

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA
E DE MATERIAIS – PPGEM

Reticulação Peroxídica de Compostos Elastoméricos
Utilizados na Indústria de Pneus

ELENO RODRIGUES VIEIRA

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

PORTO ALEGRE

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA
E DE MATERIAIS – PPGEM

Reticulação Peroxídica de Compostos Elastoméricos Utilizados na Indústria de Pneus

ELENO RODRIGUES VIEIRA

Mestre em Engenharia

Trabalho realizado no Laboratório de Materiais Poliméricos do Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, e nos laboratórios da empresa Borrachas Vipal S.A. (Nova Prata) dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-PPGEM, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

PORTO ALEGRE

2013

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

Orientador: Professora Dra. Maria Madalena de Camargo Forte

Banca Examinadora:

Prof^a Dra. Regina Regina Célia Nunes – UFRJ/IMA

Prof^a Dra. Tatiana Louise A. de C. Rocha - UNISINOS/Engenharia de Materiais

Prof^a Dra. Marli Jacobi Maldaner – UFRGS/IQ

Professor Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGEM

Dedico este trabalho a minha família, Karen e Maria Luna,
por entenderem minha ausência em momentos necessários
e mesmo assim me motivarem a seguir em frente.

“Não tá morto quem peleia”
(Adágio Gaúcho)

AGRADECIMENTOS

À Prof^a Dr^a Maria Madalena de Camargo Forte, pela paciência, confiança, amizade e orientação, sem os quais a realização deste trabalho não seria possível, o meu profundo agradecimento.

À colega da Vipal, Juliana Mantovani, sem a qual não seria possível a conclusão deste trabalho, o meu agradecimento especial.

Aos colegas da Borrachas Vipal S.A. pela colaboração em especial ao colega Rodemir Conte, pela amizade e motivação, por me liberar nos momentos em que precisei me ausentar.

Ao grande mestre André Hamerski pelos momentos de reflexão, tanto técnicos como sobre a vida, meu muito obrigado.

Especial agradecimento a querida amiga Ana Paludo Barreto Hoffmann que sempre me motivou e incentivou, e que desde minha chegada em Nova Prata demonstrou confiança na minha capacidade.

Um muito obrigado ao prezado amigo Ivan Bueno, pelos ensinamentos sobre borracha, mercado, pneus e mundo.

Aos meus pais, por sempre acreditarem em mim.

Às minhas queridas, esposa Karen e filha Maria Luna pelo amor, incentivo constante e compreensão, AMO VOCÊS!

Ao amigo de fé, Maneco pelo incentivo de não me deixar esmorecer jamais.

À Borrachas Vipal pelo suporte técnico e financeiro, o meu agradecimento especial.

À UFRGS, PPGEM, LAPOL pelo suporte técnico.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

TRABALHOS PUBLICADOS

Artigo publicado em revista internacional

- Vieira, E.R; Mantovani, J.D.; Forte, M.M.C. Comparison between peroxide/co-agent crosslinking systems versus sulfur for producing tire treads from elastomeric compounds. Aceito para publicação no Journal of Elastomers and Plastics em 16 de Setembro de 2013.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

- Vieira, E.R; Mantovani, J.D.; Forte, M.M.C. Reticulação Peroxídica de Compostos Elastoméricos Utilizados na Indústria de Pneus. In: Anais do 20º CBECIMAT – Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, Joinville, SC, 2012.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	11
LISTA DE TABELAS.....	15
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	16
RESUMO.....	18
ABSTRACT.....	19
1 INTRODUÇÃO	20
2 OBJETIVO	22
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1 VULCANIZAÇÃO	23
3.2 CURVA DE VULCANIZAÇÃO - CURVA REOMÉTRICA	24
3.3 EVOLUÇÃO DOS SISTEMAS DE VULCANIZAÇÃO.....	26
3.4 VULCANIZAÇÃO COM ENXOFRE	28
3.5 INCHAMENTO e GRAU DE RETICULAÇÃO	31
3.6 RETICULAÇÃO PEROXÍDICA	33
3.6.1 Peróxidos – Conceito e Classificação	33
3.6.2 Mecanismos de Reticulação com Peróxidos	34
3.6.3 Reticulação de Elastômeros com Peróxidos	35
3.6.4 Co-agentes	38
3.6.5 Influência dos Ingredientes na Reticulação com Peróxidos.....	42
3.6.6 Fatores que Determinam a Escolha do Peróxido	42
3.7 ESTRUTURA DOS PNEUS DIAGONAL E RADIAL.....	45
3.8 RESISTÊNCIA AO ROLAMENTO E A TRAÇÃO NO MOLHADO DE PNEUS.....	47
4 MATERIAIS E MÉTODOS	50
4.1 MATERIAIS.....	50

4.2	PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS DE NR/SBR	51
4.3	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS.....	52
4.3.1	Curva Reométrica e Parâmetros de Cura.....	52
4.3.2	Grau de Reticulação e Inchamento	53
4.3.3	Densidade.....	53
4.3.4	Dureza.....	53
4.3.5	Tração	54
4.3.6	Resistência ao Rasgamento.....	54
4.3.7	Deformação Permanente a Compressão (DPC)	54
4.3.8	Resiliência.....	54
4.3.9	Perda por Abrasão.....	54
4.3.10	Determinação da $\tan \delta$ 60°C por RPA e $\tan \delta$ 0°C e 60°C por DMA.....	55
4.3.11	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	55
4.3.12	Análise Termogravimétrica (TGA)	55
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1	AVALIAÇÃO DA CURA DO COMPOSTOS NR/SBR	57
5.2	ANÁLISE DA T_g DOS COMPOSTOS DE nr/sbr POR dsc E dma	61
5.3	AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DOS COMPOSTOS DE NR/SBR POR TGA	63
5.4	AVALIAÇÃO DA DENSIDADE E DUREZA	65
5.5	INCHAMENTO E GRAU DE RETICULAÇÃO DOS COMPOSTOS NR/SBR67	
5.6	AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO ELÁSTICO DOS COMPOSTOS DE NR/SBR EM FUNÇÃO DO SISTEMA DE RETICULAÇÃO.....	71
5.7	PROPRIEDADES MECÂNICAS DE TRAÇÃO DOS COMPOSTOS NR/SBR76	
5.8	RESISTÊNCIA AO RASGAMENTO DOS COMPOSTOS NR/SBR.....	80

