanço de propriedades, aditivos estabilizantes foram adicionados à formulação base, a fim de avaliar sua ação na melhoria da resistência ao envelhecimento termo-oxidativo. Posteriormente, diferentes sistemas de cura foram investigados. Por fim, a redução nos teores de negro de fumo e plastificante também foi avaliada.

4.1 VARIAÇÃO DO TIPO DE EPDM

Durante a polimerização do EPDM, a proporção entre eteno, propeno e dieno pode ser estabelecida e controlada, dando origem a diferentes tipos deste terpolímero, com variadas proporções entre tais monômeros. Os diferentes tipos de EPDM utilizados nesse trabalho apresentam as características descritas na Tabela 13. O E1 apresenta menor teor de dieno, seguido pelo E3 e E2. O E2 apresenta menor teor de propeno, enquanto que para o E1 e E3 esse teor é semelhante.

Tabela 13. Propriedades do terpolímero EPDM.

Propriedade	Tipo de EPDM		
	7550 (E1)	2660 (E2)	2650 (E3)
Teor de eteno, %	53,0	59,6	52,9
Teor de propeno, %	42,0	33,9	41,3
Teor de dieno ENB, %	5,0	6,5	5,7
Viscosidade Mooney: ML1+4 a 125°C, UM	72	24	24
Temperatura de transição vítrea, °C	-51	-48	-52
Temperatura de fusão, °C	-27,7	2,6	-26,1
Entalpia de fusão, J g ⁻¹	0,69	2,86	0,70

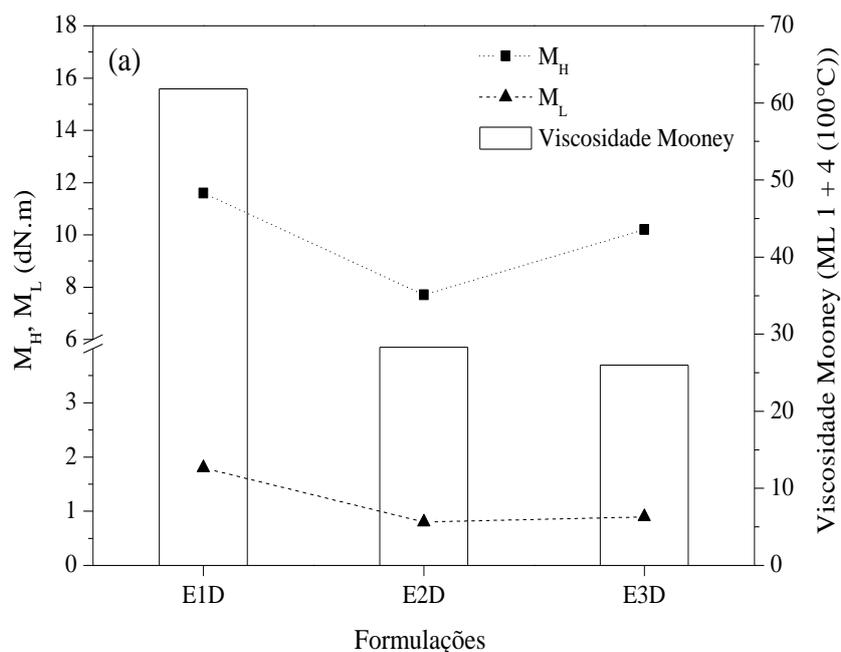
Através da análise da curva de DSC dos elastômeros puros, a temperatura de transição vítrea foi verificada em aproximadamente -50 °C. Imediatamente acima da T_g foi observado um pico endotérmico, em torno de -28 °C e -26 °C para o elastômero E1 e E3, respectivamente, e em torno de 3 °C para o elastômero E2. Esse pico está relacionado à fusão do polímero. Para o cálculo

da entalpia de fusão foi utilizada a entalpia de fusão do polietileno 100% cristalino ($\Delta H_m^0 = 290 \text{ J g}^{-1}$) [200]. Os valores de entalpia de fusão encontrados são baixos, indicando que os terpolímeros de EPDM utilizados nesse estudo são praticamente amorfos.

4.1.1 Propriedades reométricas e viscosidade Mooney

A Figura 20(a) apresenta os resultados de torque máximo (M_H), torque mínimo (M_L) e viscosidade Mooney, e a Figura 20(b) o tempo de segurança do processo (t_{s2}), o tempo de vulcanização (t_{90}) e a taxa de cura (CRI) das formulações com três diferentes tipos de EPDM, vulcanizadas com doador de enxofre a $150 \text{ }^\circ\text{C}$.

Como mostra a Figura 20(a), a formulação E1D apresenta maior viscosidade Mooney. Isto se deve ao fato de que o EPDM 7550, utilizado nesta formulação, possui viscosidade Mooney superior ao EPDM 2660 e ao EPDM 2650, formulações E2D e E3D respectivamente, como demonstrado na Tabela 13. Os valores mais elevados de viscosidade Mooney apresentados pela formulação E1D estão relacionados à maior massa molar do EPDM 7550. Consequentemente, o M_L desta formulação também é maior. Como as formulações E2D e E3D utilizam EPDM na mesma faixa de viscosidade Mooney, os valores deste parâmetro são semelhantes. Além da viscosidade Mooney mais elevada, a formulação E1D apresenta maior M_H , provavelmente devido à maior densidade de ligações cruzadas [14].



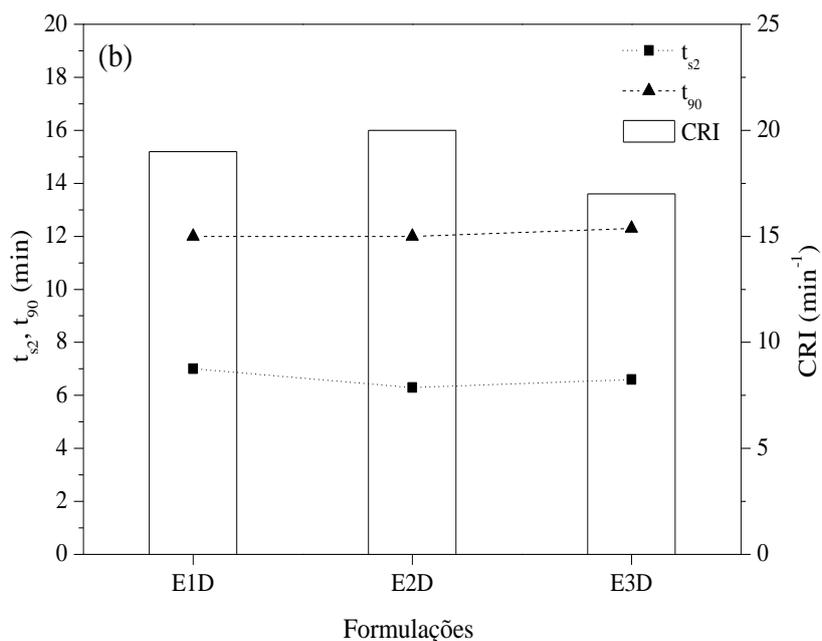


Figura 20. Propriedades reométricas e viscosidade Mooney das formulações vulcanizadas com diferentes tipos de EPDM: (a) M_H , M_L e viscosidade Mooney e (b) t_{s2} , t_{90} e CRI.

* Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **E2** = EPDM 2660; **E3** = EPDM = 2650; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre.

De forma geral, as formulações apresentam valores muito próximos de t_{s2} , t_{90} e CRI, visto que utilizam o mesmo sistema de vulcanização. A velocidade de vulcanização depende diretamente do tipo e teor de dieno contido no terpolímero. O aumento no teor de dieno proporciona menor tempo de segurança [58]. Portanto, a formulação E2D, que contém um maior teor de dieno, apresenta um ligeiro decréscimo no valor de t_{s2} .

4.1.2 Propriedades físico-mecânicas

A Tabela 14 mostra os resultados dos diferentes tipos de EPDM nas propriedades físico-mecânicas das formulações. A formulação E1D apresenta maior dureza em relação às demais formulações, sendo isto atribuído a maior viscosidade do EPDM 7550 utilizado nesta composição e, possivelmente, a maior densidade de ligações cruzadas, tornando o composto mais rígido [48]. A densidade das formulações é similar uma vez que os teores dos ingredientes adicionados são os mesmos.

Tabela 14. Propriedades físico-mecânicas das formulações vulcanizadas com diferentes tipos de EPDM.

Propriedades	Formulações*		
	E1D	E2D	E3D
Dureza (Shore A)	63 ± 1	60 ± 1	60 ± 1
Densidade (g cm ⁻³)	1,133	1,132	1,134
Resistência ao rasgamento (kN m ⁻¹)	41 ± 2,6	36 ± 2,3	42 ± 0,7

* Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **E2** = EPDM 2660; **E3** = EPDM = 2650; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre.

As formulações E1D e E3D apresentam melhores resultados de resistência ao rasgamento em comparação à formulação E2D, sendo que esta melhora provavelmente resultou da orientação das cadeias do EPDM 7550 e EPDM 2650, respectivamente, na direção da deformação [201] devido a maior proporção de propeno.

O percentual de eteno, propeno e dieno no EPDM tem relação direta com suas propriedades. O aumento do percentual de eteno origina composições de EPDM com melhores propriedades de dureza e módulo, bem como melhores características de extrusão. A grande desvantagem desse aumento de eteno é a diminuição da flexibilidade do material. O aumento do propeno diminui a possibilidade de cristalização do material, aumentando sua flexibilidade e resistência à tração [54, 55, 202].

A Figura 21 apresenta os valores de resistência à tração das formulações vulcanizadas com diferentes tipos de EPDM. Em função da maior rigidez da formulação E1D, o valor de tensão na ruptura e módulo a 100% também é maior [203]. Em geral, polímeros de maior viscosidade Mooney aceitam maiores teores de carga [166] e isto pode melhorar a interação polímero-carga e, conseqüentemente, a resistência à tração do material. Para as formulações E2D e E3D, as propriedades de tensão na ruptura e módulo a 100% são semelhantes, provavelmente devido a valores similares de viscosidade Mooney.

De forma geral, o valor do alongamento é próximo para as formulações, uma vez que os EPDM utilizados possuem teores médios de eteno, em torno de 60% [204]. Segundo Gamlin e colaboradores [4], o uso de teores médios de eteno produz polímeros mais elásticos. Porém pode-se notar um aumento de até 7% no valor do alongamento da formulação E2D em relação às demais formulações. Isto pode ser atribuído a menor densidade de ligações cruzadas, tornando a composição menos rígida [48]. Diante disto, o maior valor de M_H para a formulação E3D ocasionou um menor valor de alongamento em comparação a E2D.

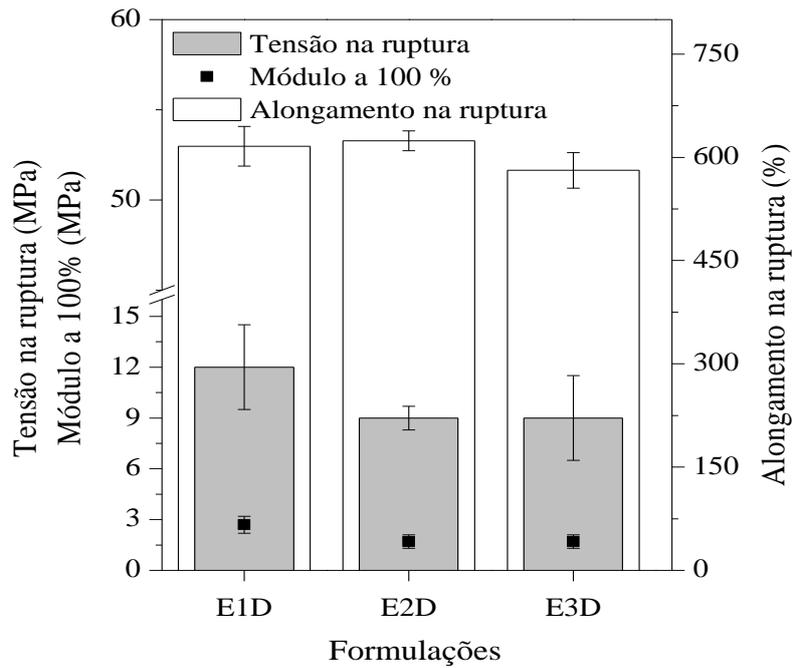


Figura 21. Resistência à tração das formulações vulcanizadas com diferentes tipos de EPDM.

* Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **E2** = EPDM 2660; **E3** = EPDM = 2650; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre.

A Figura 22 apresenta a deformação permanente à compressão das formulações com diferentes tipos de EPDM.

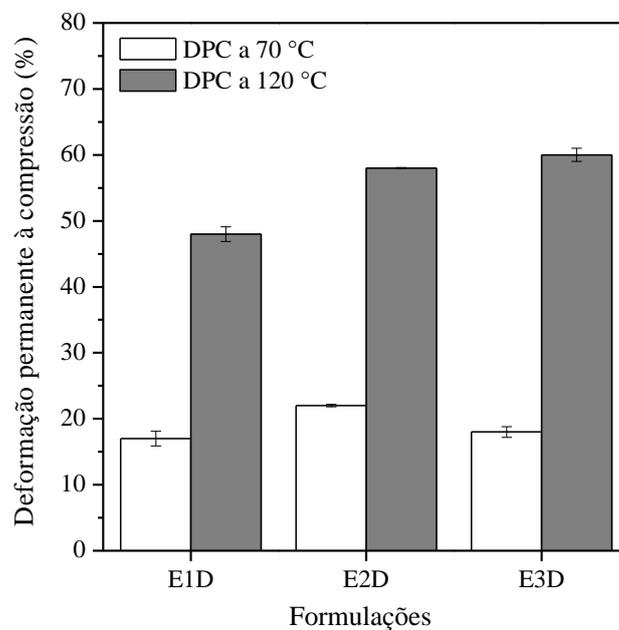


Figura 22. Deformação permanente à compressão das formulações vulcanizadas com diferentes tipos de EPDM.

* Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **E2** = EPDM 2660; **E3** = EPDM = 2650; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre.

Os melhores resultados de DPC, ou seja, valores mais baixos, em ambas as temperaturas, 70 °C e 120 °C (temperatura de trabalho) foram obtidos com o EPDM de alta viscosidade Mooney (E1D). A deformação permanente à compressão melhora com o aumento da densidade de ligações cruzadas porque um maior número de reticulações está presente para restaurar a forma original do material após a deformação [14].

4.1.3 Conclusões parciais

Diante do exposto acima, a formulação que apresentou o melhor balanço de propriedades, com baixa deformação permanente à compressão e valores mais elevados de módulo a 100% foi a formulação E1D. Portanto, a sequência do trabalho foi dada utilizando o EPDM 7550 como polímero base, e a formulação E1D foi selecionada como formulação padrão.

4.2 ADIÇÃO DE ADITIVOS ESTABILIZANTES

Como discutido nas sessões anteriores, o EPDM contendo ENB como dieno é sensível à oxidação térmica [69-71] quando comparado ao EPM. Porém, em relação aos demais elastômeros, o EPDM apresenta melhor desempenho diante do envelhecimento, sendo isto atribuído a três fatores: primeiro, a ausência de grupos funcionais polares na cadeia principal das moléculas do EPDM, levando à interação hidrofóbica, o que o torna difícil de ser hidrolisado. Segundo, a cadeia principal saturada do EPDM, que resulta em excelente desempenho ao envelhecimento. O último fator é que para a quebra da ligação C-C das cadeias do EPDM é necessária uma energia de 83 kcal mol⁻¹ [205], enquanto que, por exemplo, para a borracha natural 21 kcal mol⁻¹ são necessárias para a quebra da ligação C-C [206]. Considerando a proposta do trabalho em utilizar estas formulações em temperaturas elevadas, é importante melhorar a resistência do material ao envelhecimento termo-oxidativo. Neste trabalho foi utilizado o TMQ (antioxidante do tipo quinolina) [82], o ZMTI (antioxidante do tipo imidazol) [207] e o 6PPD (antioxidante e antiozonante do tipo fenileno diamina) [82], classificados como aditivos estabilizantes primários que atuam diretamente na desativação dos radicais livres.

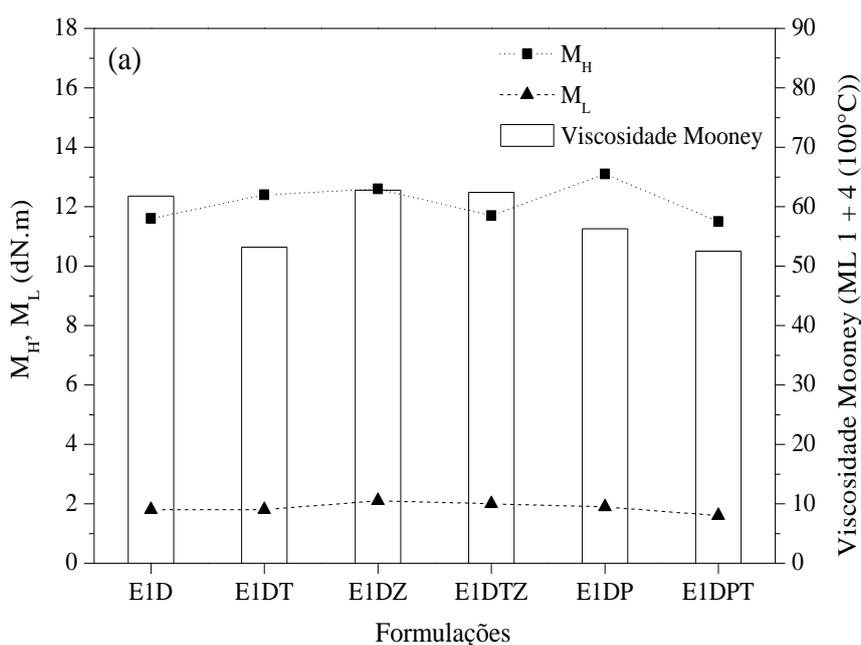
4.2.1 Propriedades reométricas e viscosidade Mooney

A Figura 23(a) apresenta os resultados de M_H , M_L e viscosidade Mooney e a Figura 23(b) apresenta o t_{s2} , t_{90} , e CRI das formulações de EPDM vulcanizadas com doador de enxofre a 150 °C e com os três aditivos estabilizantes: TMQ (T), ZMTI (Z) e 6PPD (P), utilizados separadamente ou em combinação, em comparação à formulação padrão E1D, que não contém aditivos estabilizantes.

De forma geral, o M_H e M_L das formulações contendo diferentes tipos de aditivos estabilizantes não apresenta variação significativa em comparação à formulação padrão. Porém, observa-se uma ligeira redução na viscosidade Mooney das formulações contendo o TMQ e o 6PPD quando utilizados separadamente ou em combinação. Isto pode ser atribuído ao maior tempo de processamento em *Banbury*, necessário para incorporação dos ingredientes, em torno de 60 s a mais, que pode ter levado a uma diminuição da massa molar do polímero [208].

A adição de antioxidantes do tipo amina ocasiona uma aceleração no processo de cura e uma redução do tempo de segurança. Desta forma, as formulações E1DT, E1DP e E1DPT apresentam menor t_{s2} em relação à formulação E1D, sem qualquer tipo de antioxidante [204].

De acordo com Meghea [81], as características viscoelásticas e o comportamento da vulcanização não são afetados pela mudança no sistema de proteção, exceto naqueles contendo ligações dissulfeto em suas estruturas. Porém, observa-se um atraso na vulcanização (acrécimo no t_{90}) nas formulações E1DZ e E1DTZ, devido, provavelmente, ao consumo dos radicais provenientes do sistema de cura, que são gerados durante o processo de vulcanização [1], e à doação de enxofre do antioxidante ZMTI ao processo de vulcanização [205].



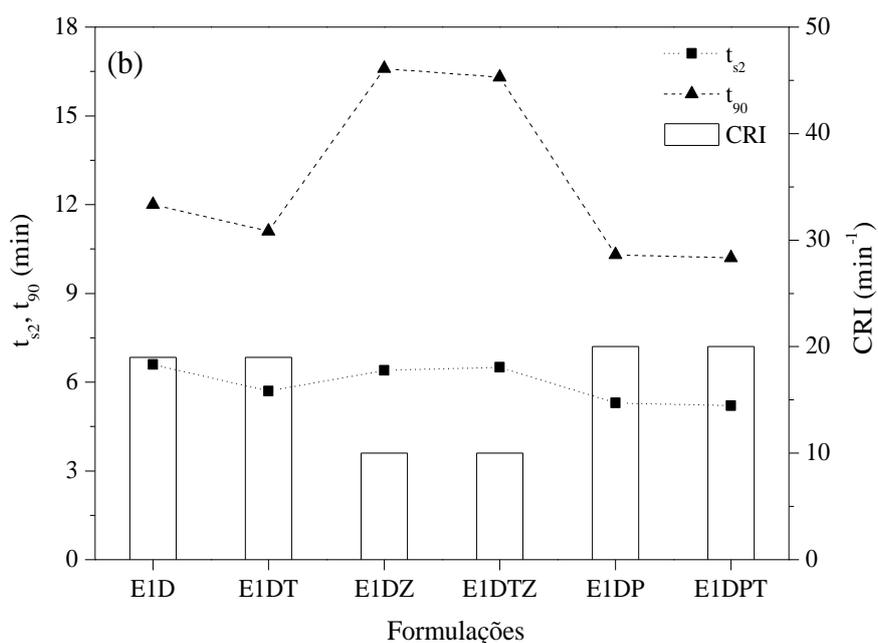


Figura 23. Propriedades reométricas e viscosidade Mooney das formulações vulcanizadas com a adição de diferentes aditivos estabilizantes: (a) M_H , M_L e viscosidade Mooney e (b) t_{90} , t_{s2} e CRI.

* Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **T** = TMQ; **Z** = ZMTI; **TZ** = TMQ e ZMTI; **P** = 6PPD; **PT** = 6PPD e TMQ.

4.2.2 Propriedades físico-mecânicas

A exposição de elastômeros diênicos a ambientes oxidativos (radiação, umidade, ozônio, temperatura) resulta em dois principais fenômenos: cisão de cadeia e cura. A cisão de cadeia leva a uma redução na viscosidade, enquanto que a cura torna o material mais rígido. Os estabilizantes são utilizados para prevenir a degradação do polímero devido a efeitos danosos do oxigênio e, portanto, prolongar o tempo de vida útil do material [88]. Em geral, os estabilizantes não eliminam completamente a oxidação, mas retardam a reação.

A Tabela 15 mostra os resultados da adição de aditivos estabilizantes nas propriedades de dureza, densidade e resistência ao rasgamento. De forma geral, a adição de aditivos estabilizantes não alterou estas propriedades em relação à formulação padrão E1D quando utilizados separadamente ou em combinação. Estes resultados estão de acordo com os resultados encontrados por Cataldo [204].

Tabela 15. Propriedades mecânicas das formulações vulcanizadas com a adição de diferentes aditivos estabilizantes.

Propriedades	Formulações*					
	E1D	E1DT	E1DZ	E1DTZ	E1DP	E1DPT
Dureza (Shore A)	63 ± 1	64 ± 1	64 ± 1	65 ± 1	64 ± 1	62 ± 1
Densidade (g cm ⁻³)	1,133	1,123	1,128	1,129	64 ± 1	62 ± 1
Resistência ao rasgamento (kN m ⁻¹)	41 ± 2,6	40 ± 0,5	44 ± 1,1	40 ± 1,3	39 ± 1,2	41 ± 0,3

* Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **T** = TMQ; **Z** = ZMTI; **TZ** = TMQ e ZMTI; **P** = 6PPD; **PT** = 6PPD e TMQ.

A Figura 24 apresenta os resultados de resistência à tração das formulações com a adição de diferentes aditivos estabilizantes. As propriedades que apresentam maior diferença em relação à formulação padrão, E1D, são o alongamento e o módulo a 100%. Isto se deve, provavelmente, à redução de ligações cruzadas quando aditivos estabilizantes são adicionados, principalmente na formulação em que os aditivos são combinados. Quanto menor é o número de ligações cruzadas, menor é a rigidez do material e maior é o seu alongamento [14]. Estes resultados são semelhantes aos resultados encontrados por Li e colaboradores [205].

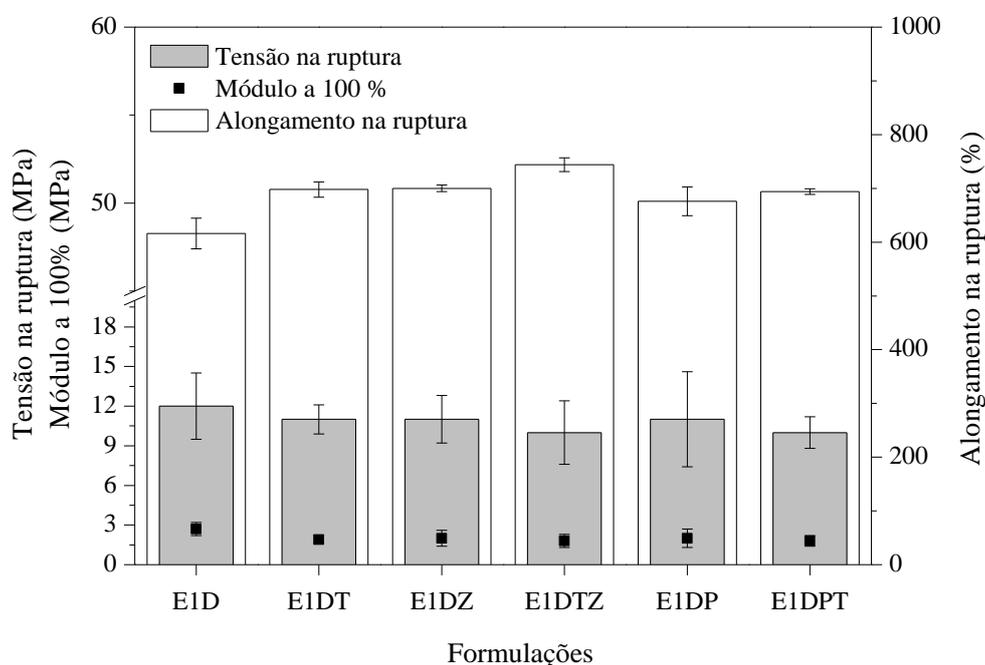


Figura 24. Resistência à tração das formulações vulcanizadas com a adição de diferentes aditivos estabilizantes.

* Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **T** = TMQ; **Z** = ZMTI; **TZ** = TMQ e ZMTI; **P** = 6PPD; **PT** = 6PPD e TMQ.

A Figura 25 apresenta os valores de deformação permanente à compressão das formulações com a adição de diferentes aditivos estabilizantes. A função dos aditivos estabilizantes é melhorar a resistência ao envelhecimento termo-oxidativo dos materiais para aplicação em temperaturas elevadas. Conforme apresentado na Figura 25, não houve uma melhora nas propriedades do material quando exposto em temperaturas elevadas, visto que a DPC aumentou de forma significativa quando realizada a 120 °C, com valores similares à formulação que não possui estes aditivos (E1D).

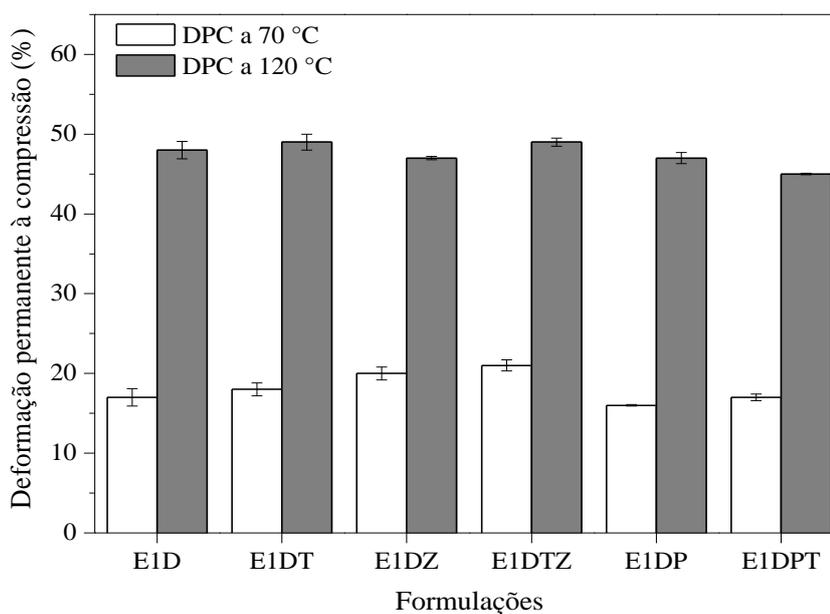


Figura 25. Deformação permanente à compressão das formulações vulcanizadas com a adição de diferentes aditivos estabilizantes.

* Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **T** = TMQ; **Z** = ZMTI; **TZ** = TMQ e ZMTI; **P** = 6PPD; **PT** = 6PPD e TMQ.

4.2.3 Conclusões parciais

Conforme o exposto acima, a adição de aditivos estabilizantes à formulação E1D não melhorou a resistência ao envelhecimento termo-oxidativo. Diante disto, a sequência do trabalho foi realizada com a formulação E1D, sem aditivos estabilizantes.

4.3 VARIAÇÃO DO SISTEMA DE CURA

Além das variações acima relacionadas, a escolha do sistema de cura é de suma importância para um bom balanço de propriedades, uma vez que o tipo de ligação cruzada formado influencia diretamente as propriedades do material. Quando a vulcanização ocorre através do enxofre ou doadores de enxofre, numerosas reações complexas acontecem durante o processo com a formação de ligações cruzadas mono, di ou polissulfídicas junto com provável modificação na cadeia [114, 209-211]. Dependendo da razão acelerador/enxofre presente na formulação, os sistemas de vulcanização podem ser classificados como convencional, semi-eficiente e eficiente, sendo que estes dois últimos podem fornecer notável resistência à reversão e ao envelhecimento [212]. Portanto, os sistemas semi-eficiente e eficiente foram aplicados neste trabalho. No caso da reticulação por peróxido, ligações relativamente estáveis C-C são formadas, o que também fornece elevada resistência térmica [13, 108, 129, 213].

