UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À REDAÇÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA POR MARILÊ GUZZO E APROVADA PELA COMISSÃO JULGADORA.

30/8/90

Prof. Marco-Aurelio De Paoli

DEGRADAÇÃO FOTO-OXIDATIVA DA BORRACHA DE EPDM VULCANIZADA

TESE DE MESTRADO

MARILÊ GUZZO

ORIENTADOR: PROF. DR. MARCO-AURELIO DE PAOLI

CAMPINAS
1990

BIBLIOTECA CENTRAL

AOS MEUS PAIS,
ÀS TIAS VILMA E JUREMA

AGRADECIMENTOS

Ao Marco, pela valiosa orientação e atenção dedicada no decorrer deste trabalho;

A Mara Zeni, que me mostrou quanto interessante é trabalhar com polímeros;

Ao Emílio, pelo carinho e apoio sempre constante;

Aos colegas de grupo: Eliana R., Cida, Rita, Nazmy, Marcinha, Eliana T., Rosa, Ricardo, Valmir, Silmara e Liliane pela amizade e sugestões sempre oportunas na realização desta tese;

Ao Valdir, Marcelo, Juca, Jão, Eduardo, Rochel, Estevam, Adilson e Priscila pela amizade e convívio diário no laboratório;

Às técnicas, Márcia e Maria Luisa pela ajuda sempre precisa;

Aos funcionários que contribuiram para a realização deste trabalho;

À Universidade de Caxias do Sul e à CAPES pelo suporte financeiro;

À Pirelli S.A. pelas amostras de EPDM e pelos corpos de prova e à Ciba Geigy pelos estabilizantes fornecidos para a excecução deste trabalho.

ÍNDICE

RESUMO
SYNOPSIS
ABREVIAÇÕES USADAS NA TESE

I. INTRODUÇÃO
I.1. Elastômeros de etileno-propileno.....01
I.2. Fotoquímica e estados excitados.....03
I.3. Luz solar e sua ação sobre polímeros.....05
3.1. Foto-oxidação de polímeros.....07
I.4. Degradação termo-oxidativa de polímeros.....12
I.5. Mecanismos de estabilização.....12
5.1. Absorvedores de luz.....13
5.2. Supressores de estados excitados.....14
5.3. Antioxidantes.....15
I.6. Vulcanização.....17
6.1. Vulcanização com enxofre.....18
6.2. Vulcanização com peróxido.....19
6.2.1. Peróxidos orgânicos.....20
6.2.2. Mecanismo de reticulação.....20
6.2.3. Eficiência da vulcanização.....22
6.2.4. Vantagens da vulcanização por peróxido.....23
I.7. Densidade de reticulação.....23
7.1. Grau de intumescimento.....24
I.8. Propriedades mecânicas.....25
8.1. Viscoelasticidade.....25
8.2. Ensaios mecânicos e processos de deformação.....26
8.3. Fratura.....27
8.4. Cargas.....28
8.5. Retardantes de chama.....29
I.9. Propriedades térmicas.....29
9.1. Análise termogravimétrica.....31

9.2. Calorimetria diferencial de varredura.....31

II. OBJETIVOS DO TRABALHO.....33

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. Purificação da borracha de EPDM e preparação de filmes e placas.....34

III.2. Vulcanização de filmes e placas.....35

III.3. Exposição à irradiação UV.....36

III.4. Degradação térmica dos filmes.....36

III.5. Medidas cinéticas.....36

III.6. Determinação do grau de reticulação.....39

III.7. Ensaios mecânicos.....39

III.8. Análise térmica.....40

III.9. Microscopia eletrônica de varredura.....41

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1. Caracterização da borracha de EPDM crua e vulcanizada.....42

IV.2. Vulcanização da borracha de EPDM. 44

IV.3. Foto-oxidação da borracha de EPDM crua e vulcanizada

3.1. Aspectos analíticos da espectroscopia na região do IV.....46

3.2. Aspectos cinéticos da espectroscopia na região do IV.....49

IV.4. Influência da quantidade de peróxido sobre a foto-oxidação do EPDM

4.1. Determinação da densidade de reticulação.....53

4.2. Aspectos cinéticos da espectroscopia na região do IV.....55

IV.5. Estabilização da borracha de EPDM

5.1. Foto-estabilização.....57

5.1.1. Aspectos cinéticos da espectroscopia na região do IV.....58

5.1.2. Análise dos espectros de absorção na região do UV/Visível.....60

5.2. Termo-estabilização

5.2.1. Aspectos cinéticos da espectroscopia na região do IV.....62

IV.6. Análise da variação das propriedades mecânicas.....64

IV.7. Análise térmica.....73

IV.8. Análise da superfície da fratura por MEV.....80

V. CONCLUSÃO.....85

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....87

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a degradação foto-oxidativa da borracha de EPDM vulcanizada por peróxido de dicumila. Esta borracha é um terpolímero de etileno/propileno/etilideno-norborneno, cuja estrutura ao acaso a torna amorfa.

A primeira parte do trabalho se refere à foto e termo-oxidação e a foto e termo-estabilização de filmes finos. A cinética de formação dos produtos de oxidação foi acompanhada por espectroscopia no IV, através da variação da absorção em 1710 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$). Observou-se que filmes vulcanizados têm maior taxa de degradação que aqueles não vulcanizados e que a concentração de peróxido usada na vulcanização influencia a taxa de degradação até um certo limite.

O sistema de estabilização combinando um foto-estabilizante (Tinuvim 327) e um antioxidante (Irganox 1076) mostrou ser eficaz na redução da taxa de foto-oxidação. Irganox 1076 mostrou um bom efeito de estabilização na termo-oxidação do EPDM vulcanizado.

A segunda parte do trabalho se baseia na variação das propriedades mecânicas e na análise térmica dos vulcanizados com e sem carga, em função do tempo de envelhecimento fotoquímico. Através de ensaios mecânicos, segundo norma ASTM D-412, observou-se que para o vulcanizado sem carga a tensão de ruptura e o alongamento sofrem poucas variações com o tempo de irradiação, enquanto que para o vulcanizado com carga (52,9% de alumina tri-hidratada) modificações drásticas ocorrem nestas propriedades mecânicas. Os dados da análise térmica mostraram que as propriedades térmicas dos vulcanizados com e sem carga permanecem inalteradas com o envelhecimento fotoquímico.

As superfícies de fratura para amostras de EPDM vulcanizado com carga foram estudadas por microscopia eletrônica de varredura. Observou-se que o processo de fratura das amostras depende do envelhecimento fotoquímico. Estas medidas também confirmam o processo de migração da carga durante o envelhecimento.

SYNOPSIS

In this thesis the photo-oxidative degradation of dicumyl peroxide vulcanized EPDM rubber was studied. This rubber is an ethylene/propylene/ ethylidene norbornene terpolymer. Due to its random structure it is an amorphous material.

The first part of the thesis describes the photo and thermal oxidation and the photo stabilization of thin films. The oxidation products formation kinetics was followed by infrared spectroscopy observing the absorption changes at 1710 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$). Vulcanized films show a higher degradation rate than non-vulcanized films. Also, the peroxide concentration used in the vulcanization affects the degradation rate up to a certain value.

An stabilization system combining a photo-stabilizer (Tinuvim 327) and an antioxidant (Irganox 1076) showed a strong effect in the reduction of the photo-oxidation rate. Irganox 1076 showed a good stabilization performance for the thermal-oxidation of vulcanized EPDM.

In the second part of this thesis we studied the changes in the mechanical properties and the thermal anlysis of vulcanized rubber with and without filler as a function of photochemical aging. By means of the mechanical properties measurements, according to ASTM D-412 it was observed that the elongation at break and the stress at failure change very little as a function of irradiation time for the vulcanized rubber without filler. However, for the filled rubber (52.9% of tri-hydrated alumina) drastic changes of the mechanical properties are observed. Thermal analysis data showed that, with or without filler, the thermal properties of the vulcanized rubber are not affected by the photochemical aging.

The fracture surface of filled vulcanized EPDM samples was analyzed by Scanning Electron Microscopy. This study showed that the fracture process is affected by photochemical aging. The filler migration during aging was also confirmed by this technique.

ABREVIAÇÕES USADAS NA TESE

PE	- POLIETILENO
EPM	- COPOLÍMERO DE ETILENO-PROPILENO
EPDM	- TERPOLÍMERO DE ETILENO-PROPILENO-DIENO
1,4-HD	- 1,4-HEXADIENO
ENB	- 5-ETILIDENO-2-NORBORNENO
DCP	- DICICLOPENTADIENO
PNB	- 5-PROPENIL-2-NORBORNENO
NBR	- BORRACHA NITRÍLICA
SBR	- BORRACHA DE ESTIRENO-BUTADIENO
Tm	- TEMPERATURA DE FUSÃO
Tg	- TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA
TGA	- ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA
DTG	- TERMOGRAVIMETRIA DERIVATIVA
DSC	- CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA
IV	- INFRAVERMELHO
PHR	- PARTES POR CEM DE POLÍMERO
MEV	- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA
T 327	- TINUVIM 327
I 1076	- IRGANOX 1076

I. INTRODUÇÃO

I.1. ELASTÔMEROS DE ETILENO-PROPILENO

Elastômeros são materiais amorfos, com alto peso molecular e elasticidade do tipo borracha (baixo módulo e alto alongamento sob deformação). A elasticidade é controlada pela cristalização nas regiões mais regulares da macromolécula ou pelas reticulações originadas na vulcanização. A condição de serem totalmente amorfos é necessária para que se obtenham propriedades elásticas úteis. Para elastômeros de etileno-propileno esta característica é obtida se a estrutura do polímero for ao acaso. Deste modo, evitam-se longas cadeias de polietileno (PE) que cristalizam facilmente. Uma faixa intermediária de composição contendo entre 30 e 70% em peso de PE é aceita.[1]

Graças a descoberta de catalisadores do tipo Ziegler-Natta, no início da década de 50, foi possível preparar copolímeros elastoméricos tais como elastômeros de etileno-propileno (EPM) e terpolímeros de etileno-propileno contendo olefina limitada (EPDM). O EPDM começou a ser produzido em escala industrial no final dos anos 60, com uma produção inicial de 12.000 ton/ano.[2]

O "International Institute of Synthetic Rubber Prod. Inc." projetou para o ano de 1991 um consumo de EPDM, a nível mundial, de 528.000 toneladas. No Brasil, a produção foi iniciada no final de 89. Esta é estimada em 10.000 ton/ano e deverá estar equilibrada com a demanda do país.[3]

As propriedades de polímeros de etileno-propileno podem ser variadas de três formas com respeito a sua microestrutura. A primeira quanto a razão entre etileno e propileno, a segunda pela distribuição de peso molecular médio e a última quanto a distribuição e alternação dos monômeros.[2]

Em geral, a distribuição do peso molecular pode ser

controlada pelo tipo de catalisador usado na polimerização. Um catalisador heterogêneo origina uma distribuição de peso molecular mais larga e um catalisador homogêneo torna a distribuição mais estreita, pois a natureza dos sítios ativos torna-se mais uniforme. Sistemas de catalisadores usando vanádio são especialmente eficazes na polimeração.[1]

A presença do dieno e seu efeito sobre as seqüências de distribuição no polímero é muito pequeno. Por outro lado, é o monômero crítico na síntese do EPDM. As propriedades do polímero são alteradas ao mudar o tipo e quantidade deste termonômero.[2] Os monômeros usados na terpolimerização de etileno-propileno incluem diversos dienos não conjugados. Industrialmente, os que têm importância são 1,4-hexadieno (1,4-HD), 5-etilideno-2-norborneno (ENB) e diciclopentadieno (DCP), pela sua eficiência na vulcanização. Estes dienos participam da estrutura do polímero em até 5% originando uma distribuição uniforme de ligações duplas sobre uma faixa ampla de peso molecular.[2]

Copolímeros de etileno-propileno são conhecidos por serem menos sensíveis aos efeitos de envelhecimento que outras borrachas, devido ao maior grau de saturação de sua estrutura.[4] Pela falta de ligações duplas a vulcanização convencional não é possível e por esta razão foram desenvolvidos os terpolímeros. Uma ligação dupla do dieno é usada na polimerização enquanto a outra pode ser usada para a vulcanização.[5]

Pela presença da insaturação, o comportamento do EPDM difere do EPM devido ao aumento de possibilidades de reticulação sobre os sítios insaturados do dieno. Assim o envelhecimento foto ou térmico do EPDM é maior que para o EPM.[4]

Comparado ao homopolímero de PE, os copolímeros de etileno são mais sensíveis ao processo de envelhecimento oxidativo. A presença de carbonos terciários na cadeia principal bem como a reduzida cristalinidade resultam numa maior facilidade de oxidação.[6]

Elastômeros de etileno-propileno têm mostrado boa estabilidade à oxidação térmica, atmosférica, à erosão, ao "tracking", ao ozônio e a hidrólise, mantendo suas propriedades

físicas. Suas cadeias poliméricas têm elevada flexibilidade, característica estrutural que lhe dá boas propriedades mecânico-dinâmicas. Estas borrachas são de grande importância tecnológica devido as boas propriedades químicas, mecânicas, elétricas e particularmente por sua baixa densidade (0,87 g/cm^3).[6]

O maior uso de EPDM está no setor automotivo (70%) seguido por fios e cabos elétricos (10-15%). Entre as aplicações no setor automotivo citam-se guarnições para vedações, esponjas, juntas, amortecedores, mangueiras e faixas laterais para pneus. No setor de fios e cabos sua função é como revestimento, tornando-os isolantes. Outras aplicações são o uso como manta de impermeabilização, como componente de óleos multiviscosos e como modificador de resistência ao impacto de várias resinas termoplásticas.[7]

As mantas de impermeabilização são usadas em coberturas, subsolos, reservatórios e canais de irrigação, com uma garantia quatro vezes superior aos tradicionais sistemas feltro-asfálticos.[8] Óleos multiviscosos têm desempenho 50% maior que os óleos convencionais, proporcionando também melhor arranque a frio e lubrificação mais rápida, o que gera economia de combustível e maior vida útil do motor.[9]

Devido a utilização destas borrachas onde a ação do calor, da luz e umidade estão presentes, faz sentido o estudo dos diversos tipos de envelhecimento e suas conseqüências sobre o material, de modo que se possa reduzir os problemas por um prévio conhecimento destes.

I.2. FOTOQUÍMICA E ESTADOS EXCITADOS

Quando um fóton interage com uma molécula, a perturbação dos campos elétricos ocasiona uma transferência de energia do fóton para a molécula de modo que haja uma modificação na estrutura eletrônica da mesma. Assim, quando uma molécula absorve um fóton de luz, é ativada a um estado eletronicamente excitado a partir do qual uma série de processos fotofísicos e fotoquímicos ocorrem.[10]

O diagrama de Jablonski (figura 1) apresenta os

estados excitados e os processos mais importantes envolvendo estes estados.[10]

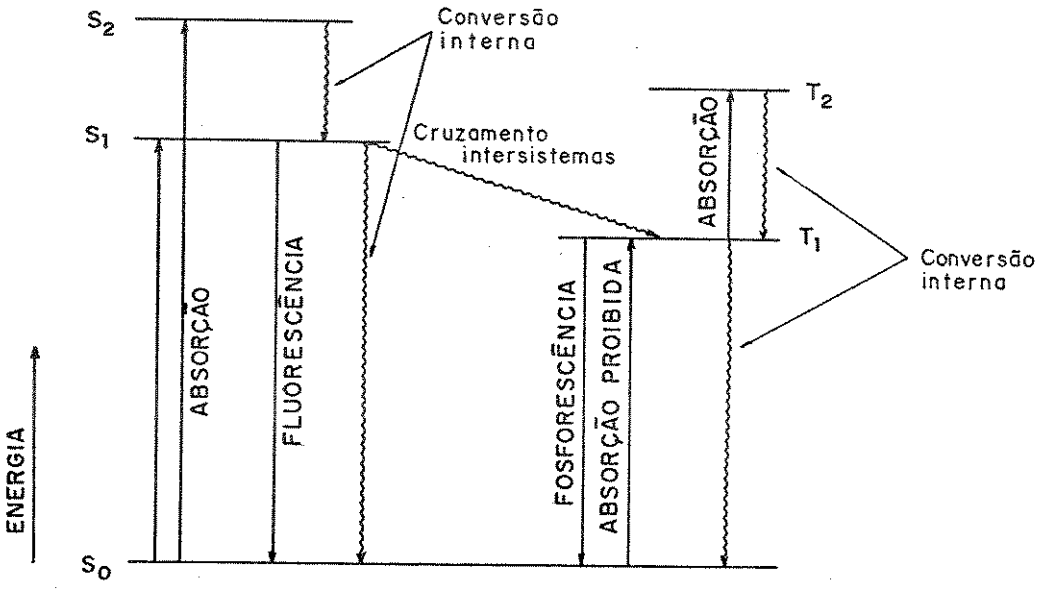


Figura 1. Diagrama de Jablonski.

O estado singlete fundamental (S_0) é o estado inicial da molécula antes da excitação. Os estados singletes excitados (S_1 e S_2) se formam depois da absorção de fótons. O estado triplete excitado mais baixo (T_1) se forma principalmente pela transição não radiativa do cruzamento intersistemas. A formação do estado triplete por absorção direta de um fóton é uma transição proibida. Estados tripletes mais altos só são formados quando uma molécula em seu estado triplete mais baixo absorver um novo fóton.

A energia de excitação de uma molécula pode dissipar-se em processos físicos tais como:

-processos radiativos: fluorescência ($S_1 \longrightarrow S_0 + h\nu$) e fosforescência ($T_1 \longrightarrow S_0 + h\nu$);

-processos não radiativos: conversão interna e cruzamento intersistemas;

-processos de desativação bimolecular.

Algumas moléculas podem excitar-se eletronicamente a partir do excesso de energia de outra mediante um processo não

radiativo chamado transferência de energia intermolecular. Esta excitação é conhecida como fotossensibilização e pode ser representada pela reação abaixo:[11]

$$D \xrightarrow{h\nu} D^* + Ao \longrightarrow A^* + Do$$

Além dos processos de desativação fotofísicos existem os processos fotoquímicos, ou seja, uma molécula no estado excitado pode iniciar uma reação química quando esta reação for mais rápida que o tempo de vida do estado excitado. Os estados tripletes têm maior tempo de vida do que os estados singletes e participam mais facilmente de reações químicas. As reações mais freqüentes, que conduzem a uma dissipação de energia do estado excitado (processo fotoquímico primário), são a formação de radicais livres, ciclizações, reagrupamentos intra e intermoleculares entre outros.[12]

A partir dos processos primários, uma série de processos secundários conduzem aos produtos finais de uma reação fotoquímica.

I.3. LUZ SOLAR E SUA AÇÃO SOBRE POLÍMEROS

O espectro da luz solar que penetra na superfície terrestre abrange comprimentos de onda entre 290 e 3000 nm. Destes menos de 10% são luz UV. A região entre 290 e 313 nm, no espectro solar, mostra uma forte dependência da longitude e altitude, estação do ano, hora do dia e das condições atmosféricas locais.[12]

A existência de um estado eletrônico excitado é um pré-requisito para a ocorrência de reações fotoquímicas. A maior parte dos polímeros comerciais só absorvem luz abaixo de 290 nm, porém a maioria deles sofrem reações químicas sob irradiação UV, acima de 290 nm, causando deterioração de suas propriedades físicas e químicas. Este fato é explicado pela presença de impurezas (grupos cromóforos) no material polimérico, inseridas na própria cadeia ou formadas durante a síntese, transformação e armazenamento, e que são capazes de absorver luz e iniciar os processos fotodegradativos. Insaturações, grupos carbonílicos e

hidroperóxidos, traços de catalisadores e aditivos são as impurezas mais comuns.[11]

Duas reações de importância na fotodegradação são as cisões de cadeia e as reticulações. Cisões ocorrem como consequência de processos fotoquímicos primários, secundários ou reações térmicas subseqüentes e resultam na diminuição do peso molecular do polímero. A reticulação pode ser descrita como a formação de ligações intermoleculares entre moléculas poliméricas como uma conseqüência de procesos fotoquímicos primários ou reações térmicas. Seu efeito é a formação de um gel insolúvel.[13]

As reações acima descritas são representadas esquematicamente nas figuras 2 e 3.

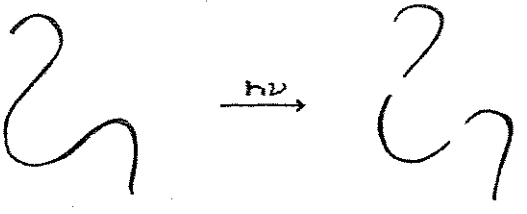


Figura 2. Cisão de cadeia

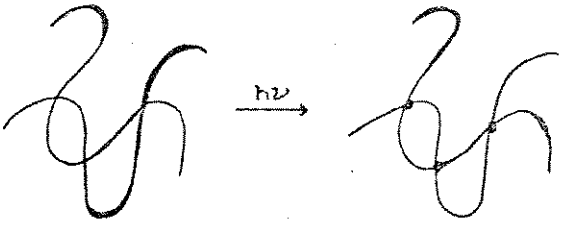


Figura 3. Reticulação

Em laboratórios e indústrias, várias fontes de luz artificiais são usadas para acelerar o processo de envelhecimento e determinar os efeitos da luz solar sobre vários substratos. O espectro da luz artificial deve ter uma distribuição de energia semelhante àquela que atinge a superfície terrestre para que se obtenham resultados confiáveis. Geralmente são usadas lâmpadas de mercúrio de média e alta pressão, de arco de carbono e de arco de xenônio.

Diversas técnicas podem ser usadas para monitorar o estudo da foto e termo-oxidação e foto e termo-estabilização de polímeros. O indicador mais sensível é o aumento ou diminuição do peso molecular do polímero que depende do balanço entre reticulações e cisões de cadeia. Cromatografia de permeação de gel é usada nestes casos, informando sobre mudanças no peso molecular e sua distribuição. Entre as técnicas mais difundidas estão a

absorção de oxigênio, métodos espectroscópicos, principalmente infravermelho, e químicos, além de medidas de propriedades mecânicas.

Em geral, a degradação de polímeros é considerada um fenômeno indesejável. No entanto é conveniente lembrar que em alguns casos este fenômeno é positivo. Alguns exemplos são a biodigestão de macromoléculas biológicas que conduzem a amino-ácidos e açúcares; artes gráficas e fotografia, fotodegradando seletivamente e permitindo áreas em relevo; e eliminação de rejeitos plásticos, através da introdução de grupos sensibilizadores.

3.1. Foto-oxidação de polímeros

Os estudos de degradação de polímeros têm se concentrado, principalmente, no entendimento dos mecanismos de reação envolvidos para desenvolverem-se sistemas de estabilização adequados e assim determinar o tempo de vida útil do material.

Os primeiros estudos feitos sobre foto-oxidação de polímeros são de Bateman e Gee e Norrish. Ambos os grupos mostraram que hidroperóxidos e cetonas são produtos primários de oxidação e que estas surgem da foto-decomposição de hidroperóxidos.[14] Trabalhos posteriores mostraram que hidroperóxidos são formados como impurezas durante o processamento, pelo uso de temperaturas altas.[15]

Diversas impurezas resultantes do processamento e polimerização são sensibilizadoras para a foto-oxidação. Outros ingredientes podem mudar a taxa de foto-oxidação, principalmente, pigmentos e componentes da atmosfera (ozônio, óxido de nitrogênio e dióxido de enxofre). Além disto, a estrutura, a morfologia do polímero e uma tensão mecânica imposta, também afetam a foto-oxidação.[16]

Todos os polímeros degradam mais ou menos rapidamente quando expostos à luz solar. Em polímeros semi-cristalinos, onde a oxidação é restrita às regiões amorfas, o estudo do mecanismo de foto-oxidação se torna complicado. O copolímero de etileno-propileno, por ser completamente amorfo, foi

selecionado nestes últimos anos para ser um modelo para a investigação da foto-oxidação de poliolefinas em geral. Diversos trabalhos são encontrados na literatura tratando do mecanismo da foto-oxidação do EPM.[17-21]

De uma maneira geral, a foto-oxidação de polímeros procede numa reação em cadeia, iniciada pela abstração de um átomo de hidrogênio da cadeia polimérica (reação 1) seguida pela reação do radical produzido com oxigênio (reação 2) para gerar um peróxi radical. Este propaga a reação pela abstração de outro hidrogênio (reação 3). A natureza dos radicais iniciadores faz com que os mecanismos de foto-oxidação sejam diferentes, principalmente, na etapa de terminação.[17]

-Iniciação:

$$R^{\bullet} + PH \xrightarrow{h\nu} RH + P^{\bullet} \qquad (1)$$

-Propagação:

$$P^{\bullet} + O_2 \longrightarrow POO^{\bullet} \qquad (2)$$

$$POO^{\bullet} + PH \longrightarrow POOH + P^{\bullet} \qquad (3)$$

-Terminação:

$$\left.\begin{array}{lll} P^{\bullet} + P^{\bullet} & \\ POO^{\bullet} + P^{\bullet} & \text{combinação ou} \\ POO^{\bullet} + POO^{\bullet} & \text{desproporcionamento} \end{array}\right\} \qquad (4)$$

Para o EPM, os radicais iniciadores são originados da decomposição de hidroperóxidos, provavelmente sensibilizada pela transferência de energia de impurezas presentes no polímero.[17]

O balanço das reações químicas envolvidas na foto-oxidação do EPM a 310 nm é descrito a seguir:[18-20]

-Fotólise de hidroperóxidos:

$$POOH \xrightarrow{h\nu} PO^{\bullet} + {}^{\bullet}OH \qquad (5)$$

-Formação de álcool, água e peróxidos:

$$PO^{\cdot} + PH \longrightarrow POH + P^{\cdot} \quad (6)$$

$$^{\cdot}OH + PH \longrightarrow H_2O + P^{\cdot} \quad (7)$$

$$2PO^{\cdot} \longrightarrow POOP \quad (8)$$

-Formação de cetonas na cadeia polimérica envolvendo dois radicais peroxílicos:

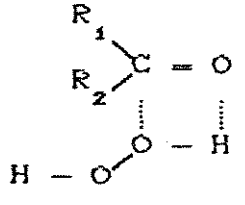
$$-\overset{OO^{\cdot}}{\underset{|}{CH}}- + POO^{\cdot} \longrightarrow -\overset{O}{\overset{\|}{C}}- + POH + O_2 \quad (9)$$

-Fotólise de cetonas através de reações Norrish tipo I e II:

$$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}- \xrightarrow{h\nu} R_1^{\cdot} + CO + R_2^{\cdot} \quad (10)$$

$$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}- \xrightarrow{h\nu} -\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + CH_2=\overset{|}{C}- \quad (11)$$

À medida que a concentração local de produtos de oxidação (hidroperóxidos e cetonas) aumenta, a probabilidade de aumento de pontes de hidrogênio com conseqüente formação de ácidos carboxílicos também é considerada:[19,21]

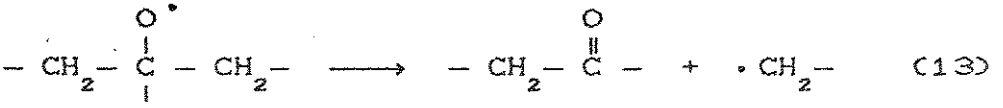


$$\xrightarrow{h\nu} R_1-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + R_2^{\cdot} + PO^{\cdot} \quad (12)$$

A reação (12) progressivamente domina o mecanismo de cisão sobre a reação (11).

