

EPDM COM TECNOLOGIA "INSITE"

Parte 1

APRESENTAÇÃO

Os desafios enfrentados e suportados pelo mundo industrial nestas últimas décadas, provocados principalmente pelo impacto desconfortável, porém sadio, de um realinhamento dos paradigmas, para uma nova consciência, a da "globalização", podem ser considerados como sem precedentes, ou quase iguais aos efeitos históricos causados pelas mudanças de eras.

Sem dúvidas, o domínio da velocidade de comunicação foi um dos maiores estúpeis, desta revolução. O fato de podermos ter o mundo em nosso escritório, nos instiga ao consumismo desenfreado, buscando sempre a melhor qualidade pelo menor preço, originando daí o fenômeno da competitividade.

Para adequar-se a esta nova realidade de mercado, as empresas industriais, de modo geral, quase sempre arrastadas pela energia das locomotivas chamadas "montadoras automotivas", em constante vanguarda, extrapolam seus mais singulares e íntimos recursos, buscando atender as crescentes exigências impiedosamente impostas.

Destes esforços, muitas vezes conjuntos, saltam novas idéias, novos materiais, novas tecnologias e conceitos que promovem avanços extraordinários, antes inimagináveis,

consumando então à teoria filosófica que diz: **Somente o desconforto ou desequilíbrio é que geram o progresso.**

Na indústria da borracha, não é diferente, desde as grandes corporações até os mais humildes remanescentes dos turbilhões da reengenharia de mercado, o refrão que se ouve é sempre o mesmo, seja; "Qualidade/Preço/Prazo", expressão já exaustivamente proferida por W. Edwards Deming há quase três décadas.

A DuPont Dow Elastomers na pesquisa de novas tecnologias e desenvolvimento de novos produtos, como o recente caso do EPDM (denominado NORDEL IP) produzido com catalizadores metalocênicos "Tecnologia Insite", considerado o "Estado da Arte".

Esta matéria técnica visa exatamente fornecer informações sobre os diferenciais dos EPDM's "NORDEL IP" comparativamente aos já conhecidos ou convencionais.

Aproveitamos para oferecer aos nossos leitores, uma ampla gama de informações sobre o assunto, "EPDM" com o objetivo de uma breve reciclagem dos conhecimentos, uma vez que as extensas atribuições do dia-a-dia quase que apagam de nossa memória até os conceitos mais básicos.

1 - HISTÓRICO GERAL

Ao que se conhece, a história dos elastômeros de Etileno-Propileno data de 1951, quando da descoberta de uma nova classe de catalizadores à base de Alumínio-Vanádio, pelo pesquisador Karl Ziegler. Baseando-se nesta recente descoberta, o pesquisador Giulio Natta, utilizando de tal classe de catalizador produziu um polipropileno de alto peso molecular.

Um significativo passo para a indústria da borracha, foi o trabalho de Giulio Natta, e sua equipe, usando a mesma classe de catalizadores conseguindo um sistema capaz de produzir copolímeros de Etileno-Propileno amórfos com características elastoméricas. Os pesquisadores Ziegler e Natta foram contemplados com o Prêmio Nobel de Química em 1963 por estas significantes descobertas.

As primeiras produções de copolímeros de Etileno-Propileno, em larga escala para comercialização ao mercado de borracha datam do início dos anos 60, em que, na época os produtores eram as empresas: Exxon, Enichem, E.I Du Pont de Nemours e Uniroyal. Nos seguintes 20 anos, diversos outros produtores instalaram suas plantas, explorando um constante crescimento do mercado, que vem se expandindo até os dias atuais.

2- INTERESSE INDUSTRIAL PELO COPOLÍMERO

Elastômeros de Etileno-Propileno apresentam um excelente balanço entre performance técnica e custo (relação custo-benefício), talvez um dos tipos de elastômero mais interessante, neste aspecto, entre os elastômeros de maior consumo no mercado.

As principais características que tornam interessante o uso dos EPDM's, principalmente no setor automotivo, onde a performance técnica dos artefatos versos preço, são fatores determinantes; são as excelentes propriedades de resistência ao calor, envelhecimento,

resistências mecânicas, resistência ao ozônio e à oxidação, e ainda, por ser uma família de elastômero que permite ser largamente estendida com cargas e plastificantes, somado à grande facilidade de processamento.

3 - DESCRIÇÃO BÁSICA GERAL DOS EPM's e EPDM's

Basicamente, os elastômeros de Etileno-Propileno referem-se a dois grupos diferentes de polímeros, porém, da mesma família; os EPM's e os EPDM's.

As letras que denominam estes tipos de polímeros significam: (conforme ASTM, IISRP e ISO).

E = Etileno
EPM P = Propileno
M = Tipo de estrutura
(Polimetileno [(-CH₂) x -])

E = Etileno
EPDM P = Propileno
D = Dieno
M = Tipo de estrutura
(Polimetileno [(-CH₂) x -])

Os EPM's são dipolímeros (dois monômeros) oriundos da copolimerização dos monômeros de Etileno e Propileno. Os EPDM's são terpolímeros (três monômeros) oriundos da copolimerização dos monômeros de Etileno, Propileno, e um não conjugado Dieno, ou seja, este último monômero está presente no copolímero, em menor quantidade, porém, não participa da cadeia estrutural principal.

A estrutura molecular principal dos polímeros de Etileno-Propileno, de origem hidrocarbônica, apresenta cadeias completamente saturadas, ou seja, sem nenhuma dupla-ligação; o que permite a este tipo de borracha oferecer uma excelente resistência ao ozônio, intemperismo, calor, à oxidação, e a fluídos polares.

A figura 1, mostra a estrutura molecular básica de copolímeros de Etileno-Propileno.

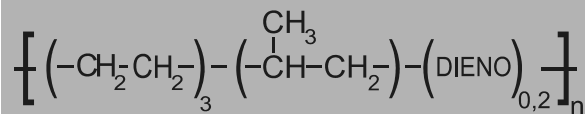


FIGURA 1

Como já mencionado, o copolímero de EPM não contém Dieno (terceiro monômero) na cadeia polimérica, assim sendo, compostos produzidos com este tipo de borracha requer sistemas de vulcanização com ingredientes que liberam radicais livres, como os peróxidos orgânicos, por exemplo. Assim podemos afirmar que os EPM's somente vulcanizam por meio da adição de peróxidos orgânicos em suas composições.

Os compostos produzidos com polímeros de EPDM permitem que a vulcanização ocorra também com o emprego de enxofre e ou doadores de enxofre.

Os copolímeros de EPDM apresentam uma pequena insaturação (duplas-ligações) residual, encontrada perifericamente à cadeia molecular principal e é esta insaturação pendente que conduz a vulcanização por meio de enxofre, mais aceleradores. A referida insaturação no EPDM é devido ao Dieno (terceiro monômero).

4 - CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS POLÍMEROS DE ETILENOPROPILENO

Observando-se o diagrama da norma ASTM-D-2000/SAE J - 200, referente à classificação dos elastômeros de acordo com a resistência ao calor e ao óleo (tipo e classe), podemos classificar os EPM's / EPDM's como polímeros com boa resistência ao calor, porém, de baixa resistência ao óleo. Dentre as borrachas comumente comercializadas, os polímeros de Etileno-Propileno são os que apresentam menor peso específico, de aproximadamente 0,86 kg/dm³.

As propriedades estruturais do polímero de Etileno-Propileno, como; Viscosidade, Distribuição do peso molecular, Cristalinidade, Distribuição das unidades de

monômeros (blocos), e possíveis ramificações, influenciam diretamente nas características dos artefatos vulcanizados, bem como, na processabilidade do composto. Estas propriedades estruturais são obtidas e controladas através das condições de polimerização do produto, seja; variando os parâmetros da reação de polimerização, consegue-se uma grande variação das ditas propriedades estruturais do polímero, obtendo-se assim, produtos apropriados para cada aplicação.

Basicamente as principais propriedades controladas dos copolímeros de Etileno-Propileno para processamento e produção de artefatos vulcanizados são:

Peso Molecular (Viscosidade Mooney);

Proporção entre Etileno e Propileno;

Distribuição do Peso Molecular;

Conteúdo e Teor de Dieno;

Polímero estendido em óleo (ou não estendido).