5.9	AVALIAÇÃO DA DPC DOS COMPOSTOS NR/SBR.....	81
5.10	RESILIÊNCIA E A PERDA POR ABRASÃO DOS COMPOSTOS NR/SBR	83
5.11	AVALIAÇÃO DA $\tan \delta$ 60°C POR RPA , TAN δ 0°C E 60°C POR DMA .	86
5.12	AVALIAÇÃO COMPARATIVA DOS COMPOSTOS NR/SBR SEGUNDO O TRIÂNGULO MÁGICO.....	89
5.13	CONSIDERAÇÕES FINAIS	92
6	CONCLUSÃO	94
7	REFERÊNCIAS	97

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema da formação de rede elastomérica com enxofre	23
Figura 2 - Curva reométrica ilustrativa da cura da borracha	24
Figura 3 – Curvas reométricas com aumento progressivo (a) ou reversão (b) de torque	25
Figura 4 – Estrutura química do peróxido de dibenzoíla (a) e dicumíla (b).....	28
Figura 5 – Tipos de ligações sulfídicas (S_x = reticulação e x o número de enxofres da reticulação). S_y indica estruturas cíclicas e y o número de átomos de enxofres da estrutura.....	30
Figura 6 – Esquema da formação dos radicais alcoxíla a partir da homólise do peróxido	33
Figura 7 – Estrutura química do perbenzoato de terc-butíla (a) e 1,1 bis (butyl peróxido) trimetil ciclohexano (b).....	34
Figura 8 - Mecanismo da reticulação de polímero insaturado com peróxido	35
Figura 9 - Mecanismo parcial da reação de reticulação de polímero saturado com peróxido	35
Figura 10 – Esquema da reticulação de elastômero com peróxido/co-agente e tipo de reação radicalar	38
Figura 11 - Estrutura química dos co-agentes do Tipo I: (I) Trimetilpropano Triacrilato, (II) N,N-Fenileno Dimalinida, (III) 1,6-Hexanodiol Dimetacrilato, (IV) Diacrilato de Zinco.....	39
Figura 12 – Estrutura química do SBR (V) e dos co-agentes Tipo II: Dialil Tereftalato (VI), Triacil Cianurato (VII), Trialil Isocianurato (VIII).....	39
Figura 13 – Perfis da curva reométrica de cura com peróxido (A), e com co-agentes tipo I (B) e tipo II (C)	40
Figura 14 – Variação das propriedades do vulcanizado em função da densidade de reticulação	40

Figura 15 – Modelo das possibilidades de ligações formadas por um co-agente trifuncional na cadeia polimérica. (A) Domínio de co-agente polimerizado e grafitizado; (B) Reticulação derivada dos co-agentes e (C) Co-agente enxertado	41
Figura 16 - Estrutura do pneu diagonal (A) e radial (B).....	46
Figura 17 - Modelo de pneu radial detalhado.....	46
Figura 18 - Triângulo mágico - correlação da resistência ao rolamento (RR), tração no molhado (WT) e desgaste (abrasão).....	48
Figura 19 - Curva reométrica dos compostos NR/SBR referência (composto 1) e reticulados com peróxido (compostos 2, 3, 4, 5 e 6).....	57
Figura 20 - Curva reométrica dos compostos NR/SBR referência (composto1) e reticulados com peróxido/co-agente (compostos 7, 8, 9, 10 e 11).	58
Figura 21 - Torque máximo (MH) e mínimo (ML) dos compostos de NR/SBR..	60
Figura 22 – Valores de Ts2, T10 e T90 da curva reométrica dos compostos NR/SBR	61
Figura 23 – Curvas de perda de massa (TGA) dos compostos NR/SBR referência (1) e reticulados com peróxido (2, 3, 4, 5 e 6).	63
Figura 24 – Curvas de Perda de massa (TGA) dos compostos NR/SBR referência (1) e com peróxido/co-agentes (7, 8, 9, 10 e 11).	64
Figura 25- Densidades dos compostos NR/SBR.....	66
Figura 26 - Dureza Shore A dos compostos NR/SBR	66
Figura 27 – Valores de torque máximo (MH) e grau de inchamento dos compostos NR/SBR após 24 (Q1) e 48 h (Q2) de imersão em Tolueno	68
Figura 28 – Correlação entre os resultados de inchamento (Q) x massas molares médias das cadeias entre os dois pontos de reticulação (M _C).	70
Figura 29 - Correlação entre os resultados de inchamento (Q) x densidade de reticulação (v).	71

