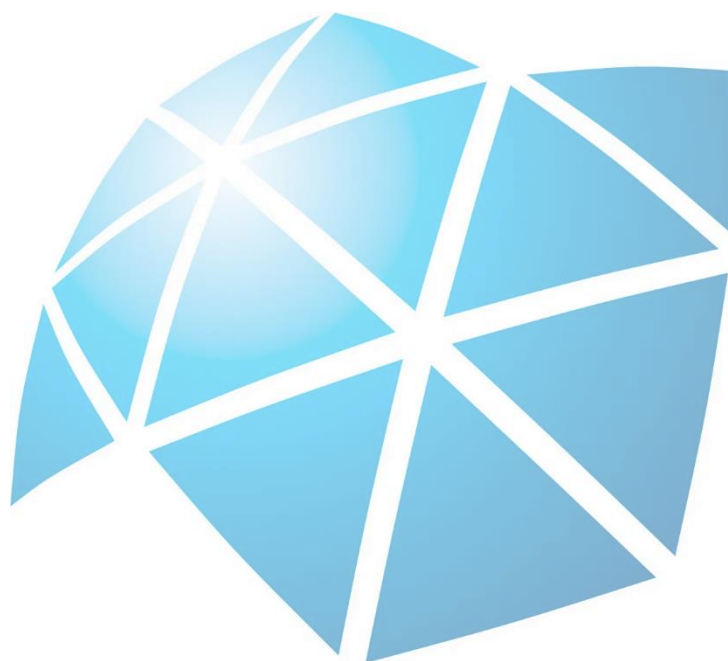


UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais - POSMAT

Cibele de Moraes Lima Sartori

**EFEITO DO TEOR DE DIENO NA CURA DA BORRACHA ETILENO-
PROPILENO-DIENO (EPDM): ÊNFASE NA FABRICAÇÃO DE GAXETAS PARA
TROCADORES DE CALOR**



PRESIDENTE PRUDENTE

2021

Cibele de Moraes Lima Sartori

**EFEITO DO TEOR DE DIENO NA CURA DA BORRACHA ETILENO-
PROPILENO-DIENO (EPDM): ÊNFASE NA FABRICAÇÃO DE GAXETAS PARA
TROCADORES DE CALOR**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração MATERIAS POLÍMERICOS, HÍBRIDOS E NANO ESTRUTURADOS, sob a orientação do Prof. Dr. ALDO ELOIZO JOB e coorientação do Prof. Dr. FLÁVIO CAMARGO CABRERA.

PRESIDENTE PRUDENTE

2021

S251e

Sartori, Cibeles de Moraes Lima

Efeito do teor de dieno na cura da borracha etileno-propileno-dieno (EPDM): ênfase na fabricação de gaxetas para trocadores de calor / Cibeles de Moraes Lima Sartori. -- Presidente Prudente, 2021

105 p. : tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente

Orientador: Aldo Eloizo Job

Coorientador: Flávio Camargo Cabrera

1. EPDM. 2. ENB. 3. Peróxido de Hidrogênio. 4. Gaxetas. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE CIBELE DE MORAES LIMA SARTORI, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU

Aos 15 dias do mês de dezembro do ano de 2020, às 14:00 horas, no(a) por videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de CIBELE DE MORAES LIMA SARTORI intitulada **EFEITO DO TEOR DE DIENO NA CURA DA BORRACHA ETILENO-PROPILENO-DIENO (EPDM): ÊNFASE NA FABRICAÇÃO DE GAXETAS PARA TROCADORES DE CALOR**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. ALDO ELOIZO JOB (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNESP - Presidente Prudente, Prof. Dr. ELTON APARECIDO PRADO DOS REIS (Participação Virtual) do(a) Toledo / Toledo Centro Universitário, Prof.ª Dr.ª ANA MARIA PIRES (Participação Virtual) do(a) Departamento de Química e Bioquímica / Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNESP - Presidente Prudente. Após a exposição pela mestrande e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, a discente recebeu o conceito final APROVADA. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. ALDO ELOIZO JOB



*Dedico este trabalho a minha família por estar
presente em todos os momentos, me ajudando,
compreendendo e incentivando.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado energia e iluminado meu caminho para concluir esse trabalho.

Aos meus pais Adriana e José Antônio, e ao meu namorado Thiago Canale, pelo amor, incentivo e compreensão nesta etapa da minha vida,

Ao meu orientador Prof. Dr. Aldo Eloizo Job, por me dar oportunidade de ingressar no programa, mesmo morando longe, acreditando na minha capacidade.

Ao Prof. Flávio Camargo Cabrera, pela co-orientação, me dando suporte mesmo a distância, acreditando no meu potencial.

A empresa Manutrol, por permitir que eu realizasse esse trabalho, me dispensando quando necessário e dando todo o suporte para a realização dos ensaios.

Aos professores do programa POSMAT.

Os professores que fizeram parte da minha banca por terem aceitado fazer parte dessa jornada.

Aos professores Elton e Renivaldo por terem colaborado nas realizações de alguns ensaios.

Aos meus amigos que tive a oportunidade de conhecer através do programa, Gabrieli Tolosa, Renata Torres, Carlos Hiranobe e João Canhada, pela ajuda, apoio e amizade construída, e a minha amiga de longa data Jéssica César pelo acolhimento e incentivo.

SARTORI, C. M. L. **Efeito do teor de dieno na cura da borracha etileno-propileno-dieno (EPDM): ênfase na fabricação de gaxetas para trocadores de calor**. 2021. 105f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Unesp, Faculdade de Ciência e Tecnologia de Presidente Prudente, 2021.

RESUMO

A borracha Etileno-Propileno-Dieno (EPDM) é uma borracha sintética composta por um terceiro monômero, sendo o mais utilizado o etilideno-norboneno (ENB). A presença desse ENB influencia diretamente nas propriedades mecânicas e térmicas do material. A vulcanização por peróxidos é frequentemente usada na cura da borracha EPDM e, embora aumente a vida útil, oferece propriedades mecânicas, e tempo de pré-vulcanização mais baixo do que os sistemas utilizando enxofre. A utilização dos peróxidos é primordial na fabricação de gaxetas para trocadores de calor a placas, devido a esse tipo de material trabalhar em temperaturas elevadas, porém para fabricar esse tipo de artefato é necessário um tempo alto de pré-vulcanização para garantir a qualidade do processo produtivo e minimizar as falhas. O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver um sistema de cura com um tempo de pré-vulcanização adequado para a fabricação das gaxetas, atendendo os requisitos para um bom desempenho operacional. Os requisitos estabelecidos foram de tensão de ruptura maior de 12 MPa, alongamento menor que 300%, resistência ao rasgo maior de 45 N/mm e tempo de pré-vulcanização maior que 50 segundos. Neste trabalho, foram executadas duas etapas, na primeira etapa foi utilizado três tipos de peróxidos, sendo o Di(terc-butilperoxiisopropil)benzeno, Dicumila e 2,5-Dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano, conhecidos comercialmente como Perkadox 1440, Perkadox BCFF e Trigonox 101 e na segunda etapa foi utilizado o doador de enxofre Dipentametileno thiuram tetrasulfeto (DPTT) e dois coagentes, o N,N'-m-Fenileno Dimaleimida (HVA-2) e Trimetilolpropano Trimetacrilato (TMPTMA) em conjunto com o peróxido de Dicumila. Em todas as etapas as amostras continham diferentes teores de ENB. Para realizar as etapas propostas, um reômetro foi usado para determinar os parâmetros de vulcanização (t_{s1} , t_{90} e delta torque), as técnicas de Flory-Rehner e Mooney-Rivlin foram utilizadas para determinação da densidade de ligação-cruzada, e para quantificar as propriedades mecânicas, foram realizadas os ensaios de tensão de ruptura, alongamento, dureza e resistência ao rasgo. Com os resultados encontrados foi observado que o tipo de peróxido tem um efeito significativo nos tempos t_{s1} e t_{90} , enquanto o teor de ENB agiu de forma significativa nos valores do delta torque. Essa diferença encontrada no delta torque com o aumento do teor

de ENB foi confirmada pelos resultados de densidade de ligação-cruzada e refletidos nas propriedades mecânicas. Quando adicionado o DPTT, os resultados mostraram que houve um aumento no ts_1 e t_{90} , e uma diminuição no delta torque. O coagente do tipo HVA-2, apresentou uma maior densidade de reticulação, mantendo o ts_1 , diminuindo o t_{90} e aumentando o delta torque, porém apresentando propriedades mecânicas inferiores. Enquanto os resultados obtidos pelo TMPTMA, em relação as propriedades mecânicas, foram inferiores aos das amostras com DPTT, mais com um aumento no ts_1 . Portanto, a adição do DPTT foi essencial para garantir a segurança de processo necessária, otimizando as propriedades fornecidas pelos peróxidos, assim como o uso do coagente TMPTMA foi de suma importância para adequar as propriedades requeridas para a fabricação de gaxetas para trocadores de calor.

Palavras-Chave: EPDM, ENB, peróxido de hidrogênio, gaxetas.

SARTORI, C. M. L. **Effect of the diene content on the curing of ethylene-propylene-diene rubber (EPDM): emphasis on the manufacture of gaskets for heat exchangers**. 2021. 105f. Dissertation (Master in Materials Science and Technology) - Unesp, University of Science and Technology of Presidente Prudente, 2021.

ABSTRACT

Ethylene-Propylene-Diene rubber (EPDM) is a synthetic rubber composed of a third monomer, the most used being ethylidene-norbornene (ENB). The presence of this ENB directly influences the mechanical and thermal properties of the material. Peroxide vulcanization is often used to cure EPDM rubber and, although it extends its useful life, it offers mechanical properties and a lower scorch time than systems using sulfur. The use of peroxides is essential in the manufacture of gaskets for plate heat exchangers, due to this type of material working at high temperatures, however, to manufacture this type of artifact, a high scorch time is necessary to guarantee the quality of the process productive and minimize failures. The main objective of this work was to develop a curing system with an adequate scorch time for the manufacture of gaskets, meeting the requirements for good operational performance. The established requirements were a tensile strength greater than 12 MPa, elongation less than 300 %, tear strength greater than 45 N/mm and scorch time greater than 50 seconds. In this work, two stages were performed, in the first stage three types of peroxides were used, being Di(tert-butylperoxyisopropyl)benzene, Dicumila and 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexane, known commercially such as Perkadox 1440, Perkadox BCFF and Trigonox 101 and in the second stage the sulfur donor Dipentamethylene thiuram tetrasulfide (DPTT) and two coagents, N, N'-m-Phenylene Dimaleimide (HVA-2) and Trimethylolpropane Trimethacrylate (TMPTMA) were used together with Dicumila peroxide. In all stages, the samples contained different levels of ENB. To perform the proposed steps, a rheometer was used to determine the vulcanization parameters (ts_1 , t_{90} and delta torque), the Flory-Rehner and Mooney-Rivlin techniques were used to determine the cross-link density, and to quantify the mechanical properties, tensile strength, elongation, hardness and tear resistance tests were performed. With the results found it was observed that the type of peroxide has a significant effect on times ts_1 and t_{90} , while the ENB content acted significantly delta torque values. This difference found in the delta torque with the increase in the ENB content was confirmed by the results of cross-link density and reflected in the mechanical properties. When DPTT was added, the results showed that there was an increase in ts_1 and t_{90} , and a decrease in delta torque. The HVA-2 type coagent

showed a higher crosslink density, maintaining ts_1 , decreasing t_{90} and increasing the delta torque, but presenting lower mechanical properties. While the results obtained by TMPTMA, in relation to mechanical properties, were lower than those of samples with DPTT, more with an increase in ts_1 . Therefore, the addition of DPTT was essential to guarantee the necessary process safety, optimizing the properties provided by the peroxides, as well as the use of the TMPTMA coagent was extremely important to adapt the properties required for the manufacture of gaskets for heat exchangers.

Keywords: EPDM, ENB, hydrogen peroxide, gaskets.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

A1[O] – Teor de oxigênio ativo referente ao P1

A2[O] – Teor de oxigênio ativo referente ao P2

ACM – Borracha de Poliacrilato

AEM – Borracha de Etileno Acrilato

ASTM – Sociedade Americana de Testes e Materiais (American Society for Testing and Materials)

AU/EU – Borracha de Poliuretano

BHT – Antioxidante 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol

BIIR/CIIR – Borracha Butílicas Halogenadas

BR – Borracha de Polibutadieno

CM – Borracha de Polietileno Clorado

CO/ECO/ GECO – Borracha de Epiclorohidrina

C_p – Calor Específico

CR – Borracha de Policloropreno

CSM – Borracha de Polietileno Cloro Sulfonada

D₍₀₎ – Constante de Difusão

DAP – Ftalato de Dialilo

DCPD – Termonômero Diciclopentano

DPTT – Tetrassulfeto de Dipentametileno Tiuram

ENB – Etilideno-norboneno

EPDM – Borracha de Etileno-Propileno-Dieno

EPM – Borracha de Etileno-Propileno

EVA – Espuma vinílica acetinada

FFKM – Borracha Perfluorada

FKM – Borracha Fluorada

FVMQ – Borracha de Fluorosilicone

HNBR – Borracha de Nitrílica Hidrogenada

HVA-2 – N, N-m-fenileno-dimaleimida

HX – Termonômero Trans-1,4-Hexadieno

IIR – Borracha de Isobutileno Isopreno

IR – Borracha de Poliisopreno

M_H – Torque Máximo

M_L – Torque Mínimo

MNB – Termonômero Metilideno Norboneno

MPBM – N, N'-m-benzil Dimaleimida

MM – Massa Molecular

N – Número de ligações de peróxido por molécula

N-550 – Negro de Fumo

NBR – Borracha Nitrílica

NR – Borracha Natural

ODR – Reômetro de Disco Oscilante

P1 – Concentração do Peróxido 1 em phr

P2 – Concentração do Peróxido 2 em phr

PB – 1.2-Polibutadieno

PHR – Partes por 100 partes de borracha, (per hundred of rubber)

PMQ/PVMQ/ Q – Borracha de Silicone

SBR – Borracha de Butadieno Estireno

t₉₀ – Tempo Ótimo de Vulcanização

TAC – Cianurato de Trialilo

TAIC – Isocianurato de Trialilo

TATM – Trimellitato de Trialilo

TG – Termogravimetria

TMPTA – Triacrilato de trimetilolpropano

TMPTMA – Trimetacrilato de trimetilolpropano

TFE/P – Borracha Tetra Flúor Etileno/Propileno

ts₁ – tempo de segurança de processo

VMQ – Borracha de Silicone

XNBR – Borracha Nitrílica Carboxilada

UV – Ultravioleta.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Estruturas Químicas dos monômeros Etileno-Propileno.....	16
Figura 2.2: Critério de escolha da borracha EPDM.	18
Figura 2.3: Diagrama de Resistência ao calor x inchamento em óleo	19
Figura 2.4: Estruturas dos termonômeros.	21
Figura 2.5: Etapas dos mecanismos de reação dos peróxidos.....	25
Figura 2.6: Relação das propriedades mecânicas com a densidade de reticulação.....	28
Figura 2.7: Estruturas dos tipos de coagentes I e II.	31
Figura 2.8: Diferenças nos perfis de cura entre a cura padrão de peróxido (A), usando coagentes do Tipo I (B), ou do Tipo II (C).....	31
Figura 2.9: Curvas características de cura com a adição de um retardador de cura e um coagente para melhorar a proteção de Scorch	33
Figura 2.10: Esquema de um trocador de calor de placas.....	34
Figura 3.1: Reômetro	48
Figura 3.2: Curva Reométrica Característica	48
Figura 3.3: máquina universal do modelo EMIC 23-100.....	50
Figura 3.4: Prensa Hidráulica.....	52
Figura 3.5: Dinamômetro - Team modelo DT 500.	53
Figura 3.6: Durômetro – SN 165.....	54
Figura 4.1: Curvas reométricas usando PERKADOX BCFF.	56
Figura 4.2: Curvas reométricas usando PERKADOX 1440.	56
Figura 4.3: Curvas reométricas usando TRIGONOX 101.	57
Figura 4.4: Efeito do teor de ENB no tempo de segurança de processo (ts_1).	58
Figura 4.5: Efeito do teor de ENB no tempo de ótimo de cura (t_{90}).	60
Figura 4.6: Efeito do teor de ENB no Δ torque.	62
Figura 4.7: Gráficos de tensão x deformação variando o teor de ENB. (a) PERKADOX BCFF, (b) PERKADOX 1440 e (c) TRIGONOX 101.....	66
Figura 4.8: Gráfico de tensão de ruptura variado o tipo de peróxido e o teor de ENB.....	67
Figura 4.9: Dados de dureza de dureza variando o tipo de peróxido e o teor de ENB.	69
Figura 4.10: Curvas de resistência ao rasgo medidos variando o tipo de peróxido e o teor de ENB.	70
Figura 4.11: Curvas reométricas características das amostras com peróxido/DPTT e das amostras com peróxido como padrão.	73

Figura 4.12: Curvas reométricas características das amostras com peróxido/DPTT/HVA-2 e das amostras com peróxido como padrão.....	74
Figura 4.13: Curvas reométricas características das amostras com peróxido/DPTT/TMPTMA e das amostras com peróxido como padrão.	75
Figura 4.14: Gráfico demonstrativo de tempo de segurança de processo (t_{s1}) variando o sistema de vulcanização e o teor de ENB.....	77
Figura 4.15: Gráfico demonstrativo do tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) variando o sistema de vulcanização e o teor de ENB.....	79
Figura 4.16: Gráfico demonstrativo de delta torque variando o sistema de vulcanização e o teor de ENB.	80
Figura 4.17: Curva tensão x deformação usando PERKADOXBCFF e PERKADOXBCFF/DPTT, variando o teor de ENB.	83
Figura 4.18: Curva tensão x deformação usando PERKADOXBCFF e PERKADOXBCFF/DPTT/HVA-2, variando o teor de ENB.	84
Figura 4.19: Curva tensão x deformação usando PERKADOXBCFF e PERKADOXBCFF/DPTT/TMPTMA, variando o teor de ENB.	85
Figura 4.20: Gráfico demonstrativo de Tensão de Ruptura variando o sistema de vulcanização e teor de ENB.....	86
Figura 4.21: Gráfico demonstrativo de Dureza variando o sistema de vulcanização e teor de ENB.	88
Figura 4.22: Gráfico demonstrativo de Resistência ao Rasgo variando o sistema de vulcanização e teor de ENB.....	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Constantes físicas da borracha de Etileno/Propileno.	17
Tabela 2.2: Abreviaturas mostradas na Figura 2.3.	19
Tabela 2.3: Comparação dos Dienos usados comercialmente no EPDM.	22
Tabela 2.4: Energias de ligação padrão	23
Tabela 2.5: Quantidades sugeridas de peróxido pelo fabricante Akzo Nobel, para cada tipo de elastômero.	27
Tabela 2.6: Comparação dos coagentes na cura do EPDM com peróxido.	32
Tabela 2.7: Materiais típicos para gaxetas, sua temperatura máxima de trabalho e suas aplicações.	35
Tabela 3.1: Dados físico-químicos do PERKADOX BCFF.	37
Tabela 3.2: Dados físico-químicos do PERKADOX 1440.	38
Tabela 3.3: Dados físico-químicos do TRIGONOX 101.	39
Tabela 3.4: Dados físico-químicos do N-550.	40
Tabela 3.5: Dados físico-químicos do Óxido de Zinco.	41
Tabela 3.6: Dados físico-químicos do Flex Par 842.	42
Tabela 3.7: Dados físico-químicos do DPTT.	43
Tabela 3.8: Dados físico-químicos do HVA-2.	43
Tabela 3.9: Dados físico-químicos do TMPTMA.	44
Tabela 3.10: Especificações dos EPDM utilizados.	44
Tabela 3.11: Características oferecidas de cada tipo de peróxido.	45
Tabela 3.12: Formulações propostas variando o tipo de peróxido e o teor de ENB.	46
Tabela 3.13: Formulações propostas para um sistema de proteção de scorch.	46
Tabela 4.1: Dados obtidos das Curva Reométrica apresentadas pela Figura 4.1.	57
Tabela 4.2: Dados obtidos da Curva Reométrica apresentadas pela Figura 4.2.	57
Tabela 4.3: Dados obtidos da Curva Reométrica apresentadas pela Figura 4.3.	57
Tabela 4.4: Dados de tempo de pré-vulcanização para cada tipo de peróxido, variando o teor de ENB.	59
Tabela 4.5: Dados de tempo ótimo de vulcanização para cada tipo de peróxido, variando o teor de ENB.	60
Tabela 4.6: Dados de tempo ótimo de vulcanização para cada tipo de peróxido, variando o teor de ENB.	62

Tabela 4.7: Comparativo dos resultados de densidade de ligações cruzadas para o método de inchamento e tensão-deformação. _____	64
Tabela 4.8: Dados de Alongamento variando o tipo de peróxido e o teor de ENB. _____	66
Tabela 4.9: Dados de Tensão de Ruptura variando o tipo de peróxido e o teor de ENB. ____	67
Tabela 4.10: Dados de Dureza variando o tipo de peróxido e o teor de ENB. _____	69
Tabela 4.11: Dados de Resistência ao Rasgo variando o tipo de peróxido e o teor de ENB. _____	70
Tabela 4.12: Identificação das amostras com sua respectiva composição. _____	72
Tabela 4.13: Dados reométricos obtidos a partir da Figura 4.11. _____	73
Tabela 4.14: Dados reométricos obtidos a partir da Figura 4.12. _____	74
Tabela 4.15: Dados reométricos obtidos a partir da Figura 4.13. _____	76
Tabela 4.16: Dados de tempos de pré-vulcanização demonstrados da Figura 4.14. _____	78
Tabela 4.17: Dados de tempo ótimo de vulcanização demonstrados da Figura 4.15. _____	79
Tabela 4.18: Dados de torque demonstrados da Figura 4.16. _____	80
Tabela 4.19: Dados comparativos de densidade de ligações cruzadas por Flory-Rehner e Mooney Rivlin. _____	82
Tabela 4.20: Dados de Tensão de Ruptura e Alongamento demonstrados na Figura 4.17. _	83
Tabela 4.21: Dados de Tensão de Ruptura e Alongamento demonstrados na Figura 4.18. _	84
Tabela 4.22: Dados de Tensão de Ruptura e Alongamento demonstrados na Figura 4.19. _	85
Tabela 4.23: Dados de dureza variando o sistema de vulcanização e o teor de ENB. _____	88
Tabela 4.24: Dados de resistência ao rasgo variando o sistema de vulcanização e o teor de ENB. _____	89

SUMÁRIO

RESUMO	I
ABSTRACT	III
LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	IX
1. INTRODUÇÃO.....	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1. EPDM.....	15
2.1.1. Termonômero	20
2.2. Peróxidos orgânicos.....	23
2.2.1. Aditivos e parâmetros que influenciam na eficiência da vulcanização com peróxidos	29
2.3. Coagentes	30
2.4. Sistemas para minimizar os efeitos da pré-vulcanização da borracha EPDM curada com peróxidos orgânicos.....	32
2.5. Trocadores de Calor de placas.....	33
2.5.1. Gaxetas	34
3. METODOLOGIA.....	36
3.1. Materiais	36
3.1.1. Elastômeros	36
3.1.2. Aditivos	36
3.2. Mistura.....	44
3.3. Análises de caracterização.....	47
3.3.1. Reometria	47
3.3.2. Densidade de Ligações Cruzadas	49
3.4. Ensaios para determinação das propriedades mecânicas.....	51
3.4.1. Tensão de Ruptura e Alongamento de Ruptura.....	52
3.4.2. Dureza Shore A	53

3.4.3. Resistência ao Rasgo	54
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
4.1. Avaliação da influência do teor de ENB e do tipo de peróxido nas características de vulcanização	55
4.1.1. Reometria	55
4.1.2. Tempo de Segurança de Processo (t_{s1}).....	58
4.1.3. Tempo Ótimo de Vulcanização (t_{90}).....	59
4.1.4. Delta Torque	61
4.2. Avaliação da influência do teor de ENB e do tipo de peróxido na densidade de ligações-cruzadas.....	63
4.3. Avaliação da influência do teor de ENB e do tipo de peróxido nas propriedades mecânicas.....	64
4.3.1. Curvas de Tensão-Deformação	64
4.3.2. Dureza.....	69
4.3.3. Resistência ao Rasgo	70
4.4. Avaliação do efeito do teor de ENB com a adição de um doador de enxofre e coagente nas características de vulcanização.	72
4.4.1. Reometria	72
4.4.2. Tempo de Segurança de Processo (t_{s1}).....	77
4.4.3. Tempo Ótimo de Vulcanização (t_{90}).....	78
4.4.4. Delta Torque	80
4.5. Avaliação da influência do teor de ENB com a adição de um doador de enxofre e coagentes na densidade de ligações-cruzadas.	81
4.6. Avaliação do efeito do teor de ENB com a adição de um doador de enxofre e coagentes nas propriedades mecânicas.....	82
4.6.1. Curvas de Tensão-Deformação	83
4.6.2. Dureza.....	88
4.6.3. Resistência ao Rasgo	89
5. CONCLUSÃO.....	91
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

1. INTRODUÇÃO

Etileno-Propileno-Dieno (EPDM) é uma borracha sintética com um terceiro monômero (dieno) não conjugado presente na cadeia principal, e possui várias características, como resistência ao calor, ao ozônio e ao intemperismo, podendo ser reticulado com peróxidos orgânicos ou vulcanizada com enxofre [1,2,3]. O teor do terceiro monômero (dieno) pode ser encontrado na faixa de 0 a 12% em massa [4], essa variação é para adequar a reatividade de reticulação [5]. Contudo, o tipo e a quantidade do dieno presente na borracha, afeta de forma significativa a eficiência de cura e as propriedades mecânicas da borracha [6,7], sendo o etileno-norboneno (ENB) o dieno mais usado comercialmente [8].

Nos últimos anos, estudos foram feitos afirmando a influência do teor de ENB nas características de vulcanização, afetando de forma significativa a eficiência do peróxido, bem como no envelhecimento e nas propriedades mecânicas [5,9]. Outros estudos avaliando sistemas de cura, com proteção de *scorch^a* utilizando a borracha EPDM-ENB, também foram realizados, para aprimorar o uso de peróxidos nas formulações.

Quando a resistência ao envelhecimento ou condições de trabalho a altas temperaturas são necessárias, a borracha EPDM com baixo teor de ENB e o uso de peróxidos como agente de reticulação são fundamentais [10,11]. Contudo, um problema muito recorrente do uso desse tipo de agente de reticulação e teores elevados do ENB, é o tempo de pré-vulcanização reduzido, o que dificulta o processamento da borracha. Para minimizar esse problema o uso de antioxidantes para melhorar as propriedades mecânicas e de processamento dos reticulados por peróxido foram propostos [6], assim como, o uso de um doador de enxofre em conjunto com um coagente, para aumentar o tempo de segurança de processo, melhorando as propriedades mecânicas [12].

A motivação desse estudo foi melhorar o processo de fabricação de gaxetas para trocadores de calor a placas, mantendo as propriedades mecânicas especificadas. Como todas as gaxetas são produzidas por compressão, agilidade no processo de montagem para que mesma não comece o processo de cura antes do fechamento do molde é fundamental. Geralmente a geometria dessas peças são finas e detalhadas o que dificulta ainda mais o processo de montagem. Sendo o tempo de pré-vulcanização um fator agravante no processamento desse tipo de peça, pois esse fator interfere na fluidez na borracha crua antes de iniciar o processo de vulcanização.

^a Nome utilizado para designar tempo de pré-vulcanização.

Para atender os requisitos estabelecidos: tempo de pré-vulcanização maior de 50 segundos, tensão de ruptura maior que 12 MPa, alongamento menor que 300%, resistência ao rasgo maior que 45 N/mm., foram avaliados três tipos de borracha EPDM disponíveis no mercado variando o teor de ENB. As características de vulcanização, foram determinadas através de dados reométricos e as propriedades mecânicas como alongamento, tensão de ruptura, dureza e resistência ao rasgo, foram analisadas de acordo com as normas ASTM, assim como a influência do terceiro monômero e o sistema de aceleração empregado.

Sendo que com alto teor de ENB, foi possível obter as melhores propriedades utilizando um sistema de aceleração adequado, aumentando o tempo de pré-vulcanização e as propriedades mecânicas, principalmente a resistência ao rasgo, que é um problema típico de vulcanizados com peróxidos para essa aplicação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesse item, foi apresentado uma revisão do significado, composição, propriedades da borracha EPDM, e os métodos de obtenção desse polímero e as principais características apresentadas pelo composto vulcanizado e suas aplicações. As propriedades dos peróxidos orgânicos, mecanismos de reação no qual agem com a matriz polimérica e os benefícios da utilização desse tipo de agente de reticulação, também foram descritos, assim como um sistema de proteção contra pré-vulcanização, exemplificando o papel do doador de enxofre e os coagentes, dentro de um sistema a base de peróxido orgânico. E a funcionalidade de um trocador de calor a placas e os tipos de materiais empregados nas gaxetas utilizadas como vedação para esse tipo de equipamento.

2.1. EPDM

As borrachas sintéticas a base de etileno e propileno são divididas em duas classes que têm por designação ASTM, EPM – (E - etileno, P - propileno, M - tipo estrutural – Polimetileno) para copolímeros e EPDM - (E - etileno, P - propileno, D – dieno, M - tipo estrutural – Polimetileno) para terpolímeros [13,14].

O EPDM é resultado da copolimerização do etileno e propileno [1]. Esse processo pode ser realizado por solução, usando hidrocarbonetos alifáticos como solventes ou por suspensão, que não necessita o uso de solventes [8].

O processo de polimerização foi descoberto pelo Professor Ziegler através do uso de novos tipos de catalisadores, com a primeira borracha EPDM sendo comercializada em 1961. Ziegler teve sua pesquisa extendida pelo Professor Giulio Natta que induziu a polimerização de polímeros com diferenças somente na configuração estérica. Os materiais obtidos através da polimerização empregando os catalisadores denominados Ziegler-Natta, apresentam características amorfas e borrachosas [15,16].

A estrutura do monômero etileno e propileno, e a resultante da polimerização são mostrados na Figura 2.1 [17].

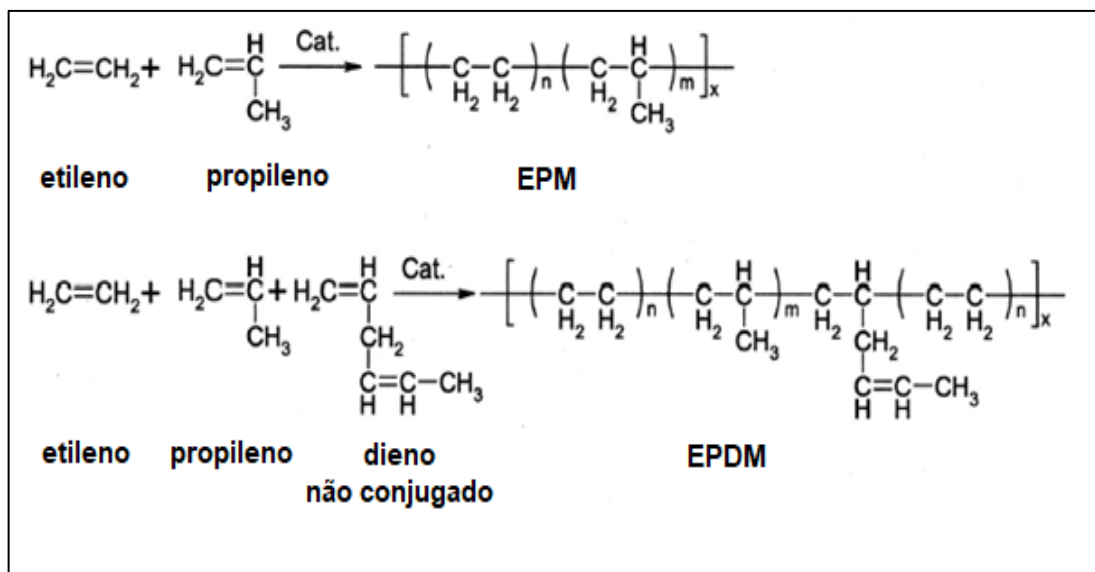


Figura 2.1: Estruturas Químicas dos monômeros Etileno-Propileno.