Quando uma amostra de EPM pré-oxidada é irradiada a 365 nm, a fotólise de hidroperóxidos resulta na não formação de cetonas, e o aumento na região carbonílica é devido a produção de ácidos carboxílicos de acordo com a reação (12).[18] Por este motivo a cisão β de radicais alcoxi gerados de hidroperóxidos (reação 13)

não é considerada no esquema da foto-oxidação acima.



(13)

Cisão β é importante em reações de oxidação térmica, principalmente a altas temperaturas.[20]

A cinética de foto-oxidação é determinada pelo balanço entre as reações (3) e (9). Para o EPM estas reações ocorrem com igual probabilidade. Este balanço é provavelmente a causa da diferença entre as taxas de foto-oxidação para diferentes poliolefinas.[20]

Através de medidas de absorção de oxigênio, Geuskens e cols. demonstraram que inicialmente hidroperóxidos e depois cetonas determinam a taxa de foto-oxidação de EPM. A importância destes dois grupos não depende somente da extensão da oxidação mas também da estrutura química do polímero.[20]

O aumento da densidade óptica na região de carbonila, detectada por diversos autores, deve-se principalmente a produção de ácidos carboxílicos, caracterizados por uma absortividade molar alta. Isto foi comprovado pelo tratamento de filmes oxidados com hidróxido de sódio. Esta reação converte os grupos ácidos em ânions carboxilato com uma absorção característica no espectro de IV, em 1580 cm^{-1} e diminuição na absorção de 1710 cm^{-1}. A absorção remanescente em 1710 cm^{-1} dá a verdadeira medida da concentração de cetonas.[17,18]

Bousquet e Fouassier concentraram seus trabalhos no estudo da foto-oxidação de EPM e EPDM (1,4-hexadieno) na presença de sistemas fotossensíveis. A estrutura de tais materiais é diferente daqueles resultantes da irradiação de blendas do elastômero com fotossensibilizadores e da cura destes mesmos elastômeros com peróxidos. O processo de reticulação procede através de uma reação de foto-oxidação.[22] O rendimento quântico de diferentes reações resultantes da interação da luz com o material foi analisado.[23-25] Revelou-se que fotossensibilizadores enxertados aumentam a extensão da formação de produtos de oxidação e cisões de cadeia com respeito à reticulação quando comparados a sistemas de blendas. Mostrou-se também que a propagação de

hidroperóxidos inativos depende fortemente da natureza do grupo sensibilizador envolvido.[23]

A investigação da foto-oxidação de EPDM na presença de benzofenona, dimetilbenzoíla e seus derivados mostrou que os processos fotoquímicos dependem da eficiência do foto-iniciador em criar radicais na cadeia polimérica e da própria estrutura química em relação ao número de sítios ativos no elastômero (hidrogênios alílicos ou de carbonos terciários).[22,26,27]

A reatividade de uma reticulação iniciada térmica ou fotoquimicamente com peróxido de benzoíla depende do dieno usado. É conhecido que borrachas de EPM não reticulam com iniciadores deste tipo, o que evidencia o papel do dieno na fotoreticulação. Experimentos de espectroscopia de ressonância eletrônica de spin com compostos modelo de dieno, na presença de iniciadores, mostraram a formação de radicais alílicos quando etilideno norborneno é usado. Este resultado sugere que o mecanismo para a formação de reticulações seja a combinação destes radicais.[28,29]

Trabalhos recentes com EPDM[30,31] mostraram que a taxa de consumo de oxigênio para a borracha purificada é menor que para a amostra bruta, quando irradiada a 313 nm. Isto evidencia que a reação inicial ocorre através da produção de radicais livres por um processo fotoquímico envolvendo impurezas. Ao irradiar a borracha bruta a 365 nm, o consumo de oxigênio é menor, indicando que as impurezas absorvem em comprimentos de onda mais baixos. Constatou-se que o dieno presente (ENB) é particularmente sensível à foto-oxidação devido aos efeitos de regeneração da benzofenona observados em reações no escuro.

De acordo com Geuskens e cols.[21], dois estágios podem ocorrer na foto-oxidação (365 nm) de EPM iniciada por benzofenona. Durante as primeiras 24 horas ela age como foto-iniciador, abstraindo átomos de hidrogênio em seu estado excitado e se reduzindo a pinacol, mais tarde se comporta como um sensibilizador, promovendo a decomposição de hidroperóxidos.

I.4. DEGRADAÇÃO TERMO-OXIDATIVA DE POLÍMEROS

As temperaturas usadas no processamento e manufatura de polímeros, geralmente, levam ao rompimento de ligações químicas. Estes processos são acelerados pela presença do oxigênio da atmosfera.

Os processos termo-oxidativos são autocatalíticos e procedem via mecanismo de radical livre, semelhante àquele apresentado para a foto-oxidação. Os mecanismos diferem somente na etapa de iniciação das reações degradativas. Enquanto as reações iniciais, na foto-oxidação, ocorrem pela absorção de luz por cromóforos e pela presença de oxigênio, as reações termo-oxidativas iniciam pelo rompimento das ligações C-C ou C-H através da ação do calor ou esforço mecânico durante o processamento, na presença ou uso de oxigênio. A principal diferença entre os processos reside no fato que hidroperóxidos são formados mais rapidamente no processo de foto-oxidação a temperatura ambiente. Isto produz concentrações mais altas deste iniciador e cinéticas de reação em cadeia mais rápidas.

I.5. MECANISMOS DE ESTABILIZAÇÃO

Tradicionalmente, aceitam-se três mecanismos de foto-estabilização:[32-35]

-Absorvedores de luz UV;

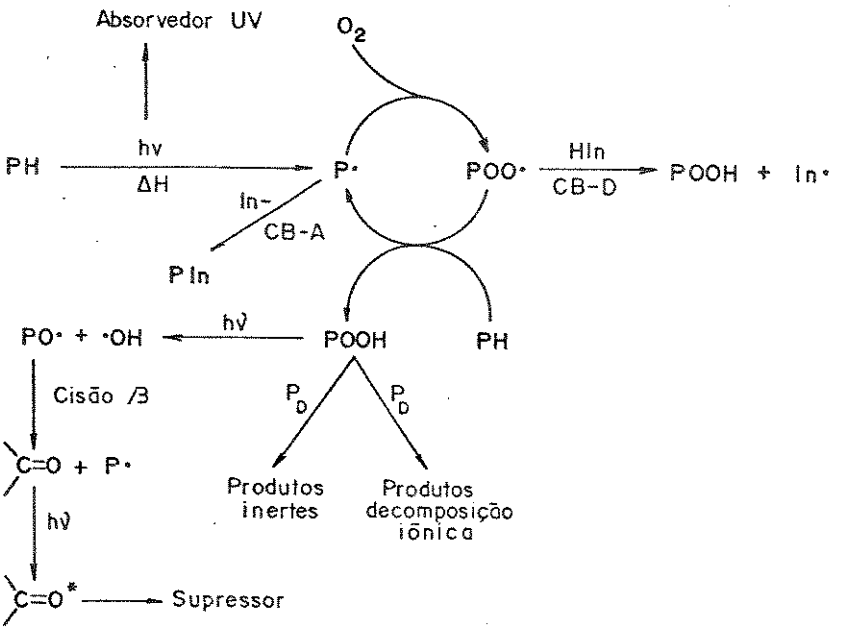
-Supressores de estados excitados;

-Antioxidantes.

O mecanismo de ação dos antioxidantes é considerado o mais importante, e pode atuar também como termo-estabilizante. No entanto, acredita-se que todos os estabilizantes são multifuncionais em sua natureza.

Devido a universalidade dos hidroperóxidos como espécie iniciadora na auto-oxidação, sua destruição catalítica por um mecanismo iônico também representa um poderoso processo inibidor durante a foto ou termo-oxidação.[36]

Os mecanismos de estabilização podem ser resumidos no esquema 1:



Esquema 1. Mecanismos de Estabilização

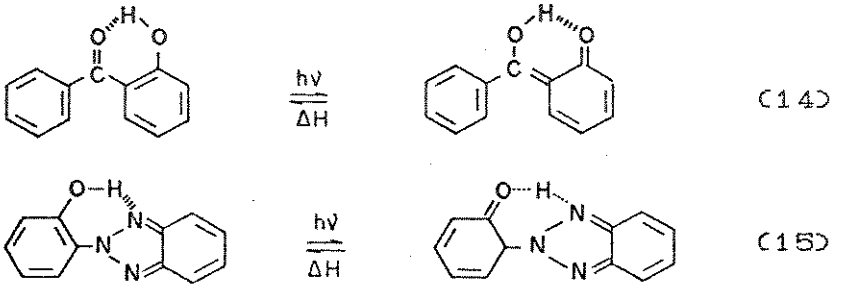
5.1. Absorvedores de luz

É o mecanismo mais simples, uma vez que interfere nos primeiros passos do processo de foto-oxidação, ou seja, a absorção de luz pela matriz polimérica. Dois caminhos são usados para conseguir esta proteção: pela incorporação de compostos que refletem luz incidente ou pelo uso de sistemas que possuem alto coeficiente de extinção molar na região de 290-400 nm.[32,33]

Pigmentos opacos ou reflectivos tais como óxidos de ferro, de cromo, de zinco e de titânio estão incluídos no primeiro grupo. Alguns metais podem agir como refletores de luz UV. Pigmentos orgânicos têm ampla aplicação na indústria de plásticos e negro de fumo pode agir pela absorção de luz UV e como sequestrador de radicais.[37]

Os exemplos mais representativos de compostos menos coloridos que absorvem na região de 290 a 400 nm, são os derivados de 2-hidroxibenzofenona e 2-hidroxifenilbenzotriazol. Sua ação é atribuída a um decaimento rápido e não radiativo de seus estados excitados para o estado fundamental, através de um mecanismo de

transferência intramolecular de próton entre tautômeros sob absorção UV,[38,39] de acordo com as reações 14 e 15:



(14)

(15)

Inicialmente se pensava que estes compostos operassem exclusivamente pela dissipação de energia através do mecanismo citado acima. Hoje, o conceito de foto-estabilização em polímeros comerciais somente por absorção UV não é mais aceito. Mecanismos de supressores de estados excitados e de antioxidantes foram propostos para complementar a transferência intramolecular de próton.[38,38]

5.2. Supressores de estados excitados

Muitos compostos podem tornar um polímero foto-estável por supressão de estados excitados provenientes de impurezas cromóforas presentes na matriz polimérica. No entanto sua eficiência como foto-estabilizante não se deve somente ao fato de suprimir um fotossensibilizador, mas também na capacidade de dissipar a energia absorvida como calor ou radiação fluorescente ou fosforescente.

Supressores de hidroperóxidos, de grupos carbonílicos e de oxigênio singlete são relatados na literatura. Os primeiros não têm importância em sistemas práticos pois não há formação de estados excitados na fotólise de hidroperóxidos, sob absorção UV. Estudos recentes mostraram que supressores de oxigênio singlete têm papel mínimo na estabilização de plásticos e um pouco maior para borrachas, de modo que não há correlação entre a habilidade de alguns complexos de metais suprimir oxigênio singlete e sua correspondente eficiência na foto-estabilização.[40]

Entre os supressores de estado excitado de grupos carbonílicos encontram-se diversos quelatos de metais de transição (principalmente níquel), o-hidroxibenzofenona, aminas impedidas e hidroxilaminas. Considerações teóricas indicam que a eficiência de um supressor por um mecanismo de transferência de energia requer alta concentração deste composto (~ 10%) distribuidos uniformemente na matriz, por isso mecanismos alternativos são sugeridos. Estes foto-estabilizantes só têm importância nos estágios mais adiantados da foto-oxidação, após a fotólise de hidroperóxidos e conseqüente geração de carbonilas.[40]

5.3. ANTIOXIDANTES

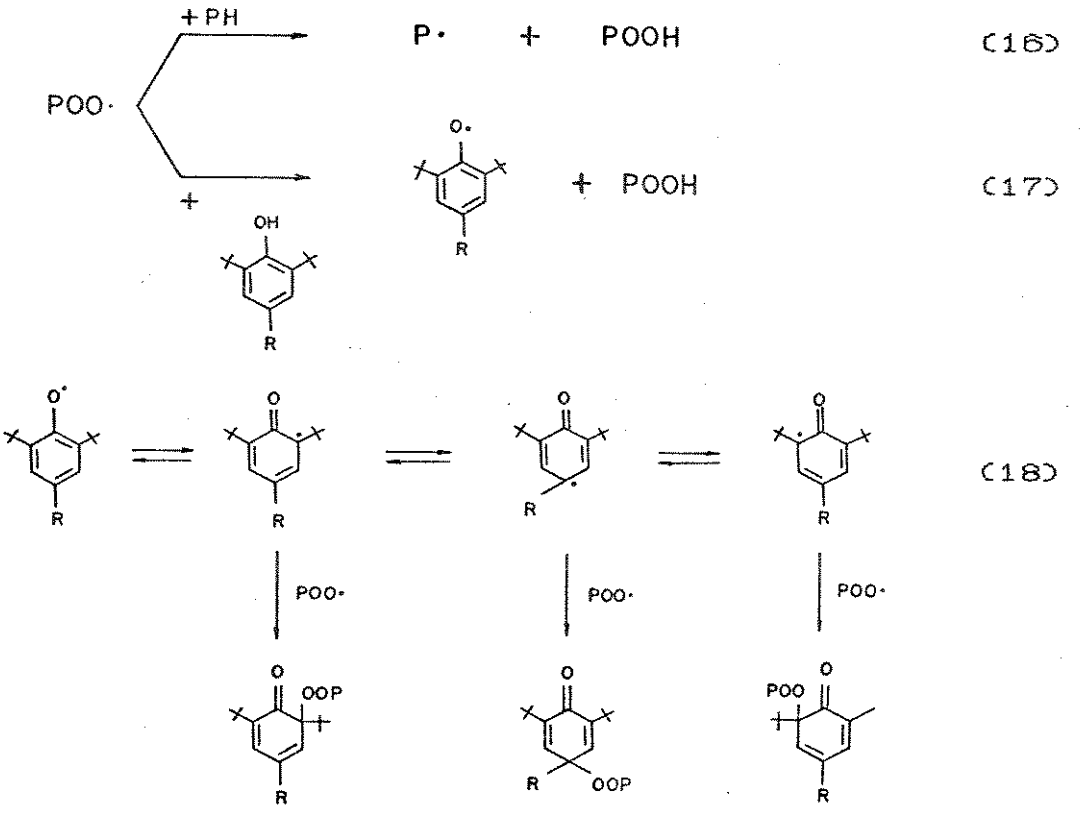
Estes compostos interferem na propagação do processo oxidativo térmico e fotoquímico de duas maneiras:[14,33]

-pela reação com radicais propagadores P$^{\bullet}$, POO$^{\bullet}$, PO$^{\bullet}$, sendo denominados interruptores de cadeia aceptores (C_{B-A}) ou doadores (C_{B-D});

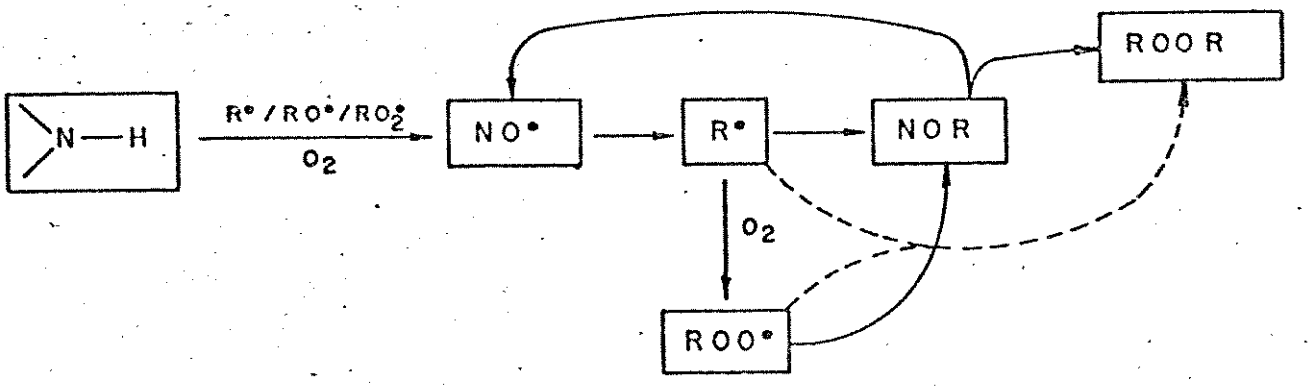
-pela reação com hidroperóxidos, chamados de destruidores de hidroperóxidos ou preventivos (P_D).

Os primeiros incluem fenóis estericamente impedidos e aminas aromáticas (C_{B-D}), quinonas e uma variedade de compostos que contêm pares de elétrons livres (C_{B-A}).

Fenóis impedidos são amplamente utilizados na estabilização térmica de poliolefinas porque são menos suscetíveis à formação de cor que aminas secundárias. Estes fenóis não são estabilizadores UV satisfatórios devido a sua rápida foto-decomposição, acompanhada pela formação de produtos fotossensíveis. Seu efeito protetor térmico se baseia na competição entre reações de abstração de hidrogênio na cadeia polimérica (reação 16) ou do fenol (reação 17) pelos peróxi radicais. Esta reação os transforma em fenóxi radicais, menos reativos e capazes de reagir com outros radicais peroxílicos (reação 18), retardando as etapas da propagação oxidativa.[41]



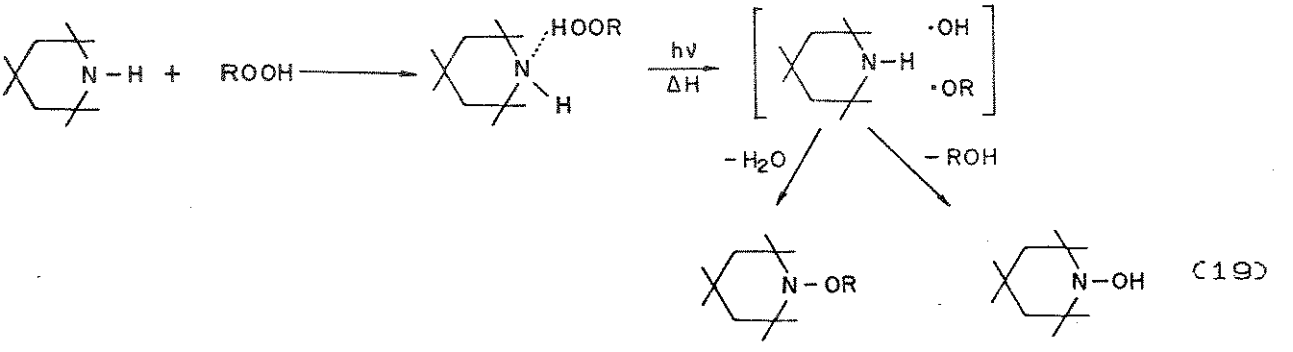
Aminas impedidas são típicos antioxidantes com ação foto-estabilizante. A sua ação ocorre após serem convertidas em uma série de produtos que podem combinar-se com os principais radicais responsáveis pela oxidação em cadeia. A eficiência de uma amina impedida depende da formação de radicais nitrosila estáveis que agem como supressores de radicais livres. Estes iniciam um ciclo catalítico importante na inibição da degradação termo e foto-oxidativa, como mostrado no esquema número 2.[36]



Esquema 2. Mecanismo de estabilização das aminas impedidas.

Antioxidantes preventivos operam diretamente com hidroperóxidos. São divididos em três grupos, cada qual atuando por um mecanismo distinto. O primeiro grupo inclui fosfitos orgânicos e complexos de níquel, reduzindo hidroperóxidos a produtos inertes; o segundo inclui compostos de enxofre e decompõe cataliticamente os hidroperóxidos; o terceiro inclui aminas impedidas.[40]

Aminas impedidas e seus derivados podem decompor hidroperóxidos através de um mecanismo homolítico envolvendo a produção de radicais, segundo a reação 19:



(19)

Na prática, foto e termo-estabilizantes são usados conjuntamente. Sua interação pode ser complexa, podendo surgir efeitos favoráveis ou não. Quando o efeito estabilizante da mistura de componentes é maior que a soma dos efeitos individuais dos componentes, o fenômeno é chamado *sinergístico*, caso contrário é chamado *antagonístico*. Sinergismo tem sido observado em muitos sistemas e pode ser explicado por proteção mútua de componentes individuais ou pelo modo de ação complementar.[40]

I.6. VULCANIZAÇÃO

Elastômeros ou borrachas são materiais que retomam a sua forma inicial após a imposição de uma deformação mecânica. A vulcanização diminui a quantidade de deformação permanente que continua depois de removida a força externa, aumentando a elasticidade e diminuindo a plasticidade do material.[42]

Vulcanização pode ser definida como um processo químico para converter, através de reticulações, moléculas

lineares em módulos elásticos tridimensionais, diminuindo o escoamento do elastômero, aumentando sua resistência e preservando a sua extensibilidade.[43] A vulcanização melhora as propriedades do polímero mas não age sobre o envelhecimento ocasionado pela ação dos raios UV, do calor e outros fatores ambientais.

A reticulação é iniciada pelo fornecimento de alguma forma de energia e ocorre entre sítios disponíveis no elastômero (ligações duplas inerentes a cadeia, ligações duplas pendentes na cadeia principal, pela abstração de hidrogênio ou halogênio). Os sítios podem ser unidos por ligações covalentes C-C, pela inserção de enxofre entre os sítios reativos ou pela inserção de monômeros multifuncionais como acrilatos e triazinas.

A vulcanização afeta as propriedades mecânicas de um elastômero. Com o aumento da densidade de reticulação, aumenta o módulo elástico e dinâmico e a dureza, diminui a histerese, deformação e o coeficiente de fricção e um máximo é obtido para a tenacidade, resistência ao rasgamento e à tensão.[42,44]

O tipo de reticulação tem efeito marcante sobre a resistência à tensão, conforme mostrado por Hertz.[44] As reticulações podem ser provenientes de ligações C-C criadas pelo mecanismo de radicais livres, iniciado por peróxidos ou radiação de alta energia, ou de ligações mono e polisulfídicas criadas pela variação da relação enxofre/aceleradores, na vulcanização por enxofre. O autor mostrou que a tensão de ruptura aumenta em ordem crescente para reticulações originadas por radiação de alta energia, por peróxidos, por ligações mono e polisulfídicas. Por outro lado, a energia de ligação diminui também nesta ordem, demonstrando que a habilidade da reticulação em reagir a um esforço imposto varia com o tipo de reticulação.

6.1. Vulcanização com enxofre [42,45]

O primeiro método de vulcanização, descoberto por Goodyear em 1839, consistia no aquecimento de borracha misturada com enxofre. Nos anos subseqüentes, novos compostos foram adicionados à mistura, de modo que houvesse melhoria nas propriedades do vulcanizado e redução do tempo necessário à

vulcanização.

A descoberta, por Oenslager (1906), que a anilina acelerava os processos de vulcanização, abriu caminho para a pesquisa de outros aceleradores orgânicos. A combinação de óxido de zinco (ativador), ácidos graxos e aceleradores orgânicos, fez com que os vulcanizados tivessem uma ampla aceitação e uso.

Atualmente, o mercaptobenzotiazol e seus derivados são os aceleradores mais importantes usados na indústria da borracha. Com a combinação destes aceleradores é possível vulcanizar a borracha quase em qualquer tempo e temperatura desejada. No entanto, nem todos os aceleradores produzem o mesmo efeito se adicionados a diferentes elastômeros, o que torna a vulcanização uma técnica empírica.

No que se refere ao EPDM ainda não há uma posição clara com respeito a seleção de aceleradores. A combinação de ingredientes numa mistura deve levar em conta o equipamento utilizado, propriedades mecânicas, custo, segurança e compatibilidade, além do tipo de EPDM usado. Este pode diferir na viscosidade, grau de insaturação e tipo de dieno de acordo com o fabricante. Diversas formulações para a vulcanização de EPDM com enxofre podem ser encontrados na referência 46.

6.2. Vulcanização com peróxido [47,48]

O uso de peróxidos orgânicos como agentes reticuladores foi reportado pela primeira vez em 1915, quando usou-se peróxido de benzoíla para vulcanizar borracha natural.

A partir de 1950, aumentou o interesse industrial por estes agentes reticuladores devido a introdução de borrachas saturadas tais como EPM e silicone e aos excelentes valores de compressão e resistência a altas temperaturas obtidos por este sistema de cura. Paralelamente a sua aplicação em elastômeros, tem sido demonstrado interesse para a reticulação de termoplásticos.

A reticulação com peróxido não requer a presença de ligações duplas e pode ser usada para polímeros saturados e insaturados. Entre os polímeros possíveis de serem reticulados por este sistema citam-se as borrachas de EPM, EPDM, de silicone, de

poli-isopreno, de estireno-butadieno e natural, além de termoplásticos como o polietileno e o policloreto de vinila.

6.2.1. Peróxidos orgânicos [48,49]

Embora uma grande variedade de peróxidos orgânicos seja conhecida, somente aqueles capazes de formar radicais livres, estáveis e reativos, que possam abstrair átomos de hidrogênio de uma ligação C-H, são usados como agentes reticuladores. Eles podem ser agrupados de acordo com sua estrutura básica em quatro classes: peróxidos de dialquila, peróxi-cetais, peróxi-ésteres e peróxidos de diacila. Em geral peróxidos de dialquila produzem melhores estados de cura e propriedades físicas. Desta classe, peróxido de dicumila é o mais usado comercialmente.

Tempo e temperatura de cura podem ser determinados conhecendo-se a taxa de decomposição térmica do peróxido, que é influênciada pelos substituintes da ligação O-O. O tempo de meia vida é uma medida da taxa de decomposição, e é definida como o tempo no qual a quantidade de peróxido diminui 50%.

A decomposição do peróxido é uma reação de cinética de primeira ordem e por isto dependente somente da temperatura. Assim a taxa de reticulação é determinada pela temperatura enquanto que o grau de reticulação é uma função da concentração de peróxido.

A concentração de peróxido necessária depende da sua estrutura, do tipo de polímero e dos aditivos presentes. Para o EPDM curado por peróxido de dicumila a faixa usada normalmente é de 6,1 a 10,1 partes de peróxido para 100 partes de polímero.

6.2.2. Mecanismos de reticulação

Na vulcanização de elastômeros de etileno-propileno por peróxido, um mecanismo de reticulação por radicais livres é sugerido.[50] O processo inicia via decomposição térmica do peróxido em radicais que participam na abstração de átomos de hidrogênio na cadeia polimérica, de acordo com as reações (20) a (24):

-Decomposição do peróxido:

$$ROOR \longrightarrow 2\,RO^{\bullet} \qquad (20)$$

- Formação do radical polimérico:

$$RO^{\bullet} + PH \longrightarrow P^{\bullet} + ROH \qquad (21)$$

-Reticulação:

$$2\,P^{\bullet} \longrightarrow P - P \qquad (22)$$

-Não ocorrência de reticulação:

$$P^{\bullet} + RO^{\bullet} \longrightarrow P - O - R \qquad (23)$$

-Cisão β:

$$P^{\bullet} \longrightarrow P_1' + P_2^{\bullet} \qquad (24)$$

A reticulação se completa quando radicais poliméricos combinam-se entre si (reação 22). Idealmente, o peróxido se decompõe em 2 fragmentos, e para um polímero saturado uma reticulação para cada molécula de peróxido é esperada. No entanto, é possível que estes radicais se combinem sem gerar uma reticulação (reação 23) ou reduzam a eficiência da reticulação através de cisões β (reação 24) ou pela formação de reticulações trifuncionais.