Figura 30 – Log E' dos compostos NR/SBR referência (composto 1) e reticulados com peróxido (compostos 2, 3, 4, 5 e 6).....	72
Figura 31 - Log E' dos compostos NR/SBR referência (composto 1) e reticulados com peróxido/co-agentes (compostos 7, 8, 9, 10 e 11).....	73
Figura 32 - Log E' dos compostos NR/SBR referência (composto 1), e reticulados com o peróxido BIS F 40 A e co-agentes (compostos 10 e 11)	74
Figura 33 – Modelo simplificado proposto para o tipo de rede formada nos compostos de NR/SBR reticulados com enxofre, peróxido, e peróxido/co-agente	75
Figura 34 - Curvas de tensão vs. deformação dos compostos NR/SBR	76
Figura 35 - Tensão na ruptura dos compostos NR/SBR	78
Figura 36 - Alongamento na ruptura dos compostos NR/SBR	78
Figura 37 - Módulos dos compostos NR/SBR a 100, 200 e 300 %.....	79
Figura 38 - Resistência ao rasgamento dos compostos NR/SBR.....	80
Figura 39 - Deformação permanente a compressão (DPC) dos compostos NR/SBR.	81
Figura 40 – Resiliência (%) dos compostos NR/SBR.....	83
Figura 41 – Perda por abrasão (mm ³) dos compostos NR/SBR.....	84
Figura 42 – Variação da tan δ a 60°C em função da deformação dos diferentes compostos NR/SBR.....	87
Figura 43 – Análise comparativa dos valores de tan δ a 60°C analisados por RPA e DMA	88
Figura 44 – Resistência ao rolamento (RR), tração no molhado (WT) e abrasão (Wear) segundo o triângulo mágico dos compostos de NR/SBR referência (composto 1) e sem co-agente (compostos 2, 3, 4, 5 e 6)	90

Figura 45 - Resistência ao rolamento (RR), tração no molhado (WT) e abrasão (Wear) segundo o triângulo mágico dos compostos de NR/SBR referência (composto 1) e com co-agente (compostos 7, 8, 9, 10 e 11)..... 90

Figura 46 - Resistência ao rolamento (RR), tração no molhado (WT) e abrasão (Wear) segundo o triângulo mágico dos compostos de NR/SBR referência (composto 1), sem co-agente (compostos 6) e com os co-agentes Retilink T 40 (Composto 10) e Retilink TA 70 (Composto 11)..... 91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Evolução dos sistemas de vulcanização de elastômeros	27
Tabela 2 - Formulação de composto elastomérico com enxofre, ativadores (a), acelerador (b)	29
Tabela 3 - Classificação dos Sistemas de Vulcanização com Enxofre	30
Tabela 4 – Energias de ruptura das ligações de reticulação	30
Tabela 5 – Exemplo de formulação de composto elastomérico com peróxido .	36
Tabela 6 - Vantagens e desvantagens do uso de peróxidos como agente de reticulação de elastômeros.....	37
Tabela 7 - Tipo e quantidade (phr) de peróxido utilizado em função do tipo de elastômero.....	43
Tabela 8 – Influência do excesso do agente de reticulação nas propriedades finais do vulcanizado	44
Tabela 9 – Principais peróxidos utilizados em compostos elastoméricos	44
Tabela 10 – Formulação dos compostos de NR/SBR estudados.	51
Tabela 11 – Torque mínimo (ML) e máximo (MH), T_{s2} , T_{10} e T_{90} e os índice de velocidade de cura (CRI) dos compostos de NR/SBR	59
Tabela 12 – Valores de T_g determinados por DSC e DMA	62
Tabela 13 – Perda de massa dos compostos NR/SBR em função da temperatura	65
Tabela 14 – Resultados de Inchamento, massas molares médias das cadeias entre os dois pontos de reticulação (M_c) e densidade de reticulação (ν) dos compostos de NR/SBR.	69
Tabela 15 - Propriedades mecânicas de tração dos compostos NR/SBR	77
Tabela 16 – Valores de $\tan \delta$ a 60°C dos compostos NR/SBR para diferentes deformações por RPA	86
Tabela 17 – Valores de $\tan \delta$ a 60°C e 0°C determinados por DMA.....	87

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ADADC: Dialquilditiocarbamato de amônio

BR: Polibutadieno

CBS: N-cicloexil-2-benzotiazol sulfenamida

CIR: Índice de Velocidade de Cura (Cure Rate Index)

CV: Convencional

DBP: Peróxido de Dibenzoíla

DCP: Peróxido de Dicumíla

DEG: Dietilenoglicol

DOTG: N,N'-Di-o-toluilguanidina

DPC: Deformação Permanente a Compressão

DPG: N,N'-Difenilguanidina

DPMTT: Tetrassulfeto de dipentametiltiuram

E: módulo de Young

EPDM: Poli(etileno-propileno-dieno)

EPM: Elastômeros a base de etileno e propileno

EV: Eficiente

EVA: Poli(etileno-acetato de vinila)

IR: Poliisopreno

M_c : Massa molar média da cadeia entre dois pontos de reticulação

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

MBT: 2- Mercaptobenzotiazol

MBTS: Dissulfeto de 2,2'-dibenzotiazol

MH: Binário máximo ou Torque máximo

Mi: Binário inicial ou Torque inicial

ML: Binário mínimo ou Torque mínimo

NBR: Poli(butadieno-acrilonitrila)

NOBS: N-oxi-dietil- benzotiazol sulfenamida

NR: Borracha Natural

ρ : densidade do composto elastomérico

PE: Polietileno

PEG: Polietilenoglicol

phr: Partes por cem de borracha

PVI: N-cicloexiltioftalimida

R: Constante universal dos gases

RR: Resistência ao Rolamento (Rolling Resistance)

SBR: Copolímero de butadieno-estireno

SEV: Semi-eficiente

SMR: Standard Malaysian Rubber

T: Temperatura absoluta

TEA: Trietanolamina

TMTD: Dissulfeto de tetrametiltiuram

TMTM: Monossulfeto de tetrametiltiuram

TPG: Trifenilguanidina

t_{s2} : Tempo de segurança (Scorch)

t_x ou t_{90} : Tempo ótimo de vulcanização

v : Densidade de reticulação

WT: Tração no Molhado (Wet Traction)