Fonte: Traduzido de Milani [17]

Com a necessidade de um maior controle de composição durante a polimerização, um novo sistema de catalisadores denominado metallocenos, foi estudado para aumentar o possível controle sobre a estrutura do polímero [18]. As borrachas de EPDM polimerizadas com catalisadores metallocênicos possuem mais segurança de processo, fornecendo uma cura mais eficiente e rápida [19].

A Tabela 2.1 exemplifica algumas propriedades existentes na borracha não vulcanizada.

Tabela 2.1: Constantes físicas da borracha de Etileno/Propileno.

Constante	Unidades	Valor
Densidade	g/cm ³	0,854
Expansividade $(1/V)(dV/dT)_p$	(°C) ⁻¹	7,5 e 8,8 x 10 ⁻⁴
$(1/L)(dL/dT)_p$	(°C) ⁻¹	2,5 x 10 ⁻⁴
Calor ESPECÍFICO, Cp	cal/g/°C	0,53
Condutividade térmica	cal/s/cm/°C	4,2 x 10 ⁻⁴
Índice de refração		1,4740 ^{23°C}
		1,4524 ^{90°C}
		1,4423 ^{120°C}
Constante dielétrica	10 ³ Hz	2,5
Fator de Dissipação	10 ³ Hz	0,2
Constante de difusão, D(0)	cm ² /s	
benzeno 23°C		6,1 x 10 ⁻⁸
n-hexano 23°C		4,1 x 10 ⁻⁸
CH ₂ Cl ₂ 23°C		1,3 x 10 ⁻⁷
CHCl ₃ 30°C		1,2 x 10 ⁻⁷
Coeficiente de permeabilidade	cm ² /s/atm°C	
CH ₂ Cl ₂ 30°C		2,8 x 10 ⁻⁷
H ₂ O 37,5°C		4,5 x 10 ⁻⁸
Temperatura de transição vítrea	°C	-60

Fonte: Traduzida de Morton [16].

As propriedades adquiridas durante a polimerização é que vão definir a escolha do tipo adequado de borracha. A Figura 2.2 define as propriedades físicas de acordo com a concentração de etileno em função da viscosidade Mooney.

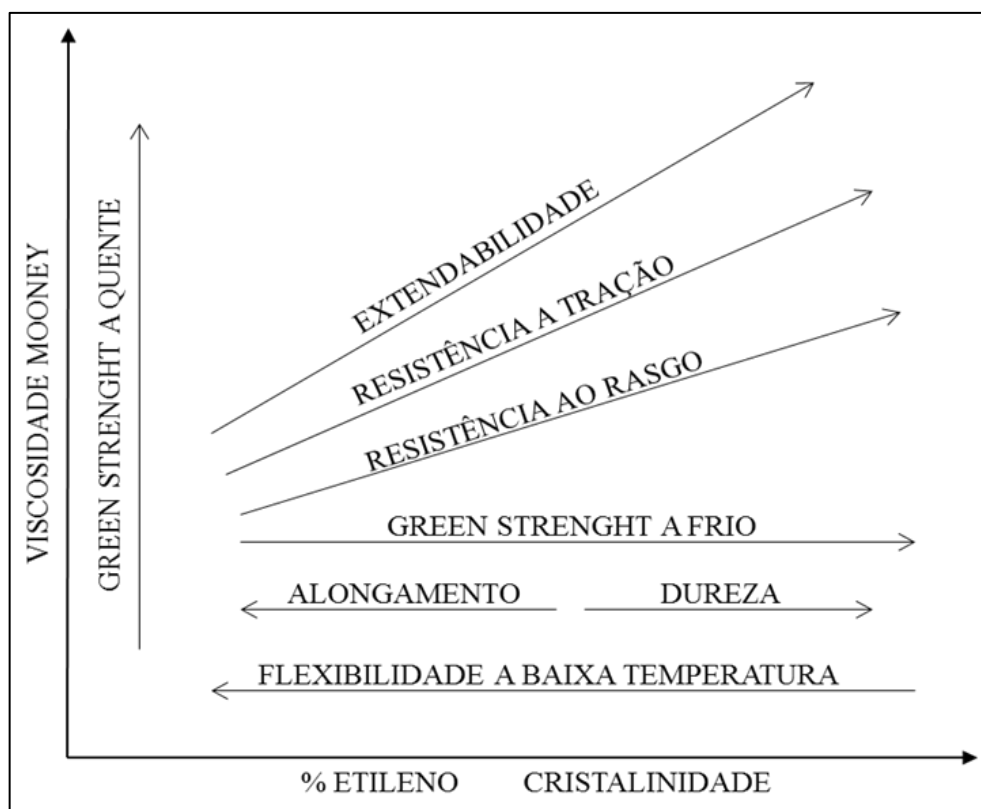


Figura 2.2: Critério de escolha da borracha EPDM.

Fonte: Modificado de Garbim [20]

O teor de etileno presente na composição da borracha EPDM, definirá se o material é amorfo ou cristalino, assim como extensibilidade (melhor incorporação de cargas e plastificantes), processabilidade e resistência a baixas temperaturas. A proporção de etileno e propileno pode ser de 40 a 80% em massa de etileno [8]. Mudanças nas características do polímero podem ser atribuídas à massa molecular e a proporção de etileno/propileno [21]

Além do teor etileno, os autores também salientam a influência da massa e da distribuição molecular presente no EPDM nas propriedades finais. Em outras palavras a massa molecular média, conhecido como viscosidade Mooney, é responsável pela definição das condições de processamento, assim como os teores de cargas e plastificantes que podem ser incorporados no composto [16,20].

O Etileno afeta de forma significativa as propriedades mecânicas, principalmente tensão e deformação. Enquanto a distribuição da massa molecular interfere na processabilidade e em algumas propriedades mecânicas, como a resistência à compressão a frio [16,20].

A norma ASTM D 2000 classifica a borracha EPDM, com alta resistência ao calor e baixa resistência a óleo [22], como demonstrado na Figura 2.3.

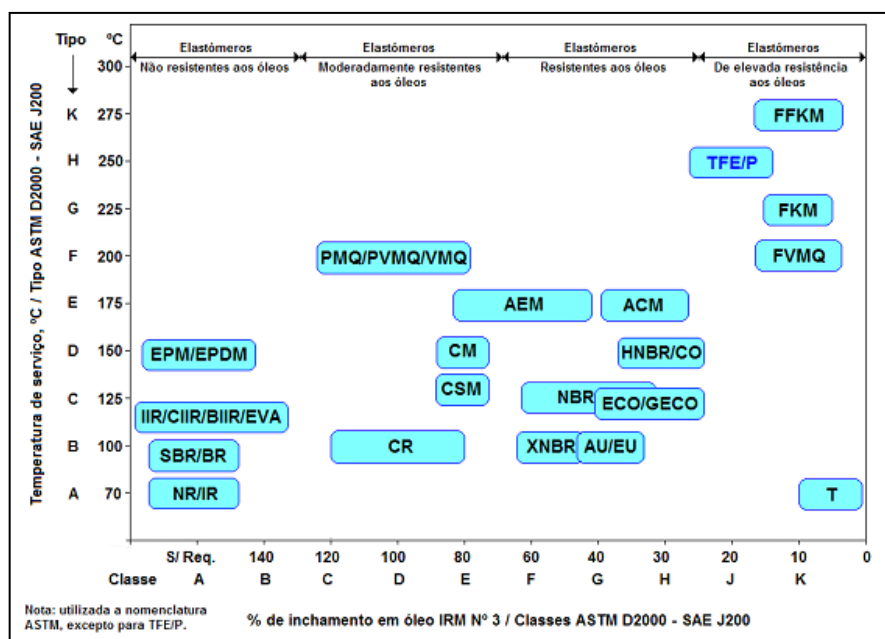


Figura 2.3: Diagrama de Resistência ao calor x inchamento em óleo

Fonte: CTB [23]

Tabela 2.2: Abreviaturas mostradas na Figura 2.3.

Elastômeros	Abreviaturas
Borracha de Etileno-Propileno	EPM
Borracha de Etileno-Propileno-Dieno	EPDM
Borracha de Isobutileno Isopreno	IIR
Borracha Butílicas Halogenadas	BIIR/CIIR
Espuma vinílica acetinada	EVA
Borracha de Butadieno Estireno	SBR
Borracha de Polibutadieno	BR
Borracha Natural	NR
Borracha de Poliisopreno	IR
Borracha de Silicone	PVMQ/VMQ/PMQ
Borracha de Etileno Acrilato	AEM
Borracha de Polietileno Clorado	CM
Borracha de Polietileno Cloro Sulfonada	CSM
Borracha de Policloropreno	CR
Borracha de Poliacrilato	ACM
Borracha de Nitrílica Hidrogenada	HNBR
Borracha de Epiclorohidrina	CO/ECO/GECO
Borracha Nitrílica	NBR
Borracha Nitrílica Carboxilada	XNBR
Borracha de Poliuretano	AU/EU
Borracha Perfluorada	FFKM
Borracha Tetra Flúor Etileno/Propileno	TFE/P
Borracha Fluorada	FKM
Borracha de Fluorosilicone	FVMQ

As características mais importantes que tornam as borrachas de etileno/propileno muito utilizadas em diversas aplicações são a resistência ao ozônio, intemperismo, altas temperaturas, elasticidade e flexibilidade a baixas temperaturas, e superior resistência química, em comparação as borrachas de uso comum. Essas características podem ser explicadas devido a característica apolar de cadeia saturada existente no elastômero EPDM [1,2,3,15].

Para comprovar a resistência ao ozônio, testes severos já foram realizados e demonstraram que artefatos fabricados com esse material não são afetados, tornando seu uso oportuno para aplicações exteriores [15].

E algumas aplicações práticas para a borracha de EPDM são os isolamentos elétricos, artigos esponjados, trefilados, peças automotivas moldadas, mangueiras, construção, revestimentos, entre outras [1,24].

A utilização da borracha EPDM tem uma gama de possibilidades devidos as características que a borracha não vulcanizada apresenta. Um exemplo seria o uso desse elastômero em conjuntos com outros aditivos no desenvolvimento de artefatos para motores de foguete, a característica relevante para essa aplicação é a baixa densidade [25].

Outro exemplo muito estudado atualmente usando o EPDM é em artigos esponjosos. A apresentação das propriedades mecânicas adquiridas pela borracha com a utilização de agentes espumantes em diferentes sistemas de cura é demonstrada na literatura [26]. E uma aplicação prática para o uso desse tipo de material é como um absorver de óleo, para reduzir o impacto gerado por derramamento de óleo [27].

Pensando ainda em questões ambientais, alguns aditivos “verdes” como, por exemplo, óleo vegetal, têm sido estudado, para promover uma plastificação mais sustentável na matriz polimérica de EPDM [28].

2.1.1. Termonômero

O tipo e a quantidade de dieno presente na borracha, afeta de forma significativa a eficiência de cura e as propriedades mecânicas do composto de EPDM, mesmo quando o sistema de cura por peróxidos é utilizado [6,7]. Assim como na reatividade da borracha [29].

O terceiro monômero foi incorporado no EPDM a fim de adicionar uma insaturação não conjugada na cadeia estrutural da borracha. Essa incorporação ocorreu devido à necessidade de tornar possível a vulcanização a partir do enxofre de aceleradores, que antes só era possível a reticulação com peróxidos orgânicos.

Porém, um fato negativo que a presença desses termonômeros acarreta é na resistência ao envelhecimento^b, pois fornece sítios alílicos que são oxidados, alterando as propriedades do elastômero. Portanto, quando a resistência ao envelhecimento ou condições de trabalho a altas temperaturas se faz necessário o uso do EPDM com baixo teor do termonômero seria mais adequado [6].

Os três principais tipos de dieno que compõe a borracha EPDM são: DCPD (Diciclopentano), ENB (Etilideno-Norboneno) e HX (Trans-1,4-Hexadieno), a escolha do termonômero, é diretamente proporcional à velocidade de cura do composto [8]. As estruturas dos termonômeros que podem estar presentes na borracha EPDM, são mostradas na Figura 2.4.

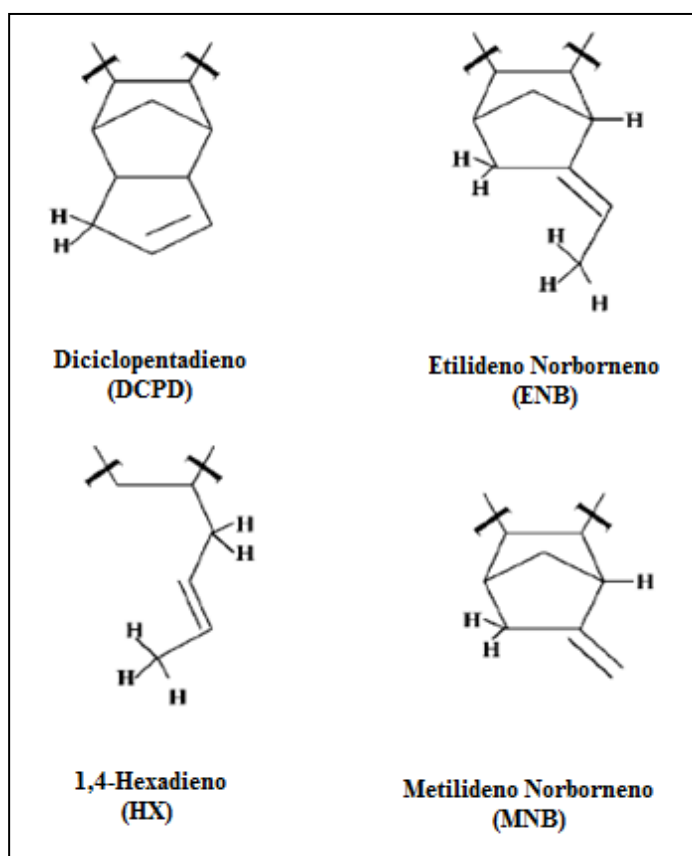


Figura 2.4: Estruturas dos termonômeros.

Fonte: Traduzido de Dluzneski [6].

O principal tipo de dieno usado comercialmente é o ENB [8]. As principais diferenças nas propriedades físicas entre os tipos de dieno são mostradas na Tabela 2.3, onde as propriedades relatadas seguem uma ordem crescente, ENB>1,4HD>DCPD. Pelo delta torque apresentado (ΔM), pode ver que o dieno ENB tem uma velocidade e uma densidade de ligação-

^b Mudança nas propriedades mecânicas da borracha devido a exposição a temperaturas elevadas por um longo período.

cruzada maior que os demais dienos, que na sequência é refletido nas propriedades mecânicas, onde o ENB apresentou maiores resultados de módulo e tensão de ruptura.

Tabela 2.3: Comparação dos Dienos usados comercialmente no EPDM.

Dieno	ENB ^c	DCPD ^d	1,4 HD ^e
ODR, 170°C, +3° arc			
ΔM , dN .m/min	49,7	34,7	40,5
Taxa, dN.m/min	7,3	5,1	5,5
Propriedades físicas			
<i>15 min/170°C-vapor</i>			
100% Módulo, MPa	5,4	5,4	6,5
200% Módulo, MPa	13,3	11,2	12,6
Tensão de ruptura, MPa	14	12,3	12,9
Alongamento, %	220	240	210
Deformação Permanente por compressão B 70h/150°C	24	35	25

Fonte: Traduzida e adaptada de Keller [29].

Uma vantagem do uso do dieno ENB em relação aos outros, é que apresenta menos sensibilidade a foto-oxidação. Outras informações relevantes apontadas pelo autor é a redução da estabilidade UV da borracha e na micro-dureza com o aumento da concentração de dieno. Que se deve ao aumento das insaturações que favorece a cisão da cadeia, já que a energia de ligação de uma cadeia com dupla ligação é menor que a energia de ligação de uma cadeia saturada, tornando-a assim mais suscetível à quebra de cadeia quando exposta a temperaturas mais elevadas. Sendo a borracha EPM a que mostra menor sensibilidade a esse tipo de ambiente [30].

Em outras técnicas de reticulação, como na reticulação via irradiação gamma, o teor de ENB influenciou no módulo de elasticidade, que melhorou com o aumento da concentração de dieno e em um sistema de cura fenólica a concentração de ENB expressou vantagem na reticulação [31,32].

Quando o EPDM com ENB é reticulado por peróxidos, com o acréscimo na quantidade de ENB é possível obter maior eficiência de reticulação, com baixos teores de peróxidos, porém com uma diminuição no tempo de segurança de processo [9].

^c Etilideno-norboneno;

^d Dicilopentadieno;

^e Hexadieno.

2.2. Peróxidos orgânicos

A reticulação por peróxidos orgânicos, já é conhecida há muito tempo, mas ganhou destaque com o surgimento das borrachas sintéticas saturadas [8]. Com uma enorme diversidade de tipos de peróxidos, praticamente todos os tipos de elastômeros com cadeia de hidrocarbonetos lineares podem ser reticulados com esse agente de reticulação [33].

Em uma formulação de borracha os peróxidos orgânicos são considerados agentes de cura, que são produtos que compõem o sistema de vulcanização/reticulação dos compostos elastoméricos saturados ou insaturados, sendo capaz de acelerar a formação de ligações-cruzadas, controlar o tempo de reação e definir o tipo de ligação que vai ser formada [10,16].

Os peróxidos oferecem vantagens quando comparados com acelerados à base de enxofre. Por formar ligações entre carbonos, e não ligações polisulfídicas, a energia de ligação é maior, oferecendo uma maior estabilidade em altas temperaturas, diminuindo a degradação da borracha durante o envelhecimento, como mostrado na Tabela 2.4 [11,34,35]. O processo de decomposição do peróxido até a formação de ligações-cruzadas ocorre em etapas como mostrada da Figura 2.5:

Tabela 2.4: Energias de ligação padrão

Ligação	ΔH
	(kJ/mol)
Si-O	460,6
C-C	343,2
C-O	326,5
C-S-C	276,2
C-S-S-C	226,1
C-S _x -C (x > 2)	< 226,1

Fonte: CTB [36]

A descrição das etapas de decomposição dos peróxidos foi feita abaixo [6,7]:

- Clivagem homolítica, onde ocorre a quebra da ligação O-O através do aumento da temperatura, havendo a formação de radicais livres,
- Abstração de hidrogênio, que consiste em os radicais formados na decomposição do peróxido, capturar um átomo de hidrogênio mais próximo, sendo possível, transportar os radicais para a cadeia polimérica,

- c) Reação de adição, é onde radicais com elétrons livres disponíveis se ligam a um átomo de carbono da cadeia do polímero. Esse tipo de reação é usado tanto na produção de polímeros quanto no processo de reticulação dos elastômeros,
- d) Acoplamento de radicais, é a formação de uma ligação covalente através da junção de dois radicais,
- e) Cisão da cadeia polimérica, é uma reação contrária à reticulação onde através de um rearranjo de elétrons a cadeia polimérica é quebrada, formando um radical livre e uma dupla ligação. A estrutura do polímero é de grande relevância para tornar este tipo de reação predominante,
- f) Transferência de radicais, é um mecanismo de reação secundária, na presença de antioxidantes e antidegrantes, onde a reação de vulcanização é suprimida por neutralizar radicais presentes no polímero antes da formação de reticulação,
- g) Dehidrohalogenação, é quando átomos de halogênio podendo ser bromo ou cloro são retirados da cadeia polimérica,
- h) Oxigenação, os radicais livres se ligam ao oxigênio, predominante no ar, antes que ocorra a reticulação, formando hidroperóxidos, que sob aquecimento se decompõe quebrando a cadeia polimérica.

Tanto as reações de abstração de hidrogênio, quanto a beta clivagem, podem ocorrer simultaneamente. Sendo que todos os tipos de reações já mencionadas anteriormente competem entre si durante todo o processo de reticulação [6].

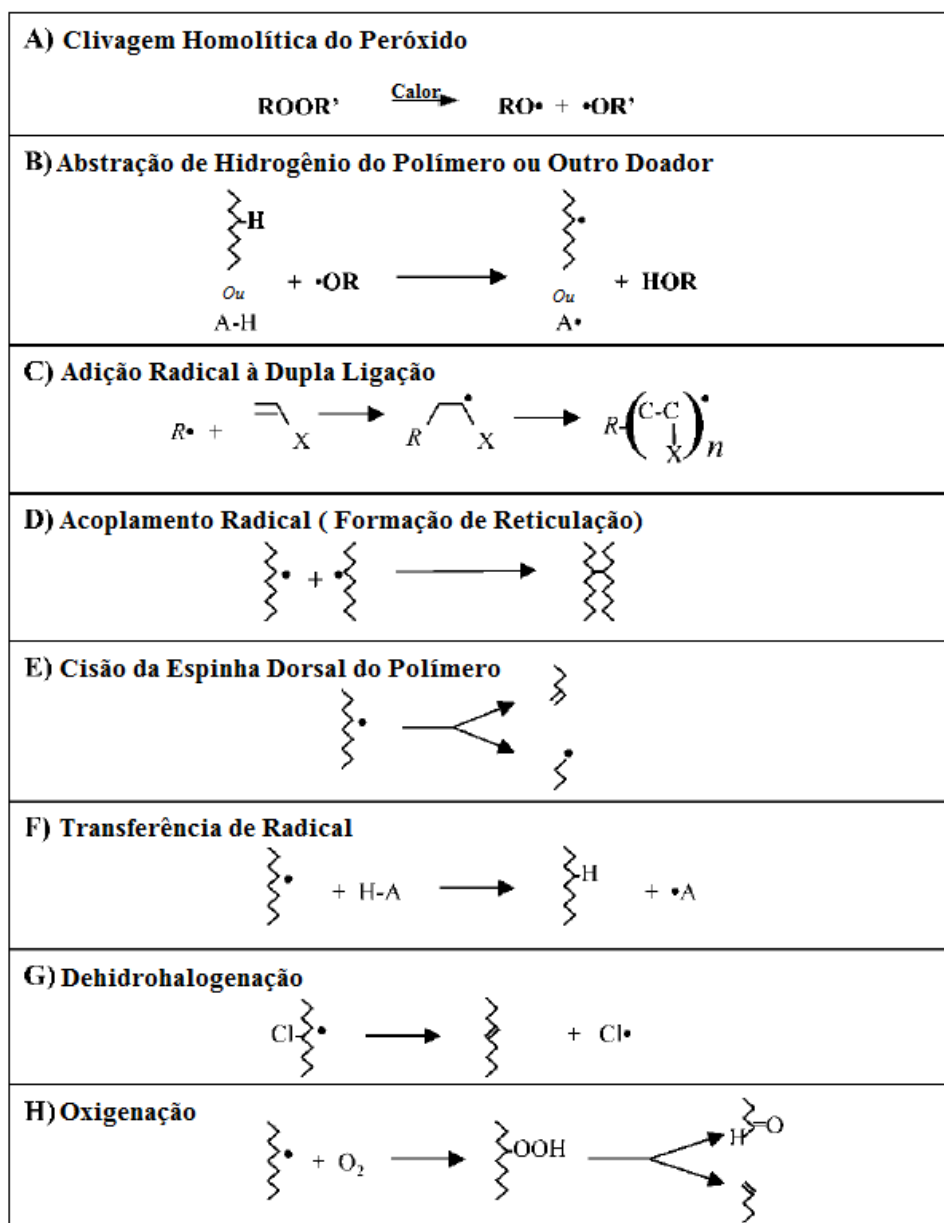


Figura 2.5: Etapas dos mecanismos de reação dos peróxidos.

Fonte: Traduzido Dluzneski [6].

A natureza do peróxido e a quantidade presente no sistema de cura da borracha determinam de forma significativa quais dessas reações serão predominantes, e qual a influência que terão sobre a cadeia polimérica. O equilíbrio entre os mecanismos de reação que competem entre si durante o processo de reticulação, definirão as características finais do composto vulcanizado [8].

Outros fatores que interferem nas reações químicas presentes no processo de reticulação são a estrutura do polímero e a utilização de outros aditivos como coagentes e antidegradantes [3]. A composição do peróxido é de extrema importância para sua utilização como agente de cura e sua temperatura de meia-vida é o que determina a taxa de cura e a temperatura de pré-

vulcanização [8]. Sendo a temperatura de meia-vida a temperatura necessária para decompor 50% do peróxido [37] por um tempo de 10 horas, essa variável é usada para definir a estabilidade do peróxido, enquanto a temperatura de cura é a temperatura onde a borracha passa pelo processo de vulcanização.

As diferenças nas características e a temperatura de cura de acordo com cada tipo peróxido são mostradas na Tabela 2.5. Os peróxidos que possuem teores de oxigênio ativo mais baixo apresentam uma eficiência de cura mais baixa, por causa dos grupos de peróxidos mais diluídos em nível molecular [6]. O teor de oxigênio ativo pode ser calculado pela Equação 2.1.

2.1

$$A[O] \% = \frac{(N \cdot 16 \cdot 100\%)}{MM}$$

Sendo, N – o número de ligações de peróxido por molécula e MM a massa molecular.

E a equivalência da concentração de cada tipo de peróxido de acordo com o teor de oxigênio ativo, é feita pela Equação 2.2.

2.2

$$\text{phr do P1} \cdot A1[O] \text{ do P1} = \text{phr do P2} \times A2[O] \text{ do P2}$$

Sendo, P1 – concentração do peróxido 1 em phr^f, A1[O] - % de oxigênio ativo do peróxido 1, P2 - concentração do peróxido 2 em phr e A2[O] - % de oxigênio ativo do peróxido 2.

^f Partes por 100 de borracha (*Per Hundred Rubber*).

Tabela 2.5: Quantidades sugeridas de peróxido pelo fabricante Akzo Nobel, para cada tipo de elastômero.

Peróxido	Trigonox^g 29-40	Trigonox^h 17-40	Perkadoxⁱ BC-40	Perkadox^j 14-40	Trigonox^k 101-45
Temperatura Típica de Reticulação (°C)	145	160	170	175	175
Polímero	Partes de peróxido por 100 partes de polímero				
NR;IR	2,3-4,5	2,5-5,0	2,0-4,1	1,3-2,5	1,3-2,4
BR	1,0-2,1	1,1-2,3	0,9-1,9	0,5-1,2	0,5-1,2
CR	1,1-3,0	1,3-3,3	1,0-2,7	0,6-1,7	0,6-1,6
SBR	1,9-4,1	2,1-4,6	1,7-3,7	1,1-2,3	1,1-2,2
NBR	2,6-4,5	2,9-5,0	2,4-4,1	1,5-2,5	1,4-2,4
HNBR	6,8-11,3	7,5-12,5	6,1-10,1	3,8-6,3	3,7-6,1
AU (tipo éster)	5,3-9,1	5,8-10,0	4,7-8,1	3,0-5,1	2,9-4,9
EPM;EPDM	6,8-11,3	7,5-12,5	6,1-10,1	3,8-6,3	3,7-6,1
PE	1,5-7,6	1,7-8,4	1,4-6,8	0,8-4,2	0,8-4,0
CM	6,8-10,6	7,5-11,7	6,1-9,5	3,8-5,9	3,7-5,7
EVA	2,6-5,3	2,9-5,8	2,4-4,7	1,5-3,0	1,4-2,9
Q	-	-	1,0-2,0	0,4-0,8	0,4-0,8

Fonte: Traduzida e adaptada de Akzo Nobel [37].

A determinação do tipo de peróxido conduz a taxa de cura não influencia significativamente no estágio ótimo de reticulação; a classe de peróxido que possui as melhores propriedades é a dialquil, oferecendo propriedades físicas, e deformação permanente por compressão mais reduzida [29].

O aumento na quantidade de peróxido no composto de borracha provoca um aumento na densidade das ligações cruzadas. Em concentrações mais altas se inicia um processo de declínio na eficiência de cura. Que pode ser explicado pelo esgotamento de átomos de hidrogênio que possam ser abstraídos, diminuindo a quantidade de locais onde o radical poderia se ligar [6].

A densidade de reticulação e as propriedades mecânicas se relacionam, sendo que com o aumento dessa densidade, ocorre um aumento na resistência à tração, na dureza e no módulo de elasticidade, enquanto o alongamento, a resistência ao rasgo, assim como a deformação

^g 1,1-Di(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano (40%);

^h Butil 4,4-di(terc-butilperoxi)valerato;

ⁱ Peróxido de dicumila;

^j Di(terc-butilperoxiisopropil)benzeno;

^k 2,5-Dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano.

permanente diminuem [38] como mostrado na Figura 2.6. A escolha por um sistema de cura peroxídica deve atender os requisitos mostrados na Tabela 2.6.

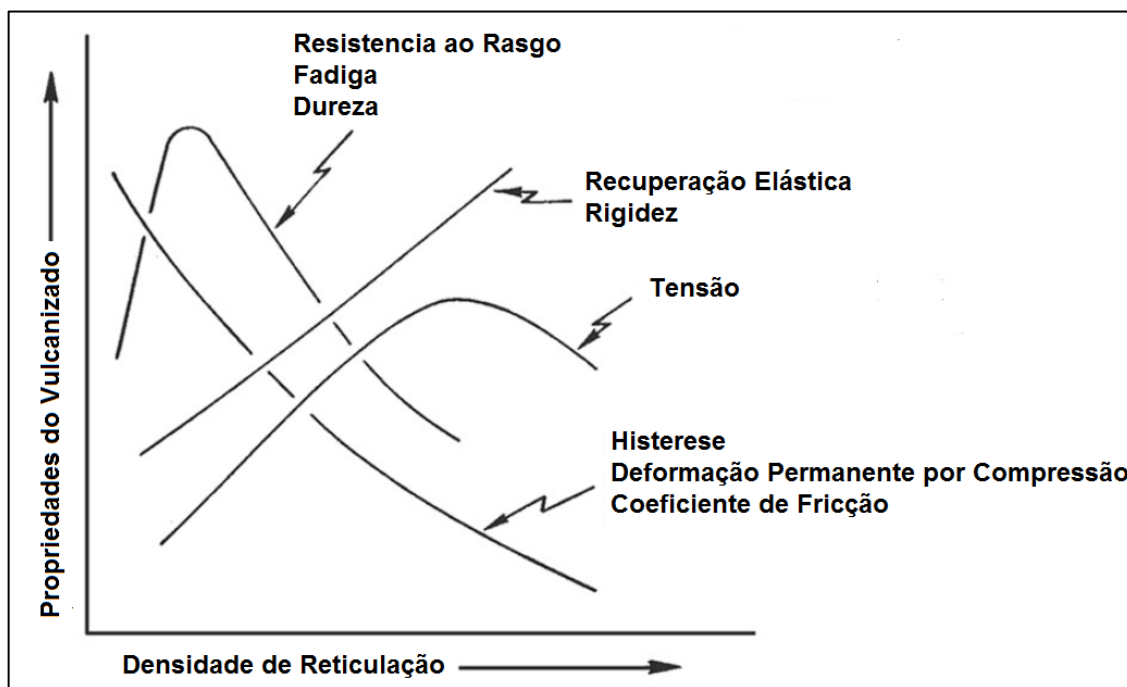


Figura 2.6: Relação das propriedades mecânicas com a densidade de reticulação

Fonte: Traduzido de Hoffman [8].