5 - INFORMAÇÕES GERAIS BÁSICAS DA PRODUÇÃO DOS POLÍMEROS DE ETILENOPROPILENO

A obtenção dos polímeros de Etileno-Propileno normalmente ocorre pelo processamento em solução, porém, alguns fabricantes utilizam sistema de polimerização por suspensão, e ainda, em tecnologias mais modernas, são usados processos de polimerização em solução com algumas modificações específicas. Durante o processamento de polimerização, quantidades de pequenas partículas são continuamente formadas, sendo que, o emprego de catalizadores tipo Ziegler-Natta (Alumínio-Vanádio), ou tipo Metalocenos (Tecnologia DuPont Dow Elastomers) controlam as reações físico-químicas, bem como, as propriedades estruturais do polímero. Também, durante a finalização do processamento de polimerização, algumas vezes, antioxidantes são adicionados como estabilizadores, e ainda, pode ser adicionado óleo com extensores, no caso da produção com catalizadores tipo Ziegler Natta. A tecnologia de polimerização com catalizadores tipo Metalocenos é extremamente recente, o que torna-se interessante um conhecimento mais aprofundado bem como algumas comparações com o processamento via Ziegler Natta.

No Processamento de Polimerização em Solução Típico", observamos a alimentação do reator com as matérias primas básicas, seja Etileno, Propileno, Monômero de Dieno e o catalizador tipo Ziegler Natta.

Um sistema de resfriamento controla a temperatura durante a reação de polimerização. Monômeros não combinados e solvente são recuperados pelo sistema, e reutilizado no processo. O copolímero de Etileno-Propileno - (Dieno) e conduzido na sequência, para um processo de lavagem onde é retirado o excesso de catalizadores não participante da reação de polimerização.

No estágio da lavagem, algumas vezes são adicionados os antioxidantes e ou óleo extensores. Após a lavagem o copolímero passa por um processo de secagem para eliminar a umidade, e em seguida, ocorre a extrusão para peletização e posterior embalagem. Normalmente, neste processamento de polimerização, o catalizador é adicionado em excesso, para se conseguir resultados satisfatórios na copolimerização.

Embora um controle preciso de todo processamento de polimerização seja observado, a classificação dos graus obtidos somente é confirmada no último estágio do processamento, após análises qualitativas.

No Processo de Polimerização em Solução Modificado", apresenta a primeira fase, similar ao já comentado acima, seja, alimentação do reator com as matérias primas básicas; Etileno-Propileno, Monômeros de Dieno e o catalizador tipo Metalocênico. O emprego deste tipo

de catalizador, devido sua altíssima eficiência, permite que sejam suprimidas partes dos estágios finais da obtenção do copolímero, pois, o polímero produzido não necessita passar pelos estágios de lavagem e secagem, seguindo diretamente para a extrusora de peletização e depois embalagem.

Antes de concluirmos o raciocínio sobre a polimerização do EPDM, é interessante um breve comentário sobre o que são os catalizadores Metalocênicos.

Recentemente a Companhia Dow Chemical, desenvolveu uma tecnologia de produção de catalizadores organometálicos que foi denominada como: "Tecnologia INSITE". Este novo catalizador é oriundo da combinação sinérgica de elementos químicos como: Titâneo, Zircônio, Háfnio, Carbôno, Silício, Nitrogênio, Fósforo, entre outros.

Em 1997 a DuPont, divisão elastômeros, associou-se à Dow Chemical fundando uma nova companhia, a DuPont Dow Elastomers, e a partir de então, esta nova companhia iniciou a produção de polímeros de Etileno-Propileno usando a "Tecnologia INSITE", sendo o produto denominado de "NORDEL IP".

Entre os benefícios do emprego desta nova tecnologia, na produção do EPDM - "Nordel IP", está a altíssima eficiência do catalizador, sendo possível produzir mais de 1.000.000 de gramas de EPDM com 1 gramo de catalizador, comparati-

vamente, o catalizador convencional (tipo Ziegler-Natta) produz de 500 a 1000 gramas de EPDM para cada 1 gramo de catalizador. O que faz o catalizador metalocênico quimicamente diferente é sua arquitetura molecular geométrica.

É esta arquitetura molecular geométrica que aumenta a exposição do metal ativo apresentando grande rendimento no processo de polimerização, e ainda, melhorando muito as propriedades mecânicas do polímero produzido.

O ângulo de ligação molecular que se abre devido a este tipo de catalizador é único, para catalizadores da "Tecnologia INSITE" tornando possível criar uma grande uniformidade de toda a estrutura polimérica, e ainda, um preciso controle da distribuição do peso molecular no copolímero.

Como a arquitetura molecular geométrica oferece ângulos de ligação tão grande quanto 115°, isto proporciona exposição dos metais ativos bastante larga e uniforme para reagir com os monômeros, conseqüentemente, a reatividade de grandes monômeros como os do Octeno, Etilideno Norborneno (ENB) ou Estireno, é extremamente grande.

Este breve conhecimento sobre a "Tecnologia INSITE" nos permite entender porque os EPDM's polimerizados utilizando catalizadores metalocênicos apresentam características singulares como as mostradas a seguir:

Consistência das propriedades lote a lote; repetibilidade dos resultados;

Permite projetar e desenhar a estrutura molecular e suas características antes de produzir o polímero;

Total controle da reologia durante a polimerização;

Polímero extremamente limpo, livre de catalizador e ou metais residuais;

Altíssima eficiência no rendimento da quantidade de polímero produzido por gramo de catalizador;

Polímero totalmente livre de umidade, pois, não necessita de lavagem no último estágio de polimerização;

Baixíssimo teor de materiais voláteis;

Baixíssimo odor (sem cheiro);

Os catalizadores convencionais permitem a copolimerização dos três tipos de Dieno (DCPD, 1,4 HD e ENB).

A "Tecnologia INSITE" somente permite a combinação do ENB ao EPDM.

A variação do teor de Etileno nos EPDM's produzidos com catalizadores convencionais é de 50 a 75% em peso; os catalizadores Metalogênicos permitem, de 40 a 80% de Etileno.

A variação no teor de Dieno ENB é de 0 a 12% (para catal. Conv.) e 0,5 a 10% para catal. Metalogênicos.

Catalizadores convencionais produzem distribuição do pelo molecular de estreita à muito larga. Os metalogênicos

produzem de estreita a larga, nos EPDM's .

As características intrínsecas básicas de cada grau de EPDM, em específico, podem ser conseguidas através de literaturas técnicas desse material ou de seus respectivos fabricantes.

6 - TIPO E CONTEÚDO DE DIENO NOS POLÍMEROS DE ETILENOPROPILENO.

Conforme já mencionado, os EPM's, são dipolímeros de Etileno-Propileno, não contendo Dieno em sua estrutura molecular. Na polimerização deste material, o catalizador conduz a uma distribuição uniforme das unidades de monômero ao longo de toda cadeia estrutural. Os EPM's não possuem insaturação residual, seja, são totalmente saturados.

O emprego dos EPM's na indústria de artefatos vulcanizados é bastante pequeno comparativamente ao emprego dos EPDM's.

Os EPM's somente podem ser vulcanizados com adição de peróxidos orgânicos nas composições, e, os artefatos assim vulcanizados exibem muito boas propriedades de flexibilidade, elasticidade, alta resiliência e resistência ao calor.

Os EPDM's são terpolímeros contendo um Dieno não-conjugado como terceiro monômero.

Este Dieno-não-conjugado à cadeia molecular principal, é que permite que ocorra a vulcanização através do enxofre, no composto.

O não-conjugado Dieno, dos EPDM's tem duas duplas ligações (insaturação), porém, uma é integrada na polimerização, tornando assim possível proporcionar uma vulcanização perfeita em determinadas posições da estrutura polimérica sem afetar a cadeia molecular principal, que é totalmente saturada.