No EPDM existem dois sítios lábeis sujeitos à abstração de hidrogênio pelos radicais cumiloxi: hidrogênios de carbonos terciários (no propileno) e hidrogênios alílicos (na olefina). Neste caso, a reação (21) não ocorre na cadeia principal, mas nos sítios olefínicos pendentes devido a maior reatividade dos hidrogênios alílicos. A reação (22) é intensificada e a reação (24) tende a diminuir.

Grupos metila terminais, em posição α em relação a ligação dupla também estão envolvidos no processo de reticulação. Em olefinas tais como PNB e 1,4-HD não há estimativa correta da participação destes grupos. No caso de ENB, onde as reações de isomerisação são termicamente minimizadas, dados indicam que 24% das reticulações envolvem grupos metila terminais.[2]

Tipo e quantidade de dieno, razão entre os

monômeros e a própria distribuição do peso molecular têm influência sobre a eficiência da reticulação. Baldwin e cols.[51] estudaram uma faixa completa de norbornenos substituídos e mostraram que as características estruturais da olefina pendente influenciam a atividade e eficiência da vulcanização. A razão entre os monômeros é um fator importante. Dados da literatura indicam que acima de 60% de etileno a eficiência é maior devido a redução de cisões de cadeia que ocorrem nas unidades de propileno.[50]

Loan[52] e Baldwin e Ver Strate[2] descreveram a vulcanização de polímeros de etileno-propileno em detalhes em seus artigos.

6.2.3. Eficiência da Vulcanização

Num sistema ideal, obtém-se uma reticulação química por molécula de peróxido. A razão entre estes dois números define a eficiência da vulcanização. Se a eficiência é menor do que 1, assume-se que cisões de cadeia estão ocorrendo; se o valor é 1, a olefina é reativa o bastante para competir com as unidades de propileno pelos peróxi radicais e cisões não ocorrem.[51]

Com o dieno ENB a eficiência é ~ 0,61. Comparando a eficiência deste polímero com aquela do copolímero, cujo valor é ~ 0,28, se tem uma idéia da reatividade da olefina sobre o hidrogênio do carbono terciário.[51]

Alguns ingredientes usados nos compostos interferem no processo de vulcanização. Óleos diluentes ou sistemas de antioxidantes primários consomem os radicais livres gerados na decomposição do peróxido, diminuindo a sua eficiência. Cargas ácidas podem causar decomposição heterolítica do peróxido sem gerar radicais livres e, conseqüentemente, reticulações.[48,50] Aumentar a quantidade de peróxido na vulcanização, tratar a superfície das cargas ou usar coagentes são recursos usados para aumentar a eficiência da vulcanização.

6.2.4. VANTAGENS DA VULCANIZAÇÃO POR PERÓXIDO

A cura com peróxido difere muito daquela com enxofre, tanto pelo tipo de ligação formada quanto às propriedades físicas finais obtidas.

Do ponto de vista de estabilidade térmica, a reticulação através de radicais livres tem energia de ligação de 82 kcal, tão estável quanto as ligações C-C da cadeia polimérica. A reticulação com enxofre tem energia mais baixa (C-S, 66 kcal e S-S, 49 kcal), resultando numa ligação mais fraca e mais propensa à quebra quando aquecida ou sob um esforço mecânico.

Blendas de diferentes polímeros podem ser reticuladas numa mesma taxa, uma vez que a taxa de reticulação com peróxido é pouco dependente do tipo de polímero. Entre as blendas curadas com peróxido, citam-se: NBR/EPDM, SBR/EPDM e PE/EPDM.

Outras vantagens são a pouca coloração, estabilidade à oxidação, maior resistência à compressão e maior flexibilidade a baixas temperaturas. Em contrapartida os vulcanizados com enxofre exibem melhor resistência à abrasão e ao rasgamento.

I.7. DENSIDADE DE RETICULAÇÃO

Uma das características mais importantes de uma rede elastomérica é o grau de reticulação, ou seja, o número de reticulações unindo as cadeias de modo que o estado elástico seja maior que o escoamento plástico irreversível. Este aspecto afeta todas as propriedades do material, incluindo a resistência à tensão, módulo, extensibilidade, grau de intumescimento e propriedades mecânico-dinâmicas.[59]

Densidade de cadeia, densidade de reticulação e peso molecular entre cadeias são três medidas usadas no cálculo do grau de reticulação. As técnicas experimentais mais comuns e usadas na prática são: alongamento, compressão e intumescimento.[59]

Medidas de intumescimento são extremamente simples e requerem para sua interpretação informações sobre a interação entre polímero e solvente.

7.1. GRAU DE INTUMESCIMENTO

O primeiro passo na dissolução de um polímero é o intumescimento. No caso de materiais reticulados é um passo único, uma vez que as cadeias não podem ser separadas devido a presença de reticulações.

Intumescimento é acompanhado por um aumento no volume do polímero. De acordo com a teoria de Flory-Huggins da termodinâmica de polímeros em solução, assume-se que a mistura ocorre sem trocas no volume total do sistema. Através desta afirmação, pode-se escrever a equação (1) para o volume total do polímero intumescido (Vs) em termos do peso original (Wo) e intumescido (Ws) do polímero e do peso específico do polímero (ρ_2) e do solvente (ρ_1).

$$Vs = Wo/\rho_2 + (Ws - Wo)/\rho_1 \qquad (1)$$

Considerando a termodinâmica do sistema em equilíbrio, pode-se dizer que o potencial químico do sistema diminui pela mistura solvente/polímero. Em contrapartida, as cadeias são forçadas a conformações não favoráveis como conseqüência do intumescimento, e uma reação elástica aumenta o potencial químico. No equilíbrio, a resultante é zero e a situação é definida pela concentração do polímero no equilíbrio. Esta concentração, descrita por Flory, é representada pela equação (2):

$$-[\ln(1 - C) + C + \chi_1 C^2] = (V_1\rho_2 / M_X)(C^{1/3} - C/2) \qquad (2)$$

Onde V_1 é o volume molar do solvente, χ_1 é o parâmetro de interação polímero/solvente e M_X é a densidade de reticulação.

A concentração no equilíbrio é dada pela equação (3):

$$C = Vs\ Wo/\rho_2 \qquad (3)$$

Medidas de relaxação de tensão para amostras intumescidas também determinam o grau de reticulação, porém os

resultados são bastantes distintos pois são baseados em escala de tempo diferente, o que reflete a dinâmica da rede polimérica.

I.8. PROPRIEDADES MECÂNICAS

A maioria dos materiais plásticos oferecem boas propriedades mecânicas a um custo econômico. São consideradas as mais importantes de todas as propriedades físicas de polímeros do ponto de vista da engenharia.

O comportamento mecânico pode ser modificado por vários fatores estruturais, ou seja, pelo peso molecular, reticulação, cristalinidade, copolimerização, plastificação e pela adição de cargas.

Polímeros podem romper, quando aplicada uma tensão, através de um comportamento dúctil ou frágil. As propriedades de tensão de materiais frágeis são determinadas em grande escala pelas microfendas.

8.1. VISCOELASTICIDADE [55]

O entrelaçamento entre as cadeias resulta num estado de alta entropia. Quando uma força externa é aplicada, os segmentos da cadeia se deslocam desta posição de equilíbrio para uma nova conformação e a entropia do sistema diminui. Após a relaxação de tensão, a distribuição mais provável de conformação reaparece. Este comportamento é chamado entrópico-elástico. Se a tensão permanece por longos períodos de tempo, o entrelaçamento das cadeias desaparece, a substância flui e o comportamento é chamado viscoso.

Polímeros são materiais viscoelásticos pois apresentam os dois comportamentos citados acima, possuindo propriedades tanto de sólidos como de líquidos.

O comportamento elástico é dominante em sólidos. Quando um material é submetido a uma tensão, ocorre um alongamento do mesmo, proporcional à tensão aplicada de acordo com a Lei de Hook (equação 4).

$$\sigma = E \times \varepsilon \qquad (4)$$

O comportamento viscoso é dominante em líquidos e uma proporcionalidade entre a tensão aplicada e a velocidade de alongamento é prevista pela Lei de Newton (equação 5):

$$\sigma = \eta \, d\varepsilon / dt \qquad (5)$$

Onde σ é a tensão de ruptura, E é o módulo de elasticidade, ε é o alongamento, η é a viscosidade e $d\varepsilon/dt$ é o alongamento em função do tempo.

A deformação viscoelástica de polímeros é a soma da deformação elástica e viscosa.

A viscoelasticidade é dependente do tempo e da temperatura, possuindo quatro regiões bem distintas:

- região vítrea, onde os movimentos são restritos;
- região viscoelástica onde a deformação do polímero é reversível mas depende do tempo;
- elasticidade, onde ocorre mobilidade de segmentos;
- região viscosa, onde deformação irreversível ocorre nas cadeias poliméricas.

8.2. Ensaios mecânicos e processos de deformação [56]

Entre os ensaios mecânicos mais comuns encontram-se: relaxação de tensão, "creep", mecânico-dinâmicas e tensão-deformação. Ensaios de resistência ao impacto, ao rasgamento, à abrasão e à fadiga também são muito usados dependendo do uso final do material.[56]

Neste trabalho usou-se o ensaio de tensão x deformação para caracterizar o EPDM após o envelhecimento fotoquímico.

Curvas de tensão x deformação possibilitam a classificação de materiais poliméricos pois estes apresentam diferentes comportamentos quando submetidos à tensão. Estas diferenças estão relacionadas com as propriedades intrínsecas do material, tais como cristalinidade e viscoelasticidade. Esta medida é feita com um dinamômetro no qual se controla a velocidade do alongamento.[55]

Ensaios de tensão-alongamento não dão indicações somente da resistência de um material, mas também de sua tenacidade. Tenacidade é um indicador da energia que o material pode absorver antes da ruptura.

8.3. FRATURA [55,57]

Fratura é a ruptura do material quando submetido a uma carga, separando o material em duas partes ou mais. A maneira como ocorre a fratura depende do tipo do material e das condições em que se dá o ensaio mecânico.

A fratura frágil ocorre abruptamente sem redução na área transversal da amostra, com pouca ou nenhuma deformação plástica. Já, a fratura dúctil é precedida de uma deformação plástica apreciável e com redução na área transversal da amostra. Muitas vezes pode acontecer com a formação de "pescoço" entre a região de deformação plástica não uniforme e a deformação plástica uniforme, como mostrado na figura 4.

A fratura frágil de polímeros se baseia nas idéias de Griffith. A primeira assume que a fratura produz uma nova superfície. Um aumento de energia para originar esta superfície deve ser compensado por uma diminuição na energia armazenada

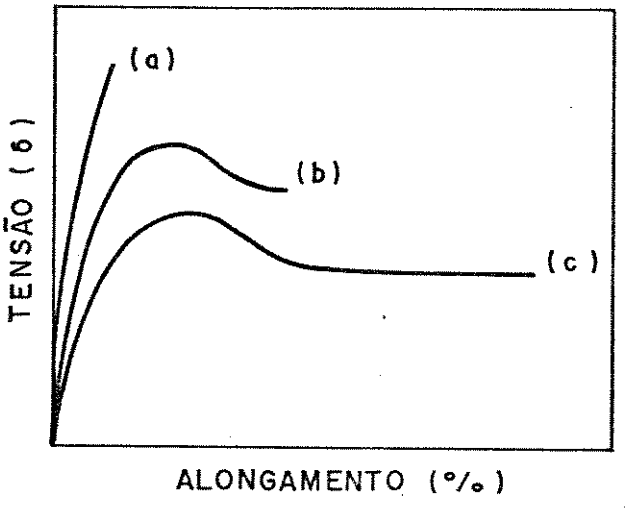


Figura 4. Curvas de tensão x deformação mostrando três processos de fratura: (a)fratura frágil, (b)fratura dúctil, (c)fratura dúctil com formação de "pescoço".

elasticamente para que ocorra a fratura. A segunda propõe que a energia armazenada elasticamente não está distribuída uniformemente, mas concentrada ao lado de microfendas. A fratura ocorre pela propagação de fendas (cracks) que se desenvolvem a partir destas microfendas.

8.4. CARGAS [58,59]

Cargas podem ser definidas como aditivos na forma sólida que diferem da matriz polimérica com respeito a composição e estrutura. Geralmente são de natureza inorgânica. Aumento da tensão de ruptura, da rigidez, da resistência à abrasão e ao rasgamento podem ser obtidos pela adição de cargas antes da vulcanização do elastômero.

A habilidade de uma carga em reforçar uma borracha é determinada pelo tamanho das partículas, estrutura ou estado de agregação e natureza química ou física da superfície da carga. Uma distribuição homogênea na matriz é indispensável.

A quantidade de carga a ser adicionada à borracha depende do tipo de carga e propriedades do vulcanizado requeridas. Um aumento na quantidade de carga causa melhora nas propriedades, mas um máximo é obtido, depois do qual a carga age somente como diluente e as propriedades do vulcanizado deterioram.

Borrachas cristalizáveis sob estiramento mostram um aumento na tensão de ruptura sem a necessidade de adição de cargas. Os cristalitos apresentam áreas de forte coesão entre as cadeias, acomodando a força e distribuindo-a mais uniformemente, exercendo a mesma função de uma carga reforçante.

Negro de fumo é a carga mais usual para borrachas vulcanizadas. Cargas minerais geralmente necessitam de um tratamento na superfície para melhorar a compatibilidade com o polímero.

A ação das cargas pode ser atribuída a três causas. A primeira, pelas ligações químicas formadas com a matriz polimérica. Negro de fumo é um exemplo, porém, o mecanismo pelo qual se liga às cadeias da macromolécula continua não bem entendido. Outras cargas podem atuar pelo volume que ocupam de

maneira que não permitem às cadeias da molécula atingirem todas as conformações possíveis, causando uma certa imobilização dos segmentos e uma possível orientação da matriz polimérica. A região em contato com a superfície da carga tem uma estrutura ordenada, tornando o material rígido. A baixa deformabilidade e maior tensão de ruptura se deve a este fato. O terceiro modo de ação resulta da dissipação de um esforço mecânico, distribuindo-o uniformemente sobre todo o material, retardando a quebra. Fibras operam deste modo.

8.5. Retardantes de chama

Retardantes de chama clássicos são compostos que contêm halogênio, fósforo, nitrogênio e metais em diferentes combinações.

Alumina tri-hidratada é um agente efetivo para retardar o tempo de chama para termoplásticos e termorrígidos. Seu uso tem crescido muito nestes últimos anos pelo seu baixo custo e toxidez.

A probabilidade de iniciação do fogo e sua propagação está relacionada com a quantidade de calor liberada na combustão.[60] Em contato com o fogo, a alumina tri-hidratada absorve uma grande parte do calor de combustão necessário para sua desidratação endotérmica. A pirólise da matriz é então, retardada e a velocidade de combustão diminui, pois o vapor de água produzido pela desidratação dilui os gases de combustão.[61]

Para se obter um bom nível de proteção, a alumina é adicionada em grandes quantidades, o que a faz funcionar também como carga, alterando algumas propriedades da matriz polimérica.[60] Sua importância em aplicações na indústria elétrica se deve ao fato de proporcionar aumento de propriedades tais como resistência dielétrica e resistência ao "tracking".

I.9. PROPRIEDADES TÉRMICAS

O comportamento térmico de polímeros, ou seja, a mudança de propriedades como uma função da temperatura é de

extrema importância. A temperatura onde ocorrem transições físicas ou reações químicas é um parâmetro limite que monitora as condições de processamento e o uso adequado do produto final.

As transições térmicas mais importantes são a temperatura de fusão (Tm) e a temperatura de transição vítrea (Tg).

Termodinamicamente, Tm é a temperatura na qual as camadas cristalinas estão em equilíbrio com o estado fundido amorfo. Na maioria dos polímeros observa-se uma faixa de temperatura onde ocorre a temperatura de fusão, pois esta é dependente da distribuição da massa molar e do tamanho dos cristais. O valor de Tm é o ponto onde desaparecem os últimos traços de cristalinidade.[62]

O movimento Browniano de uma cadeia polimérica ocorre devido às rotações ao redor de ligações simples na cadeia principal de um polímero amorfo. A temperatura de transição vítrea é a temperatura mínima na qual as rotações são livres ao redor das ligações. Abaixo desta temperatura as rotações cessam devido à barreira de energia intramolecular, observando-se apenas distorções temporárias. Tg pode ser definido, na prática, como "a temperatura abaixo da qual um polímero é vítreo e acima da qual é elástico".[62]

Fisicamente, polímeros amorfos exibem uma temperatura de transição vítrea, mas não uma temperatura de fusão.

O valor de Tg de polímeros pode aumentar pela inserção de reticulações, grupos polares e grupos rígidos e simetria de cadeia. Diminui pela adição de plastificantes e de grupos pendentes flexíveis. Estes efeitos podem ser explicados em termos do volume livre. Um aumento no volume livre traduz um abaixamento no valor de Tg. A temperatura de transição vítrea pode ser determinada por métodos mecânicos, dielétricos, dilatométricos e calorimétricos para polímeros e blendas.

Os métodos de análise térmica mais importantes do ponto de vista da degradação de polímeros incluem a termogravimetria (TGA), na qual a perda de peso é medida; calorimetria diferencial de varredura (DSC), onde o calor absorvido é medido e volatilização (TVA), que detecta os produtos de degradação.[63] Outros métodos térmicos como a análise térmica

diferencial (DTA), mecânica (TMA) e torsional (TBA) são usadas em menor escala para este tipo de estudo.

As curvas de métodos térmicos são dependentes de variáveis tais como a composição e vazão do gás de arraste, taxa de aquecimento, material de referência, tamanho da amostra e aparelho usado.[63]

Neste trabalho foram empregadas as técnicas de análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura para monitorar a estabilidade térmica do EPDM.

9.1. Análise Termogravimétrica [64]

Esta técnica analítica monitora a perda de massa de uma amostra como função da temperatura numa taxa de aquecimento programada, ou então, como uma função do tempo a uma temperatura específica.

Devido a simplicidade do método é usada para estudar a estabilidade térmica, através da determinação da temperatura de decomposição do material e da porcentagem de resíduos finais. No entanto, não mostra as transições físicas que ocorrem.

9.2. Calorimetria Diferencial de Varredura [64]

Esta técnica mede a energia diferencial requerida para manter a temperatura da amostra igual a temperatura de um material de referência. Assim, quando ocorre uma transição de fase endotérmica, a energia absorvida pela amostra é compensada por um aumento de energia a ela fornecida, mantendo a diferença de temperatura nula entre amostra e referência. A energia fornecida é igual a energia absorvida na transição de fase. A medida calorimétrica da energia absorvida ou liberada é obtida através da determinação do fluxo de calor por um sensor externo acoplado e comparada ao material de referência cujo calor específico é conhecido.

TGA e DSC quando analisados juntamente podem dar grandes informações sobre reações de degradação térmica. Porém,

elas são de natureza preliminar pois não evidenciam a natureza química das reações que estão ocorrendo. O uso de métodos espectroscópicos complementam estas técnicas.

II. OBJETIVOS DO TRABALHO

A borracha de EPDM tem aplicações múltiplas e, na maioria delas é exposta à luz solar, principalmente, quando usada como isolante de linhas de transmissão de alta voltagem. Este trabalho foi realizado com o intuito de dar continuidade ao estudo desta borracha em nosso grupo de pesquisa e de verificar os efeitos nocivos da irradiação UV sobre o EPDM vulcanizado. O trabalho tem os seguintes objetivos:

-Estudar a degradação foto-oxidativa da borracha de EPDM, verificando a influência da vulcanização e quantidade de peróxido adicionada;

-Verificar a eficiência do foto-estabilizante 2(2'-hidroxi-3',5'-diterbutilfenil)-5-clorobenzotriazol e do antioxidante térmico octadecil-3(3',5'-diterbutil- 4'-hidroxifenil) propionato.

-Verificar a variação das propriedades mecânicas e térmicas da borracha com e sem carga, frente à irradiação UV.

III. PARTE EXPERIMENTAL

A borracha de EPDM utilizada nas experiências foi fornecida pela Pirelli, do tipo Royalene 505 da Uni-Royal.

Os estabilizantes 2(2'-hidroxi-3',5'-diterbutil fenil)-5-clorobenzotriazol e octadecil-3(3',5'-diterbutil-4'-hidroxifenil) propionato, foram fornecidos pela Ciba-Geigy.

Os solventes usados foram de grau p.a.

Nosso trabalho pode ser dividido em duas partes: uma que trata da cinética de degradação de filmes finos e outra que analisa amostras mais espessas. Na primeira, acompanhou-se a degradação através de medidas espectroscópicas e na segunda, estudou-se a variação das propriedades mecânicas, térmicas e microscópicas frente à irradiação UV.

III.1. PURIFICAÇÃO DA BORRACHA DE EPDM E PREPARAÇÃO DE FILMES E PLACAS

1.1. Preparação dos filmes

A borracha foi dissolvida em ciclohexano, com agitação por 24 horas, filtrada e coagulada com metanol. O material coagulado foi seco à vácuo durante 4 horas. Este procedimento foi realizado uma vez e tem por objetivo separar a borracha de impurezas e frações de menor peso molecular que ficam no sobrenadante da solução. O espectro de IV de transmissão do polímero não muda com a purificação.

Peróxido de dicumila foi fornecido na forma de "masterbach", o qual é composto de uma mistura de 50% de peróxido suportado em caolin, na proporção de 40 e 60% respectivamente, e disperso em 50% de EPDM. Dissolveu-se o "masterbach" em ciclohexano com agitação e filtrou-se para retirar o caolin presente, de modo que se obteve uma solução com peróxido ativo na

concentração desejada.

A uma solução com concentração de 15 g/l de EPDM purificado em ciclohexano, juntou-se o peróxido. Os filmes foram preparados retirando-se uma alíquota de 4 ml desta solução e espalhando-se sobre uma placa de alumínio recoberta de Teflon de 5 x 5 cm. O solvente foi evaporado gradativamente em um dessecador protegido da luz. Os filmes secos foram levados à vulcanização.

1.2. Preparação de placas

As placas foram preparadas passando-se a borracha várias vezes entre os cilindros de uma calandra. Adicionaram-se 20 g de óleo parafínico (Sunpar 2280) para cada 1,08 Kg de polímero, enquanto os cilindros giravam. Ao obter-se uma mistura homogênea, juntou-se o "masterbach" na proporção de 7,15 partes de peróxido para cada 100 partes do polímero (formulação fornecida pela Pirelli). A mistura foi então vulcanizada. Para as placas contendo carga, esta foi adicionada antes da vulcanização.

III.2. VULCANIZAÇÃO DOS FILMES E PLACAS

De acordo com a curva reométrica fornecida pela Pirelli, obtida de um reômetro de disco oscilatório delinearam-se as condições para vulcanização da borracha:

Temperatura de vulcanização	175 ^{o}C
Tempo de vulcanização	20 min
Pressão	200 kg/cm^2

Filmes finos foram curados usando-se uma prensa com aquecimento, modelo Jasco HP-3. Após a cura, os filmes foram retirados da placa de Teflon e suportados em anéis metálicos com diâmetro interno de 3,8 cm.

As placas de EPDM foram curadas usando-se uma prensa a vapor e depois cortadas na forma de "gravatas" de acordo com normas da ASTM D-412, corpo tipo C.

III.3. EXPOSIÇÃO À IRRADIAÇÃO UV

Filmes finos foram expostos à irradiação de uma lâmpada a vapor de mercúrio, marca Phillips TLW 18W/08, com linha principal de emissão em 365 nm. As amostras foram suportadas a uma distância de 2,5 cm da fonte de luz.

As gravatas foram irradiadas com uma lâmpada a vapor de mercúrio de média pressão, marca Phillips HPL-N 125W, envolta numa camisa de vidro Pyrex para filtragem da luz de comprimento de onda abaixo de 300 nm e com circulação de água para refrigeração. A linha principal de emissão está em 366 nm.[65] Um sistema construído pela Pirelli,[66] constituído de um carrossel giratório foi usado como suporte das amostras. A fonte de luz dentro da camisa de refrigeração foi suportada no centro do carrossel. Assim, a distância entre amostra e a fonte de luz foi mantida constante (2 cm) e nas mesmas condições de irradiação.

III.4. DEGRADAÇÃO TÉRMICA DOS FILMES

Para o estudo da degradação e estabilização termo-oxidativa de filmes finos usou-se um suporte de amostras para IV, marca WILMAD, acoplado a um controlador de temperatura modelo FENWAL 550. Todo o sistema foi montado no compartimento de amostras do espectrofotômetro de acordo com a figura 5.

Todas as cinéticas de velocidade de degradação foram realizadas a uma temperatura de 150° C.

III.5. MEDIDAS CINÉTICAS

As cinéticas de foto-oxidação de filmes vulcanizados e não vulcanizados foram acompanhadas através de espectros na região do infravermelho e do UV/Visível, enquanto que as cinéticas de termo-oxidação foram registradas somente na região do infravermelho, em intervalos de tempo previamente determinados.

Os espectros de absorção dos filmes poliméricos na região do IV foram obtidos em um espectrofotômetro JASCO modelo A-202 e os espectros UV/Visível, em um espectrofotômetro de duplo

feixe, Spectronic 2000 da Bausch & Lomb - Analytical Systems Division. Através do interfaciamento entre espectrofotômetros e um microcomputador PC-PAQ foi possível armazenar dados em disquetes para tratamento posterior.

As degradações fotoquímicas e térmicas sempre se deram na presença de ar. Os resultados apresentados nesta tese são a média de pelo menos duas amostras foto ou termo-degradadas em paralelo.

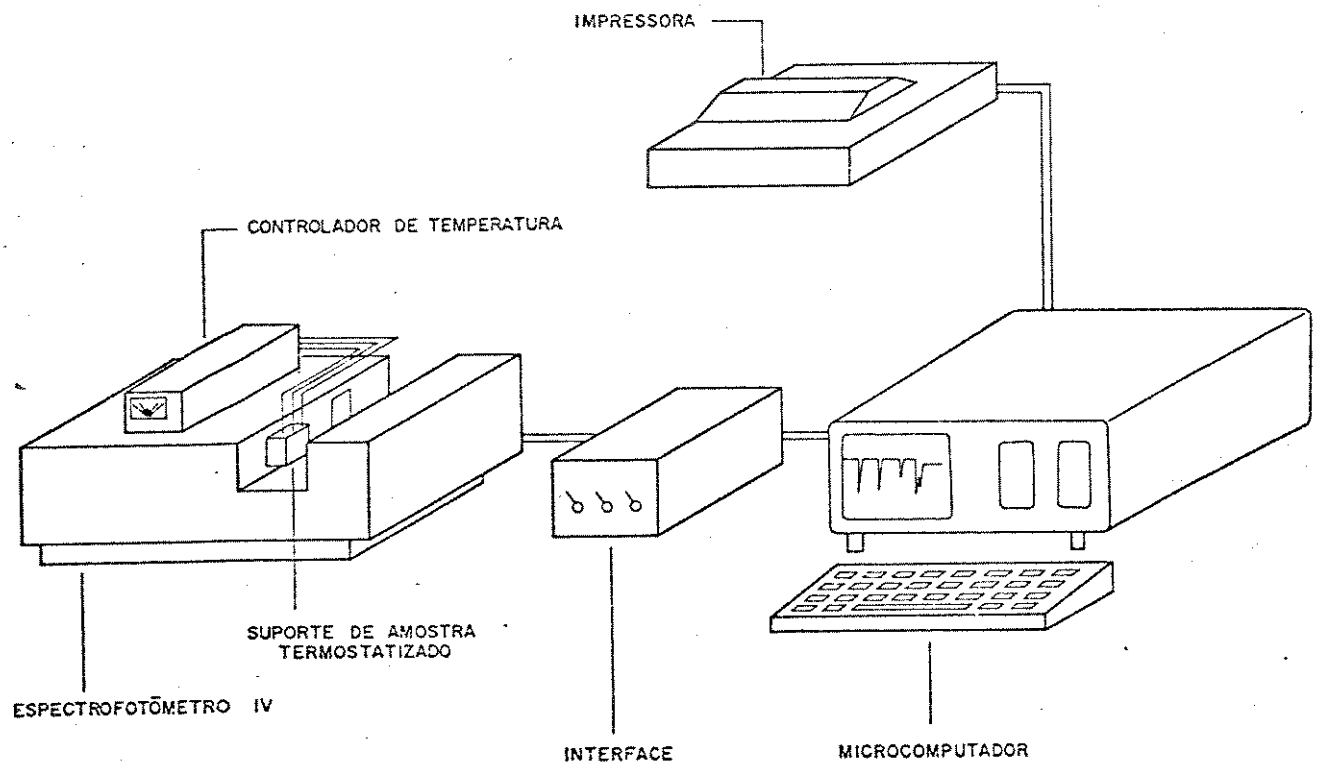


Figura 5. Sistema usado na degradação termo-oxidativa de filmes finos.