4.3.1 Propriedades reométricas e viscosidade Mooney

A Figura 26(a) apresenta os resultados de M_H , M_L e viscosidade Mooney, e a Figura 26(b) apresenta o t_{s2} , t_{90} e CRI das formulações de EPDM vulcanizadas com três diferentes sistemas de cura a 150 °C. As características de cura são fortemente influenciadas pelo tipo de acelerador. O torque mínimo, M_L , fornece informação sobre a processabilidade, enquanto que o torque máximo, M_H , está relacionado à dureza e ao módulo [214]. De forma geral, o valor obtido para o M_L dos diferentes sistemas de cura é muito próximo. Os resultados indicam que o tipo de cura não afetou os valores de M_L e viscosidade Mooney, devido ao fato do M_L ser medido durante o estágio inicial do processo, onde não ocorre a formação de ligações cruzadas [215].

Na formulação E1S, EPDM 7550 vulcanizado com enxofre (sistema semi-eficiente), o TMTD é utilizado como acelerador. Ele é caracterizado por agir de forma rápida, conferindo, portanto, um curto tempo de segurança (t_{s2}), quando utilizado como acelerador primário [216]. Por atuar também como doador de enxofre, libera enxofre durante a vulcanização que, em combinação com a quantidade de enxofre adicionada à formulação, resulta em uma alta densidade de ligações cruzadas com grande concentração de ligações poli e dissulfídicas, como será apresentado na Tabela 20. Consequentemente, confere rigidez ao material, resultando em um maior valor de torque máximo [14]. Os valores de M_H , medidos a pequenas deformações, são normalmente proporcionais à quantidade de ligações cruzadas formadas por volume de borracha, isto é, à densidade de ligações cruzadas.

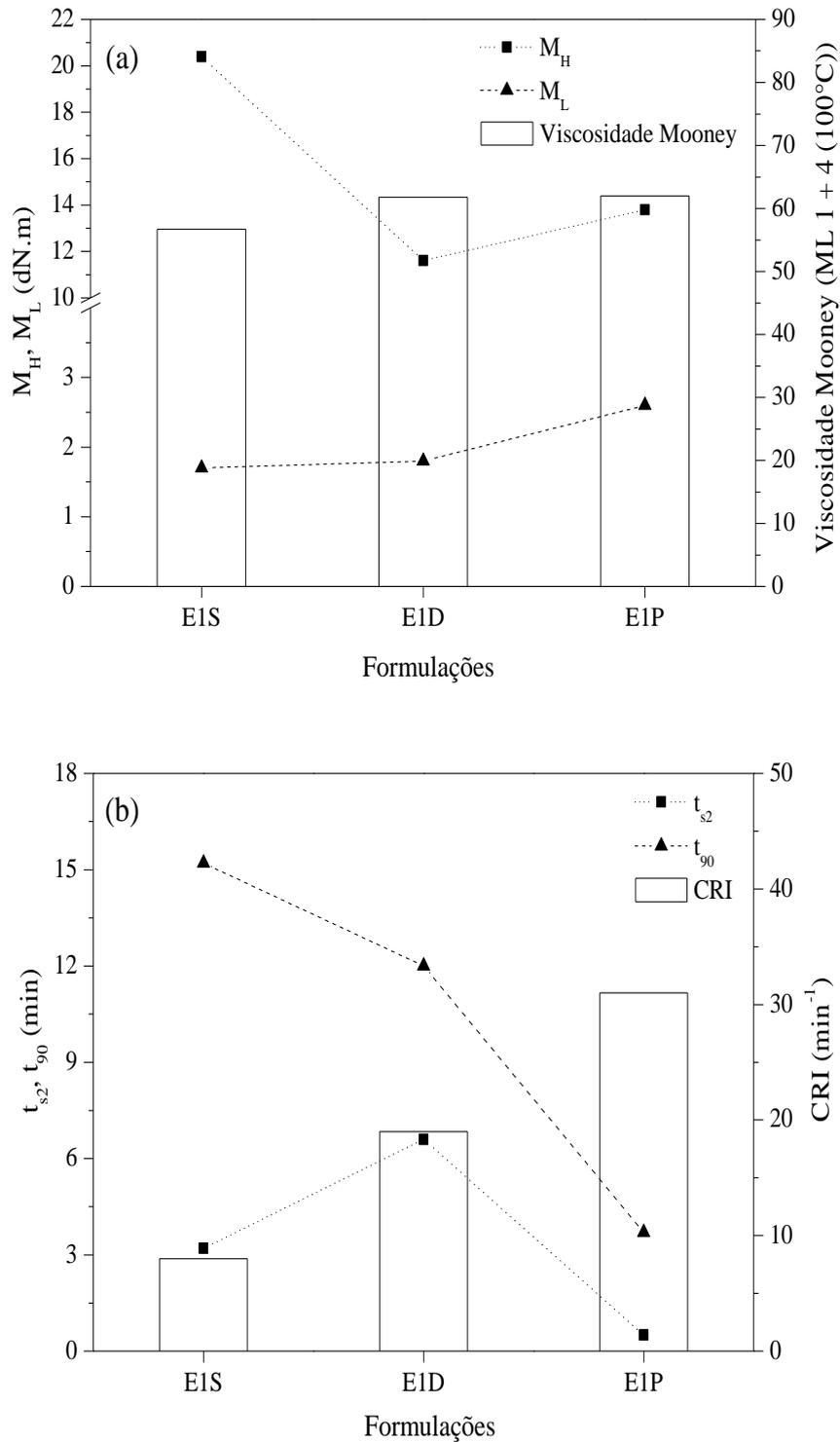


Figura 26. Propriedades reométricas e viscosidade Mooney das formulações com diferentes sistemas de cura: (a) M_H , M_L e viscosidade Mooney e (b) t_{s2} , t_{90} e CRI.

*Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **S** = sistema de vulcanização por enxofre; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **P** = sistema de cura por peróxido.

A formulação E1D, EPDM 7550 vulcanizado com doador de enxofre (sistema eficiente), também contém TMTD. O t_{90} desta formulação é próximo à formulação vulcanizada a partir do sistema semi-eficiente, devido ao TMTD ser utilizado em combinação com o CBS, que resulta em uma cura média a rápida com um atraso no t_{s2} . Nesta formulação, também é adicionado DPTT, um acelerador que pode incorporar dois de seus quatro átomos de enxofre em ligações mono ou dissulfídicas. Como enxofre livre não é adicionado, o material final apresenta maior percentual de ligações monossulfídicas e menor densidade de ligações cruzadas e rigidez, com mais baixo valor de M_H [14].

Como esperado, diferenças no t_{s2} e t_{90} foram obtidas devido às composições dos sistemas de cura [13]. O acelerador CBS, classificado como acelerador de ação retardada, confere mais longo tempo de segurança (t_{s2}) e, então, maior segurança na processabilidade em comparação ao acelerador TMTD. Além disto, os aceleradores do grupo das sulfenamidas (CBS) também fornecem um material vulcanizado de menor densidade de ligações cruzadas, como determinado pelos diferentes resultados de M_H [215].

A formulação E1P, EPDM 7550 curado com peróxido, apresenta um aumento de 31% no valor de M_L em relação ao sistema de vulcanização com enxofre e com doador de enxofre. Isto pode ser atribuído à ausência de ácido esteárico na formulação, pois o ácido esteárico possui efeito lubrificante [217]. O M_H deste sistema de cura apresenta um valor intermediário aos demais. A diferença observada no valor de M_H é atribuída às diferentes ligações cruzadas existentes nas formulações de EPDM curadas que afetam a flexibilidade das cadeias [218]. Devido à natureza rígida das ligações C-C, a restrição da deformação das cadeias nas formulações de EPDM curadas através do sistema com peróxido é forte, enquanto que há menos restrição para a deformação nas formulações vulcanizadas com enxofre pela presença de ligações mais flexíveis do tipo polissulfídicas [218].

O sistema de cura com peróxido apresenta os menores valores de t_{s2} e t_{90} e, conseqüentemente, mais alto CRI. Um maior valor de CRI corresponde a uma maior taxa de cura, resultando em um menor tempo [219]. Isto pode ser devido ao tipo de peróxido escolhido que, em combinação ao EPDM com teor de eteno inferior a 60%, ocasiona uma cura mais rápida [33].

4.3.2 Temperatura de transição vítrea

A Tabela 16 apresenta os valores da temperatura de transição vítrea (T_g) obtidos na análise de DSC para as formulações não curadas contendo diferentes sistemas de cura. A transição vítrea de um polímero está relacionada à energia térmica requerida para possibilitar mudanças nos ângulos de rotação das ligações C-C da cadeia do polímero, possibilitando movimentos de translação e

conferindo mobilidade das cadeias da região amorfa. Quando tal polímero se encontra a uma temperatura abaixo da T_g , a conformação das suas cadeias apresenta comportamento vítreo, tornando o material mais quebradiço, com elevada dureza e rigidez [220]. Portanto, a T_g é de grande utilidade na medida em que reflete o nível de mobilidade molecular de um polímero a uma determinada temperatura [220].

A adição de agentes plastificantes a um determinado polímero exercerá o efeito de afastamento das cadeias, promovendo um aumento do volume livre e a diminuição da T_g das formulações, como pode ser observado na Tabela 16. Portanto, neste trabalho, o óleo parafínico utilizado nas formulações é considerado um plastificante, pois a T_g do polímero puro E1 ($-51\text{ }^\circ\text{C}$) foi reduzida nas formulações E1S, E1D e E1P. Estas formulações apresentam similar temperatura de transição vítrea, pois a quantidade de negro de fumo e plastificante utilizada é a mesma.

Tabela 16. Temperatura de transição vítrea (T_g) das formulações não curadas contendo diferentes sistemas de cura.

Formulações*	Temperatura de transição vítrea, T_g ($^\circ\text{C}$)
EPDM 7550 (E1)	-51
E1S	-67
E1D	-68
E1P	-67

*Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **S** = sistema de vulcanização por enxofre; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **P** = sistema de cura por peróxido.

4.3.3 Morfologia

A ocorrência de uma rede tridimensional formada pelas partículas de carga é importante, uma vez que modifica as propriedades físicas das composições elastoméricas, afetando significativamente as propriedades viscoelásticas e dinâmicas dos artefatos de borracha. Um dos pré-requisitos para reforço de borracha é a boa dispersão da carga. Portanto, é necessário investigar o estado de dispersão do negro de fumo na borracha curada. Neste estudo, a dispersão da carga foi investigada em um microscópio de luz refletida. As imagens obtidas são mostradas na Figura 27, onde partículas de carga (pontos brancos) aparecem distribuídas na matriz elastomérica. Como pode ser observado, as formulações E1S, E1D e E1P apresentam semelhante dispersão da carga na matriz elastomérica. A dispersão quantitativa do negro de fumo ficou acima de 94% para todas as formulações desenvolvidas, conforme apresentado na Tabela 17.

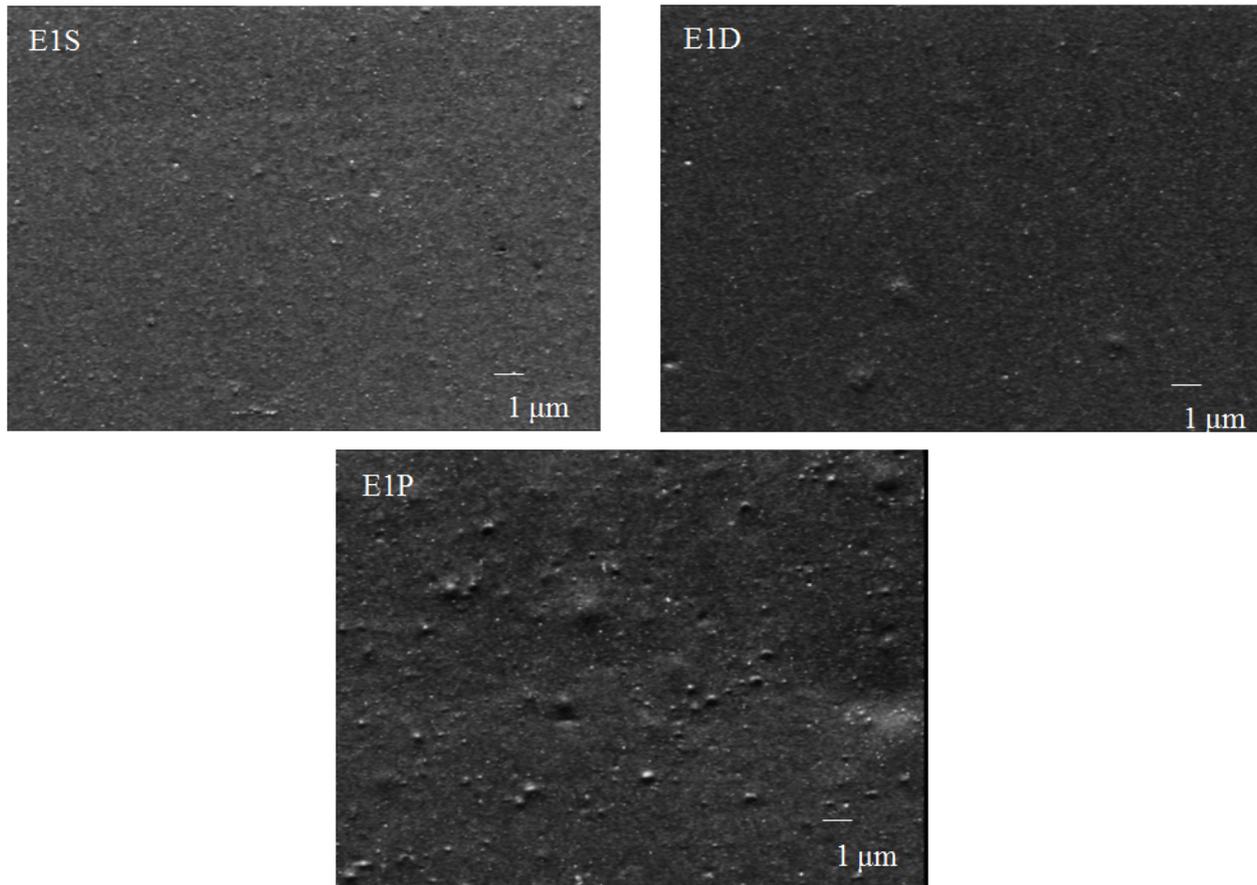


Figura 27. Micrografias de luz refletida das formulações curadas com diferentes sistemas de cura (ampliação de 100 vezes).

*Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **S** = sistema de vulcanização por enxofre; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **P** = sistema de cura por peróxido.

Tabela 17. Dispersão do negro de fumo nas formulações com diferentes sistemas de cura.

Formulações*	Dispersão (%)
E1S	99 ± 1,5
E1D	99 ± 1,0
E1P	94 ± 0,7

*Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **S** = sistema de vulcanização por enxofre; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **P** = sistema de cura por peróxido.

A interação carga-carga está diretamente relacionada à quebra e à reconstituição das estruturas de agregados secundários nas composições de borracha com carga quando submetidas a deformações [221]. Tais interações nas formulações não curadas da série com diferentes sistemas de cura foram determinadas através da análise do efeito Payne [161, 222-225], avaliando-se a variação do módulo elástico em função de uma larga faixa de deformação, mantendo constantes a frequência

e a temperatura. O módulo elástico (G') de uma composição elastomérica diminuirá a partir de um aumento na amplitude de deformação devido à quebra de estruturas aglomeradas [226, 227]. A diferença entre G'_0 e G'_∞ , denominada $\Delta G'$, é uma medida do efeito Payne atribuída à estrutura da carga e pode ser visualizada como interações carga-carga de natureza física, que são quebradas em altas deformações e tem sido utilizada para quantificar as interações dos interagregados (ligações de van der Waals). O efeito Payne será maior quanto maior for o $\Delta G'$, indicando uma maior quebra de interações carga-carga e, conseqüentemente, maior quantidade de aglomerados de carga na matriz elastomérica [148, 161, 222, 228-231]. Portanto, a diminuição do G' pode ser explicada pela quebra da rede tridimensional formada por agregados e aglomerados das partículas de negro de fumo. Devido a sua elevada área superficial e elevada energia superficial, as partículas de negro de fumo têm uma tendência natural de se aglomerar depois de terem sido dispersas na matriz elastomérica através de forte força mecânica. Com o aumento da amplitude de deformação, a rede rígida se fragmenta e ocorre a queda do módulo. Quando a deformação é suficientemente elevada, a rede de partículas do negro de fumo é destruída e o módulo das composições (G'_∞) diminui para quase o mesmo nível da contribuição dada pela matriz elastomérica [226].

A Figura 28 mostra os dados de G' para toda a faixa de deformação estudada (0 a 100%) das formulações não vulcanizadas com diferentes sistemas de cura, em função da deformação. Através dos resultados observa-se que as três formulações apresentam o mesmo comportamento: em baixa deformação, o módulo elástico, G'_0 , é maior do que em alta deformação, G'_∞ , resultando em um comportamento viscoelástico não linear, conhecido como Efeito Payne [224]. Porém, a formulação E1D apresenta uma queda mais acentuada com o aumento da deformação e, portanto, exibe uma maior interação carga-carga. Em comparação à formulação E1S, a formulação E1D apresenta menor torque máximo (M_H) que está relacionado à rigidez molecular, sendo isto uma indicação da baixa interação polímero-carga e, conseqüentemente, maior interação carga-carga [221].

A Tabela 18 apresenta os valores de módulo elástico a altas e baixas deformações, bem como sua diferença (Efeito Payne), das formulações não curadas com diferentes sistemas de cura. A diferença do módulo elástico ($\Delta G'$) foi superior quando utilizado o sistema de vulcanização com doador de enxofre (sistema eficiente). Grandes teores de aglomerados na matriz elastomérica causam prejuízo às propriedades, em particular às propriedades dinâmicas, conforme descrito na literatura [148, 222, 224]. Os resultados obtidos favorecem as formulações E1S e E1P, devido a uma melhor interação polímero-carga como consequência da menor quantidade de aglomerados na matriz elastomérica.

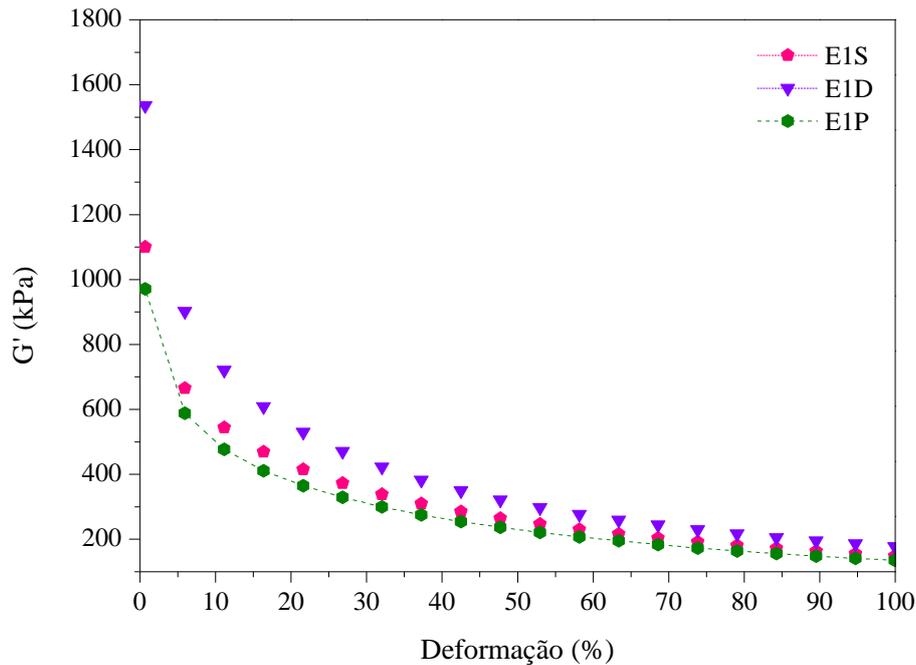


Figura 28. Módulo de cisalhamento elástico das formulações não vulcanizadas com diferentes sistemas de cura, em função da deformação.

*Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **S** = sistema de vulcanização por enxofre; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **P** = sistema de cura por peróxido.

Tabela 18. Módulo de cisalhamento elástico em baixa e alta deformação e o Efeito Payne das formulações não curadas com diferentes sistemas de cura.

Formulações*	$G' (0,7\%)$ (kPa)	$G' (100\%)$ (kPa)	Efeito Payne (kPa) ($\Delta G' = G'_{0,7\%} - G'_{100\%}$)
E1S	1099,89	148,16	951,7
E1D	1535,83	177,66	1358,2
E1P	970,89	134,95	835,9

*Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **S** = sistema de vulcanização por enxofre; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **P** = sistema de cura por peróxido.

O grau de interação entre o polímero e a carga pode ser quantificado pela medida do teor de *bound rubber* (BRb) [232]. Quanto maior for o teor de BRb, maior a interação entre o polímero e a carga. A interação entre o polímero e a carga começa durante o processo de mistura e, portanto, o BRb é utilizado como uma medida da atividade específica superficial [158, 193]. Esta fração da borracha fica fortemente adsorvida à superfície das partículas de carga e não pode ser extraída quando uma determinada quantidade da composição, não curada, é submetida à extração com bons solventes [159, 160, 233, 234]. Pandey e colaboradores [235] mostraram que as propriedades

mecânicas inferiores da borracha vulcanizada podem ser melhoradas pela adição de vários tipos de cargas (negro de fumo, sílica, mica) e esta melhora é devido à interação carga-matriz.

A fim de determinar a quantidade de polímero insolúvel e, conseqüentemente, o teor de BRb, as amostras das formulações sem curativos (enxofre/doador de enxofre/acelerador/peróxido) da série com diferentes sistemas de cura foram submetidas à extração com tolueno por 60 h em extrator do tipo Soxhlet. Após este tempo, os resíduos das extrações (gel polímero-carga) foram secos e submetidos a ensaios de TGA. Os resultados desta análise são apresentados na Figura 29 e Tabela 19.

Os três eventos térmicos observados correspondem à decomposição do polímero (1ª perda), do negro de fumo (2ª perda) e ao resíduo, constituído de óxido de zinco. Não foram encontradas diferenças significativas nos valores dos três eventos térmicos para as formulações, bem como o teor de BRb. Como esta análise é realizada com as amostras das formulações sem os curativos, os compostos E1S, E1D e E1P possuem a mesma composição base, conforme apresentado na Tabela 11, exceto a formulação E1P que não possui ácido esteárico.

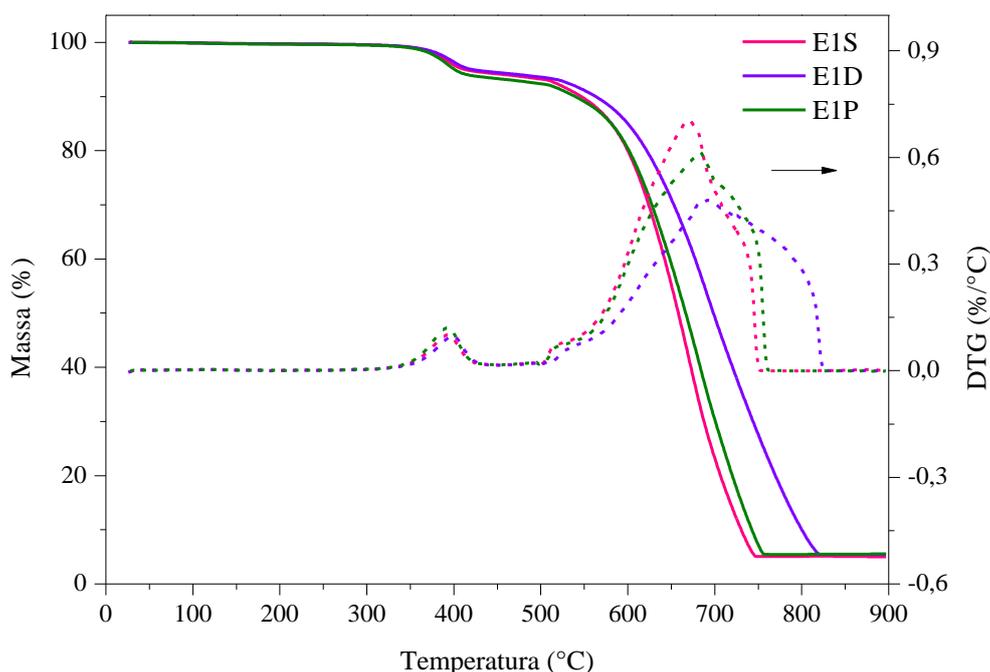


Figura 29. Curvas de TGA e DTG do gel polímero-carga das formulações da série com diferentes sistemas de cura.

*Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **S** = sistema de vulcanização por enxofre; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **P** = sistema de cura por peróxido.

Tabela 19. Perdas de massa registradas a partir dos termogramas da Figura 26 e o teor de BRb das formulações da série com diferentes sistemas de cura.

Formulações*	1ª perda (% massa)	2ª perda (% massa)	Resíduo (% massa)	Bound rubber (%)
E1S	5,709	89,08	5,004	7,0
E1D	5,381	88,94	5,440	6,6
E1P	6,516	87,69	5,538	8,0

*Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **S** = sistema de vulcanização por enxofre; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **P** = sistema de cura por peróxido.

4.3.4 Densidade de ligações cruzadas

Deve-se salientar que as propriedades dos materiais vulcanizados não são apenas funções da densidade de ligações cruzadas, mas também podem ser afetadas pelo tipo de ligação cruzada formada, pelo tipo de polímero e pelo tipo e teor de cargas de enchimento e de reforço [236]. A densidade de ligações cruzadas total existente em uma composição curada será a soma das ligações mono, di e polissulfídicas nos sistemas vulcanizados por enxofre/doador de enxofre, ou pelo total de ligações, no caso da cura por peróxido.

A densidade de ligações cruzadas pode ser medida utilizando um método de inchamento [237-239]. O inchamento está diretamente relacionado com a densidade de ligações cruzadas da rede [240], e a baixa penetração do solvente indica uma alta densidade de ligações cruzadas da composição. Como mencionado anteriormente, o sistema de vulcanização por enxofre/doador de enxofre pode ser classificado como convencional (CONV), semi-eficiente (SEV) e eficiente (EV), com base no teor de enxofre, acelerador e na razão acelerador/enxofre empregada, conforme apresentado na Tabela 3 [14]. A Tabela 20 apresenta a densidade de ligações cruzadas total e específicas das formulações com diferentes sistemas de cura. Como observado, a formulação E1S, vulcanizada a partir de um sistema semi-eficiente, apresenta a maior densidade de ligações cruzadas total, sendo isto atribuído ao maior teor de enxofre presente na formulação [14]. Diante disto, a formulação E1D, por não conter enxofre livre em sua composição, apresenta menor densidade de ligações cruzadas que a formulação E1S. Estes resultados estão de acordo com os valores obtidos de M_H .

Tabela 20. Densidade de ligações cruzadas específicas das formulações com diferentes sistemas de cura.

Formulações*	Densidade de ligações sulfídicas ($\times 10^{-4}$ mol cm ⁻³)				Distribuição de ligações sulfídicas (%)		
	Total	Mono	Di	Poli	Mono	Di	Poli
E1S	4,08	0,90	1,49	1,69	22	37	41
E1D	1,79	0,79	0,04	0,96	44	2	54
E1P	1,50	-	-	-	-	-	-

*Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **S** = sistema de vulcanização por enxofre; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **P** = sistema de cura por peróxido.

A formulação E1P apresentou densidade de ligações cruzadas total similar à formulação E1D, porém com um diferente mecanismo de cura em que ligações do tipo C-C são formadas. Durante o processo de cura, diferentes reações podem ocorrer que afetam não somente a densidade de ligações cruzadas e o teor de defeitos na rede, mas também a distribuição espacial das ligações cruzadas [241]. Além disto, o teor de produtos gerados da decomposição térmica do peróxido e sua natureza química desenvolve importante papel na reação de ligação cruzada [242]. O uso de um co-agente com o peróxido melhora a eficiência da cura [121, 122]. Neste trabalho foi utilizado um co-agente do tipo I, acrilato multifuncional.

Segundo a literatura [102], o sistema EV induz a formação de ligações do tipo mono (80%) e poli e dissulfídicas (20%), aumentando a resistência ao envelhecimento da formulação. No sistema SEV a formulação vulcanizada apresenta ligações do tipo mono (50%) e poli e dissulfídicas (50%), apresentando boas propriedades mecânicas e dinâmicas, além de intermediária resistência ao calor. No sistema CONV se detecta o maior percentual de ligações polissulfídicas (95%), porém tem-se uma redução na resistência ao envelhecimento e alta resistência mecânica. Como observado na Tabela 20, os resultados obtidos neste trabalho não estão de acordo com o descrito na literatura [13, 102]. A formulação E1S, vulcanizada a partir do sistema SEV, apresentou apenas 22% de ligação monossulfídica quando deveria ter apresentado em torno de 50%, e na formulação E1D, vulcanizada através do sistema EV, o teor de ligações cruzadas do tipo monossulfídica foi de 44%, abaixo do esperado (80%). Porém, Dijkhuis e colaboradores [14] também obtiveram percentuais baixos de ligações monossulfídicas para os sistemas SEV e EV, sendo que o sistema EV apresentou 42% deste tipo de ligações, semelhante ao obtido neste trabalho.

4.3.5 Propriedades dinâmico-mecânicas

O comportamento viscoelástico dos materiais poliméricos em um experimento de DMA é comumente observado em quatro regiões distintas: região vítrea, região de transição vítrea, região borrachosa e região de escoamento. O valor do módulo de armazenamento para polímeros amorfos

na região vítrea fica em torno de 10^9 Pa [174], porém esse valor varia na presença de regiões cristalinas e de cargas de reforço.

A Figura 30 ilustra o módulo de armazenamento (E') e o módulo de perda (E'') como uma função da temperatura das formulações com diferentes sistemas de cura. O valor do módulo de armazenamento (E') está relacionado com a rigidez do material [243, 244]. Todas as curvas mostram três distintas regiões: uma região vítrea de módulo elevado onde a mobilidade das cadeias é restringida, uma zona de transição onde há uma drástica queda nos módulos com a temperatura, e uma região borrachosa, com valores mais baixos de módulo [215]. Com o aumento da temperatura, as moléculas adquirem maior mobilidade, atingindo o estado borrachoso. Nesta transição, os valores do módulo de armazenamento chegam a variar cerca de 3 ordens de grandeza [174].