Tabela 2.6: Descrição dos requisitos necessários para a adesão do sistema de cura via peróxidos.

1. Segurança
- Estabilidades durante o armazenamento
- Seguro para manusear
- Não irritante e não tóxico
2. Reativo a temperatura de cura típica.
3. Deve reagir para produzir reticulação como a única modificação do polímero (não despolimerizante, adição, enxertia etc.)
4. Não volátil.
5. Produtos de decomposição inofensivos.
6. Solúvel no polímero.
7. Não acelerara as características de envelhecimento do elastômero ou composto.
8. Efetivo na presença de cargas reforçantes e outros componentes adjuvantes da composição.

Fonte: Traduzida de Keller [29].

2.2.1. Aditivos e parâmetros que influenciam na eficiência da vulcanização com peróxidos

Quando se trata de peróxidos orgânicos alguns cuidados devem ser tomados, porque todos os produtos interferem de alguma forma na reticulação. Sendo que alguns deles além de alterar algumas características da borracha, também afetam diretamente a eficiência de reticulação do peróxido, causando um retardamento na formação das ligações cruzadas, assim, diminuindo as propriedades mecânicas do artefato final [6,7].

Os peróxidos são compostos suscetíveis ao ataque de agentes de redução, ácidos e base, sendo que a decomposição catalisada por componentes ácidos presentes no composto é a mais comum. Os produtos que mais contêm esse tipo de acidez são as cargas e negros de carbono. Com esse tipo de ataque o peróxido é decomposto antes mesmo da formação de radicais livres [6].

Alguns dos principais produtos que compõe uma formulação estão descritos abaixo, e cada um deles visa conferir algum tipo de propriedade ao produto final ou melhorar a processabilidade do composto [6,7].

2.2.1.1. Antioxidantes – tem como função diminuir o envelhecimento do composto, consequentemente aumentando sua vida útil. O maior desafio ao usar esse tipo de aditivo é que eles inibe a reticulação por peróxidos orgânicos. O motivo pelo qual os antioxidantes têm essa interferência, é por possuir átomos de hidrogênio abstraíveis, que inibem a reticulação por radicais [6,20,39,40].

2.2.1.2. Cargas reforçantes – tem a função de reforçar e melhorar as propriedades mecânicas do elastômero. São classificadas como cargas pretas, que são os negros de fumo, e as cargas brancas, que são as sílicas. O problema mais comumente encontrado no uso de cargas em compostos vulcanizados é a acidez que pode causar a decomposição do peróxido, reduzindo a eficiência de cura [6,20,40].

2.2.1.3. Plastificantes – tem a função de melhorar o processamento e controlar a dureza. Porém, interferem em algumas propriedades mecânicas do composto. Podem ser classificados como: minerais, ésteres e poliméricos [6,38]. A interferência desse tipo de aditivo, é uma diminuição na densidade de ligações cruzadas, com o aumento da

concentração de produto [33]. Essa diminuição se dá pela presença de hidrogênio benzílico em alguns tipos de plastificantes [6].

2.3. Coagentes

Os coagentes são introduzidos na formulação de um composto em um sistema de cura a base de peróxidos para suprir qualquer deficiência no processo de reticulação, assim como para melhorar algumas propriedades físicas e de processamento [6], são componentes reativos poli funcionais que são adicionados aos compostos com o objetivo de melhorar a eficiência e a taxa de cura [29].

Esses aditivos são classificados em dois tipos, e suas estruturas são mostradas na Figura 2.7, onde os coagentes do tipo I melhoram a taxa e o estado de cura, diminuindo o tempo de segurança de processo e o tempo ótimo de vulcanização, enquanto os coagentes do tipo II melhoram somente a taxa de cura, não tendo tanto influência do tempo de segurança de processo [41]. As diferenças nas características de cura sem coagente e com os coagentes do tipo I e II são mostrados na Figura 2.8.

As diferenças dadas nos tipos de coagentes são explicadas como: pelo tipo I produz um radical estável que pode imediatamente juntar ou polimerizar outra molécula de coagente, enquanto os coagentes do tipo II, apesar de produzir também os radicais estáveis, têm menor aptidão para abstrair hidrogênio da matriz polimérica [29]. A Tabela 2.6 apresentada uma comparação entre as propriedades que cada tipo de coagente fornece para a borracha de EPDM.

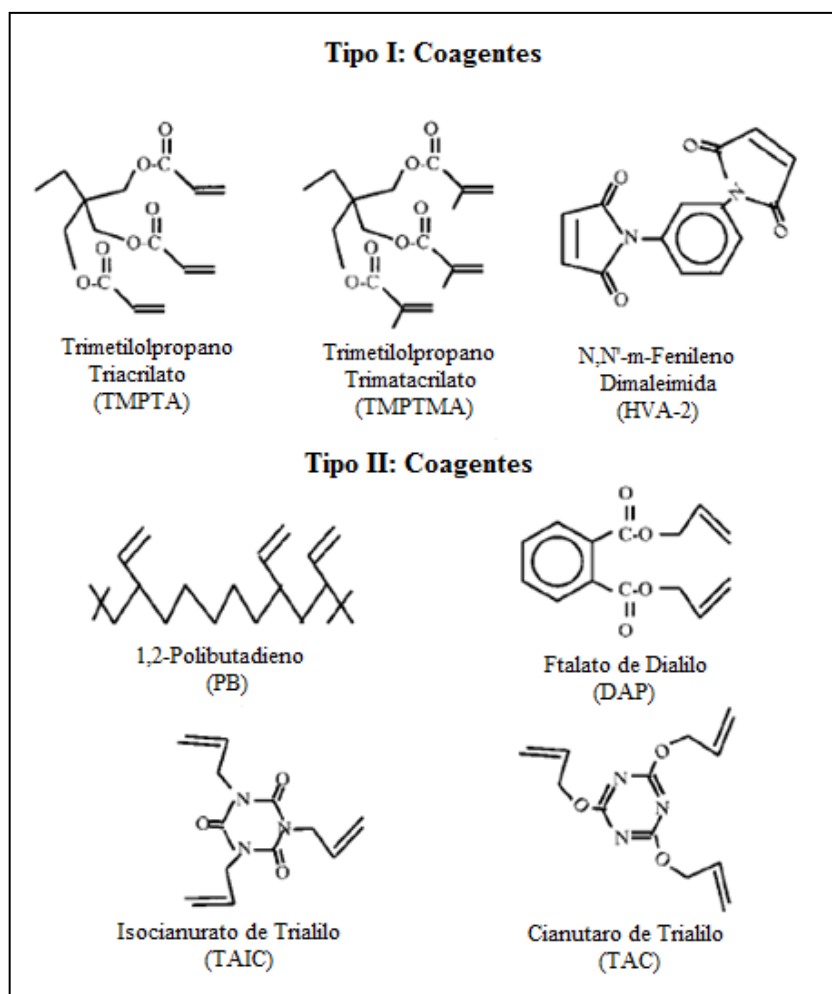


Figura 2.7: Estruturas dos tipos de coagentes I e II.
Fonte: Traduzido de RAJAN [41].

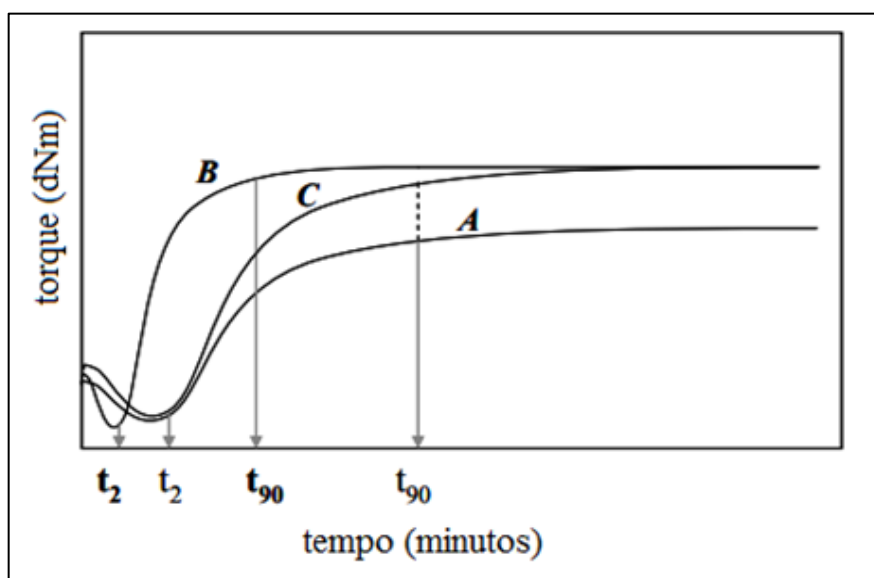


Figura 2.8: Diferenças nos perfis de cura entre a cura padrão de peróxido (A), usando coagentes do Tipo I (B), ou do Tipo II (C)

Fonte: Traduzido de HENNING [42].

Tabela 2.6: Comparação dos coagentes na cura do EPDM com peróxido.

Coagente	Sem	Enxofre	TMPTA ^l	MPBM ^m	TAC ⁿ	TATM ^o
phr	-	0,25	2,00	2,40	2,00	2,00
ODR, 170°C, +3° arc						
ΔM^p	34,7	45,8	51,8	64,0	47,3	48,4
t'_{90} , min	12,0	12,2	11,8	6,7	13,7	13,6
Taxa, dN.m/min	3,8	7,1	8,9	25,1	4,7	4,5
Propriedades físicas						
15 min/170°C-vapor						
100% Módulo, MPa	4,1	5,0	5,3	6,6	4,8	1,8
200% Módulo, MPa	9,3	10,7	11,8	-	-	10,8
Tensão de ruptura, MPa	10,3	13,4	13,2	13,4	10,1	12,4
Alongamento, %	260	280	220	180	190	230
Deformação Permanente por compressão B 70h/150°C	53	40	28	12	38	29

Fonte: Traduzido e adaptado de Keller [29].

Com o avanço da tecnologia outros benefícios, além da melhoria do estado de cura, têm sido alcançados pelo uso de coagentes. Entre essas melhorias estão algumas propriedades físicas como, a resistência ao rasgo e propriedades dinâmicas, competindo com as propriedades alcançadas com o uso de enxofre, mantendo as propriedades de resistência ao calor e baixa deformação permanente por compressão [42].

2.4. Sistemas para minimizar os efeitos da pré-vulcanização da borracha EPDM curada com peróxidos orgânicos

Umas das grandes desvantagens da utilização de um sistema de cura com base em peróxido é o tempo de pré-vulcanização que comumente são tempos relativamente baixos. Então alguns sistemas de proteção de *scorch* ou pré-vulcanização, têm sido reportados na literatura, desde antioxidantes e coagentes até produtos baseados em enxofre. Esses produtos são adicionados à formulação para inibir o início do processo de reticulação; depois que esses inibidores são consumidos, a reação retorna ao curso normal [6,42].

^l Trimetilopropano Triacrilato;

^m N,N'-(m-fenileno) bismaleimida;

ⁿ Cianurato de Triálilo;

^o Triallyltrimellitate.

^p Delta torque

Esses produtos tendem a diminuir a eficiência de cura, então o uso adicional de peróxido ou o uso de coagentes se torna necessário a fim de compensar essa deficiência. Na linha dos antioxidantes o 2,6-Di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) é apontado como um potente inibidor (vulcanização peróxido). Com o uso do BHT, a presença de um coagente é necessária para adequar o nível do torque máximo que é reduzido quando o inibidor é adicionado. O composto resultante apresenta um tempo de segurança de processo maior, sem um aumento significativo no tempo necessário para a reticulação [6,12]. As características de cura do sistema apresentado são mostradas na Figura 2.9 [6].

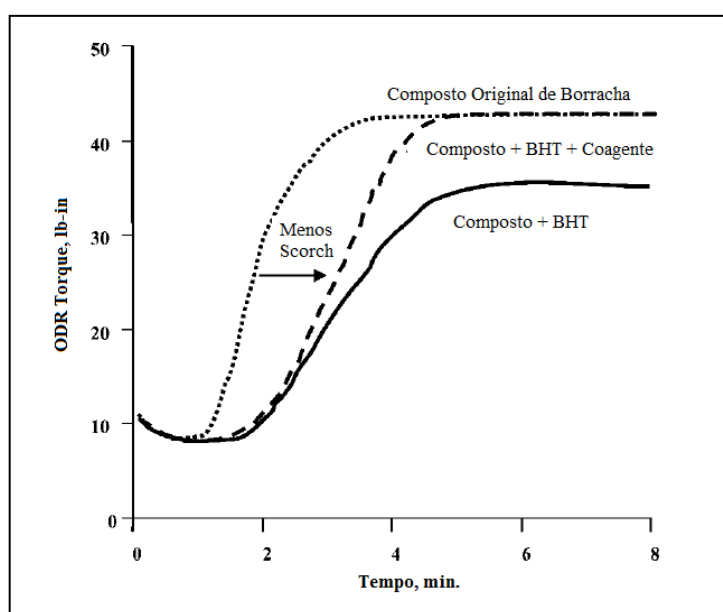


Figura 2.9: Curvas características de cura com a adição de um retardador de cura e um coagente para melhorar a proteção de Scorch

Fonte: Traduzido de Dluzneski [6].

Outro sistema proposto na literatura foi o uso do doador de enxofre Tetrassulfeto de Dipentametileno Tiuram (DPTT), o qual foi inserido na formulação com a mesma função de inibir a reação inicial de reticulação e o uso de um coagente N, N'-m-fenileno-dimaleimida (HVA-2), que segundo foi reportado, diminui o *scorch*, melhorando o estado de cura e diminuindo o tempo para se alcançar o torque o máximo [12,43].

2.5. Trocadores de Calor de placas

A transferência de calor se dá entre dois fluídos com temperaturas diferentes, equipamentos que realizam esse tipo de troca térmica são usados nos processos industriais.

Muitos modelos de trocadores de calor são comercializados, como, tubular, placas e alguma outra geometria não circular. Os trocadores de calor de placas como mostrado na Figura 2.10, apresentam algumas características diferenciadas em relação aos outros modelos de trocadores de calor, entre essas características estão [44]; dimensionamento térmico flexível – as placas podem ser adicionadas ou removidas de acordo com exigência de carga térmica, fácil limpeza – mantêm condições higiênicas máximas, para atender indústrias alimentícias, farmacêuticas e laticínios e melhor eficiência em transferência de calor.

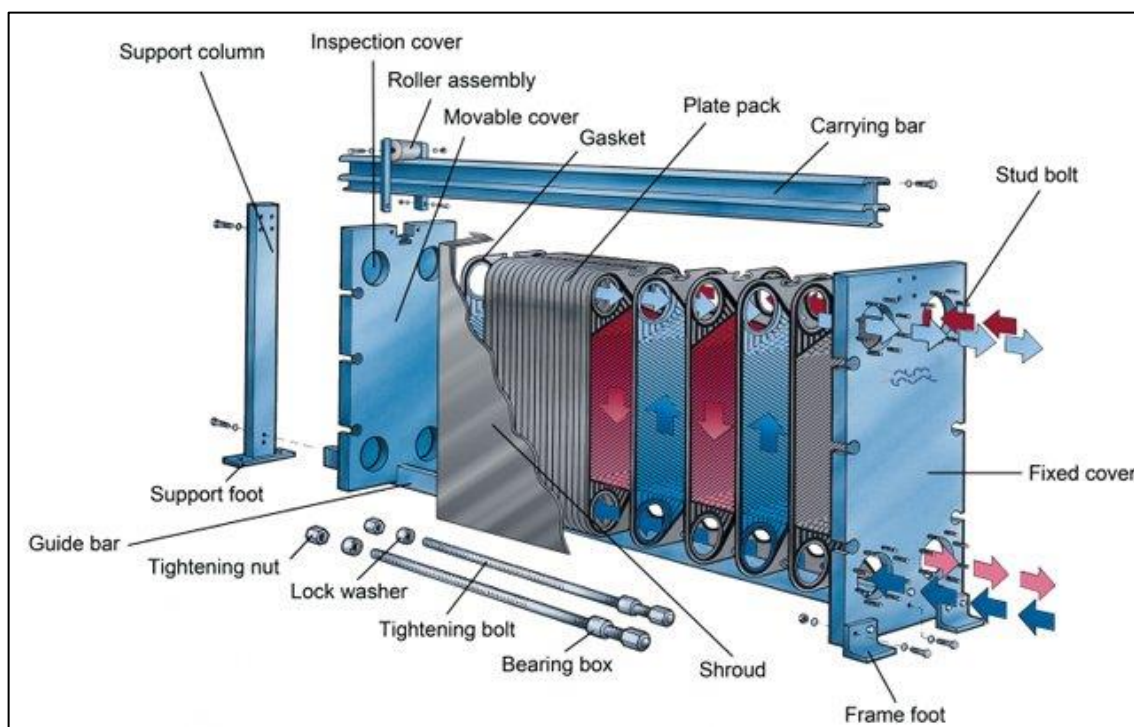


Figura 2.10: Esquema de um trocador de calor de placas.

Fonte: Traduzido de Sundén, et al. [44].

2.5.1. Gaxetas

As gaxetas são utilizadas na passagem entre um fluido e outro, e estão presentes entre uma placa e outra, essas vedações fornecem espaço e direção com sentidos apropriados para ambos os fluxos, quente e frio, criando também sentidos alternativos. A escolha do elastômero para essas vedações leva em conta a compatibilidade com o fluído, a temperatura e a pressão de operação do equipamento. Uma diversidade de materiais elastoméricos, de diferentes naturezas químicas são selecionadas. Alguns materiais estão expostos na Tabela 2.8 [44].

Uma desvantagem presente nesse tipo de trocador é justamente por causa das gaxetas, que tem limitações em relação a pressão e temperatura, apesar de existir materiais de borracha

que teoricamente aguentam até 400°C, os trocadores se limitam a temperaturas de 160°C, tornando o equipamento totalmente submetido as gaxetas, e na confiabilidade do material para garantir um bom funcionamento, evitando vazamentos internos e externos entre as placas.

Tabela 2.7: Materiais típicos para gaxetas, sua temperatura máxima de trabalho e suas aplicações.

Material	Temperatura Máxima de Operação (°C)	Aplicações Típicas
Neoprene	70	Álcoois, álcalis, ácidos, solventes de hidrocarbonetos
Estireno Butadieno (SBR)	85	Soluções aquosas, álcalis, ácidos, solventes oxigenados
Nitrilica	135	Laticínios, bebidas, meio farmacêutico e bioquímico, gasolina, óleos, álcalis e solventes orgânicos.
Butyl	155	Álcalis, ácidos, óleos, aldeídos, cetonas, fenóis, éster.
Etileno-Propileno (EPM)	155	Álcoois, hipoclorito de sódio, ampla gama de meios químicos.
Borracha Fluorada	180	Óleos, gasolina, soluções aquosas, solventes orgânicos.
Silicone	180	Líquidos corrosivos.

Fonte: Traduzido de Sundén, et al. [44].

3. METODOLOGIA

Nesse item foram descritos os materiais e as formulações propostas para a realização desse trabalho, assim como os métodos de mistura, as análises que foram realizadas, tanto de caracterização como reometria e as densidades de ligação-cruzada, como a descrição das análises das propriedades mecânicas, como tensão de ruptura, alongamento, dureza e resistência ao rasgo.

3.1. Materiais

3.1.1. Elastômeros

As borrachas de EPDM que foram utilizadas nesse trabalho, são: o NORDEL^q 3640 com 1,8% de ENB, NORDEL 4640 com 4,9 % de ENB, e o NORDEL IP 6530 com 8,5% de ENB. Ambos os elastômeros foram fornecidos pela Manutrol – Indústria de Artefatos de Borracha – ME, localizada na cidade de Piracicaba-SP.

3.1.2. Aditivos

Os aditivos utilizados para a elaboração desse experimento, assim como suas propriedades físico-químicas estão expostos nas Tabelas 3.1 a 3.9, e ambos foram obtidos comercialmente.

^q Nome comercial do EPDM produzido pela DOW.

a) Peróxido Dicumila 99% (nome comercial - PERKADOX BCFF, fabricante Akzo Nobel).

Tabela 3.1: Dados físico-químicos do PERKADOX BCFF.

Nome Químico	Nº CAS	Concentração (%)
Dicumila	80-43-3	99-100
Propriedades Físico-Químicas		
Aparência (estado físico e forma)	Sólido cristalino	
Cor	Branco	
Odor e limite de odor	Pálido, não há dados disponíveis sobre limite do odor	
pH	neutro	
Ponto de fusão	39,5 °C	
Ponto de Ebulição inicial e faixa de temperatura	Sofre decomposição abaixo do ponto de ebulição.	
Ponto de Fulgor	Não aplicável.	
Taxa de evaporação	Não aplicável.	
Inflamabilidade (sólido; gás)	Os produtos de decomposição podem ser inflamáveis.	
Limite inferior/superior de inflamabilidade ou explosividade	Não há dados disponíveis	
Pressão de vapor	0,3 hPa em 101 °C	
Densidade relativa do vapor	Não aplicável	
Densidade relativa	ca.1,1 em 20 °C	
Densidade aparente	660 kg/m ³ em 20 °C	
Solubilidade em água	Em 20°C insolúvel	
Solubilidade em outros solventes	Solúvel em maior parte de solventes orgânicos	
Coefficiente de partição-n'octanol/água	log Pow: 5,6 em 25 °C	
Temperatura de autoignição	Método de teste não aplicável	
Temperatura de decomposição	(TDAA) Temperatura de decomposição auto-acelerável – que é definida como a mais baixa temperatura em que pode ocorrer decomposição auto-acelerável, com a substância na embalagem utilizada no transporte. Uma reação de decomposição auto-acelerada perigosa, e em determinadas circunstâncias, explosão ou incêndio podem ser provocados pela decomposição térmica a valores iguais ou superiores a TDAA. O contato com substâncias incompatíveis pode provocar a decomposição a valores inferiores a TDAA.	
Temperatura de decomposição auto-acelerada (TDAA)	75 °C	
Viscosidade dinâmica	Não é aplicável.	
Viscosidade cinemática	Não aplicável	
Risco de explosão	Não explosivo	
Propriedades oxidantes	Não classificado como comburente.	
Conteúdo de oxigênio ativo	5.86 %	
Peróxidos orgânicos	99 %	

b) Peróxido Di(terc-butilperoxiisopropil)benzeno 40% (nome comercial - PERKADOX 1440, fabricante Akzo Nobel).

Tabela 3.2: Dados físico-químicos do PERKADOX 1440.

Nome Químico	Nº CAS	Concentração (%)
Di(t-butilperoxi-isopropil)benzeno	25155-25-3	39-41
Propriedades Físico-Químicas		
Aparência (estado físico e forma)	Pó fino	
Cor	Creme	
Odor e limite de odor	Pálido, não há dados disponíveis sobre limite do odor	
pH	neutro	
Ponto de fusão	Decompõe-se antes de se fundir	
Ponto de Ebulição inicial e faixa de temperatura	Sofre decomposição abaixo do ponto de ebulição	
Ponto de Fulgor	Não aplicável	
Taxa de evaporação	Não aplicável	
Inflamabilidade (sólido; gás)	A substância ou mistura é um sólido inflamável com a categoria 1	
Limite inferior/superior de inflamabilidade ou explosividade	Não há dados disponíveis	
Pressão de vapor	Não aplicável	
Densidade relativa do vapor	Não aplicável	
Densidade relativa	1,60 em 20 °C	
Densidade aparente	510 kg/m ³ em 20 °C	
Solubilidade em água	Em 20 °C insolúvel	
Solubilidade em outros solventes	Solúvel em maior parte de solventes orgânicos	
Coeficiente de partição- n'octanol/água	Dados não disponíveis.	
Temperatura de autoignição	Método de teste não aplicável	
Temperatura de decomposição	(TDAA) Temperatura de decomposição auto-acelerável – que é definida como a mais baixa temperatura em que pode ocorrer decomposição auto-acelerável, com a substância na embalagem utilizada no transporte. Uma reação de decomposição auto-acelerada perigosa, e em determinadas circunstâncias, explosão ou incêndio podem ser provocados pela decomposição térmica a valores iguais ou superiores a TDAA. O contato com substâncias incompatíveis pode provocar a decomposição a valores inferiores a TDAA.	
Temperatura de decomposição auto-acelerada (TDAA)	80 °C	
Viscosidade dinâmica	Não é aplicável	
Viscosidade cinemática	Não aplicável	
Risco de explosão	Não explosivo	
Propriedades oxidantes	Não classificado como comburente.	
Conteúdo de oxigênio ativo	3,8 %	
Peróxidos orgânicos	39 – 41 %	

c) Peróxido 2,5-Dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano 92% (nome comercial - TRIGONOX 101, fabricante Akzo Nobel).

Tabela 3.3: Dados físico-químicos do TRIGONOX 101.

Nome Químico	Nº CAS	Concentração (%)
2,5-Dimetil-2,5-Di(terc-Butilperoxi) hexano	78-63-7	92-100
Propriedades Físico-Químicas		
Aparência (estado físico e forma)	Líquido	
Cor	Amarelo claro	
Odor e limite de odor	Característico, não há dados disponíveis sobre limite do odor	
pH	neutro	
Ponto de fusão	1 – 10 °C	
Ponto de Ebulição inicial e faixa de temperatura	Sofre decomposição abaixo do ponto de ebulição.	
Ponto de Fulgor	1,013 hPa em 68 °C	
Taxa de evaporação	Não aplicável	
Inflamabilidade (líquido)	Líquido combustível	
Limite inferior/superior de inflamabilidade ou explosividade	Não há dados disponíveis	
Pressão de vapor	< 0,01 hPa em 20 °C	
Densidade relativa do vapor	Não há dados disponíveis	
Densidade relativa	0,872 em 20 °C	
Solubilidade em água	Imiscível	
Solubilidade em outros solventes	Solúvel em maior parte de solventes orgânicos	
Coeficiente de partição- n´octanol/água	log Pow: 7,34 em 20°C	
Temperatura de autoignição	Método de teste não aplicável	
Temperatura de decomposição	TDAA) Temperatura de decomposição auto-acelerável – que é definida como a mais baixa temperatura em que pode ocorrer decomposição auto-acelerável, com a substância na embalagem utilizada no transporte. Uma reação de decomposição auto-acelerada perigosa, e em determinadas circunstâncias, explosão ou incêndio podem ser provocados pela decomposição térmica a valores iguais ou superiores a TDAA. O contato com substâncias incompatíveis pode provocar a decomposição a valores inferiores a TDAA.	
Temperatura de decomposição auto-acelerada (TDAA)	80 °C	
Viscosidade dinâmica	7,35 mPa.s em 20 °C	
Viscosidade cinemática	8,54 mm ² /s em 20 °C	
Risco de explosão	Não explosivo	
Propriedades oxidantes	A substância ou mistura não é classificada como oxidante.	
Conteúdo de oxigênio ativo	10,14 %	
Peróxidos orgânicos	> 92 %	

d) Negro de Fumo (nome comercial - N-550, fabricante Birla Carbon).

Tabela 3.4: Dados físico-químicos do N-550.

Nome Químico	Nº CAS	Concentração (%)
Negro de Fumo (amorfo)	1333-86-4	100
Propriedades Físico-Químicas		
Aparência (estado físico e forma)	pó ou esfera	
Cor	preto	
Odor e limite de odor	inodoro	
pH	4-11 [50 g/l água, 68 °F (20 °C)]	
Ponto de fusão	Não aplicável	
Ponto de Ebulição inicial e faixa de temperatura	Não aplicável	
Taxa de evaporação	Não aplicável	
Inflamabilidade	Não inflamável	
Propriedades explosivas	A poeira pode formar uma mistura explosiva no ar	
Limite inferior/superior de inflamabilidade ou explosividade	Superior: indisponível, Inferior: 50 g/m ³ (poeira)	
Pressão de vapor	Não aplicável.	
Densidade relativa do vapor	Não aplicável.	
Densidade relativa	1,7 – 1,9 g/cm ³	
Densidade aparente	1,25-40 lb/pés ³ , 20-640 kg/m ³	
Densidade esferas	200-680 kg/m ³	
Densidade pó (suavidade)	20-380 kg/m ³	
Solubilidade em água	Insolúvel	
Coeficiente de partição- n´octanol/água	Não aplicável.	
Temperatura de autoignição	> 140 °C	
Temperatura mínima de ignição	> 500 °C (forno BAM) (VDI 2263) > 315 °C (forno Godberg-Greenwald) (VDI 2263)	
Energia mínima de ignição	> 10 000 mJ (VDI 2263)	
Energia de ignição	Não aplicável.	
Pressão máxima absoluta de explosão	10 bar (VDI 2263)	
Taxa máxima de aumento de pressão	30-400 bar/seg. (VDI 2263 e ASTM E1226-88)	
Velocidade de combustão	> 45 segundos (não classificável como “muito inflamável” ou “facilmente inflamável”)	
Classificação de explosão de poeiras	ST1	
Temperatura de decomposição	Não aplicável.	
Viscosidade	Não aplicável.	

e) Óxido de Zinco (fabricante Nexa-Votorantim).

Tabela 3.5: Dados físico-químicos do Óxido de Zinco.

Nome Químico	Nº CAS	Concentração (%)
Óxido de Zinco	1314-13-2	99.5
Propriedades Físico-Químicas		
Aparência (estado físico e forma)	sólido	
Cor	branco	
Odor e limite de odor	inodoro	
pH	Não Aplicável	
Ponto de fusão	1975 °C	
Ponto de Ebulição inicial e faixa de temperatura	sublima	
Ponto de Fulgor	o produto não é inflamável	
Limite inferior/superior de inflamabilidade ou explosividade	o produto não é explosivo	
Densidade relativa	0.4-0.9 g/cm ³	
Solubilidade em água	insolúvel	
Solubilidade em outros solventes	solúvel em ácidos diluídos	

f) Plastificante Parafínico (nome comercial - Flex Par 842, fabricante Petrobras).

Tabela 3.6: Dados físico-químicos do Flex Par 842.

Nome Químico	Nº CAS	Concentração (%)
Destilado parafínico pesado desparafinado por solvente	64742-65-0	-
Propriedades Físico-Químicas		
Aparência (estado físico e forma)	Líquido	
Cor	Incolor a castanho	
Odor e limite de odor	Característico	
pH	Não aplicável	
Ponto de fusão	(-)12 °C	
Ponto de Ebulição inicial e faixa de temperatura	> 316 °C	
Ponto de Fulgor	> 220 °C	
Taxa de evaporação	Não disponível	
Inflamabilidade (sólido; gás)	Não aplicável	
Limite inferior/superior de inflamabilidade ou explosividade	Superior: 7 %, Inferior: 0,9 %	
Pressão de vapor	<0,013 kPa a 20 °C	
Densidade relativa do vapor	> 2 (ar = 1)	
Densidade relativa	0,87 (água a 4 °C = 1) a 15 °C	
Solubilidade em água	Imiscível	
Coeficiente de partição- n´octanol/água	Não disponível	
Temperatura de autoignição	Não disponível	
Temperatura de decomposição	Não disponível	
Viscosidade cinemática	30,5 mm ² /s a 40 °C	
Outras informações	DMSO extraído (somente óleo mineral), IP-346: < 3% peso	

g) Tetrassulfeto de Dipentametileno Tiuram (nome comercial – DPTT, fabricante Yasho Industries Limited);

Tabela 3.7: Dados físico-químicos do DPTT.