As formulações das misturas usadas neste trabalho estão apresentadas nas tabelas de 1 a 5. A quantidade dos ingredientes é dada em phr, ou seja, partes por cem de polímero.

Tabela 1. Formulações (em phr) usadas na análise da foto-oxidação de filmes vulcanizados e não vulcanizados.

	vulcanizada	não vulcanizada
EPDM	100,0	100,0
Peróxido de dicumila	6,0	0,0

Tabela 2. Formulações (em phr) usadas na análise da influência da quantidade de peróxido na foto-oxidação do EPDM.

	A	B	C
EPDM	100,0	100,0	100,0
Peróxido de dicumila	3,0	6,0	9,0

Tabela 3. Formulações (em phr) usadas na análise da foto-estabilização do EPDM.

	1	2	3	4	5	6	7
EPDM	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Peróxido de dicumila	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Tinuvim 327	0,0	0,2	0,4	0,8	1,0	1,4	1,8
Irganox 1076	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

Tabela 4. Formulações (em phr) usadas na análise da termo-oxidação do EPDM.

	1	2	3	4
EPDM	100,0	100,0	100,0	100,0
Peróxido de dicumila	6,0	6,0	6,0	6,0
Irganox 1076	0,0	0,2	0,5	0,8

III.6. DETERMINAÇÃO DO GRAU DE RETICULAÇÃO

Vulcanizados de diferentes densidades de reticulação foram obtidos variando a quantidade de peróxido na vulcanização, de acordo com tabela 2.

Amostras de EPDM foram moldadas num molde de 3 cm x 1,6 cm x 0,2 cm e vulcanizadas. As amostras pesando aproximadamente 0,35 g foram cobertas com ciclohexano em frascos tampados. De hora em hora, as espécies eram removidas, secas em papel filtro e rapidamente pesadas em balança de um prato com precisão de $\pm$ 0,01 g. Após 8 horas em contato com o solvente, as amostras atingiram um peso constante, indicando o equilíbrio de intumescimento do polímero. A partir daí, a densidade de reticulação foi calculada pela equação de Flory-Rehner.[67]

III.7. ENSAIOS MECÂNICOS

Corpos de prova irradiados e não irradiados contendo carga ou não, de acordo com tabela 5, foram submetidos a ensaios mecânicos de estiramento, usando-se uma máquina universal de ensaios, EMIC modelo MEM 2000 com cela de carga de 20 N. A velocidade de deslocamento das garras foi de 500 mm/min.

Medidas de tensão de ruptura, de alongamento de ruptura e tenacidade puderam ser obtidas com este ensaio. Os resultados apresentados representam uma média de 5 ensaios.

Tabela 5. Formulações em phr das misturas usadas nos corpos de prova.

	com carga	sem carga
EPDM	100,00	100,00
Peróxido de dicumila	7,15	7,15
Óleo parafínico	1,85	1,85
Caolin	10,72	10,72
Alumina trihidratada	52.90	0,00

III.8. ANÁLISE TÉRMICA

Análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura programadas foram realizadas com amostras de EPDM vulcanizado com e sem carga, envelhecidas ou não. Usou-se um termoanalisador DuPont modelo 1090, interfaciado para registro dos termogramas, com taxa de aquecimento constante de 10 °C/min para ambas as análises. Nitrogênio foi usado como gás de purga numa vazão constante de 200 ml/min para medidas de TGA e 120 ml/min para medidas de DSC.

Dados de termogravimetria isotérmica sobre amostras envelhecidas ou não, foram obtidas a 300 °C, numa vazão constante de nitrogênio. A temperatura (300 °C) para a corrida isotérmica foi obtida por um rápido aquecimento a 100 °C/min.

As medidas de calorimetria diferencial de varredura foram feitas em panelas de alumínio fechadas, usando-se índio como referência.

III.9. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Usou-se um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSTM-300, para a caracterização das amostras referentes a tabela 5, envelhecidas ou não. As amostras são colocadas no porta amostras com cola de prata, um material condutor, e recobertas com uma fina camada de ouro. O recobrimento tem a finalidade de prevenir uma sobrecarga de elétrons sobre a superfície da amostra e descarregar o excesso de carga negativa, sem prejudicar a observação superficial do material. O potencial usado foi de 25 KV.

As superfícies foram examinadas após tensionamento e rompimento das amostras, no sentido perpendicular à tração, conforme mostra a figura 6.

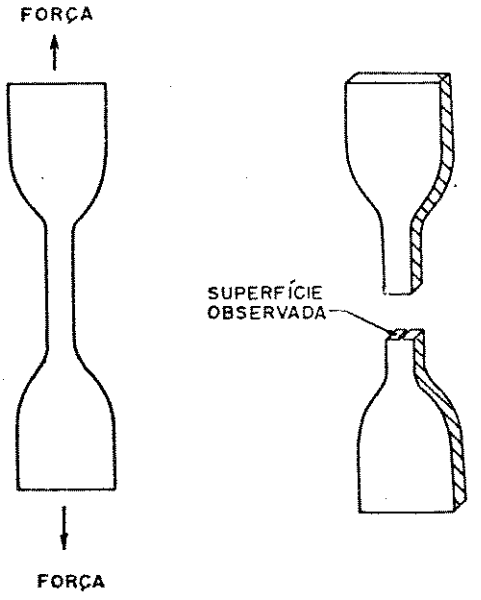
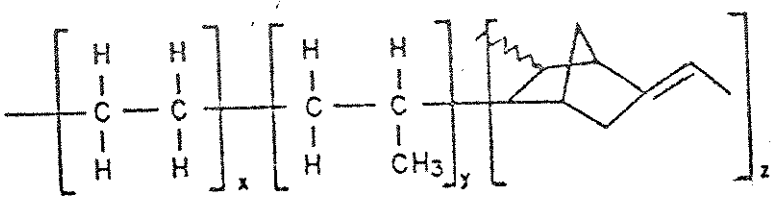


Figura 6. Superfície observada por MEV após o envelhecimento fotoquímico.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1. CARACTERIZAÇÃO DA BORRACHA DE EPDM

O terpolímero de etileno-propileno-5-etilideno-2-norborneno é um sólido amorfo, constituído por blocos de propileno, etileno e dieno distribuídos aleatoriamente na cadeia, podendo ser representado pela estrutura:



O espectro de RMN-^{1}H mostra que o dieno constitui 1% do polímero em relação ao etileno e propileno que se encontram em proporção de aproximadamente 1:1.[31]

O espectro de infravermelho de transmissão da borracha crua (figura 7) mostra as bandas descritas na tabela 6. Ainda são observadas bandas em 1688 cm^{-1} (fraca) e 810 cm^{-1}, ambas características do dieno. A banda em 1688 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação dupla C=C e em 810 cm^{-1} refere-se a deformação da ligação C-H fora do plano.[5]

O espectro de IV do filme de EPDM vulcanizado por peróxido é mostrado na figura 8. Este espectro apresenta bandas nas mesmas regiões do espectro da borracha crua, com excessão de uma banda larga centrada em 1085 cm^{-1}, relativa ao estiramento simétrico C-O-C de ligações tipo éter.

Os espectros de absorção na região UV/Visível do EPDM cru e vulcanizado (figura 9) apresentam absorções em diferentes comprimentos de onda. Enquanto o elastômero cru indica uma única absorção a 212 nm, o vulcanizado apresenta uma fraca

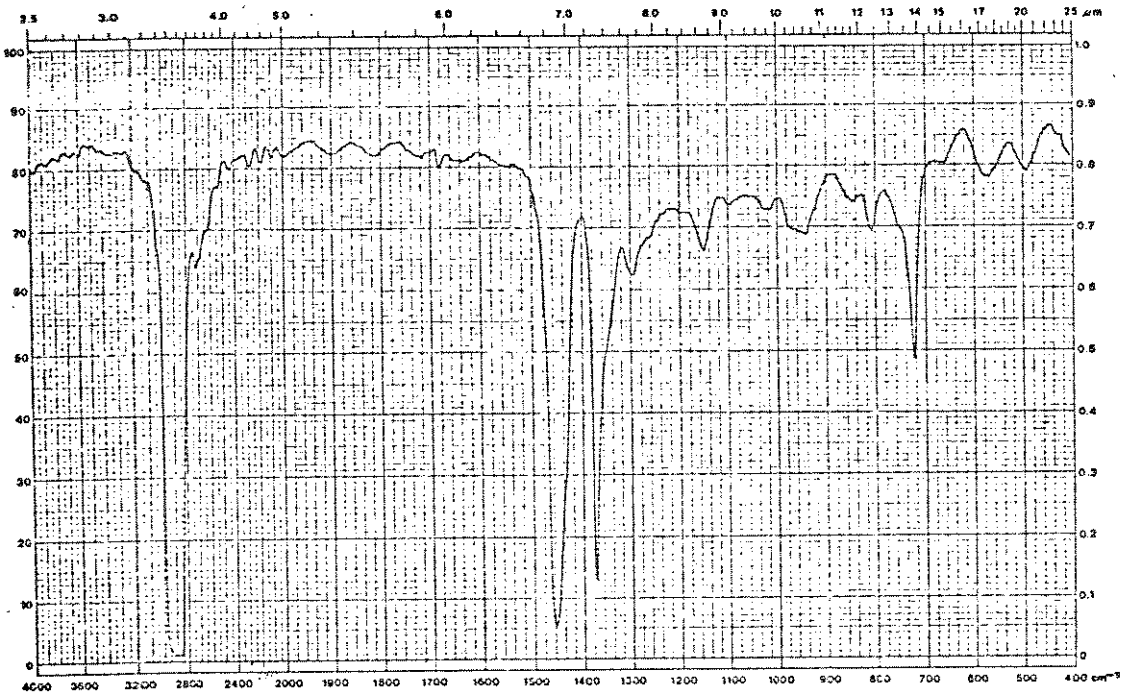


Figura 7 - Espectro de IV de um filme de EPDM cru.

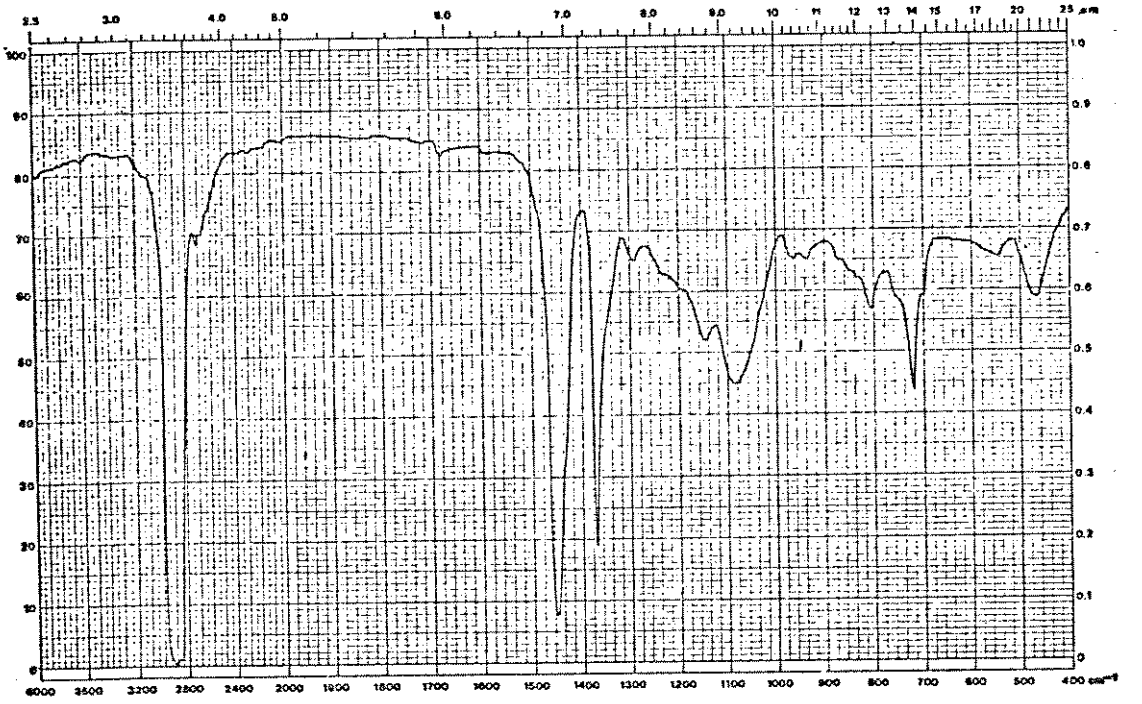


Figura 8. Espectro de IV de um filme de EPDM vulcanizado por peróxido.

Tabela 6. Bandas de absorção do EPDM na região do infravermelho (ν = estiramento, δ = deformação).[60]

Número de onda (cm^{-1})	atribuição
2958	ν_{C-H} assimétrico de grupos metila
2920	ν_{C-H} assimétrico de grupos metileno
2880	ν_{C-H} simétrico de grupos metila
2850	ν_{C-H} simétrico de grupos metileno
1458	δ_{C-H} assimétrica de grupos metila
	δ_{C-H} simétrica de grupos metileno
1376	δ_{C-H} simétrica de grupos metila
720	"rocking" de grupos metileno no plano

absorção a 250 nm e uma absorção forte a 218 nm.

IV.2. VULCANIZAÇÃO DA BORRACHA DE EPDM.

A figura 10 ilustra a variação observada no torque com o tempo de cura a 175 ^{o}C para o EPDM contendo 7,15 partes em peso de peróxido de dicumila. Inicialmente o polímero funde e o torque diminui a um valor mínimo. À medida que as reticulações ocorrem, o torque aumenta a um valor máximo atingindo um platô. A medida convencional do tempo de cura é determinada multiplicando por dois o "t_{90}", ou seja, o tempo onde a curva do torque atinge o

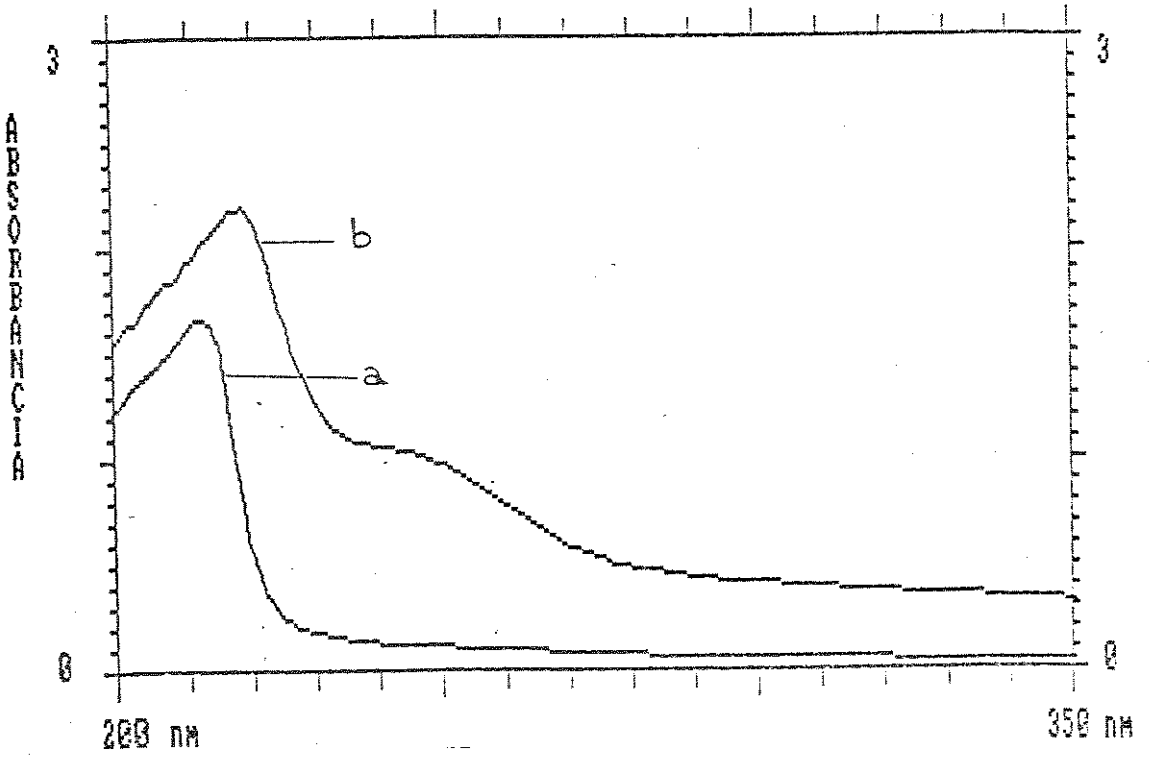


Figura 9. Espectro UV/Visível de filmes de EPDM cru (a) e vulcanizado (b).

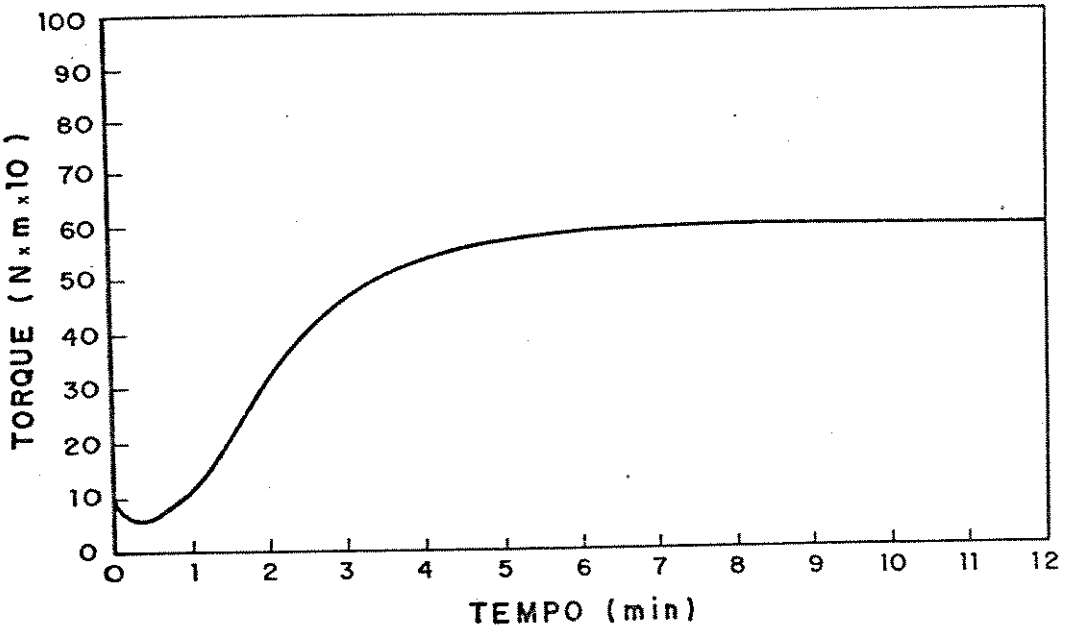


Figura 10. Curva reométrica de EPDM curado com peróxido de dicumila a 175 °C.

platô.

O estado de cura pode ser determinado pela diferença entre o torque máximo e mínimo obtidos na curva reométrica. A taxa de cura pode ser medida pela inclinação da porção reta desta curva. Os valores obtidos para o estado e taxa de cura são 5,54 N x m e 2,01 N x m/min, respectivamente.

IV.3. FOTO-OXIDAÇÃO DA BORRACHA DE EPDM CRUA E VULCANIZADA

3.1. ASPECTOS ANALÍTICOS DA ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO IV

Os espectros de infravermelho por transmissão obtidos de filmes vulcanizados ou não, expostos à irradiação UV, apresentaram novas bandas de absorção além daquelas já mencionadas na tabela 6, características do terpolímero. Estas absorções de encontram na região de 1830 a 1600 cm^{-1} e 3660 a 3100 cm^{-1}, sendo que a intensidade aumenta conforme o tempo de exposição à luz, conforme mostrado na figura 11. Estas regiões caracterizam os produtos de oxidação formados e são relatadas como funções carbonílicas e hidroxílicas, respectivamente.

Ao examinar a região correspondente ao estiramento C=O (1830 a 1600 cm^{-1}) observam-se diversas bandas de absorção se sobrepondo, com um pico máximo a 1710 cm^{-1}, como pode ser visto na figura 12. Absorções a 1710, 1720, 1734 e 1780 cm^{-1} podem ser atribuídas a ácidos carboxílicos, cetonas, ésteres e peróxi-ésteres, respectivamente.

Na região relativa ao estiramento O-H (3000 a 3100 cm^{-1}) aparece uma banda de absorção larga centrada a 3400 cm^{-1} que pode ser atribuída a álcoois e hidroperóxidos ligados a hidrogênio e outra a 3150 cm^{-1} relativa a ácidos carboxílicos diméricos.

As modificações observadas nos espectros de IV da borracha crua e vulcanizada após a foto-oxidação são semelhantes no que se refere às freqüências de absorção. A única diferença está na intensidade das bandas relativas aos produtos de oxidação em função do tempo de irradiação.

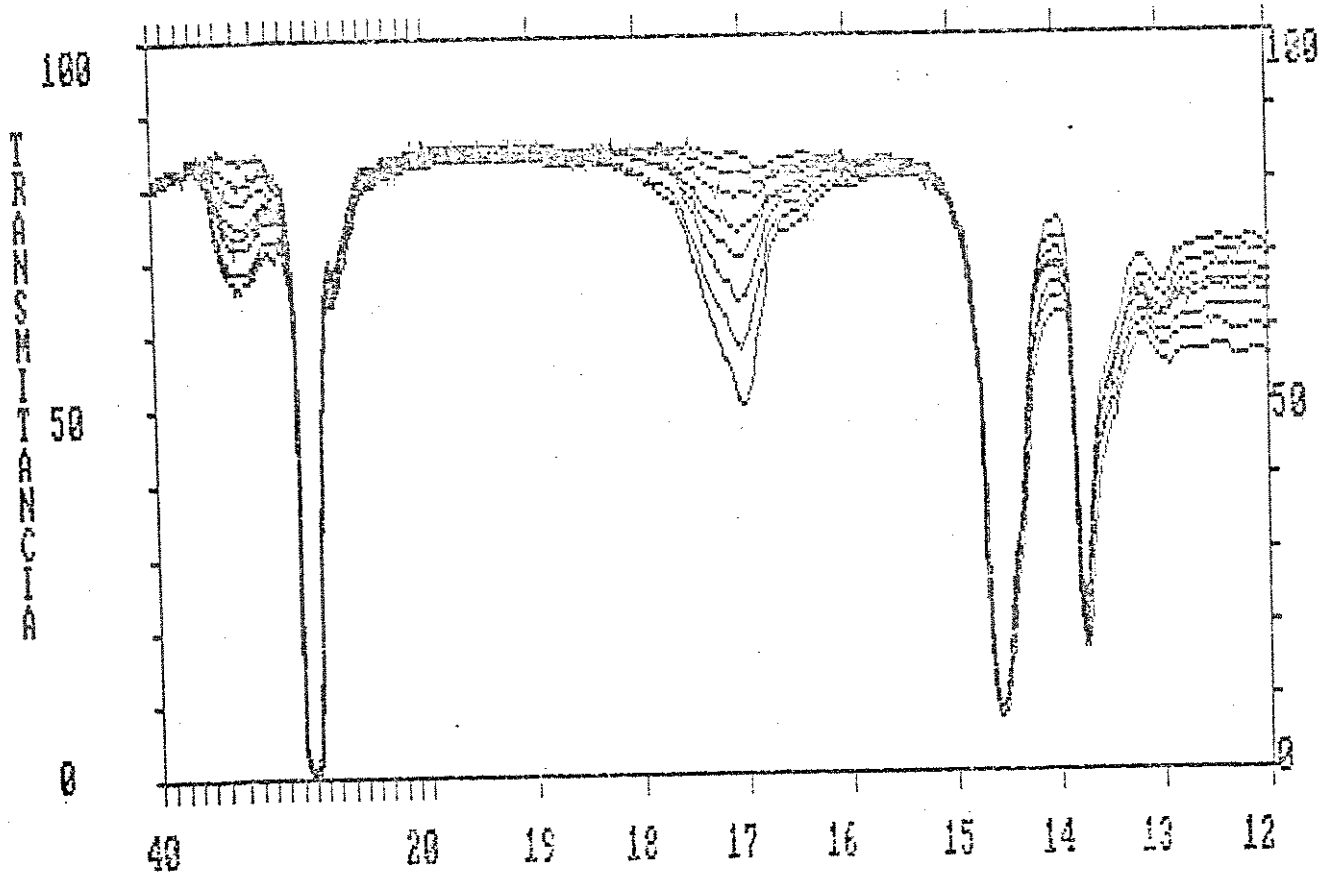


Figura 11. Variação do espectro de IV para um filme de EPDM vulcanizado em função do tempo de exposição à luz UV.

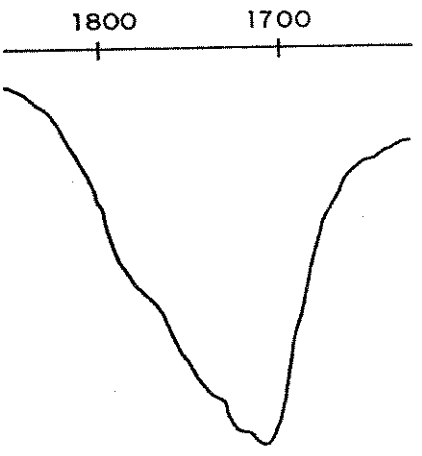


Figura 12. Ampliação da região de absorção de carbonila.

Jevanoff e cols. ao estudarem a foto-oxidação de EPM, observaram a presença de hidroperóxidos isolados na matriz polimérica.[69]

Nas amostras foto-oxidadas de EPDM vulcanizado ou não, hidroperóxidos isolados, que absorveriam a 3550 cm^{-1} e álcoois terciários isolados que seriam detectados por uma absorção a 3615 cm^{-1} não são observados. Isto é uma evidência da não contribuição de unidades de propileno isoladas no terpolímero e sua conseqüente hidroperoxidação.

Por estas indicações e pela quantidade de propileno presente nas amostras (~ 50%), pode-se dizer que há seqüências de propileno predominando sobre unidades isoladas na cadeia. Estas seqüências, tanto de propileno quanto de etileno, dão origem aos hidroperóxidos ligados a hidrogênio que absorvem a 3400 cm^{-1} no espectro de IV e são detectados em nosso trabalho.