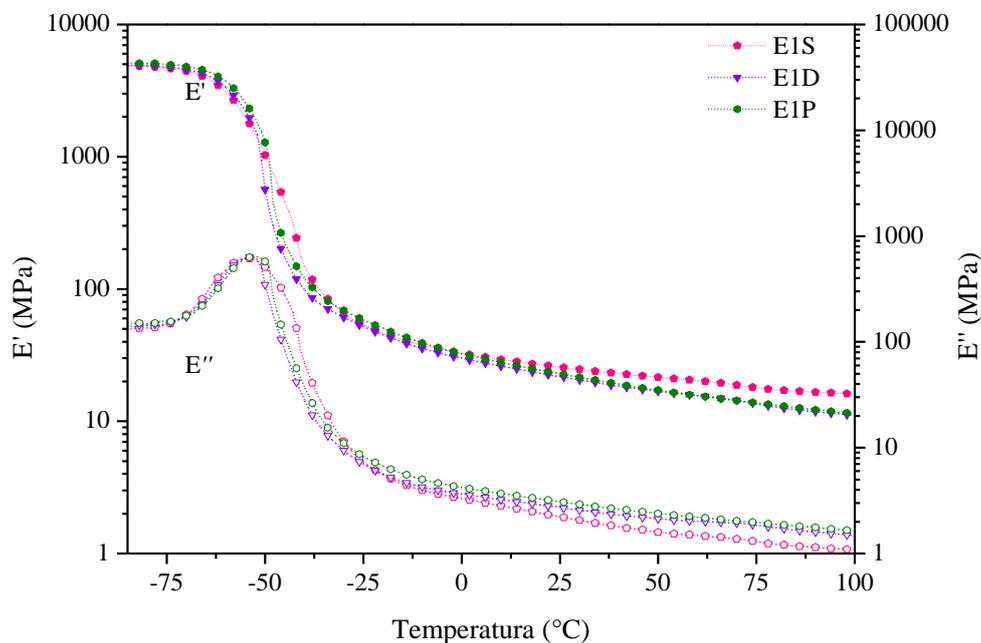


Figura 30. Influência dos diferentes sistemas de cura sobre o comportamento do módulo de armazenamento (E') e módulo de perda (E'') das formulações.

*Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **S** = sistema de vulcanização por enxofre; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **P** = sistema de cura por peróxido.

Fica evidenciado que as formulações E1S, E1D e E1P apresentam módulo de armazenamento e de perda semelhantes na região vítrea, uma vez que nesta região as moléculas encontram-se praticamente sem movimento. Na região de transição vítrea são observadas pequenas mudanças nas formulações com diferentes sistemas de cura. A formulação E1S apresenta E' superior às demais formulações na região borrachosa (Tabela 21). Isto é devido à maior densidade de ligações cruzadas da formulação E1S, conforme apresentado na Tabela 20, uma vez que o módulo de armazenamento é diretamente proporcional ao grau de rigidez [243-246]. Isto está de

acordo com o obtido por Escócio [246], onde o módulo de armazenamento de composições elastoméricas de borracha natural foi diretamente proporcional ao aumento da densidade de ligações cruzadas do material.

O módulo de perda está relacionado à energia dissipada por ciclo de deformação senocossenoidal [184]. Esta componente viscoelástica indica o quanto próximo o polímero é de um líquido ideal, ou seja, a 90° fora de fase com o módulo de armazenamento, que reflete puramente o comportamento de um sólido elástico [174]. Ainda na região borrachosa, a formulação com maior teor de enxofre, E1S, apresenta módulo de perda (E'') menor, enquanto que as outras duas formulações apresentam valores de módulo de perda superiores. Este comportamento é atribuído à componente viscosa do material, que aumenta com a diminuição da densidade de ligações cruzadas do material [247]. O pico do módulo de perda corresponde ao máximo de dissipação de energia na forma de calor por unidade de deformação [243]. Como pode ser visto na Figura 30, as formulações apresentam similar dissipação de calor em relação à deformação da molécula.

A Tabela 21 apresenta os valores de T_g obtidos a partir do pico da curva de fator de perda ($\tan \delta$) da análise de DMA (Figura 31) para as formulações com diferentes sistemas de cura. Valores mais elevados da T_g são observados para as formulações com maior densidade de ligações cruzadas e menor mobilidade pelo tipo de ligação química. Portanto, a maior T_g foi obtida para a formulação E1S.

Tabela 21. Influência dos diferentes sistemas de cura nas propriedades dinâmico-mecânicas das formulações.

Formulações*	E' a 25 °C (MPa)	E' a 70 °C (MPa)	T_g (°C)
E1S	25,6	18,7	-45
E1D	21,8	14,4	-49
E1P	22,9	14,3	-48

*Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **S** = sistema de vulcanização por enxofre; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **P** = sistema de cura por peróxido.

A formulação E1D contém um percentual maior de ligações cruzadas do tipo polissulfídica que a formulação E1S. Por serem ligações mais longas, possibilitam um maior movimento dos segmentos de cadeia quando os elastômeros são sujeitos à tensão mecânica. Portanto, qualquer tipo de interação molecular que aumente o movimento molecular leva a um deslocamento na transição para temperaturas mais baixas [215]. Este resultado está de acordo com o obtido por Oliveira e Soares [45] em que a T_g das formulações elastoméricas analisadas foi mais elevada nas composições mais ricas em enxofre, como consequência não só do aumento do teor de ligações

cruzadas, mas também da formação de grupos heterocíclicos ao longo da cadeia elastomérica. Este fenômeno contribui para uma redução da mobilidade molecular da cadeia polimérica.

A Figura 31 ilustra a dependência do fator de perda ($\tan \delta$) com a temperatura para as formulações com diferentes sistemas de cura. A $\tan \delta$ é definida pela razão entre o módulo de perda, componente viscosa, e o módulo de armazenamento, componente elástica, do material (E''/E') [184]. Pode-se observar que as curvas de $\tan \delta$ apresentam seus picos na faixa de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, indicando esta como uma região de transição. Quanto maior a densidade de ligações cruzadas, maior a contribuição da componente elástica, ou seja, a $\tan \delta$ é inversamente proporcional ao grau de ligações cruzadas. Portanto, valores mais altos de $\tan \delta$, no pico da curva, são obtidos para a formulação E1D que apresenta uma menor densidade de ligações cruzadas em relação à formulação E1S.

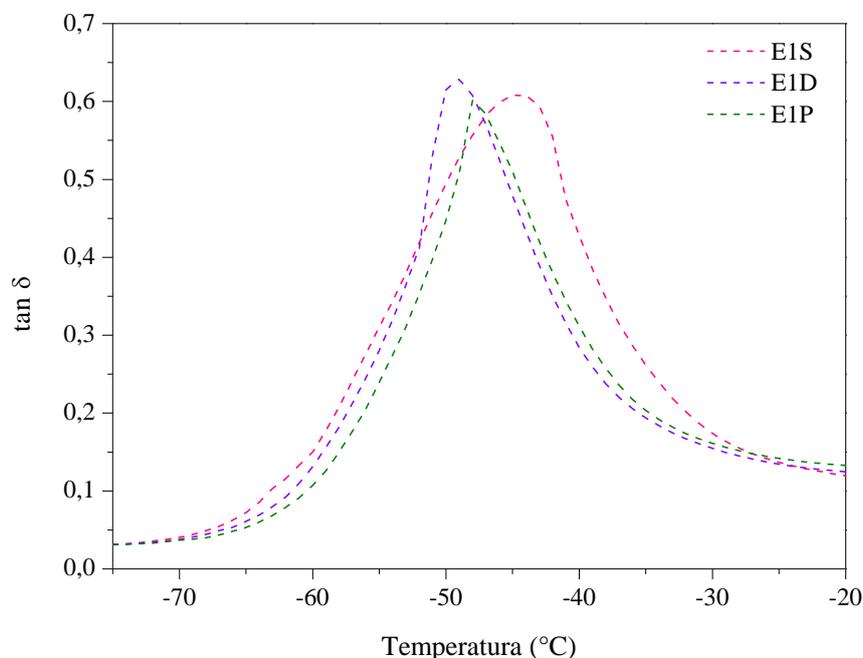


Figura 31. Curvas do fator de perda ($\tan \delta$) das formulações com diferentes sistemas de cura.

*Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **S** = sistema de vulcanização por enxofre; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **P** = sistema de cura por peróxido.

4.3.6 Propriedades físico-mecânicas

A Tabela 22 mostra a influência do sistema de cura na densidade e nas propriedades mecânicas de dureza e resistência ao rasgamento das formulações de EPDM. Observa-se que os valores de densidade não variam significativamente com o sistema de cura utilizado, pois a quantidade de carga e óleo é a mesma nos três sistemas.

O ensaio de dureza fornece uma rápida avaliação das propriedades mecânicas afetadas por mudanças químicas ou condições de processo, adição de ingredientes, tratamento térmico e envelhecimento [248]. Além disto, a dureza está diretamente relacionada à rigidez do material e é indicativo da densidade de ligações cruzadas [212, 249]. Portanto, a formulação E1S, vulcanizada através do sistema SEV, apresenta valor de dureza mais elevado. Este comportamento deve-se a mais alta densidade de ligações cruzadas, uma vez que há um teor maior de enxofre disponível para a formação de ligações cruzadas. Estes resultados corroboram os valores de M_H , conforme apresentado na Figura 23(a).

Tabela 22. Propriedades mecânicas das formulações vulcanizadas com diferentes sistemas de cura.

Propriedades	Formulações*		
	E1S	E1D	E1P
Dureza (Shore A)	71 ± 1	63 ± 1	63 ± 1
Densidade (g cm ⁻³)	1,135	1,133	1,136
Resistência ao rasgamento (kN m ⁻¹)	27 ± 1,8	41 ± 2,6	26 ± 1,5

*Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **S** = sistema de vulcanização por enxofre; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **P** = sistema de cura por peróxido.

A resistência ao rasgamento foi menor para a formulação E1S com o aumento da densidade de ligações cruzadas. De acordo com Krejsa [209] e Coran [236], a resistência ao rasgamento aumenta com pequenos aumentos na densidade de ligações cruzadas até um limite, a partir do qual esta propriedade é reduzida devido à formação de ligações cruzadas adicionais. Geralmente, a combinação de alta densidade de ligações cruzadas com alta resistência ao rasgamento é atribuída às flexíveis ligações polissulfídicas [250]. Neste trabalho, as diferenças na concentração de ligações polissulfídicas são pequenas para mostrar um efeito na resistência ao rasgamento. A formulação E1P também apresenta baixos valores para essa propriedade, devido à menor mobilidade das cadeias.

A Figura 32 mostra a resistência à tração das formulações com diferentes sistemas de cura. A formulação com maior quantidade de ligações polissulfídicas geralmente exhibe valores de tensão na ruptura mais altos. Isto corresponde ao inverso da energia de ligação das ligações cruzadas, onde redes com ligações cruzadas mais fortes fornecem uma menor tensão na ruptura [14]. Vários mecanismos têm sido sugeridos para explicar este efeito e o mais aceito é o aumento da tensão na ruptura pela maior mobilidade das ligações cruzadas polissulfídicas [251]. Portanto, as formulações vulcanizadas com enxofre apresentaram valores superiores àquela curada com peróxido, comprovando a maior mobilidade das ligações sulfídicas. De acordo com Nakason e colaboradores [252, 253], o sistema de cura por peróxido fornece baixa tensão na ruptura em comparação ao

sistema eficiente, representado neste trabalho através da formulação E1D. A formulação E1P apresenta também menor alongamento da ruptura, uma vez que a rigidez da composição resulta na redução da flexibilidade. O valor do módulo a 100% de deformação da formulação E1P é semelhante ao valor obtido para a formulação E1D. Uma explicação para isto pode ser devido à estabilidade e rigidez das ligações C-C formadas durante o processo de cura [63, 212, 251].

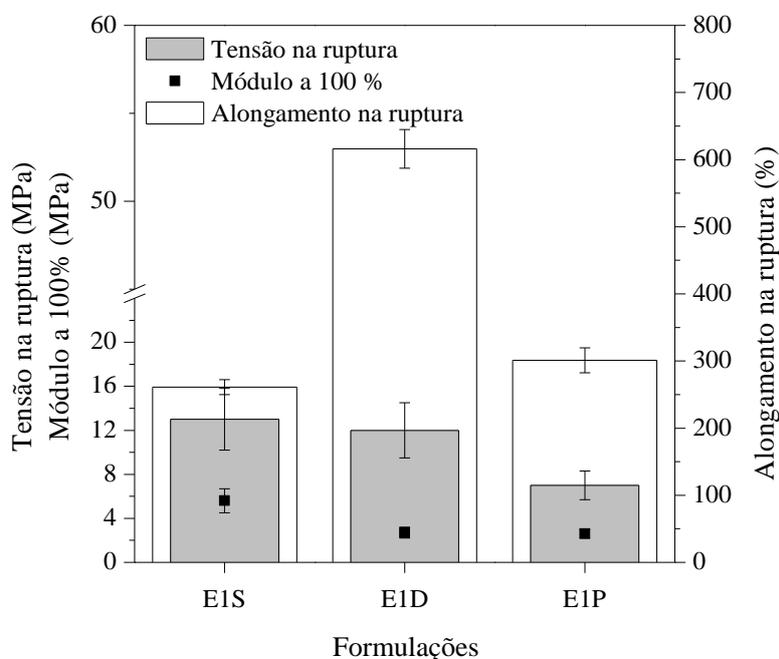


Figura 32. Resistência à tração das formulações com diferentes sistemas de cura.

*Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **S** = sistema de vulcanização por enxofre; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **P** = sistema de cura por peróxido.

No sistema vulcanizado por enxofre ou doador de enxofre, ligações S-S são formadas, enquanto no sistema curado com peróxido ligações mais estáveis C-C são obtidas. Como mostra a Figura 29, a formulação E1S, vulcanizada com enxofre (sistema semi-eficiente), exibe maior tensão de ruptura, seguida pela formulação E1D, vulcanizada com doador de enxofre (sistema eficiente) e pela formulação E1P, curada por peróxido. O sistema semi-eficiente gera vulcanizados com maior quantidade de ligações dissulfídicas comparado ao sistema eficiente que promove a formação de maior quantidade de ligações monossulfídica. Desta forma, as ligações dissulfídicas permitem a expansão da cadeia de borracha entre dois pontos sucessivos de ligação cruzadas através do qual o segmento de cadeia não está emaranhado [212].

A formulação preparada com enxofre (E1S) apresenta mais baixo alongamento na ruptura em comparação à formulação preparada com doador de enxofre, E1D. Esse resultado pode ser justificado pela existência de uma maior densidade de ligações cruzadas total. O aumento da

densidade de ligações cruzadas atua no sentido de reduzir o alongamento pela diminuição do comprimento das cadeias poliméricas entre os pontos de ligação cruzada.

De acordo com South e colaboradores [254], há uma boa correlação entre as propriedades mecânicas e a distribuição de ligações cruzadas. Segundo Nasir [211], um maior teor de ligações cruzadas polissulfídicas correlaciona-se com melhores propriedades mecânicas, com exceção da resistência ao rasgamento que tende a piorar. Em sistemas de cura eficiente há predominância de um alto teor de ligação cruzada monossulfídica e pouco ou nenhuma ligação cruzada polissulfídica [211]. A formação de ligações monossulfídicas na borracha reduz a mobilidade e inibe o deslizamento das cadeias quando uma carga é aplicada [177].

4.3.7 Resistência ao envelhecimento térmico

Geralmente, os materiais elastoméricos são sujeitos à oxidação. A taxa de oxidação depende do tipo de polímero, método de processo e as condições de uso. A oxidação da borracha pode resultar em perda de propriedades físicas tais como, tensão na ruptura, alongamento e flexibilidade. Portanto, a vida útil do material é determinada pela estabilidade à oxidação [255, 256]. Portanto, os testes de envelhecimento acelerado são tipicamente utilizados para determinar a resistência do material à oxidação [257, 258].

O envelhecimento e a decomposição do polímero são influenciados por vários fatores ambientais. Portanto, é importante compreender estes vários fatores para interpretar precisamente o mecanismo de envelhecimento. Os vários fatores incluem o processo de reação de oxidação, exaustão de antioxidantes nos compostos, mudanças na morfologia do polímero e consecutivas reações de cisão de cadeia que são promovidas quando os materiais são expostos ao calor [259]. Estas características dos materiais elastoméricos poderiam ser traçadas por medidas das propriedades mecânicas após o envelhecimento térmico.

O tipo e a densidade de ligações cruzadas do vulcanizado afeta as propriedades mecânicas tais como módulo, dureza, elasticidade, tensão e alongamento na ruptura. Em sistemas de ligações cruzadas por enxofre, a relaxação de tensão e a elasticidade são melhoradas pelo aumento na densidade de ligações cruzadas, enquanto que a resistência ao envelhecimento diminui [114]. Ligações sulfídicas como as ligações S-S e C-S são menos estáveis se comparadas com a ligação C-C [117, 260]. Além disto, ligações cruzadas polissulfídicas são menos estáveis que as mono e dissulfídicas [114, 261, 262].

As Figuras 33 a 35 apresentam as propriedades mecânicas de dureza, resistência ao rasgamento e resistência à tração das formulações com diferentes sistemas de cura, E1S, E1D e

E1P, expostos ao envelhecimento térmico em estufa com circulação de ar a 70 °C e 120 °C, sendo esta última a temperatura de aplicação do artefato de borracha.

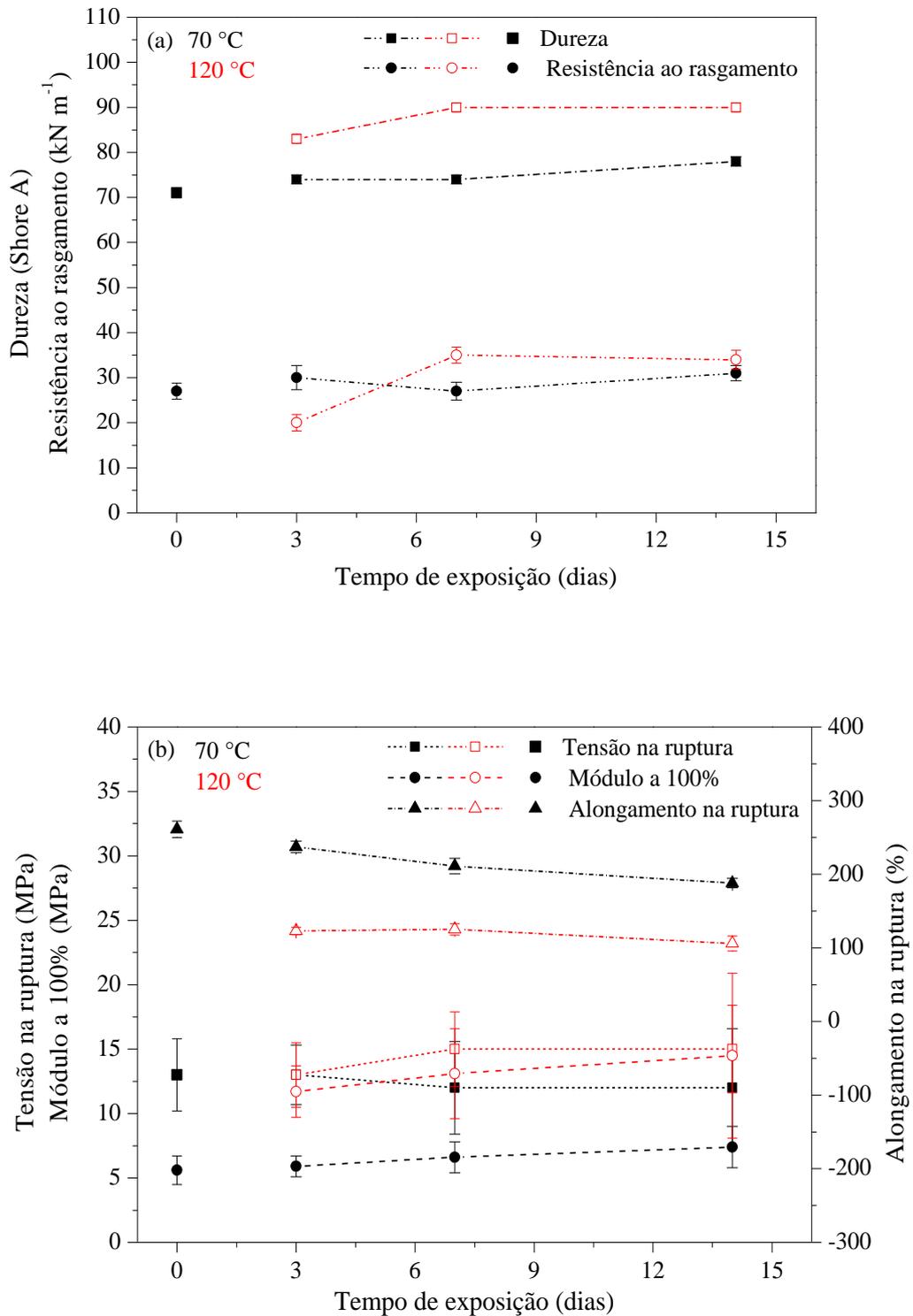


Figura 33. Propriedades mecânicas da formulação E1S vulcanizada com enxofre (sistema SEV) exposto ao envelhecimento em estufa: (a) Dureza e resistência ao rasgamento e (b) Resistência à tração.

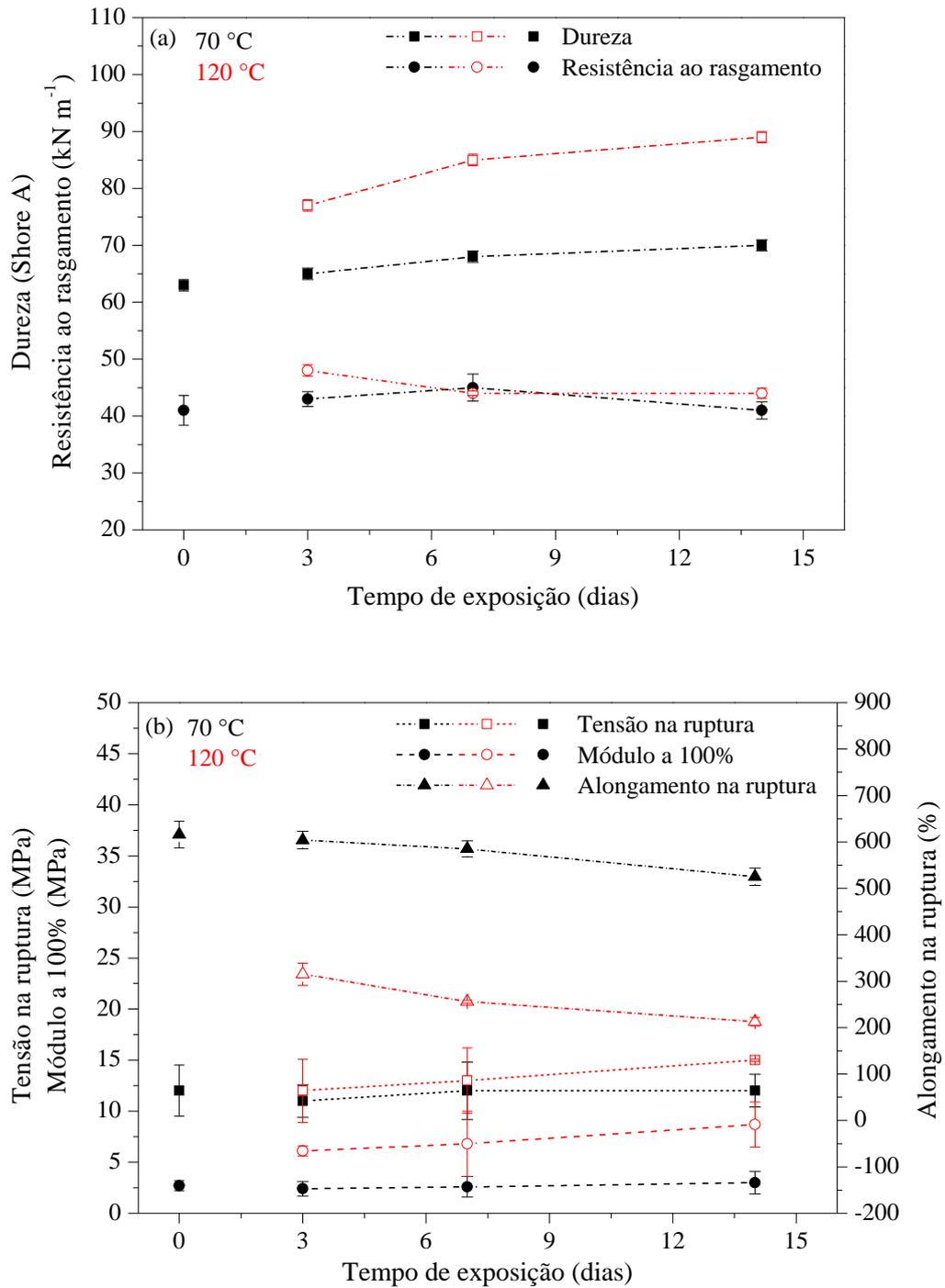


Figura 34. Propriedades mecânicas da formulação E1D vulcanizada com doador de enxofre (sistema EV) exposta ao envelhecimento em estufa: (a) Dureza e resistência ao rasgamento e (b) Resistência à tração.

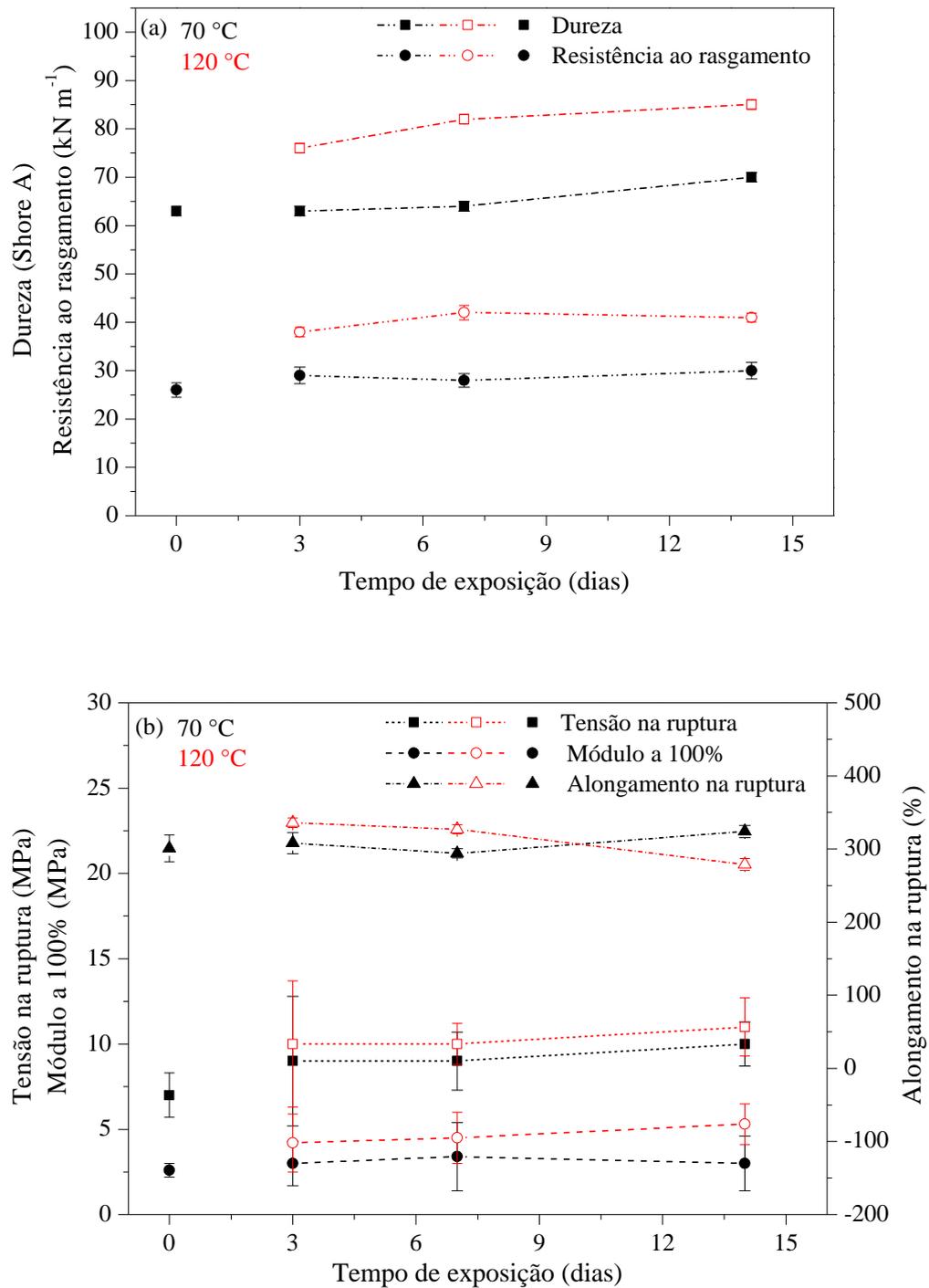


Figura 35. Propriedades mecânicas da formulação E1P curada com peróxido exposta ao envelhecimento em estufa: (a) Dureza e resistência ao rasgamento e (b) Resistência à tração.

Com a exposição em temperaturas elevadas, as formulações E1S e E1D apresentam um ligeiro aumento na dureza e no módulo a 100%, sendo que este aumento foi mais acentuado na temperatura de 120 °C. Consequentemente, ocorreu uma redução no alongamento na ruptura. Isto

pode ser atribuído ao aumento na densidade de ligações cruzadas via pós-cura que reduz a mobilidade das cadeias elastoméricas [263, 264], como apresentado na Tabela 23.

As ligações que se formam através do sistema enxofre/doador de enxofre/acelerador são do tipo C-S-C (monossulfídica), C-S-S-C (dissulfídica) e C-S_x-C (polissulfídica). Quando a composição é submetida ao calor, as ligações tendem a se quebrar ou rearranjar. À medida que o artefato de borracha envelhece, o percentual de ligações polissulfídicas diminui, e aumentam as ligações monossulfídicas e os grupos cíclicos, que são átomos de enxofre que se ligam somente a uma das cadeias poliméricas formando um ciclo. Essas mudanças contribuem para o ataque oxidativo e ruptura da cadeia principal da borracha, com expressiva perda de propriedades, tais como tensão na ruptura e alongamento. Uma redução na distribuição de ligações cruzadas sulfídicas e alguma ligação cruzada adicional são esperadas da então chamada maturação das ligações cruzadas sulfídicas. Essa maturação causa uma redução nas ligações polissulfídicas e um aumento nas ligações monossulfídicas, que reduzem a tensão na ruptura [265]. Porém, neste trabalho, os valores de tensão na ruptura ao longo do tempo de envelhecimento foram contraditórios, ou seja, a tensão na ruptura teve um ligeiro aumento com o envelhecimento inclusive a 120 °C. Isto pode ser atribuído à resistência térmica do EPDM [7, 266, 267].