Nome Químico	Nº CAS	Concentração (%)
Tetrassulfeto de Dipentametileno Tiuram	120-54-7	> 90
Propriedades Físico-Químicas		
Aparência (estado físico e forma)	pó	
Cor	branco	
Odor e limite de odor	característico	
pH	Não aplicável	
Ponto de fusão	Não determinado	
Ponto de Ebulição inicial e faixa de temperatura	Não disponível	
Ponto de Fulgor	Não aplicável	
Taxa de evaporação	Não disponível	
Inflamabilidade (sólido; gás)	Produto não inflamável	
Limite inferior/superior de inflamabilidade ou explosividade	Não determinado	
Pressão de vapor	Não aplicável	
Densidade relativa do vapor	Não aplicável	
Densidade relativa	1,50 g/cm ³	
Solubilidade em água	Insolúvel	
Temperatura de autoignição	Não determinado	
Temperatura de decomposição	Não determinado	
Viscosidade dinâmica	Não aplicável	
Viscosidade cinemática	Não aplicável	

h) N,N'-m-fenileno-dimaleimida (nome comercial, HVA-2, fabricante Taizhou Huangyan Donghai Chemical CO., Ltd);

Tabela 3.8: Dados físico-químicos do HVA-2.

Nome Químico	Nº CAS	Concentração (%)
N,N'-m-fenil dimaleimida	3006-93-7	≥ 99
Propriedades Físico-Químicas		
Aparência (estado físico e forma)	pó	
Cor	amarelo	
Odor e limite de odor	insignificante	
pH	195°C	
Densidade relativa	1.44 g/cm ³	
Solubilidade em água	Ligeiramente solúvel	

- i) Trimetacrilato de trimetilolpropano (nome comercial, TMPTMA, fabricante Evonik).

Tabela 3.9: Dados físico-químicos do TMPTMA.

Nome Químico	Nº CAS	Concentração (%)
Trimetacrilato de trimetilolpropano	3290-92-4	100
Propriedades Físico-Químicas		
Aparência (estado físico e forma)	claro, líquido viscoso	
Cor	amarelo	
Odor e limite de odor	Dados não disponíveis	
pH	Dados não disponíveis	
Ponto de fusão	(-)41,59 - (-)29,49 °C - Diretrizes do Teste OECD 102	
Ponto de Ebulição inicial e faixa de temperatura	Dados não disponíveis	
Ponto de Fulgor	> 130 °C	
Taxa de evaporação	Dados não disponíveis	
Inflamabilidade (sólido; gás)	Dados não disponíveis	
Limite inferior/superior de inflamabilidade ou explosividade	Dados não disponíveis	
Pressão de vapor	0,00003 hPa a 20 °C - Diretrizes do Teste OECD 104	
Densidade relativa do vapor	Dados não disponíveis	
Densidade relativa	Dados não disponíveis	
Solubilidade em água	0.0201 g/l a 20 °C - Diretrizes do Teste OECD 105 - moderadamente solúvel	
Solubilidade em outros solventes	log Pow: 2.749 a 25 °C - OECD TG 117 log Pow: 4.193 a 25 °C - OECD TG 117	
Temperatura de autoignição	360 °C	
Temperatura de decomposição	Dados não disponíveis	
Viscosidade dinâmica	Dados não disponíveis	
Viscosidade cinemática	Dados não disponíveis	

3.2. Mistura

Os compostos foram preparados usando um misturador aberto de cilindros, com razão de fricção 1:1, 25, os componentes foram medidos em *phr* de acordo com a norma ASTM D3182 [45]. As especificações das borrachas utilizadas foram mostradas na Tabela 3.10. O trabalho foi feito em duas etapas utilizando as formulações propostas na Tabela 3.12 e Tabela 3.13.

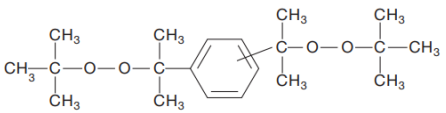
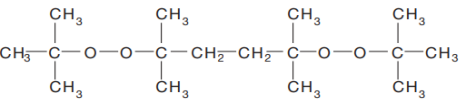
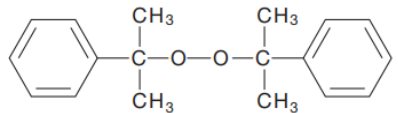
Tabela 3.10: Especificações dos EPDM utilizados.

NOME COMERCIAL	EPDM NORDEL 3640	EPDM NORDEL 4640	EPDM NORDEL 6530
ENB	1,8	4,9	8,5
RAZÃO E/P	55/45	55/45	55/45

1ª Etapa:

As concentrações dos peróxidos utilizadas foram baseadas na Tabela 2.5, que determina os valores ideais para cada tipo de peróxido na matriz de EPDM. E a equivalência da concentração foi feita de acordo com as Equações 2.1 e 2.2, utilizando informações apresentadas na Tabela 3.11, e a partir dessas equações foi possível adequar as concentrações dos peróxidos disponíveis com as concentrações indicadas pelo fabricante e os resultados estão demonstrados na Tabela 3.12.

Tabela 3.11: Características oferecidas de cada tipo de peróxido.

Nome do Produto	Nome Químico	Massa molecular (g/mol)	% Concentração Peróxido	Temperatura de Meia Vida (°C) tempo 10 horas ^r
PERKADO X 1440	Di(terc-butilperóxidoisopropil)benzeno	338	40	118
				
TRIGONOX 101	2,5-Dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano	290	92	121
				
PERKADO X BCFF	Dicumila	270	99	112
				

Fonte: Traduzida e adaptada de Akzo Nobel [37]

^r Dado utilizado para classificar a estabilidade do peróxido, essa estabilidade que determinada as características de vulcanização, quanto maior a temperatura de meia vida, maiores são os tempos de pré-vulcanização e tempo ótimo de cura.

Tabela 3.12: Formulações propostas variando o tipo de peróxido e o teor de ENB.

AMOSTRAS	1	2	3	4	5	6	7	8	9
EPDM 3640	100	100	100	-	-	-	-	-	-
EPDM 4640	-	-	-	100	100	100	-	-	-
EPDM 6530	-	-	-	-	-	-	100	100	100
PERKADOX BCFF	4	-	-	4	-	-	4	-	-
PERKADOX 1440	-	6,3	-	-	6,3	-	-	6,3	-
TRIGONOX 101	-	-	3	-	-	3	-	-	3
ZnO ^s	5	5	5	5	5	5	5	5	5
N-550 ^t	50	50	50	50	50	50	50	50	50
FLEXPART 842 ^u	5	5	5	5	5	5	5	5	5

2ª Etapa:

Um sistema de proteção de pré-vulcanização foi proposto utilizando um doador de enxofre (DPTT) e coagentes, variando o teor de ENB; as concentrações estão expressas na Tabela 3.13.

Tabela 3.13: Formulações propostas para um sistema de proteção de *scorch*.

AMOSTRAS	10	11	12	13	14	15	16	17	18
EPDM 3640	100	100	100	-	-	-	-	-	-
EPDM 4640	-	-	-	100	100	100	-	-	-
EPDM 6530	-	-	-	-	-	-	100	100	100
PERKADOX BCFF	4	4	4	4	4	4	4	4	4
DPTT ^v	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
HVA-2 ^w	-	4	-	-	4	-	-	4	-
TMPTMA ^x	-	-	2	-	-	2	-	-	2
ZnO ⁿ	5	5	5	5	5	5	5	5	5
N-550 ^o	50	50	50	50	50	50	50	50	50
FLEXPART 842 ^p	5	5	5	5	5	5	5	5	5

^s Óxido de zinco;

^t Negro de fumo;

^u Plastificante parafínico;

^v Trimetacrilato de trimetilolpropano;

^w N,N'-m-fenil dimaleimida;

^x Tetrassulfeto de Dipentametileno Tiuram.

A ordem de mistura dos componentes foi feita como mostrado abaixo:

- 1°. Elastômeros;
- 2°. Ativadores e receptores de acidez
- 3°. Cargas e plastificantes;
- 4°. Agente de reticulação
- 5°. Coagente.

O agente de reticulação em conjunto com o coagente, foi adicionado depois de um descanso de 24 horas da mistura do composto. As análises foram inicializadas depois de 12 horas de descanso do composto finalizado [20]. Na sequência, as amostras foram prensadas em uma prensa hidráulica, sob uma temperatura de 180°C.

3.3. Análises de caracterização

Nesse item estão descritos os ensaios utilizados para determinar as características reológicas e de vulcanização de cada amostras, a partir da reometria e análises de ligações-cruzadas.

3.3.1. Reometria

Os ensaios reométricos foram feitos de acordo com a ASTM D2084 [46], usando um Reômetro de disco oscilante da marca Team modelo TE 100 (Figura 3.1), pertencente à empresa Manutrol Artefatos de Borrachas-ME, localizada em Piracicaba-SP. Os compostos por serem reticulados com peróxidos, os ensaios foram realizados com temperaturas de 180°C, para se obter as características de vulcanização, como o tempo ótimo de vulcanização e o torque máximo, ilustrado na Figura 3.2.



Figura 3.1: Reômetro
Fonte: Próprio autor

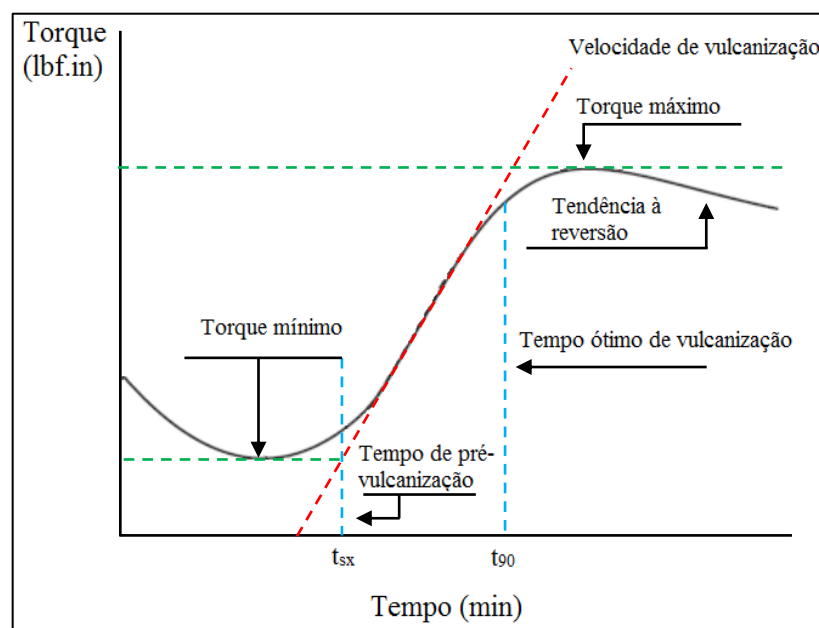


Figura 3.2: Curva Reométrica Característica
Fonte: Oliveira [47]

3.3.2. Densidade de Ligações Cruzadas

3.3.2.1. Flory-Rehner

A primeira técnica usada para a determinação da densidade de ligações-cruzadas foi através do inchamento, que foi realizada no Laboratório de Tecnologia de Biomassa e Polímeros LTBPOL – Unesp de Rosana. As amostras vulcanizadas tinham $0,25 \pm 0,05$ g e foram submersas no tolueno por 5 dias a temperatura ambiente. Então as amostras foram removidas e secadas e a massa determinada. Na sequência as amostras foram colocadas na estufa a uma temperatura de 60°C por 24 horas para a remoção do solvente pesadas novamente [48]. A Equação 3.1 desenvolvida por Flory-Rehner [49] foi utilizada para determinar a densidade de ligações-cruzadas:

3.1

$$\frac{1}{(2M_c)} = \frac{-\ln(1-V_B) + V_B + \chi(V_B)^2}{(\rho_B)(V_0)(V_B^{\frac{1}{3}} - \frac{V_B}{2})}$$

Sendo, $1/(2M_c)$ - densidade de ligações-cruzadas (mol/cm^3), χ - parâmetro de interação polímero-solvente (ou parâmetro de Flory), ρ_B - densidade da borracha, V_0 - volume molar do solvente, V_B - fração de volume de borracha da forma inchada, determinada a partir do aumento da massa pelo inchamento.

O cálculo da densidade de cada composto foi feito de acordo com as normas ASTM D297 [50] e ASTM D792 [51], onde as amostras foram pesadas (massa no ar) e submersas no álcool etílico com densidade conhecida de $0,79 \text{ g}/\text{cm}^3$ (massa no líquido). A partir desses cálculos a densidade foi obtida através da Equação 3.2.

3.2

$$\rho_B = \frac{\rho_L * m_A}{m_A - m_B}$$

Sendo, ρ_B – densidade da borracha (g/cm^3), ρ_L – densidade do líquido (g/cm^3), m_A – massa da amostra no ar (g), m_B – massa da amostra no líquido.

3.3.2.2. Mooney- Rivlin

A segunda técnica utilizada para a determinação da densidade de ligações-cruzadas foi de Mooney-Rivlin. Os ensaios de tensão e deformação foi realizado pelo departamento de Engenharias e Arquitetura do Centro Universitário Antônio Eufrásio de Toledo, através da máquina universal do modelo EMIC 23-100 (Figura 3.3), eletromecânica, microprocessada da marca Instron/EMIC, com velocidade de 500 mm min⁻¹, onde o alongamento foi determinado por um extensômetro acoplado na posição central do corpo de prova [52].



Figura 3.3: máquina universal do modelo EMIC 23-100

Fonte: Próprio autor.

Os dados de tensão e deformação foram utilizados para calcular os parâmetros da Equação 3.3, que em seguida foi elaborado um gráfico $\frac{\sigma}{(\lambda - \lambda^2)}$ versus $\frac{1}{\lambda}$, e determinado a densidade de ligações-cruzadas.

A Equação 3.3 se baseia na teoria da elasticidade da borracha, e é amplamente usada para avaliar o grau de densidade de ligações cruzadas e comparar o desempenho da deformação com as características de reticulação [53,54].

3.3

$$\frac{\sigma}{(\lambda - \lambda^2)} = 2 \cdot C_1 + \frac{2 \cdot C_2}{\lambda}$$

Sendo, σ – deformação aplicada durante o teste de tensão, λ – taxa de alongamento, C1 – parâmetro relacionado com as estruturas de rede e C2 – parâmetro relacionado com as forças intermoleculares.

Os termos C1 e C2 foram obtidos pela interceptação (coeficiente linear) e inclinação (coeficiente angular) da reta obtida através do gráfico $\frac{\sigma}{(\lambda - \lambda^2)}$ versus $\frac{1}{\lambda}$. A densidade de ligação cruzada estimada foi determinada por meio físico – η , com o parâmetro C1, demonstrada pela Equação 3.4 [33,51,52].

3.4

$$\eta = \frac{C1}{RT}$$

Sendo, R – constante geral dos gases ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), e T – temperatura absoluta.

Apesar do método ser muito utilizado possui uma deficiência, essa equação só pode ser utilizada com precisão para calcular a densidade de ligação cruzada se a medida for feita na direção uniaxial, e atender alguns requisitos como: deformação na faixa de 30 a 150% ($\lambda^{-1} \approx 0,4-07$) [53,55,56].

3.4. Ensaios para determinação das propriedades mecânicas

Nesse item foram descritos os ensaios realizados para a avaliação das diferenças causadas pelo teor de ENB e pelo tipo de peróxido nas propriedades mecânicas, as amostras foram prensadas em uma prensa hidráulica Figura 3.4, a 180°C , 2 tempos de t_{90} indicados pelo reômetro, com uma pressão de 180 kg/cm^2 .



Figura 3.4: Prensa Hidráulica.
Fonte: Próprio autor.

3.4.1. Tensão de Ruptura e Alongamento de Ruptura.

Esse teste foi realizado de acordo com a norma ASTM D 412 [57] método A, em um equipamento da Team modelo DT 500 (Figura 3.5), com velocidade de 500 mm/min., com célula de carga 500 N, pertencente a empresa Manutrol situada em Piracicaba. Para realização do ensaio foi usado um vazador de gravata do tipo C, para a obtenção dos corpos de prova [58].



Figura 3.5: Dinamômetro - Team modelo DT 500.
Fonte: próprio autor.

3.4.2. Dureza Shore A

Os ensaios foram realizados de acordo com a ASTM D 2240 [59] usando um equipamento da marca Parabor, modelo SN 165 (Figura 3.6). Este teste consiste em forçar um penetrador contra um corpo-de-prova, e quanto maior for a profundidade encontrada, menor será dureza, consequentemente menor será a rigidez do material [60].



Figura 3.6: Durômetro – SN 165.

Fonte: Próprio autor.

3.4.3. Resistência ao Rasgo

Esse ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM D 624 [61], em um equipamento da marca Team modelo DT 500 (Figura 3.5), com velocidade de 500 mm/min, com célula de carga 500 N. Para a realização do ensaio os corpos de prova foram preparados usando um vazador do tipo C [62].

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Etapa 1 - Nesta seção foram investigados, o efeito do tipo de peróxido e como o teor de ENB influência nas características de vulcanização, através da técnica de Reometria, e para determinar as densidades de ligação-cruzada foram utilizadas as técnicas de Flory-Rehner e Mooney-Rivlin. E para determinar as propriedades mecânicas, as técnicas de tensão de ruptura, alongamento, dureza e resistência ao rasgo foram empregadas.

4.1. Avaliação da influência do teor de ENB e do tipo de peróxido nas características de vulcanização

4.1.1. Reometria

Os resultados detalhados do t_{s1} , t_{90} e delta torque para cada teor de ENB e para cada tipo de peróxido são discutidos nos itens 4.1.2, 4.1.3 e 4.1.4. A Figura 4.1, Figura 4.2 e Figura 4.3, mostram as curvas reométricas obtidas variando o tipo de peróxido (PERKADOX BCFF^y, PERKADOX 1440^z e TRIGONOX 101^{aa} para o EPDM-ENB^{bb} 1,8%, ENB4,9% e ENB8,5%. E a Tabela 4.1, Tabela 4.2, Tabela 4.3, reúnem os dados detalhados dos valores dos tempos de segurança de processo (t_{s1}), dos tempos ótimos de vulcanização (t_{90}) e da variação do torque ($M_H^{cc}-M_L^{dd}$), através das curvas reométricas.

^y Dicumila;

^z Di(t-butilperoxi-isopropil)benzeno;

^{aa} 2,5-Dimetil-2,5-Di(terc-Butilperoxi) hexano;

^{bb} Etilideno-norboneno;

^{cc} Torque máximo;

^{dd} Torque mínimo.

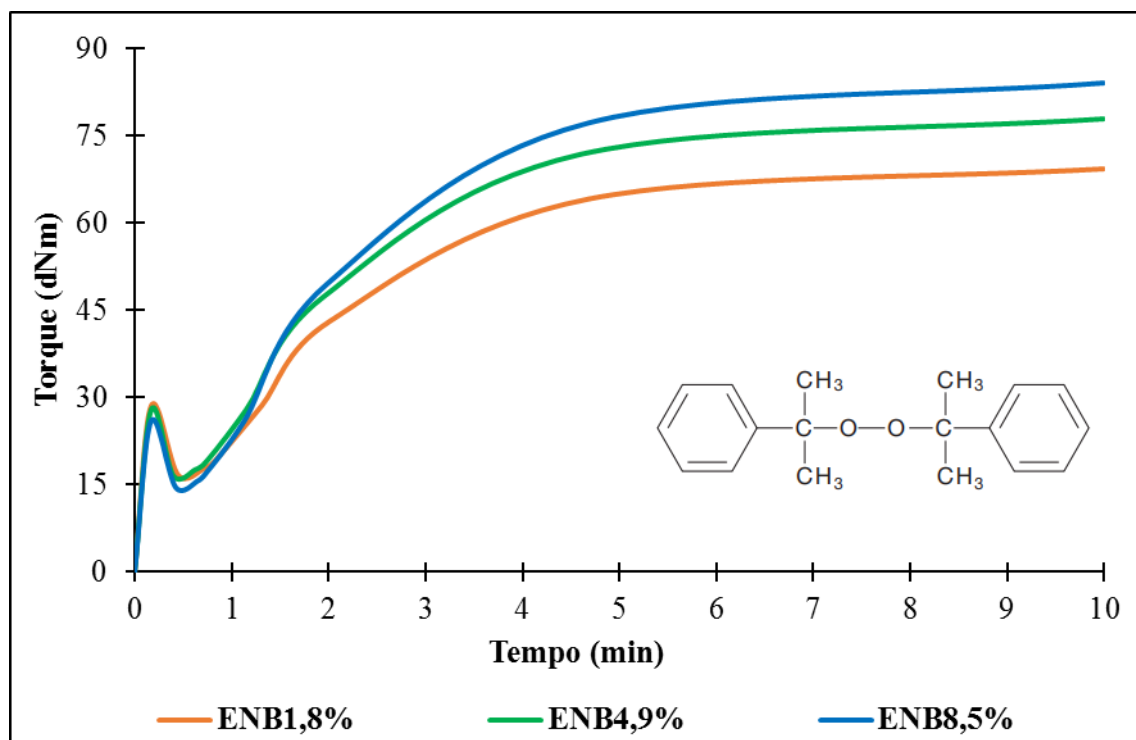


Figura 4.1: Curvas reométricas usando PERKADOX BCFF.

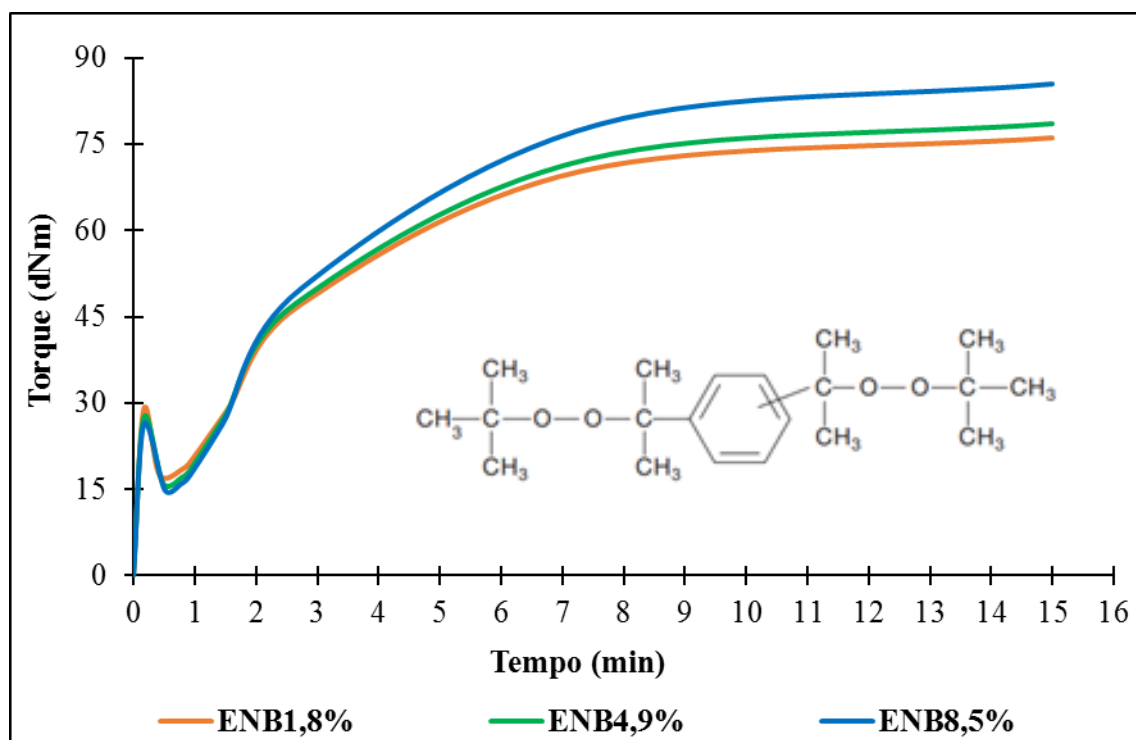


Figura 4.2: Curvas reométricas usando PERKADOX 1440.

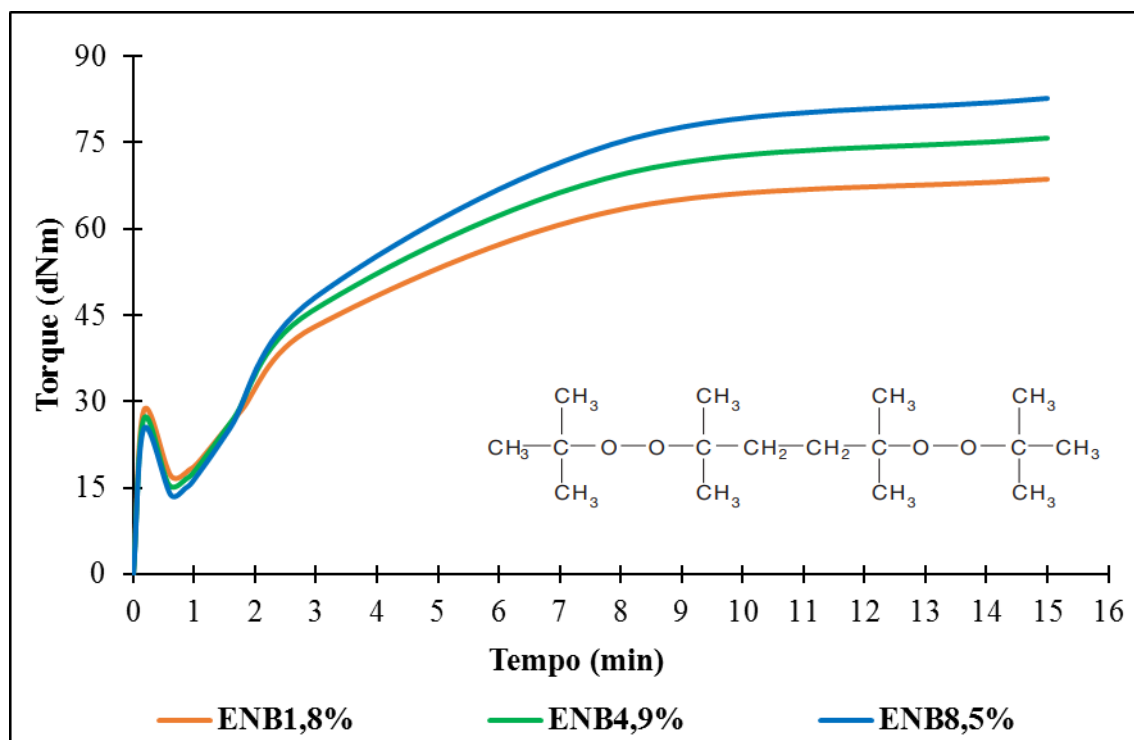


Figura 4.3: Curvas reométricas usando TRIGONOX 101.

Tabela 4.1: Dados obtidos das Curva Reométrica apresentadas pela Figura 4.1.

PERKADOX BCFF	ts ₁ (min)	t ₉₀ (min)	M _L (dNm)	M _H (dNm)	ΔM
ENB1,8%	0,72	4,68	16,60	69,20	52,60
ENB4,9%	0,63	4,60	16,40	77,90	61,40
ENB8,5%	0,65	4,68	14,50	84,10	69,60

Tabela 4.2: Dados obtidos da Curva Reométrica apresentadas pela Figura 4.2.

PERKADOX 1440	ts ₁ (min)	t ₉₀ (min)	M _L (dNm)	M _H (dNm)	ΔM
ENB1,8%	0,82	7,33	17,45	76,16	58,74
ENB4,9%	0,80	7,42	15,90	78,46	62,56
ENB8,5%	0,78	7,61	14,76	85,47	70,71

Tabela 4.3: Dados obtidos da Curva Reométrica apresentadas pela Figura 4.3.

TRIGONOX 101	ts ₁ (min)	t ₉₀ (min)	M _L (dNm)	M _H (dNm)	ΔM
ENB1,8%	0,93	8,06	18,25	68,70	51,58
ENB4,9%	0,88	8,12	16,69	75,74	60,18
ENB8,5%	0,85	8,22	14,95	82,74	68,92

Todos os peróxidos utilizados ofereceram uma estabilização nas curvas reométricas para todos os teores de ENB sem reversão. Contudo, o PERKADOX 1440 e o TRIGONOX 101, necessitaram de um tempo maior de vulcanização. Esse aumento no tempo comparado com as curvas obtidas pelo PERKADOX BCFF foi de 6 minutos.

Essas variações se dão devido à diferença na estabilidade oferecida por cada tipo de peróxido, sendo que quanto mais estável for o peróxido maior será os tempos de processo ts_1 e t_{90} .

Segundo Dluzneski em 2001 [6], essa estabilidade relativa dos peróxidos foi definida pela temperatura necessária para atingir o tempo equivalente a dez meia-vida. Essa temperatura é determinada pela estrutura química do grupo lateral de cada tipo de peróxido [6], sendo a temperatura de dez meia-vida de cada tipo de peróxido, que determina o ts_1 [62].

E como pode ser visto na Tabela 3.11, o PERKADOX BCFF possui menor temperatura de meia-vida, seguido pelo PERKADOX 1440 e posteriormente o TRIGONOX 101, o que é condizente com os resultados encontrados.

4.1.2. Tempo de Segurança de Processo (ts_1)

O ts_1 é o tempo que antecede o início da vulcanização, onde a borracha tem uma redução na viscosidade através do aquecimento. Os peróxidos têm como características de ter o ts_1 rápido, o que dificulta o processo de fabricação dos vulcanizados [8,16]. A Figura 4.4 apresenta o efeito variação do teor de ENB nos tempos ts_1 para os três tipos de peróxidos estudados e a Tabela 4.4 mostra os dados detalhados do ts_1 .

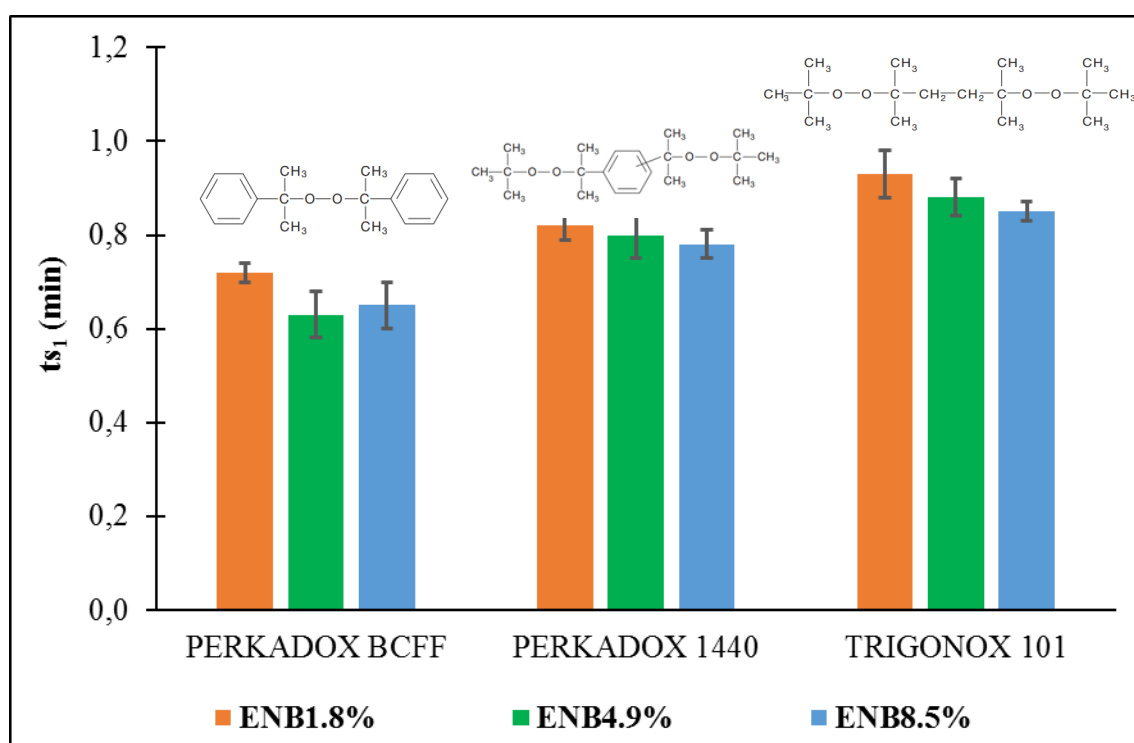


Figura 4.4: Efeito do teor de ENB no tempo de segurança de processo (ts_1).