Diversos trabalhos com poliolefinas[70,71] mostram o aparecimento de uma banda em 1640 cm^{-1}, relativa as insaturações vinílicas, após o envelhecimento foto-oxidativo. Novamente, esta banda não é detectada nas amostras de EPDM. Podemos analisar este fato com base no comprimento de onda usado em nossas experiências (365 nm), o qual é mais seletivo e tem a foto-oxidação iniciada mais lentamente.

Grupos vinílicos são resultantes da cisão de cadeia através de reações Norrish tipo II, sendo então, produtos secundários originados da fotólise de produtos primários de oxidação. Geuskens e Kabamba[18] relataram que cetonas não terminais sofrem cisão através de reações Norrish tipo II pela fotólise a 310 nm, originando metil cetonas e insaturações vinílicas; porém a 365 nm não observaram fotólise destas cetonas. Ou seja, a cisão através de reações Norrish tipo II não se extende a este comprimento de onda estudado. Neste comprimento de onda, cisões de cadeia ocorrem exclusivamente pelo resultado da formação de ácidos carboxílicos.

3.2. ASPECTOS CINÉTICOS DA ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO IV

Para acompanhar a cinética de formação dos produtos de oxidação na região de carbonilas em função do tempo de irradiação, foi necessário considerar a Lei de Beer, (equação 6) que relaciona absorbância (Abs) com absortividade molar (εm), espessura (l) e concentração (C):

$$Abs = \varepsilon m \; l \; C \qquad (6)$$

Porém a absortividade molar varia para cada grupo funcional encontrado naquela região, o que torna difícil o cálculo da absorbância.[72] Desta maneira, a formação dos produtos de oxidação foi relacionado com o índice de Carbonila que nada mais é do que a razão entre absorbância e a espessura da amostra (caminho óptico), de acordo com a equação 7:

$$\frac{Abs}{l} = \varepsilon m \; C_{c=o} = \text{índice de Carbonila} \qquad (7)$$

A espessura entre os filmes não é constante e varia de 40 a 50 μm. A espessura foi então calculada para um filme padrão, totalmente transparente, através das franjas de interferência que o espectro de IV apresentava, representada pela equação 8:

$$l = \frac{n}{2 (\nu_1 - \nu_2)} \qquad (8)$$

onde:

n = número de franjas

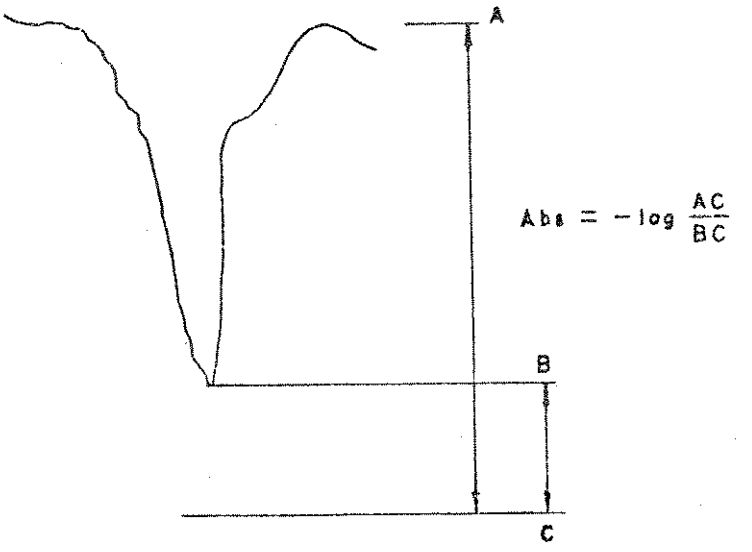
l = espessura

ν_1 = número de onda inicial

ν_2 = número de onda final

Deste mesmo filme, selecionou-se uma banda que não sofresse alteração durante o processo foto-degradativo, para o cálculo da absorbância. A escolha recaiu sobre a banda em 1460 cm^{-1} e a absorbância foi calculada pelo método da linha

base[73], cujo valor é a razão entre o logarítimo da distância da linha base ao zero de transmitância no espectro (AC) e o logarítimo da distância do pico até o zero de transmitância (BC).



As espessuras dos diversos filmes foram calculadas em função da absorbância a 1460 cm^{-1} e da espessura do filme padrão, uma vez conhecida a absorbância do pico desejado pelo método da linha base, através de uma relação matemática.

Assim, o índice de carbonila em 1710 cm^{-1} é calculado com referência a banda em 1460 cm^{-1}.

A variação no índice de carbonila para produtos de oxidação formados a 1710 cm^{-1}, foi graficada em função do tempo de irradiação para a borracha de EPDM crua e vulcanizada (figura 13).

Observa-se que a velocidade de crescimento do índice de carbonila é maior para o filme vulcanizado que para aquele não vulcanizado. Isto significa dizer que a taxa de degradação do primeiro é maior que a do segundo filme. A razão entre a taxa de degradação das duas amostras é maior nas primeiras horas, diminuindo com o tempo de irradiação. Não se nota o aparecimento de período de indução (tempo onde permanece constante o índice de carbonila) significativo em nenhuma das curvas.

De acordo com resultados obtidos anteriormente, o início da foto-oxidação da borracha de EPDM crua é devido a

impurezas presentes, que incluem fenóis aromáticos e alifáticos, éteres, ésteres e cetonas.[91] Estes cromóforos seriam os responsáveis pela absorção de luz nos primeiros passos do processo fotoquímico e pela não existência de um período de indução nas curvas acima citadas.

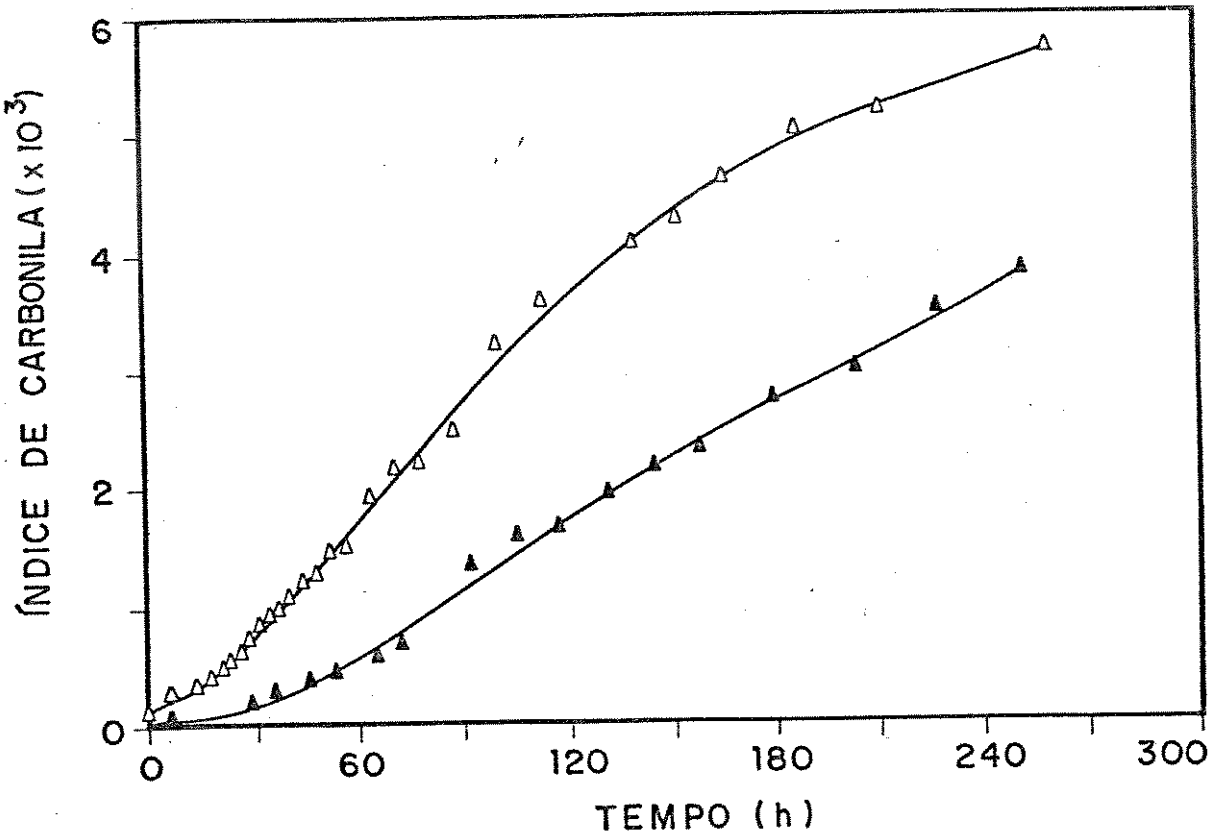
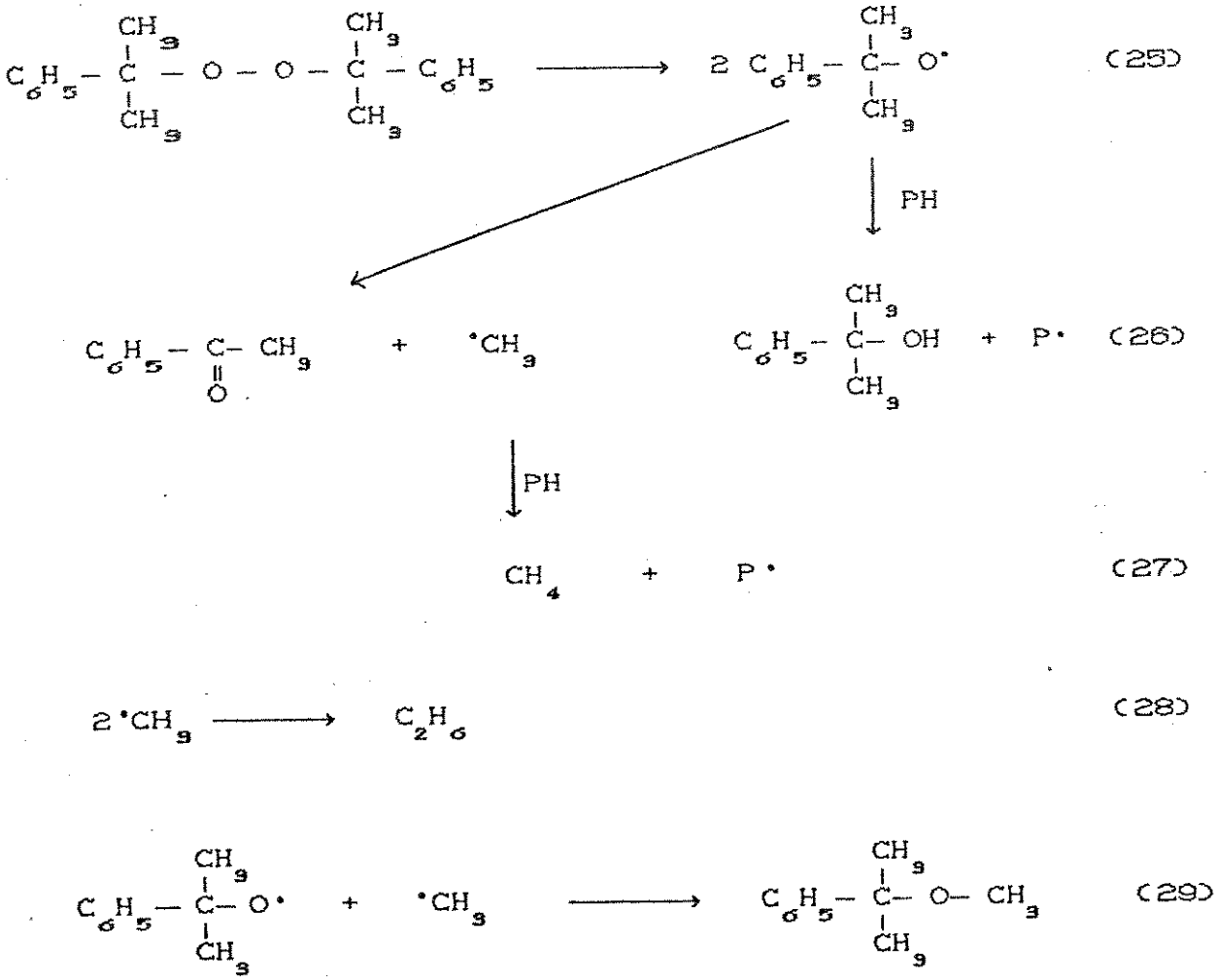


Figura 13. Variação do índice de carbonila a 1710 cm^{-1} em função do tempo de irradiação para a borracha de EPDM crua (▲) e vulcanizada (Δ).

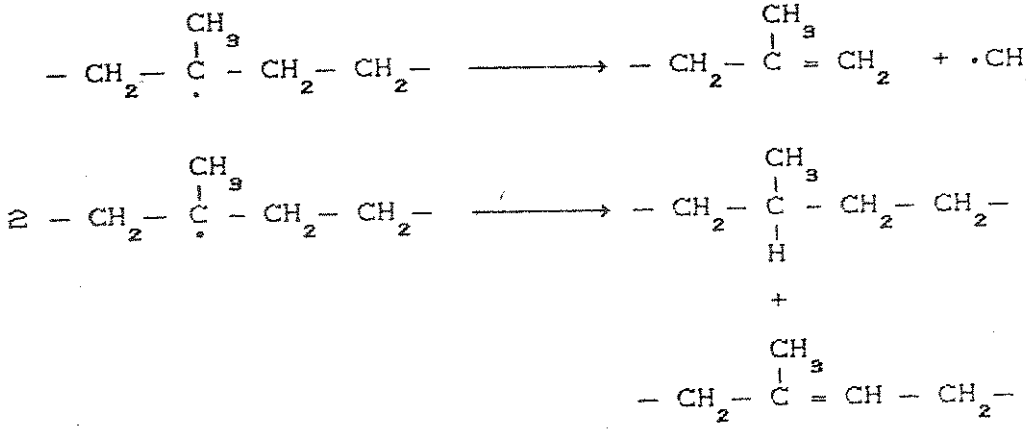
A maior taxa de degradação para os filmes vulcanizados indica que outras reações, que não contribuam necessariamente para a reticulação, estão ocorrendo durante o processo de cura. Nem todos radicais cumiloxi, originados da decomposição do peróxido de dicumila, estão envolvidos com a reticulação e formação de álcool cumílico, alguns levam a formação de metano e acetofenona e, numa escala menor, de etano e éter metil cumílico,[49] de acordo com as reações 25 a 29.



Radicais cumiloxi também podem se ligar a radicais poliméricos e formar ligações tipo éter na macromolécula, fato que foi confirmado pela presença da banda no IV em 1085 cm^{-1}.

Além disto, reações laterais na cadeia polimérica

acontecem no processo de cura. A presença de carbonos terciários antecipa as reações degradativas pois estes sofrem cisão de cadeia durante a vulcanização, competindo com a reticulação que acontece no sítio reativo olefínico ou nas unidades de etileno.[2,74] Assim, radicais terciários podem sofrer clivagem de cadeia e desproporcionamento, de acordo com as reações 30 e 31, respectivamente.



A presença de oxigênio na vulcanização também tem um papel importante, pois faz com que haja uma reação rápida com os radicais poliméricos resultando na formação de hidroperóxidos na superfície do filme.[52]

Considerando que grupos cromóforos (>C=O, C=C) contidos nos produtos citados aceleram a taxa de oxidação nas reações fotoquímicas e que hidroperóxidos quando fotolisados geram radicais importantes na iniciação do processo, conclui-se que produtos originados da decomposição do peróxido e das cisões de cadeia na unidade propilênica, durante a vulcanização, influenciam a iniciação de reações foto-oxidativas em filmes vulcanizados.

IV.4. INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE PERÓXIDO SOBRE A FOTO-OXIDAÇÃO DO EPDM

4.1. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE RETICULAÇÃO

Densidade de reticulação (M_x) dos vulcanizados foi medida pelo método de intumescimento de Flory-Rehner, usando

ciclohexano como solvente, de acordo com o descrito na parte experimental, e calculada a partir da equação 2:

$$M_x = \frac{V_1 \rho_2 \left(C^{1/3} - C/2 \right)}{\left[\ln (1 - C) + C + \chi_1 C^2 \right]} \qquad (2)$$

O parâmetro de interação EPDM/ciclohexano usado foi 0,35 e o peso específico do polímero, 0,865 g/cm^3.

Na tabela 7 se encontram os valores da densidade de reticulação, obtidos para os vulcanizados A, B e C com 3, 6 e 9 partes de peróxido para 100 partes de polímero, respectivamente.

O aumento da concentração de peróxido na vulcanização faz com que a densidade de reticulação entre as cadeias também aumente. A distribuição das reticulações na rede, provavelmente é ao acaso, uma vez que as unidades reativas são distribuídas aleatoriamente no processo de polimerização.

A equação 2 se aplica a uma rede perfeita na qual o pèso molecular por unidade reticulada (M_x) e as reticulações são tetrafuncionais.[54] Sabe-se que a eficiência da reticulação é menor do que um, tanto para o EPDM como para o EPM. Isto significa que não estão sendo formadas somente reticulações no processo de cura, mas também estão ocorrendo cisões.[51,52,75,76] Com isto um erro está sendo introduzido ao usar a equação 2 e estabelecer a densidade de reticulação por este método, uma vez que a cisão produz uma cadeia final radicalar que ao se unir com outro radical polimérico produz uma reticulação trifuncional ao invés de uma tetrafuncional:

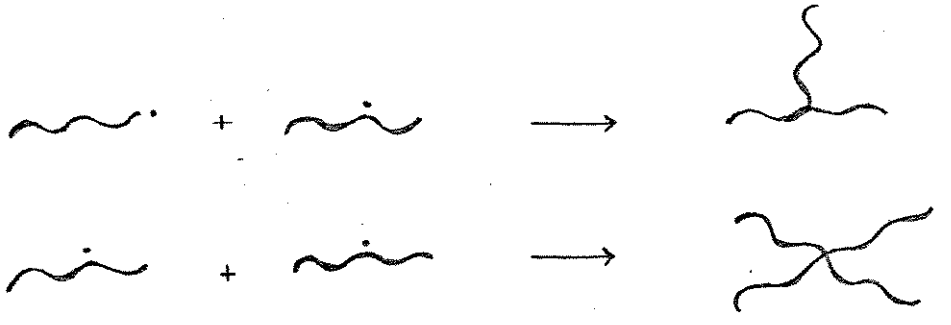


Tabela 7. Variação da densidade de reticulação para os vulcanizados A, B, C, pelo método de intumescimento de Flory-Rehner.

Amostra	massa inicial (g)	massa final (g)	Vol. cm^3 eq.	Dens. reticulação Mx $.10^{-3}$ (g/mol)
A	0,34	1,12	1,395	0,320 ± 0,029
	0,34	1,19	1,485	
	0,34	1,17	1,460	
B	0,34	1,01	1,254	0,490 ± 0,026
	0,35	1,02	1,266	
	0,35	0,98	1,214	
C	0,35	0,98	1,137	0,650 ± 0,030
	0,35	0,92	1,098	

4.2. ASPECTOS CINÉTICOS DA ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO IV

O grau de reticulação do EPDM foi estudado via radiação de alta energia e relata-se que há um aumento na densidade com maiores doses de energia. Propriedades mecânicas tais como resistência à tensão e energia de ruptura passam por um máximo quando o nível da reticulação é aumentado.[76]

Baranwal e Lindsay estudaram a densidade de reticulação do EPDM vulcanizado com enxofre.[77] Constataram que o envelhecimento térmico provoca diminuição da reticulação química, com conseqüente redução da tenacidade do polímero.

No entanto, em nenhum trabalho se encontrou o efeito da foto-oxidação sobre EPDM curado com peróxido a diversos graus de reticulação. Por este motivo, estudou-se a cinética de degradação foto-oxidativa para as amostras A, B e C, conforme figura 14. Vê-se que a taxa de formação dos produtos de oxidação cresce quando é aumentada a quantidade de peróxido, de 3 para 6 partes. Porém, o índice de carbonila não apresenta diferença

quando aumenta-se de 6 para 9 partes de peróxido na formulação.

Sabe-se que a quantidade de peróxido presente na vulcanização influencia diretamente a densidade de reticulação e as propriedades físicas do vulcanizado.[2] Os dados obtidos na seção anterior são corroborados por esta afirmação, ou seja, aumentando-se a quantidade de peróxido, aumenta-se a densidade de reticulação entre as cadeias.

Da mesma maneira, seria de se esperar que com o aumento da quantidade de peróxido, houvesse aumento na formação de cromóforos. No entanto, este comportamento somente é observado até 6 partes de peróxido. O comportamento da amostra C não é bem entendido e poder-se-ia supor que há uma concentração limite de peróxido acima da qual não é observado aumento de carbonilas.

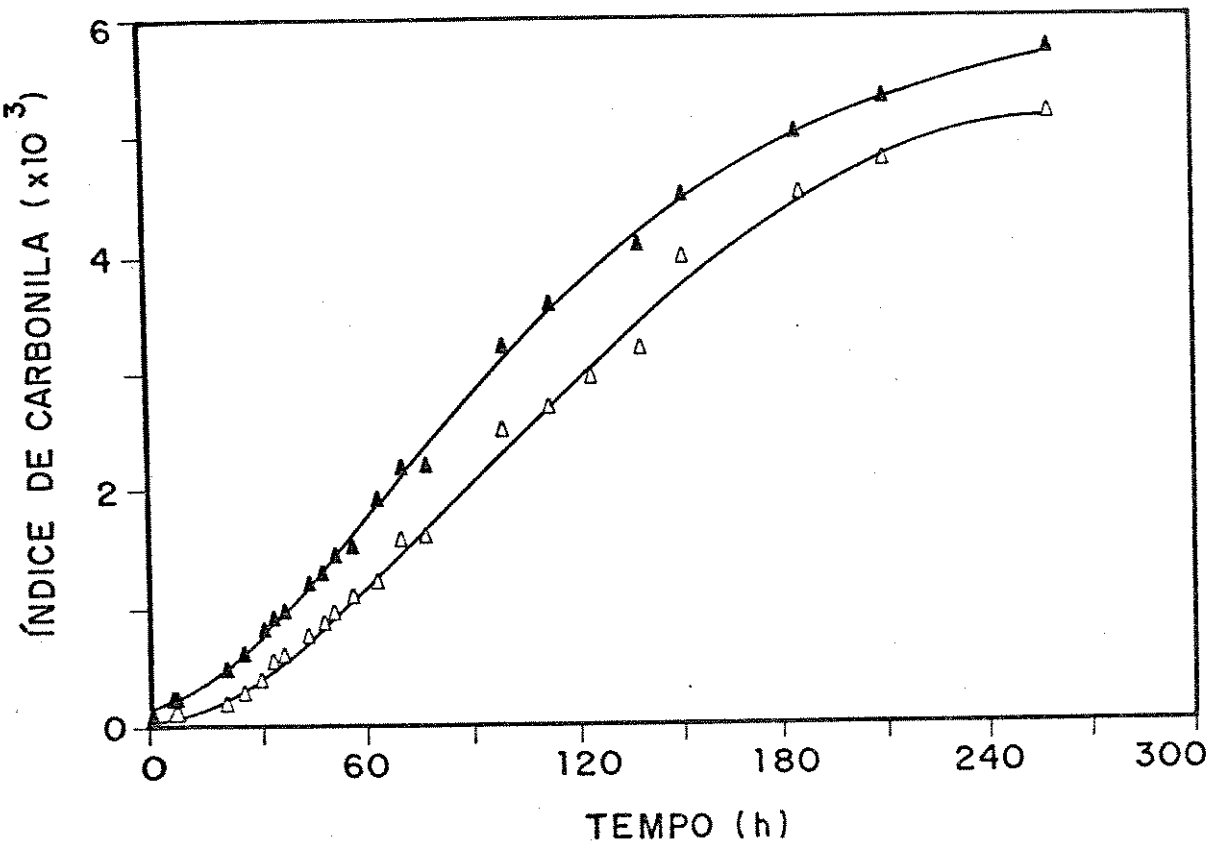


Figura 14. Variação do índice de carbonila a 1710 cm^{-1} em função do tempo de irradiação para amostras vulcanizadas com diferentes concentrações de peróxido de dicumila: 3 partes (△) e 6 partes (▲).

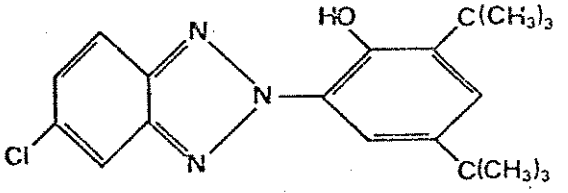
IV.5. ESTABILIZAÇÃO DA BORRACHA DE EPDM VULCANIZADA

A foto e termo-degradação sob condições normais de exposição, são essencialmente processos de auto-oxidação iniciados por luz ou calor, respectivamente. Os passos iniciais são importantes no tempo do período de indução e na taxa de formação de produtos de cisão, os quais determinam a durabilidade do polímero.[14]

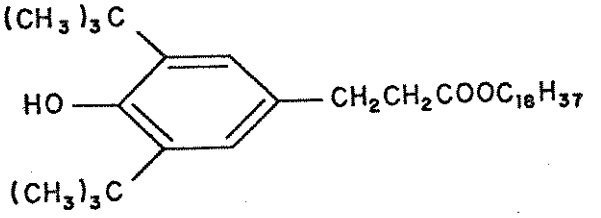
5.1. FOTO-ESTABILIZAÇÃO

Atualmente há uma grande tendência na tecnologia de estabilização UV com respeito ao uso de sistemas multicomponentes de antioxidantes e foto-estabilizantes, os quais reforçam um ao outro ou complementam mecanismos.[39]

No estudo da foto-estabilização da borracha de EPDM vulcanizada usou-se um sistema com combinação de um foto--estabilizante (Tinuvim 327) e um antioxidante (Irganox 1076), cujas estruturas estão representadas abaixo.



2(2'-hidroxi-3',5'-diterbutilfenil)-5-clorobenzotriazol
Tinuvim 327 (T 327)



octadecil-3-(3',5'-diterbutil-4'-hidroxifenil) propionato
Irganox 1076 (I 1076)

Tinuvim 327 pertence ao grupo dos benzotriazóis substituídos que conferem proteção contra a irradiação UV. A eficiência destes têm sido atribuída a um decaimento rápido e não radiativo de seu estado excitado para o estado fundamental, além de agir como supressores de estado excitado de grupos cromóforos e de radicais livres.

Irganox 1076 é um antioxidante fenólico estericamente bloqueado, utilizado como estabilizante para poliolefinas, elastômeros e fibras. Seu efeito estabilizante opera pela reação com radicais propagadores, principalmente peroxílicos, formados durante o passo inicial do processo foto ou termo-oxidativo.

5.1.1. Aspectos cinéticos da espectroscopia na região do IV

Na figura 15, apresenta-se a variação do índice de carbonila para várias concentrações de T 327 e concentração fixa de I 1076 em função do tempo de irradiação UV. Pode-se observar que na presença destes aditivos, há um grande efeito de estabilização, comparado à borracha vulcanizada sem estabilizantes. Este efeito torna-se maior com o aumento da concentração de T 327. Isto pode ser comprovado analisando-se o gráfico inserido na figura 15, coeficiente angular da parte retilínea das curvas em função da concentração de T 327. Pode-se dizer que a taxa de formação de produtos de oxidação diminui à medida que aumenta-se a concentração de T 327 de 0% a 0,8%, atingindo neste ponto, um valor constante até a concentração de 1,8%.