O sistema de vulcanização eficiente gera vulcanizados com maior quantidade de ligações monossulfídicas que possuem maior estabilidade térmica do que ligações di e polissulfídicas, enquanto que a cura por peróxido fornece compostos com ligações C-C. Portanto, estes dois sistemas de cura fornecem melhor resistência ao envelhecimento e à reversão [212, 268].

Hamed e Zhao [269] indicaram como principal causa para a perda de propriedades mecânicas em compósitos de SBR e NR o aumento na rigidez elastomérica, causado pelo aumento na densidade de ligações cruzadas como resultado do envelhecimento. Os resultados indicaram que dois mecanismos de envelhecimento podem estar atuando: o de enfraquecimento da matriz elastomérica devido à cisão da cadeia principal com diminuição da massa molar do elastômero e/ou o da formação de excesso de ligações cruzadas, que também contribui para a diminuição das propriedades analisadas, apenas ocorrendo retenção da propriedade de módulo a 100% [270].

Geralmente, quando o valor de retenção das propriedades está próximo a 100%, significa que o vulcanizado tem boa resistência ao envelhecimento [271]. Desta forma, a formulação E1D apresenta uma melhor retenção das propriedades, conforme apresentando na Figura 36. Uma explicação para este resultado pode estar relacionada ao sistema de vulcanização utilizado nesta formulação (EV), em que ligações monossulfídicas estão presentes em maior concentração. Ligações cruzadas monossulfídicas tem melhor resistência ao calor e à reversão, devido à estabilidade da ligação C-S. Já as ligações polissulfídicas possuem maior resistência à tração e

fadiga, pois as ligações S-S se quebram e se reorganizam, aliviando altas tensões antes que se inicie a falha no material [272].

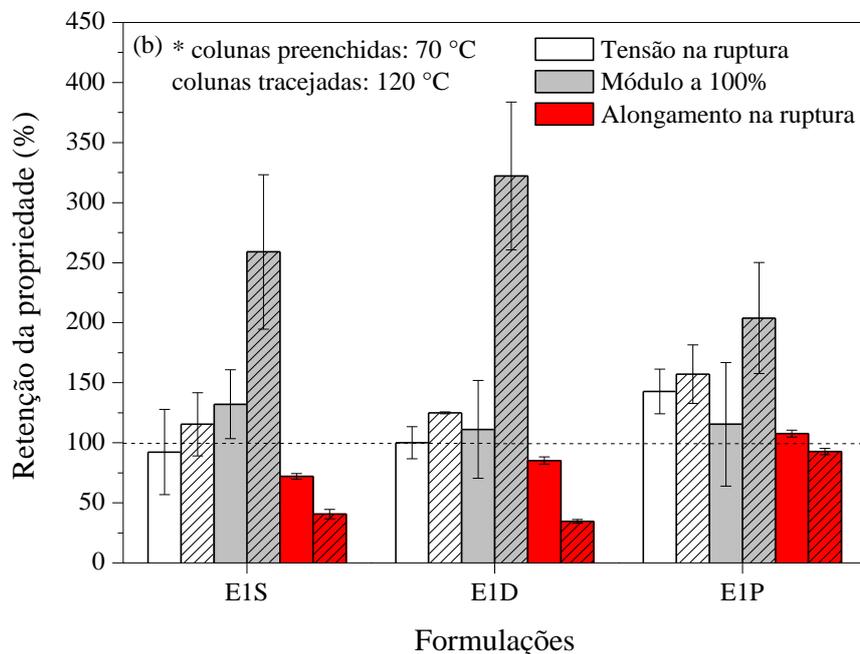
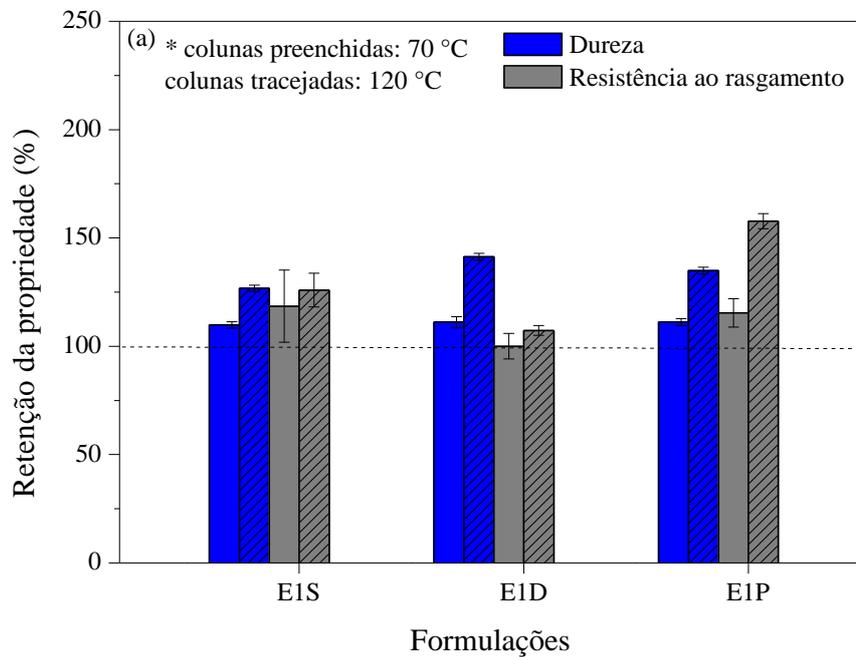


Figura 36. Retenção percentual das propriedades mecânicas das formulações após 14 dias de envelhecimento em estufa: (a) Dureza e resistência ao rasgamento e (b) Resistência à tração.

*Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **S** = sistema de vulcanização por enxofre; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **P** = sistema de cura por peróxido.

A densidade de ligações cruzadas deve ser suficiente para manter a integridade mecânica da borracha, de tal forma que ela suporte carga e apresente recuperação após deformação. Porém, esta densidade não deve ser elevada, imobilizando as cadeias poliméricas, o que leva a artefatos duros, quebradiços [76]. A mudança na densidade de ligações cruzadas desenvolve um papel importante para explicar a deterioração das propriedades dos materiais que resultam do envelhecimento térmico. Ligações sulfídicas, especialmente polissulfídicas, são dissociadas pelo calor [273] e isto leva a um decréscimo na densidade de ligações cruzadas. Curativos, especialmente enxofre, levam à formação de novas ligações cruzadas nos vulcanizados de borracha e isto resulta em aumento na densidade de ligações cruzadas [210]. Logo, o grau de densidade de ligações cruzadas é determinado pela competição de reações de formação de novas ligações cruzadas e dissociação das ligações cruzadas existentes. O aprimoramento da densidade de ligações cruzadas pelo envelhecimento térmico implica que a formação de novas ligações cruzadas domina a reação de dissociação de ligações cruzadas existentes [274].

O efeito do envelhecimento térmico na densidade de ligações cruzadas dos vulcanizados de borracha foi estudado por Choi [275], que mostrou que a densidade de ligações cruzadas aumenta com a temperatura nos testes de envelhecimento térmico. Dois mecanismos para o aumento da densidade de ligações cruzadas das formulações de borracha foram propostos [276]. Primeiro, os curativos, especialmente enxofre, reagem com as cadeias da borracha para produzir uma cura adicional no material [210]. Segundo, os grupos pendentes contendo resíduos de aceleradores, ligados às cadeias da borracha, combinam-se quando os materiais são submetidos ao envelhecimento térmico, levando ao aumento da densidade de ligações cruzadas dos vulcanizados de borracha. De forma geral, este comportamento é demonstrado na Tabela 23, em que os valores da densidade de ligações cruzadas aumentam com o aumento da temperatura de envelhecimento.

Tabela 23. Variação da densidade de ligações cruzadas das formulações com o envelhecimento térmico.

Densidade de ligações cruzadas total ($\times 10^{-4}$ mol cm ⁻³)	Formulações*		
	E1S	E1D	E1P
Não envelhecido	4,08	1,79	1,50
Envelhecido a 70°C/3 dias	6,89 (68%)	3,06 (70%)	3,19 (112%)
Envelhecido a 70°C/14 dias	7,06 (73%)	3,02 (68%)	2,71 (80%)
Envelhecido a 120°C/3 dias	7,51 (84%)	3,54 (98%)	1,75 (17%)
Envelhecido a 120°C/14 dias	9,51 (133%)	6,00 (235%)	2,00 (33%)

*Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **S** = sistema de vulcanização por enxofre; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **P** = sistema de cura por peróxido.

A variação da densidade de ligações cruzadas com o envelhecimento térmico é semelhante para as formulações E1S e E1D, sendo mais acentuado o percentual na formulação E1D em 120 °C e durante 14 dias de envelhecimento. Com o aumento da temperatura de envelhecimento térmico, o teor de ligações polissulfídicas diminui e a quantidade de ligações cruzadas monossulfídicas aumenta [277, 278]. Essa teoria pode estar relacionada ao comportamento da formulação E1D, onde a provável formação de ligações monossulfídicas com a exposição a temperaturas elevadas pode ter resultado em uma melhor resistência térmica. Por outro lado, na formulação curada com peróxido, a densidade de ligações cruzadas pouco varia com o aumento da temperatura em comparação às demais formulações, possivelmente relacionado ao diferente mecanismo de envelhecimento.

A propriedade de deformação permanente à compressão, assim como outras propriedades mecânicas, não é função apenas da densidade de ligações cruzadas, mas também do tipo de ligação formada [104]. A característica do sistema de cura eficiente, em particular, é a formação de ligações monossulfídicas, as quais são mais resistentes à compressão, mas por outro lado a deformação do vulcanizado no ensaio de resistência à tração é reduzida [247]. Conforme relatado na literatura [13, 209], um aumento na quantidade de ligações polissulfídicas, resultante do aumento da quantidade de enxofre, reduz a estabilidade térmica do vulcanizado. A Figura 37 apresenta a deformação permanente à compressão das formulações com diferentes sistemas de cura.

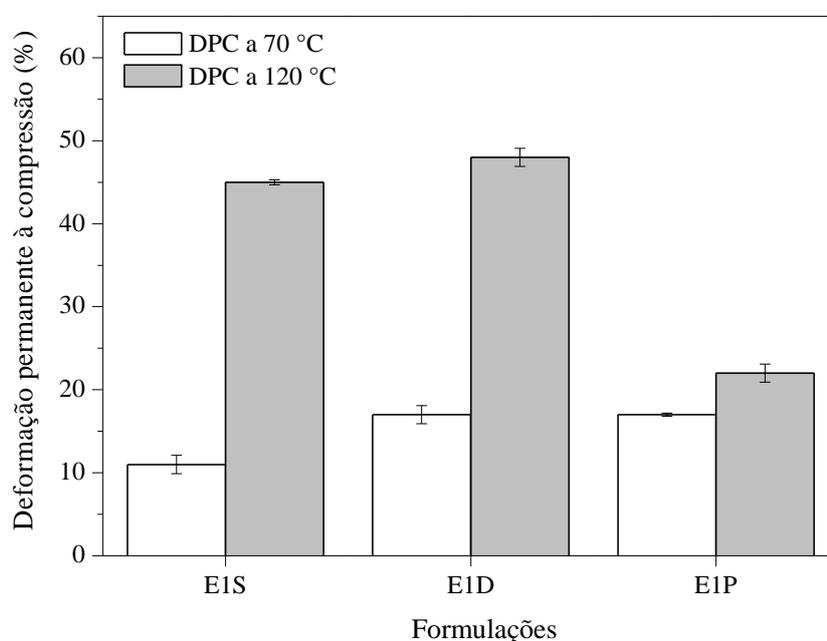


Figura 37. Deformação permanente à compressão das formulações vulcanizadas com diferentes sistemas de cura.

*Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **S** = sistema de vulcanização por enxofre; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **P** = sistema de cura por peróxido.

Como o ensaio é sob carga constante, existe a deformação do corpo de prova que, sob efeito da temperatura, provoca uma maior instabilidade das ligações cruzadas, gerando novos pontos de ligações cruzadas por enxofre que dificultam o retorno do material a sua configuração original devido à restrição molecular imposta pelas novas ligações cruzadas formadas [247] e isto pode estar relacionado ao comportamento da formulação E1D, que em comparação à formulação E1S apresenta maior deformação permanente à compressão.

Conforme apresentado na Tabela 23, a formulação E1S apresenta um aumento mais acentuado na densidade de ligações cruzadas com o envelhecimento a 70 °C se comparado à formulação E1D, havendo uma redução na deformação permanente à compressão também a 70 °C. Isto está de acordo com Coran [48], que mostrou uma redução da deformação permanente à compressão com o aumento da densidade de ligações cruzadas, uma vez que as ligações cruzadas aumentam a resposta elástica do material e diminuem sua plasticidade. Em temperatura elevada (120 °C), a formulação E1P, curada com peróxido, apresenta mais baixo valor de DPC, sendo isto atribuído a maior estabilidade térmica das ligações C-C [13, 209].

Um ensaio de fluência e recuperação é outra maneira para determinar a deformação permanente à compressão utilizando DMA [178, 179], permitindo uma investigação mais rápida, fácil e aprofundada do comportamento dos elastômeros, especialmente por englobar uma ampla faixa de temperatura. A medida determina a deformação e sua recuperação quando a carga é retirada em dependência da temperatura e tempo.

De acordo com Haddad [279], em elevadas temperaturas, os elastômeros fluem quando sujeitos a tensões ou a deformações. Tal fluidez é acompanhada por uma dissipação de energia devido a alguns mecanismos internos de perdas, por exemplo, ruptura e formação de ligações. Materiais desse tipo possuem uma resposta viscoelástica. Assim, a previsão da resposta destes materiais é obtida combinando os dois modelos reológicos que simulam estes dois comportamentos: molas elásticas lineares e amortecedores viscosos lineares. Diferentes combinações de molas e amortecedores originam diferentes respostas em termos de tensões ou deformações, sendo que o modelo que melhor se aplica a este trabalho é o de Voigt-Kelvin, o qual consiste de uma mola e um amortecedor em paralelo [184, 280, 281], podendo simular bem o comportamento de polímeros em deformação lenta.

A Figura 38 apresenta o perfil de fluência e recuperação das formulações vulcanizadas com diferentes sistemas de cura. Quando se aplica uma carga, ocorre uma primeira deformação, instantânea, que representa a parcela elástica. Com a manutenção das tensões, ocorre o fenômeno da fluência, e a deformação atinge um platô, representando a parcela viscoelástica. A restauração das deformações, quando a carga é retirada, ocorre de maneira similar. Tem-se, inicialmente, uma

parcela de restauração elástica e, ao longo do tempo, a restauração viscoelástica. É possível observar que as formulações entram em equilíbrio rapidamente, gerando uma região plana no gráfico, típico de amostras curadas [184]. Isto ocorre em função das ligações cruzadas não permitirem o fluxo. A formulação E1S apresenta a menor deformação inicial devido a maior densidade de ligações cruzadas. Porém, a recuperação da deformação após 30 min da retirada da carga é semelhante para as formulações, sendo ligeiramente maior para a formulação E1D, conforme apresentado na Tabela 24. A recuperação da deformação é frequentemente associada à melhor interação entre os componentes da mistura [183, 282].

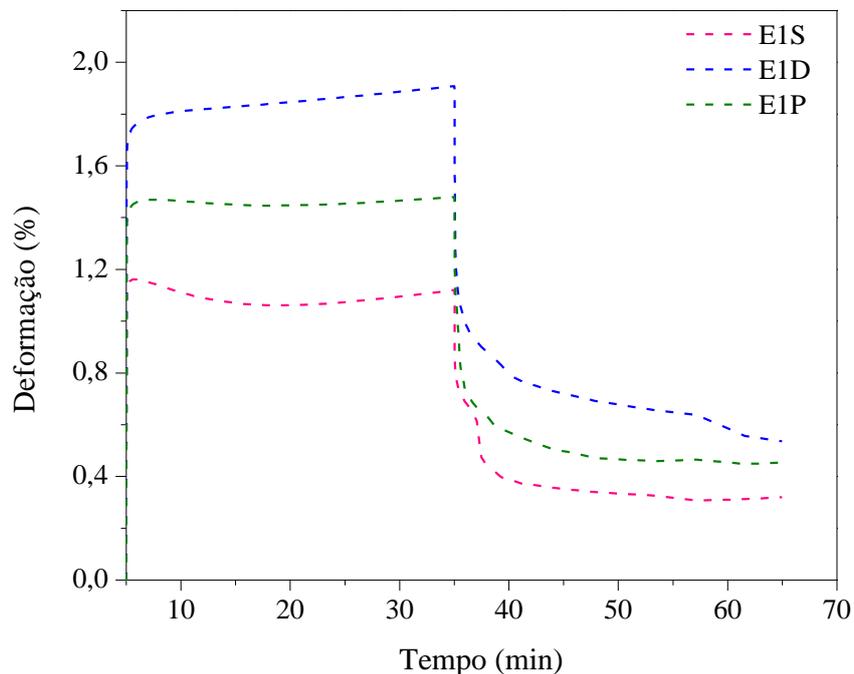


Figura 38. Fluência e recuperação das formulações vulcanizadas com diferentes sistemas de cura.

*Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **S** = sistema de vulcanização por enxofre; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **P** = sistema de cura por peróxido.

Tabela 24. Deformação recuperável calculada das formulações vulcanizadas com diferentes sistemas de cura.

Formulações*	Deformação recuperável (%)
E1S	71,5
E1D	71,9
E1P	69,4

*Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **S** = sistema de vulcanização por enxofre; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **P** = sistema de cura por peróxido.

Com a exposição à elevada temperatura, as formulações aumentaram a densidade de ligações cruzadas, restringindo o movimento das cadeias da borracha [248], promovendo a recuperação elástica da deformação imposta [281].

4.3.8 Conclusões parciais

Diante do que foi apresentado acima, a formulação que apresentou um melhor balanço de propriedades foi a E1D. A incorporação de um doador de enxofre em sua composição e a utilização de um sistema de cura eficiente proporcionou à formulação uma cura média à rápida com um atraso no t_{s2} , sendo esta propriedade de fundamental importância, pois está relacionada com a segurança no processamento. Apesar da mais alta interação carga-carga, a interação polímero-carga não foi prejudicada, levando a um valor intermediário de torque máximo, dureza, tensão na ruptura, módulo a 100% e, conseqüentemente maior valor de alongamento na ruptura. A densidade de ligações cruzadas deste composto foi suficiente para manter a integridade mecânica, de tal forma que a formulação suporte carga e apresente recuperação após deformação. Além disto, esta formulação apresentou melhor resistência térmica. Portanto, a sequência do trabalho foi realizada com a formulação E1D, ou seja, vulcanizada a partir de um sistema de vulcanização eficiente.

4.4 TEOR DE CARGA DE REFORÇO E PLASTIFICANTE

Tem sido reportado que o EPDM com excesso de negro de fumo tem boa resistência ao envelhecimento [283-285] e, além disto, o uso de agentes de cura e teores de carga adequados podem fornecer boas propriedades de deformação permanente à compressão [286]. Porém, de acordo com Mostafa [248], o NF atua como carga de reforço até certo teor. Quando em excesso começa a ocorrer uma redução das propriedades. A incorporação de negro de fumo como carga de reforço em composições elastoméricas é uma prática comum e, normalmente, resulta em um aumento na viscosidade [280, 287] e uma redução do inchamento e distorções do material extrusado [288].

4.4.1 Propriedades reométricas e viscosidade Mooney

A Figura 39(a) apresenta os resultados de M_H , M_L e viscosidade Mooney, e a Figura 39(b) apresenta o t_{s2} , t_{90} e CRI a 150 °C das formulações de EPDM vulcanizadas com diferentes teores de negro de fumo (NF) e plastificante.

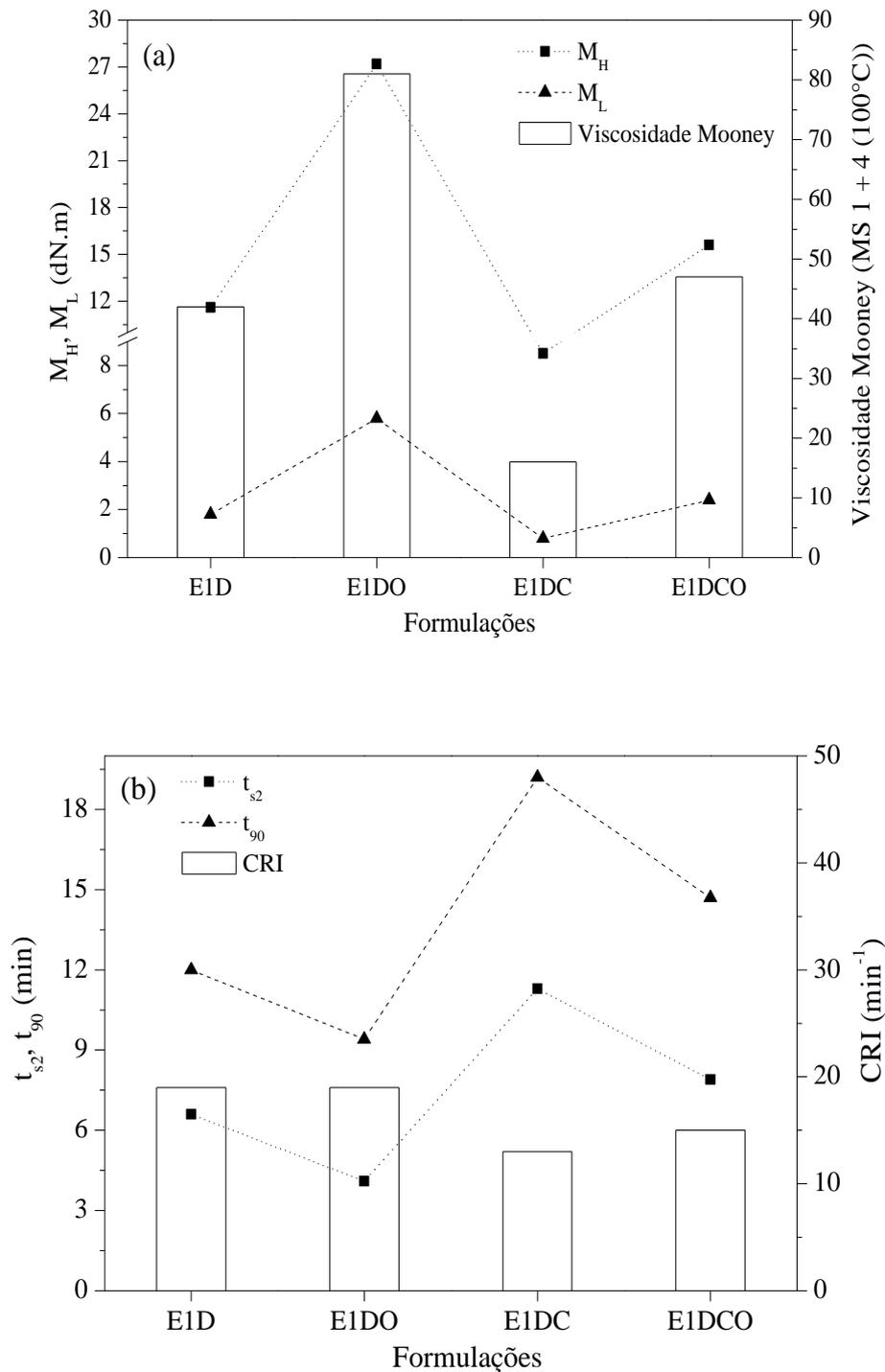


Figura 39. Propriedades reométricas e viscosidade Mooney das formulações vulcanizadas com diferentes teores de NF e plastificante: (a) M_H , M_L e viscosidade Mooney e (b) t_{90} , t_{s2} e CRI.

* Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **O** = sistema com redução no teor de plastificante; **C** = sistema com redução no teor de carga; **CO** = sistema com redução no teor de carga e plastificante.

Comparando as formulações E1D e E1DO, que possuem o mesmo teor de negro de fumo, a Figura 39(a) mostra que a utilização do negro de fumo do tipo N550 em combinação com o N772 e um teor menor de plastificante (15 phr), ocasiona um aumento significativo no valor do M_H , M_L e da viscosidade Mooney (E1DO). Isto pode ser atribuído ao menor teor de plastificante. Comparando a formulação E1D com a formulação E1DC que possuem o mesmo teor de plastificante, porém diferentes teores de NF, a maior densidade de ligações cruzadas da formulação E1D (Tabela 29), e o efeito de reforço do negro de fumo com redução da mobilidade das cadeias da borracha [289], justifica os resultados de maiores valores de M_H , M_L e viscosidade Mooney. Além disto, em formulações com alto teor de carga, a distância entre os aglomerados de negro de fumo diminui levando a uma elevada interação carga-carga [148], conseqüentemente aumenta o M_H .

A Figura 39(a) mostra que a utilização do negro de fumo do tipo N550 e um teor menor de plastificante (15 phr), formulação E1DCO, ocasiona um aumento no valor do M_H , M_L e da viscosidade Mooney em comparação à formulação E1D. Isto pode estar associado ao aumento na rigidez do sistema devido à maior interação borracha-carga na formulação E1DCO, reduzindo a mobilidade das cadeias poliméricas [290]. Segundo White [287], cargas de tamanho de partícula menor produzem materiais de maior viscosidade.

O valor mais baixo de torque mínimo (M_L) e viscosidade Mooney para a formulação E1DC seguida pela formulação E1D é atribuído ao maior teor de plastificante nestas formulações. O aumento no teor de plastificante aumenta o volume livre entre as macromoléculas do elastômero. O aumento do volume livre eleva o número de graus de liberdade permitidos para as diferentes conformações da estrutura molecular da composição elastomérica, o que diminui a resistência do material não curado (redução da viscosidade) e reduz a rigidez do material curado (diminuição do M_H) [291-294].

Comparando as formulações E1D e E1DO que possuem o mesmo teor de negro de fumo, a Figura 39(b) mostra que a utilização do negro de fumo do tipo N550 em combinação com o N772 e um teor maior de plastificante (50 phr) ocasiona um maior valor de t_{s2} e t_{90} (E1D). Isto pode ser atribuído ao fato dos plastificantes atuarem como isolantes no processo de transferência de calor durante a reação de cura [165, 166]. Comparando a formulação E1D com a formulação E1DC, que possui menor teor de carga, a formulação E1D apresenta menor valor de t_{s2} e t_{90} . Isto pode estar associado à maior concentração de NF na matriz elastomérica, pois as cargas facilitam o processo de transferência de calor na matriz polimérica e, com isso, a temperatura ao longo do composto sendo vulcanizado é elevada mais rapidamente, fazendo com que a cinética de cura seja favorecida e a taxa aumente [234, 284, 295, 296]. Além disto, de acordo com Petrovic e colaboradores [297], a

adição de um teor maior de plastificante aumenta tanto o t_{s2} quanto o t_{90} e isto pode justificar os valores obtidos para a formulação E1DC que apresenta os maiores valores de t_{s2} e t_{90} .

A formulação E1DCO apresenta um t_{s2} e um t_{90} intermediário às demais formulações. Isto pode ser atribuído a uma melhor uniformidade na distribuição das partículas de carga dentro da matriz polimérica. Esta melhor dispersão da carga na matriz polimérica pode aumentar a barreira física para que ocorra a vulcanização, aumentando o t_{90} nos sistemas contendo apenas o N550.

4.4.2 Temperatura de transição vítrea

A Tabela 25 apresenta os valores da temperatura de transição vítrea (T_g) obtidos na análise de DSC para as formulações não vulcanizadas com diferentes quantidades de NF e plastificante. A temperatura de transição vítrea depende dos fatores que afetam a habilidade de rotação das ligações, como a arquitetura do polímero, intensidade das interações intermoleculares e presença de agentes plastificantes.

Tabela 25. Temperatura de transição vítrea (T_g) das formulações não vulcanizadas com diferentes teores de NF e plastificante.

Formulações*	Temperatura de transição vítrea, T_g (°C)
EPDM 7550	-51
E1D	-68
E1DO	-60
E1DC	-68
E1DCO	-60

* Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **O** = sistema com redução no teor de plastificante; **C** = sistema com redução no teor de carga; **CO** = sistema com redução no teor de carga e plastificante.

A adição de agentes plastificantes a um determinado polímero exercerá o efeito de afastamento das cadeias, promovendo um aumento do volume livre e a diminuição da T_g das composições. Como mostrado na Tabela 25, as formulações E1D e E1DC que possuem maior teor de plastificante, apresentam menor T_g . Estes resultados também indicam que o teor de carga não teve influência sobre a T_g .

4.4.3 Morfologia

A incorporação de cargas em uma matriz elastomérica é caracterizada por sua macrodispersão como um indicador da qualidade da mistura. Em geral, uma boa dispersão e distribuição dos agregados de carga significa que o poder de reforço da carga foi alcançado. A dispersão da carga na matriz elastomérica para as formulações com diferentes teores de negro de fumo e plastificante é apresentada na Figura 39. Através das micrografias de luz refletida observa-se que a carga está distribuída de forma uniforme nas formulações desenvolvidas.