Normalmente três tipos diferentes de Dienos são usados como terceiro monômero na produção dos EPDM's; são eles:

- DCPD = Diciclopentadieno;**
- 1,4 HD = 1,4 Hexadieno;**
- ENB = Etilideno-Norborneno**

Em um composto de EPDM vulcanizado por enxofre, a densidade de crosslink (Densidade de reticulações), bem como, a velocidade de vulcanização dependem diretamente do tipo e teor de Dieno contido no copolímero. O aumento no teor de Dieno proporciona menor tempo de Scorch, vulcanização mais rápida, menor deformação permanente à compressão, maiores tensões (tração, rasgamento) e módulos, e menor alongamento, ao artefato vulcanizado.

O Dieno tipo ENB proporciona velocidade de vulcanização muito rápida e alta densidade de "crosslink" nos compostos vulcanizados por enxofre.

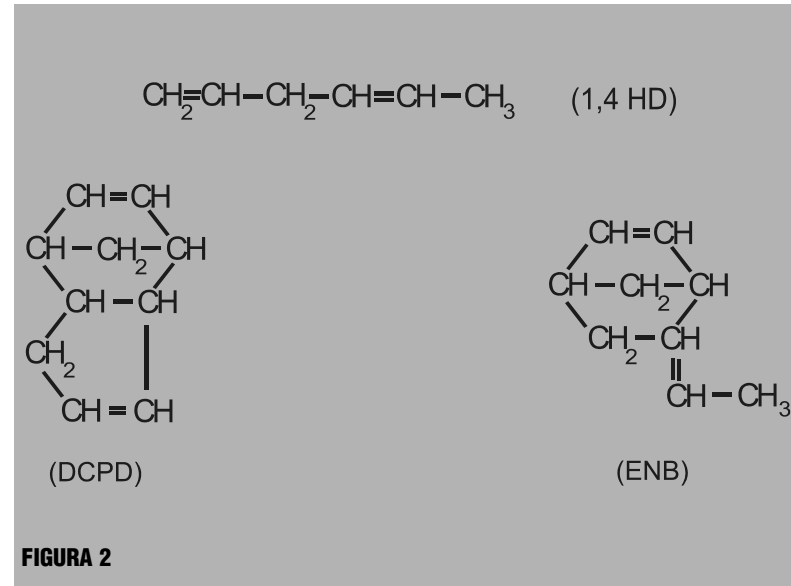


FIGURA 2

Fórmula da estrutura química de cada um dos Dienos.

Durante os processamentos de polimerização dos copolímeros de EPDM, o Dieno tipo ENB ainda promove significativa redução das ramificações estruturais, sendo atualmente o tipo de Dieno mais largamente usado pelos produtores de EPDM, em todo o mundo. O copolímero de EPDM que contém como terceiro monômero o Dieno tipo DCPD vulcaniza-se muito lentamente, através do enxofre. As duplas ligações deste tipo de Dieno são demasiadamente estáveis, e por isso, bem menos reativas com o enxofre, obtendo-se com isso, artigos vulcanizados com ótima resistência no envelhecimento.

Os EPDM's desta categoria possuem excelentes propriedades de cura por meio de peróxidos orgânicos, sendo que com este sistema de cura, não são produzidas as nitrozaminas (tóxicas) durante a vulcanização. O DCPD proporciona a produção de ramificações na estrutura molecular dos EPDM's. Compostos formulados usando EPDM's cujo terceiro monômero é o Dieno tipo 1,4 HD, apresenta, quando vulcanizados por enxofre, uma velocidade de vulcanização intermediária entre os EPDM's com ENB e o DCPD. O 1,4 HD oferece aos EPDM's uma estrutura bastante linear. Comparativamente, a grosso modo, podemos dizer que EPDM's contendo ENB é 1,2 vezes mais energético que os EPDM's que contém 1,4 HD como terceiro monômero, e 1,8 vezes mais energético que os EPDM's que contém DCPD

Os valores comparativos são aproximados e apenas referenciais, foram obtidos usando uma mesma formulação com o mesmo sistema e condições de vulcanização, somente modificando o tipo de Dieno do EPDM empregado.

Vale também informar que EPDM's contendo qualquer dos tipos de Dieno (ENB, 1,4 HD ou DCPD) vulcanizam-se perfeitamente com a adição de peróxidos orgânicos em suas composições.

As pequenas quantidades de duplas ligações (insaturação) produzidas nos EPDM's, por qualquer dos tipos de Dieno, (como estudado acima) são quase totalmente reticuladas pelo enxofre durante a vulcanização, sendo que, alguns possíveis radicais livres que ainda restarem, mesmo que atacados por agentes oxidantes ou ozonantes, não afetarão a cadeia polimérica principal do elatômero vulcanizado, assim sendo, muito raramente são usados ingredientes de proteção em compostos de EPDM, para artefatos em geral.

7 - PROPORÇÃO ENTRE ETILENO E PROPILENO NO EPDM

Durante o processamento de polimerização do EPDM, a proporção entre Etileno-Propileno pode ser estabelecida e controlada, dando origem a uma ampla gama de diferentes graus deste copolímero, com variadas proporções entre tais monômeros. Comercialmente podemos encontrar copolímeros de EPDM com proporções Etileno-Propileno variando desde 40 / 60% até 80 / 20%, respectivamente.

Copolímeros de EPDM com baixo teor de Etileno (menor que 60%)

são tecnicamente considerados como sendo amórfos. Estes graus de EPDM são de fácil processamento em Banbury e ou Cilindro Aberto, também oferecem maior facilidade de moldagem por transfeência ou injeção.

Os EPDM's amorfos apresentam características de maior elasticidade, menor nervo, maior resistência ao rasgo a quente, porém, as propriedades físicas dos artefatos vulcanizados são ligeiramente inferiores, assim como o "Green Strength" (resistência à tração do composto cru).

Devido à baixa-polaridade, característica intrínseca dos EPDM's e a natureza amorfa de diversos graus deste copolímero, compostos de vidamente formulados oferecem ótimas propriedades para isolamento elétrico, além de muito boa resistência à flexão em baixas temperaturas, podendo atingir até - 60°C de ponto de transição vítrea.

Copolímeros de EPDM com mais alto teor de Etileno na estrutura (maior que 60%), tendem a ser semi-cristalinos, característica que se acentua à medida que o teor de tal monômero vai aumentando.

Os EPDM's que apresentam certa semi-cristalinidade na estrutura polimérica tendem a apresentar maior termoplasticidade, e também maior nervo, assim sendo, o processamento de mistura do composto torna-se sensivelmente melhorado quando elaborado em Banbury à temperatura ligeiramente mais ele-

vada (100 a 115°C). Copolímeros de EPDM desta categoria (maior teor de Etileno) oferecem melhor "Green Strength" à temperatura ambiente, admitem maiores quantidades de cargas e plastificantes nas composições, e quando devidamente formulados proporcionam ótimos artigos extrusados e calandrados.

Artefatos vulcanizados, produzidos com EPDM's semi-cristalinos apresentam maior resistência a ruptura, melhor módulo, maior resistência ao rasgamento em temperatura ambiente, menor resistência ao rasgamento a quente (se comparado com o EPDM amórfos) maior dureza, menor alongamento à ruptura, maior deformação permanente à compressão (os vulcanizados por enxofre) e um comportamento relativamente pobre de resistência à flexão em baixas temperaturas.

É bastante comum, na indústria de artefatos de borracha a prática de se misturar em proporções determinadas os EPDM's semi-cristalinos com amorfos, para obter-se propriedades específicas desejadas, tanto de processamento dos compostos, quanto dos artefatos vulcanizados.

8 - VISCOSIDADE MOONEY DOS EPDM'S

Os fabricantes de EPDM oferecem ao mercado uma ampla gama de graus deste copolímero com viscosidade Mooney que varia desde 15 até 90 Mooney, (ML, 1 + 4 @ 125°C).

Copolímeros de EPDM com viscosi-

dade Mooney ainda superior podem ser conseguidos durante a polimerização, estes apresentam elevadas propriedades mecânicas, porém, existe grande dificuldade de processamento do composto através dos equipamentos convencionais das indústrias de artefatos.

Para aproveitar as boas propriedades apresentadas pelos EPDM's de alto peso molecular (alta viscosidade), e adequar tais copolímeros para fácil processamento em equipamento convencionais, das indústrias de artefatos vulcanizados, os produtores de EPDM adicionam quantidades determinadas de óleos extensores aos copolímeros durante os últimos estágios do processamento de polimerização, dando origem assim, aos EPDM's extendidos em óleo.