ZDADC: Dialquilditiocarbamato de zinco

ZMBT: Sais de Zinco com MBT

RESUMO

Compostos elastoméricos a base de borracha natural (NR) e copolímero de butadieno-estireno (SBR) utilizados na banda de rodagem de pneus são tradicionalmente reticulados com enxofre. O uso de peróxidos e co-agentes na reticulação desses compostos ainda é um desafio a se superar com relação às propriedades viscoelásticas requeridas, de extrema importância para um bom desempenho e vida útil dos pneus. Neste trabalho foi avaliado o uso de peróxidos sem e com co-agentes na reticulação de compostos NR/SBR com o intuito de avaliar a eficiência destes na manutenção das propriedades relevantes em relação a um composto tradicionalmente usado na confecção de banda de rodagem de pneus. Onze formulações com diferentes sistemas de reticulação foram preparadas, sendo uma de referência. Foram avaliadas propriedades físicas como dureza, densidade, tração, resistência ao rasgamento, resiliência, abrasão e DPC, e o comportamento dos compostos de NR/SBR com relação ao inchamento em tolueno. As propriedades dinâmico-mecânicas dos compostos NR/SBR foram analisadas por DMA e RPA. Os compostos NR/SBR contendo somente peróxidos não apresentaram propriedades comparáveis ao composto de referência vulcanizado com enxofre. Os compostos contendo os sistemas peróxidos/co-agentes, BIS F 40 A-Retilink T40 (composto 10) e BIS F 40 A-Retilink TA 70 (composto 11) apresentaram os melhores resultados. O composto 10 e o composto de referência (composto 1) apresentaram valores similares de $\tan \delta$ a 60°C e $\tan \delta$ a 0°C (DMA), os quais estão correlacionados às propriedades de resistência ao rolamento e tração no molhado, respectivamente. Os resultados mostraram a possibilidade de uso de certos sistemas peróxido/co-agente em compostos de NR/SBR, em substituição ao sistema com enxofre, sem perda de propriedades, tendo como vantagem a redução de componentes na formulação, redução de tempo de processamento, e conseqüentemente custo da produção de bandas de rodagem.

Palavras-chave: Reticulação, Peróxidos, Co-Agentes, Resistência ao Rolamento, Tração no Molhado.

ABSTRACT

Rubber compounds based on natural rubber (NR) and styrene-butadiene rubber (SBR) used on tire tread are traditionally crosslinked with sulfur. The use of peroxides and co-agents in crosslinking of these compounds is still a challenge to be achieved, considering the required viscoelastic properties which are extremely important for a good tire performance and lifetime. In this work it was evaluated the use of peroxide systems with and without co-agents as crosslinking agents for NR/SBR compounds, with the aim of evaluating the efficiency of maintaining the key properties related to the traditionally used in the manufactory of tire tread. Eleven formulations with different systems were prepared, a one as a reference. Physical properties such as hardness, density, tensile strength, tear, resilience, abrasion and compression set and the behavior of NR/SBR compounds in relation of swelling Toluene were evaluated. The dynamic mechanical properties of the NR/SBR cured compounds were analysed by DMA and RPA. The NR/SBR compounds cured with only peroxide had poorer properties when compared to the reference compound vulcanized with sulfur. On the other hand, the compounds cured with proxide/co-agents, BIS F40 plus Retilink T40 (compound 10) or plus T70A (compound 11) showed better results. The compound 10 and the reference compound (compound 1) showed similar results of $\tan \delta$ 60 °C and $\tan \delta$ 0 °C (DMA), which are correlated to rolling resistance and wet traction, respectively. The results demonstrate the possibility of using a peroxide/co-agent as a cure system in NR/SBR compound instead of a sulfur-cured compound for tire tread applications, without the loss of desirable properties, lower processing times and consequently reducing manufacturing costs.

Keywords: Crosslinking, Peroxides, Co-Agents, Rolling Resistance, Wet Traction

1 INTRODUÇÃO

Um elastômero ou como vulgarmente conhecido, a borracha é um material polimérico com inúmeras aplicações em diferentes setores tecnológicos ou áreas do conhecimento. Também é aplicado como material de engenharia, assim como os metais, fibras, concreto, madeira, plásticos e vidros, em tecnologias já estabelecidas ou mais avançadas.

No entanto, a borracha para ter aplicação tecnológica deve ser usada na forma de composto e as cadeias macromoleculares devem ser interligadas entre si formando uma rede estável, resultando em excelentes propriedades elástica e física. Sabe-se que a rede ou ligações cruzadas formadas na reação de vulcanização de elastômeros com enxofre, na presença ou não de aceleradores inorgânicos (óxidos metálicos de zinco, cálcio, etc.) é complexa. Além dos diferentes tipos de ligações de enxofre formadas nos compostos vulcanizados, a cadeia principal do elastômero sofre modificações como ciclizações sulfídicas, insaturações conjugadas, e isomerização cis/trans da dupla ligação. A vulcanização sem o uso de aceleradores é um processo pouco eficaz. A química da vulcanização de elastômeros insaturados, após sua descoberta em 1900, teve avanço significativo com o uso de aceleradores orgânicos (ex: aminas alifáticas, cicloalifáticas e hetero cíclicas), com conseqüente aumento da velocidade de cura e outras vantagens. Estes aceleradores possibilitaram a diminuição da temperatura e tempo de cura dos elastômeros, evitando-se a necessidade de submeter a borracha a condições drásticas e a conseqüente degradação térmica e oxidativa das macromoléculas. Outras grandes vantagens dos aceleradores orgânicos foram a redução de enxofre na formulação, sem a perda de propriedades físicas do vulcanizado, redução do afloramento de enxofre, maior resistência ao envelhecimento, bem como inibição da reação de reversão de cura da borracha natural. Estruturalmente, os aceleradores orgânicos produzem uma rede ou ligações cruzadas mais simples ou menos modificadas do que a rede produzida somente

com enxofre, daí o processo de vulcanização dos elastômeros insaturados com acelerador ser chamado de eficiente [1].