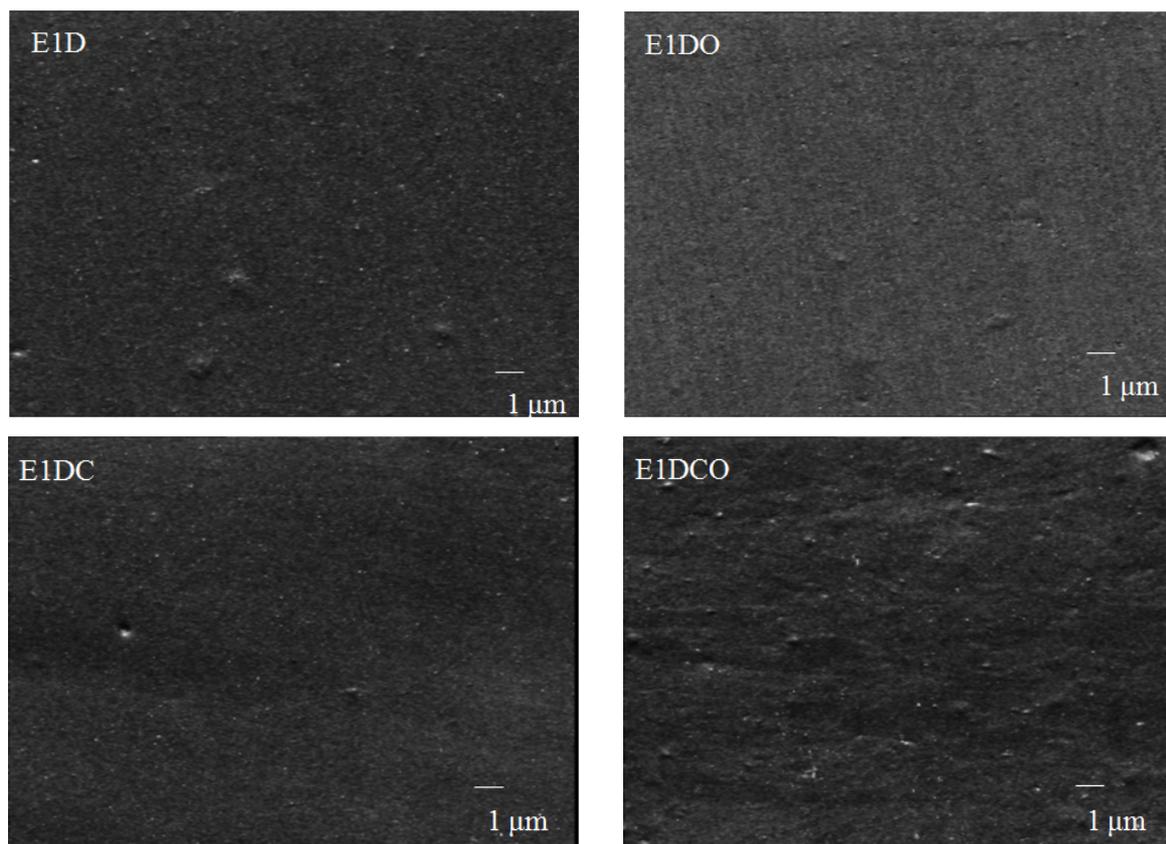


Figura 40. Micrografias de luz refletida das formulações vulcanizadas com diferentes teores de NF e plastificante (ampliação de 100 vezes).

* Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **O** = sistema com redução no teor de plastificante; **C** = sistema com redução no teor de carga; **CO** = sistema com redução no teor de carga e plastificante.

A Tabela 26 apresenta os resultados de dispersão para as formulações vulcanizadas com diferentes teores de NF e plastificante. Observam-se resultados equivalentes para as formulações estudadas, evidenciando que o plastificante não influenciou o grau de dispersão do negro de fumo em cada composição.

Tabela 26. Dispersão de negro de fumo para as formulações com diferentes teores de NF e plastificante.

Formulações*	Dispersão (%)
E1D	$99 \pm 1,5$
E1DO	$99 \pm 0,5$
E1DC	$100 \pm 0,2$
E1DCO	$100 \pm 0,5$

* Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **O** = sistema com redução no teor de plastificante; **C** = sistema com redução no teor de carga; **CO** = sistema com redução no teor de carga e plastificante.

As interações polímero-carga e carga-carga das formulações não vulcanizadas, da série com diferentes teores de negro de fumo e plastificante, foram avaliadas pelo efeito Payne. Os resultados são apresentados na Figura 41 e na Tabela 27, que mostra a comparação de valores de ΔG .

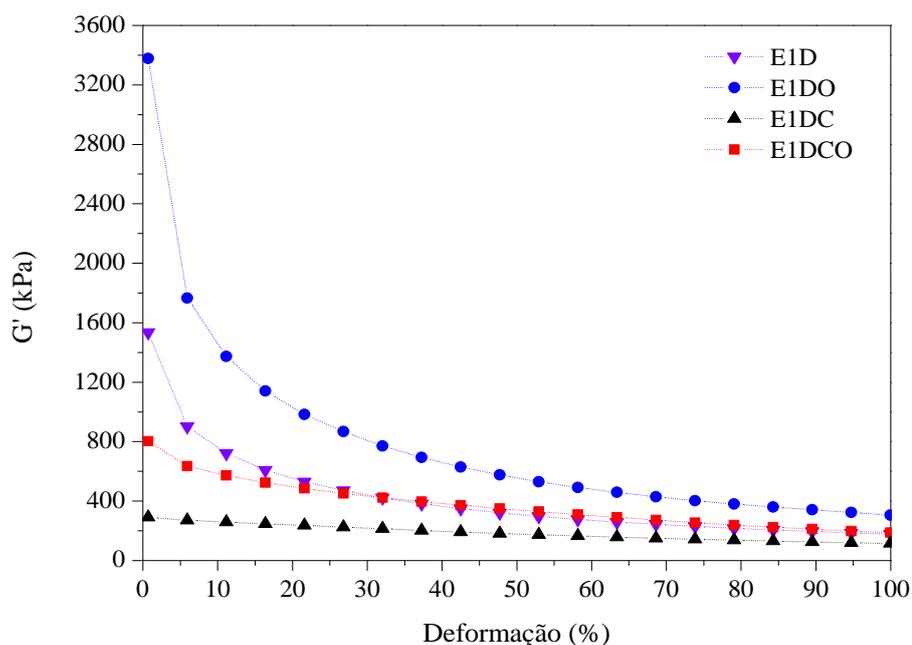


Figura 41. Módulo elástico das formulações com diferentes teores de NF e plastificante, não vulcanizadas, em função da deformação.

* Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **O** = sistema com redução no teor de plastificante; **C** = sistema com redução no teor de carga; **CO** = sistema com redução no teor de carga e plastificante.

Quanto maior for o teor de carga presente, mais forte será a estrutura de rede e, conseqüentemente, maior será o valor inicial do módulo elástico, G' [298]. Portanto, a formulação E1DO, que contém a maior quantidade de negro de fumo (110 phr) e menor de plastificante (15 phr), apresenta maior valor inicial de G' , seguida pela formulação E1D que possui o mesmo teor de carga, porém uma maior quantidade de plastificante. A formulação E1DO possui maior valor de G' à deformação aplicada, armazenando mais energia como resultado de sua maior componente elástica, corroborando os resultados do torque máximo (M_H), módulo a 100% e dureza [221] que serão apresentados em seguida.

Tabela 27. Módulo elástico em baixa e alta deformação e Efeito Payne das formulações com diferentes teores de NF e plastificante.

Formulações*	G' (0,07%) (kPa)	G' (100%) (kPa)	Efeito Payne (kPa) ($\Delta G' = G'_{0,7\%} - G'_{100\%}$)
E1D	1535,83	177,66	1358,2
E1DO	3378,53	305,56	3073,0
E1DC	291,42	115,21	176,2
E1DCO	803,59	187,14	616,5

* Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **O** = sistema com redução no teor de plastificante; **C** = sistema com redução no teor de carga; **CO** = sistema com redução no teor de carga e plastificante.

Para a formulação E1DC, com baixo teor de NF (50 phr) e alto teor de óleo (50 phr), as partículas de negro de fumo foram dispersas na matriz polimérica e a distância entre as partículas da carga são tão longas que elas não poderiam se conectar uma com a outra, então efeito Payne foi baixo [226]. Já a formulação E1DCO, que apresenta o mesmo teor de NF que a formulação E1DC, porém menor teor de óleo (15 phr), a distância entre os agregados torna-se mais curta e, portanto, há um aumento de ocorrência de uma rede tridimensional formada pela aproximação das partículas de carga [222-225, 299]. Logo, a interação carga-carga da formulação E1DCO é maior do que na formulação E1DC.

Vale ressaltar que a rede de NF é formada não somente através do contato direto de agregados adjacentes de NF. As cadeias da borracha adsorvidas na superfície das partículas da carga (camada de *Bound rubber* - BRb) podem também formar uma estrutura em rede através dos contatos flexíveis, como mostrado na Figura 42. Esse tipo de estrutura promove um reforço adicional à borracha [226].

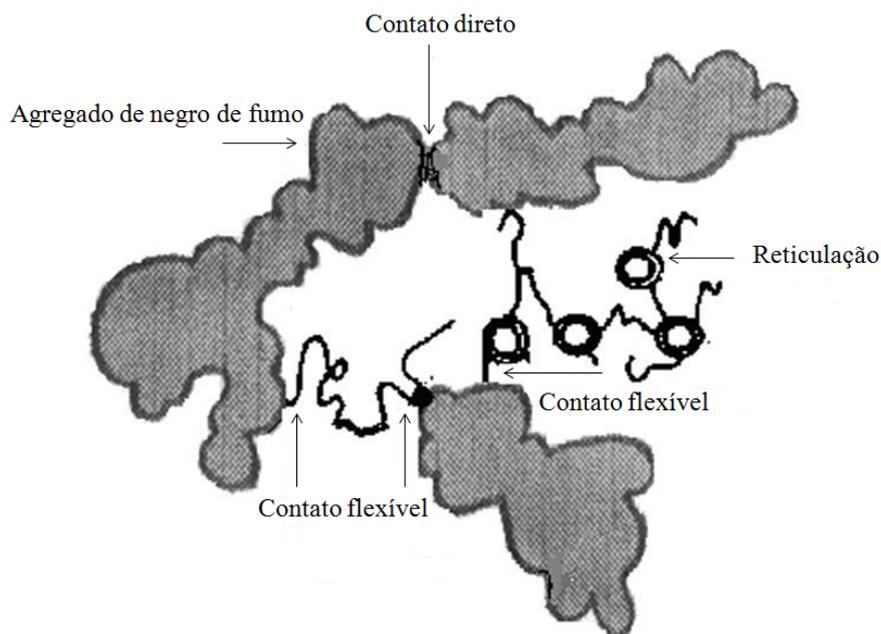


Figura 42. Esquema do contato rígido e flexível da rede de NF. Adaptado de [226].

A fim de determinar a quantidade de polímero insolúvel e, conseqüentemente, do teor de borracha ligada à carga, as amostras das formulações sem curativos (doador de enxofre/acelerador) da série com diferentes quantidades de NF e plastificante foram submetidas ao ensaio de *bound rubber* - BRb. Os resultados desta análise são apresentados na Figura 43 e na Tabela 28.

O BRb depende de características como área superficial, estrutura ou morfologia e atividade superficial da carga [193, 300-302]. Com relação ao polímero, a estrutura química (saturada ou insaturada e polar ou apolar) e a microestrutura (configuração, massa molar e distribuição da massa molar) influenciam o nível de BRb [234]. De acordo com os resultados obtidos por Yatsuyanagi [302], o teor de BRb nas composições elastoméricas com carga é primeiramente determinado pela área superficial do negro de fumo.

O tamanho de partícula do negro de fumo é a propriedade primária que determina a área superficial. Como mostrado no item 3.1, o negro de fumo N550 possui tamanho de partícula médio de 40 a 48 nm e área superficial entre 40 e 49 m² g⁻¹, enquanto que o negro de fumo N772 apresenta tamanho de partícula médio de 61 a 100 nm e área superficial entre 21 e 32 m² g⁻¹. O tamanho do agregado de negro de fumo e a estrutura são determinados pelo tamanho da partícula e o número de partículas por agregado. O termo estrutura se refere ao grau de agregação das partículas. Agregados de baixa estrutura são compactos, enquanto que os de alta estrutura contêm ramificações com espaço vazio entre estas ramificações [234]. O teor de BRb em composições de borracha com carga aumenta com o aumento da área superficial do negro de fumo [303]. Portanto, a formulação

E1DCO apresenta maior teor de BRb por utilizar somente o negro de fumo N550 que possui maior área superficial. Este resultado está corroborando os valores de M_H .

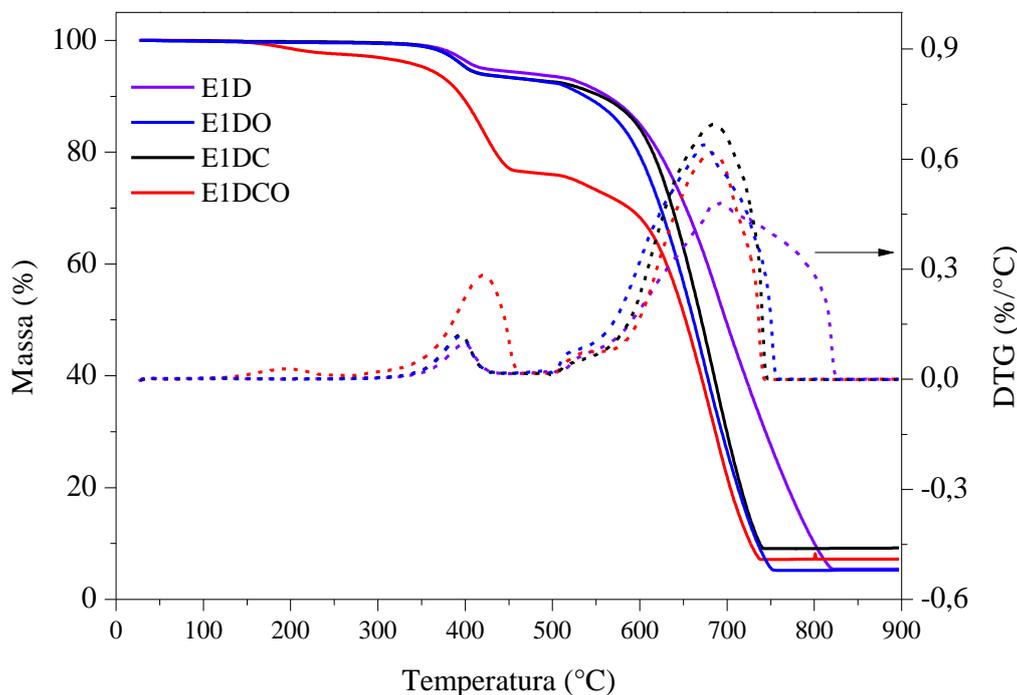


Figura 43. Curvas de TGA e DTG do gel polímero-carga das formulações com diferentes teores de NF e plastificante.

* Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **O** = sistema com redução no teor de plastificante; **C** = sistema com redução no teor de carga; **CO** = sistema com redução no teor de carga e plastificante.

Tabela 28. Perdas de massa registradas a partir dos termogramas da Figura 43 e o teor de BRb das formulações com diferentes teores de NF e plastificante.

Formulações*	1ª perda (% massa)	2ª perda (% massa)	Resíduo (% massa)	Bound rubber (%)
E1D	5,38	88,94	5,440	6,6
E1DO	6,42	88,05	5,236	7,9
E1DC	6,96	83,68	9,193	4,1
E1DCO	21,35	69,05	7,197	15,4

* Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **O** = sistema com redução no teor de plastificante; **C** = sistema com redução no teor de carga; **CO** = sistema com redução no teor de carga e plastificante.

O teor de BRb da formulação E1DC é 73% menor em relação à formulação E1DCO que possui a mesma quantidade de negro de fumo, porém um menor teor de plastificante. De acordo com Choi e colaboradores [304], o teor de BRb em uma composição elastomérica com carga é um

indicativo de como determinar o nível de reforço. O teor de BRb também possui influência direta na viscosidade. A adição de plastificante, considerado um auxiliar de processo, reduz a viscosidade das composições elastoméricas e isto também explica a menor viscosidade da formulação E1DC em relação à formulação E1DCO, como apresentado na discussão da Figura 39(a).

As formulações E1D e E1DO utilizam o mesmo teor de negro de fumo, 110 phr, sendo 70 phr do N550 e 40 phr do N772, porém o teor de plastificante é maior na formulação E1D. Desta forma, na formulação E1D, a distância entre as partículas de negro de fumo e o polímero aumenta, reduzindo a interação polímero-carga e, então, o teor de BRb [305].

4.4.4 Densidade de ligações cruzadas

A Tabela 29 apresenta a densidade de ligações cruzadas total e específicas das formulações com diferentes teores de negro de fumo e plastificante. Comparando as formulações E1D e E1DO, que possuem o mesmo teor de negro de fumo, a Tabela 29 mostra que a formulação com maior teor de plastificante, E1D, apresenta menor densidade de ligações cruzadas total. A inserção de alto teor de plastificante no sistema elastomérico faz com que o número de pontos de cura por unidade de volume seja menor.

Tabela 29. Densidade de ligações cruzadas específicas das formulações com diferentes teores de NF e plastificante.

Formulações*	Densidade de ligações sulfídicas ($\times 10^{-4}$ mol cm $^{-3}$)				Distribuição de ligações sulfídicas (%)		
	Total	Mono	Di	Poli	Mono	Di	Poli
E1D	1,79	0,79	0,04	0,96	44	2	54
E1DO	2,79	1,34	0,04	1,41	48	1	51
E1DC	1,39	0,42	0,20	0,76	30	15	55
E1DCO	2,28	0,89	0,00	1,44	39	0	61

* Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **O** = sistema com redução no teor de plastificante; **C** = sistema com redução no teor de carga; **CO** = sistema com redução no teor de carga e plastificante.

Comparando as formulações E1D e E1DC, que possuem o mesmo teor de plastificante, o maior teor de NF na formulação E1D justifica a maior densidade de ligações cruzadas, uma vez que a reação de vulcanização pode ocorrer mais rapidamente [306]. A formulação E1DCO apresenta um valor de densidade de ligações cruzadas intermediário às demais formulações. De acordo com Chen

e colaboradores [307], utilizando cargas de tamanho de partícula menor, conseqüentemente maior área superficial, maior será a interação carga-polímero e a densidade de ligações cruzadas.

As formulações apresentadas na Tabela 29 foram vulcanizadas através do sistema eficiente utilizando um doador de enxofre como agente de vulcanização. Diante disto, conforme mencionado anteriormente, espera-se que o sistema EV leve a formação de ligações do tipo mono (80%) e poli e dissulfídicas (20%). Neste trabalho, as formulações apresentam entre 30 e 48% de ligação cruzada do tipo monossulfídica, ficando abaixo do esperado. Porém, os percentuais de ligação cruzada do tipo mono, di e polissulfídica das formulações E1DO, E1DC e E1DCO são semelhantes à formulação padrão E1D.

4.4.5 Propriedades dinâmico-mecânicas

A Figura 44 apresenta o módulo de armazenamento (E') e o módulo de perda (E'') como uma função da temperatura das formulações com diferentes teores de NF e plastificante. De forma similar à série dos diferentes sistemas de cura, todas as curvas mostram três distintas regiões: uma região vítrea de módulo elevado, uma zona de transição, e uma região borrachosa [215].

Fica evidenciado que as formulações E1D e E1DO apresentam módulo de armazenamento e de perda semelhantes na região vítrea, bem como as formulações E1DC e E1DCO. Isso indica que o plastificante não exerce um efeito significativo no material nesta região. Na região borrachosa, a formulação E1DO apresenta tanto E' quanto E'' superior às demais formulações, seguida pela formulação E1D, E1DCO e E1DC (Tabela 30). Portanto, E' e E'' aumentam com o aumento do teor de negro de fumo, como esperado pelo efeito de reforço das cargas [225, 306]. Além disto, este aumento é devido à maior densidade de ligações cruzadas da formulação E1DO, conforme apresentado na Tabela 29, uma vez que o módulo de armazenamento é diretamente proporcional ao grau de rigidez [243-246, 308]. Isto está de acordo com os resultados obtidos por McDonald e Hess [309], onde E' tende a aumentar com o aumento do teor de carga. Foi relatado que esta tendência está relacionada à mudança na dispersão da estrutura de BRb. Durante o processo de mistura, um tipo de estrutura elastômero-carga é formado, mais conhecido como borracha ocluída [306]. Esta estrutura tem grande influência durante a deformação, e caracteriza a carga quanto ao seu caráter reforçador ou não.

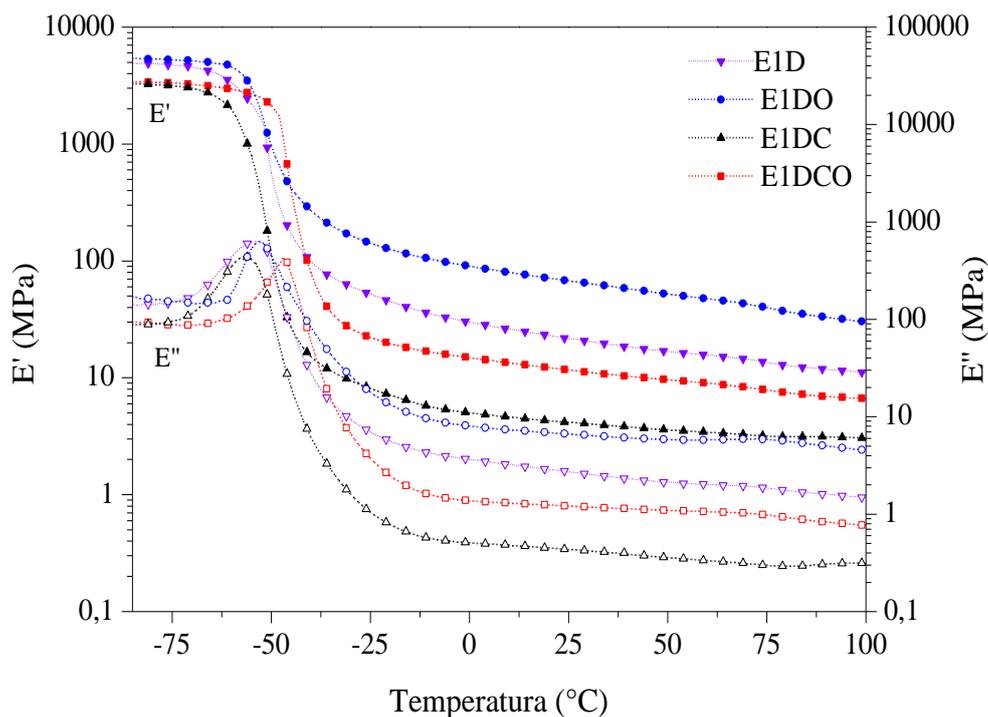


Figura 44. Influência dos diferentes teores de negro de fumo e plastificante sobre o comportamento do módulo de armazenamento (E') e módulo de perda (E'') das formulações.

* Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **O** = sistema com redução no teor de plastificante; **C** = sistema com redução no teor de carga; **CO** = sistema com redução no teor de carga e plastificante.

A Tabela 30 apresenta os valores de T_g obtidos a partir do pico da curva de fator de perda ($\tan \delta$) da análise de DMA (Figura 45) para as formulações com diferentes teores de NF e plastificante. Além da influência destes aditivos, a T_g das formulações tem relação direta com a densidade e com o tipo de ligações cruzadas. A cura do polímero exerce um efeito de aproximação das moléculas, reduz sua mobilidade e o número de terminais livres, fazendo com que haja um leve incremento na T_g [310]. Diante disto, a formulação E1DCO, que contém alta densidade de ligações cruzadas, conforme apresentado na Tabela 29, apresenta uma temperatura de transição vítrea maior em comparação às demais formulações. Como em sua composição foi utilizada uma carga de tamanho de partícula menor, a área superficial é grande e, então, a interação entre as moléculas de borracha e o negro de fumo aumenta. Como resultado, os segmentos da cadeia são imobilizados e a flexibilidade é reduzida, elevando a T_g [146, 306]. Comparando a formulação E1DCO com a E1DO, que contém o mesmo teor de plastificante, mas diferentes teores de negro de fumo, um maior teor de carga (E1DO) implica em mais alta densidade de ligações cruzadas, porém a T_g foi deslocada para uma temperatura mais baixa. Isto pode ser em decorrência do excesso de negro de fumo,

aumentando a concentração de aglomerados, ou seja, o teor de NF e plastificante não influenciou a T_g quando variados separadamente.

Tabela 30. O efeito dos diferentes teores de NF e plastificante nas propriedades dinâmico mecânicas das formulações.

Formulações*	E' a 25 °C (MPa)	E' a 70 °C (MPa)	T_g (°C)
E1D	21,8	14,4	-49
E1DO	67,6	42,8	-49
E1DC	4,2	3,3	-49
E1DCO	11,7	8,3	-43

* Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **O** = sistema com redução no teor de plastificante; **C** = sistema com redução no teor de carga; **CO** = sistema com redução no teor de carga e plastificante.

Além disto, as formulações contêm um percentual maior de ligações cruzadas do tipo polissulfídica, conforme mostrado na Tabela 29. Por serem ligações mais longas, possibilitam um maior movimento dos segmentos de cadeia quando os elastômeros são sujeitos à tensão mecânica.

A $\tan \delta$ é uma razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento e corresponde à perda de energia, na forma de calor, por energia absorvida e retornada pelo sistema por unidade de ciclo. Com o aumento da temperatura, o fator de perda passa por um máximo na região de transição e diminui na região borrachosa. O fator de perda é baixo abaixo da T_g , pois os segmentos de cadeia não possuem mobilidade naquela região. Abaixo da T_g , as deformações são primeiramente elásticas, e os movimentos moleculares são apenas de vibrações de curta ordem. Acima da T_g , o fator de perda é baixo porque os segmentos moleculares estão livres para se mover. O fator de perda é alto na região de transição, em função do início do movimento micro-Browniano das macromoléculas e relaxação de tensões, embora nem todos os segmentos sejam capazes de participar de tal relaxação juntos [243]. Como claramente mostrado na Figura 45, a $\tan \delta_{\max}$ diminui com o aumento no teor de carga [306, 311], portanto, a formulação E1DO apresenta a menor $\tan \delta_{\max}$, seguida pelas formulações E1D, E1DCO e E1DC. Analisando a largura dos picos de $\tan \delta$ para as diferentes composições pode-se verificar que as formulações com menor teor de negro de fumo apresentam picos mais estreitos, E1DC e E1DCO, indicando homogeneidade, ou seja, boa dispersão das partículas de negro de fumo [312], principalmente na formulação E1DCO que apresenta maior interação borracha-carga. O efeito do negro de fumo nas propriedades dinâmico-mecânicas é função principalmente do estado de dispersão, tanto em relação ao tamanho e número de partículas, quanto da distância de separação entre eles e sua distribuição [313].

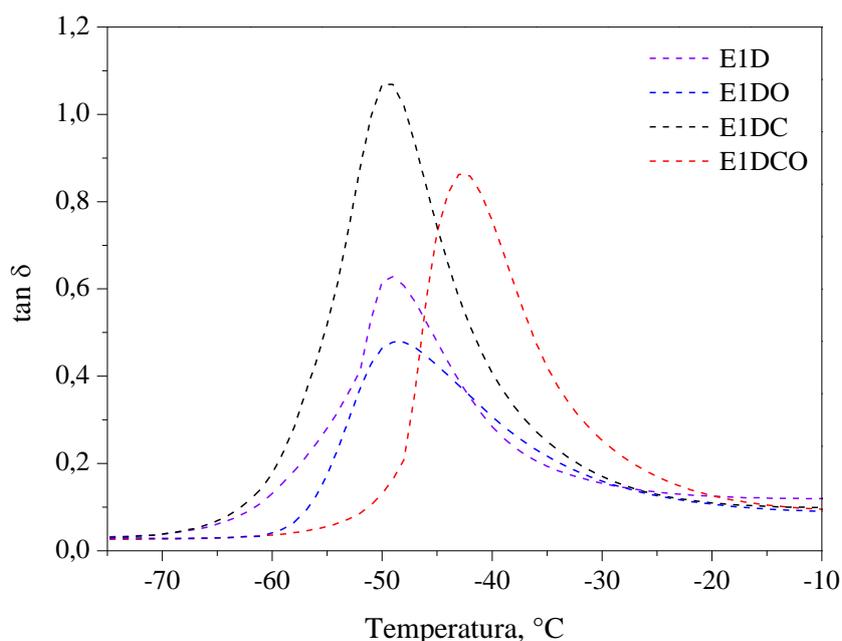


Figura 45. Curvas de $\tan \delta$ das formulações com diferentes teores de NF e plastificante.

* Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **O** = sistema com redução no teor de plastificante; **C** = sistema com redução no teor de carga; **CO** = sistema com redução no teor de carga e plastificante.

4.4.6 Propriedades físico-mecânicas

O efeito da variação nos teores de negro de fumo e plastificante nas propriedades mecânicas das formulações de EPDM é apresentado na Tabela 31.

Tabela 31. Propriedades mecânicas das formulações vulcanizadas com diferentes teores de carga e plastificante.

Propriedades	Formulações*			
	E1D	E1DO	E1DC	E1DCO
Dureza (Shore A)	63 ± 1	82 ± 1	43 ± 1	60 ± 1
Densidade (g cm^{-3})	1,133	1,177	1,017	1,065
Resistência ao rasgamento (kN m^{-1})	$41 \pm 2,6$	$46 \pm 2,4$	$25 \pm 1,4$	$40 \pm 1,5$

* Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **O** = sistema com redução no teor de plastificante; **C** = sistema com redução no teor de carga; **CO** = sistema com redução no teor de carga e plastificante.

A dureza e a densidade da formulação E1DO é maior devido ao maior teor de carga e menor teor de plastificante presente nesta composição [314]. Quanto maior for o teor de carga presente, mais forte será a estrutura de rede e, conseqüentemente, maior será o valor de dureza

[284]. Além disto, a dureza é proporcional à quantidade de ligações cruzadas formadas durante o processo de vulcanização [45]. Estes resultados estão corroborando os resultados de torque máximo (M_H) e módulo de armazenamento (E'). Em contrapartida, a formulação E1DC apresenta os menores valores de dureza e densidade, devido ao menor teor de negro de fumo e maior teor de plastificante.

O maior teor de negro de fumo pode obstruir o caminho do rasgamento mais efetivamente do que para composições com teor de carga menor. Portanto, os valores de resistência ao rasgamento são maiores para as formulações que contêm um teor maior de negro de fumo. Esta propriedade aumenta com o aumento da densidade de ligações cruzadas, mas existe uma limitação que é o enfraquecimento causado pelo enrijecimento para altas densidades de ligação cruzada. A flexibilidade das ligações polissulfídicas é essencial para compensar esse enfraquecimento, reduzindo a ocorrência de concentrações de tensão [143, 250, 315]. Assim, a maior resistência ao rasgamento observada para a formulação E1DO seguida pela formulação E1D está associada ao maior teor de carga. A formulação E1DCO apresenta valor de resistência ao rasgamento semelhante às formulações E1D e E1DO, sendo isto atribuído a maior densidade de ligações cruzadas total e polissulfídicas presentes neste material, Tabela 29, fazendo com que a borracha suporte maiores deformações sem ruptura. A melhor resistência ao rasgamento também pode ser atribuída à distribuição uniforme da carga na matriz polimérica, que ficou em torno de 99% para as formulações, conforme mostrado na Tabela 26.