Um período de indução é observado somente a partir de 0,8% de T 327, registrando um valor de 235 horas, o qual permanece constante com o aumento da concentração de T 327 até 1,8%.

Com estes resultados pode-se afirmar que um máximo de estabilização é atingido ao usar uma concentração de 0,1% de I 1076 e 0,8% de T 327. A literatura reporta que foto-estabilizantes são usados nas concentrações entre 0,05 e 2,0%. Esta concentração é uma função da estabilidade à luz inerente ao

polímero a ser estabilizado, da aplicação específica e de outros aditivos, tais como antioxidantes, pigmentos e cargas.

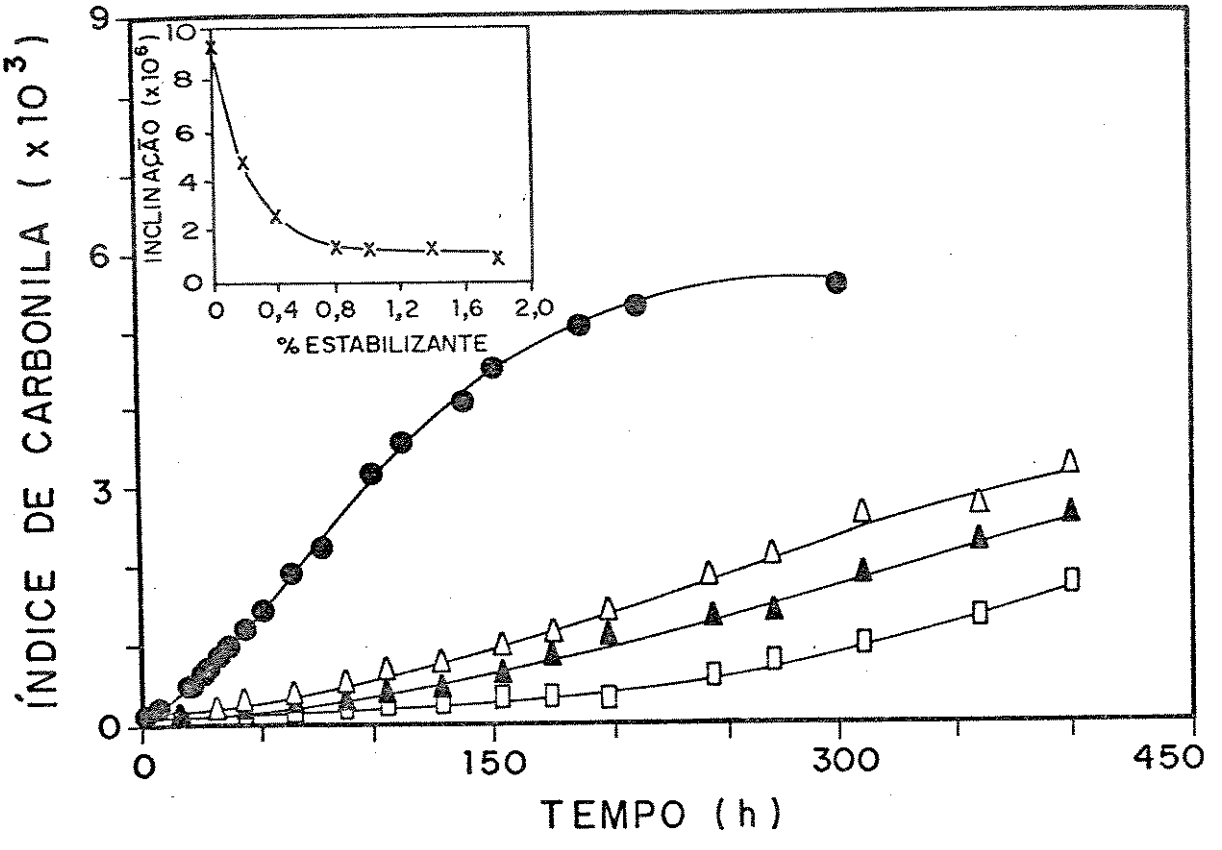


Figura 15. Variação do índice de carbonila a 1710 cm^{-1} em função do tempo de irradiação. EPDM vulcanizado sem estabilizante (●), com 0,2% de T 327 e 0,1% de I 1076 (△), com 0,4% de T 327 e 0,1% de I 1076 (▲), com 0,8% de T 327 e 0,1% de I 1076 (□). No gráfico inserido, variação do coeficiente angular da parte reta das curvas em função da concentração de T 327.

5.12. ANÁLISE DOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO UV/VISÍVEL

A figura 16 mostra as principais absorções do T 327 no UV, a 311 e 352 nm. Na região do visível não há nenhum máximo de absorção. Conseqüentemente, não produz efeito sobre a cor do substrato ao qual é adicionado.

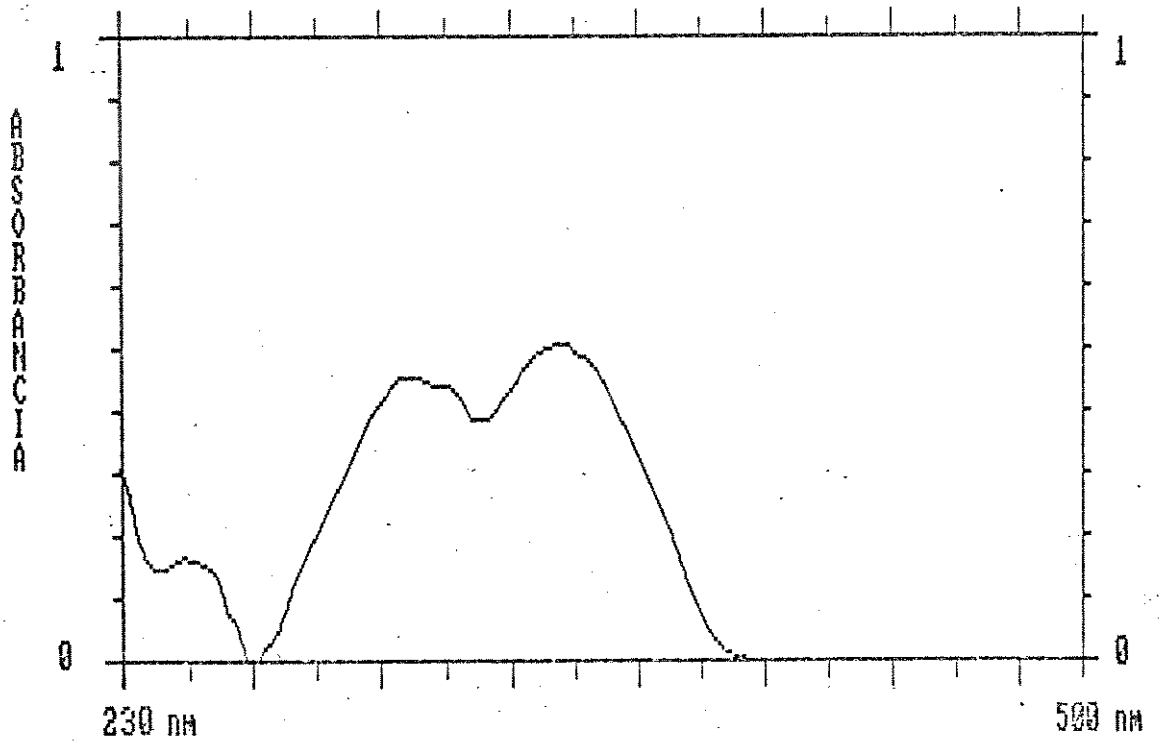


Figura 16. Espectro de absorção de 2-(2'-hidroxi-3',5'-diter-butilfenil)-5-clorobenzotriazol em clorofórmio.

A variação do espectro UV/Visível da borracha de EPDM vulcanizada sem estabilizante e com estabilização de 0,8% de T 327 mais 0,1% de I 1076 durante a foto-oxidação é apresentada nas figuras 17 e 18. Nota-se que a absorção a 250 nm diminui após o início da irradiação e, simultaneamente, uma nova banda aparece na mesma região do espectro. Esta nova banda aumenta gradualmente de intensidade, com o máximo de absorção se deslocando para a região de mais baixa energia do espectro, e pode ser atribuída aos

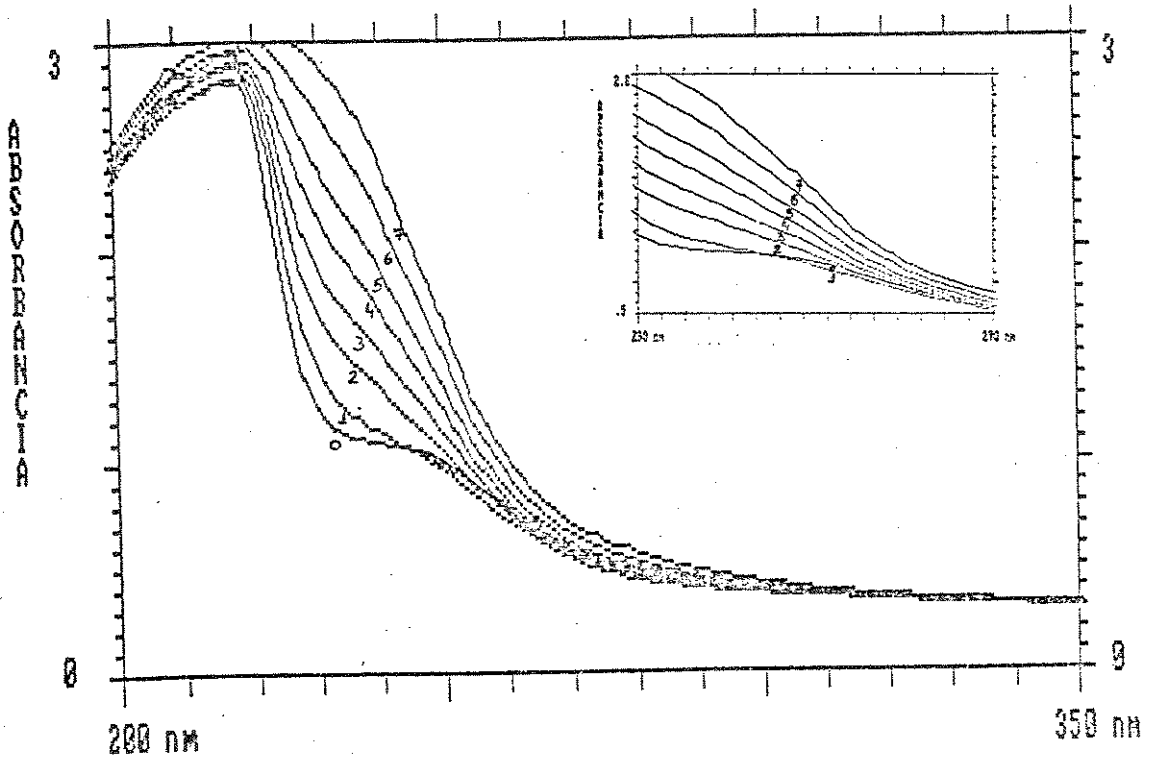


Figura 17. Variação do espectro UV/Visível durante a irradiação para um filme de EPDM vulcanizado não estabilizado.

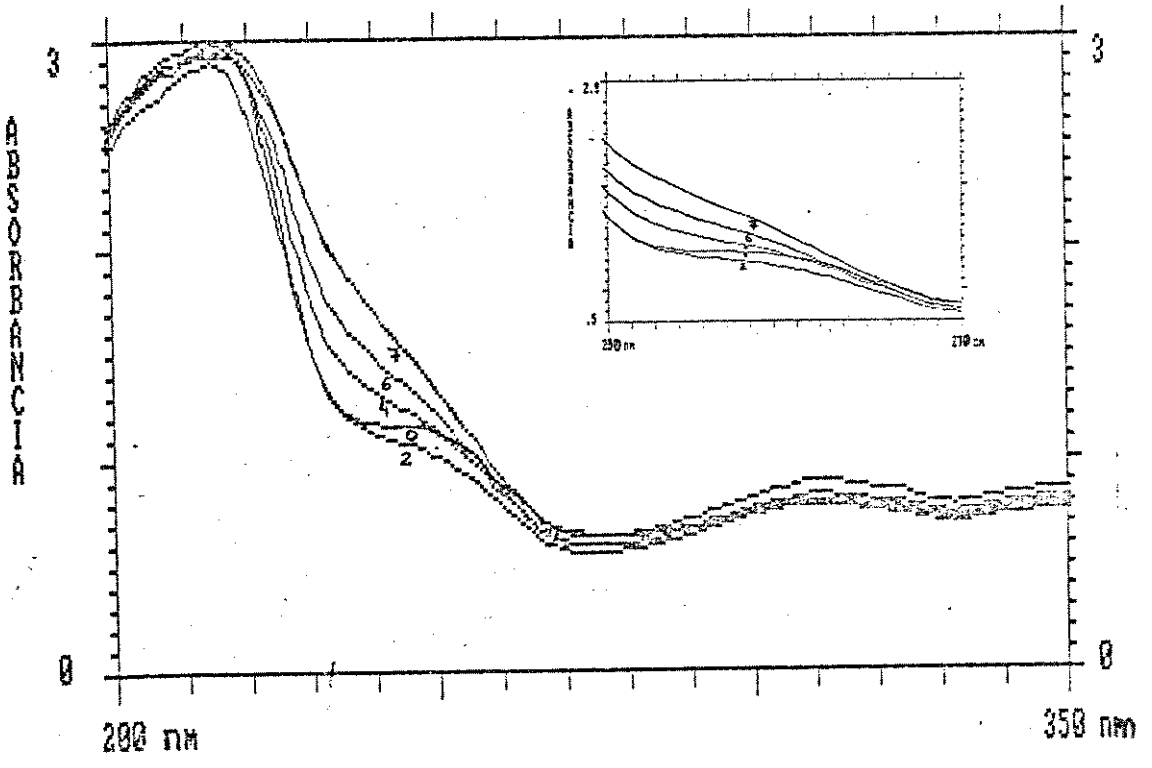


Figura 18. Variação do espectro UV/Visível durante a irradiação para um filme de EPDM vulcanizado e estabilizado com 0,8% de T 327 e 0,1% de I 1076.

produtos de oxidação formados.

Ao comparar as duas figuras observa-se que a intensidade relativa da nova banda formada, ou seja, a absorbância referente aos produtos de decomposição formados em relação a absorbância a 218 nm, é menor para a amostra estabilizada do que para aquela não estabilizada. Após 217 horas não há mais alteração na banda para ambas as amostras.

Estes resultados, juntamente com os dados da cinética de IV, permitem avaliar e comprovar a eficiência da mistura estabilizadora.

É importante relatar que as absorções devido ao foto-estabilizante T 327, sofrem uma redução após o início da irradiação.

5.2. TERMO-ESTABILIZAÇÃO

5.2.1. ASPECTOS CINÉTICOS DA ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO IV

Realizou-se um estudo cinético da degradação termo-oxidativa da borracha de EPDM vulcanizada na presença do antioxidante, como descrito na parte experimental. A variação do índice de carbonila para várias concentrações de I 1076 foi plotado em função do tempo de exposição a temperatura constante de 150° C, de acordo com a figura 19.

Observa-se que para filmes vulcanizados sem estabilizante não aparece período de indução. A partir de 0,2% de I 1076 uma certa estabilidade térmica e um período de indução surgem. Pouca diferença existe entre a estabilização com 0,2% e 0,5% de I 1076, uma vez que o período de indução muda de 257 para 280 minutos, respectivamente. Já com 0,8% de I 1076 nota-se uma grande estabilização e o período de indução chega a aproximadamente 1080 minutos, cerca de 3,8 vezes maior que para 0,5% de I 1076.

Sabe-se, no entanto, que estes antioxidantes podem interferir no processo de cura, consumindo os radicais gerados na decomposição do peróxido. Radicais poliméricos podem reagir com antioxidantes antes de formar uma reticulação e diminuir a

eficiência da vulcanização. Assim, embora se tenha observado um bom efeito estabilizante do I 1076 em relação ao EPDM vulcanizado, fica a dúvida de até que ponto esta concentração usada interfe ou não no processo de cura.

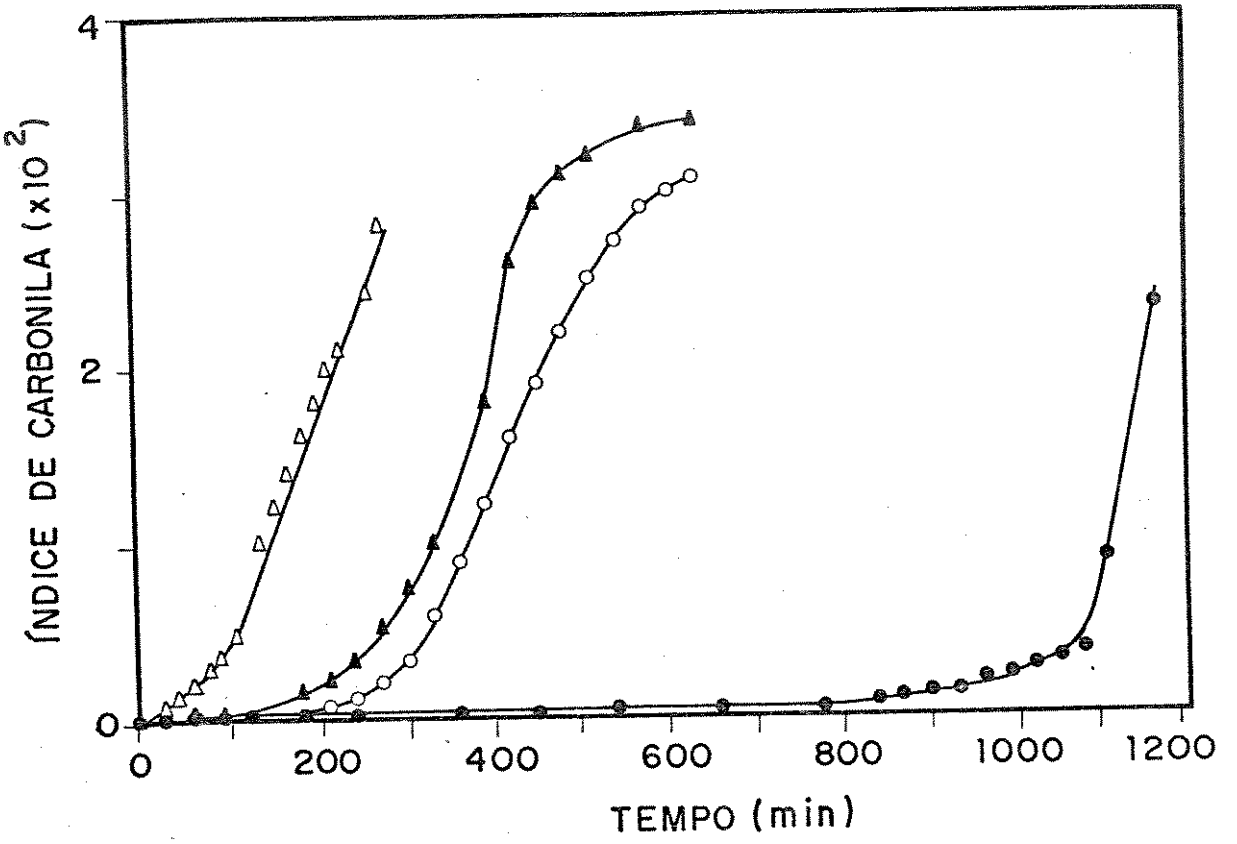


Figura 19. Variação do índice de carbonila a 1710 cm^{-1} em função do tempo de exposição a temperatura isotérmica de 150°C, para borracha de EPDM sem estabilizante (△), com 0,2% de I 1076 (▲), com 0,5% de I 1076 (○), e com 0,8% de I 1076 (●).

IV.6. ANÁLISE DA VARIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

Propriedades mecânicas de ruptura, principalmente alongamento, são bastante sensíveis à irradiação. A deterioração das propriedades é uma consequência final de uma série de processos envolvidos na degradação fotoquímica. Na maioria dos sistemas poliméricos estas propriedades reagem mais cedo e de uma forma mais pronunciada que os métodos analíticos usuais. Alongamento de ruptura pode ser utilizado na prática como um indicador do grau de degradação, detectando os estágios iniciais da foto-oxidação.[78]

Nosso estudo se baseou na variação da tensão e do alongamento para a borracha de EPDM com e sem carga, envelhecida ou não, através de ensaios mecânicos de tensão-estiramento.

O efeito da irradiação UV sobre as amostras de EPDM se reflete nas curvas de tensão-estiramento apresentadas na figura 20. As curvas para o polímero não envelhecido, sem carga e com carga, são típicas de materiais elastoméricos. A borracha com carga apresenta maior tensão de ruptura e alongamento que aquela sem carga, em condições normais. O aumento na tensão de ruptura é um efeito da adição da carga, indicando que a alumina além de atuar como retardante de chama, atua também como carga reforçadora para a borracha de EPDM.

Para o EPDM com carga, observam-se mudanças bruscas após o envelhecimento, tornando-se rígido e com tendência a fragilizar-se, enquanto o EPDM sem carga continua mantendo suas características elastoméricas.

Outras diferenças são observadas no comportamento das amostras quando irradiadas. Na borracha com carga, a superfície torna-se mais branca que a cor original da amostra, indicando, possivelmente, migração da carga do interior para a superfície do material. Para a borracha sem carga, uma superfície pegajosa é originada após 100 horas de irradiação. Estas observações visuais estão refletidas na variação do módulo de Young , onde o aumento no módulo para a borracha com carga indica um material mais rígido, e uma diminuição no módulo para a borracha sem carga, indica um amolecimento do material após

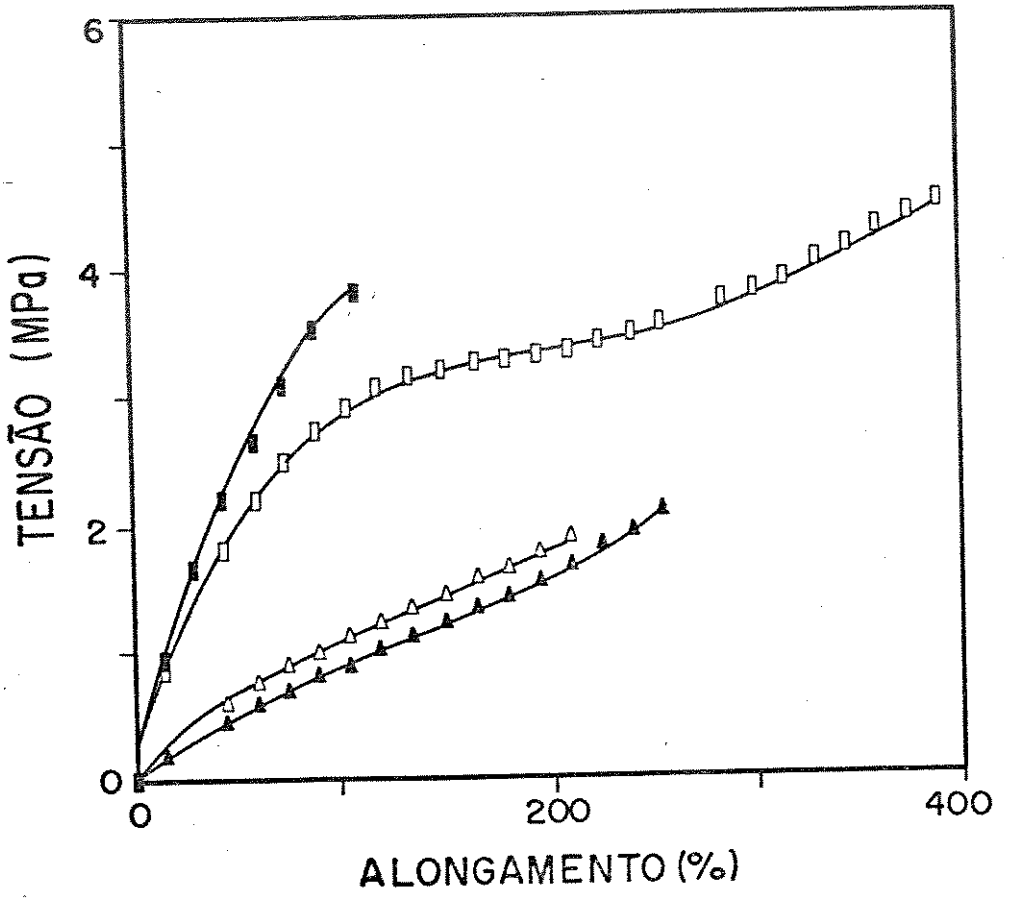


Figura 20. Variação das curvas de tensão x alongamento para EPDM com carga não envelhecido (□), EPDM com carga envelhecido por 500 h (■), EPDM sem carga não envelhecido (△) e EPDM sem carga envelhecido por 500 h (▲).

envelhecido.

Numa primeira análise, estes dados permitem dizer que durante a foto-oxidação processos diferentes e/ou competitivos estariam ocorrendo nas duas amostras. O decréscimo no módulo poderia estar indicando a formação de material de baixo peso molecular devido a cisões de cadeia, uma vez que o volume livre da borracha permite a difusão de oxigênio. Para a borracha com carga tem-se um menor volume livre e conseqüentemente uma menor difusão de oxigênio no material, o que determinaria a predominância de reticulações. À medida que se originassem reticulações no interior do material, a carga tenderia a migrar para a superfície de maneira a acomodar-se. Com esta migração haveria um maior impedimento para o oxigênio penetrar no material e mais radicais livres gerados se combinariam aumentando o número de reações intermoleculares e o emaranhado da molécula, com um conseqüente aumento no módulo de elasticidade.