EPDM's puros (não extendidos em óleo) com viscosidade Mooney até 90 (ML, 1 + 4 @ 125°C) processam satisfatoriamente pelos equipamentos convencionais das indústrias de artefatos vulcanizados.

Os EPDM's com alta viscosidade Mooney e altos teores de Etileno (semi-cristalinos) admitem composições com altíssimos níveis de cargas e plastificantes, chegando a quantidades totais acima de 700 phr. Compostos produzidos com EPDM's semi-cristalinos e de alta viscosidade oferecem bom "Green Strength" a temperaturas elevadas, boa resistência ao rasgo a frio, boa resistência à abrasão, alta resistência à ruptura, módulos elevados e requer quantidades menores de aceleradores nas composições.

A escolha de graus de EPDM's com

alta viscosidade Mooney, alto teor de Etileno e elevados teores de Dieno (tipo ENB), proporcionam composições de baixo custo, reduzido tempo de vulcanização e boas propriedades mecânicas dos artefatos vulcanizados.

9 - COMPOSIÇÕES COM EPDM

O primeiro passo para projetar uma composição com EPDM é a correta escolha do grau deste copolímero, levando-se em consideração as propriedades desejadas do artefato e os processamentos, desde a pesagem dos ingredientes até o acabamento do artefatos vulcanizado. A escolha do grau do EPDM baseia-se em quatro variáveis principais, que são:

Teor de Etileno no Copolímero; este identifica:

- Cristalinidade (amórfos ou semi-cristalino)
- Extensibilidade (admissão de cargas e plastificantes)
- Processabilidade (mistura e ou conformação)
- Resistência à flexão em baixas temperaturas.

Peso molecular do copolímero; este identifica:

- Viscosidade Mooney (proces. Teor de carga + plastif.)
- Processabilidade (mistura e ou conformação)
- Propriedades mecânicas (tensão, deformação, etc.)
- Green Strength a quente.

Teor de Dieno no copolímero; este identifica:

- Velocidade de cura por enxofre (lenta/rápida)
- Estado de cura (baixo ou alto)

Distribuição do Peso Molecular; este identifica:

- Processabilidade (alimentação de máq. Green Strength, etc.)
- Propriedades mecânicas (resistência à compressão a frio, etc..)

Nota: Compostos de EPDM com estreita distribuição do peso molecular apresenta melhor homogeneização dos ingredientes no composto, maior velocidade de extrusão, perfis extrudados mais lisos e artigos vulcanizados com melhores propriedades de resistência a compressão em baixas temperaturas.

Compostos com EPDM de larga distribuição do peso molecular oferece maior "Green Strength", mistura em cilindro aberto facilitada e melhor calandragem.

9.1 - BLENDAS DO EPDM COM OUTROS POLÍMEROS

Copolímeros de EPDM, devido sua baixa polaridade, normalmente não são blendados com outros polímeros, principalmente outros polímeros de alta polaridade como NBR e CR, porque, tal incompatibilidade iônica provoca má dispersão, entre polímeros e perda de propriedades físico-químicas dos compostos vulcanizados.

Algumas vezes pode ser blendados copolímeros de EPDM com polímeros altamente insaturados como NR e SBR, com objetivo de melhorar a resistência no ozônio destes últimos, nestes casos, a adição de agentes homogeneizadores como Struktol 60 NS, ou 40 NS melhoram a dispersão, principalmente quando existir muita diferença de viscosidade entre os polímeros a serem blendados.

Quantidade até 30 phr de EPDM são adicionados em conjunto com NR ou SBR quando o artefato requerer alta resistência ao ozônio.

O sistema de vulcanização para estas blendas, (enxofre e aceleradores) são essencialmente os mesmos usados para NR e SBR.

É importante frisar que logicamente as propriedades mecânicas do composto blendado é ligeiramente diminuída, se comparado as de compostos com NR ou SBR, não blendados.

9.2 - VULCANIZAÇÃO DE COMPOSTOS DE EPM E EPDM POR PERÓXIDOS

Tanto o EPM como o EPDM podem ser vulcanizados por peróxidos orgânicos. Ótimas condições de cura e segurança de processamento são conseguidas, desde que uma cuidadosa escolha do tipo de peróxido e coagente sejam feitas.

A quantidade de peróxido adicionada ao composto tem pouca influência na velocidade de vulcanização.

A razão da decomposição do peróxido está diretamente relacionada com a temperatura de vulcanização, sendo esta, a principal condição para uma perfeita formação das reticulações (crosslink), durante a vulcanização.

A adição de maior quantidade de peróxido e coagente na composição proporciona maior densidade de crosslink, (quando o composto é vulcanizado à temperatura condizente à da decomposição do peróxido), oferecendo ao artefatos vulcanizado melhores propriedades de resiliência, baixa D.P.C. e maiores módulos.

Em artefatos de EPDM que irão trabalhar em elevada temperatura, a cura por peróxidos proporciona melhor estabilidade das propriedades mecânicas e vida útil mais longa. Comumente, para estas condições de aplicação, também são adicionados às composições certa quantidade de antioxidantes, o que melhora ainda mais a estabilidade do composto vulcanizado a suportar a ação do calor.

Uma atenção especial deve ser observada na escolha dos tipos destes antioxidantes, pois, estes ingredientes, tendem a diminuir sobremaneira a eficiência da cura por peróxidos.

A combinação de antioxidantes do tipo 2-mercapto-toluimidazol de Zinco com o 2,2,4 - Trimetil - 1,2 Dihidroquinolina polimerizada, oferecem excelentes resultados com menor interferência na atividade dos peróxidos. A proporção destes antioxidantes nas composições pode ser de 0,75 / 0,75 phr, respectivamente, o que proporciona ótimos resultados, porém, se os artefatos exigirem extrema resistência a altas temperaturas, a proporção pode ser elevada até 2,0 / 3,0 phr respectivamente, dos ditos antioxidantes.

O emprego de plastificantes aromáticos também devem ser evitados em compostos curados por peróxidos. A adição de coagentes para peróxidos nas composições, proporciona significativa melhoria no estado de cura promovendo redução da D.P.C. e aumento dos módulos. Comumente coagentes tipo HVA-2, TRIM, TAC e TAIC, são os empregados, em teores que varia de 0,3 a 4 phr.

A eficiência dos peróxidos também é influenciada pelo grau de EPDM usado no composto. O Dieno tipo ENB provoca ligações reativas ao longo da cadeia polimérica, da qual, átomos de hidrogênio podem ser removidos pelos peróxido, assim, a densidade de crosslink e a razão de

cura são melhoradas, com o aumento do ENB no EPDM.

A eficiência de cura dos EPDM's por peróxido também é significativamente melhorada com a escolha de copolímeros com teor de Etileno mais elevado, na estrutura, porque, uma maior quantidade de crosslink é formada por unidade (mole) de peróxido.

Artefatos vulcanizados por peróxidos apresentam baixa resistência ao rasgamento enquanto quente, no momento da desmoldagem, a adição de até 0,3 phr de enxofre à composição melhora tal deficiência, e ainda, diminui o efeito indesejado de o composto tender a grudar nos rolos do misturador e moldes.

Normalmente são adicionados ao composto de EPDM, quantidades que variam de 4 a 10 phr de peróxidos, dependendo do teor ativo de cada tipo de peróxido. Em compostos de EPDM vulcanizados por peróxido é desnecessário a adição de estearina, pois seu efeito ácido pode reduzir a efetividade do peróxido, se esta for adicionada ao composto, em mínimas quantidades, até 0,7 phr, seu efeito será como auxiliar de fluxo.

O óxido de Zinco é comumente empregado em compostos de EPDM curados por peróxidos, este tende a oferecer uma ligeira melhora sobre o envelhecimento térmico dos artefatos vulcanizados, porém, o óxido de zinco provoca o aumento da D.P.C. no artefato curado por peróxidos.

Em compostos de EPDM curados por peróxidos para revestimento isolante de fios e cabos elétricos, o óxido de zinco pode ser substituído pelo óxido de chumbo vermelho, pois, este, proporciona ao composto vulcanizado, maior resistência à água e melhores propriedades de isolamento elétrica para médias tensões.