A Figura 46 apresenta os valores de resistência à tração das formulações vulcanizadas com diferentes teores de NF e plastificante. O mecanismo de reforço pode ser explicado como segue. Uma amostra de polímero tem desigual distribuição de comprimento de cadeia entre as reticulações. Quando uma amostra sem carga é submetida à tensão, as cadeias mais curtas se romperão primeiro, seguidas pelas mais próximas tensionadas, levando a uma distribuição desigual da tensão. No caso de amostras com carga, as cadeias mais tensionadas entre duas partículas de negro de fumo deslizam para aliviar a tensão causada pelo alongamento. A segunda cadeia compartilha a força imposta quase que igualmente. Esta distribuição homogênea na tensão fornece uma melhora na tensão de ruptura [316].

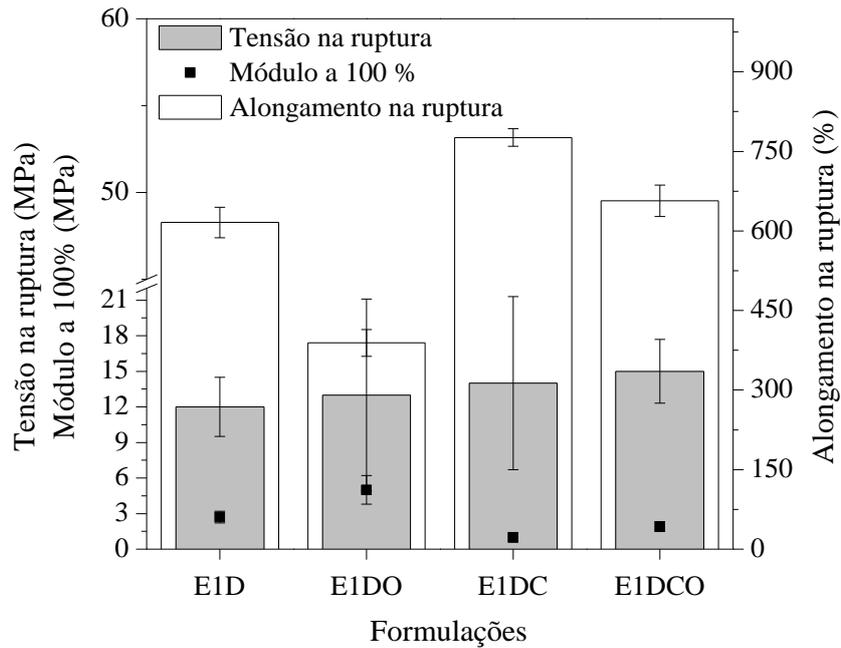


Figura 46. Resistência à tração das formulações vulcanizadas com diferentes teores de NF e plastificante.

* Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **O** = sistema com redução no teor de plastificante; **C** = sistema com redução no teor de carga; **CO** = sistema com redução no teor de carga e plastificante.

Uma figura esquemática do processo de deslizamento é apresentada na Figura 47, mostrando três cadeias de diferentes comprimentos entre duas partículas de negro de fumo na direção da tensão.

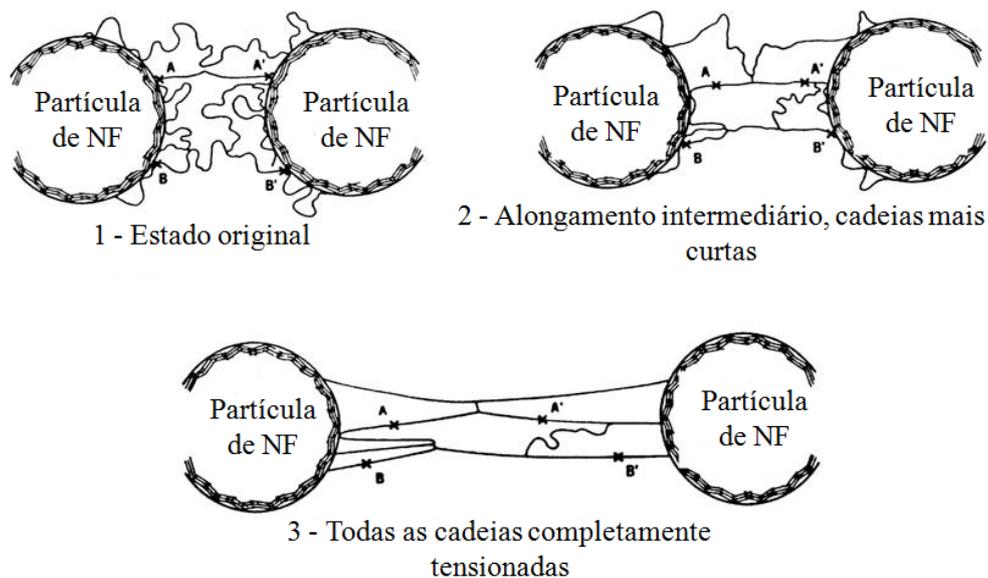


Figura 47. Modelo de deslizamento molecular do mecanismo de reforço. Adaptado de [248].

À medida que o processo de alongamento avança do estágio 1, a primeira cadeia desliza nos pontos de conexão A e A' até a cadeia 2 entre os pontos B e B' (estágio 2). Finalmente o estágio 3 é alcançado no qual todas as cadeias são tensionadas no seu máximo e compartilham a carga imposta [248].

Conforme apresentado na Figura 46, a utilização de um teor de carga de 110 phr nas formulações E1D e E1DO pode levar a um maior número de aglomerados na matriz polimérica, que atuam como pontos de concentração de tensão, diminuindo a resistência do material. Além disto, o menor valor de tensão na ruptura da formulação E1D pode ser atribuído à diminuição das interações entre as macromoléculas do elastômero, efeito este denominado de teoria do gel [25, 165]. A teoria do gel tem por base o fato de que as moléculas do plastificante, ao localizarem-se entre as macromoléculas do elastômero diminuem as interações polímero-polímero e conseqüentemente a resistência mecânica dos materiais [25, 165].

Comparando as formulações E1D e E1DO que possuem o mesmo teor de NF, 110 phr, na formulação onde há um menor teor de plastificante (E1DO), a distância entre os aglomerados de negro de fumo é pequena, o que leva a uma maior interação carga-carga [148] que, conseqüentemente, aumenta o módulo a 100%. O conceito de módulo pode ser aproximado ao conceito de rigidez da composição elastomérica, sendo que quanto maior o valor do módulo, maior a tensão necessária para levar o material a uma deformação específica. Portanto, a mesma tendência foi observada para a dureza, onde a formulação E1DO também apresentou maior valor em comparação à formulação E1D [203]. Em contrapartida, um menor alongamento é observado e isto pode ser atribuído ao efeito reforçante do negro de fumo em proporcionar maior rigidez ao vulcanizado [289, 290]. A formulação E1DC apresenta o maior valor de alongamento, sendo isto atribuído ao alto teor de plastificante em sua composição, menor teor de carga, bem como a menor densidade de ligações cruzadas, tornando o composto menos rígido [317], conseqüentemente reduzindo o módulo a 100%.

O efeito de reforço da carga aumenta com o aumento da área superficial, uma vez que cargas de tamanho de partícula menor terão maior eficiência na transferência de tensão da matriz para a carga [318]. Portanto, o uso exclusivo do negro de fumo de menor tamanho de partícula, N550 em comparação à combinação N550 e N772, oferece à formulação E1DCO melhor tensão na ruptura. Esta melhora na tensão de ruptura também pode ser atribuída à maior proporção de ligações cruzadas polissulfídicas na formulação E1DCO, conforme mostrado na Tabela 29. Tais formulações exibem maior valor de tensão na ruptura do que formulações contendo ligação C-C ou ligações cruzadas monossulfídicas. Ligações cruzadas de mais baixa energia de ligação do que as ligações na cadeia principal do polímero são consideradas por contribuir com o aumento na tensão na ruptura

das composições, devido à habilidade destas fracas ligações cruzadas aliviarem altas concentrações de tensão localizadas [319]. A ordem de energia de ligação destas ligações cruzadas é: C-C > monossulfídica > dissulfídica > polissulfídica [107]. Além disto, os resultados obtidos por Hamza [5] mostraram que a tensão de ruptura aumenta bruscamente com teores de negro de fumo até 40 phr e, então, começa a diminuir em teores de carga relativamente altos (50 phr).

4.4.7 Resistência ao envelhecimento térmico

A estabilidade térmica das formulações contendo diferentes teores de NF e plastificante foi investigada submetendo-as a um processo de envelhecimento térmico em estufa de circulação de ar a 70 °C e 120 °C, sendo esta última a temperatura de aplicação do artefato de borracha. Após este procedimento, foi analisada a dureza, a resistência ao rasgamento e a resistência à tração das formulações. As Figuras 48 a 51 apresentam estes resultados. Como observado nas 48 a 51(a), a dureza aumenta gradativamente com o aumento do tempo de exposição a 70 °C e 120 °C, sendo o aumento mais acentuado na temperatura de 120 °C. A explicação para este fato é devido à formação de ligações cruzadas adicionais nas formulações com o envelhecimento térmico. Este aumento está relacionado à formação de espécies radiculares no polímero e, conseqüentemente, à formação de novas ligações cruzadas [320, 321].

A resistência ao rasgamento, relacionado à energia na ruptura, aumenta com pequenos aumentos na densidade de ligações cruzadas até um limite, a partir do qual esta propriedade é reduzida devido à formação de ligações cruzadas adicionais. Isto porque a energia na ruptura é uma propriedade relacionada à histerese, a qual diminui com o aumento da densidade de ligações cruzadas [209]. De forma geral, este é o comportamento observado para as formulações com diferentes teores de NF e plastificante.

Há diversos métodos desenvolvidos para monitorar as condições de envelhecimento das borrachas. A tensão de ruptura e o alongamento na ruptura são dois parâmetros capazes de indicar as propriedades mecânicas remanescentes [322, 323]. A tensão de ruptura das formulações com diferentes teores de negro de fumo e plastificante não sofreu alteração com o envelhecimento prolongado na temperatura de 70 °C. Porém, quando as formulações foram submetidas à temperatura de 120 °C, a propriedade teve um leve incremento. Este resultado foi contrário ao observado em diversos trabalhos na literatura [1, 212, 246, 257, 324], nos quais a tensão de ruptura reduziu com o envelhecimento térmico. Uma possível explicação para justificar este resultado pode ser atribuída à resistência térmica do EPDM [49, 50, 325].

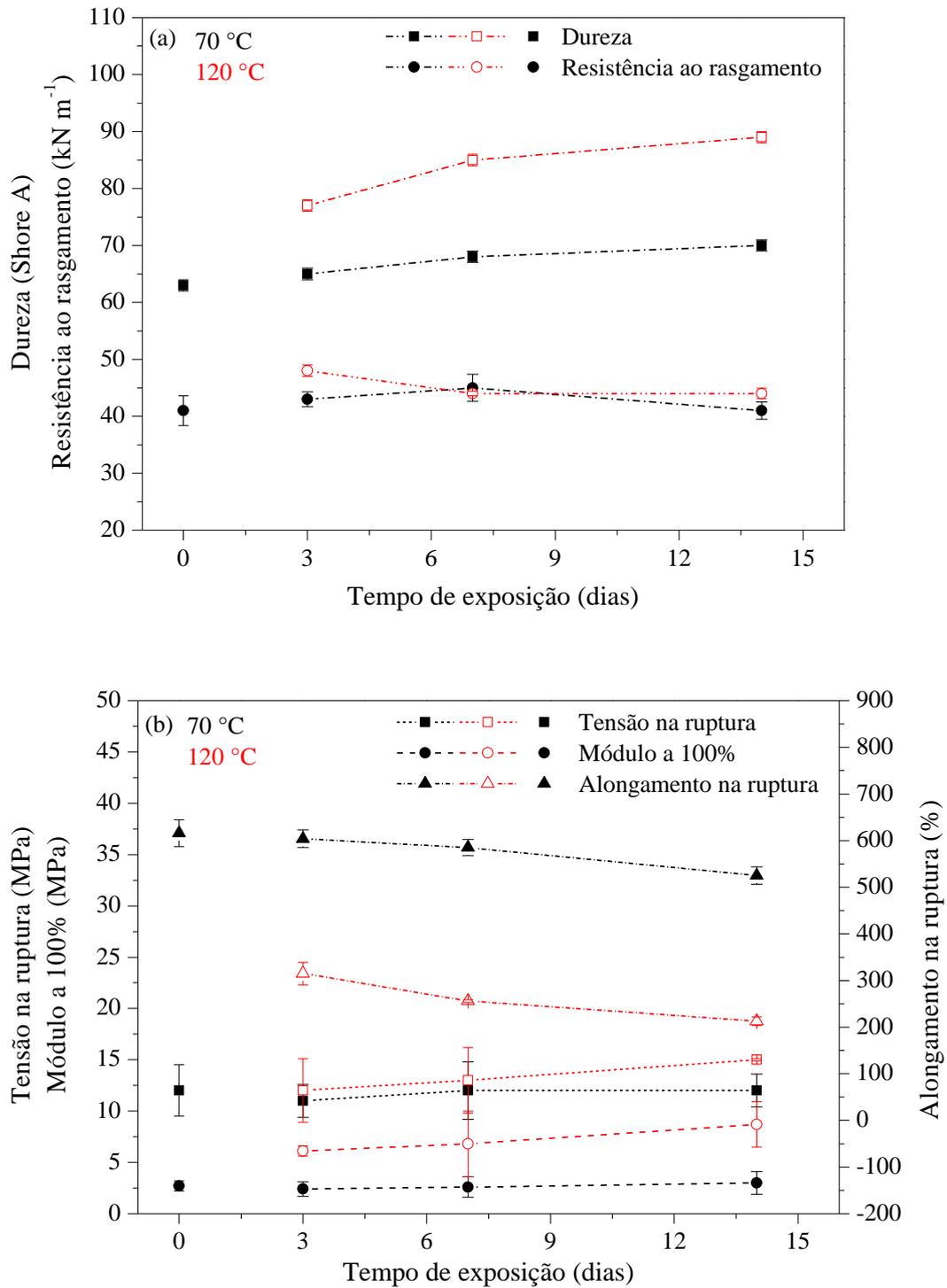


Figura 48. Propriedades mecânicas da formulação E1D, vulcanizada com doador de enxofre e utilizando 110 phr de NF e 50 phr de plastificante, exposto ao envelhecimento em estufa: (a) Dureza e resistência ao rasgamento e (b) Resistência à tração.

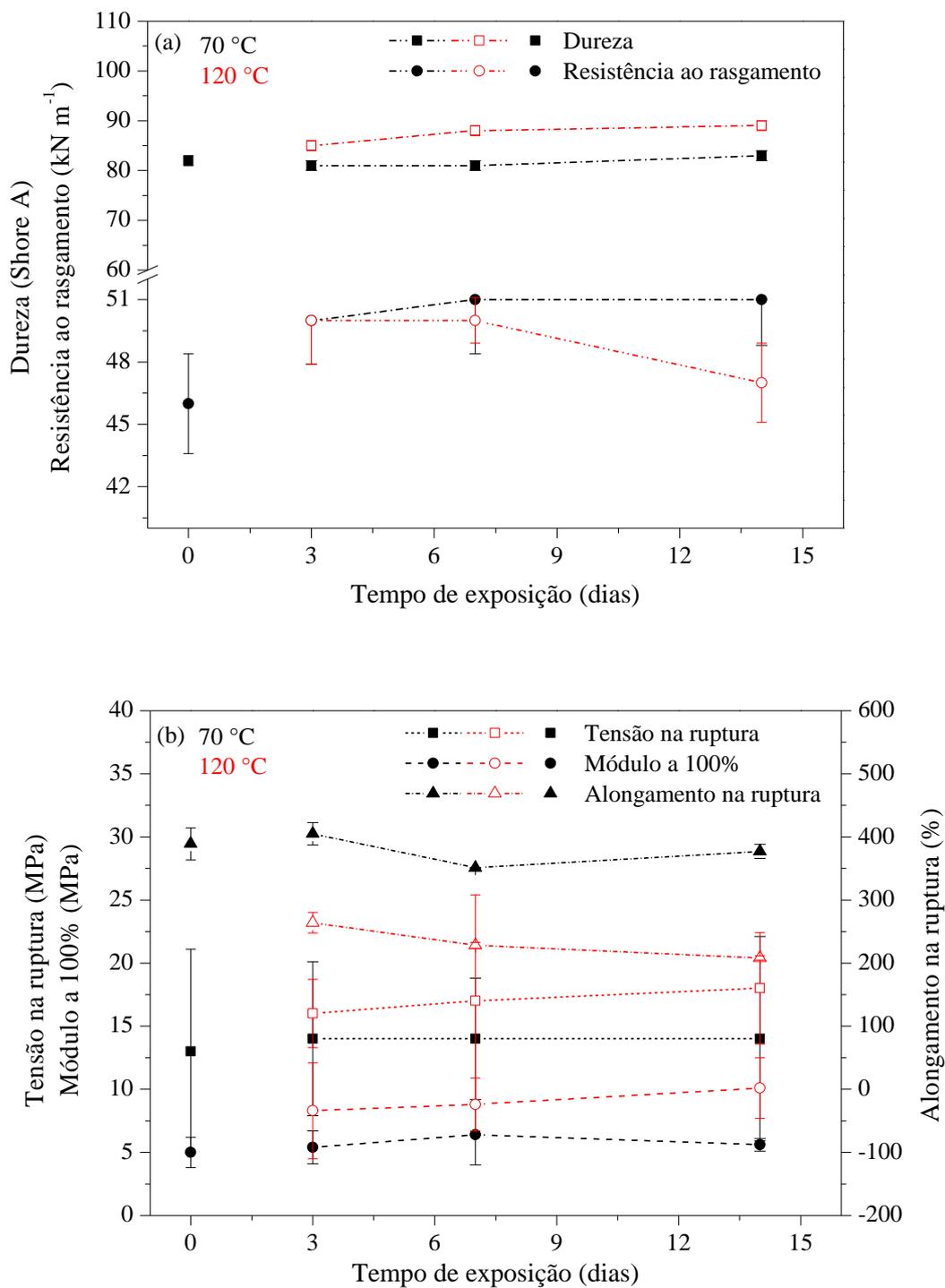


Figura 49. Propriedades mecânicas da formulação E1DO, vulcanizada com doador de enxofre e utilizando 110 phr de NF e 15 phr de plastificante, exposto ao envelhecimento em estufa: (a) Dureza e resistência ao rasgamento e (b) Resistência à tração.

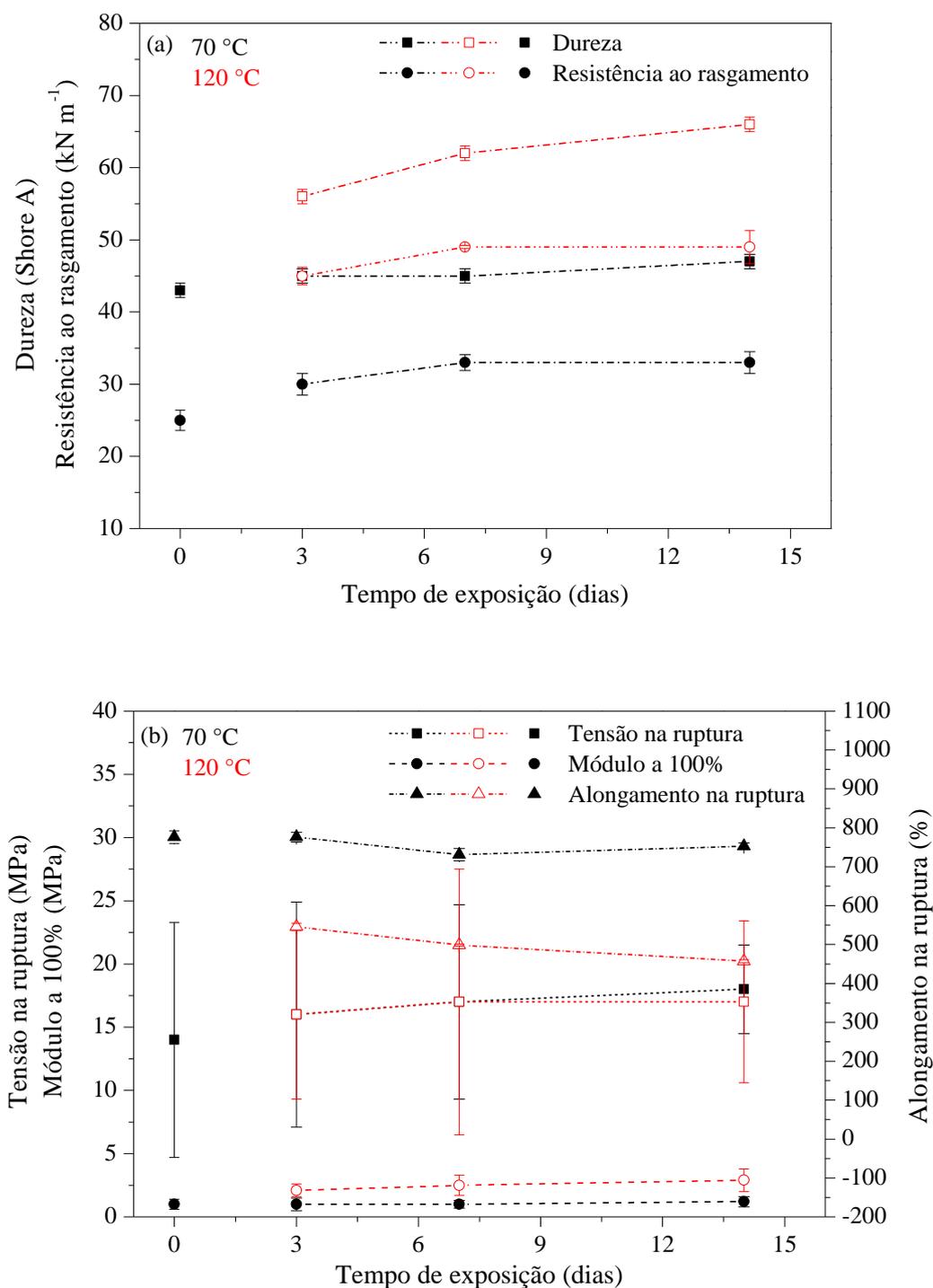


Figura 50. Propriedades mecânicas da formulação E1DC, vulcanizada com doador de enxofre e utilizando 50 phr de NF e 50 phr de plastificante, exposto ao envelhecimento em estufa: (a) Dureza e resistência ao rasgamento e (b) Resistência à tração.

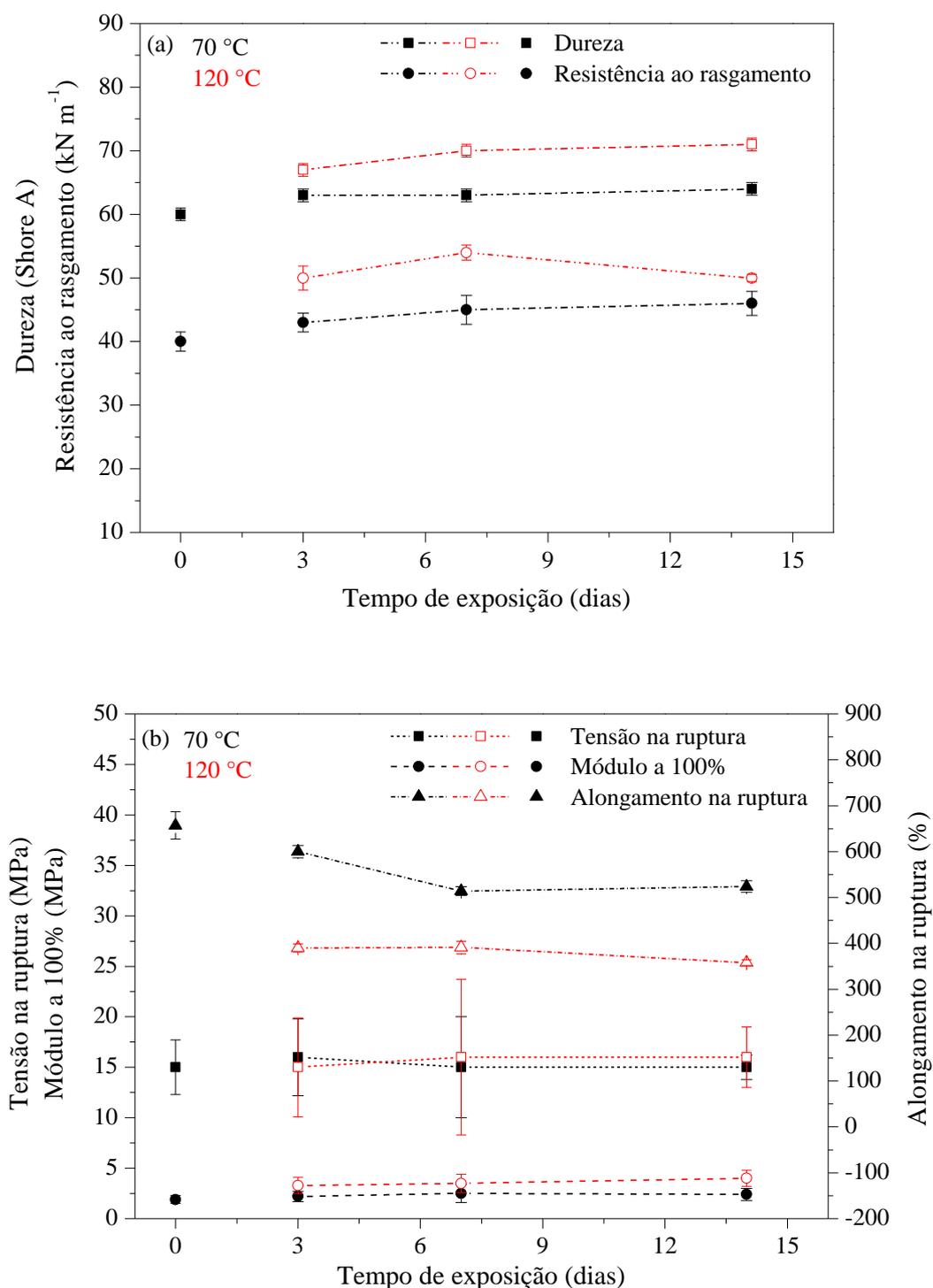


Figura 51. Propriedades mecânicas da formulação E1DCO, vulcanizada com doador de enxofre e utilizando 50 phr de NF e 15 phr de plastificante, exposto ao envelhecimento em estufa: (a) Dureza e resistência ao rasgamento e (b) Resistência à tração.

A propriedade de módulo a 100% apresenta comportamento semelhante para todas as formulações, sendo que a 120 °C, as formulações E1D e E1DO mostram um aumento. Isto pode estar relacionado à maior densidade de ligações cruzadas destas formulações, conforme mostrado na Tabela 32. O aumento na densidade de ligações cruzadas atua no sentido de aumentar a energia necessária para a deformação e reduzir o alongamento pela diminuição do comprimento das cadeias poliméricas entre os pontos de ligação cruzada [107].

Todas as formulações com diferentes teores de negro de fumo e plastificante apresentam redução nos resultados de alongamento na ruptura com o envelhecimento, sendo este decréscimo mais acentuado na temperatura de 120 °C, como resultado da reduzida flexibilidade da matriz elastomérica. Além disto, esta redução é atribuída ao aumento na heterogeneidade da rede reticulada causada pelo rápido aumento na densidade de ligações cruzadas destas formulações envelhecidas em elevadas temperaturas [1].

As formulações desta série foram curadas através do sistema de vulcanização eficiente utilizando um doador de enxofre como agente de vulcanização. O sistema de vulcanização eficiente é caracterizado por gerar materiais de alta resistência térmica, uma vez que este sistema produz uma rede contendo uma maior proporção de ligações mono e dissulfídicas, termicamente estáveis [13, 266]. Esta é uma possível explicação para os resultados obtidos, pois, de forma geral, as formulações apresentam comportamento semelhante ao longo do tempo de envelhecimento. Porém, a formulação E1DCO apresenta uma melhor retenção das propriedades, conforme apresentado na Figura 52. Geralmente, o valor de retenção das propriedades está próximo a 100%, significando que o vulcanizado tem boa resistência ao envelhecimento [271]. De acordo com Mostafa e colaboradores [258], com o aumento do teor de negro de fumo, a resistência ao envelhecimento diminui, sendo isto atribuído ao fato que o NF acelera a captura de oxigênio das composições curadas por enxofre/doador de enxofre e a reação é acompanhada por rápida degradação da borracha. Portanto, a rede de NF age como um catalisador da reação de oxidação. Além disto, a formulação E1DCO apresenta maior resistência à degradação térmica devido à maior interação borracha-carga como apresentado na Tabela 28.