Existem dois fatores que são considerados na sensibilidade das propriedades limite na degradação foto-oxidativa. Um se refere ao papel dos defeitos ou "cracks" no material, o outro ao caráter heterogêneo do processo de degradação. Estes levam em conta que a foto-degradação procede, preferencialmente, numa região localizada, perto de sítios de iniciação (impurezas, estrutura do polímero, aditivos). A probabilidade da ocorrência de sítios de degradação é maior na superfície que no interior do material. Quando o corpo é sujeito a um esforço mecânico o sítio degradado age como um concentrador de tensão e o defeito aumenta, tornando o material quebradiço. Os efeitos da luz e da tensão mecânica transformam a heterogenidade em defeitos microestruturais ativos que agem como iniciadores de ruptura.[78]

A tensão de ruptura é plotada em função do tempo de envelhecimento na figura 21. O Alongamento de ruptura é plotado de forma similar na figura 22. Observa-se que para a borracha sem carga, as variações na tensão e alongamento de ruptura em função do tempo de exposição à luz UV são pouco significativas. Tem-se uma situação onde o efeito físico da irradiação é visualisado somente por um leve aumento da tensão de ruptura de 1,8 MPa para

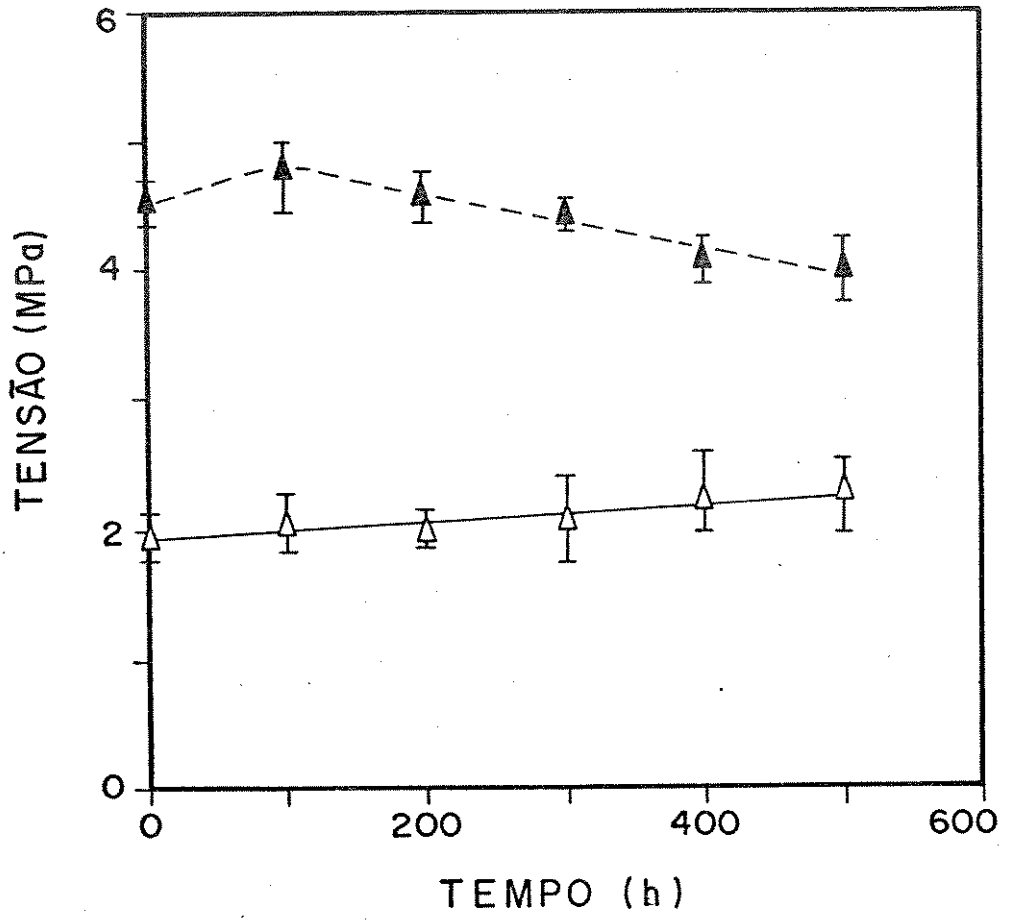


Figura 21. Variação da tensão de ruptura em função do tempo de irradiação para o EPDM com carga (▲) e EPDM sem carga (△).

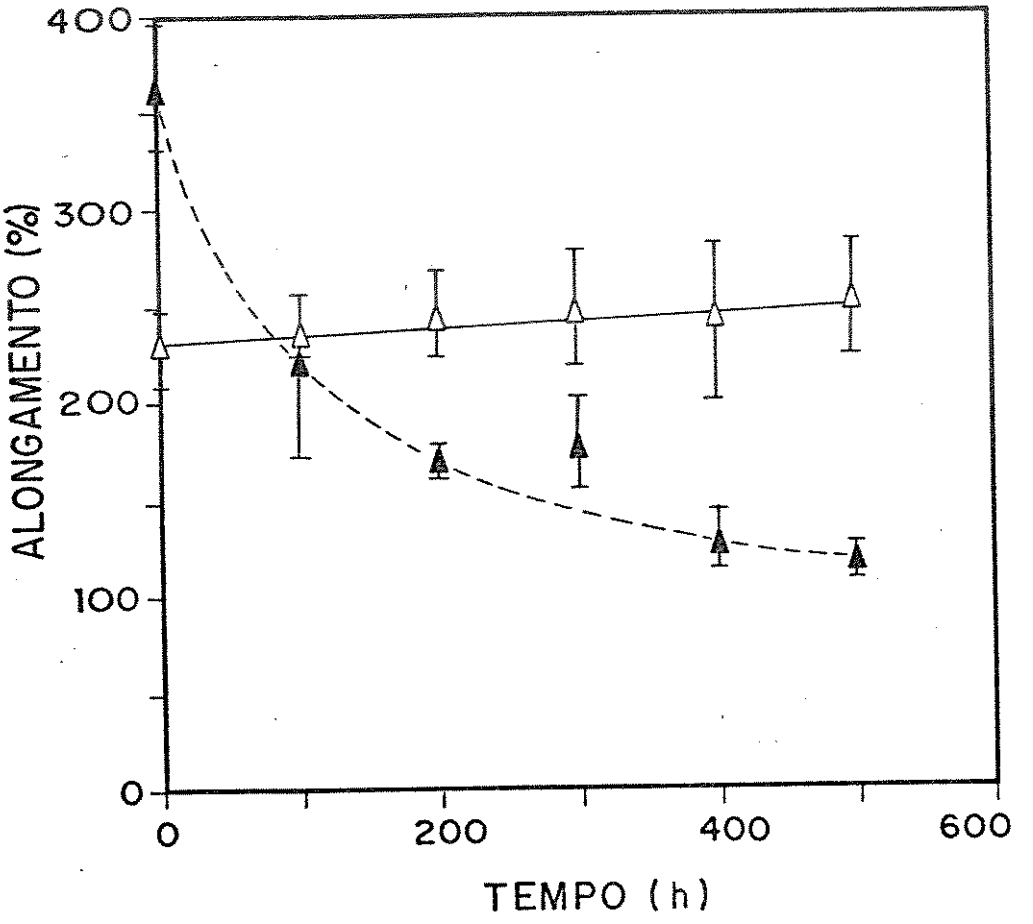


Figura 22. Variação do alongamento em função do tempo de irradiação para EPDM com carga (▲) e EPDM sem carga (Δ).

2,1 MPa para tempos de exposição de 500 horas. O leve aumento no alongamento, mostrado na figura 22, traduz uma situação de amolecimento no polímero. Estes dados indicam a competição existente entre reações de cisão e reticulação no EPDM durante a irradiação fotoquímica. A oxidação na superfície do material é predominante sobre reticulações que possam ocorrer nas camadas mais internas deste.

Através de medidas de relaxação de tensão e de tensão-estiramento, Landi e Easterbrook, mostraram o balanceamento entre cisões e reticulações durante o envelhecimento térmico de EPDM curado por peróxido. Verificaram que o nível e o tipo de termonômero afetam este balanço, de modo que o amolecimento e a fragilidade dos compostos são uma função do dieno. Nos estágios iniciais da oxidação foi encontrada uma relação linear de novas reticulações para cisões de cadeia em terpolímeros com baixo teor de dieno. A observação é consistente com um modelo cinético no qual sítios de reticulação e cisão competem por um propagador de radicais livres nas reações em cadeia.[79]

Para a borracha com carga há um aumento na tensão de ruptura até 100 horas de irradiação, diminuindo em seguida com o tempo de envelhecimento. Para o alongamento observa-se uma drástica redução nas 100 horas iniciais de irradiação, chegando a ~ 40% do seu valor inicial. Posteriormente continua decaindo numa taxa menor.

Esta observação tão contrastante com aquelas da borracha sem carga, contém informações importantes relacionadas ao polímero e a carga adicionada. Ela nos permite dizer que a irradiação UV tem pouca influência sobre as propriedades mecânicas de ruptura da borracha sem carga no tempo em que foi exposta. Porém, atua com efeito marcante sobre as propriedades da borracha com carga, mostrando o papel da carga sobre o envelhecimento foto-oxidativo da borracha.

Assim, pode-se comentar o aumento na tensão de ruptura da borracha com carga nas primeiras 100 horas de irradiação, como uma consequência do processo de reticulação ocasionado pela baixa difusão de oxigênio devido a presença da carga, como sugerido anteriormente. Somente após tempos de

exposição prolongados surgem defeitos no material originados via mecanismo de degradação localizada e, macroscopicamente, isto é refletido na redução da tensão de ruptura. A diminuição no alongamento de ruptura é o resultado da falta de mobilidade entre as cadeias da macromolécula pelo aumento de reticulações num primeiro estágio, e pelo próprio papel dos defeitos como concentradores de tensão, num segundo. Como a fratura ocorre de forma lamelar, o local onde existe maior concentração de sítios de degradação, ou seja, na superfície, rompe antes e comanda todo o processo de fratura, implicando numa menor resistência e alongamento de ruptura.

Nakase e cols.[80,81] estudaram a resistência à radiação de alta energia (raios γ de ^{60}Co) do terpolímero etileno-propileno vulcanizado por peróxido e enxofre. Seus resultados mostraram que diversas propriedades mecânicas como tensão de ruptura, módulo e dureza atingem um máximo durante a radiação e depois decaem. As propriedades elétricas também sofrem mudança. Os autores concluem que a reticulação ocorre nos estágios iniciais da radiação; depois disto as reações de oxidação predominam levando à deterioração das propriedades mecânicas e elétricas.

É interessante notar que os autores acima obtiveram estes resultados para o elastômero vulcanizado sem carga, enquanto que os resultados por nós obtidos e que comparam-se aos deles (máximo de tensão de ruptura e diminuição no alongamento) ocorreram para a borracha com carga. Isto reflete as condições mais drásticas do envelhecimento por radiação de alta energia comparado ao ocasionado por irradiação UV, e a função da carga como aceleradora das reações foto-oxidativas.

A variação das propriedades mecânicas para EPDM (1,4-hexadieno como termonômero) envelhecido termicamente, com carga e vulcanizado por enxofre, encontram-se relatadas por Bhowmick e cols.[82] Os autores usaram uma mistura de cortiça, óxido de ferro e fibra como carga e observaram que o módulo e a resistência à ruptura aumentam com o tempo e temperatura de envelhecimento. Mostraram também que estas cargas usadas isoladamente comportam-se de maneira diferente em relação à

resistência do polímero. Para o EPDM sem carga, relatam um aumento no módulo e uma diminuição na resistência com o envelhecimento térmico.

Nossos resultados são discordantes destes acima citados, o que mostra que o tipo de envelhecimento, o dieno usado no processo de polimerização e a carga são parâmetros importantes na alteração das propriedades mecânicas de ruptura.

A tenacidade é definida como a energia por unidade de volume necessária para romper o material e está relacionada com a área sob a curva tensão x alongamento. A tabela 8 mostra os valores obtidos para o elastômero com e sem carga durante o envelhecimento fotoquímico. Observa-se que a tenacidade para o EPDM sem carga é pouco alterada durante o tempo de irradiação, ao contrário do EPDM com carga, que sofre um decréscimo brusco nesta propriedade.

Um elastômero não reticulado quando tensionado, tem suas cadeias moleculares passando umas sobre as outras e desenovelando-se devido as fracas forças de Van der Waals entre elas. A fratura neste caso pode ocorrer pelo escoamento viscoso sem quebrar ligações químicas. Durante a vulcanização, reticulações são originadas, aumentando o peso molecular e criando moléculas ramificadas. Estas moléculas apresentam maior dificuldade para se desenovelar e uma maior resistência do material é observada, pois a estrutura não pode ser fraturada sem quebra de ligações químicas.

Como já discutido anteriormente, há uma predominância de reticulações sobre cisões de cadeia durante o envelhecimento do EPDM com carga, ao contrário do que é observado para o EPDM sem carga. Sabe-se que a habilidade de cada material para prevenir o crescimento e propagação de fissuras, sob uma força aplicada, varia com a densidade de reticulação.[76] Assim, pode-se explicar a pequena variação na tenacidade para amostras sem carga, considerando que materiais levemente reticulados têm maior habilidade para acomodar os defeitos e atrasar a ruptura, enquanto que o decréscimo acentuado na tenacidade para EPDM com carga traduz a inabilidade para acomodar as fissuras devido ao maior grau de reticulação.

Tabela 8. Dados de tenacidade para EPDM vulcanizado com e sem carga durante envelhecimento fotoquímico.

tempo de irradiação (h)	Tenacidade x 10^3 (J/mm^3)	
	sem carga	com carga
0	90,53 ± 11,09	448,76 ± 43,00
100	98,83 ± 11,09	322,40 ± 28,94
200	103,86 ± 7,69	240,63 ± 24,01
300	100,50 ± 26,98	203,86 ± 39,83
400	114,40 ± 20,57	124,60 ± 8,52
500	118,86 ± 4,18	113,15 ± 16,75

Outro ponto a ser considerado é a importância da energia de dissipação no fenômeno de fratura. Quando um elastômero é tensionado por uma força externa, parte da energia absorvida é estocada elasticamente nas cadeias poliméricas, sendo considerada a força motriz necessária para a fratura. A energia restante é dissipada através de movimentos moleculares sob a forma de calor, não sendo usada no processo de fratura. Elastômeros mais reticulados são incapazes de dissipar a energia absorvida pois o movimento das cadeias é restrito pelas ligações químicas, o que resulta numa diminuição da tenacidade pelo fato da fratura ser relativamente fácil, originando uma fratura frágil.

Dos dados obtidos e considerando que a deterioração do material é avaliada pelos desvios dos valores máximos obtidos pelas medidas das propriedades de tensão e alongamento pode-se dizer que durante o envelhecimento fotoquímico as propriedades do EPDM com carga deterioram num grau maior que àquelas relativas ao EPDM sem carga. Isto mostra que a alumina tri-hidradata tem um efeito nocivo sobre as propriedades mecânicas do terpolímero durante a degradação fotoquímica.

IV.8. ANÁLISE TÉRMICA

As curvas de análise termogravimétrica (TGA) para o EPDM cru e vulcanizado com e sem carga são mostradas na figura 23. Observa-se que para o EPDM cru (a) e para o EPDM vulcanizado sem carga (b) existe um único estágio de decomposição entre 420 e 485 °C, relativo a degradação do polímero. Esta decomposição ocorre com completa perda de massa para o EPDM cru e com um resíduo de ~ 7% para o vulcanizado sem carga. Para o vulcanizado com carga (c), dois estágios de reação são evidentes, o primeiro entre 250 e 350 °C, com uma perda de massa de 18% e o segundo, entre 350 e 480 °C, com perda de ~ 43% de massa. O primeiro estágio se deve a decomposição da alumina tri-hidratada, que ocorre em temperaturas acima de 200 °C, formando óxido de alumínio e vapor de água, de acordo com a reação 32.

$$2\ Al(OH)_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 3\ H_2O \qquad (32)$$

Este efeito de resfriamento associado com a troca química é responsável pelas propriedades de retardante de chama da alumina tri-hidratada.

O segundo estágio está associado com a degradação do polímero. Acima de 520 °C, restam 39% de resíduos relativos ao óxido de alumínio e caolin não oxidado.

Ainda na figura 23 mostram-se as curvas para as amostras envelhecidas por 500 horas. Mudanças na estabilidade térmica das amostras vulcanizadas com e sem carga são pouco perceptíveis por esta técnica, quando comparadas àquelas não envelhecidas. Para o vulcanizado sem carga e envelhecido (b), observa-se um aumento na faixa de temperatura onde se dá o rápido decaimento de massa, entre 420 e 500 °C, e uma porcentagem de resíduos de 1 a 2% maior que o polímero não envelhecido, acima de 520 °C. Para o EPDM com carga e envelhecido (c), o termograma mostra uma variação na faixa de temperatura onde ocorre o primeiro estágio de reação, aumentando em 15 °C quando comparado ao polímero com carga e não envelhecido.

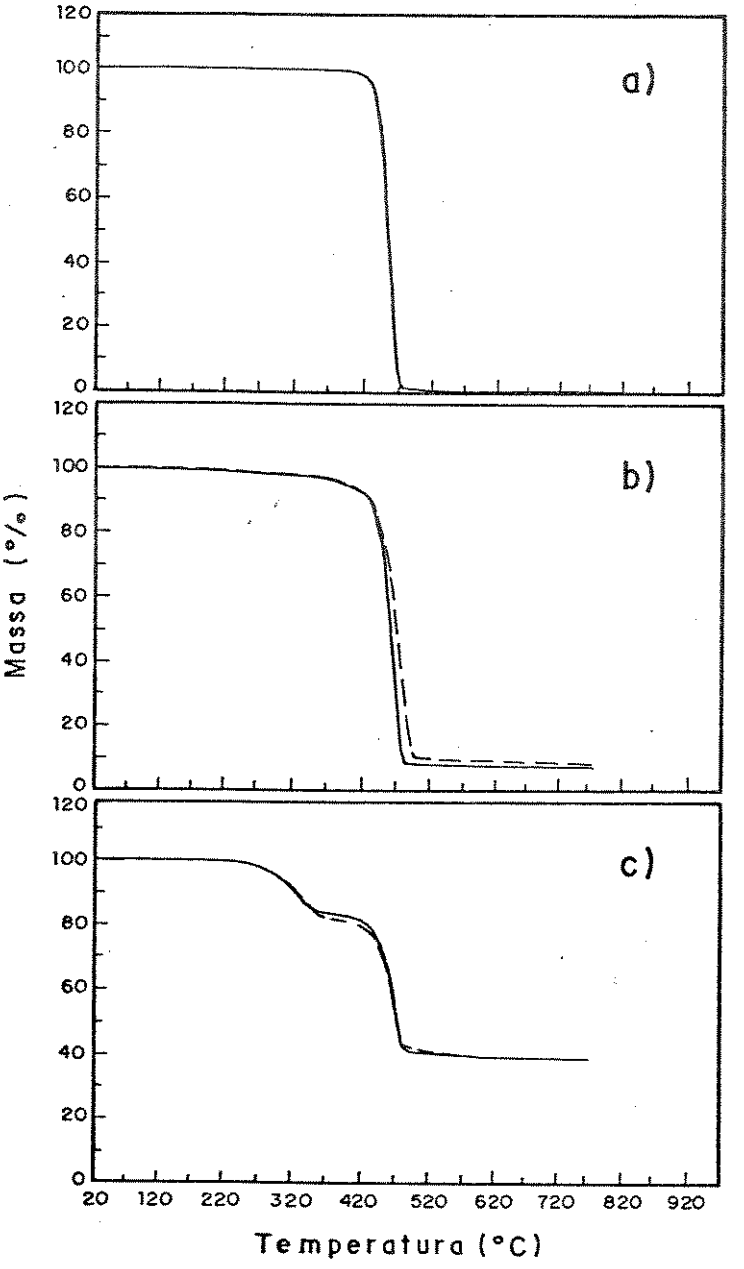


Figura 23. Curvas de TGA para amostras de EPDM cru (a), para o vulcanizado sem carga (b) e para o vulcanizado com carga (c). Amostras não envelhecidas (——) e envelhecidas por 500 horas de irradiação UV (— —).

O comportamento estável das amostras envelhecidas pode ser melhor visualisado na tabela 9. A temperatura inicial da perda de massa (Ti) e a temperatura onde começa a rápida inclinação de perda de massa (T_1) são as mesmas para as amostras envelhecidas ou não. A perda de massa entre Ti e T_1, ou seja W_1, não se altera. Esta corresponde à volatilidade de fragmentos de cadeia pequena.

Dados de termogravimetria derivativa (DTG) também mostram a relativa estabilidade do EPDM com o tempo de irradiação, sendo que a temperatura onde a taxa de perda de massa é máxima ($T_{máx}$), é constante. Desta tabela ainda pode-se observar que a borracha crua tem uma estabilidade térmica maior que as vulcanizadas, com o início da perda de massa somente a 395 °C. Acredita-se que o conteúdo de óleo no sistema de vulcanização seja responsável pelo início da perda de massa a temperaturas menores do que aquelas observadas para o EPDM cru.

Tabela 9. Dados termogravimétricos (TGA e DTG) para EPDM não envelhecido e envelhecido por 500 horas.

EPDM	Ti(°C)	T_1(°C)	W_1(%)	$T_{máx}$(°C)
cru	395	445	1	460
sem carga não envelhecido	200	440	3	460
sem carga envelhecido	200	440	4	460
com carga não envelhecido	245*	270	0	330
	350**	445	2	460
com carga envelhecido	245*	275	0	330
	360**	440	2	470

Onde (*) se refere ao primeiro estágio de decomposição,
(**) se refere ao segundo estágio de decomposição.

Experimentos isotérmicos permitem que se observem os estágios iniciais do processo de decomposição. A figura 24 apresenta as curvas de termogravimetria isotérmica para o

mostram a pouca desestabilização das amostras com o envelhecimento, comparando a perda de massa com o tempo de aquecimento a 300° C. Para a borracha sem carga não envelhecida (figura 24 a) há uma pequena perda de massa (~ 1,0%) nos primeiros 9 minutos de aquecimento, que permanece constante até o tempo final de medida. Após o envelhecimento fotoquímico há uma perda contínua de massa, num total de 2,5% até a tempo final de aquecimento. Para a borracha com carga (figura 24 b) observa-se uma maior perda de massa para a amostra não envelhecida nos primeiros 5 minutos de aquecimento isotérmico, após este tempo, a perda de massa para a amostra envelhecida é maior, sendo que depois de 18 minutos tem-se 14,5% de perda de massa contra 12,5% da amostra não envelhecida. Nesta temperatura, a perda de massa para a borracha com carga é maior do que para a borracha sem carga, pelo fato da alumina tri-hidratada começar a se decompor numa temperatura menor do que a usada na corrida isotérmica.

Na figura 25 estão mostrados os termogramas de DSC para a borracha crua (a), para o vulcanizado sem carga não envelhecido (b), para o vulcanizado sem carga envelhecido (c), para o vulcanizado com carga não envelhecido (d) e para o vulcanizado com carga envelhecido (e). O envelhecimento se deu por 500 horas através de irradiação UV. A curva 25a mostra um pico endotérmico máximo a 460°C e outros menores a 485 °C e 510 °C, que correspondem a decomposição do polímero com perda de massa e entalpia de -430 J/g. Uma exotérmica larga entre 150 e 400 °C sem perda de massa, também é observada.

As curvas 25b e 25c mostram um único pico endotérmico a 460 °C, com perda de massa, e entalpia de -497 J/g e -103 J/g, respectivamente. Um pico exotérmico entre 160 e 200 °C para a amostra não envelhecida e um pico entre 120 e 200 °C para a amostra envelhecida são observados.

As curvas 25d e 25e mostram dois picos endotérmicos, com perda de massa. O primeiro, devido a liberação de vapor de água na reação de decomposição da alumina tri-hidratada com considerável consumo de calor, a 320 °C. O segundo se refere a degradação da borracha a 460°C. Embora as

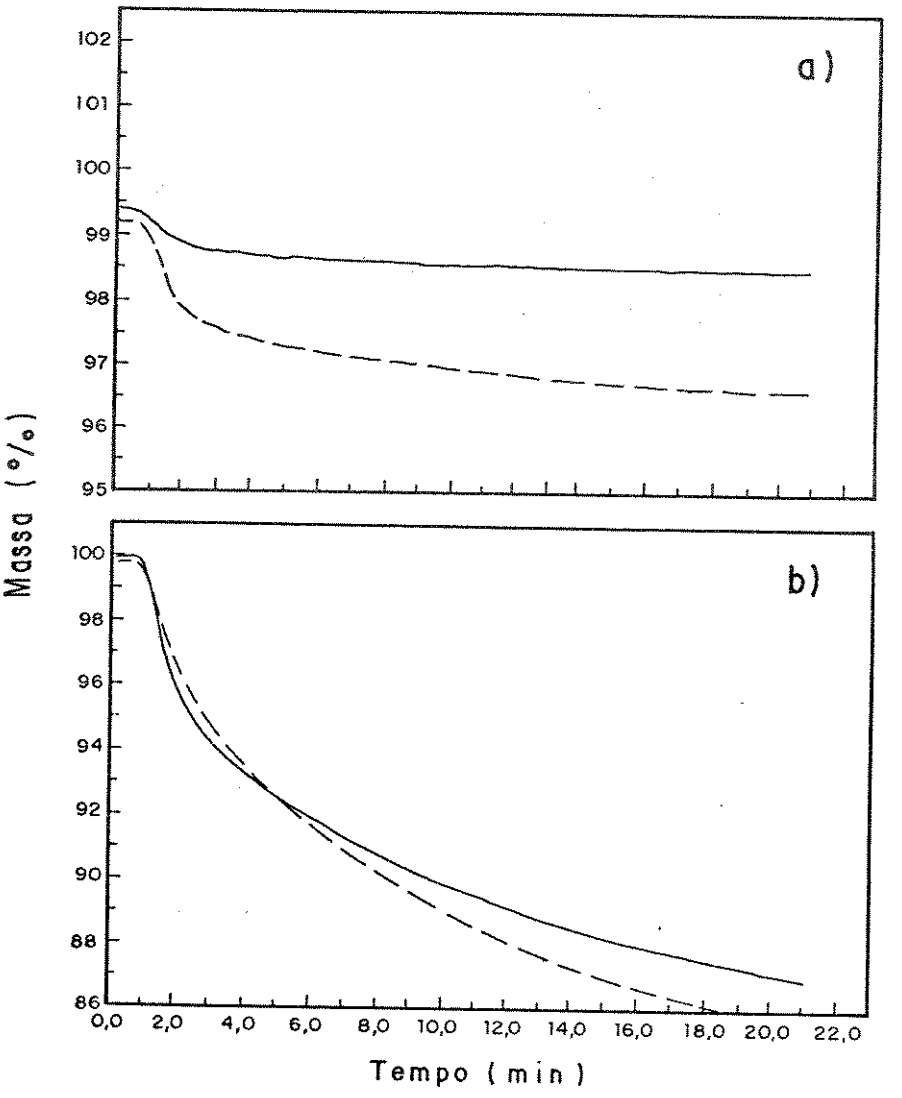


Figura 24. Curvas de TGA isotérmica a 300 °C para amostras de EPDM vulcanizado sem carga (a) e para EPDM vulcanizado com carga (b). Amostras não envelhecidas (——) e envelhecidas por 500 horas por irradiação UV (— —).

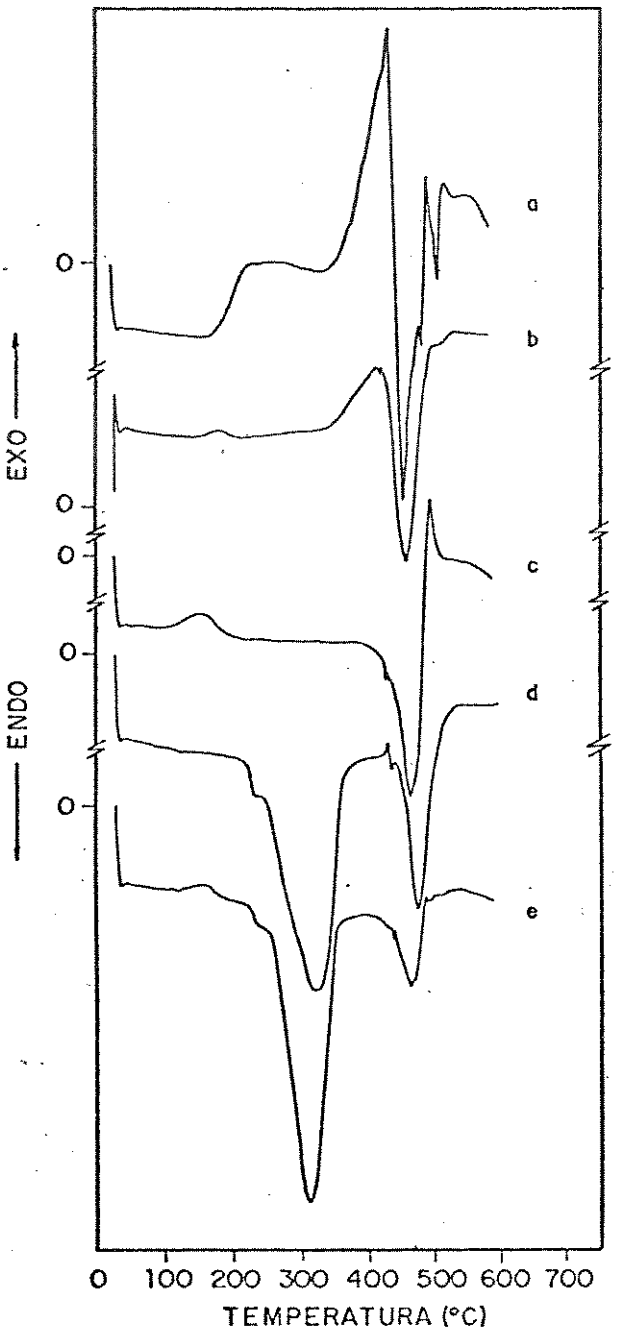


Figura 25. Termogramas de DSC para a borracha crua (a), vulcanizada sem carga não envelhecida (b) e envelhecida (c), vulcanizada com carga não envelhecida (d) e envelhecida (e). Envelhecimento por 500 horas através de luz UV.

temperaturas sejam similares para as taxas máximas nestes estágios, observa-se que a área sob os picos é diferente nestas curvas. Após o envelhecimento, a endotérmica a 320 °C torna-se mais pontiaguda e estreita , enquanto que a segunda endotérmica tem uma redução significativa na sua área. Esta mudança poderia estar representando que a camada superficial envelhecida, usada nestes experimentos de estabilidade térmica, estaria contendo mais carga do que borracha. Isto reforçaria as previsões anteriores sobre uma possível migração da carga do interior para a superfície do material devido à irradiação. As entalpias de -635 J/g e -221 J/g correspondem a amostra não envelhecida e de -431 J/g e -79 J/g para a amostra envelhecida.