Paralelamente ao uso de enxofre no processo de vulcanização de elastômeros, a reticulação destes ou de certas macromoléculas com ou sem insaturações passou igualmente a ser feita com peróxidos orgânicos. As reações de reticulações de elastômeros com peróxidos, livres de enxofre, ocorrem através de reação radicalar, sendo utilizados diferentes peróxidos orgânicos como agentes de reticulação na presença ou não de um acelerador, o qual atua como um co-agente. Um grande paradigma que se apresenta, quando avaliado a possibilidade de uso de peróxidos na reticulação de elastômeros em substituição ao enxofre, é com relação as propriedades dinâmicas e mecânicas dos vulcanizados, os quais devem manter o mesmo desempenho daqueles elastômeros vulcanizados com enxofre. O desenvolvimento de compostos elastoméricos reticulados com peróxidos apresenta como grande vantagem a redução de componentes na formulação e custo. No entanto, existe um desafio a ser superado na formulação e produção de peças técnicas elastoméricas com relação a manutenção de propriedades-chaves obtidas com o uso de enxofre como agente de reticulação.

A utilização de peróxidos e co-agentes na reticulação de compostos elastoméricos para a banda de rodagem de pneus ainda é um desafio a ser superado com relação às propriedades viscoelásticas requeridas, de extrema importância com relação ao desempenho e vida útil dos pneus, e por conseguinte o uso destes nos veículos. Assim, este trabalho teve como desafio o desenvolvimento de compostos elastoméricos reticulados com peróxidos para confecção de banda de rodagem de pneus, atualmente formulados somente com enxofre. Para tanto, uma formulação padrão de borracha natural (NR) e SBR com enxofre, utilizada na confecção de compostos para banda de rodagem de pneus foi utilizada como referência, a qual teve o agente de reticulação substituído por diferentes sistemas peroxídicos sob estudo neste trabalho.

2 OBJETIVO

Esta Tese teve como objetivo geral avaliar o uso de peróxidos e co-agentes, em substituição ao enxofre, em composto elastomérico tradicionalmente utilizado na indústria de pneus. Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Identificar sistema de cura peroxídica que garanta ao vulcanizado propriedades físico-químicas e mecânicas iguais ou similares às obtidas em elastômeros vulcanizados com enxofre, utilizados na banda de rodagem de pneus novos.
- Avaliar comparativamente os valores de $\tan \delta$ a 60°C para estimar a resistência ao rolamento de pneus com os compostos curados com peróxido pelas técnicas de RPA (Rubber Process Analyzer) e DMA (Analisador Dinâmico Mecânico).
- Correlacionar as propriedades dos compostos reticulados com o tipo de agente ou sistema de reticulação, se enxofre ou peróxidos.

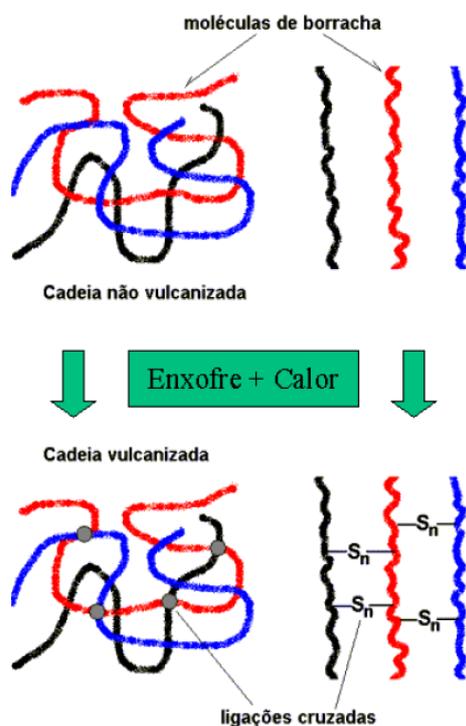
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma revisão sucinta dos principais conceitos e propriedades relacionados à reticulação de elastômeros, a evolução dos sistemas de reticulação, e formulações de borracha utilizadas em pneus, uma vez que este trabalho está voltado ao estudo de formulações elastoméricas aplicadas principalmente na banda de rodagem de pneus.

3.1 VULCANIZAÇÃO

A vulcanização, também chamada de cura, é um processo de reticulação pelo qual a estrutura química do elastômero (borracha), matéria prima, é alterada pela interligação das cadeias longas do polímero, flexíveis entre si, resultando numa rede tridimensional onde ficam ligadas entre si. A vulcanização converte um emaranhado viscoso de moléculas de cadeia longa numa rede elástica tridimensional, unindo quimicamente (reticulação) estas moléculas entre si em vários pontos ao longo da cadeia (Figura 1) [2-3].