A cura de compostos de EPDM por peróxido deve ocorrer sempre em processos com total isenção de ar, pois, os peróxidos reagem com o ar (oxigênio) comprometendo a qualidade de vulcanização e ainda, poderá acontecer degradação da superfície do artefato vulcanizado.

9.3 - VULCANIZAÇÃO DE COMPOSTOS DE EPDM POR ENXOFRE

Os EPDM's (terpolímero), como possuem certa quantidade de insaturação periférica na cadeia molecular, devido ao Dieno permitem que a vulcanização ocorra também através do enxofre, (doadores de enxofre) mais aceleradores.

Conforme já mencionado, o teor e o tipo de Dieno contido na cadeia molecular do EPDM, é que determina a velocidade de vulcanização pelo enxofre, em que, o Dieno tipo ENB é o que proporciona maior rapidez de vulcanização do composto. Os produtores do copolímero de EPDM oferecem ao mercado graus deste polímero contendo de 0,5 até 11% de Dieno em peso, na estrutura. Os EPDM's são copolímeros de baixíssima polaridade, e, consideran-

do que a maioria dos ingredientes de vulcanização são de alta polaridade, a dispersão e solubilidade destes no copolímero ocorre com maior dificuldade, sendo este, um fator extremamente importante a ser considerado ao se projetar as formulações, pois, se as quantidades de enxofre e aceleradores adicionados à composição exceder os limites de solubilidade do EPDM, poderá ocorrer migração (blooming) para a superfície dos artefatos vulcanizados. O efeito de migração "blooming" é menos intenso em graus de EPDM de maior viscosidade Mooney, e é, mais acentuado em graus de EPDM com maior conteúdo de Etileno na estrutura. Devido a baixa reatividade do EPDM com os ingredientes de vulcanização, teores mais elevados de aceleradores devem ser adicionados nos compostos, isto para que o tempo de vulcanização aconteça satisfatoriamente.

Estas particularidades dos copolímeros de EPDM conduz a uma cuidadosa escolha da combinação de diversos aceleradores (de até seis tipos diferentes de aceleradores) para produzir uma ação altamente energética da reação de vulcanização, sem que ocorra blooming, nem tampouco, perda das propriedades desejadas aos artefatos.

Os EPDM's cujo terceiro monômero e o ENB, produzem densidade de crosslink bem maior que os outros dois tipos de Dieno (1,4 HD e DCPD). Quando o artefatos vulcanizado exigir maior resistência ao calor ou alongamento à ruptura mais elevada, podemos substituir o

enxofre elementar por ingredientes doadores de enxofre como por exemplo: Sulfasan R, Tetrone-A, Vanax - A, Sulfads, etc.

Nos compostos de EPDM vulcanizados com enxofre ou doadores de enxofre, é importante também a presença do óxido de zinco, que participa como ativador de vulcanização e neutralizador das reações periféricas, permitindo maior uniformidade das reticulações e melhor condutibilidade térmica ao composto, durante a vulcanização.

O óxido de zinco é adicionado ao composto em teores entre 3 a 10 phr. Quando alto alongamento for um requisito desejado pelo composto vulcanizado, o teor de óxido de zinco deverá ser reduzido, bem como, a vulcanização deverá ser promovida através de doadores de enxofre; também é aconselhável empregar menores teores de aceleradores e aumentar o tempo de vulcanização. Ácido esteárico (Estearina) em proporções entre 0,5 e 2 phr, é comumente adicionado às composições de EPDM vulcanizados por enxofre, este ingrediente atua basicamente como auxiliar de processo, proporcionando melhor dispersão do óxido de zinco, enxofre e aceleradores.

Normalmente, um sistema de cura para compostos de EPDM (por enxofre) está compreendido na adição entre 0,5 a 2 phr de enxofre, aceleradores primários tipo: Tiazóis, (MBT, MBTS) ou Sulfenamidas (CBS, TBBS, etc...), e

aceleradores secundários tipo: Tiurams, (TMTD, TETD, etc.) ou Ditiocarbamatos, (ZMDC, ZBDC, TELLURAC, etc...).

É importante salientar que a adição de cargas, plastificantes e auxiliares de processo adequados, melhoram bastante o índice de solubilidade e dispersibilidade dos aceleradores, nos compostos de EPDM, diminuindo o efeito Blooming, por outro lado, compostos vulcanizados a temperaturas excessivamente altas e rapidamente resfriados tende a favorecer a eflorescência.

Comumente, em compostos de EPDM para extrusão e vulcanização por ar quente à pressão atmosférica, em tûneis contínuos, consideráveis teores de cargas e plastificantes são adicionados, e ainda, com o propósito de eliminar possíveis porosidades em perfis compactos, devido a umidade, certa quantidade de dessecante (óxido de cálcio) também é incorporado, o que provoca ligeira diminuição na eficiência dos aceleradores, isto pode ser facilmente corrigido com o acréscimo de Etileno Tiurea (N. A - 22; Chemac 22, Parax MIZ, etc) em teores entre 0,2 a 0,6 phr à composição. Para referências orientativas.

9.4 - CARGAS PARA COMPOSTOS COM EPDM

Os EPDM's, no estado goma-pura, apresentam baixas propriedades mecânicas, assim sendo, é imprescindível a adição de cargas reforçantes às composições.

As cargas reforçantes proporcionam considerável melhoria aos compostos de EPDM, além de incrementar as propriedades mecânicas, também permite considerável melhoramento nos processamentos de conformação do artefato, (principalmente extrusão) e redução de custos.

Compostos de EPDM admitem altos teores de cargas, sendo os copolímeros de Viscosidade Mooney e conteúdo de Etileno, mais elevados, os que melhor se prestam a tal propósito. Os negros de fumo são as cargas reforçantes mais comumente usadas em compostos para produção de artefatos de cor preta, muito embora, a mistura de negro de fumo com cargas minerais também é bastante empregada pelas indústrias de artefatos vulcanizados.

A escolha do tipo de negro de fumo a ser adicionado ao composto basicamente é feita tornando-se como referência dois parâmetros que são: as propriedades desejadas dos artefatos e as condições de processamento do composto, bem como, de conformação do artefato.

Sabemos que o tamanho da partícula e a estrutura, do negro de fumo, influencia diretamente no critério de escolha, pois, negros de fumo de finas partículas e alta estrutura, são mais reforçantes, porém de difícil incorporação ao composto, por outro lado, os negros de fumo de grande tamanho de partículas e baixa estrutura são mais facilmente incorporados, porém, menos reforçantes.

O negro de fumo tipo FEF oferece um excelente balanço entre as propriedades desejadas, do artefato vulcanizado, e facilidade de processamento. Para composições altamente carregadas os negros de fumo tipo GPF e ou SRF, são adicionados em grande quantidades nos EPDM's, quase sempre combinados com os negros de fumo tipo HAF e ou FEF, sendo que este último proporciona ótimas propriedades de resistência ao envelhecimento e baixa deformação permanente à compressão.

Os negros de fumo tipo MT, SRF, GPF, FEF, e SPF, podem ser misturados ao copolímero de EPDM simultaneamente à adição de plastificantes, o que permite incorporação de altos teores e rápido processamento de mistura.

Os negros de fumo tipo ISAF, HAF, SAF e EPC, devem ser cuidadosamente misturados ao copolímero de EPDM, pois, são de difícil incorporação; estes tipos de negro de fumo devem ser dispersos no polímero antes de adicionar os plastificantes. Negros de fumo tipo HAF, SAF, ISAF e outros de pequeno tamanho de partículas produzem máximos módulos e tensão de ruptura, porém, o alongamento à ruptura torna-se reduzido e a deformação permanente à compressão aumenta.

O negro de fumo tipo MT é pouco reforçante para compostos de EPDM, porém, é facilmente incorporado; normalmente ele é empregado em conjunto com outros tipos de

negro de fumo mais reforçante. O negro de fumo tipo MT é pouco resistente à luz ultravioleta, portanto, artefatos vulcanizados contendo este tipo de negro de fumo não deve trabalhar sob exposição ao tempo e à luz.