Tabela 4.4: Dados de tempo de pré-vulcanização para cada tipo de peróxido, variando o teor de ENB.

	PERKADOX BCFF	PERKADOX 1440	TRIGONOX 101
ENB1.8%	0,72 ± 0,02	0,82 ± 0,03	0,93 ± 0,05
ENB4.9%	0,63 ± 0,05	0,80 ± 0,05	0,88 ± 0,04
ENB8.5%	0,65 ± 0,05	0,78 ± 0,03	0,85 ± 0,02

Quando comparados os teores de ENB para o tempo ts_1 , para todos os peróxidos estudados o ENB1,8% é o que apresenta os maiores tempos. E o TRIGONOX 101 é o que apresenta o maior tempo para todas as proporções de ENB. Com a utilização do PERKADOX 1440, as amostras com teor de ENB de 1,8% apresentam os maiores ts_1 , porém essa diferença quando comparada com as amostras com 4,9% de ENB, é inferior a 2,5%, enquanto a amostra com 8,5% de ENB apresentou os resultados mais inferiores no tempo ts_1 .

Enquanto para o PERKADOX BCFF também apresenta uma diminuição no tempo com o aumento do ENB, porém o ENB4,9% exibe um resultado menor que o teor máximo de 8,5%, mas levando em conta os dados apresentados na Tabela 4.1, essa diferença entre as amostras não ultrapassam 3%, que configura um resultado relativamente baixo.

De acordo com Dluzneski em 2001 [6], essas diferenças nos tempos ts_1 com o aumento no teor de ENB, acontecem devido aos termonômeros melhorarem a eficiência da reticulação, como fornecedor de um local para adição do radical ou como fonte de hidrogênio alílico para ser abstraído.

Com esses resultados encontrados foi confirmado que o teor de ENB influencia, mesmo que de forma discreta no tempo de segurança de processo, mostrando que o quanto maior o teor de ENB, menor foi o ts_1 , indicando que as insaturações melhoraram a efetividade da reação.

Entre todos os peróxidos estudados nesse trabalho o TRIGONOX 101 foi o que apresentou maiores tempos de ts_1 para todos os teores de ENB, seguido no PERKADOX 1440 e do PERKADOX BCFF. Esse resultado já era previsto de acordo com o explicado no item 4.1.1. Sendo o TRIGONOX 101 o peróxido com maior temperatura de meia-vida.

4.1.3. Tempo Ótimo de Vulcanização (t_{90})

O tempo ótimo de vulcanização como pode ser observado na Figura 3.2, e é usualmente identificado como t_{90} , que é o tempo ótimo/necessário para atingir 90% da vulcanização [6].

Como é observado na Figura 4.5, o tipo de peróxido influencia no t_{90} , e pela curva pode ser identificada a necessidade de uma sobre cura, para os peróxidos PERKADOX 1440 e TRIGONOX 101 se houver a necessidade de uma vulcanização mais rápida, como a obtida com o uso do PERKADOX BCFF, por exemplo. A sobre cura é utilizada quando a curva reométrica não tem uma estabilização completa, caracterizada por uma reta, ou quando ocorre a necessidade de um tempo menor de vulcanização. Os resultados do t_{90} detalhados são demonstrados na Tabela 4.5.

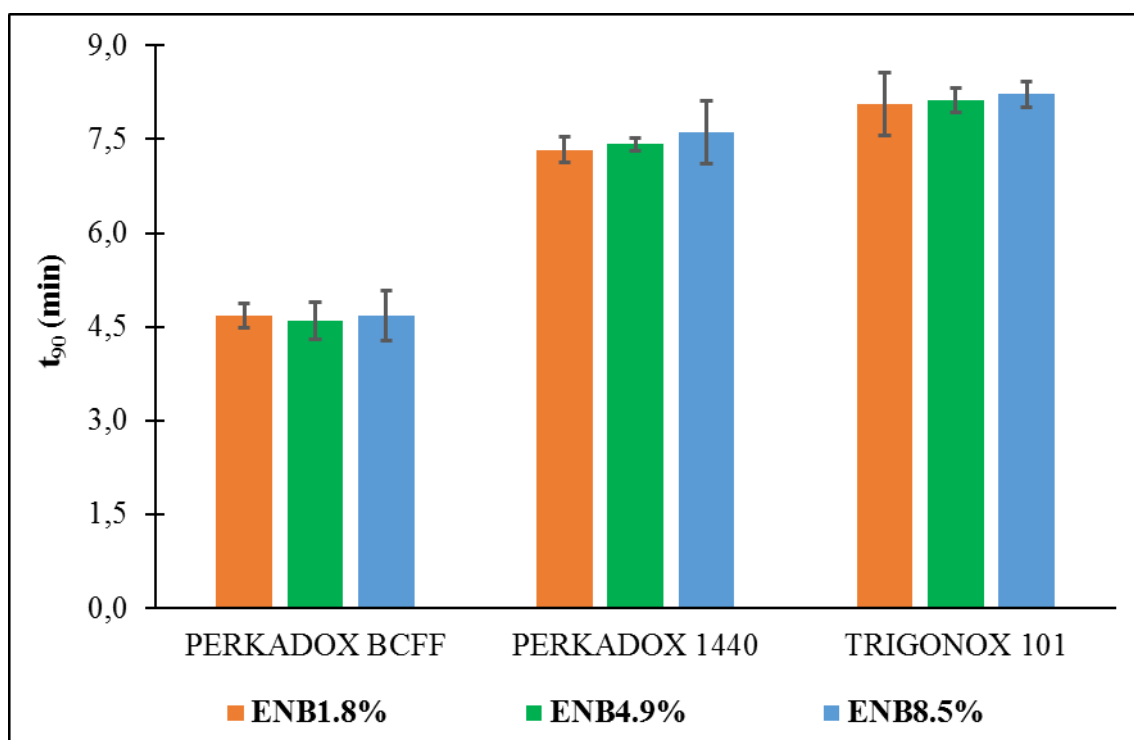


Figura 4.5: Efeito do teor de ENB no tempo de ótimo de cura (t_{90}).

Tabela 4.5: Dados de tempo ótimo de vulcanização para cada tipo de peróxido, variando o teor de ENB^{ee}.

	PERKADOX BCFF	PERKADOX 1440	TRIGONOX 101
ENB1.8%	4,68 ± 0,02	7,33 ± 0,02	8,06 ± 0,05
ENB4.9%	4,60 ± 0,03	7,42 ± 0,01	8,12 ± 0,02
ENB8.5%	4,68 ± 0,04	7,61 ± 0,05	8,22 ± 0,02

Para sistema de reticulação com PERKADOX BCFF, os resultados apresentam o menor tempo ótimo de vulcanização, em relação aos outros dois peróxidos. E analisando o teor de ENB é possível observar que não houve variação significativa com o aumento dessa variável. Quando discutido o desempenho do PERKADOX 1440 e do TRIGONOX 101, foi notado que

^{ee} Etilideno-norboneno.

o PERKADOX 1440, possui um tempo t_{90} inferior ao TRIGONOX 101, ou seja, possui uma vulcanização mais rápida. Essa diferença nos tempos foi de 10% mais baixa para o PERKADOX 1440.

De uma forma geral pode ser observado que as pequenas diferenças nos tempos não foram acarretadas de forma significativa pelo teor de ENB. Sendo o peróxido o principal responsável nos tempos de vulcanização, já que as características de cada tipo que determinam os tempos de processo, como já comentado no item 4.1.1.

Fazendo um comparativo geral da Figura 4.4 e Figura 4.5, é observado que o PERKADOX BCFF, oferece menores tempos ótimos de vulcanização t_{90} e menores tempos de segurança de processo ts_1 , seguido pelo PERKADOX 1440 e pelo TRIGONOX 101. Essas diferenças já foram justificadas no item 4.1.1, e os dados apresentados são compatíveis com a literatura.

4.1.4. Delta Torque

O delta torque é a diferença entre o torque mínimo e o torque máximo demonstrado através das curvas reométricas (Figura 4.1 a Figura 4.3). Dikland em 2002 [64], usou a diferenças nos torques máximo e mínimo, dados pelos ensaios reométricos como medidas de densidade de ligações. Que foi confirmado por Wang et. al. em 2015 [9], que afirmou que o torque está diretamente relacionado com a densidade de ligações cruzadas formadas durante o processo de vulcanização, e que o delta torque tende a aumentar com o aumento do teor de ENB para sistemas com a mesma composição.

Neste item (Figura 4.6) são avaliados o comportamento do teor de ENB, analisando o delta torque. E a influência do PERKADOX BCFF, PERKADOX 1440 e o TRIGONOX 101, no aumento do delta torque de cada amostra. E os valores detalhados são mostrados na Tabela 4.6.

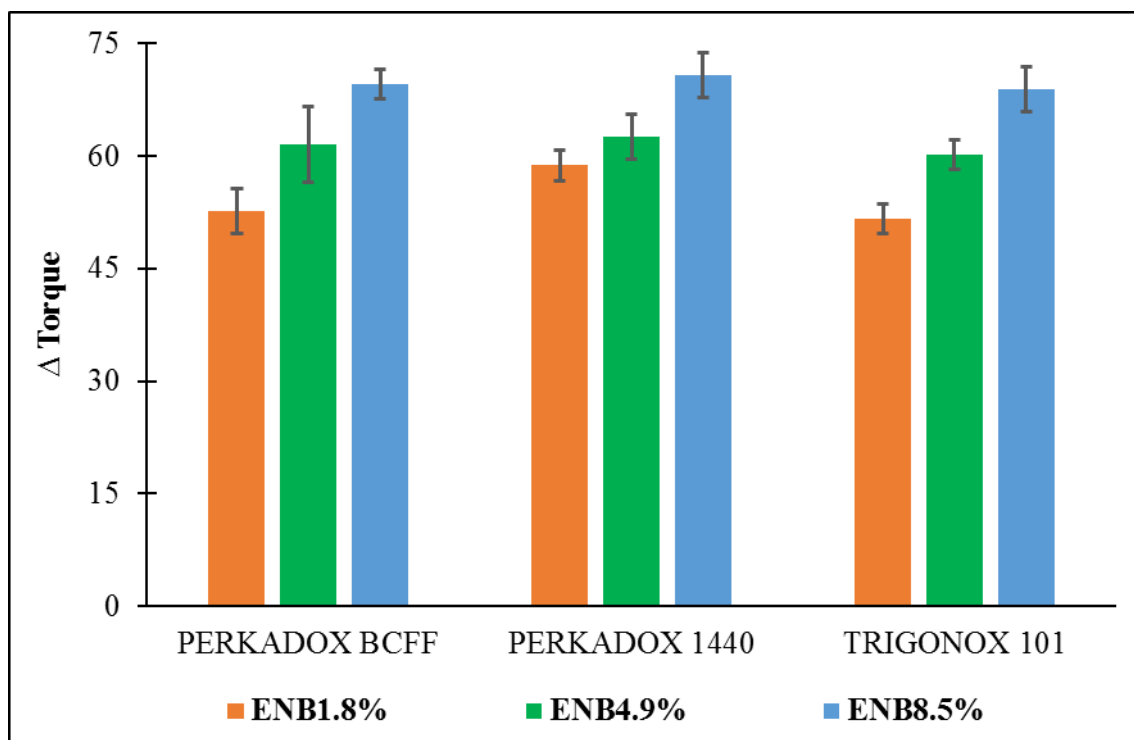


Figura 4.6: Efeito do teor de ENB no Δ torque.

Tabela 4.6: Dados de tempo ótimo de vulcanização para cada tipo de peróxido, variando o teor de ENB^{ff}.

	PERKADOX BCFF	PERKADOX 1440	TRIGONOX 101
ENB1.8%	52,60 ± 3	58,70 ± 2	51,60 ± 2
ENB4.9%	61,50 ± 5	62,60 ± 3	60,20 ± 2
ENB8.5%	69,60 ± 2	70,70 ± 3	69,00 ± 2

Quando comparado a influência do teor de ENB na variação do delta torque, os resultados são muito mais expressivos, do que nos tempos de vulcanização. Para todos os tipos de peróxidos, os resultados mostram que as amostras que continham 1,8% de ENB obtiveram os menores resultados, seguidos pelas amostras com 4,9% de ENB e 8,5% de ENB. Comprovando a real influência do teor de ENB, no aumento da densidade de reticulação, que está associada a essa propriedade, de acordo com a literatura.

Como já visto anteriormente, esses resultados foram condizentes com a literatura, que afirma que a presença do terceiro monômero melhora a eficiência de reticulação, aumentando a densidade de ligações cruzadas, e consequentemente melhorando as propriedades mecânicas do composto vulcanizado. E ainda de acordo com Dluzneski em 2001 [6], esse efeito é justificado pelo ENB fornece um local para adição do radical ou como uma fonte de hidrogênio

^{ff} Etilideno-norboneno.

alílico prontamente abstraível, o que explica o aumento da densidade de ligação cruzada com o aumento do teor de ENB.

De modo geral, o PERKADOX 1440 é o sistema que exhibe os maiores resultados de delta torque para todos os teores de ENB. Que pode ser explicado pela presença de uma carga inerte, o carbonato de cálcio. E um aumento do delta torque com o aumento do teor de ENB, comprovando que a presença das insaturações, mesmo não sendo obrigatórias na reticulação com peróxidos, contribuem para melhorar a eficiência da reação de vulcanização com a matriz de EPDM.

4.2. Avaliação da influência do teor de ENB e do tipo de peróxido na densidade de ligações-cruzadas.

Os resultados comparativos entre as técnicas utilizando a equação de Mooney- Rivlin e por inchamento (Flory-Rehner) para determinação da densidade de ligações cruzadas para a etapa 1, foram expressas na Tabela 4.7. Ambas as técnicas obtiveram a ordem de grandeza 10^4 mol.cm^{-3} , mostrando que os dois métodos foram eficientes na determinação da densidade de ligação-cruzada. E de acordo com El-Sabbagh et al. em 2007 [54], a técnica de Mooney-Rivlin pode ser considerada a mais satisfatória, devido ao método depender apenas de cálculos matemáticos e não submetidos a substâncias químicas.

Para todas as amostras à um aumento na densidade de ligações-cruzadas com o aumento do teor de ENB, sendo que para o ENB8,5% os resultados são os mais elevados. Sendo que a diferença entre o PERKADOX BCFF e o PERKADOX 1440 seguindo a proporcionalidade do teor de ENB, é mínima. Enquanto os menores resultados foram obtidos pelo TRIGONOX 101. Esses resultados, mostram que o teor de ENB como explicado no item 4.1.4, influenciam no aumento da densidade de ligação-cruzada e consequentemente nas propriedades mecânicas, como será discutido nos próximos itens.

Comparando os resultados obtidos com os resultados do delta torque apresentado na Figura 4.6, é observado uma coerência nos valores, mostrando que os resultados obtidos pelas curvas reométricas como indicado na literatura por Wang et al. Em 2015 [9], estão diretamente ligados a densidade de ligação-cruzada.

Tabela 4.7: Comparativo dos resultados de densidade de ligações cruzadas para o método de inchamento e tensão-deformação.

ETAPA-1		Densidade de Ligações Cruzadas - C1	Densidade de Ligações Cruzadas - Inchamento
		10-4 mol/cm ³	10-4 mol/cm ³
PERKADOX BCFF	ENB1,8%	5,37 ± 0,01	7,18 ± 0,05
	ENB4,9%	6,92 ± 0,01	8,47 ± 0,02
	ENB8,5%	7,54 ± 0,03	10,2 ± 0,02
PERKADOX 1440	ENB1,8%	5,23 ± 0,05	7,62 ± 0,01
	ENB4,9%	6,02 ± 0,01	8,42 ± 0,01
	ENB8,5%	7,20 ± 0,03	11,00 ± 0,05
TRIGONOX 101	ENB1,8%	2,99 ± 0,02	5,66 ± 0,01
	ENB4,9%	4,18 ± 0,02	7,43 ± 0,02
	ENB8,5%	5,52 ± 0,03	8,91 ± 0,02

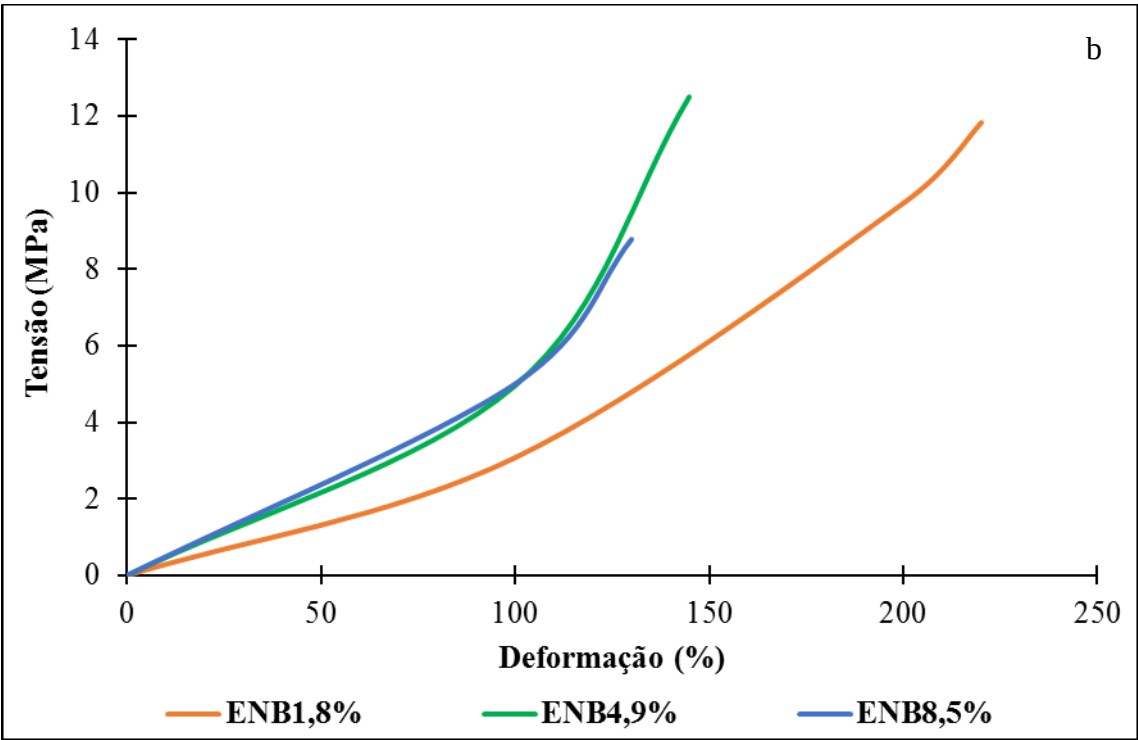
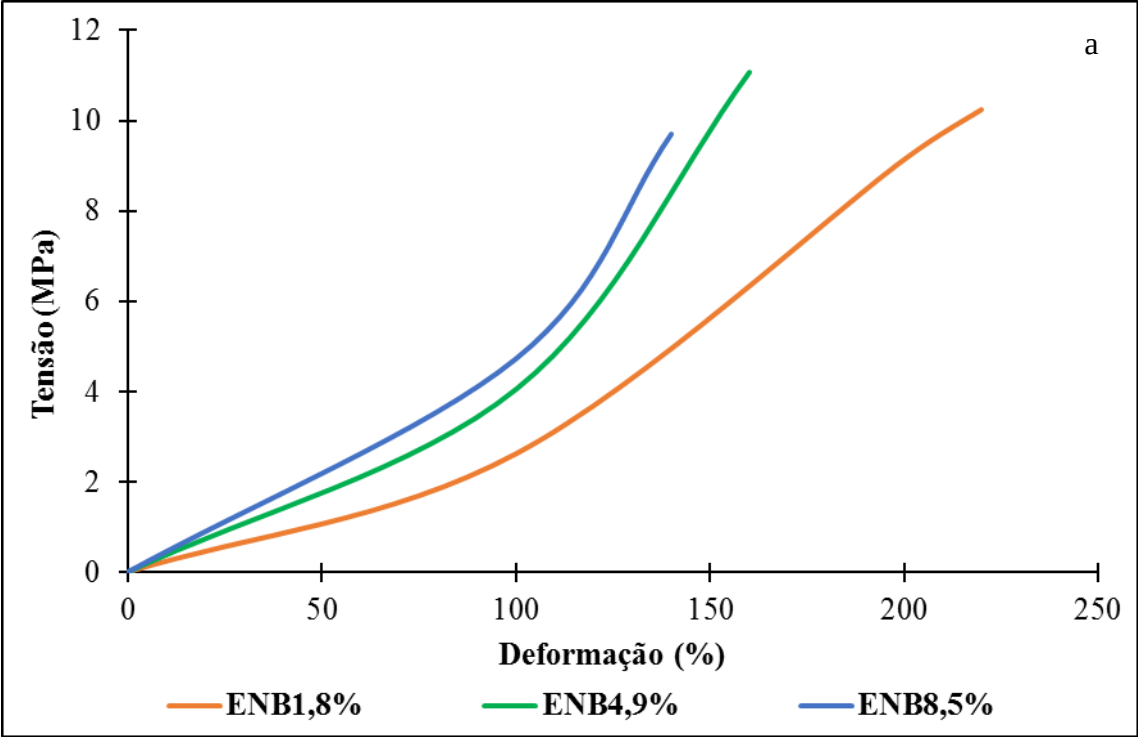
4.3. Avaliação da influência do teor de ENB e do tipo de peróxido nas propriedades mecânicas

Nesse item foi avaliado de como o teor de ENB e o tipo de peróxido pode influenciar nas propriedades mecânicas dos compostos de EPDM.

4.3.1. Curvas de Tensão-Deformação

Conforme observado na Figura 4.7, o teor de ENB tem um efeito significativo nas curvas de tensão-deformação. O que mostra que houve um enrijecimento das amostras com o aumento do teor de ENB, comprovando segundo a literatura, que a presença do terceiro monômero na matriz polimérica, aumenta as densidades de reticulação, exemplificadas pela Figura 2.6.

E como visto anteriormente as curvas de tensão-deformação apenas ilustraram o comportamento previsto pela variação do delta torque na Figura 4.6.



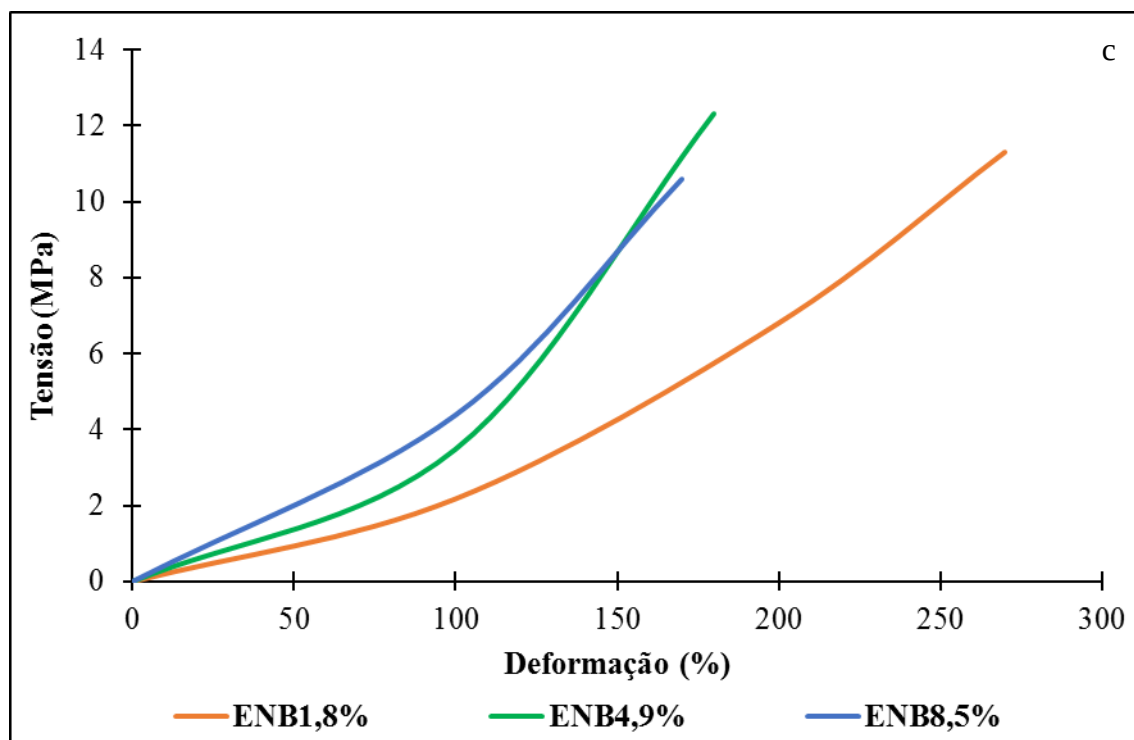


Figura 4.7: Gráficos de tensão x deformação variando o teor de ENB^{gg}. (a) PERKADOX BCFF^{hh}, (b) PERKADOX 1440ⁱⁱ e (c) TRIGONOX 101^{jj}.

De acordo com a Tabela 4.8 é observado que a deformação diminui com o aumento do teor de ENB. Esse comportamento foi justificado por Duin et al. em 2003 [21], confirmando que o aumento da densidade de ligações cruzadas, provoca mudanças nas propriedades mecânicas e elásticas, como a diminuição do alongamento, o aumento dos módulos de elasticidade, caracterizando o aumento da rigidez do composto, causado pelo aumento do teor de ENB.

Tabela 4.8: Dados de Alongamento variando o tipo de peróxido e o teor de ENB.

Alongamento (%)	ENB1,8%	ENB4,9%	ENB8,5%
PERKADOX BCFF	220 ± 5	160 ± 10	140 ± 10
PERKADOX1440	220 ± 5	145 ± 15	130 ± 10
TRIGONOX 101	270 ± 20	180 ± 5	170 ± 10

^{gg} Etilideno-norboneno;

^{hh} Dicumila;

ⁱⁱ Di(t-butilperoxi-isopropil)benzeno;

^{jj} 2,5-Dimetil-2,5-Di(terc-Butilperoxi) hexano.

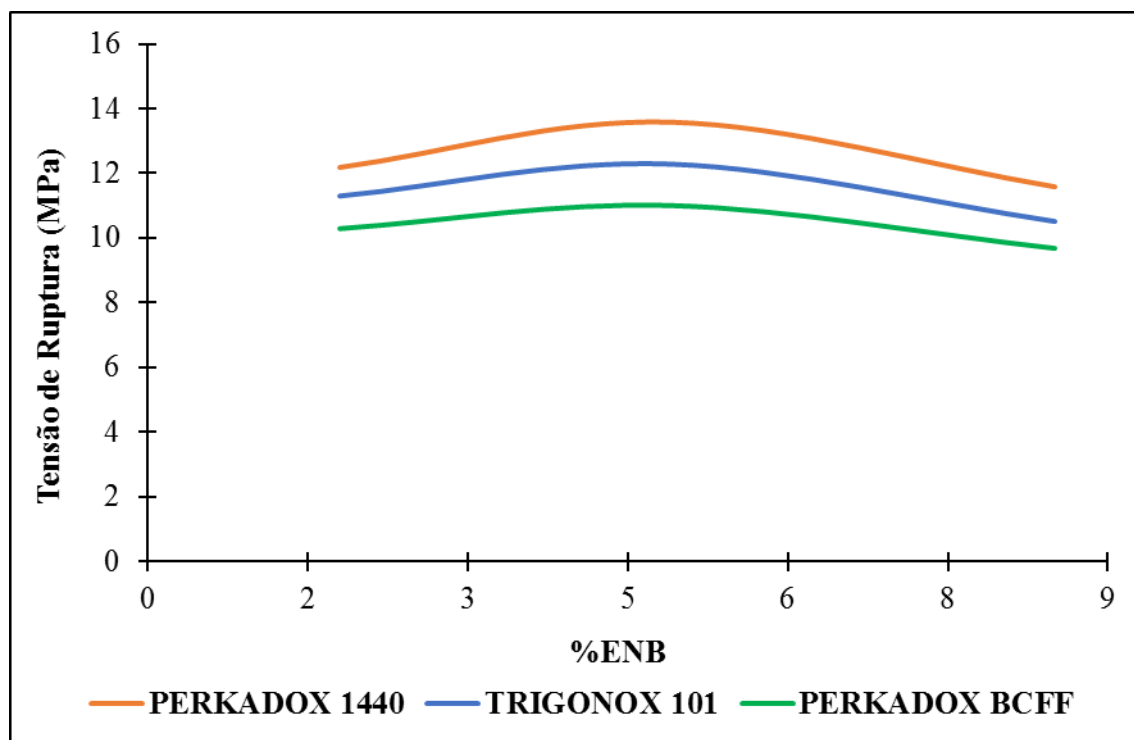


Figura 4.8: Gráfico de tensão de ruptura variado o tipo de peróxido e o teor de ENB.

De acordo com a Figura 4.8 e Tabela 4.9, pode ser observado que as amostras com 4,9% de ENB apresentam os maiores valores de tensão de ruptura, enquanto os das amostras com 8,5% são menores.

Essas alterações nas deformações enfatizam que houve uma alteração nas propriedades mecânicas e elásticas com o aumento do teor de ENB de 1,8% para 4,9%, aumentando a rigidez do material, e quando esse teor sobe para 8,5% a tensão de ruptura diminui para todos os tipos de peróxidos. Esses resultados foram condizentes com Keller em 1998 [29], que afirmou em seus estudos que baixos teores de ENB, apresentam maiores alongamentos, e tensões mais baixas, porém quando o teor de ENB ultrapassa de 6%, a tensão de ruptura tende a declinar, ocasionado por alguma cisão formada na cadeia.

Tabela 4.9: Dados de Tensão de Ruptura variando o tipo de peróxido e o teor de ENB.

Tensão de Ruptura (MPa)	ENB1,8%	ENB4,9%	ENB8,5%
PERKADOX BCFF	10,3 ± 0,3	11,0 ± 0,6	9,7 ± 1,0
PERKADOX1440	12,2 ± 0,9	13,6 ± 0,5	11,6 ± 1,5
TRIGONOX 101	11,3 ± 0,9	12,3 ± 0,9	10,5 ± 1,5

Quando comparadas as amostras utilizando o PERKADOX 1440 com as amostras utilizando o PERKADOX BCFF, notamos que todas as amostras exibem comportamentos semelhantes, com uma diminuição na deformação acompanhado de um aumento da tensão de

ruptura quando aumentado o teor de ENB de 1,8% para 4,9% e uma redução quando esse aumento alcança 8,5% de ENB.