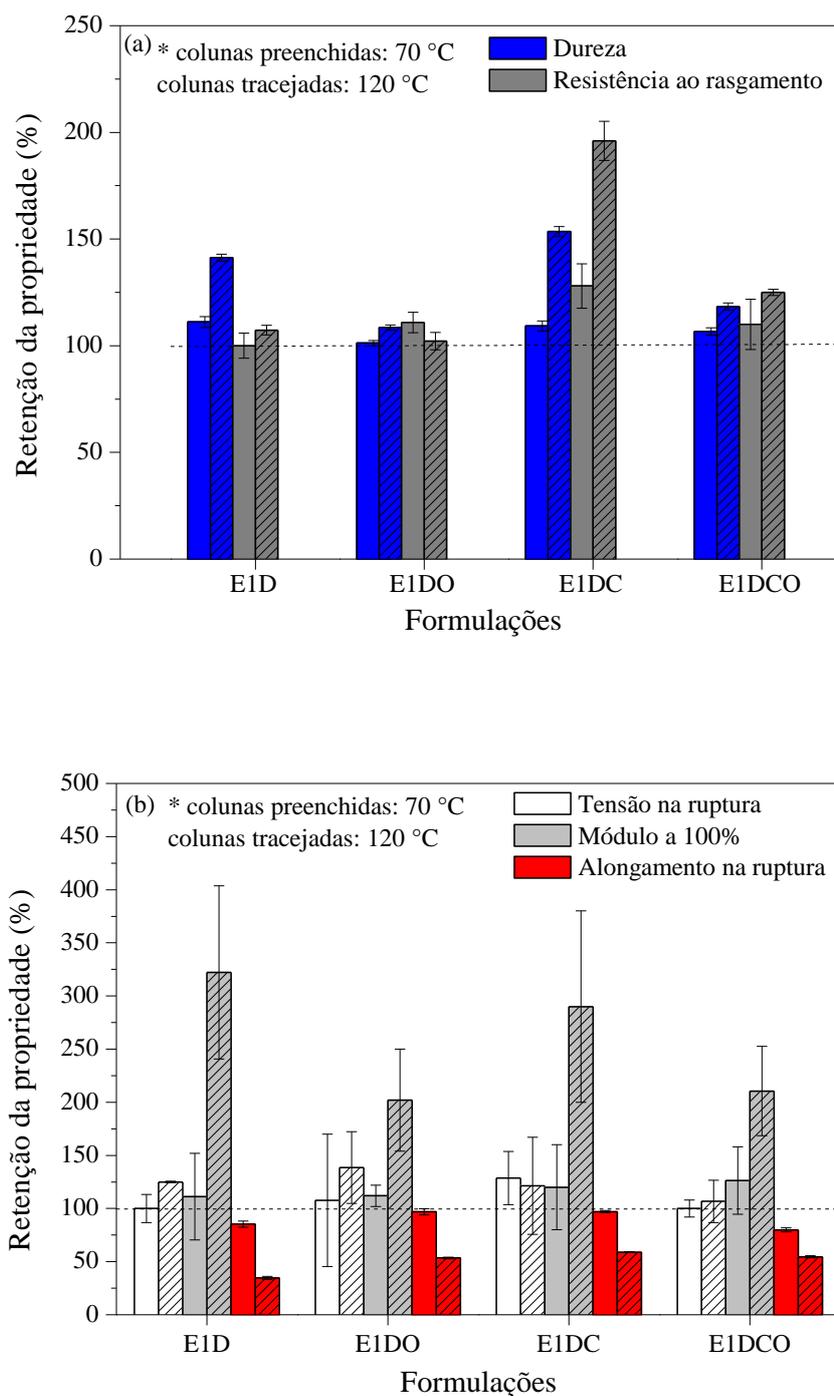


Figura 52. Retenção percentual das propriedades mecânicas das formulações após 14 dias de envelhecimento em estufa: (a) Dureza e resistência ao rasgamento e (b) Resistência à tração.

* Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **O** = sistema com redução no teor de plastificante; **C** = sistema com redução no teor de carga; **CO** = sistema com redução no teor de carga e plastificante.

O envelhecimento da composição elastomérica é um processo no qual a borracha perde parte da flexibilidade e elasticidade com o tempo, devido a reações químicas que ocorrem entre a

borracha e seu ambiente. Estas reações podem mudar o comprimento da cadeia polimérica, a densidade de ligações cruzadas e/ou estrutura química [76]. Portanto, a mudança na densidade de ligações cruzadas desenvolve um papel importante para explicar a deterioração das propriedades dos materiais que resultam do envelhecimento térmico. A variação da densidade de ligações cruzadas com o envelhecimento térmico é apresentada na Tabela 32.

Tabela 32. Variação da densidade de ligações cruzadas das formulações com o envelhecimento térmico.

Densidade de ligações cruzadas total ($\times 10^{-4}$ mol cm^{-3})	Formulações*			
	E1D	E1DO	E1DC	E1DCO
Não envelhecido	1,79	2,79	1,39	2,28
Envelhecido a 70°C/3 dias	3,06 (70%)	5,00 (79%)	2,71 (95%)	4,00 (75%)
Envelhecido a 70°C/14 dias	3,02 (68%)	4,81 (72%)	2,30 (66%)	4,28 (88%)
Envelhecido a 120°C/3 dias	3,54 (98%)	4,42 (58%)	2,37 (71%)	3,27 (43%)
Envelhecido a 120°C/14 dias	6,00 (235%)	5,17 (85%)	3,35 (141%)	4,05 (78%)

* Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **O** = sistema com redução no teor de plastificante; **C** = sistema com redução no teor de carga; **CO** = sistema com redução no teor de carga e plastificante.

Como esperado, os valores de densidade de ligações cruzadas aumentam com o aumento da temperatura de envelhecimento. Este aumento pode ser explicado pelas reações de pós-cura e de reticulação oxidativa [264]. Quando as formulações foram expostas a temperaturas elevadas (120°C), a densidade de ligações cruzadas aumentou, especialmente na formulação E1D, indicando uma menor resistência ao envelhecimento térmico [114, 275]. Na formulação E1D, o maior teor de carga, se comparado às formulações E1DC e E1DCO, implica em aumento na taxa de transferência de calor [306, 307] e, com isto, há a possibilidade de que o processo de cura seja estimulado.

A Figura 53 apresenta a deformação permanente à compressão (DPC) das formulações vulcanizadas com diferentes teores de NF e plastificante. A DPC foi determinada com o objetivo de avaliar a deformação residual após remoção da carga de compressão [166, 272, 326]. Quanto menor o percentual da deformação permanente à compressão, melhor é a propriedade [216]. Os valores de DPC a 70 °C foram semelhantes para as formulações, e considerados baixos. A cadeia principal do polímero EPDM saturada é um dos principais fatores para a superior estabilidade oxidativa e boa resistência ao intemperismo, sendo isto a explicação para justificar esse comportamento [327]. A formulação E1DCO apresenta uma menor deformação permanente à compressão a 120°C. Com o envelhecimento a 120 °C, a formulação E1DCO aumentou a densidade de ligações cruzadas e em

relação às demais formulações foi a que apresentou menor variação na densidade de ligações cruzadas com o envelhecimento. Adicionalmente, a interação borracha-carga restringiu o movimento das cadeias, tornando a borracha menos sensível a qualquer tensão aplicada [5, 248] e promovendo a recuperação elástica da deformação imposta. Porém, a resistência à compressão assim como outras propriedades mecânicas não é função apenas da densidade de ligações cruzadas, mas também do tipo de ligação formada. Desta forma, a formulação E1DO, além de apresentar maior densidade de ligações cruzadas total, a formação de ligação cruzada monossulfídica também é maior, as quais são mais resistentes à deformação permanente à compressão [45].

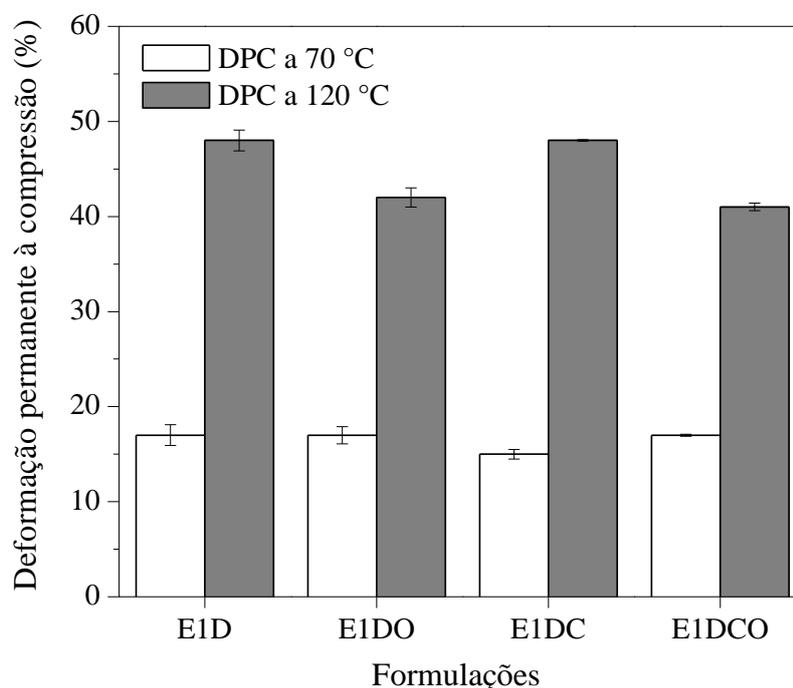


Figura 53. Deformação permanente à compressão das formulações vulcanizadas com diferentes teores de NF e plastificante.

* Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **O** = sistema com redução no teor de plastificante; **C** = sistema com redução no teor de carga; **CO** = sistema com redução no teor de carga e plastificante.

Por ser uma propriedade avaliada sob envelhecimento térmico, a DPC depende da resistência ao calor do respectivo plastificante, uma vez que quanto maior a volatilidade deste, maiores são os valores de DPC esperados [328]. Desta forma, este fenômeno pode ter contribuído para piores resultados de DPC a 120 °C das formulações E1D e E1DC por conterem maior teor de plastificante.

A deformação à compressão também foi avaliada através do ensaio de fluência por compressão e os resultados são apresentados na Figura 54. As formulações E1DO e E1DC mostram a maior deformação à compressão e uma menor recuperação da deformação (Tabela 33). Na formulação E1DC, a combinação de alto teor de plastificante e menor teor de carga justifica o resultado obtido. O maior teor de plastificante aumenta a fluência e diminui a T_g , promovendo um efeito de diluição do polímero. Estes efeitos, conforme Tobolsky [329], diminuem a recuperação da deformação. Além disto, a maior deformação à compressão pode ser atribuída a menor densidade de ligações cruzadas que também explica o maior resultado de alongamento na ruptura [177].

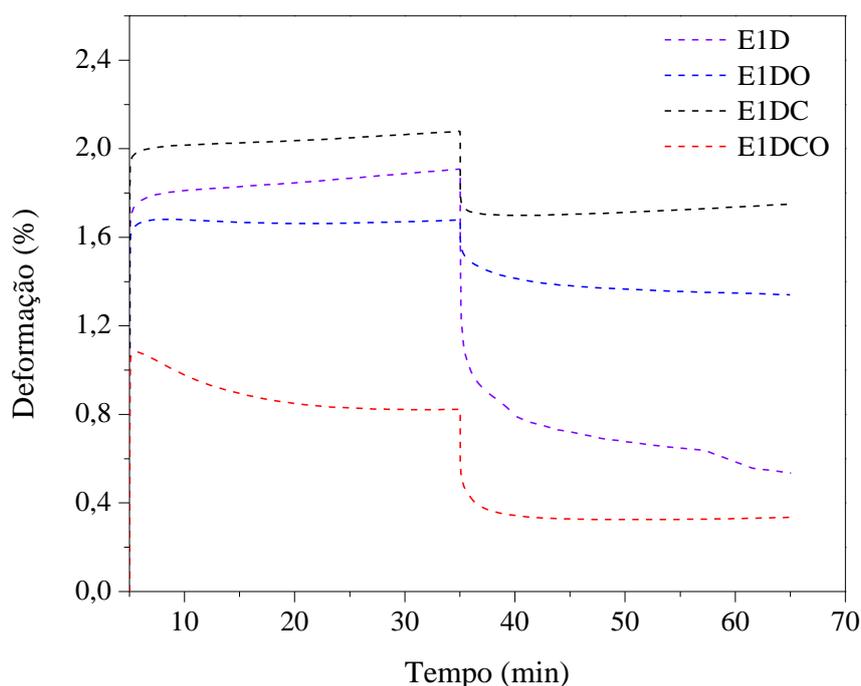


Figura 54. Fluência e recuperação das formulações vulcanizadas com diferentes teores de NF e plastificante.

* Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **O** = sistema com redução no teor de plastificante; **C** = sistema com redução no teor de carga; **CO** = sistema com redução no teor de carga e plastificante.

A formulação E1D apresenta a melhor recuperação da deformação após 30 min da retirada da carga, conforme Tabela 33. Isto pode ser devido ao alto teor de carga em sua composição. O negro de fumo inibe o deslizamento das cadeias da borracha, melhorando a recuperação da deformação e diminuindo a deformação à compressão [281]. A formulação E1DCO apresentou um valor intermediário de recuperação da deformação em relação às demais formulações, sendo isto

atribuído à maior interação borracha-carga, conforme apresentado na Tabela 28, e a utilização de negro de fumo de menor tamanho de partícula e, conseqüentemente maior área superficial. Isto está de acordo com o obtido por Triebel [330].

Tabela 33. Deformação recuperável calculada das formulações vulcanizadas com diferentes teores de NF e plastificante.

Formulações*	Deformação recuperável (%)
E1D	71,5
E1DO	20,1
E1DC	15,8
E1DCO	59,3

* Codificação das formulações: **E1** = EPDM 7550; **D** = sistema de vulcanização por doador de enxofre; **O** = sistema com redução no teor de plastificante; **C** = sistema com redução no teor de carga; **CO** = sistema com redução no teor de carga e plastificante.

4.4.8 Conclusões parciais

A formulação E1DO, que possui a mesma quantidade de carga que a formulação padrão, porém com o teor reduzido de plastificante (15 phr) foi a que apresentou, de maneira geral, uma grande perda nas propriedades com elevado valor de torque mínimo, viscosidade Mooney, torque máximo, dureza, módulo a 100%, conseqüentemente menor alongamento. Isto pode ser atribuído a maior densidade de ligações cruzadas tornando o composto extremamente rígido. Além disto, a formulação E1DO apresentou elevada interação carga-carga e, conseqüentemente, maior quantidade de aglomerados de carga na matriz elastomérica.

A formulação que apresentou melhores propriedades foi a formulação E1DCO. Esta formulação apresentou um valor de tensão na ruptura 25% maior em relação à formulação padrão e 15% a menos de deformação permanente à compressão a 120 °C. Além disto, esta formulação apresentou um aprimoramento quanto à estabilidade térmica em relação à formulação padrão, sendo isto justificado através da alta interação borracha-carga.

5 CONCLUSÕES

Partindo de uma formulação padrão para aplicação em temperaturas elevadas e de baixa deformação permanente à compressão, inicialmente, este trabalho permitiu avaliar comparativamente, através das propriedades reométricas e físico-mecânicas composições de EPDM diferentes entre si quanto ao teor de eteno, propeno e dieno do elastômero. De forma geral, estas formulações apresentaram valores muito próximos de t_{s2} , t_{90} e CRI, visto que o sistema de cura utilizado foi o mesmo. Uma diferença significativa foi constatada na formulação E1D que apresentou maior valor de módulo a 100%, tensão na ruptura e menor deformação permanente à compressão, sendo estas as propriedades de interesse para aplicação proposta. Portanto, a sequência do trabalho foi dada utilizando o EPDM 7550 como polímero base, e a formulação E1D foi selecionada como formulação padrão.

Através da análise das propriedades reométricas e físico-mecânicas, a adição de aditivos estabilizantes primários não ocasionou variação significativa nas propriedades, bem como não melhorou a resistência ao envelhecimento termo-oxidativo em comparação à formulação sem qualquer tipo de aditivo para justificar uma alteração de formulação padrão.

A incorporação de um doador de enxofre na composição E1D e a utilização de um sistema de cura eficiente proporcionou à formulação uma melhor resistência térmica e a densidade de ligações cruzadas foi suficiente para manter a integridade mecânica, levando a um valor intermediário de torque máximo, dureza, tensão na ruptura, módulo a 100% e, conseqüentemente maior valor de alongamento na ruptura, e de tal forma que o composto suporte carga e apresente recuperação após deformação. Em temperatura elevada (120 °C), a formulação E1P, curada com peróxido, apresentou menor valor de DPC devido a maior estabilidade térmica das ligações C-C, porém as demais propriedades como alongamento, resistência ao rasgamento e à tração, também requeridas para aplicação do produto, não justificam uma alteração de composição padrão.

Diante das variações realizadas, a formulação que apresentou um melhor balanço de propriedades à aplicação sugerida e que em relação à formulação padrão (E1D) mostrou um aprimoramento nas propriedades de deformação permanente à compressão a 120 °C, resistência ao envelhecimento térmico e alta interação borracha-carga foi a formulação E1DCO. Além disto, este resultado pode ser interessante à indústria da borracha, pois um menor custo é atrelado ao produto, uma vez que esta formulação contém um teor de carga e plastificante menor que a formulação padrão.

6 REFERÊNCIAS

- [1] N. Ning, Q. Ma, Y. Zhang, L. Zhang, H. Wu, M. Tian *Polymer Degradation and Stability*, **102**, 1-8, 2014.
- [2] C. Gamlin, N. Dutta, N. Roy-Choudhury, D. Kehoe, J. Matisons *Thermochimica Acta*, **367–368**, 185-193, 2001.
- [3] R. Winters, W. Heinen, M. A. L. Verbruggen, J. Lugtenburg, M. van Duin, H. J. M. de Groot *Macromolecules*, **35**, 1958-1966, 2002.
- [4] C. D. Gamlin, N. K. Dutta, N. R. Choudhury *Polymer Degradation and Stability*, **80**, 525-531, 2003.
- [5] S. S. Hamza *Polymer Testing*, **17**, 131-137, 1998.
- [6] R. A. Orza, P. C. M. M. Magusin, V. M. Litvinov, M. van Duin, M. A. J. Michels *Macromolecules*, **40**, 8999-9008, 2007.
- [7] S. Mitra, A. Ghanbari-Siahkali, P. Kingshott, H. K. Rehmeier, H. Abildgaard, K. Almdal *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 69-80, 2006.
- [8] J. S. Dick, How to improve rubber compounds: 1500 experimental ideas for problem. Hanser Gardner Publications, Inc.: Ohio, 2004.
- [9] N. S. Allen, Degradation and estabilization of polyolefins. Applied science publishers: London, 1983.
- [10] Y. Wang, S. Wang, C. Bian, Y. Zhong, X. Jing *Polymer Degradation and Stability*, **111**, 239-246, 2015.
- [11] A. A. Yehia, W. D. Khalifa, N. A. Ghanem *European Polymer Journal*, **7**, 549-557, 1971.
- [12] V. Lovison, K. S. Brito, Metodologia e ensaios básicos na indústria da borracha. São Leopoldo, 2008.
- [13] M. Akiba, A. S. Hashim *Progress in Polymer Science*, **22**, 475-521, 1997.
- [14] K. A. J. Dijkhuis, J. W. M. Noordermeer, W. K. Dierkes *European Polymer Journal*, **45**, 3302-3312, 2009.
- [15] H. Chun, A. N. Gent *Rubber chemistry and technology*, **69**, 577-590, 1996.
- [16] P. H. V. Carvalho, Caracterização do envelhecimento termomecânico de compostos de borracha utilizados em pneus visando a aplicação em simulações pelo método dos elementos finitos., Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, 2006
- [17] L. González, A. Rodríguez, A. d. Campo, A. Marcos-Fernández *Rubber chemistry and technology*, **73**, 89-100, 2000.
- [18] J. Wang, S. Pan, Y. Zhang, S. Guo *Polymer Testing*, **59**, 253-261, 2017.
- [19] J. Kruželák, R. Sýkora, I. Hudec *Rubber chemistry and technology*, **90**, 60-88, 2017.
- [20] S. E. Gwaily, M. M. Abdel-Aziz, M. Madani *Polymer Testing*, **17**, 265-287, 1998.
- [21] M.-J. Wang *Rubber chemistry and technology*, **71**, 520-589, 1998.
- [22] H. Eggers, P. Schummer *Rubber chemistry and technology*, **69**, 253-265, 1996.
- [23] S. C. Domenech, L. Bendo, D. J. S. Mattos, N. G. Borges, V. Zucolotto, L. H. C. Mattoso, V. Soldi *Polymer Composites*, **30**, 897-906, 2009.
- [24] Z. Wang, Y. Han, X. Zhang, Z. Huang, L. Zhang *Journal of Applied Polymer Science*, **130**, 4457-4463, 2013.
- [25] J. R. White, S. K. De, Rubber technologist's handbook. RAPRA technology limited: UK, 2001.
- [26] É. C. Grison, Borrachas e seu aditivos, componentes, influências e segredos. Primeira edição, Letra e Vida: 2010.
- [27] M. Ahmadi, A. Shojaei *Polymer International*, **64**, 1627-1638, 2015.
- [28] I. B. Silvia, Desenvolvimento de Formulação de Compostos Elastoméricos. SENAI-CETEP, Centro tecnológico de polímeros: São Leopoldo, 2005.
- [29] E. Da Rocha, V. Lovison, N. Pierozan, Tecnologia de transformação dos elastômeros. São Leopoldo, 2003.

- [30] A. Allahbakhsh, S. Mazinani, M. R. Kalaei, F. Sharif *Thermochimica Acta*, **563**, 22-32, 2013.
- [31] V. Pistor, F. G. Ornaghi, R. Fiorio, A. J. Zattera *Thermochimica Acta*, **510**, 93-96, 2010.
- [32] T. Nakamura, O. Chaikumpollert, Y. Yamamoto, Y. Ohtake, S. Kawahara *Polymer Degradation and Stability*, **96**, 1236-1241, 2011.
- [33] H. Wang, Y. Ding, S. Zhao, C. Wrana *Rubber chemistry and technology*, **88**, 40-52, 2015.
- [34] R. C. R. Nunes, J. L. C. Fonseca, M. R. Pereira *Polymer Testing*, **19**, 93-103, 2000.
- [35] C. Gauthier, E. Reynaud, R. Vassoille, L. Ladouce-Stelandre *Polymer*, **45**, 2761-2771, 2004.
- [36] C. R. Roncato, Desenvolvimento e Caracterização de Compósitos de Borracha Natural (NR) com Sílica e Argila Conclusão de curso de tecnologia em polímeros, Universidade de Caxias do Sul, 2009
- [37] D. d. B. Coelho, R. M. Mariano, C. L. G. Zine, R. C. R. Nunes, L. L. Y. Visconte *Polímeros*, **21**, 204-208, 2011.
- [38] Â. A. Gujel, R. N. Brandalise, M. Giovanela, J. S. Crespo, R. C. R. Nunes *Polímeros*, **18**, 320-325, 2008.
- [39] J. Pospíšil, S. Nešpůrek *Polymer Degradation and Stability*, **49**, 99-110, 1995.
- [40] M. A. Paoli, Degradação e estabilização de polímeros. Artliber: São Paulo, 2008.
- [41] G. Heideman, R. N. Datta, J. W. M. Noordermeer, B. v. Baarle *Journal of Applied Polymer Science*, **95**, 1388-1404, 2005.
- [42] R. F. Ohm, "Rubber Chemicals", in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons Inc: New York, 1997.
- [43] M. R. Kresja, J. L. Koenig, "The nature of sulfur vulcanization", in Elastomer Technology Handbook. CRC press: New Jersey, 1993.
- [44] W. B. Jensen *Rubber chemistry and technology*, **55**, 881-901, 1982.
- [45] M. G. Oliveira, B. G. Soares *Polímeros*, **12**, 11-19, 2002.
- [46] A. M. Ghoneim, M. N. Ismail *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **38**, 979-995, 1999.
- [47] N. Suma, R. Joseph, K. E. George *Journal of Applied Polymer Science*, **49**, 549-557, 1993.
- [48] A. Y. Coran, F. R. Eirich, Science and technology of rubber. Academic Press: New York, 1978.
- [49] A. Kumar, G. Dipak, K. Basu *Journal of Applied Polymer Science*, **84**, 1001-1010, 2002.
- [50] F. Delor-Jestin, J. Lacoste, N. Barrois-Oudin, C. Cardinet, J. Lemaire *Polymer Degradation and Stability*, **67**, 469-477, 2000.
- [51] S. Akhlaghi, M. Kalaei, S. Mazinani, E. Jowdar, A. Nouri, A. Sharif, N. Sedaghat *Thermochimica Acta*, **527**, 91-98, 2012.
- [52] R. F. Ohm, The Vanderbilt- Rubber Handbook. R.T. Vanderbilt Company, Inc.: USA, 1990.
- [53] G. J. Osanaiye *Journal of Applied Polymer Science*, **59**, 567-575, 1996.
- [54] A. Thompson, Estudo morfológico de uma blenda de I-PP e EPDM com argila., Dissertação de mestrado, Universidade de Caxias do Sul, 2010
- [55] B. S. Zhang, X. F. Lv, Z. X. Zhang, Y. Liu, J. K. Kim, Z. X. Xin *Materials & Design*, **31**, 3106-3110, 2010.
- [56] M. A. Bashir, N. Iqbal, M. Shahid, Quratulain, R. Ahmed *Journal of Applied Polymer Science*, **131**, 39423 (1-7), 2014.
- [57] R. C. Keller *Rubber chemistry and technology*, **61**, 238-254, 1988.
- [58] D. Damazio, R. d. C. L. Dutra, M. F. Diniz, E. d. C. Mattos *Polímeros*, **24**, 703-710, 2014.
- [59] T. Ojeda, S. Liberman, R. Amorin, D. Samios *Química Nova*, **19**, 242-247, 1996.
- [60] A. Wheelan, K. S. Lee, Developments in rubber technology: Synthetic rubbers. Applied science publishers: London, 1981.
- [61] Q. Zhao, X. Li, J. Gao *Polymer Degradation and Stability*, **93**, 692-699, 2008.
- [62] W. Wang, B. Qu *Polymer Degradation and Stability*, **81**, 531-537, 2003.
- [63] M. F. Vallat, F. Ruch, M. O. David *European Polymer Journal*, **40**, 1575-1586, 2004.

- [64] A. S. Sirqueira, Compatibilização de misturas envolvendo borracha natural/EPDM através da utilização de EPDM modificado com grupos mercaptan., Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2000
- [65] M. A. L. Verbruggen, L. van der Does, J. W. M. Noordermeer, M. van Duin *Journal of Applied Polymer Science*, **109**, 976-986, 2008.
- [66] P. R. Dluzneski *Rubber chemistry and technology*, **74**, 451-492, 2001.
- [67] M. Scoponi, F. Pradella, V. Carassiti, D. Tartari *Macromolecular Chemistry and Physics*, **195**, 985-997, 1994.
- [68] N. L. Maecker, D. B. Priddy *Journal of Applied Polymer Science*, **42**, 21-33, 1991.
- [69] E. R. Duek, V. F. Juliano, M. Guzzo, C. Kascheres, M.-A. De Paoli *Polymer Degradation and Stability*, **28**, 235-248, 1990.
- [70] F. Delor, G. Teissedre, M. Baba, J. Lacoste *Polymer Degradation and Stability*, **60**, 321-331, 1998.
- [71] M. Guzzo, M.-A. De Paoli *Polymer Degradation and Stability*, **36**, 169-172, 1992.
- [72] S. Kole, T. K. Chaki, A. K. Bhowmick, D. K. Tripathy *Polymer Degradation and Stability*, **41**, 109-116, 1993.
- [73] C. Gamlin, M. G. Markovic, N. K. Dutta, N. R. Choudhury, J. G. Matison *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **59**, 319-336, 2000.
- [74] T. Zaharescu, M. Giurginca, S. Jipa *Polymer Degradation and Stability*, **63**, 245-251, 1999.
- [75] M. Garbarczyk, W. Kuhn, J. Klinowski, S. Jurga *Polymer*, **43**, 3169-3172, 2002.
- [76] A. E. Somers, T. J. Bastow, M. I. Burgar, M. Forsyth, A. J. Hill *Polymer Degradation and Stability*, **70**, 31-37, 2000.
- [77] P. Lucas, M. Baba, J. Lacoste, J. L. Gardette *Polymer Degradation and Stability*, **76**, 449-453, 2002.
- [78] D. J. Carlsson, C. J. B. Dobbin, J. P. T. Jensen, D. M. Wiles, Polypropylene Degradation by γ -Irradiation in Air. American Chemical Society: 1985.
- [79] C. J. Alves, Desenvolvimento de metodologia de ensaios para avaliação comparativa do envelhecimento de borrachas nitrílicas expostas a diversas condições de temperatura e ambiente, Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, 2005
- [80] F. Coiffier, R. Arnaud, J. Lemaire *Die Makromolekulare Chemie*, **185**, 1095-1104, 1984.
- [81] A. Meghea, M. Giurginca *Polymer Degradation and Stability*, **73**, 481-483, 2001.
- [82] G. Carpenedo, Avaliação do teor dos aditivos estabilizantes e das propriedades mecânicas em compostos elastoméricos para lateral de pneu de passeio submetidos ao envelhecimento natural e acelerado, Dissertação de mestrado, Universidade de Caxias do Sul, 2014
- [83] D. W. Allen, M. R. Clench, A. Crowson, D. A. Leathard *Polymer Degradation and Stability*, **39**, 293-297, 1993.
- [84] T. Zaharescu, M. Giurginca, I. Mihalcea *Polymer Degradation and Stability*, **48**, 151-154, 1995.
- [85] Y. S. Soebianto, I. Kusahata, Y. Katsumura, K. Ishigure, J. Kubo, H. Kudoh, T. Seguchi *Polymer Degradation and Stability*, **50**, 203-210, 1995.
- [86] E. Földes, J. Lohmeijer *Polymer Degradation and Stability*, **66**, 31-39, 1999.
- [87] A. Ritter, E. Michel, M. Schmid, S. Affolter *Polymer Testing*, **24**, 498-506, 2005.
- [88] K. Naskar, D. Kokot, J. W. M. Noordermeer *Polymer Degradation and Stability*, **85**, 831-839, 2004.
- [89] X. Wang, B. Wang, L. Song, P. Wen, G. Tang, Y. Hu *Polymer Degradation and Stability*, **98**, 1945-1951, 2013.
- [90] S. i. Yachigo, M. Sasaki, F. Kojima *Polymer Degradation and Stability*, **35**, 105-113, 1992.
- [91] I. Bauer, W. D. Habicher, S. Korner, S. Al-Malaika *Polymer Degradation and Stability*, **55**, 217-224, 1997.
- [92] J. Pospíšil *Polymer Degradation and Stability*, **39**, 103-115, 1993.