Cargas minerais como: sílicas, caulins, carbonato de cálcio, talco industrial, alumina hidratada entre outras, também são comumente usadas em compostos de EPDM.

As cargas minerais são largamente usadas em compostos para produção de artefatos de cores claras, ou em conjunto com negro de fumo, tendo como função básica a da redução de custos, porém, também auxiliam na processabilidade dos compostos.

Como carga reforçante branca, as sílicas precipitadas são as mais usadas nos compostos de EPDM, sendo que, quando é empregado o enxofre como agente de cura, a combinação de sílica com silano, oferecem ao artefatos vulcanizados com superior propriedades mecânicas.

De maneira geral, as cargas minerais proporcionam nos compostos de EPDM (se comparado com as propriedades oferecidas pelos negros de fumo), baixos módulos, alto alongamento, baixa resiliência e alta deformação permanente à compressão, por outro lado, observa-se maior facilidade de processamento, melhor isolamento elétrico e menor custo dos compostos.

Compostos de EPDM são larga-

mente usados em cobertura isolante elétrica, de fios e cabos sendo que, composições para esta aplicação deverão também apresentar muito boa resistência à flamabilidade. Como o copolímero (EPDM), é de origem olefínica, tal propriedade é pobre, assim, torna-se necessário a adição de cargas como a alumina hidratada em conjunto com trióxido de antimônio e um decabromodifenióxido, o que melhora sobremaneira a resistência à queima do composto.

9.5 - PLASTIFICANTES PARA COMPOSTOS DE EPDM

Os plastificantes derivados de petróleo são os mais comumente usados em compostos de EPDM.

Os óleos parafínicos e naftênicos são os tipos de maior compatibilidade com o copolímero de EPDM, por isso, são os tipos mais largamente usados.

Plastificantes aromáticos raramente são usados, sua aplicação restringe-se a compostos vulcanizados por enxofre, e em mínimas quantidades, de até 15 phr, quando se deseja alguma pequena melhoria no Tack, ou da alimentação extrusora.

Os plastificantes naftênicos, embora apresente boa compatibilidade com os EPDM's, são bastante voláteis a altas temperaturas o que exige uma cuidadosa seleção de uso. A volatilidade pode ser melhorada se combinados os óleos naftênicos com óleos parafínicos na composição.

Os plastificantes parafínicos são menos voláteis em altas temperaturas,

tanto no processamento quanto de aplicação do artefato vulcanizado, permitem a incorporação de altos volumes ao composto, e ainda, oferecem aos artefatos vulcanizados menor deformação permanente à compressão.

Plastificantes ésteres como D.O.S, D.O.A e outros, tem baixa compatibilidade com os EPDM's, seu uso se restringe a teores máximos de 5 PHR, sendo empregado somente quando o composto exigir superior resistência ao frio, porém, correndo-se o risco da exudação.

Copolímeros de EPDM de elevado teor de Etileno e alta viscosidade Mooney, admitem maiores quantidades de plastificantes, sendo que, estes devidamente balanceados com as cargas, proporcionam a produção de compostos com baixo custo, fácil processabilidade e artefatos vulcanizados com boas propriedades mecânicas.

Para produção de artefatos extrusados compactos, de baixa dureza e vulcanizados em túneis de ar quente; a escolha de EPDM's amorfos de alta viscosidade Mooney e de plastificantes também de alta viscosidade, proporciona a elaboração de compostos de fácil processamento, boas propriedades mecânicas e ainda, previne o aparecimento de porosidade no perfil vulcanizado.

Analogamente a outros tipos de elatômeros, basicamente os plastificantes se prestam para o ajuste da dureza e módulos, dos artefatos de EPDM vulcanizados, melhorando também a processabilidade de mistura e conformação dos compostos.

9.6 - ANTIOZONANTES E ANTIOXIDANTES PARA EPDM

Antiozonantes normalmente não são usados em compostos de EPDM. Antioxidantes algumas vezes são adicionados aos compostos de EPDM, basicamente com a função de estabilizador térmico, pois, estes ingredientes auxiliam os artefatos vulcanizados a sustentar suas propriedades físicas quando em trabalho à temperaturas elevadas, basicamente nestes compostos são adicionados os antioxidantes.

A combinação de 0,3 a 2 phr de um TMQ (tipo Naugard Q, Vulkanox HS, etc), com 0,3 a 3 phr de Vanox ZMTI, oferece bons resultados, e menor interferência nas condições de vulcanização do artefato.

Em compostos de EPDM curados por meio de doadores de enxofre, o emprego dos antioxidantes acima comentados, nas mesmas proporções, também auxiliam os artefatos vulcanizados a melhorar a resistência ao calor, principalmente em trabalhos dinâmicos.

Compostos de EPDM vulcanizados por enxofre normalmente são formulados sem a adição de antioxidantes. Algumas vezes a adição de até 1 phr de um TMQ proporciona melhores resultados no corpo de prova submetido a testes de D.P.C. e envelhecimento térmico, submetidos a altas temperaturas por curto período de tempo.

9.7 - AUXILIARES DE PROCESSO PARA COMPOSTOS DE EPDM

Os copolímeros de EPDM apresentam grandes facilidades de processamento, seja de mistura do composto ou de conformação dos artefatos. Se necessário, ainda, alguns aditivos auxiliares de processo podem ser usados, como:

Parafina comum, até 5 phr melhora extrudabilidade;

Parafina clorada, até 3 phr resistência à flamabilidade;

Polibutadieno BR - 45, até 10 phr auxilia na mistura e esponjamento do composto;

Poli(etileno)glicol, até 3 phr melhora o fluxo e o acabamento superficial;

Cera de Polietileno AC. 617-A, até 3 phr melhora o fluxo;

Struktol WB - 16, até 3 phr melhora o fluxo, mistura e desmoldagem;

Struktol WA - 48, até 2 phr melhora a dispersão das cargas e fluxo do composto.

Struktol TS - 50, até 5 phr melhora a adesão a substratos.

10 - EPDM; PROCESSAMENTO DE MISTURA EM BANBURY

Compostos de EPDM, na maioria das vezes são processados em Banbury (misturador interno), principalmente se elevados teores de cargas e plastificantes forem usados. Para ciclos curtos de mistura, o sistema invertido UPSIDE-DOWN é o

mais comumente empregado.

Sistema UPSIDE DOWN consiste em alimentar o Banbury (vazio) com as cargas, plastificantes, auxiliares de processo e ativadores, baixar o pilão e misturar por aproximadamente 1 minuto em seguida, recuar o pilão, adicionar o polímero, baixar o pilão e processar a mistura por mais 4 a 5 minutos.

Se o equipamento permitir um perfeito controle da temperatura e o composto tiver boa segurança de processamento, os agentes de vulcanização e aceleradores também poderão ser adicionados e misturados ao compostos, em Banbury, neste caso a massada deverá ser descarregada do Banbury a temperatura inferior a 110°C. Após a descarga do Banbury a massada deverá ser homogeneizada em misturador aberto, resfriada e armazenada para maturação por mínimo 12 horas, antes de passar para os processos de conformação.

Uma condição muito importante a ser considerada nos processamentos de mistura em Banbury é o fator de enchimento da câmara do Banbury, que deverá permanecer entre 80 a 90%, do volume.

Compostos contendo cargas de pequeno tamanho de partículas, ou uso de Banburys com rotores desgastados, é preferível proceder a mistura através do sistema convencional. O sistema convencional de mistura em Banbury compreende em alimentar o Banbury (vazio) com o polímero mais 1/3 das cargas, baixar o pilão e mastigar/misturar

por aproximadamente 2 minutos. No início da mistura é importante que a temperatura interna do Banbury esteja próximo a 80°C.).

Em seguida adicionar o restante dos ingredientes, menos os agentes de cura e os aceleradores; proceder a mistura/incorporação dos ingredientes por aproximadamente 5 minutos, após, descarregar a massada à temperatura inferior a 130°C, e, efetuar a homogeneização em misturador aberto. Resfriar a massada e acondicioná-la para maturação por mínimo de 12 horas. Após este último estágio, retornar a massada ao misturador aberto, aquecê-la e adicionar os agentes de cura mais aceleradores, incorporando-os e homogeneizando-os perfeitamente, em seguida enviar para os processamentos de conformação posteriores.