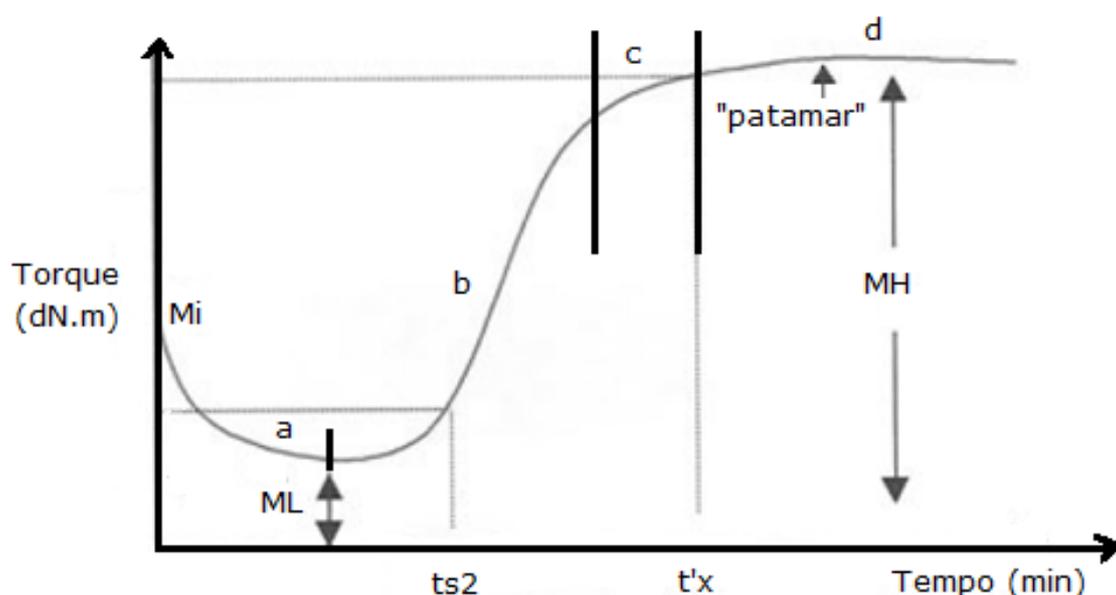
Figura 1 – Esquema da formação de rede elastomérica com enxofre [4].



3.2 CURVA DE VULCANIZAÇÃO - CURVA REOMÉTRICA[2-3]

A evolução de uma vulcanização pode ser analisada através da curva reométrica (Figura 2) ou da variação do torque, obtida com um reômetro de disco oscilante, a qual pode ser dividida em intervalos de acordo com o tempo de reação de cura ou reticulação.

Figura 2 - Curva reométrica ilustrativa da cura da borracha [2-3]



A partir da curva reométrica determinam-se os parâmetros de cura, valores úteis para caracterização de formulações em diferentes fases do processo produtivo, onde M_i é o Torque Inicial; ML é o Torque mínimo; MH é o Torque máximo; Ts_2 é o Tempo de segurança, também conhecido como tempo *scorch*, tempo este que corresponde ao torque $ML + 2$ unidades. O ts_5 , é usado para designar o tempo correspondente ao torque de $ML + 5$ unidades; e $T'x$ é o tempo ótimo de vulcanização, ou seja, o tempo necessário para se atingir $X\%$ de aumento de torque, ou seja, tempo correspondente a um torque igual a

$$ML + \frac{x(MH - ML)}{100}.$$

Os intervalos da curva reométrica representam diferentes estágios do processo de vulcanização, sendo:

(a) Intervalo inicial – refere-se ao tempo durante o qual não há ainda reação de vulcanização, em cujo período o elastômero (borracha) comporta-se como termoplástico e apresenta uma redução de viscosidade devido ao aquecimento. Dependendo do sistema de vulcanização este período inicial pode ser rápido ou retardado.

(b) Fase da pré-cura – inicia-se o processo de reticulação com a mudança da forma física da borracha que deixa de ser viscosa para se tornar elástica. Nesta fase as propriedades da borracha se tornam proeminentes e aumentam significativamente.

(c) Fase de cura ótima – nesta fase se atinge o ponto máximo de reticulação. Como nem todas as propriedades dos vulcanizados atingem seu valor ótimo neste nível de cura torna-se necessário determinar um ponto ótimo entre a fase de cura considerada ótima e a sobrecura.

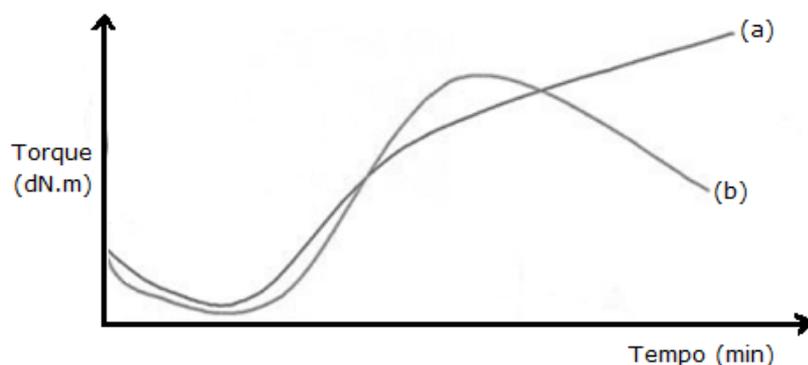
(d) Fase de sobrecura – obtém-se prolongando o tempo de aquecimento, para além do tempo ótimo de cura. Para borrachas sintéticas podem ser observados os seguintes comportamentos no torque: estabilização, a qual se designa patamar (Figura 2) ou observa-se um aumento ligeiro e progressivo do torque com o tempo (Figura 3(a)) ou decréscimo no torque (Figura 3(b)) ao qual dá-se o nome de reversão, fenômeno característico da borracha natural. Neste caso observa-se em geral uma diminuição das propriedades mecânicas do vulcanizado devido a redução do número de reticulações.

A formulação é feita para que o tempo de vulcanização possa ser específico para cada tipo de produto e processo, se moldagem por compressão, transferência, injeção, etc.

A grande maioria das propriedades são afetadas pelo aumento do grau de reticulação, isto é, com o número de reticulações formadas. Entre estas propriedades pode-se citar a tensão na ruptura e alongamento, resistência ao rasgamento, resistência a fadiga, deformação permanente a compressão,

resistência à abrasão, aquecimento interno (desenvolvimento de calor), variação de volume (em solventes), permeabilidade a gases, flexibilidade a baixa temperatura e resistividade.

Figura 3 – Curvas reométricas com aumento progressivo (a) ou reversão (b) de torque [2-3].