Essas alterações nas deformações enfatizam que houve uma alteração nas propriedades mecânicas e elásticas com o aumento do teor, como explicado anteriormente.

Esse efeito no teor de ENB, foi elucidado no item anterior, que se refere ao aumento na densidade de ligações cruzadas, e ao declínio das propriedades quando atingido um ponto máximo que pode ser devido à formação de ligações de cisão, favorecido pelo alto teor de ENB. Esse mesmo efeito foi encontrado com o uso do PERKADOX BCFF.

Todas as amostras estudadas usando TRIGONOX 101, mostram um aumento na tensão de ruptura quando o teor de ENB foi aumentado para 4,9% e um redução quando aumentado para 8,5%. Esse resultado já era esperado, levando em consideração os resultados discutidos anteriormente.

A maior tensão de ruptura é observada pelas amostras com 4,9% de ENB e o maior alongamento para as amostras com 1,8% de ENB. Os menores valores para o alongamento e tensão de ruptura, são verificados para as amostras com 8,5%. Esse efeito já foi discutido nos itens anteriores para os outros tipos de peróxido.

De uma forma geral, quando o teor de ENB foi avaliado observa-se que o tipo de peróxido influencia nas propriedades de tensão-deformação do material. Uma análise geral mostra que a reticulação foi mais efetiva com o aumento do teor de ENB, devido aos pontos adicionais oferecidos pelas insaturações presentes no EPDM, para a formação de ligações cruzadas.

Porém, esse aumento na densidade de ligações, provoca uma redução nas propriedades mecânicas, como pode ser visto na Figura 2.6, e confirmado por Keller em 1988 [29], onde é mostrada que existe um limite ótimo de densidade de ligações que devem ser atingidas para a obtenção de propriedades satisfatórias, e com o aumento dessa densidade pode acarretar em um declínio.

Todos os peróxidos estudados mostraram desempenhos semelhantes nas propriedades de alongamento e tensão de ruptura, que pode ser explicado pelo seu uso ter sido proporcional. Mantendo a reatividade constante de cada um, diferenciando apenas nos tempos de vulcanização, que são determinados pelos grupos químicos pendentes em cada molécula de oxigênio, que fornece uma estabilidade diferente [6].

4.3.2. Dureza

A escala de medição utilizada na realização do ensaio foi Shore A e os resultados foram expressos na Figura 4.9 e na Tabela 4.10.

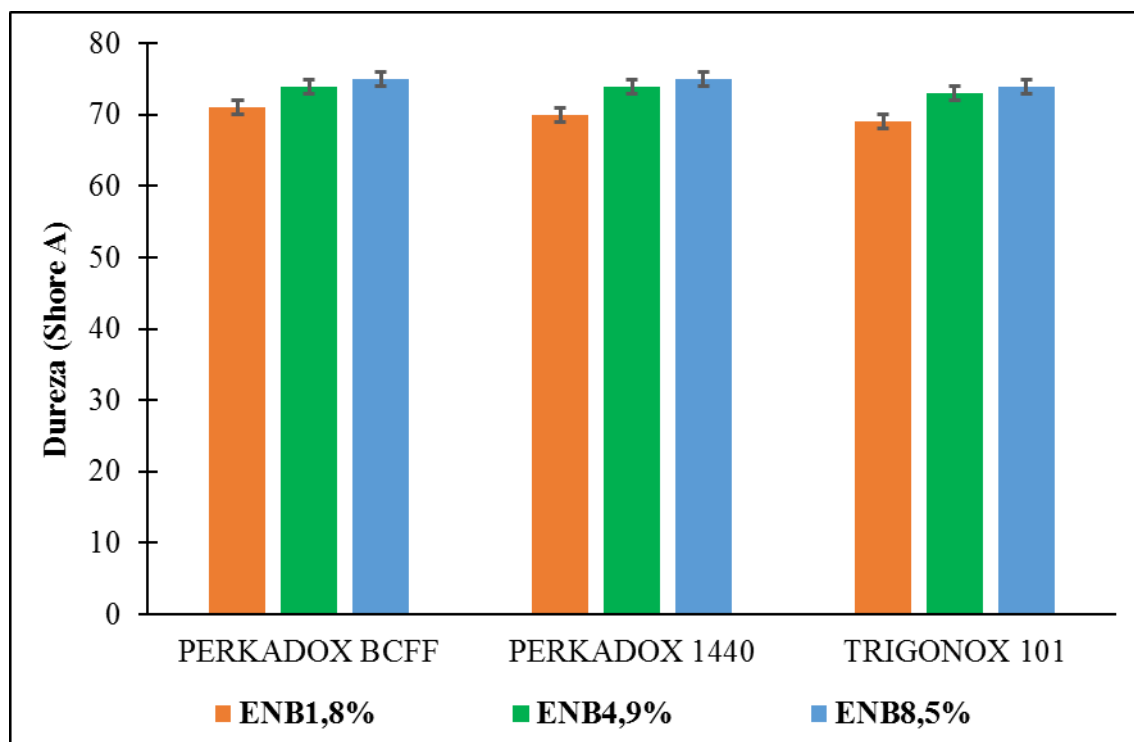


Figura 4.9: Dados de dureza de dureza variando o tipo de peróxido e o teor de ENB.

Tabela 4.10: Dados de Dureza variando o tipo de peróxido e o teor de ENB.

Dureza (Shore A)	ENB1,8%	ENB4,9%	ENB8,5%
PERKADOX BCFF	71 ± 1	74 ± 1	75 ± 1
PERKADOX 1440	70 ± 1	74 ± 1	75 ± 1
TRIGONOX 101	69 ± 1	73 ± 1	74 ± 1

Com base na Tabela 4.10 é observado um aumento de dureza com o aumento do teor de ENB de 1,8% para 4,9% o que já se esperava devido ao aumento da densidade de ligações cruzadas, causada pela presença das insaturações que melhora a eficiência do peróxido. Porém quando o ENB sobe para 8,5% não há alteração relevante dessa propriedade. O tipo de peróxido também não influencia na dureza da borracha para ambos os teores de ENB, o que se justifica pelo fato de as concentrações serem calculadas de acordo com a característica de cada peróxido.

4.3.3. Resistência ao Rasgo

A resistência ao rasgo é uma importante propriedade associada a artefato vulcanizado, que mede a força por unidade de espessura, necessária para expandir um corte. Essa propriedade é de grande relevância da indústria de fabricação de gaxetas para trocadores de calor, onde este trabalho foi empregado. Os resultados encontrados para cada tipo de peróxido variando o teor de ENB estão na Figura 4.10 e na Tabela 4.11.

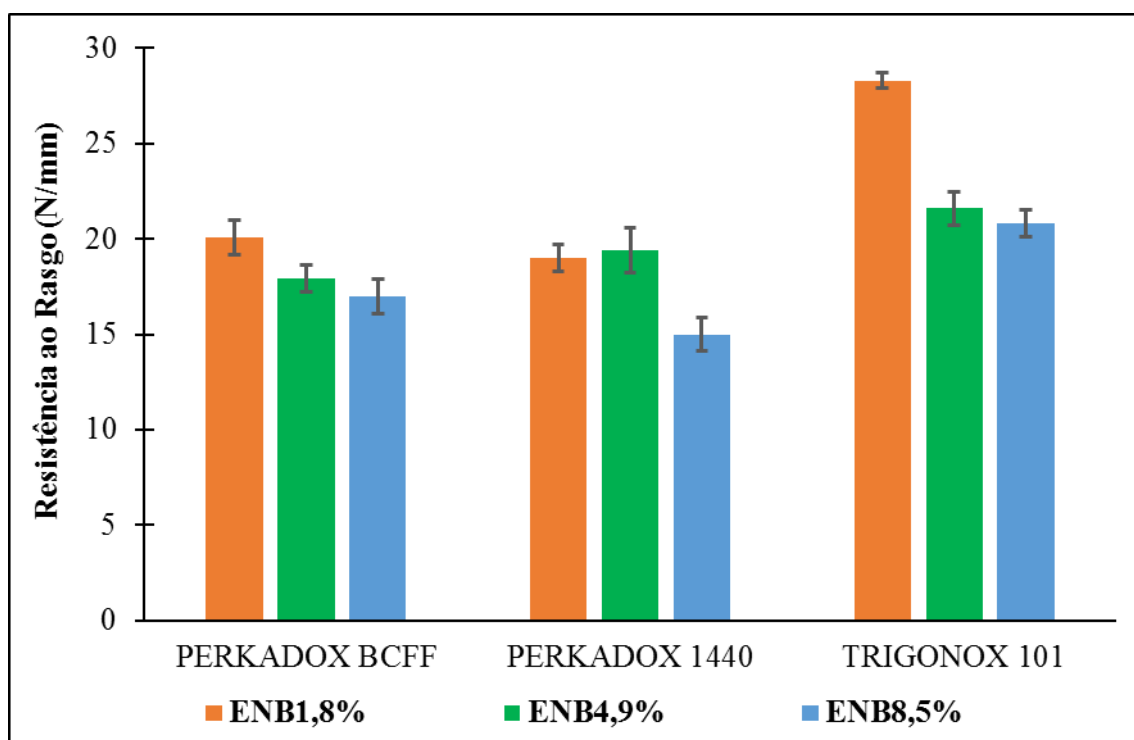


Figura 4.10: Curvas de resistência ao rasgo medidos variando o tipo de peróxido e o teor de ENB.

Tabela 4.11: Dados de Resistência ao Rasgo variando o tipo de peróxido e o teor de ENB.

Resistência ao Rasgamento (N/mm)	ENB1,8%	ENB4,9%	ENB8,5%
PERKADOX BCFF	20,1 ± 0,9	17,9 ± 0,7	17,0 ± 0,4
PERKADOX 1440	19,0 ± 0,7	19,4 ± 1,2	15,0 ± 0,9
TRIGONOX 101	28,3 ± 0,9	21,6 ± 0,9	20,8 ± 0,7

De acordo com a Figura 4.10, a resistência ao rasgo mostra um declínio nos resultados com o aumento do teor de ENB para todos os tipos de peróxidos estudados. Essa propriedade como pode ser observado Figura 2.6, apresentaram um caráter inversamente proporcional ao aumento da densidade de ligações cruzadas, que consequentemente foi aumentada com o aumento do teor da insaturação nas amostras. Porém, nenhuma das amostras atende a especificação de 45 N/mm necessários para a fabricação das gaxetas.

As amostras usando o TRIGONOX 101 são as que apresentam os melhores tempos de segurança de processo ts_1 , porém com maiores tempos de vulcanização t_{90} e uma variação no torque inferior aos outros peróxidos. Em relação às propriedades mecânicas apresentam menor dureza, maior alongamento e tensão de ruptura praticamente semelhante aos demais. Essas características podem ser explicadas pelo fato de o TRIGONOX 101 possuir menor quantidade de oxigênio ativo comparados com os outros peróxidos estudados, porém as concentrações utilizadas foram de acordo com as recomendações do fabricante.

Quando ocorre a necessidade de estabilidade térmica em temperaturas mais altas, o uso de peróxidos, como visto na literatura se faz necessário. Todos esses resultados encontrados anteriormente podem favorecer a composição de formulações usando peróxidos como agente de reticulação na matriz da borracha EPDM, minimizando a redução nas propriedades mecânicas causadas pelos peróxidos quando usado para substituir o enxofre.

Algumas aplicações podem ser atribuídas como: cabos que necessitam de uma boa resistência aos raios ultravioletas e ao intemperismo, sede de válvulas que necessitam de um alongamento e resistência ao rasgo alto assim como baixa deformação permanente, entre outros.

Contudo, quando levado em consideração a fabricação de gaxetas para trocadores de calor consideramos a necessidade de tempos de vulcanização relativamente baixos sem perder a segurança de processo.

Assim como atender algumas especificações como: alongamento menor que 300%, tensão de ruptura maior que 12 MPa, e resistência ao rasgo superior a 45 N/mm, com um custo relativamente baixo, são essenciais. Entre os três tipos de peróxido o PERKADOX BCFF tem o custo menos elevado, aproximadamente R\$ 30,00/kg, enquanto os demais PERKADOX 1440 R\$ 60,00/kg e o TRIGONOX 101 R\$100/kg.

Etapla 2 - Neste item foi estudado a variação nas características de vulcanização a partir das curvas reométricas (Figura 4.11, Figura 4.12 e Figura 4.13), com a adição de um doador de enxofre (DPTT), e posteriormente em conjuntos com dois tipos de coagentes o TMPTMA e HVA-2, as composições foram mostradas na Tabela 4.12. Ambos os coagentes pertencem ao tipo I, sendo HVA-2 do grupo dimaleimidas e o TMPTMA do grupo dos metacrilatos, que de acordo com Keller em 1988 [29] se ligam rapidamente para produzir um radical estável.

O PERKADOX BCFF foi escolhido por apresentar um tempo ótimo de vulcanização menor, além de um custo mais baixo, que são fatores fundamentais na indústria, que tem como objetivo produzir mais com custo reduzido. Para adequar as propriedades mecânicas e o tempo de pré-vulcanização utilizando o PERKADOX BCFF, foi proposto um sistema com doador de

enxofre e coagentes, para aumentar a segurança de processo e melhorar as propriedades mecânicas.

O objetivo desses ensaios foi demonstrar como esses sistemas pode influenciar nos tempos de segurança de processo ts_1 , t_{90} , no delta torque, e nas propriedades mecânicas, visando melhorar de forma efetiva a vulcanização com peróxidos.

Tabela 4.12: Identificação das amostras com sua respectiva composição.

% Dieno	Amostra	Descrição
1,8	1	4,0 phr PERKADOX BCFF
	10	4,0 phr PERKADOX BCFF + 0,9 phr DPTT
	11	4,0 phr PERKADOX BCFF + 0,9 phr DPTT + 4 phr HVA-2
	12	4,0 phr PERKADOX BCFF + 0,9 phr DPTT + 2 phr TMPTMA
4,9	4	4,0 phr PERKADOX BCFF
	13	4,0 phr PERKADOX BCFF + 0,9 phr DPTT
	14	4,0 phr PERKADOX BCFF + 0,9 phr DPTT + 4 phr HVA-2
	15	4,0 phr PERKADOX BCFF + 0,9 phr DPTT + 2 phr TMPTMA
8,5	7	4,0 phr PERKADOX BCFF
	16	4,0 phr PERKADOX BCFF + 0,9 phr DPTT
	17	4,0 phr PERKADOX BCFF + 0,9 phr DPTT + 4 phr HVA-2
	18	4,0 phr PERKADOX BCFF + 0,9 phr DPTT + 2 phr TMPTMA

4.4. Avaliação do efeito do teor de ENB com a adição de um doador de enxofre e coagente nas características de vulcanização.

Neste item é feita uma avaliação das características de vulcanização, em um sistema usando PERKADOX BCFF, doador de enxofre e coagente.

4.4.1. Reometria

Nas amostras com ENB1,8%, ENB4,9% e ENB8,5% com 4,0 phr de PERKADOX BCFF (Figura 4.11) foi inserido 0,9 phr de doador de enxofre (DPTT) e é observado um aumento no ts_1 e uma diminuição no torque comparados com as amostras apenas com o PERKADOX BCFF para todos os teores de ENB, como visto na Tabela 4.13.

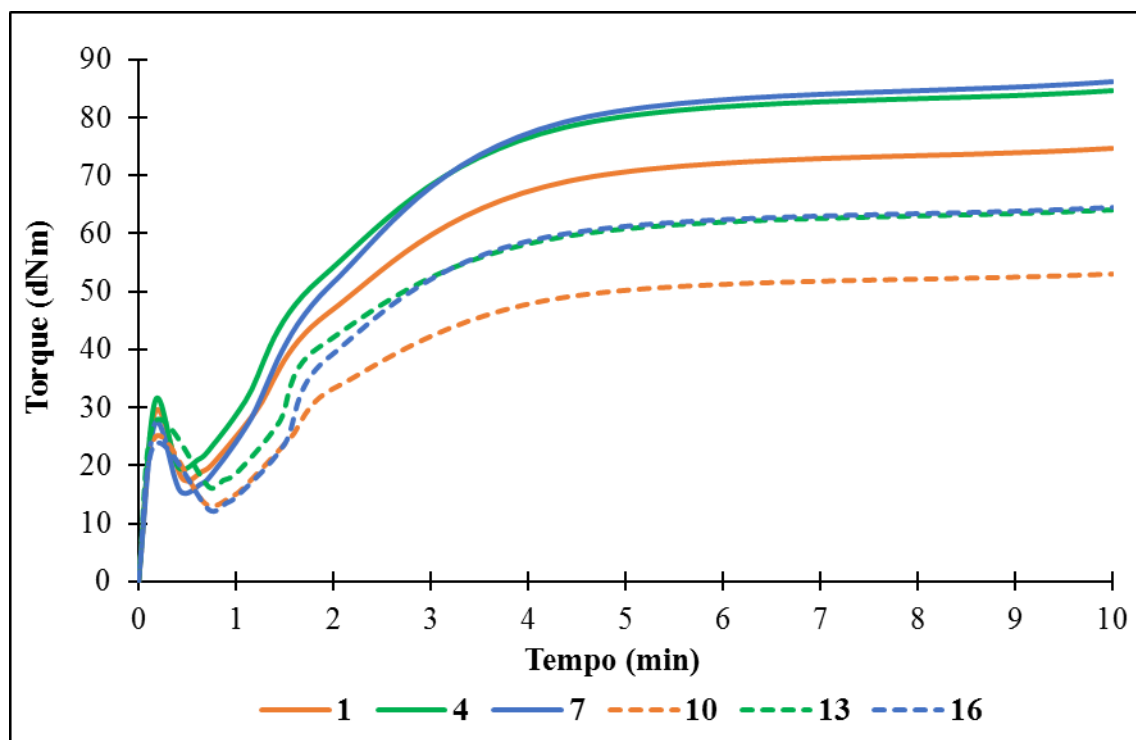


Figura 4.11: Curvas reométricas características das amostras com peróxido/DPTT e das amostras com peróxido como padrão.

Tabela 4.13: Dados reométricos obtidos a partir da Figura 4.11.

%Dieno	Descrição	Amostras	ts_1 (min)	t_{90} (min)	M_L (dNm)	M_H (dNm)	ΔM
1,8	PERKADOX BCFF ^{kk}	1	0,65	4,41	17,9	74,7	56,8
	PERKADOXBCFF/ DPTT ^{ll}	10	0,95	4,40	13,6	53,1	39,5
4,9	PERKADOX BCFF	4	0,62	4,38	19,9	84,7	64,9
	PERKADOXBCFF/ DPTT	13	0,87	4,32	16,4	64,2	47,8
8,5	PERKADOX BCFF	7	0,64	4,36	15,7	86,1	70,4
	PERKADOXBCFF/ DPTT	16	0,90	4,20	12,4	64,5	52,1

Isso mostrou que o DPTT agiu como um retardador do tempo de segurança de processo, que segundo Dluzneski em 2001 [6], esse efeito em teoria pode ser explicado devido ao DPTT liberar enxofre ao reagir atuando como um consumidor de radicais livres produzido pelo peróxido, assim atrasando o tempo de início da reação.

Contudo, ocorreu uma diminuição no torque para todas as amostras analisadas, que de acordo com Loan et.al. em 1964 [65], a existência do enxofre diminui de forma significativa a

^{kk} 4,0 phr Dicumila;

^{ll} 4,0 phr Dicumila/ 0,9 phr DPTT;

efetividade da reticulação. Porém, Bannerjee em 1974 [66] alegou que a densidade de reticulação é reduzida dependendo da concentração de enxofre utilizada. No caso do doador DPTT a liberação de enxofre é de 33%. Para melhorar a eficiência de reticulação mantendo o aumento do ts_1 , Grimmer et al. em 2006 [43], atribuiu o uso de coagentes para equilibrar o balanço entre processo e as propriedades mecânicas.

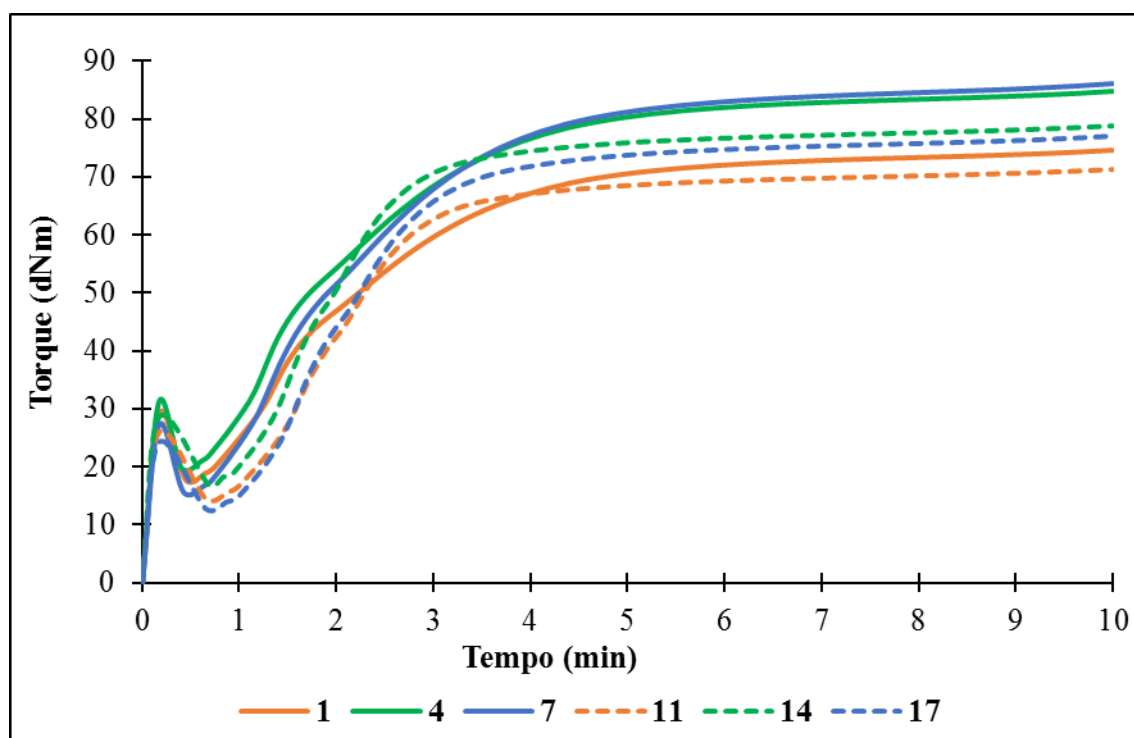


Figura 4.12: Curvas reométricas características das amostras com peróxido/DPTT/HVA-2 e das amostras com peróxido como padrão.

Tabela 4.14: Dados reométricos obtidos a partir da Figura 4.12.

%Dieno	Descrição	Amostras	ts_1 (min)	t_{90} (min)	M_L (dNm)	M_H (dNm)	ΔM
1,8	PERKADOX BCFF ^{mm}	1	0,65	4,41	17,9	74,7	56,8
	PERKADOXBCFF/DPTT/HVA-2 ⁿⁿ	11	0,88	3,47	14,6	71,3	56,7
4,9	PERKADOX BCFF	4	0,62	4,38	19,9	84,7	64,9
	PERKADOXBCFF/DPTT/HVA-2	14	0,83	3,35	16,9	78,8	61,8
8,5	PERKADOX BCFF	7	0,64	4,36	15,7	86,1	70,4
	PERKADOXBCFF/DPTT/HVA-2	17	0,90	3,67	12,9	77,1	64,3

^{mm} 4,0 phr Dicumila;

ⁿⁿ 4,0 phr Dicumila/0,9 phr DPTT/4 phr HVA-2;

O primeiro coagente a ser utilizado foi o HVA-2 (Figura 4.12), pois foi reportado na literatura por Grimma et al. em 2006 [43] como sendo esse coagente que exercia a melhor interação com o DPTT para manter os valores de tempo de segurança de processo e ao mesmo tempo ter um aumento no t_{90} .

Quando comparadas as curvas plotadas das amostras com 1,8%, 4,9% e 8,5% usando o sistema com DPTT/HVA-2 com as curvas representadas pelas amostras utilizando apenas o PERKADOX BCFF, fica evidente que houve uma melhora no ts_1 e no t_{90} , para todos os teores de ENB.

Sendo que os menores tempos de processo são exibidos pelas amostras com 4,9% de ENB, como mostrado na Tabela 4.14. Porém, nenhum das amostras analisadas o delta torque foi superiores aos valores encontrados usando apenas o PERKADOX BCFF.

Uma ressalva que pode ser feita em relação às curvas, é que inclinação das amostras com 1,8%, 4,9% e 8,5% com DPTT mostradas na Figura 4.12 e com as amostras padrão representadas pelas amostras usando apenas o PERKADOX BCFF, torna-se mais acentuada com a adição do HVA-2, o que pode estar ocasionando a deterioração do peróxido, como reportado nos itens anteriores, e isso pode afetar de forma significativa as propriedades do material.

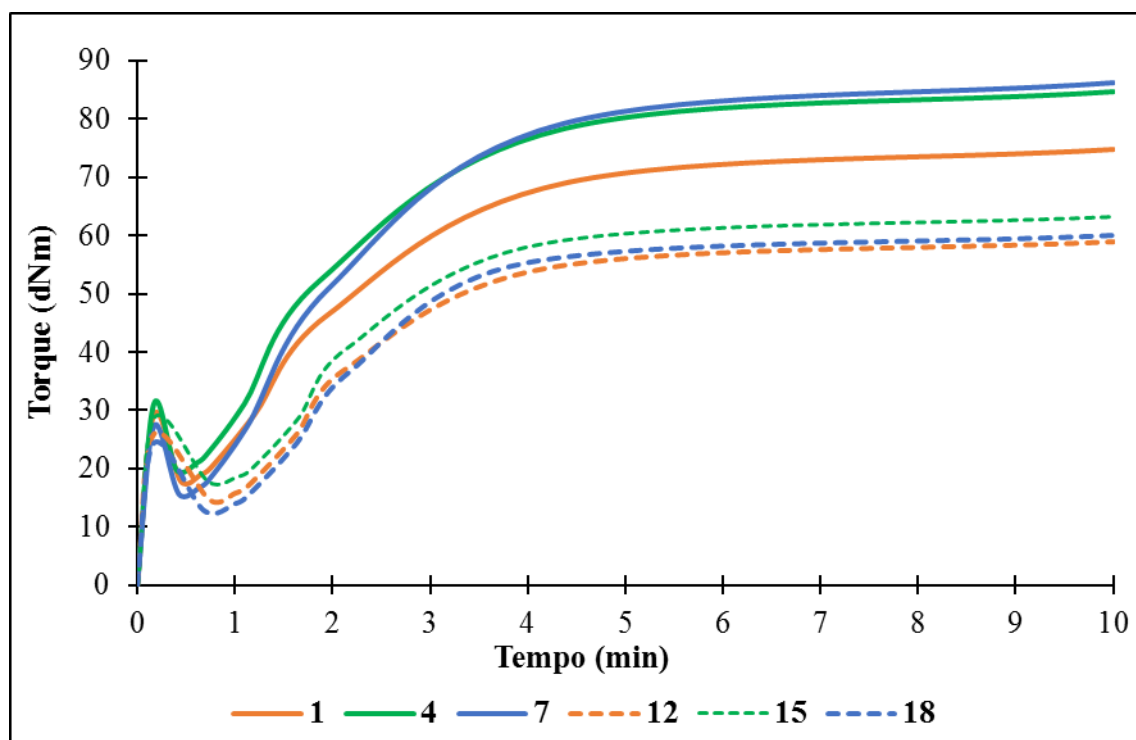


Figura 4.13: Curvas reométricas características das amostras com peróxido/DPTT/TMPTMA e das amostras com peróxido como padrão.

Tabela 4.15: Dados reométricos obtidos a partir da Figura 4.13.

%Dieno	Descrição	Amostras	ts ₁ (min)	t ₉₀ (min)	M _L (dNm)	M _H (dNm)	ΔM
1,8	PERKADOX BCFF ^{oo}	1	0,65	4,41	17,9	74,7	56,8
	PERKADOXBCFF/DPTT/TMPTMA ^{pp}	12	1,00	4,23	14,7	59,0	44,3
4,9	PERKADOX BCFF	4	0,62	4,38	19,9	84,7	64,9
	PERKADOXBCFF/DPTT/TMPTMA	15	1,02	4,19	17,7	63,2	45,4
8,5	PERKADOX BCFF	7	0,64	4,36	15,7	86,1	70,4
	PERKADOXBCFF/DPTT/TMPTMA	18	1,00	4,01	12,9	60,0	47,1

O segundo coagente a ser utilizado foi o TMPTMA (Figura 4.13) para comparar seu efeito em conjunto com o DPTT, com o sistema proposto com HVA-2. Observa-se que não ocorre muitas diferenças nos perfis da curva quando comparados com os dados da Figura 4.12, mais nota-se que com o uso o TMPTMA o tempo ts₁ é maior para todos os teores de ENB.

Se comparar com as curvas proporcionadas pelas amostras ENB1,8%, ENB4,9% e ENB8,5% apenas com o PERKADOX BCFF, o torque máximo teve seu valor bem reduzido, assim como o torque mínimo, como demonstrado na Tabela 4.15. Uma das explicações para esse efeito que ocorre de forma diferente com o uso do HVA-2 de acordo com Kruzalak em 2017 [7], o coagente TMPTMA está disponível comercialmente na forma líquida, e atua praticamente como se fosse um plastificante diminuindo a viscosidade do composto e melhorando o processamento.

Quando analisado os resultados do delta torque, é observado que ocorreu um aumento com o aumento do teor de ENB, mostrando que houve uma interação e uma melhoria na eficiência da reação com o aumento das insaturações como ocorre nas amostras apenas com peróxidos.

Apesar do sistema DPTT/HVA-2 apresentarem os melhores resultados de tempos de vulcanização, com alto ts₁ e baixo t₉₀, mantendo o delta torque quase semelhante ao das amostras apenas usando o peróxido, algumas observações práticas podem ser feitas com a utilização desse sistema como: migração do HVA-2 na superfície do artefato vulcanizado, que em teoria pode ser devido a concentração excessiva desse coagente, e também problemas para desmoldar o artefato do molde, onde a borracha aderi de forma agressiva na superfície do metal.

Enquanto com o uso do TMPTMA, nas concentrações estipuladas, os efeitos não apresentara notoriedade nos tempos de processo e no delta torque comparadas com as amostras

^{oo} 4,0 phr Dicumila;

^{pp} 4,0 phr Dicumila/ 0,9 phr DPTT/ 2 phr TMPTMA.

com apenas PERKADOX BCFF e DPTT, que pode ser explicado pela baixa concentração empregada desse coagente.

Contudo, o TMPTMA não apresenta problemas para a fabricação de gaxetas para trocadores de calor, podendo ser utilizado para otimizar o processo produtivo.

4.4.2. Tempo de Segurança de Processo (ts_1)

Na Figura 4.14 é possível observar as diferenças nos tempos ts_1 causadas pelo sistema com DPTT e os dois coagentes (TMPTMA e HVA-2). Em todos os sistemas utilizados tanto com o DPTT como com o uso dos dois tipos de coagentes houve um aumento significativo no ts_1 comparado com as amostras utilizando somente peróxido.