Compostos de EPDM de alta viscosidade Mooney são perfeitamente misturados se a rotação dos rotores do Banbury for ajustada para aproximadamente 30 RPM. Compostos de baixa viscosidade Mooney são perfeitamente processados à rotação entre 35 a 40 RPM.

Compostos de EPDM para fabricação de artigos esponjosos, é melhor que sejam misturados em Banbury pelo sistema convencional. Neste caso, o polímero é alimentado no Banbury para mastigação durante 50 a 60 segundos, em seguida, adiciona-se ¾ das cargas e ½ dos plastificantes, que devem ser misturados ao polímero durante 2 minutos, após, deve ser adicionado e incorporado o restante dos ingredientes, (menos os agentes de cura, aceleradores e esponjantes), misturar durante mais 3 minutos, e, descarregar a massada sobre um misturador aberto para homogeneização, a seguir, resfriar e acondicionar, a massada para maturação durante mínimo 12 horas.

A adição dos agentes de cura, aceleradores e ingredientes esponjantes deverão ser posteriormente adicionados ao composto em misturador aberto.

11 - EPDM - PROCESSAMENTO DE MISTURA EM MISTURADOR ABERTO

Normalmente, compostos de baixa viscosidade Mooney e com graus de EPDM's amorfo de larga MWD

são melhor misturados em misturador aberto, pelos processos convencionais de mistura.

Compostos de EPDM's de cores claras, também, são preferencialmente elaborados em misturador aberto, devido a facilidade de limpeza e porque, comumente tais compostos são altamente carregados com cargas de finas partículas.

Compostos de EPDM grau amorfo e altamente carregados, quando misturados em misturador aberto, tendem a formar uma espécie de bolsa sob o rolo (do misturador). Para minimizar este efeito indesejável, a adição de aproximadamente 20 phr de um grau de EPDM semi-cristalino, no composto é de boa prática, também, aumentar a distância do NIP entre os rolos do misturador, melhora o processamento.

A escolha de EPDM semi-cristalino, para processamento de misturador aberto, apresenta alguma dificuldade no início da mastigação, o que poderá ser melhorado com a adição de até 20 phr de um grau amorfo (de EPDM) à composição.

12 - CONFORMAÇÃO DE ARTEFATOS DE EPDM POR EXTRUSÃO

Atualmente, a maior parte do consumo de copolímeros de EPDM são formulados para artefatos conformados por extrusão e vulcanizados por sistemas contínuos como: túneis de ar quente, banho de sal, micro esferas de vidro, etc.

Como grande quantidade de diferentes compostos, máquinas e condições de processamento (alimentação a frio ou a quente) são normalmente utilizados pelas indústrias de artefatos, torna-se difícil fixar modelos que atenda toda a amplitude de variáveis, porém, algumas regras gerais são úteis, como referência para ajustes, em muitos dos casos.

Para alimentação a frio, é melhor utilizar máquinas extrusoras longas com mínimo $L = 10 \times D$ (L = comprimento do canhão e D = diâmetro da rosca); ou maiores. É muito importante que o composto apresente bom green-strength à temperatura ambiente, para que ocorra perfeita e constante alimentação da rosca.

O emprego de aproximadamente 20 phr de EPDM semi-cristalino melhora a "green-strenght" do compostos. Também uma criteriosa regulagem das temperaturas da extrusora permite melhor processabilidade, assim temos:

- Temperatura da boca de alimentação = ambiente**
- Temperatura na rosca..... = 40°C a 60°C**
- Temperatura no canhão..... = 40°C a 80°C**
- Temperatura no cabeçote..... = 60°C a 80°C**
- Temperatura na matriz..... = 120°C a 130°C**

Para alimentação a quente podem ser utilizadas máquinas extrusoras mais curtas (L = 5 x D), ou longas, pois, normalmente o composto é pré-aquecido em misturador aberto, antes de ser alimentado à extrusora; este pré-aquecimento promove um amaciamento do composto facilitando a alimentação.

Compostos para alimentação à quente comumente são formulados com EPDM contendo larga distribuição do peso molecular, o que permite alto "green-strength" à elevadas temperaturas.

A escolha de EPDM's de alta viscosidade Mooney e ou semi-cristalino oferece sensível redução do colapso e deformação do perfil na saída da matriz da extrusora. Compostos assim formulados deverão conter também auxiliares de fluxo e uma pequena quantidade (até 6 phr) de óleo aromático, o que proporciona melhor deslizamento do composto sobre a rosca da extrusora. Para alimentação a quente, a regulagem das temperaturas na extrusora deverá ser:

- Temp. do composto na alimentação= de 35°C a 45°C**
- Temperatura da rosca..... = de 35°C a 45°C**
- Temperatura do canhão..... = de 65°C a 80°C**
- Temperatura da matriz.....= de 100°C a 110°C**

Compostos para perfis extrusados e vulcanizados em túneis contínuos à pressão atmosférica, deverão ser formulados com a escolha de ingredientes contendo o mínimo possível de materiais voláteis, e, totalmente isentos de umidade, pois, este cuidado minimiza o aparecimento de porosidade em perfis compactos, também, a adição ao composto de Óxido de Cálcio em

proporções entre 5 a 10 phr proporciona significante ajuda. Como orientação geral para escolha das características do EPDM usados nos compostos para extrusão, podemos observar o seguinte:

•Compostos de EPDM com dureza entre 25 a 50 Shore A, a escolha de graus de alta viscosidade Mooney, médio a alto teor de Etileno e alto Dieno ENB, são mais indicados.

•Compostos com dureza entre 50 a 70 Shore A, a escolha de graus de EPDM de alta viscosidade Mooney, larga distribuição do peso molecular, médio teor de Etileno e médio teor de Dieno ENB, podem ser indicados.

•Compostos com dureza acima de 70 Shore A, melhor escolher EPDM's de baixa viscosidade Mooney, alto teor de Etileno e médio teor de Dieno tipo ENB.

13 - CONFORMAÇÃO DE ARTEFATOS DE EPDM POR CALANDRAGEM

Compostos de EPDM são facilmente calandrados. Para este sistema de processamento é preferível escolher graus de EPDM's amorfos, com larga distribuição de peso molecular e baixa viscosidade Mooney.

Um perfeito controle da viscosidade do compostos, bem como, a temperatura dos rolos da calandra, permite a fabricação de lençóis calandrados uniformes, de fina espessura e superfície perfeitamente lisa, mantendo muito boa estabilidade dimensional.

É importante desenvolver formulações para artigos calandrados sempre considerando médios teores de cargas e plastificantes. O emprego de certa quantidade de caulim mole, no composto, proporciona muito boa processabilidade na calandra, também, auxiliares de processo são normalmente adicionados às composições. Algumas vezes, para fabricação de artefatos específicos como correias transportadoras, o composto de EPDM deverá ser friccionado sobre tecidos dipados (tratados). Compostos para esta aplicação deverá apresentar ótima fluidez, e a temperatura de rolos da calandra deverá ser, precisamente controlada.

Abaixo são apresentadas temperaturas, (como referência) para os rolos da calandra, tanto para produção de lençóis como para fricção dos compostos de EPDM sobre tecidos.

POSIÇÃO DO ROLO	LENÇÓIS CALANDRADOS	FRICÇÃO TECIDOS
Rolo superior	70°C a 90°C	70°C a 90°C
Rolo intermediário	60°C a 75°C	75°C a 85°C
Rolo inferior	20°C a 25°C	60°C a 80°C

14 - CONFORMAÇÃO DE ARTEFATOS DE EPDM POR MOLDAGEM

De maneira geral, compostos para produção de artefato moldados, são ricos em EPDM, seja, o conteúdo de cargas e plastificantes não são elevados.

EPDM's de baixa viscosidade Mooney e estreita distribuição do peso molecular, neste caso, são mais indicados.

Composições de baixa viscosidade, permite maior fluidez do composto em moldes de peças com forma geométrica complexas.

Compostos elaborados com EPDM de médio a alto teor de Etileno, oferece ligeira melhora na fluidez internamente ao molde aquecido, bem como, a desmoldagem ocorre mais facilmente.