Nem todas as propriedades do vulcanizado são otimizadas no mesmo grau de vulcanização, e neste ponto é que deve-se avaliar quais propriedades serão necessárias no produto final, para que se possa definir um sistema de vulcanização que proporcione as propriedades desejadas no produto final. O processo de vulcanização é de vital importância para a cadeia produtiva de materiais elastoméricos (borracha) tanto no que diz respeito a propriedades do produto quanto a produtividade.

3.3 EVOLUÇÃO DOS SISTEMAS DE VULCANIZAÇÃO [1]

O exemplo apresentado na Figura 1 representa a vulcanização conforme proposto por Charles Goodyear e Thomas Hancock, partindo da idéia inicial e uso dos chamados "aceleradores" introduzidos no processo, levou a desenvolvimentos importantes que culminou com a aplicação prática da borracha vulcanizada. Os novos desenvolvimentos na área de aceleradores e outros agentes foram incorporados aos sistemas de vulcanização, como por exemplo, os chamados ativadores e co-ativadores podem ser acompanhados no

descritivo apresentado na Tabela 1, que mostra de forma resumida a evolução no desenvolvimento dos aceleradores e sistemas de vulcanização.

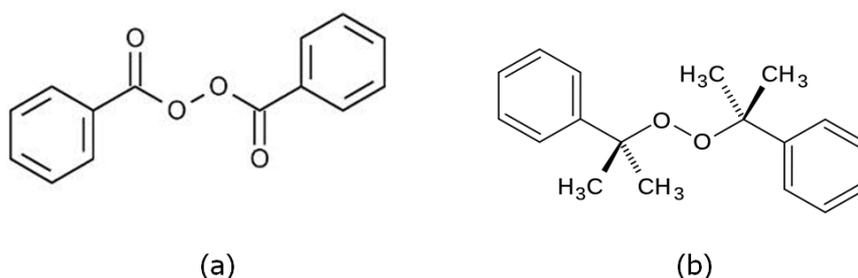
Tabela 1 - Evolução dos sistemas de vulcanização de elastômeros [1]

Ano	Desenvolvimento
1900	1ª. Patente de aceleradores Bayer: aminas alifáticas, cicloalifáticas e hetero cíclicas
1900	William Wolfgang e Walter Oswald desenvolveram o uso da Piperidina como acelerador.
1906	Karl Oenslager estudou e desenvolveu o uso da Anilina e Tiocarbanilida.
1918- Pós 1ª. Guerra	Foram desenvolvidas as famílias de aceleradores das Guanidinas e dos Ditiocarbamatos. Guanidinas: Difenilguanidina (DPG) e Trifenilguanidina (TPG) Ditiocarbamatos – (ultra-aceleradores) - Dialquilditiocarbamato de Amônio ADADC cura muito rápida (Problemas de scorch)
1920	Foram estudados e aplicados como aceleradores os Sulfetos de Tiuram – Velocidades de cura mais satisfatórias. Na mesma época foram introduzidos nas formulações os ativadores ZnO e Àc Esteárico.
1920	Bedford e Sebrell (EUA) e Bruni e Romani (ITA) – Desenvolveram os aceleradores Baseados no 2-Mercaptobenzotiazol MBT e MBTS
1932	Foram desenvolvidas as Sulfenamidas – obtidas a partir do MBT + Amina - otimização do scorch. (CBS e NOBS)
1937	Foi descoberto o uso da N-cicloexiltioftalimida (CTP, Santogard PVI), com a finalidade de promover a inibição da vulcanização prematura.

Concomitantemente ao desenvolvimento dos aceleradores para os sistemas de vulcanização com enxofre, Ostromislenski, em 1915, divulgou os primeiros trabalhos utilizando peróxidos orgânicos como agentes de reticulação. Neste estudo experimental o peróxido de dibenzoíla (DBP) (Figura 4(a)) foi usado na vulcanização de borracha natural. Este novo método tinha suas limitações, pois produzia vulcanizados com baixa resistência ao calor. No início dos anos 50, com o surgimento do peróxido de dicumíla (DCP) (Figura 4(b)) e sua efetiva comercialização, iniciou-se sua utilização na reticulação da borracha de silicone e polímeros saturados tipo EPM (elastômeros a base dos monômeros etileno e propileno) [5-6].

A partir da introdução dos peróxidos como agentes de reticulação, novas linhas de pesquisa foram desenvolvidas na busca de processos mais rápidos (produtivos) e igualmente eficientes (mantendo as mesmas propriedades) aos sistemas tradicionais. Assim novos peróxidos foram desenvolvidos e outros componentes adicionados as formulações, como por exemplo, os co-agentes de reticulação, discutidos no item 3.6.

Figura 4 – Estrutura química do peróxido de dibenzoíla (a) e dicumíla (b)



3.4 VULCANIZAÇÃO COM ENXOFRE

Como já citados anteriormente, muitos reagentes estão envolvidos no sistema de vulcanização com enxofre, classificados como agentes, aceleradores, ativadores, retardadores ou inibidores de pré-vulcanização. Entre os agentes estão o enxofre e doadores orgânicos de enxofre como os tiurans TMTD e DTDM. Entre os aceleradores estão as sulfenamidas, benzotiazóis, guanidinas e ditiocarbamatos. Ativadores podem ser utilizados para potencializar os aceleradores e entre eles estão os óxidos metálicos (usualmente óxido de zinco), ácidos graxos, e substâncias nitrogenadas. Retardantes e inibidores de pré-vulcanização são adicionados com o objetivo de evitar a pré-vulcanização durante o processamento, aumentando o "Scorch". Entre os retardantes e inibidores estão compostos ácidos (ex: anidrido ftálico e ácido benzóico) e o mais utilizado é a N-cicloexiltioftalimida (PVI) [7].

A Tabela 2 apresenta um exemplo de formulação de composto de borracha a base de Poli(butadieno-estireno) (SBR) onde utiliza-se um sistema de vulcanização com enxofre (sistema tradicional).