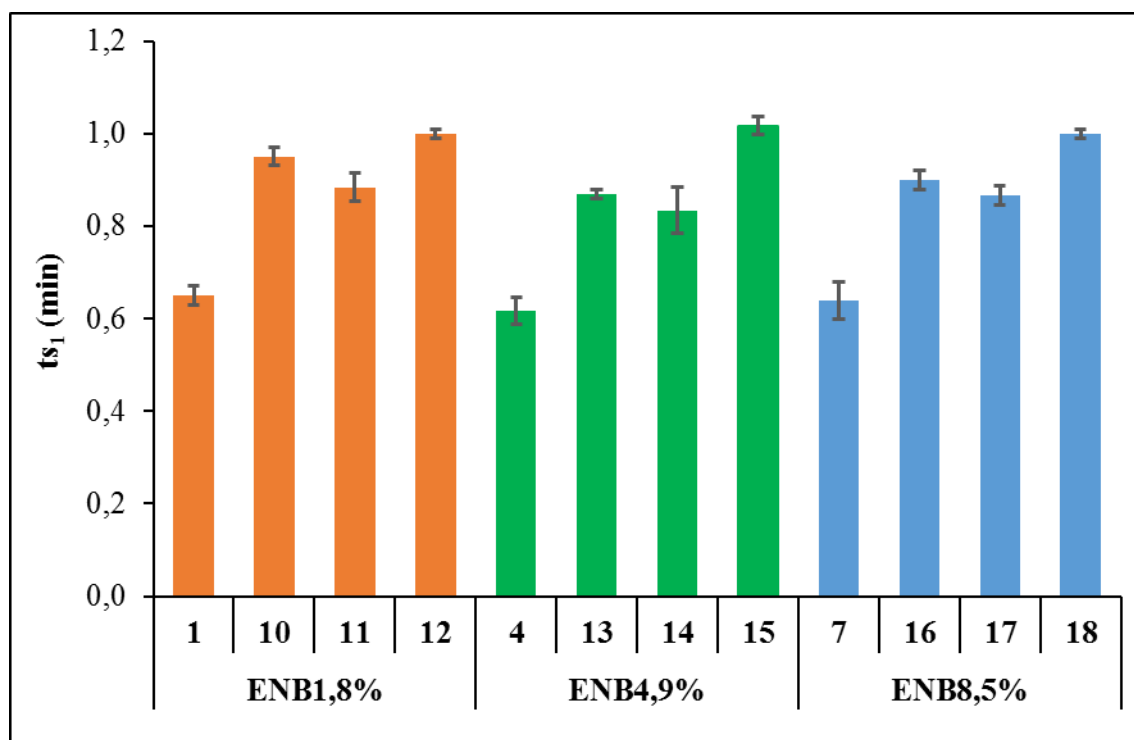


Figura 4.14: Gráfico demonstrativo de tempo de segurança de processo (ts_1) variando o sistema de vulcanização e o teor de ENB.

Tabela 4.16: Dados de tempos de pré-vulcanização demonstrados da Figura 4.14.

	ENB1,8%		ENB4,9%		ENB8,5%	
PERKADOX BCFF^{qq}	1	0,65 ± 0.02	4	0,62 ± 0.03	7	0,64 ± 0.04
PERKADOX BCFF /DPTT^{rr}	10	0,95 ± 0.02	13	0,87 ± 0.01	16	0,90 ± 0.02
PERKADOX BCFF /DPTT/HVA-2^{ss}	11	0,88 ± 0.03	14	0,83 ± 0.05	17	0,90 ± 0.02
PERKADOX BCFF DPTT/TMPTMA^{tt}	12	1,00 ± 0.01	15	1,02 ± 0.02	18	1,00 ± 0.01

As amostras com 1,8%, 4,9% e 8,5% de ENB, usando o TMPTMA como coagente apresentam o maior ts_1 , seguido pelo sistema com a utilização do coagente HVA-2 também para ambos teores de ENB. Para o uso do DPTT e do DPTT/HVA-2 a amostra com 1,8% é a que apresenta maiores tempos de ts_1 , mostrando que a insaturação pode interferir no ts_1 .

A interação do DPTT com o coagente HVA-2, foi explicada por Grimmer et al. em 2009 [12] que considerou a formação de uma junção entre os dois reagentes formando um único produto mesmo em temperatura ambiente, essa junção reage com os radicais primários formados na decomposição do peróxido, acarretando em um atraso no ts_1 .

Mesmo não tendo a indicação da interação do DPTT com o TMPTMA, como são coagentes do mesmo tipo as mesmas considerações teoricamente poderiam ser abordadas. Contudo, ainda de acordo com Grimmer et al. em 2006 [43], em estudos anteriores eles afirmam que coagentes com grupos metacrilatos teriam uma influência negativa junto com o DPTT. Essa afirmação não foi evidenciada com os resultados encontrados, sendo o TMPTMA o que apresenta os melhores tempos ts_1 .

4.4.3. Tempo Ótimo de Vulcanização (t_{90})

A partir na análise da Figura 4.15 é observado que há uma diminuição no t_{90} para as amostras em todas as variações de ENB, quando usados o DPTT/HVA-2 e o DPTT/TMPTMA comparadas com as amostras que foi utilizado apenas o PERKADOX BCFF.

^{qq} 4,0 phr Dicumila;

^{rr} 4,0 phr Dicumila/ 0,9 phr DPTT;

^{ss} 4,0 phr Dicumila/0,9 phr DPTT/4 phr HVA-2;

^{tt} 4,0 phr Dicumila/ 0,9 phr DPTT/ 2 phr TMPTMA.

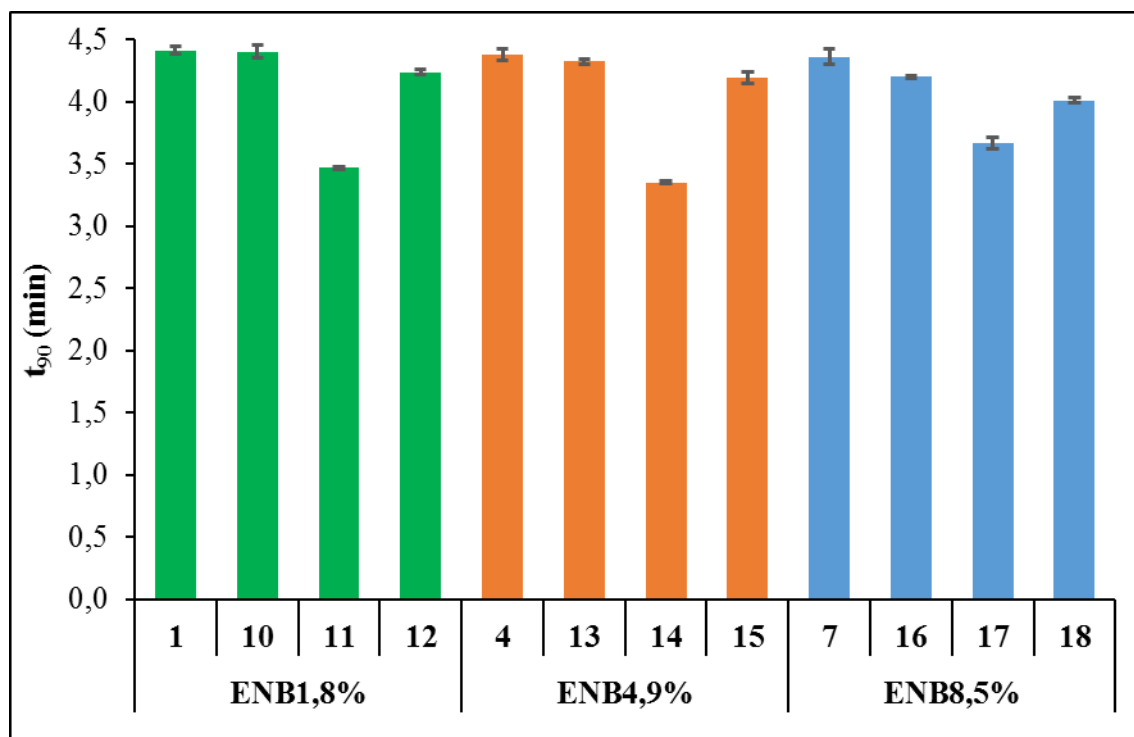


Figura 4.15: Gráfico demonstrativo do tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) variando o sistema de vulcanização e o teor de ENB.

Tabela 4.17: Dados de tempo ótimo de vulcanização demonstrados da Figura 4.15.

	ENB1,8%		ENB4,9%		ENB8,5%	
PERKADOX BCFF^{uu}	1	4,41 ± 0,03	4	4,38 ± 0,05	7	4,36 ± 0,06
PERKADOX BCFF /DPTT^{vv}	10	4,40 ± 0,05	13	4,32 ± 0,02	16	4,20 ± 0,01
PERKADOX BCFF /DPTT/HVA-2^{ww}	11	3,47 ± 0,01	14	3,35 ± 0,01	17	3,67 ± 0,05
PERKADOX BCFF DPTT/TMPTMA^{xx}	12	4,23 ± 0,02	15	4,19 ± 0,05	18	4,01 ± 0,02

Enquanto o tempo ótimo de vulcanização permanece praticamente constante (Tabela 4.17) com a adição do DPTT para a amostra 1,8% de ENB, as demais com 4,9% e 8,5% têm uma redução no tempo, o seja, apesar da inserção de um “inibidor de reticulação” uma concentração maior de ENB, a efetividade da reação é favorecida.

Os menores t_{90} obtidos pelo uso do DPTT/HVA-2 podem ser explicados baseado no trabalho reportado por Grimmer et al. em 2009 [12], os quais argumentam que apesar do coagente formar um aduto com o DPTT consumindo radicais primários, no decorrer dessa reação a molécula do coagente é liberada, mantendo a eficiência da reação e reduzindo assim o tempo ótimo de vulcanização.

^{uu} 4,0 phr Dicumila;

^{vv} 4,0 phr Dicumila/ 0,9 phr DPTT;

^{ww} 4,0 phr Dicumila/0,9 phr DPTT/4 phr HVA-2;

^{xx} 4,0 phr Dicumila/ 0,9 phr DPTT/ 2 phr TMPTMA.

O mesmo efeito pode ser observado com o uso do TMPTMA, porém de forma menos significativa, que poderia ser influenciado pela concentração do coagente utilizado.

4.4.4. Delta Torque

O delta torque sofreu grandes variações com a adição do DPTT, DPTT/HVA-2 e DPTT/TMPTMA, como visto na Figura 4.16 e detalhado na Tabela 4.18.

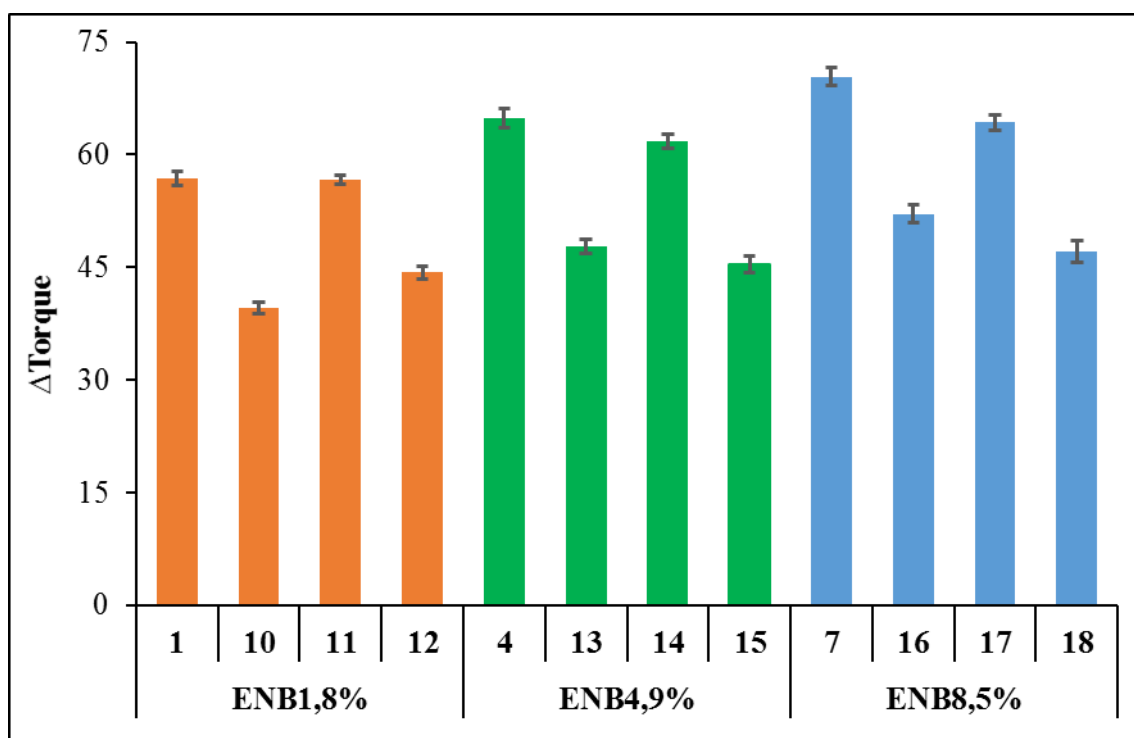


Figura 4.16: Gráfico demonstrativo de delta torque variando o sistema de vulcanização e o teor de ENB.

Tabela 4.18: Dados de torque demonstrados da Figura 4.16.

	ENB1,8%		ENB4,9%		ENB8,5%	
PERKADOX BCFF^{yy}	1	56,8 ± 1,00	4	64,9 ± 1,20	7	70,4 ± 1,20
PERKADOX BCFF /DPTT^{zz}	10	39,5 ± 0,80	13	47,8 ± 0,90	16	52,1 ± 1,20
PERKADOX BCFF /DPTT/HVA-2^{aaa}	11	56,7 ± 0,60	14	61,8 ± 0,90	17	64,3 ± 1,00
PERKADOX BCFF DPTT/TMPTMA^{bbb}	12	44,3 ± 0,90	15	45,4 ± 1,10	18	47,1 ± 1,50

^{yy} 4,0 phr Dicumila;

^{zz} 4,0 phr Dicumila/ 0,9 phr DPTT;

^{aaa} 4,0 phr Dicumila/0,9 phr DPTT/4 phr HVA-2;

^{bbb} 4,0 phr Dicumila/ 0,9 phr DPTT/ 2 phr TMPTMA.

Os comportamentos de todas as amostras foram equivalentes, o uso do DPTT/HVA-2 resulta em maiores variações no delta torque, que teve um aumento crescente com o aumento no teor de ENB.

No conjunto de variações da amostra com 4,9% de ENB, a combinação contendo DPTT e HVA-2 exibe valor próximo ao sistema contendo apenas o PERKADOX BCFF, porém sem ultrapassar. Este comportamento é similar às demais composições de ENB.

No entanto, se olharmos, os valores para 1,8% de ENB a amostra contendo os dois aditivos têm valor igual daquela sem. Embora todos os valores estejam bem abaixo das outras composições de ENB.

Depois do sistema DPTT/HVA-2, as amostras usando o DPTT/TMPTMA são as que apresentam os melhores resultados do delta torque, sendo superior as amostras apenas com DPTT.

Essa melhora nos resultados com a adição dos coagentes, como explicado anteriormente, foi devido a melhora na eficiência da reação de vulcanização aumentando a densidade de ligações cruzadas.

O teor de ENB em todos os sistemas propostos apresentam comportamento linear, aumentando o delta torque com o aumento do teor de ENB. Mostrando que a presença das insaturações utilizando o DPTT e coagentes HVA-2 e TMPTMA também influencia de forma significativa o delta torque.

4.5. Avaliação da influência do teor de ENB com a adição de um doador de enxofre e coagentes na densidade de ligações-cruzadas.

Da mesma forma que a etapa 1, a ordem de grandeza da técnica por Flory-Rehner e Mooney-Rivlin para a etapa 2 são iguais. As amostras 1, 4 e 7 foram utilizadas como padrão, todas contêm 4 phr de PERKADOX BCFF como apresentado na Tabela 4.12, variando o teor de ENB.

Assim como nos resultados encontrados com os dados de torque do item anterior, os dados apresentados pela Tabela 4.19, indicam que a adição do doador de enxofre leva a uma redução na densidade de ligação-cruzada, em comparação ao padrão utilizado. O HVA-2 foi adicionado, esse valor sobe 184%, ultrapassando aquele obtido pela amostra padrão. Enquanto o mesmo efeito não é observado usando o TMPTMA, que permanece inferior ao resultado encontrado adicionando o doador de enxofre. Para todos os teores de ENB, os resultados exibem características semelhantes, sendo que em comparação com a amostra padrão de cada teor de

ENB, a densidade de ligação-cruzada teve uma redução quando adicionado o doador de enxofre, um aumento substancial quando adicionado o HVA-2 e uma redução quando adicionado o TMPTMA.

O resultado utilizando o TMPTMA não foi o esperado já que ele possui a função de coagente, tendo a função de melhorar a efetividade da reação do peróxido quando o doador de enxofre foi adicionado.

Porém, mesmo com esses resultados, o TMPTMA como explicado no item anterior foi o que obteve os melhores tempos de segurança de processo, e assim como na etapa 1 os resultados apresentados foram coerentes com os dados de torque obtidos e condizentes com a literatura. As propriedades mecânicas apresentada por cada amostra será discutida posteriormente.

Tabela 4.19: Dados comparativos de densidade de ligações cruzadas por Flory-Rehner e Mooney Rivlin.

ETAPA 2			Densidade de Ligações Cruzadas - C1	Densidade de Ligações Cruzadas - Inchamento
			10^{-4} mol/cm^3	10^{-4} mol/cm^3
ENB1,8%	PERKADOX BCFF	1	$3,37 \pm 0,03$	$7,18 \pm 0,05$
	DPTT	10	$2,38 \pm 0,05$	$5,11 \pm 0,06$
	DPTT+HVA-2	11	$6,77 \pm 0,01$	$8,43 \pm 0,01$
	DPTT+TMPTMA	12	$1,52 \pm 0,01$	$4,73 \pm 0,02$
ENB4,9%	PERKADOX BCFF	4	$6,92 \pm 0,01$	$8,47 \pm 0,02$
	DPTT	13	$1,58 \pm 0,03$	$5,55 \pm 0,03$
	DPTT+HVA-2	14	$6,44 \pm 0,02$	$9,07 \pm 0,01$
	DPTT+TMPTMA	15	$1,72 \pm 0,02$	$5,49 \pm 0,04$
ENB8,5%	PERKADOX BCFF	7	$5,54 \pm 0,01$	$10,20 \pm 0,01$
	DPTT	16	$4,62 \pm 0,02$	$5,68 \pm 0,03$
	DPTT+HVA-2	17	$6,59 \pm 0,03$	$9,02 \pm 0,04$
	DPTT+TMPTMA	18	$2,64 \pm 0,03$	$5,39 \pm 0,03$

4.6. Avaliação do efeito do teor de ENB com a adição de um doador de enxofre e coagentes nas propriedades mecânicas.

Nesse item foram discutidas as diferenças obtidas nas propriedades mecânicas, com os sistemas de vulcanização propostos para melhoria no tempo de segurança de processo.

4.6.1. Curvas de Tensão-Deformação

De acordo com a Figura 4.18, Figura 4.19, Tabela 4.20, Tabela 4.21 e Tabela 4.22, para todos os teores de ENB o comportamento foi semelhante com o uso dos sistemas adotados DPTT, DPTT/HVA-2 e DPTT/TMPTMA, mostrando que a tensão de ruptura variou na seguinte forma $\text{DPTT/HVA-2} < \text{PERKADOXBCFF} < \text{DPTT/TMPTMA} < \text{DPTT}$.

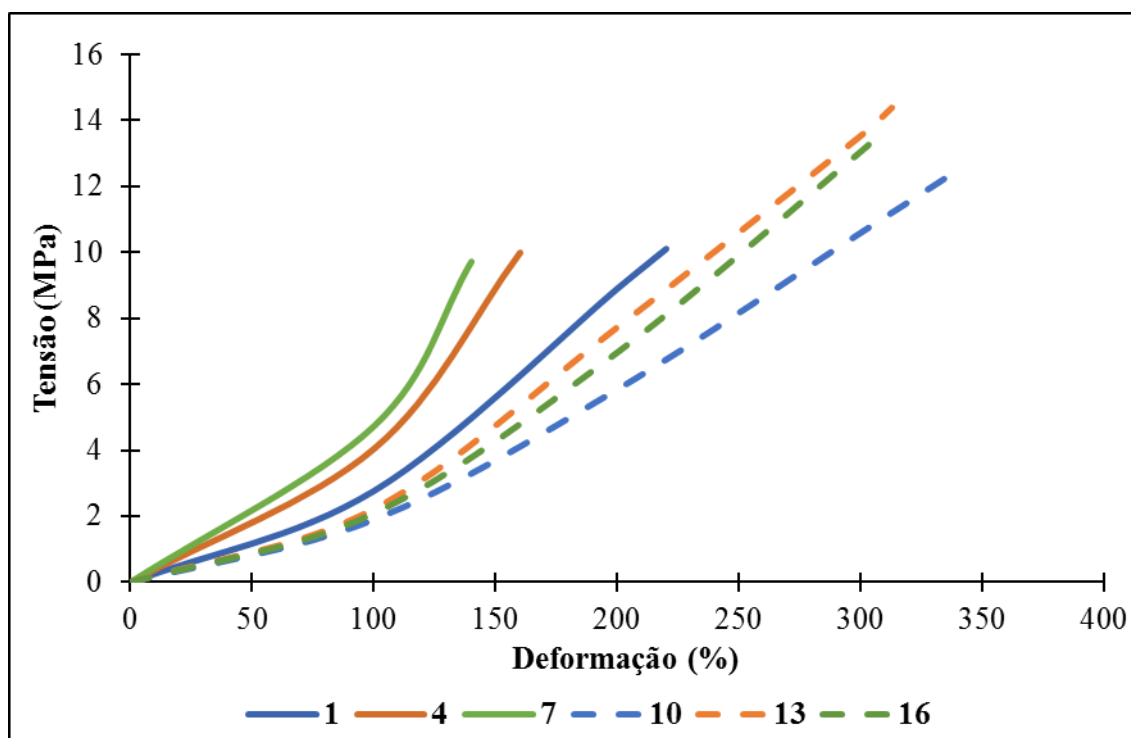


Figura 4.17: Curva tensão x deformação usando PERKADOXBCFF e PERKADOXBCFF/DPTT, variando o teor de ENB.

Tabela 4.20: Dados de Tensão de Ruptura e Alongamento demonstrados na Figura 4.17.

%Dieno	Descrição	Amostra	Tensão de Ruptura (MPa)	Alongamento (%)
1,8	PERKADOX BCFF ^{ccc}	1	10,1 ± 0,3	220 ± 5
	PERKADOX BCFF/DPTT ^{ddd}	10	12,6 ± 0,4	340 ± 10
4,9	PERKADOX BCFF	4	10,0 ± 0,6	160 ± 10
	PERKADOX BCFF/DPTT	13	14,4 ± 1,0	310 ± 10
8,5	PERKADOX BCFF	7	9,7 ± 1,0	140 ± 10
	PERKADOX BCFF/DPTT	16	13,7 ± 0,7	310 ± 10

^{ccc} 4,0 phr Dicumila;

^{ddd} 4,0 phr Dicumila/0,9 phr de DPTT.

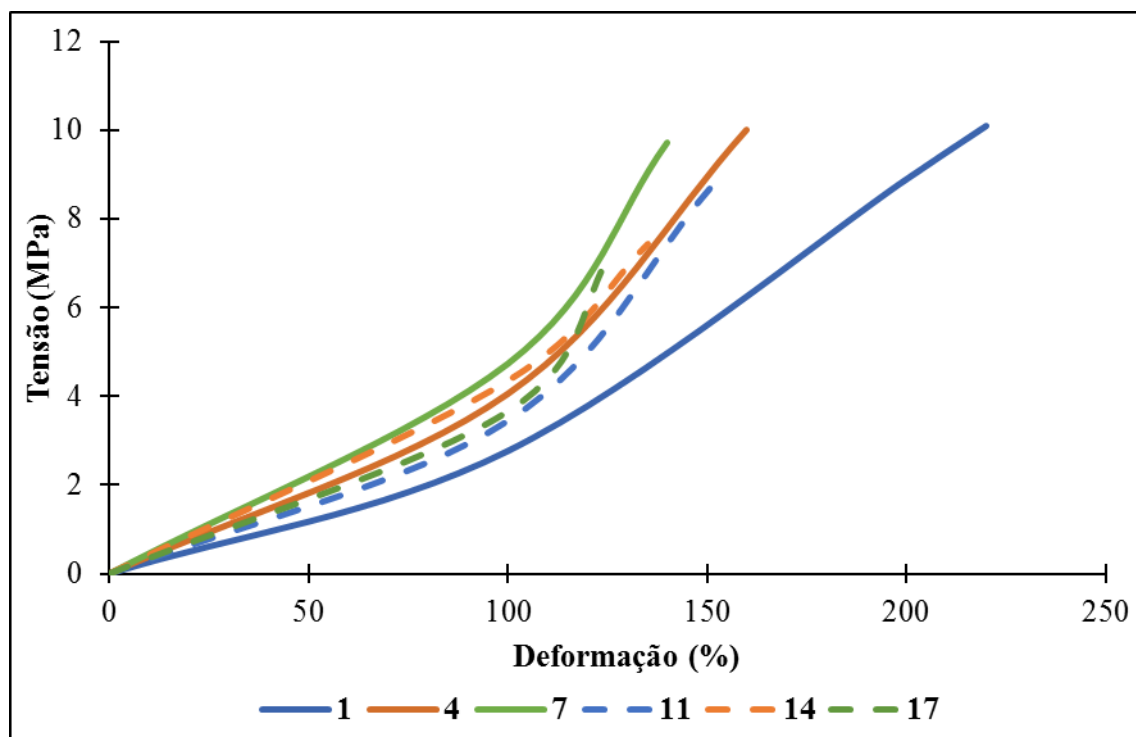


Figura 4.18: Curva tensão x deformação usando PERKADOXBCFF e PERKADOXBCFF/DPTT/HVA-2, variando o teor de ENB.

Tabela 4.21: Dados de Tensão de Ruptura e Alongamento demonstrados na Figura 4.18.

%Dieno	Descrição	Amostra	Tensão de Ruptura (MPa)	Alongamento (%)
1.8	PERKADOX BCFF ^{eee}	1	10,1 ± 0,3	220 ± 5
	PERKADOX BCFF /DPTT/HVA-2 ^{fff}	11	8,7 ± 0,4	150 ± 20
4.9	PERKADOX BCFF	4	10,0 ± 0,6	160 ± 10
	PERKADOX BCFF /DPTT/HVA-2	14	7,4 ± 0,2	135 ± 10
8.5	PERKADOX BCFF	7	9,7 ± 1,0	140 ± 10
	PERKADOX BCFF /DPTT/HVA-2	17	7,3 ± 0,4	125 ± 5

^{eee} 4,0 phr Dicumila;

^{fff} 4,0 phr Dicumila/0,9 phr de DPTT/4 phr HVA-2.

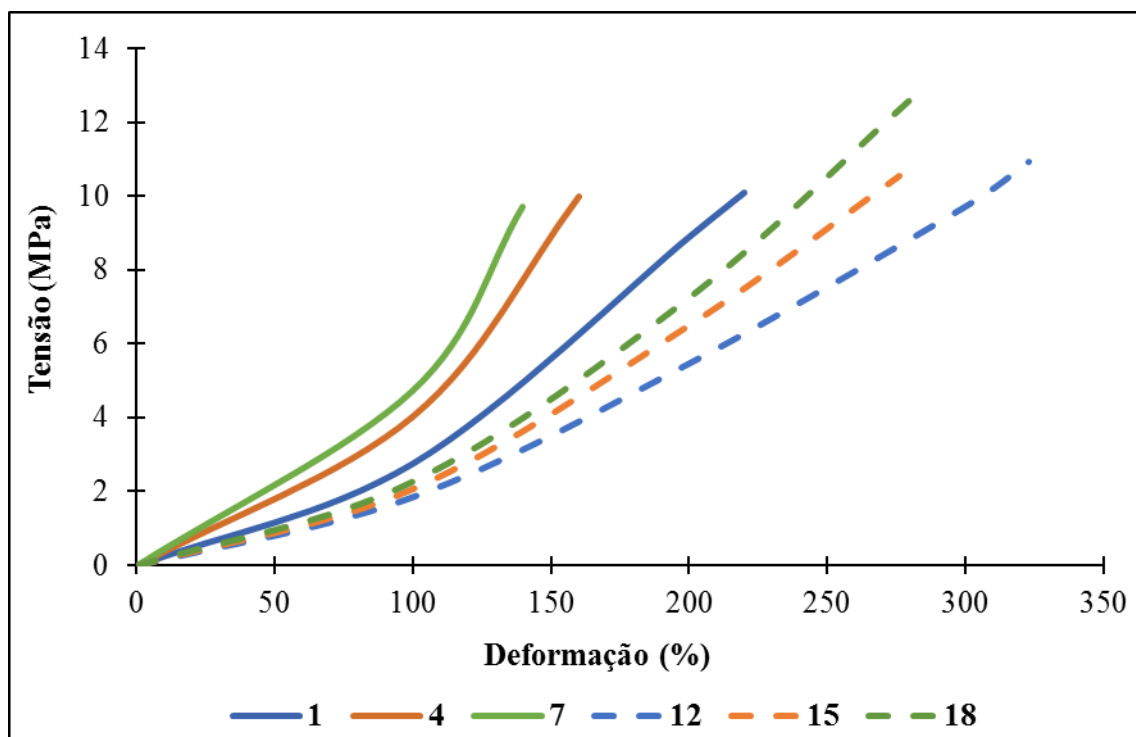


Figura 4.19: Curva tensão x deformação usando PERKADOXBCFF e PERKADOXBCFF/DPTT/TMPTMA, variando o teor de ENB.

Tabela 4.22: Dados de Tensão de Ruptura e Alongamento demonstrados na Figura 4.19.

%Dieno		Amostra	Tensão de Ruptura (MPa)	Alongamento (%)
1.8	PERKADOX BCFF ^{ggg}	1	10,1 ± 0,3	220 ± 5
	PERKADOX BCFF /DPTT/TMPTMA ^{hhh}	12	10,9 ± 0,9	320 ± 30
4.9	PERKADOX BCFF	4	10,0 ± 0,6	160 ± 10
	PERKADOX BCFF /DPTT/TMPTMA	15	10,5 ± 1,2	275 ± 15
8.5	PERKADOX BCFF	7	9,7 ± 1,0	140 ± 10
	PERKADOX BCFF /DPTT/TMPTMA	18	12,6 ± 0,2	280 ± 5

Quando apenas o DPTT foi adicionado o composto a amostra com 4,9% de ENB apresentou o maior resultado de tensão de ruptura como visto na Figura 4.20 seguido pelas amostras com 8,5% de ENB e pôr fim a amostras com 1,8%.

^{ggg} 4,0 phr Dicumila;

^{hhh} 4,0 phr Dicumila/0,9 phr DPTT/2 phr TMPTMA.