- [93] T. Nishiyama, Y. Andoh, T. Sugimoto, T. Okamoto *Polymer Degradation and Stability*, **81**, 409-413, 2003.
- [94] J. Luston, Developments in polymer stabilisation. Applied science publishers Ltd: London, 1980.
- [95] J. Y. Moisan, Polymer permeability. Elsevier: London, 1985.
- [96] H. Zweifel, Stabilization of polymeric materials. Springer: Berlin, 1998.
- [97] A. Boersma *Journal of Applied Polymer Science*, **89**, 2163-2178, 2003.
- [98] A. Boersma, D. Cangialosi, S. J. Picken *Polymer Degradation and Stability*, **79**, 427-438, 2003.
- [99] Z. Cibulková, P. Šimon, P. Lehocký, J. Balko *Polymer Degradation and Stability*, **87**, 479-486, 2005.
- [100] E. Klein, Z. Cibulková, V. Lukeš *Polymer Degradation and Stability*, **88**, 548-554, 2005.
- [101] P. Rapta, A. Vargová, J. Polovková, A. Gatial, L. Omelka, P. Majzlík, M. Breza *Polymer Degradation and Stability*, **94**, 1457-1466, 2009.
- [102] P. Ray, Polymer Cross-Linking. John Wiley & Sons, Inc.: 2002.
- [103] A. Y. Coran *Rubber chemistry and technology*, **68**, 351-375, 1995.
- [104] A. Y. Coran, 7 - Vulcanization. Academic Press: Burlington, 2005.
- [105] H. F. Mark *Rubber chemistry and technology*, **61**, G73, 1988.
- [106] S. D. Gehman *Rubber chemistry and technology*, **42**, 659, 1969.
- [107] C. M. Kok, V. H. Yee *European Polymer Journal*, **22**, 341-345, 1986.
- [108] T. Salesung, D. Reichert, K. Saalwächter, C. Sirisinha *Polymer*, **56**, 309-317, 2015.
- [109] W. J. Toth, J. P. Chang, C. Zanichelli *Tire Science & Technology*, **19**, 296-324, 1991.
- [110] A. Y. Coran *Journal of Applied Polymer Science*, **87**, 24-30, 2003.
- [111] B. L. Chan, D. J. Elliott, M. Holley, J. F. Smith *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, **48**, 61-86, 1974.
- [112] S. Ray, S. K. Ray *Journal of Membrane Science*, **270**, 132-145, 2006.
- [113] R. Mukhopadhyay, A. K. Bhowmick, S. K. De *Polymer*, **19**, 1176-1180, 1978.
- [114] N. J. Morrison, M. Porter *Rubber chemistry and technology*, **57**, 63-85, 1984.
- [115] A. M. Joseph, B. George, K. N. Madhusoodanan, R. Alex *Rubber science*, **28**, 82-121, 2015.
- [116] A. Y. Coran, 7 - Vulcanization A2 - Mark, James E. Academic Press: Burlington, 2005.
- [117] K. F. El-Nemr *Materials & Design*, **32**, 3361-3369, 2011.
- [118] P. R. Dlużneski *Rubber chemistry and technology*, **74**, 451-492, 2001.
- [119] G. A. Harpell, D. H. Walrod *Rubber chemistry and technology*, **46**, 1007-1018, 1973.
- [120] G. A. Harpel *Rubber chemistry and technology*, **46**, 1007-1018, 1973.
- [121] M. M. Alvarez Grima, Novel co-agents for improved properties in peroxide cure of saturated elastomers, PhD Thesis, University of Twente, 2007
- [122] R. R. Babu, N. K. Singha, K. Naskar *Journal of Applied Polymer Science*, **113**, 3207-3221, 2009.
- [123] B. Likozar, M. Krajnc *Journal of Applied Polymer Science*, **110**, 183-195, 2008.
- [124] R. Rajan, S. Varghese, M. Balachandran, K. E. George *Rubber chemistry and technology*, **89**, 211-226, 2016.
- [125] R. A. Orza, Investigation of peroxide cross-linking of EPDM rubber by solid-state NMR, Ph.D. Thesis, Eindhoven University of technology, 2008
- [126] L. D. Loan *Rubber chemistry and technology*, **40**, 149-176, 1967.
- [127] F. P. Baldwin, G. Ver Strate *Rubber chemistry and technology*, **45**, 709-881, 1972.
- [128] R. C. Keller *Rubber chemistry and technology*, **61**(2), 238-254, 1988.
- [129] L. D. Loan *Rubber chemistry and technology*, **40**, 149-176, 1967.
- [130] L. D. Baldwin, G. Ver Strate *Rubber chemistry and technology*, **45**, 709-881, 1972.
- [131] R. A. Assink, K. T. Gillen, B. Sanderson *Polymer*, **43**, 1349-1355, 2002.
- [132] F. R. Eirich, Science and technology of rubber. Academic press: New York, 1978.

- [133] A. J. Marzocca *European Polymer Journal*, **43**, 2682-2689, 2007.
- [134] L. Ibarra, A. Rodríguez, I. Mora-Barrantes *Journal of Applied Polymer Science*, **108**, 2197-2205, 2008.
- [135] J. E. Mark, B. Erman, Rubberlike elasticity a molecular primer. John Wiley & Sons: New York, 1988.
- [136] J. A. C. Harwood, The Physics of Raw and Vulcanised Rubbers. Newnes-Butterworths: London, 1982.
- [137] A. Mostafa, A. Abouel-Kasem, M. R. Bayoumi, M. G. El-Sebaie *Materials & Design*, **30**, 1561-1568, 2009.
- [138] A. Horta, M. A. Pastoriza *European Polymer Journal*, **41**, 2793-2802, 2005.
- [139] Siddaramaiah, S. Roopa, U. Premakumar *Polymer*, **39**, 3925-3931, 1998.
- [140] S. B. Harogoppad, T. M. Aminabhavi *Macromolecules*, **24**, 2598-2605, 1991.
- [141] D. M. Carmo, Recuperação de borracha EPDM vulcanizada: estudo da compatibilização e do processamento, Dissertação de mestrado, UFRRJ, 2008
- [142] P. J. Flory, Principles of polymer chemistry. Cornell University Press: New York, 1953.
- [143] B. Saville, A. A. Watson *Rubber chemistry and technology*, **40**, 100-148, 1967.
- [144] V. Y. Levin, S. H. Kim, A. I. Isayev *Rubber chemistry and technology*, **70**, 641-649, 1997.
- [145] S. C. Jana, A. Prieto *Journal of Applied Polymer Science*, **86**, 2159-2167, 2002.
- [146] W. Arayaprane, G. L. Rempel *Journal of Applied Polymer Science*, **109**, 932-941, 2008.
- [147] A. F. Younan, A. M. Choneim, A. A. A. Tawfik, K. N. Abd-El-Nour *Polymer Degradation and Stability*, **49**, 215-222, 1995.
- [148] J. L. Leblanc *Progress in Polymer Science*, **27**, 627-687, 2002.
- [149] J. C. Kenny, V. J. McBrierty, Z. Rigbi, D. C. Douglass *Macromolecules*, **24**, 436-443, 1991.
- [150] B. T. Poh, H. Ismail, K. S. Tan *Polymer Testing*, **21**, 801-806, 2002.
- [151] A. Y. Coran, J.-B. Donnet *Rubber chemistry and technology*, **65**, 1016-1041, 1992.
- [152] American Society for Testing and Materials, ASTM D1765- Standard classification system for carbon blacks used in rubber products, 2013.
- [153] N. Rattanasom, S. Prasertsri *Polymer Testing*, **28**, 270-276, 2009.
- [154] W. Jincheng, C. Yuehui, W. Jihu *Elastomers and Plastics*, **37**, 169-180, 2005.
- [155] O. J. Ogbobor, A. S. Farid, U. N. Okwu *Journal of Applied Polymer Science*, **94**, 1024-1028, 2004.
- [156] R. H. Schuster, H. M. Issel, V. Peterseim *Rubber chemistry and technology*, **69**, 769-780, 1996.
- [157] M. Klüppel, R. H. Schuster, J. Schaper *Rubber chemistry and technology*, **72**, 91-108, 1999.
- [158] B. B. Boonstra *Journal of Applied Polymer Science*, **11**, 389-406, 1967.
- [159] S.-S. Choi, H.-M. Kwon, Y. Kim, E. Ko, E. Kim *Polymer Testing*, **59** 414-422, 2017.
- [160] S.-S. Choi *Polymer Testing* **21**, 201-208, 2002.
- [161] A. R. Payne, R. E. Whittaker *Rubber chemistry and technology*, **44**, 440-478, 1971.
- [162] H. Jones *Rubber chemistry and technology*, **20**, 184-206, 1947.
- [163] H. Ismail, H. Anuar, Y. Tsukahara *Polymer International*, **48**, 607-613, 1999.
- [164] N. Nakajima, Science and practice of rubber mixing. Rapra: United Kingdom, 2000.
- [165] J. S. Dick, Rubber technology compounding and testing for performance. Hanser Gardner Publications, Inc.: USA, 2001.
- [166] W. Hoffman, Rubber technology handbook. Hanser Gardner Publications, Inc.: Germany, 1994.
- [167] R. H. Schuster, H. Geisler, G. Scholz *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **55**, 653-659, 2002.
- [168] T. C. M. Chung, A. Petchsuk, Encyclopedia of physical science and technology - polymers. Academic press: USA, 2002.
- [169] M. Altenhofen da Silva, M. G. Adeodato Vieira, A. C. Gomes Maçumoto, M. M. Beppu *Polymer Testing*, **30**, 478-484, 2011.

- [170] G. Odian, Principles of polymerization. John Wiley & Son: New York, 1991.
- [171] E. Munch, J. M. Pelletier, B. Sixou, G. Vigier *Polymer*, **47**, 3477-3485, 2006.
- [172] P. T. Hao, H. Ismail, A. S. Hashim *Polymer Testing*, **20**, 539-544, 2001.
- [173] M. Pire, S. Norvez, I. Iliopoulos, B. Le Rossignol, L. Leibler *Polymer*, **51**, 5903-5909, 2010.
- [174] D. Ferry, Viscoelastic properties of polymers. Willey: New York, 1980.
- [175] I. M. E. Ward, D. W. Hadley, Mechanical Properties of Solid Polymers. John Wiley & Sons Ltd: England, 1993.
- [176] L. Mullins *Journal of Applied Polymer Science*, **2**, 1-7, 1959.
- [177] S. O. Movahed, A. Ansarifar, F. Mirzaie *Journal of Applied Polymer Science*, **132**, 41512 (1-10), 2015.
- [178] M. Jaunich, W. Stark, D. Wolff *Polymer Testing*, **31**, 987-992, 2012.
- [179] M. Jaunich, W. Stark, D. Wolff *Polymer Testing*, **29**, 815-823, 2010.
- [180] S. D. Gehman *Rubber chemistry and technology*, **22**, 105-117, 1949.
- [181] J. Bicerano, Creep, stress relaxation, fatigue and durability. Marcel Dekker, Inc: New York, 2002.
- [182] J. Kolařík, A. Pegoretti *Polymer Testing*, **27**, 596-606, 2008.
- [183] G. J. Osanaiye, K. P. Adewale *Polymer Testing*, **20**, 363-370, 2001.
- [184] K. P. Menard, Dynamic mechanical analysis: A practical introduction to techniques and applications. CRC Press: Boca Raton, 1999.
- [185] N. Tschoegl, The phenomenological theory of linear viscoelasticity. Springer-Verlag: Berlin, 1989.
- [186] M. Breza, I. Kortišová, Z. Cibulková *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 2848-2852, 2006.
- [187] American Society for Testing and Materials, ASTM D5289- Test Method for Rubber Property: Vulcanization Using Rotorless Cure Meters, 2007.
- [188] American Society for Testing and Materials, ASTM D 2240- Standard test method for rubber property- durometer hardness, 2005.
- [189] American Society for Testing and Materials., ASTM D 395 - Standard test methods for rubber property - Compression Set., 2014.
- [190] A. S. Sirqueira, B. G. Soares *Polímeros*, **16**, 299-304, 2006.
- [191] American Society for Testing and Materials, ASTM D1646- Standard Test Methods for Rubber- Viscosity stress relaxation and pre-vulcanization characteristics (Mooney Viscometer) 2003.
- [192] American Society for Testing and Materials, ASTM D3418- Standard test methods for transition temperatures and enthalpies of fusion and crystallization of polymers by differential scanning calorimetry, 2008.
- [193] S. Wolff, M.-J. Wang, E.-H. Tan *Rubber chemistry and technology*, **66**, 163-177, 1993.
- [194] J. Brandup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, Polymer Handbook. Wiley - Interscience Publication: New York, 1999.
- [195] E. Bilgili, H. Arastoopour, B. Bernstein *Powder Technology*, **115**, 265-276, 2001.
- [196] American Society for Testing and Materials, ASTM D297- Standard test methods for rubber products- Chemical analysis 2005.
- [197] American Society for Testing and Materials, ASTM D 624- Standard test method for tear strength of conventional vulcanized rubber and thermoplastic elastomers, 2000.
- [198] American Society for Testing and Materials, ASTM D3182- Standard for rubber: materials, equipment, and procedures for mixing standard compouns and preparing standard vulcanized sheets., 2007.
- [199] American Society for Testing and Materials, ASTM D 412- Standard test methods for vulcanized rubber and thermoplastic elastomers- tension, 2006.
- [200] B. Wunderlic *Journal of polymer science: Part A-2*, **5**, 987-988, 1967.

- [201] N. S. C. Mat, H. Ismail, N. Othman *Procedia Chemistry*, **19**, 394-400, 2016.
- [202] A. Malas, C. K. Das *Journal of Materials Science*, **47**, 2016-2024, 2012.
- [203] A. Mousa, J. Karger-Kocsis *Macromolecular Materials and Engineering*, **286**, 260-266, 2001.
- [204] F. Cataldo *Polymer Degradation and Stability*, **72**, 287-296, 2001.
- [205] Z. H. Li, S. J. Chen, J. Zhang, D. Q. Shi *Plastics, Rubber and Composites*, **38**, 187-194, 2009.
- [206] A. M. Sadequl, U. S. Ishiaku, B. T. Poh *European Polymer Journal*, **35**, 711-719, 1999.
- [207] Z. Hrnjak-Murgić, J. Jelenčić, M. Bravar, M. Marović *Journal of Applied Polymer Science*, **65**, 991-999, 1997.
- [208] V. D. A. Veiga, T. M. Rossignol, J. d. S. Crespo, L. N. Carli *Journal of Applied Polymer Science*, **134**, 45334 (1-9), 2017.
- [209] M. R. Krejsa, J. L. Koenig *Rubber chemistry and technology*, **66**, 376-410, 1993.
- [210] R. W. Layer *Rubber chemistry and technology*, **65**, 211-222, 1992.
- [211] M. Nasir, G. K. Teh *European Polymer Journal*, **24**, 733-736, 1988.
- [212] H. Nabil, H. Ismail, A. R. Azura *Materials & Design*, **53**, 651-661, 2014.
- [213] S. Çavdar, T. Özdemir, A. Usanmaz *Journal of Applied Polymer Science*, **112**, 1891-1896, 2009.
- [214] H. Ismail, T. A. Ruhaizat *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, **38**, 249-261, 1997.
- [215] H. Nabil, H. Ismail, A. R. Azura *Journal of Vinyl and Additive Technology*, **21**, 79-88, 2015.
- [216] F. Saeed, A. Ansarifar, R. J. Ellis, Y. Haile-Meskel, M. S. Irfan *Journal of Applied Polymer Science*, **123**, 1518-1529, 2012.
- [217] C. Sirisinha, S. Phoowakeereewiwat, P. Saeoui *European Polymer Journal*, **40**, 1779-1785, 2004.
- [218] X. Jia, Y. Yu, G. Li, G. Sui, P. Li, X. Yang *Journal of Applied Polymer Science*, **118**, 1060-1067, 2010.
- [219] T. M. Nair, M. G. Kumaran, G. Unnikrishnan *Journal of Applied Polymer Science*, **93**, 2606-2621, 2004.
- [220] M. V. Braum, Melhoria da interação polímero-carga através do uso de borracha de polibutadieno epoxidada., Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006
- [221] L. Honorato, M. L. Dias, C. Azuma, R. C. R. Nunes *Polímeros*, **26**, 249-253, 2016.
- [222] A. R. Payne *Journal of Applied Polymer Science*, **6**, 57-63, 1962.
- [223] J. Léopoldès, C. Barrès, J. L. Leblanc, P. Georget *Journal of Applied Polymer Science*, **91**, 577-588, 2004.
- [224] J. Fröhlich, W. Niedermeier, H. D. Luginsland *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **36**, 449-460, 2005.
- [225] K. Yurekli, R. Krishnamoorti, M. F. Tse, K. O. McElrath, A. H. Tsou, H. C. Wang *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **39**, 256-275, 2001.
- [226] F. Zhao, X. Shi, X. Chen, S. Zhao *Journal of Applied Polymer Science*, **117**, 1168-1172, 2010.
- [227] J. Kadlcak, I. Kuritka, L. B. Tunnicliffe, R. Cermak *Journal of Applied Polymer Science*, **132**, 41976 (1-10), 2015.
- [228] J. B. Donnet *Composites Science and Technology*, **63**, 1085-1088, 2003.
- [229] A. I. Medalia *Rubber chemistry and technology*, **51**, 437-523, 1978.
- [230] P. Cassagnau *Polymer*, **44**, 2455-2462, 2003.
- [231] F. d. O. Bezerra, R. C. R. Nunes, A. S. Gomes, M. G. Oliveira, E. N. Ito *Polímeros*, **23**, 223-228, 2013.
- [232] K. Hatthapanit, P. Sae-Oui, N. Sombatsompop, C. Sirisinha *Journal of Applied Polymer Science*, **126**, E315-E321, 2012.

- [233] J. L. Leblanc *Journal of Applied Polymer Science*, **78**, 1541-1550, 2000.
- [234] S.-S. Choi *Journal of Applied Polymer Science*, **93**, 1001-1006, 2004.
- [235] K. N. Pandey, D. K. Setua, G. N. Mathur *Polymer Testing*, **22**, 353-359, 2003.
- [236] A. Y. Coran, Chapter 7 - Vulcanization. Academic Press: Boston, 2013.
- [237] R. W. Layer *Rubber chemistry and technology*, **60**, 89-101, 1987.
- [238] W. Salgueiro, A. Somoza, A. J. Marzocca, G. Consolati, F. Quasso *Radiation Physics and Chemistry*, **76**, 142-145, 2007.
- [239] S.-S. Choi, I.-S. Kim, C.-S. Woo *Journal of Applied Polymer Science*, **106**, 2753-2758, 2007.
- [240] H. Nabil, H. Ismail, A. A. Rashid *Journal of Vinyl and Additive Technology*, **18**, 139-146, 2012.
- [241] T. Saleesung, P. Saeoui, C. Sirisinha *Journal of Applied Polymer Science*, **134**, n/a-n/a, 2017.
- [242] K. Naskar, J. W. M. Noordermeer *Journal of elastomers & plastics*, **38**, 163-180, 2006.
- [243] T. M. Nair, M. G. Kumaran, G. Unnikrishnan, V. B. Pillai *Journal of Applied Polymer Science*, **112**, 72-81, 2009.
- [244] P. Sae-oui, C. Sirisinha, U. Thepsuwan, P. Thapthong *Polymer Testing*, **26**, 1062-1067, 2007.
- [245] S. Ahmadi, J. Morshedian, S. A. Hashemi *Journal of Vinyl and Additive Technology*, **16**, 152-160, 2010.
- [246] V. A. Escócio, A. F. Martins, L. L. Y. Visconte, R. C. R. Nunes *Polímeros*, **14**, 13-16, 2004.
- [247] A. E. Aravanis, Efeito do sistema de reticulação nas propriedades de compostos de borracha natural para peças de engenharia do setor automotivo, Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006
- [248] A. Mostafa, A. Abouel-Kasem, M. R. Bayoumi, M. G. El-Sebaie *Materials & Design*, **30**, 1785-1791, 2009.
- [249] Z. X. Ooi, H. Ismail, A. Abu Bakar *Polymer Testing*, **33**, 145-151, 2014.
- [250] G. R. Hamed *Rubber chemistry and technology*, **77**, 227-229, 2004.
- [251] D. L. Hertz, Theory & practice of vulcanization. Seals Eastern Incorporation: United States, 1984.
- [252] C. Nakason, A. Worlee, S. Salaeh *Polymer Testing*, **27**, 858-869, 2008.
- [253] C. Nakason, P. Wannavilai, A. Kaesaman *Polymer Testing*, **25**, 34-41, 2006.
- [254] J. T. South, S. W. Case, K. L. Reifsnider *Rubber Chemistry and Technology*, **76**, 785-802, 2003.
- [255] M. M. Abdel-Aziz, A. A. Basfar *Polymer Testing*, **19**, 591-602, 2000.
- [256] Y. Lv, Y. Huang, M. Kong, G. Li *Polymer Testing*, **32**, 179-186, 2013.
- [257] H. Nabil, H. Ismail, A. R. Azura *Polymer Testing*, **32**, 631-639, 2013.
- [258] A. Mostafa, A. Abouel-Kasem, M. R. Bayoumi, M. G. El-Sebaie *Materials & Design*, **30**, 791-795, 2009.
- [259] M. Celina, J. Wise, D. K. Ottesen, K. T. Gillen, R. L. Clough *Polymer Degradation and Stability*, **68**, 171-184, 2000.
- [260] S. G. Sathi, J. Y. Jang, K.-U. Jeong, C. Nah *Journal of Applied Polymer Science*, **133**, n/a-n/a, 2016.
- [261] C. H. Chen, J. L. Koenig, J. R. Shelton, E. A. Collins *Rubber chemistry and technology*, **54**, 734-750, 1981.
- [262] C. H. Chen, E. A. Collins, J. R. Shelton, J. L. Koenig *Rubber chemistry and technology*, **55**, 1221-1232, 1982.
- [263] P. Sae-oui, C. Sirisinha, T. Wantana, K. Hatthapanit *Journal of Applied Polymer Science*, **104**, 3478-3483, 2007.
- [264] N. M. Mathew, S. K. De *Polymer*, **24**, 1042-1054, 1983.
- [265] G. R. Hamed, J. Zhao *Rubber chemistry and technology*, **72**, 721-730, 1999.
- [266] C. Nah, S. G. Kim, G. S. Shibulal, Y. H. Yoo, B. Mensah, B.-H. Jeong, B. K. Hong, J.-H. Ahn *International Journal of Hydrogen Energy*, **40**, 10627-10635, 2015.

- [267] A. U. Paeglis *Rubber chemistry and technology*, **77**, 242-256, 2004.
- [268] A. A. Basfar, M. M. Abdel-Aziz, S. Mofti *Radiation Physics and Chemistry*, **63**, 81-87, 2002.
- [269] G. R. Hamed, J. Zhao *Rubber chemistry and technology*, **4**, 721-730, 1999.
- [270] V. A. Escócio;, A. F. Martins;, L. L. Y. Visconte;, R. C. R. Nunes *Polímeros*, **14**, 13-16, 2004.
- [271] N. Rattanasom, A. Poonsuk, T. Makmoon *Polymer Testing*, **24**, 728-732, 2005.
- [272] A. N. Gent, *Engineering with rubber - How to design rubber components*. Hanser Gardner Publications, Inc.: Munich, 2001.
- [273] S. F. Chen *Rubber chemistry and technology*, **54**, 124-133, 1981.
- [274] S.-S. Choi, J.-C. Kim, S. G. Lee, Y. L. Joo *Macromolecular research*, **16**, 561-566, 2008.
- [275] S.-S. Choi *Journal of Applied Polymer Science*, **75**, 1378-1384, 2000.
- [276] R. W. Layer *Rubber chemistry and technology*, **65**, 211-222, 1992.
- [277] E. J. Blackman, E. B. McCall *Rubber chemistry and technology*, **43**, 651-663, 1970.
- [278] J. T. South, S. W. Case, K. L. Reifsnider *Rubber chemistry and technology*, **76**, 785-802, 2003.
- [279] Y. M. Haddad, *Viscoelasticity of engineering materials*. Chapman & Hall.: London, 1995.
- [280] S. Toki, J. L. White *Journal of Applied Polymer Science*, **27**, 3171-3184, 1982.
- [281] Y. Jia, K. Peng, X.-I. Gong, Z. Zhang *International Journal of Plasticity*, **27**, 1239-1251, 2011.
- [282] M. E. Fray, V. Altstädt *Polymer*, **44**, 4643-4650, 2003.
- [283] N. C. Das, T. K. Chaki, D. Khastgir *Carbon*, **40**, 807-816, 2002.
- [284] P. Ghosh, A. Chakrabarti *European Polymer Journal*, **36**, 1043-1054, 2000.
- [285] S. P. Mahapatra, V. Sridhar, R. N. P. Chaudhary, D. K. Tripathy *Polymer Engineering & Science*, **47**, 984-995, 2007.
- [286] K. C. Manoj, P. Kumari, G. Unnikrishnan *Journal of Applied Polymer Science*, **120**, 2654-2662, 2011.
- [287] J. L. White, J. W. Crowder *Journal of Applied Polymer Science*, **18**, 1013-1038, 1974.
- [288] J. L. Leblanc *Rubber chemistry and technology*, **54**, 905-929, 1981.
- [289] H. Ismail, J. M. Nizam, H. P. S. Abdul Khalil *Polymer Testing*, **20**, 125-133, 2001.
- [290] A. Sujith, G. Unnikrishnan *Journal of Materials Science*, **40**, 4625-4640,
- [291] P. Gotthardt, A. Grüger, H. G. Brion, R. Plaetschke, R. Kirchheim *Macromolecules*, **30**, 8058-8065, 1997.
- [292] J. Bohlen, R. Kirchheim *Macromolecules*, **34**, 4210-4215, 2001.
- [293] H. A. Hristov, B. Bolan, A. F. Yee, L. Xie, D. W. Gidley *Macromolecules*, **29**, 8507-8516, 1996.
- [294] Z. F. Wang, B. Wang, N. Qi, H. F. Zhang, L. Q. Zhang *Polymer*, **46**, 719-724, 2005.
- [295] E. Ghassemieh *Polymer Composites*, **30**, 1657-1667, 2009.
- [296] E. Wimolmala, K. Khongnual, N. Sombatsompop *Journal of Applied Polymer Science*, **114**, 2816-2827, 2009.
- [297] Z. S. Petrović, M. Ionescu, J. Milić, J. R. Halladay *Rubber chemistry and technology*, **86**, 233-249, 2013.
- [298] Z. Wang, Y. Lu, J. Liu, Z. Dang, L. Zhang, W. Wang *Journal of Applied Polymer Science*, **119**, 1144-1155, 2011.
- [299] Y. P. Wu, Y. Q. Wang, H. F. Zhang, Y. Z. Wang, D. S. Yu, L. Q. Zhang, J. Yang *Composites Science and Technology*, **65(7-8)**, 1195-1202, 2005.
- [300] A. K. Sircar, A. Voet *Rubber chemistry and technology*, **43**, 973-980, 1970.
- [301] B. Meissner *Rubber chemistry and technology*, **48**, 810-818, 1975.
- [302] F. Yatsuyanagi, H. Kaidou, M. Ito *Rubber chemistry and technology*, **72**, 657-672, 1999.
- [303] E. M. Dannenberg *Rubber chemistry and technology*, **59**, 512-524, 1986.

- [304] S.-S. Choi, K.-J. Hwang, B.-T. Kim *Journal of Applied Polymer Science*, **98**, 2282-2289, 2005.
- [305] M.-J. Wang, S. Wolff, E.-H. Tan *Rubber chemistry and technology*, **66**, 178-195, 1993.
- [306] S. Chuayjuljit, A. Invittaya, N. Na-Ranong, P. Potiyaraj *Journal of Metals, Materials and Minerals*, **12**, 51-57, 2002.
- [307] C. H. Chen, J. L. Koenig, J. R. Shelton, E. A. Collins *Rubber chemistry and technology*, **55**, 103-115, 1982.
- [308] M. R. Rahman, S. Hamdan, A. S. Ahmed, M. S. Islam, Z. A. Talib, W. F. W. Abdullah, M. S. C. Mat *Journal of Vinyl and Additive Technology*, **17**, 177-183, 2011.
- [309] G. C. McDonald, W. M. Hess *Rubber chemistry and technology*, **50**, 842-862, 1977.
- [310] P. C. Hiemenz, *Polymer chemistry: the basic concepts*. Marcel Dekker: New York, 1984.
- [311] M.-J. Wang *Rubber chemistry and technology*, **72**, 430-448, 1999.
- [312] A. F. Martins, B. d. A. Napolitano, L. L. Y. Visconte, R. C. R. Nunes, A. M. Furtado *Polímeros*, **12**, 147-152, 2002.
- [313] J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*. John Wiley and Sons: New York, 1975.
- [314] A. I. Abou-Kandil, M. S. Gaafar *Journal of Applied Polymer Science*, **117**, 1502-1508, 2010.
- [315] J.-M. Chenal, C. Gauthier, L. Chazeau, L. Guy, Y. Bomal *Polymer*, **48**, 6893-6901, 2007.
- [316] C. M. Blow, C. Hepburn, *Rubber technology and manufacture*. Butterworths: London, 1981.
- [317] M. A. de Souza Oliveira, S. N. Cassu, S. A. C. de Mello, J. C. N. Dutra *Polímeros Ciência e Tecnologia*, **26**, 43-48, 2016.
- [318] M. J. Wang *Rubber chemistry and technology*, **71**, 520-589, 1998.
- [319] J. Lal *Rubber chemistry and technology*, **43**, 664-686, 1970.
- [320] M. S. Rabello, J. R. White *Journal of Applied Polymer Science*, **64**, 2505-2517, 1997.
- [321] R. P. Brown, G. Soulagnet *Polymer Testing*, **20**, 295-303, 2001.
- [322] Y. Sun, S. Luo, K. Watkins, C. P. Wong *Polymer Degradation and Stability*, **86**, 209-215, 2004.
- [323] X. Q. Shi, Z. P. Wang, H. L. J. Pang, X. R. Zhang *Polymer Testing*, **21**, 725-733, 2002.
- [324] M. A. Kader, A. K. Bhowmick *Polymer Degradation and Stability*, **79**, 283-295, 2003.
- [325] S. H. Botros *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **41**, 341-359, 2002.
- [326] R. Brown, *Physical testing of rubber*. Springer: USA, 2006.
- [327] C. H. Lee, S. W. Kim *Journal of Applied Polymer Science*, **78**, 2540-2546, 2000.
- [328] A. S. Souza, *Avaliação de plastificantes alternativos em composições de borracha*, Dissertação de mestrado, Universidade federal do Rio Grande do Sul, 2011
- [329] A. V. Tobolsky, P. F. Lyons *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, **6**, 1561-1566, 1968.
- [330] C. Triebel, N. Katsikis, H. Stará, H. Münstedt *Journal of Rheology*, **54**, 407-420, 2010.