A desmoldagem também é bastante melhorada com a adição de estearato de zinco ao composto,

normalmente em proporções entre 1 a 1,5 phr.

A adição de estearato de zinco à composição também auxilia mantendo perfeita a limpeza do molde, principalmente se algum tipo de desmoldante como emulsão de silicone ou outros tipos, semipermanentes forem usados.

Para produção de artefatos com espessura grossa, forma geométrica simples e moldado por compressão, a escolha de graus de EPDM com estreita distribuição do peso molecular e viscosidade (do composto) alta, oferece melhores resultados, minimizando a formação de bolhas ou queima da rebarba na região de fechamento do molde, devido a ar preso.

No desenvolvimento de formulações para artefatos injetados, é muito importante considerar o "Green Strength" do composto, pois, este proporciona uma alimentação uniforme das tiras na injetora.

Compostos de EPDM para moldagem por transferência são similares àqueles usados em moldagem por compressão, porém, ciclos mais rápidos são conseguidos com compostos de menor viscosidade Mooney.

Compostos de EPDM semi-cristalinos e de alta viscosidade, poderão apresentar-se rígido à temperatura ambiente, o que dificulta a alimentação do molde por transferência, assim, é muito importante efetuar um pré-aquecimento do composto em misturador aberto, antes da conformação por transferência.

Salvo as considerações já observadas acima, pouca diferença existe em termos de formulações dos compostos para moldagem por compressão, transferência ou injeção, dos EPDM's.

Para quaisquer destes processos de conformação é importante que o composto apresente boa segurança de processamento, maior tempo de scorch e cura rápida.

Devido à excelente resistência à reversão dos EPDM's, temperatura de vulcanização mais elevadas são permitidas, sendo comum moldagens e vulcanização a temperaturas entre 160 a 200°C.

Compostos curados por peróxidos são perfeitamente injetados, moldados por transferência ou por compressão, desde que observado total isenção de ar.

15 - ESTOCAGEM DE COPOLÍMEROS E COMPOSTOS DE EPDM

A estocagem dos polímeros ou compostos de EPDM deve ser em local limpo, seco e à temperatura inferior a 35°C. Todo copolímero e ou compostos deverão ser acondicionados sob proteção contra luz, poeira, umidade e contaminantes como: outras borrachas, ingredientes químicos, sujeira, etc. Os copolímeros de EPM/EPDM, se mantidos nas embalagens originais e nas condições supra mencionadas, poderão ser estocados por períodos superiores a 2 anos, (alguns tipos permitem um shelf-life de até 3 anos) sem prejuízo de suas propriedades. Compostos misturados e acelerados (vulcanização por enxofre) apresenta boa estabilidade de estocagem de até 1 semana, desde que observadas as condições de armazenamento como mencionado acima. Compostos misturados, porém, sem os agentes de cura, nem tampouco os aceleradores podem ser estocados por período de até 1 mês, conforme condições de armazenamento já exposto. Compostos misturados e curados por peróxido permitem estocagem por período de aproximadamente 15 dias, nas condições supra referidas.

16 - PROPRIEDADES GERAIS DOS COMPOSTOS DE EPDM VULCANIZADOS

Compostos de EPDM quando devidamente formulados, misturados e vulcanizados, apresentam excelentes propriedades físicas e químicas, dentro de suas condições de classificação conforme a norma ASTM-D-2000.

16.1 - PROPRIEDADES MECÂNICAS

Nos compostos de EPDM vulcanizados, as propriedades mecânicas como: resistência à tração, altos módulos, resistência ao rasgamento, resistência à abrasão e durezas mais elevadas, são conseguidas com a escolha de copolímeros contendo estreita distribuição do peso molecular, viscosidade Mooney mais elevada e semi-cristalino.

Os diversos graus de EPDM, amorfos ou semi-cristalinos, disponíveis no mercado, permitem produzir artefatos numa ampla gama de dureza, desde 25 Shore A, até, 40 Shore D. As propriedades de baixa deformação permanente à compressão, (D.P.C.) é normalmente um requisito solicitado por quase todos os artefatos de EPDM vulcanizados.

Os melhores resultados de baixa D.P.C. são conseguidos com a escolha de copolímeros de EPDM com alta viscosidade Mooney, alto teor de ENB e vulcanizados por peróxidos.

16.2 - RESISTÊNCIA AO FRIO

Artefatos fabricados com EPDM's amorfos, apresentam ótimas propriedades de resistência à flexão em baixas temperaturas. A escolha de copolímeros de EPDM com viscosidade Mooney mais elevada e menor teor de ENB é aconselhável, quando os artefatos vulcanizados forem submetidos a condições de trabalho em temperaturas extremamente baixas. Compostos cuidadosamente elaborados permitem produzir artefatos com muito boa resistência à flexão em até -60°C.

16.3 - RESISTÊNCIA QUÍMICA

Os copolímeros de EPDM, pela sua natureza não-polar, proporciona a elaboração de compostos para fabricação de artefatos vulcanizados com ótimas propriedades de resistência a substâncias polares, como: Cetonas, Álcoois, Glicóis, Ésteres fosfóricos, etc. O artefatos de EPDM, vulcanizado, também apresenta muito boa resistência a ácidos e alcalis diluídos, bem como, resistência a óleos e gorduras de origem animal ou vegetal, e ainda ótima resistência a água e vapor d'água. Para produção de artefatos vulcanizados que terá contato com tais substâncias, é de boa prática a escolha de copolímeros de EPDM com alto teor de ENB, e ainda, deve-se promover uma alta densidade de crosslink nos artefatos vulcanizados.

É importante enfatizar que os artefatos de EPDM vulcanizados apresentam pobres propriedades de resistência a óleos, graxas, solventes, etc., derivados de petróleo.

16.4 - RESISTÊNCIA AO OZÔNIO E À OXIDAÇÃO

Os copolímeros de EPDM apresentam sua cadeia molecular principal totalmente saturada, o que oferece aos artefatos produzidos com este material, uma excepcional resistência ao ozônio, desta maneira, ingredientes antiozonantes pode ser dispensados, nas formulações. Em composições convencionais, onde os artefatos vulcanizados não serão submetidos à elevadas temperaturas (superior a 100°C), ingredientes antioxidantes também pode ser dispensados.

16.5 - RESISTÊNCIA AO CALOR

Dos copolímeros convencionais de custo relativamente baixo, os EPDM's são os que oferecem melhores propriedades de resistência à temperaturas mais elevadas. Compostos de EPDM curados por enxofre, quando criteriosamente formulados, permitem que os artefatos vulcanizados suportem com segurança condições de trabalho à temperaturas de até 140°C. Como já estudamos nas páginas anteriores, a substituição do enxofre elementar por doadores de enxofre, na formulação, é desejável. Quando as condições de trabalho, dos artefatos de EPDM exigir resistência à temperatura superior a 140°C, o sistema de cura por peróxidos torna-se mais indicado.

Vale aqui lembrar que, a adição ao composto de antioxidantes adequados (já vistos anteriormente), é de boa prática, bem como, o emprego de óxidos metálicos, como óxido de zinco e óxido de magnésio. A escolha de copolímeros de EPDM de baixa viscosidade Mooney, alto teor de Etileno e Baixo ENB, é preferível.

16.6 - PROPRIEDADES ELÉTRICAS

Compostos de EPDM, quando devidamente formulados oferecem ótimas propriedades de isolamento elétrica, que somado à resistência ao ozônio, água, umidade, intemperismo e calor, bem como custo competitivo, torna-se muito interessante em aplicações como cobertura isolante de fios e cabos elétricos para média e altas tensões.

17 - OUTRAS PROPRIEDADES

Copolímeros de EPDM, devido sua boa compatibilidade com materiais poliolefinicos, permitem seu emprego como modificador de impacto de termoplásticos como o polietileno e o polipropileno, melhorando muito a resistência à flexão destes materiais. Alguns graus de EPDM, de baixa viscosidade Mooney, também são comumente usados como aditivos, adicionados a óleo lubrificantes automotivos, com o principal objetivo de manter a estabilidade da viscosidade de tais lubrificantes em altas e baixas temperaturas.

DuPont Dow Elastomers

Por: Valdemir José Garbim Cons. Técnico