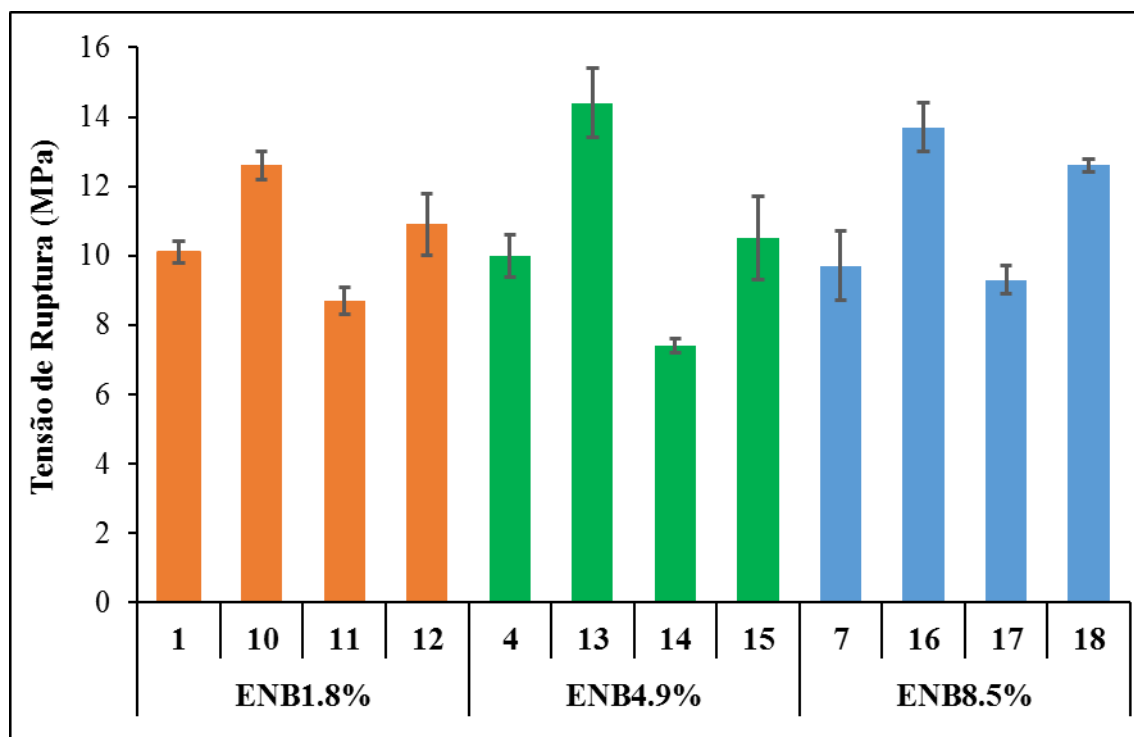


Figura 4.20: Gráfico demonstrativo de Tensão de Ruptura variando o sistema de vulcanização e teor de ENB.

Pode ser observado que quando comparados esses resultados com as amostras utilizando apenas o PERKADOX BCFF, a adição do DPTT promove uma melhora nas propriedades de tensão de ruptura que segundo Keller em 1988 [29] e Loan et al., em 1964 [65], é devido à presença de pequenas quantidades de enxofre que melhoram as propriedades de tensão e alongamento de ruptura em reticulação com peróxidos.

E Grimmer et al. em 2006 [43], consideram que essa alteração nas propriedades pode estar sendo causada de uma forma provável pela incorporação do DPTT, que libera enxofre ativo na rede estrutural, formando ligações diferentes das ligações carbono-carbono geradas durante um processo convencional de vulcanização com peróxidos.

Porém, os valores relativos à estas propriedades começam a declinar com o teor máximo de ENB estudado que foi de 8,5%. Mostrando que mesmo com a adição do DPTT, a partir dos 5% as propriedades começam a decair como explicado nos itens anteriores, devido a possível cisão da cadeia.

Esse mesmo efeito não é observado para as amostras usando o DPTT/TMPTMA, já que as amostras com 8,5% apresentam os melhores resultados; este comportamento é um indicativo de que mesmo não levando a um aumento da densidade de ligação-cruzada, o TMPTMA exerceu sua função de coagente junto ao peróxido melhorando o desempenho relativamente a

algumas propriedades, ao se considerar sua aplicação na fabricação de gaxetas para trocadores de calor a placas.

Para todos os sistemas estudados DPTT, DPTT/HVA-2 e DPTT/TMPTMA as amostras com 1,8% de ENB apresentam os maiores valores no alongamento, seguido pelas amostras com 4,9% de ENB e 8,5% de ENB.

Sendo as amostras apenas com o DPTT que obtiveram os maiores alongamentos, que já era esperado devido a interação do enxofre na estrutura da borracha, como visto anteriormente.

Enquanto as amostras com DPTT/HVA-2 obtiveram os menores alongamentos, juntamente com os menores valores de tensão de ruptura, mostrando que houve um aumento significativo na rigidez do material como pode ser observado na Figura 4.12. Esses resultados indicam um aumento da densidade de ligações cruzadas provocadas por esse tipo de coagente, o que justifica as alterações nas propriedades mecânicas dos compostos.

Essa inferioridade das propriedades de tensão-deformação, já era previsível de acordo com as curvas reométricas características (Figura 4.11, Figura 4.12 e Figura 4.13) que como reportado nos itens anteriores a diminuição da inclinação das curvas, pode representar um declínio da efetividade do peróxido, consequentemente nas propriedades mecânicas.

O mesmo não ocorreu com o uso do DPTT/TMPTMA, que aumentou os resultados de tensão de ruptura e alongamento, em comparação com as amostras utilizando apenas o PERKADOX BCFF para todos os teores de ENB. Assim como nos resultados de tensão de ruptura apresentados com o uso do HVA-2, a amostra com 8,5% de ENB apresenta o valor maior, utilizando o coagente TMPTMA, mantendo praticamente constante os valores de alongamento com a amostra com 4,9% de ENB.

O uso do TMPTMA contribui para o aumento da eficiência da vulcanização, sem prejudicar as propriedades mecânicas de tensão de ruptura e alongamento, tendo resultados superiores aos das amostras utilizando apenas PERKADOX BCFF. Contudo, apesar dos dados apresentados pela Tabela 4.19, sugerirem que a densidade de ligações cruzadas as amostras com TMPTMA é inferior às das amostras com DPTT, os valores de tensão de ruptura e alongamento são inferiores aos dos sistemas usando o DPTT. Este comportamento é um indicativo de que mesmo não levando a um aumento da densidade de ligação cruzada, o TMPTMA exerceu sua função de coagente junto ao peróxido melhorando o desempenho relativamente a algumas propriedades, ao se considerar sua aplicação na fabricação de juntas para trocadores de calor a placas.

4.6.2. Dureza

Os dados de dureza ensaios foram expressos em Shore A na Figura 4.21 e Tabela 4.23.

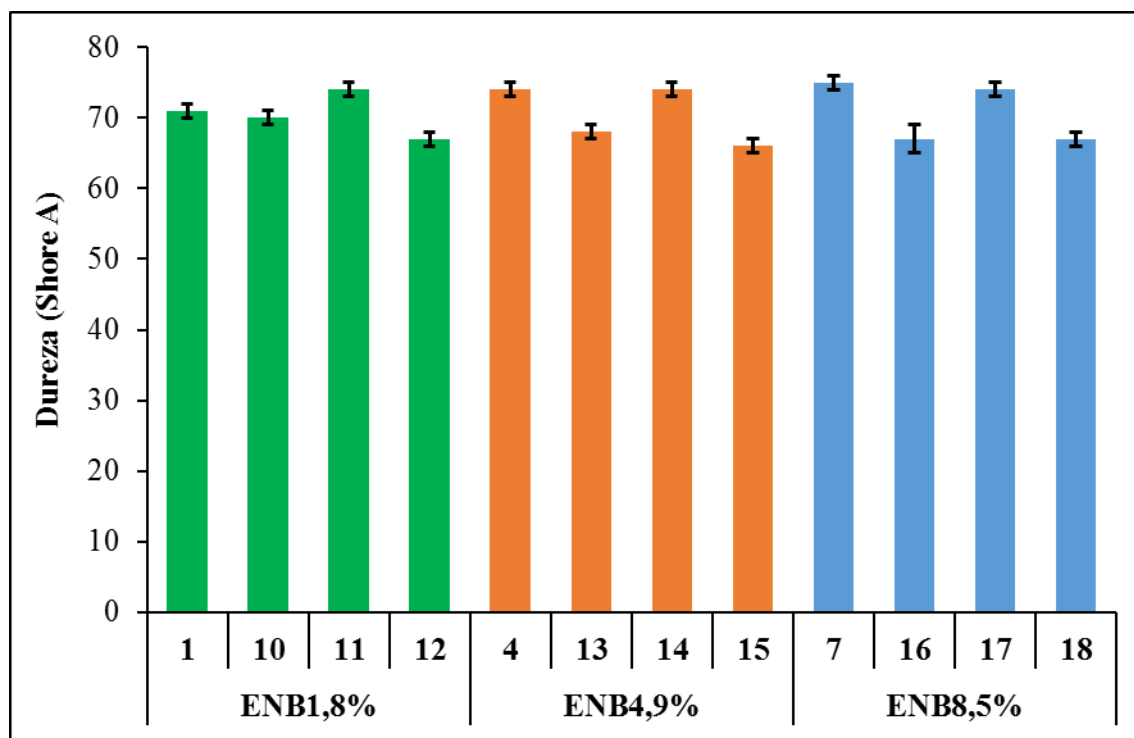


Figura 4.21: Gráfico demonstrativo de Dureza variando o sistema de vulcanização e teor de ENB.

Tabela 4.23: Dados de dureza variando o sistema de vulcanização e o teor de ENB.

	ENB1.8%		ENB4.9%		ENB8.5%	
PERKADOXBCFFⁱⁱⁱ	1	71 ± 1	4	74 ± 1	7	75 ± 1
PERKADOXBCFF/DPTT^{jjj}	10	70 ± 1	13	68 ± 1	16	67 ± 2
PERKADOXBCFF /DPTT/HVA-2^{kkk}	11	74 ± 1	14	74 ± 1	17	74 ± 1
PERKADOXBCFF /DPTT/TMPTMA^{lll}	12	67 ± 1	15	67 ± 1	18	67 ± 1

A Tabela 4.23 demonstra que a dureza tende a aumentar com o aumento do teor de ENB, o que é condizente com a Figura 4.19 que demonstra as curvas tensão-deformação, a partir das quais é possível observar um aumento na rigidez do composto com o aumento do teor de ENB.

As amostras com DPTT/HVA-2 são as que exibem os maiores valores de dureza, seguidas pelas amostras usando apenas PERKADOX BCFF, DPTT e por fim DPTT/TMPTMA. Essa influência causada com o uso do TMPTMA na dureza, como é explicado anteriormente,

ⁱⁱⁱ 4,0 phr Dicumila;

^{jjj} 4,0 phr Dicumila/0,9 phr DPTT;

^{kkk} 4,0 phr Dicumila/0,9 phr DPTT/4 phr HVA-2;

^{lll} 4,0 phr Dicumila/0,9 phr DPTT/2 phr TMPTMA.

foi devido ao fato desse reagente ter característica de plastificante além de coagente, reduzindo a rigidez do material.

4.6.3. Resistência ao Rasgo

A variação de resistência ao rasgo entre as amostras variando o teor de ENB e o sistema de vulcanização, estão demonstrados na Figura 4.22 e Tabela 4.24, e uma avaliação dos resultados é feita para verificar se atende ao requisito para a fabricação de gaxetas para trocadores de calor, que é $> 45\text{N/mm}$.

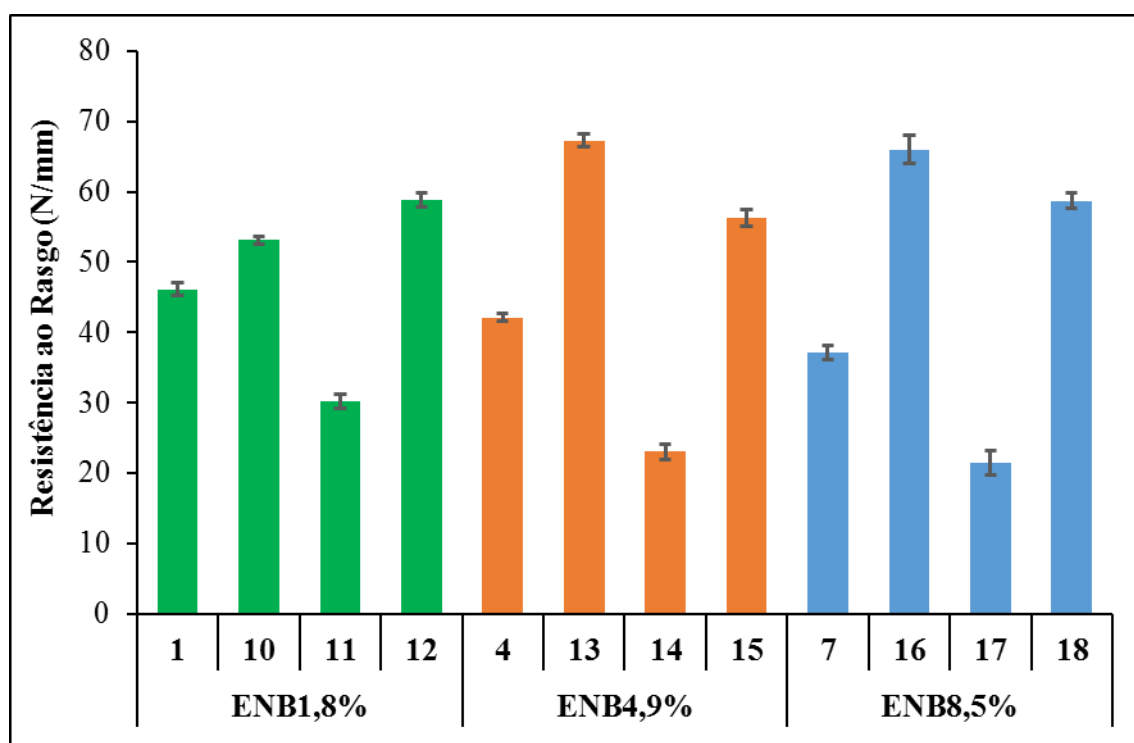


Figura 4.22: Gráfico demonstrativo de Resistência ao Rasgo variando o sistema de vulcanização e teor de ENB.

Tabela 4.24: Dados de resistência ao rasgo variando o sistema de vulcanização e o teor de ENB.

	ENB1.8%		ENB4.9%		ENB8.5%	
PERKADOXBCFF ^{mmm}	1	46 ± 0,9	4	42 ± 0,6	7	37 ± 1,0
PERKADOXBCFF/DPTT ⁿⁿⁿ	10	53 ± 0,6	13	67 ± 0,9	16	66 ± 2,0
PERKADOXBCFF /DPTT/HVA-2 ^{ooo}	11	30 ± 1,0	14	23 ± 1,1	17	21 ± 1,8
PERKADOXBCFF /DPTT/TMPTMA ^{ppp}	12	59 ± 1,0	15	56 ± 1,2	18	59 ± 1,1

^{mmm} 4,0 phr Dicumila;

ⁿⁿⁿ 4,0 phr Dicumila/0,9 phr DPTT;

^{ooo} 4,0 phr Dicumila/0,9 phr DPTT/4 phr HVA-2;

^{ppp} 4,0 phr Dicumila/0,9 phr DPTT/2 phr TMPTMA.

Como mostrado na Tabela 4.24, a amostra com 8,5% teor de ENB é a que apresenta o maior valor de resistência ao rasgo, para o sistema usando apenas o DPTT e com o uso do DPTT/TMPTMA.

Apesar dos resultados com o DPTT/TMPTMA serem inferiores quando comparados com a amostras com DPTT como mostrado na Figura 4.22, ainda assim foi bem superior as amostras utilizando apenas o PERKADOX BCFF.

O mesmo efeito não é observado com a utilização do DPTTHVA-2, que para a mesma amostra com 8,5% de ENB, apresenta um declínio na resistência ao rasgo com o aumento do teor de ENB. Sendo que a amostra com teor de ENB mais baixo de 1,8% é a que exibe o melhor resultado.

Assim como explicado anteriormente para a propriedade de tensão de ruptura, a deterioração das propriedades mecânicas já era esperada para o sistema DPTT/HVA-2, devido ao alto estado de cura promovido pelo HVA-2, mesmo com a utilização do DPTT. Para a fabricação de gaxetas para trocadores de calor a placas, o coagente HVA-2 não atende ao requisito, pois os resultados são inferiores a 45 N/mm.

Considerando essa propriedade para a fabricação de gaxetas para trocadores de calor, o uso do sistema DPTT/TMPTMA, atende as especificações requeridas, que para resistência ao rasgo os valores têm que ser superiores a 45 N/mm. E adicionalmente esse sistema oferece os melhores tempos de processo, incluindo ts_1 e t_{90} .

5. CONCLUSÃO

Com base dos resultados discutidos algumas conclusões podem ser feitas considerando a etapa 1:

- Os tempos de vulcanização, incluindo tempo de segurança de processo (ts_1) e tempo de ótimo de vulcanização (t_{90}), apesar de sofrerem uma leve influência com o teor de ENB, foi determinado por cada tipo de peróxido, que foram o PERKADOX BCFF, PERKADOX 1440 e TRIGONOX 101.
- Verificou-se um aumento do delta torque com o aumento do teor de ENB, comprovando que a presença das insaturações favorecem a reação de vulcanização dos peróxidos, aumentando a densidade de ligações-cruzadas.
- Os resultados de tensão de ruptura foram satisfatórios para as amostras contendo 4,9% de ENB, atendendo a especificação de ser maior que 12 MPa, porém com o aumento da % de ENB foi observado um declínio dessa propriedade.
- O alongamento e a resistência ao rasgo diminuíram com o aumento do teor de ENB, mostrando que houve um aumento na densidade de ligações-cruzadas. O resultado do alongamento mais baixo é favorável na fabricação de gaxetas para trocadores de calor, pois vedações com alongamentos elevados pode causar a expulsão da gaxeta da canaleta, que é o orifício onde a vedação fica alojada quando o equipamento está pressurizado e em operação. Enquanto a diminuição na resistência ao rasgo é um fator negativo para a aplicação estudada, já que pode haver rompimento nos pontos de emenda da gaxeta durante a operação do equipamento.

Com os sistemas a base de DPTT e coagentes analisados na etapa 2, pode-se concluir que:

- A adição do DPTT foi satisfatória para reduzir o efeito de reticulação prematura causada pelos peróxidos, para todos os teores de ENB.
- O sistema DPTT/HVA-2, apresentou tempo de pré-vulcanização superior a 50 segundos que é o especificado para melhorar o processo produtivo das gaxetas estudadas, e tempo ótimo de vulcanização inferior ao das amostras usando somente o PERKADOX BCFF. Porém as propriedades mecânicas se mostraram inferiores para todos os teores de ENB. Sendo o ENB com 8,5% com os piores resultados levando em conta a especificação indicada para a fabricação de gaxetas para trocadores de calor que é; tensão de ruptura maior que 12 MPa e resistência ao rasgo superior a 45 N/mm.
- O sistema DPTT/TMPTMA, também apresentou bons tempos de processo maior que 50 segundos, tendo os melhores tempos ts_1 entre todas as amostras analisadas, promovendo uma

melhora nas propriedades mecânicas de tensão de ruptura, alongamento e resistência ao rasgo, comparando com as amostras utilizando somente o PERKADOX BCFF.

Portanto, com os resultados propostos por esse trabalho permite uma visão clara do comportamento da borracha EPDM com ENB variados foram fornecidos. Apresentando um melhor entendimento para a escolha da borracha adequada, assim como o sistema de reticulação para aplicações específicas. As amostras com 8,5% de ENB com o uso do PERKADOX BCFF/DPTT/TMPTMA, se mostrou a melhor alternativa para fabricação de gaxetas para trocadores de calor, balanceando as propriedades mecânicas requeridas em conjunto com ótimos tempos de processamento. Sendo possível utilizar o sistema de aceleração estudado, para melhorar o processo hoje existente, sem perda da produtividade e com o aumento na qualidade do produto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ÇAKMAK, N. K.; ENGİN, Y. E. Synthesis and Characterization of Ethylene Propylene Diene Monomer (EPDM) Rubber Mixture. **Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi**, v. 8, n. 2, p. 1299–1306, 2019.
- [2] SHABANI, A. et al. Peroxide cross-linking of EPDMs having high fractions of ethylenic units. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 87, n. 4, p. 679–702, 2014.
- [3] LI, C. et al. Construction of sacrificial bonds and hybrid networks in EPDM rubber towards mechanical performance enhancement. **Applied Surface Science**, v. 484, p. 616–627, 2019.
- [4] RAVISHANKAR, P. S. Treatise on EPDM. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 85, n. 3, p. 327–349, 2012.
- [5] VAN DUIN, M. Mechanical and elastic properties of sulfur vulcanized EPDM as a function of third monomer content. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 74, n. 1, p. 138–150, 2001.
- [6] DLUZNESKI, P. R. Peroxide vulcanization of elastomers. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 74, n. 3, p. 451–492, 2001.
- [7] KRUŽELÁK, J.; SÝKORA, R.; HUDEC, I. Vulcanization of rubber compounds with peroxide curing systems. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 90, n. 1, p. 60–88, 2017.
- [8] HOFFMAN, W. **Rubber Technology Handbook**. NewYork: Hanser, 1989.
- [9] WANG, H. et al. Peroxide cross-linking of EPDM using moving die rheometer measurements. I: Effects of the third monomer concentration and peroxide content. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 88, n. 1, p. 40–52, 2015.
- [10] GAMLIN, C. et al. Influence of ethylene-propylene ratio on the thermal degradation behaviour of EPDM elastomers. **Thermochimica Acta**, v. 367–368, p. 185–193, 2001.
- [11] MURAKAMI, L. M. S. et al. Off-line TLC-IR (UATR) characterization of additives in EPDM rubber. **Polymer Testing**, v. 79, n. August, p. 106042, 2019.

- [12] GRIMA, M. M. A. et al. Mechanistic studies into the new concept of co-agents for scorch delay and property improvement in peroxide vulcanization. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 82, n. 4, p. 442–460, 2009.
- [13] ASTM D 1418-17. Standard Practice for Rubber and Rubber Latexes — Nomenclature 1. **American Society for Testing and Materials**, 2017.
- [14] GONOKAMI, M. et al. Antioxidants for EPDM seals exposed to chlorinated tapwater. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 87, n. 1, p. 1–9, 2014.
- [15] WINSPEAR, G. **The Vanderbilt Rubber Handbook**. 11. ed. Michigan: R.T. Vanderbilt Company, 1968.
- [16] MORTON, M. **Rubber Technology**. 3. ed. New York: Van Nostrand reinhold company, 2013.
- [17] MILANI, G.; MILANI, F. Comprehensive numerical model for the interpretation of cross-linking with peroxides and sulfur: Chemical mechanisms and optimal vulcanization of real items. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 85, n. 4, p. 590–628, 2012.
- [18] KAMINSKY, W. The discovery and evolution of metallocene-based olefin polymerization catalysts. **Rendiconti Lincei**, v. 28, p. 87–95, 2017.
- [19] LIANG, W. et al. Molecular structure and processing characteristics of metallocene EPDM rubbers. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 82, n. 5, p. 506–523, 2009.
- [20] GARBIM, V. J. **Borrachas – Tecnologia, características, compostos e aplicações**. Rio de Janeiro: Publitz Soluções Editoriais, 2011.
- [21] VAN DUIN, M. Mechanical and elastic properties of sulfur vulcanized EPDM as a function of third monomer content. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 74, n. 1, p. 138–150, 2001.
- [22] ASTM D 2000-18. Standard classification system for rubber products in automotive applications. **American Society for Testing and Materials**, 2018.

- [23] CAETANO, M. **Seleção do Subsistema Matriz Elastomérica**. Disponível em: <www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/formulacao/formulacao-principios-basicos/selecao-do-subsistema-matriz-elastomerica/>.
- [24] ROCHA, E. **Tecnologia de transformação dos elastômeros**. Centro Tecnológico de Polímeros SENAI, , 2003.
- [25] RALLINI, M. et al. Thermal and ablation properties of EPDM based heat shielding materials modified with density reducer fillers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 112, p. 71–80, 2018.
- [26] HASSAN, H. H. et al. Effect of foaming agent on the mechanical properties of sulfur and peroxide cured ethylene propylene diene monomer rubbers. **Revista Mexicana de Física**, v. 65, n. 4, p. 351–354, 2019.
- [27] LIU, H.; KANG, Y. Superhydrophobic and superoleophilic modified EPDM foam rubber fabricated by a facile approach for oil/water separation. **Applied Surface Science**, v. 451, p. 223–231, 2018.
- [28] BÉTRON, C.; CASSAGNAU, P.; BOUNOR-LEGARÉ, V. EPDM crosslinking from bio-based vegetable oil and Diels–Alder reactions. **Materials Chemistry and Physics**, 2018.
- [29] KELLER, R. Peroxide Curing of Ethylene-Propylene Elastomers. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 61, p. 238–254, 1988.
- [30] SNIJDERS, E. A. et al. Effect of third monomer type and content on the UV stability of EPDM. **Polymer Degradation and Stability**, v. 89, n. 2, p. 200–207, 2005.
- [31] ÖZDEMİR, T. Gamma irradiation degradation/modification of 5-ethylidene 2-norbornene (ENB)-based ethylene propylene diene rubber (EPDM) depending on ENB content of EPDM and type/content of peroxides used in vulcanization. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 77, n. 6, p. 787–793, 2008.
- [32] IMANIFAR, M.; OSTAD MOVAHED, S.; AHMADPOUR, A. Effects of peroxide and phenolic cure systems on characteristics of the filled ethylene–propylene–diene monomer rubber (EPDM). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 21, p. 1–9, 2018.

- [33] HOWSE, S. et al. Experimental determination of the quantity and distribution of chemical crosslinks in unaged and aged natural rubber, part 1: Peroxide vulcanization. **Polymer Testing**, v. 70, n. May, p. 263–274, 2018.
- [34] WANG, H. et al. Peroxide cross-linking of EPDM using moving die rheometer measurements. II: Effects of the process oils. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 91, n. 3, p. 561–576, 2018.
- [35] TAO, Z. et al. Heat resistant elastomers. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 78, p. 489–515, 2005.
- [36] CAETANO, M. **Tipos de Vulcanização**. Disponível em: <<https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/vulcanizacao/tipos-de-vulcanizacao/>>.
- [37] AKZO NOBEL. **Crosslinking elastomers and thermoplastics**, 2013.
- [38] DIJKHUIS, K. A. J.; NOORDERMEER, J. W. M.; DIERKES, W. K. The relationship between crosslink system, network structure and material properties of carbon black reinforced EPDM. **European Polymer Journal**, v. 45, n. 11, p. 3302–3312, 2009.
- [39] FERRADINO, A. G. Antioxidant selection for peroxide cure elastomer applications. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 76, n. 3, p. 694–718, 2003.
- [40] GRISON, É.; BECKER, E.; SARTORI, A. **Borrachas e seus aditivos. Componentes, influências e segredos**. 1. ed. Porto Alegre: Letra e Vida, 2010.
- [41] RAJAN, R.; VARGHESE, S.; GEORGE, K. E. Role of coagents in peroxide vulcanization of natural rubber. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 86, n. 3, p. 488–502, 2013.
- [42] HENNING, S.; COSTIN, R. **Fundamentals of curing elastomers with peroxides and coagents I: Coagent structure-property relationships**. 2005.
- [43] GRIMA, M. M. A. et al. New concept of co-agents for scorch delay and property improvement in peroxide vulcanization. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 79, n. 4, p. 694–711, 2006.

- [44] SUNDÉN, Bengt; MANGLIK, Raj M. **Plate heat exchangers: design, applications and performance**. Wit Press, 2007.
- [45] ASTM D 3182-16. Standard Practice for Rubber — Materials , Equipment , and Procedures for Mixing Standard Compounds and Preparing Standard Vulcanized Sheets. **American Society for Testing and Materials**, 2016.
- [46] ASTM D 2084-19. Standard Test Method for Rubber Property — Vulcanization Using Oscillating Disk Cure Meter. **American Society for Testing and Materials**, 2019.
- [47] OLIVEIRA, A. M. DE. Estudo da correlação entre as principais variáveis de processo de um misturador interno e as propriedades mecânicas de um composto elastomérico. p. 34, 2010.
- [48] SANTOS, R. J. DOS. Obtenção de Compósitos de Borracha Natural com Resíduo Industrial de Couro Reticulados com Diferentes Peróxidos. Universidade Estadual Paulista - Unesp, p. 122, 2014.
- [49] FLORY, P. J.; REHNER, J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks I. Rubberlike elasticity. **The Journal of Chemical Physics**, v. 11, n. 11, p. 512–520, 1943.
- [50] ASTM D 297-15. Standard Test Methods for Rubber Products — Chemical Analysis. **American Society for Testing and Materials**, 2015.
- [51] ASTM D 792-20. Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement. **American Society for Testing and Materials**, 2020.
- [52] HIRANOBE, C. Avaliação da densidade de ligações cruzadas da borracha natural reticulada em diferentes sistemas de vulcanização por meio de ensaios mecânicos. Universidade Estadual Paulista - Unesp, p. 136, 2020.
- [53] SOMBATSOMPOP, N. Practical concerns regarding the use of the Mooney-Rivlin equation to assess degree of crosslinking of swollen rubber vulcanisates. **Polymers & polymer composites**, v. 7, n. 1, p. 41-44, 1999.
- [54] EL-SABBAGH, S. H.; YEHA, A. A. Detection of Crosslink Density by Different Methods for Natural Rubber Detection of Crosslink Density by Different Methods for Natural Rubber Blended with SBR and NBR. **Egypt. J. Solids**, v. 30, n. 2, p. 157–173, 2007.

- [55] SOMBATSOMPOP, N. Analysis of cure characteristics on cross-link density and type, and viscoelastic properties of natural rubber. **Polymer - Plastics Technology and Engineering**, v. 37, n. 3, p. 333–349, 1998.
- [56] HAGEN, R.; SALMÉN, L.; STENBERG, B. Effects of the type of crosslink on viscoelastic properties of natural rubber. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 34, n. 12, p. 1997–2006, 1996.
- [57] ASTM D 412-16. Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers — Tension. **American Society for Testing and Materials**, 2016.
- [58] WALLAUER, F. Estudo e avaliação da adição de casca de arroz a borracha EPDM. **Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS**, 2011.
- [59] ASTM D 2240-15. Standard Test Method for Rubber Property — Durometer Hardness. **American Society for Testing and Materials**, 2015.
- [60] FRÖHLICH, J.; NIEDERMEIER, W.; LUGINSLAND, H. D. The effect of filler-filler and filler-elastomer interaction on rubber reinforcement. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 36, n. 4, p. 449–460, 2005.
- [61] ASTM D 624-00. Standard Test Method for Tear Strength of Conventional Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers. **American Society for Testing and Materials**, 2020.
- [62] BRITO, S.; PACHECO, S.; LOVISON, H. Metrologia e Ensaio Básicos na Indústria da Borracha. [s.l.] **São Leopoldo: Centro Tecnológico de Polímeros SENAI**, 2003.
- [63] THOMAS, S. P.; MATHEW, E. J.; MARYKUTTY, C. V. Synthesis and Effect of Surface Modified Nano ZnO in Natural Rubber Vulcanization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, n. 5, p. 2658–2667, 2010.
- [64] DIKLAND, H.; VAN DUIN, M. Crosslinking of EPDM and polydiene rubbers studied by optical spectroscopy. In: Spectroscopy of Rubber and Rubbery Materials. [s.l.] **Rapra Technology Limited**, 2002. p. 207–247.
- [65] LOAN, L. D. Peroxide Crosslinking of Ethylene-Propylene Rubber. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 38, n. 1, p. 22–32, 1965.

- [66] DAS, C.; BANERJEE, S. Studies on Dicumyl Peroxide Vulcanization of Styrene-Butadiene Rubber in Presence of Sulfur and 2-Mercaptobenzothiazole. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 47, p. 266–281, 1974.