Ambos os dados da análise térmica programada e isotérmica, demonstram claramente que o EPDM vulcanizado com ou sem carga, não sofre desestabilização térmica por envelhecimento com irradiação UV durante 500 horas. As duas técnicas, termogravimetria e calorimetria diferencial de varredura, indicam um único estágio de decomposição com o máximo em 460 °C para o EPDM sem carga e dois estágios endotérmicos com os máximos a 330 e 460 °C para o EPDM com carga. Deve ser levado em consideração que estes dados foram obtidos para uma atmosfera inerte, o que não condiz com as condições normais de uso, onde oxigênio está presente, e por isso devem ser analisados com cuidado. O aquecimento das amostras na presença de oxigênio provoca a combustão rápida, impedindo o acompanhamento das reações. O ideal seria uma mistura de O_2/N_2 onde se pudesse controlar a concentração de oxigênio usada.

Das medidas de DSC a baixas temperaturas, pode-se determinar as diversas transições que ocorrem na borracha. Para o EPDM não vulcanizado três transições são observadas nas temperaturas de -7,5 °C, -28 °C e -44,5 °C. A transição a -28 °C pode ser relacionada a transição β que ocorre nas seqüências de PE e a de -7,5°C pode se referir a transição β das unidades de PP atático.[2] A transição a -44,5 °C é, provalvemente, relacionada ao próprio terpolímero.

No vulcanizado com carga, transições a -55 °C e -35 °C são encontradas, além daquelas já citadas para o EPDM não

falta de mobilidade das cadeias, imposta pela carga. Após o envelhecimento de 500 horas por irradiação UV, somente duas transições, uma próxima a -55 °C e outra próxima a -35 °C, são observadas nitidamente. Isto pode estar indicando que a estrutura da macromolécula sofre alterações durante o envelhecimento.

Para o vulcanizado sem carga são encontradas transições, aproximadamente, nas mesmas temperaturas que para o EPDM não vulcanizado. Esta pequena diferença nas temperaturas encontradas pode ser devido aos componentes da mistura da vulcanização adicionados ao vulcanizado. Quando envelhecido, as temperaturas de transição aumentam em alguns graus.

A literatura reporta que para copolímeros de etileno-propileno, com proporção de 1:1, uma transição β ocorre a -60 °C. Esta transição tem todas as características de uma transição vítrea. Uma verdadeira Tg não é obtida, porque abaixo de 0 °C, copolímeros de etileno-propileno podem cristalizar e localizar artificialmente Tg a temperaturas mais altas.

É difícil relacionar os dados obtidos em nosso trabalho com os poucos que existem na literatura, pois as diversas possibilidades devido a diferentes composições e seqüências de distribuição levam a obtenção de dados diferentes.

IV.9. ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DA FRATURA POR MEV

Através do efeito de diversos tamanhos de pré-cortes na matriz polimérica foram realizados vários estudos para entender o mecanismo de ruptura de borrachas sob ação do calor e luz UV, usando-se MEV.[83,84,85] Para a borracha natural relata-se que há um tamanho crítico de corte, acima do qual, a resistência diminui abruptamente. EPDM e polibutadieno não mostraram um tamanho crítico de corte.[83]

A superfície das fraturas de EPDM vulcanizado com carga foi estudada sob condições normais e de envelhecimento fotoquímico por 500 horas, através de MEV. A barra sob as figuras representa a escala em μm. A figura 26 mostra a superfície da fratura de uma amostra de EPDM não envelhecida. São observadas diversas linhas de rasgamento espalhadas sobre a superfície,

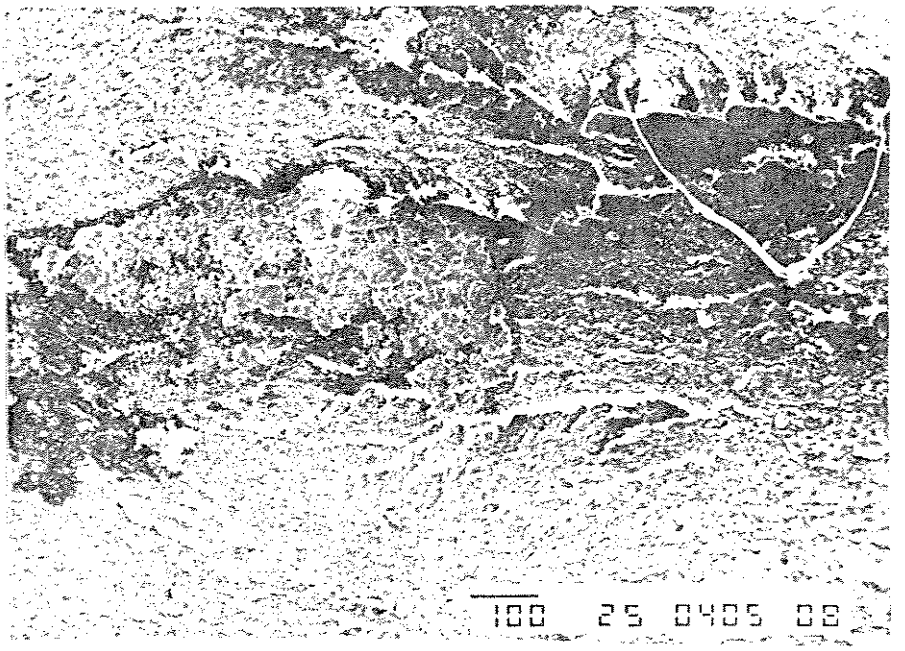


Figura 26. MEV da superfície da fratura do EPDM vulcanizado com carga não envelhecido.

Figura 27. MEV da superfície da fratura do EPDM vulcanizado com carga, envelhecido fotoquimicamente por 500 horas.

indicando que a fratura é iniciada em diversos pontos. Sob envelhecimento, a superfície se modifica (figura 27). Menos linhas de rasgamento e mais fissuras são observadas. As fissuras se originam na borda da amostra que sofreu irradiação, espalhando-se sobre toda a superfície. Ao lado destas fissuras aparecem algumas linhas de rasgamento. Pode ser observado, na figura 28, que a ruptura ocorre em camadas e perpendicularmente a força mecânica imposta.

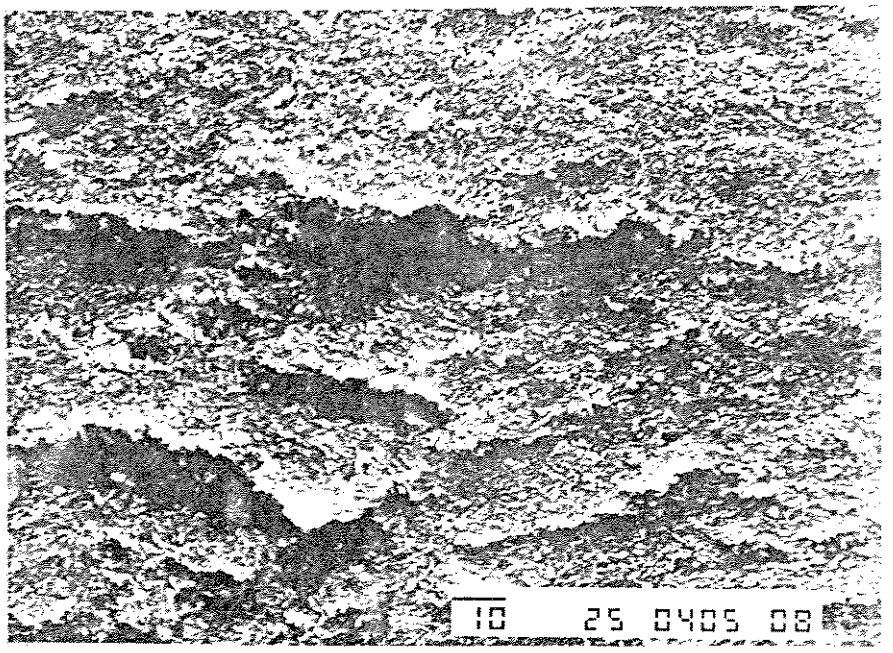


Figura 28. Ampliação da superfície da fratura do EPDM vulcanizado com carga, envelhecido por 500 horas.

As figuras 29 e 30 mostram uma ampliação do lado da superfície da fratura não irradiado e irradiado, respectivamente. O lado não irradiado (figura 29) apresenta uma superfície onde as partículas de carga se mostram praticamente soltas da fase elastomérica, indicando uma má dispersão da carga na matriz polimérica e uma pobre interação entre elas. Também pode-se notar que as partículas da alumina tri-hidratada são bastante irregulares.

O lado irradiado da fratura (figura 30) mostra que as partículas da carga tendem a se aglomerar e alinhar sob a ação da luz UV. A maior homogenidade na superfície representa o que já

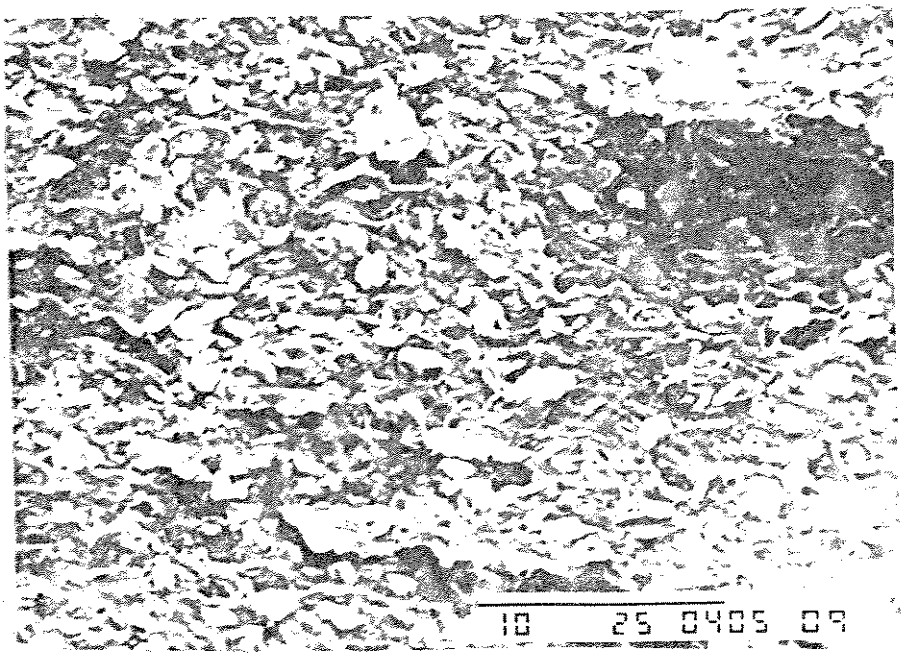


Figura 29. MEV do lado da superfície da fratura do EPDM vulcanizado com carga não irradiado.

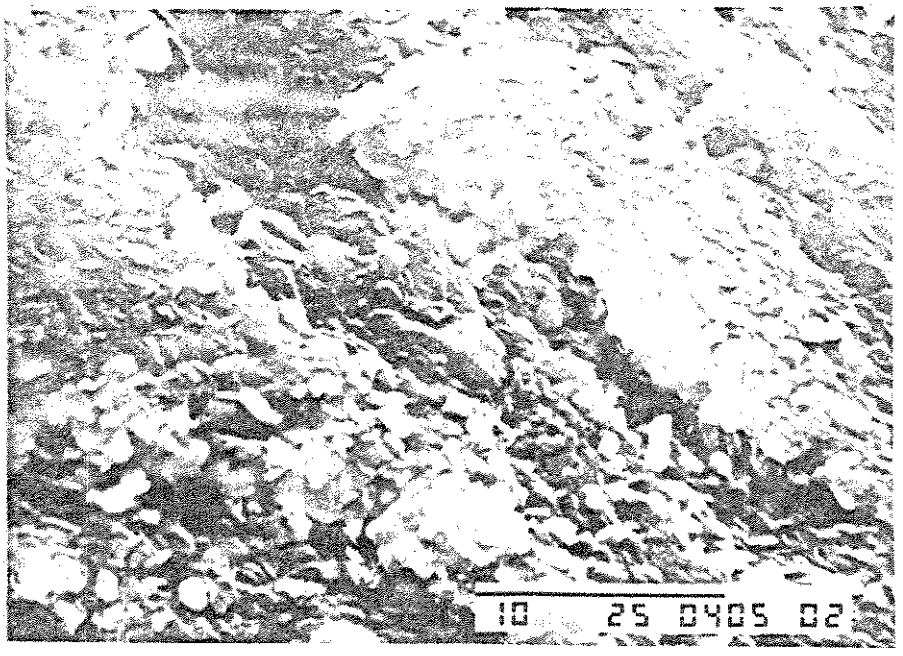


Figura 30. MEV do lado da superfície da fratura do EPDM vulcanizado com carga irradiado.

discutiu-se anteriormente, ou seja, uma migração da carga do interior para a superfície, onde uma aglutinação é mais perceptível. Pode-se observar pela microscopia que uma possível interação entre carga e matriz pode ocorrer pelo efeito da irradiação. Notam-se algumas rachaduras, em contraste ao lado não irradiado.

Das observações realizadas, pode-se dizer que vulcanizados com carga não envelhecidos têm a fratura ocasionada pela ocorrência de defeitos inerentes a própria matriz, enquanto que para os vulcanizados envelhecidos, a propagação e aparecimento de fissuras é acelerada pela luz UV.

V. CONCLUSÃO

Dos dados obtidos do estudo da degradação foto-oxidativa de filmes finos de EPDM a 365 nm, através de medidas espectroscópicas, pode-se concluir:

1. Filmes vulcanizados têm uma taxa de degradação maior do que aquela observada para filmes não vulcanizados. Este fato pode estar relacionado às reações que ocorrem paralelamente ao processo de cura, tais como, produtos gerados da decomposição do peróxido e das cisões de cadeia nas unidades de propileno. Estes produtos contêm grupos cromóforos que influenciam a etapa de iniciação de reações fotoquímicas em filmes vulcanizados;

2. O aumento na concentração de peróxido na vulcanização faz com que a densidade de reticulação entre as cadeias aumente. Porém, seu efeito sobre a taxa de formação de produtos de oxidação é pouco pronunciado na faixa de 3 a 9 phr;

3. A adição do sistema de estabilizantes: T 327 e I 1076, se mostrou eficiente na redução do índice de carbonila formado para o EPDM vulcanizado. O efeito de estabilização se torna maior, à medida que se aumenta a concentração de T 327. Um período de indução máximo é obtido com 0,8% de T 327 e 0,1% de I 1076;

4. I 1076 exerce um bom efeito estabilizante na degradação termo-oxidativa de filmes de EPDM vulcanizados.

Dos dados da análise térmica e da variação das propriedades mecânicas para os vulcanizados com e sem carga, após o envelhecimento fotoquímico, conclui-se:

5. Pelo menos dois processos competitivos ocorrem durante a irradiação: reticulações e cisões de cadeias. Para o EPDM com carga há predominância de reticulações e para o EPDM sem carga, predominam cisões de cadeia;

6. As reticulações, nas amostras com carga, ocorrem devido a baixa difusão de oxigênio no material ocasionada pela presença da carga. As reticulações originadas no interior do material fazem com que a

carga migre para a superfície. Esta migração é comprovada pelo aparecimento de uma cor esbranquiçada na superfície irradiada, pela variação na área das curvas de DSC relacionadas a decomposição da carga e do polímero, pelo decréscimo acentuado na tenacidade e pela MEV, que nos mostra a aglutinação de partículas da carga na superfície irradiada;

7. Durante o envelhecimento, as propriedades mecânicas de ruptura do EPDM com carga deterioram num grau maior que àquelas relativas ao EPDM sem carga. Isto evidencia o papel da carga como acelerador das reações foto-oxidativas;

8. Nossos dados mostram claramente que o tipo de envelhecimento, o dieno usado na polimerização e a carga são parâmetros importantes na alteração das propriedades mecânicas de ruptura;

9. A estabilidade térmica dos vulcanizados é mantida após 500 horas de irradiação UV;

10. A irradiação inicia e acelera a propagação de fissuras, que são responsáveis pela ruptura do polímero.

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(1) H.F.Mark, N.G.Gayland em *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, N.M.Bikales (ed.), John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967, Vol. 4, pg 359.

(2) F.P.Baldwin e G.Ver Strate, *Rubber Chem. Technol.*, 45 (1972) 709-881.

(3) *Plásticos em revista*, 310 (1987).

(4) C.Aubin e C.Houdret, *IEEE Trans. Elec. Insulat.*, EI-16 (1981) 290-296.

(5) W.Geissler, H.Zott e H.Heusinger, *Makromol. Chem.*, 179 (1978) 697-705.

(6) G.Kammel e R. Wiedenmann, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 57 (1976) 73-80.

(7) *Plásticos em revista*, 322 (1988).

(8) *Plásticos em revista*, 321 (1988).

(9) *Plásticos em revista*, 329 (1989).

(10) N.J.Turro, *Molecular Photochemistry*, W.A.Benjamin, New York, 1965, pg 1.

(11) W.Schnabel, *Polymer Degradation - Principles and Practical Applications*, MacMillan, New York, 1981, pg 95.

(12) J.L.Mateo, F.Catalina e R. Sastre, *Revista Plast. Modernos*, 391 (1989) 73-82.

(13) G.Geuskens em *Comprehensive Chemical Kinetics*, C.H.Bamford e C.F.H.Tipper (eds.), Elsevier, New York, 1975, V.14, pg 333.

(14) G.Scott, *J. Photochem.*, 25 (1984) 83-90.

(15) B.B.Cooray e G.Scott em *Developments in Polymer Stabilisation -2*, G.Scott (ed.), Applied Science Publishers, London, 1980, pg 53.

(16) G.Scott em *Developments in Polymer Degradation -1*, N.Grassie (ed.), Applied Science Publishers, London, 1977, pg 205.

(17) G.Geuskens, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 27 (1989) 85-96.

(18) G.Geuskens e M.S.Kabamba, *Polym. Degradation Stab.*, 4 (1982) 69-76.

(19) G.Geuskens e M.S.Kabamba, *Polym. Degradation Stab.*, 5 (1983) 399-401.

(20) G.Geuskens, M.S.Kabamba, F.Debie e G.Nedelkos, *Polym. Photochem.*, 5 (1984) 313-331.

(21) G.Geuskens e M.S.Kabamba, *Polym. Degradation Stab.*, 19 (1987) 315-323.

(22) J.A.Bousquet e J.P.Fouassier, *Polym. Degradation Stab.*, 5 (1983) 1133-133.

(23) J.A.Bousquet e J.P.Fouassier, *Angew. Makromol. Chem.*, 149 (1987) 45-53.

(24) J.A.Bousquet e J.P.Fouassier, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 22 (1984) 3865-3876.

(25) J.A.Bousquet e J.P.Fouassier, *J. Photochem.*, 20 (1982) 53-70.

(26) J.A.Bousquet, J.Faure e J.P.Fouassier, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 17 (1979) 1685-1700.

(27) J.A.Bousquet e J.P.Fouassier, *Angew. Makromol. Chem.*, 149 (1987) 19-43.

(28) B.Ranby, J.Hilborn, C.Y.Lie e Q.B.Jun, *Polym. Preprints*, 29 (1988) 526-527.

(29) J.Hilborn e B.Ranby, *Macromolecules*, 22 (1989) 1154-1159.

(30) M.A. De Paoli, *Polym. Degradation Stab.*, 21 (1988) 277-283.

(31) E.R.Duek, V.F.Juliano, M.Guzzo, C.Kascheres e M.A. De Paoli, *Polym. Degradation Stab.*, 28 (1990) 235-248.

(32) D.M.Wiles e D.J.Carlsson, *Polym. Degradation Stab.*, 3 (1980) 61-72.

(33) G.Scott, *Br. Polym. J.*, 16 (1984) 271-283.

(34) D.J.Carlsson, A.Garton e D.M.Wiles em *Developments in Polymer Stabilisation -1*, G.Scott (ed.), Applied Science Publishers, London, 1979, pg 219.

(35) G.Scott em *Developments in Polymer Stabilisation* -7, G.Scott (ed.), Elsevier Applied Science Publishers, London, 1984, pg 65.

(36) S.Al-Malaika e G.Scott em *Degradation and Stabilisation of Polyolefins*, N.S.Allen (ed.), Applied Science Publishers, London, 1983, pg 296.

(37) N.S.Allen em *Degradation and Stabilisation of Polyolefins*, N.S.Allen (ed.), Applied Science Publishers, London, 1983,

pg 337.

(38) H.J.Heller e H.R.Blattmann, *Pure Appl. Chem.*, 30 (1972) 145-163.

(39) J.Lucky, *Polym. Photochem.*, 6 (1985) 273-291.

(40) A.J.C.Padrón, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 49 (1989) 1-39.

(41) K. Schwarzenbach em *Plastics Additives Handbook*, R.G.Gachter e H.Müller (eds.), Hanser Publishers, Munique, 1985, pg 7.

(42) A.Y.Coran, *Chemtech*, (1983) 106-116.

(43) F.W.Billmeyer, *Textbook of Polymer Science*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1984, pg 506.

(44) D.L.Hertz, *Chemtech*, (1986) 444-447.

(45) J.R.Dilloefer, 103º Reunião da Divisão de Borrachas da American Chemical Society, maio 1973, tradução parcial da apresentação.

(46) B.Williams, *Rubber World*, (1981) 28-35.

(47) Informativo interno ID-PRC-1, Pirelli S/A.

(48) J.P.Van Drumpt, *Rubber World*, 197 (1988) 33-41.

(49) A.L.Berg em *Plastics Additives Handbook*, R.G.Gachter e H.Müller (eds.), Hanser Publishers, Munique, 1985, pg 649.

(50) R.C.Keller, *Rubber Chem. Technol.*, 61 (1988) 238-254.

(51) F.P.Balwin, P.Borzel, C.A.Cohen, H.S.Makowski e J.P.Van de Castle, *Rubber Chem. Technol.*, 43 (1970) 522-548.

(52) L.D.Loan, *Rubber Chem. Technol.*, 40 (1967) 149-176.

(53) J.E.Mark, *Rubber Chem. Technol.*, 55 (1982) 762-767.

(54) E.A.Collins, J.Bares e F.W.Billmeyer Jr., *Experiments in Polymer Science*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1973, pg 305.

(55) H.G.Elias, *Macromolecules - 1*, Plenum Press, New York, 1977, pg 421.

(56) Referência 43, pg 246.

(57) F.Rodriguez, *Principles of Polymer Systems*, Hemisphere Publishing Inc., New York, 1982, pg 243.

(58) D.S.Ogunniyi, *Elastomerics*, 120 (1988), 24-27.

(59) A.W.Bosshard e H.P.Schlumpf em *Plastics Additives Handbook*, R.G.Gachter e H.Müller (eds.), Hanser Publishers, Munique, 1985, pg 397.

(60) R.M.Aseeva e G.E.Zaikov em *Developments in Polymer Stabilisation -7*, G.Scott (ed.), Elsevier Applied Science Publishers, London, 1984, pg 233.

(61) M.T.C.-Blanot, M.Nardin, J.B.Donnet e E.Papirer, *J. Mater. Sci.*, 24 (1989) 641-648.

(62) Referência 55, pg 373.

(63) R.H.Still em *Developments in Polymer Degradation - 1*, N.Grassie (ed.), Applied Science Publishers, London, 1977, pg 1.

(64) J.Chiu em *Polymer Characterization by Thermal Methods of Analysis*, J.Chiu (ed.), Marcel Dekker Inc., New York, 1974, pg 3.

(65) M.A.De Paoli, Tese de Livre Docência, UNICAMP (1982), pg 61.

(66) E.A.de Rezende, Tese de Mestrado, UNICAMP (1988), pg 39.

(67) P.J.Flory e J.Rehner, *J.Chem.Phys.*, **11** (1943), 512-520.

(68) R.M..Silverstein, G.C.Bassler, T.C.Morril, *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, Editora Guanabara, Rio de Janeiro, 1979, pg 65.

(69) A.Jevanoff, R.Arnaud e J.Lemaire, *Polym. Degradation Stab.*, **15** (1986) 205-218.

(70) S.K.Laurence Li e J.E.Guillet, *Macromolecules*, **17** (1984) 41-50.

(71) S.K.Laurence Li e J.E.Guillet, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **18** (1980) 2221-2238.

(72) D.J.Carlsson e D.M.Wiles, *Macromolecules*, 2 (1969) 587-591.

(73) G.W.Ewing, *Métodos Instrumentais de Análise Química*, Edgard Blucher Ltda, USP, 1972, V.1, pg 116.

(74) L.D.Loan, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2 (1964),3053-3066.

(75) M.Capla e E.Borsig, *Eur. Polym. J.*, **16** (1980), 611-613.

(76) G.R.Hammed, *Rubber Chem. Technol.*, 56 (1983), 244-251.

(77) K.C.Baranwal e G.A.Lindsay, *Rubber Chem. Technol.*, **45** (1972) 1334-1346.

(78) M.Raab, L.Kotulák, J.Kolarik e J.Pospisil, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27 (1982) 2457-2466.

(79) V.R.Landi e E.K.Easterbrook, *Polym. Eng. Sci.*, **18** (1978) 1135-1143.

(80) Y.Nakase e I.Kuriyama, *IEEE Trans. Elec. Insulat.*, EI 18 (1983) 78-81.

(81) Y.Nakase e M.Ito, *IEEE Trans. Elec. Insulat.*, EI 16 (1981) 528-532.

(82) A.S.Deuri e A.K.Bhowmick, *Polym. Degradation Stab.*, 16 (1986) 221-239.

(83) A.S.Deuri e A.K.Bhowmick, *J. Appl. Polym. Sci.*, 35 (1988) 327-343.

(84) A.S.Deuri e A.K.Bhowmick, *J. Mater. Sci.*, 22 (1987), 4299-4306.

(85) G.E.Schoolenberg, *J. Mater. Sci.*, 23 (1988), 1580-1590.