Tabela 2 - Formulação de composto elastomérico com enxofre, ativadores (a), acelerador (b) [8]

<i>Componente</i>	<i>phr*</i>
SBR	100
Ácido Esteárico (a)	2
Óxido de Zinco (a)	3
Negro-de-Fumo	90
Óleo Aromático	30
Antiozonante	1
Acelerador (CBS) (b)	1
Enxofre	1,75

* phr: partes por cem de borracha

A vulcanização de elastômeros com sistemas acelerados com enxofre é um processo químico muito complexo envolvendo reações simultâneas e consecutivas. As propriedades dos artefatos obtidos dependem da quantidade e dos tipos de ligações formadas. O enxofre elementar é convertido em uma variedade de ligações poli-sulfídicas, (mono-sulfídicas, di-sulfídicas e poli-sulfídicas e sulfídicas cíclicas) e a distribuição destas não depende somente do tipo e da quantidade do acelerador utilizado, mas também do tempo, da temperatura, da razão molar entre acelerador e enxofre e da concentração do ativador (óxido de zinco). Considerando a relação entre as quantidades de enxofre e acelerador, os sistemas de vulcanização podem ser classificados como: Eficiente (EV), Semi Eficiente (SEV) e Convencional (CV), conforme Tabela 3.

A Tabela 4 apresenta as energias de dissociação para os diferentes tipos de ligações de reticulação, onde observa-se que as ligações tipo C-C necessitam de maior quantidade de energia para que ocorra a quebra da ligação.

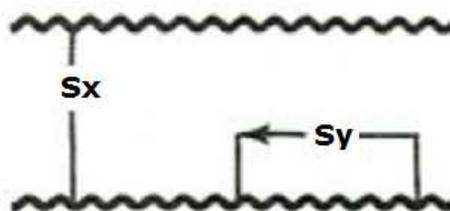
Tabela 3 - Classificação dos Sistemas de Vulcanização com Enxofre [7,9,10]

<i>Sistema</i>	<i>Acelerador (phr)</i>	<i>Enxofre (phr)</i>	<i>Acelerador / Enxofre</i>	<i>Tipo de Reticulação</i>
Eficiente (EV)	2,0 – 6,0	0,3 - 1,0	2 - 6	C-S-C, C-S ₂ -C, C-C
Semi Eficiente (SEV)	1,0 – 2,0	1,0 – 2,0	0,5 – 2	C-S-C, C-S ₂ -C
Convencional (CV)	0,5 – 1,0	2,0 – 3,0	0,1 – 0,5	-S _x -, sulfídicas cíclicas

Tabela 4 – Energias de ruptura das ligações de reticulação [9]

<i>Tipo de Reticulação</i>	<i>Energia de Ruptura da Ligação (kJ/mol)</i>
C-C	346
C-S-C	272
C-S-S-C	270

Na Figura 5 pode-se observar os tipos de reticulação com enxofre, onde geralmente, o valor de x é de cerca de 1 ou 2 num sistema eficiente (EV), com poucos ou nenhum grupo cíclico formado. Em sistemas ineficientes, x é igual ou maior que 8 e formam-se muitas estruturas cíclicas. São as quantidades de enxofre cíclico (y) e o excesso de enxofre nas reticulações (x) que contribuem, por exemplo, para a baixa resistência ao envelhecimento do vulcanizado [2].

Figura 5 – Tipos de ligações sulfídicas (S_x = reticulação e x o número de enxofres da reticulação). S_y indica estruturas cíclicas e y o número de átomos de enxofres da estrutura [2]

O tipo do sistema além de influenciar as propriedades do produto final, afeta diretamente a sua processabilidade pela modificação do tempo de pré-

vulcanização, que se traduz na prática, como o tempo máximo que a composição pode ser exposta à temperatura de processo sem que haja a formação de um teor ligações cruzadas que comprometa seu comportamento reológico e reprocessabilidade. O sistema eficiente induz a formação de ligações mono e di-sulfídicas que aumentam a resistência ao envelhecimento do artefato, reduzem o tempo de pré-vulcanização e são responsáveis por módulos maiores. Nos sistemas convencionais onde se detecta o maior percentual das ligações poli-sulfídicas, há redução da resistência ao envelhecimento, porém promovendo maior desempenho mecânico e podendo aliar um longo tempo de pré-vulcanização com uma alta taxa de velocidade de vulcanização. Na escolha do sistema de vulcanização, além de se considerar as propriedades desejadas, o custo deve ser considerado e, neste aspecto, o sistema convencional apresenta vantagens [7,11].

3.5 INCHAMENTO E GRAU DE RETICULAÇÃO

O material elastomérico quando imerso em solventes orgânicos compatíveis normalmente incha, isto ocorre, pois o solvente permeia através dos vazios encontrados no material. As ligações formadas pela reticulação funcionam como uma barreira não permitindo a entrada do solvente. Quando os dois fenômenos de efeitos contrários se igualam, o sistema atinge um equilíbrio e a quantidade de solvente absorvido não varia mais com o tempo, para determinada temperatura. A quantidade de solvente absorvido depende da afinidade do polímero com o solvente e do grau de reticulação. O grau de reticulação é definido como número de interligações entre as cadeias por unidade de volume. Quanto menor o grau de reticulação do composto maior será a absorção de solvente pois os pontos de reticulação estão mais distanciados. Quanto mais próximos os pontos de reticulação, menos o composto incha [12-17].

As propriedades físicas dos elastômeros são afetadas pelo grau de reticulação dos mesmos, sendo portanto uma característica importante e por isto o interesse em determiná-la [18-19].

Há três formas amplamente utilizadas para expressar o grau de reticulação:

a) O número de cadeias do retículo, ν , onde uma cadeia reticulada é definida como segmento que une dois pontos de reticulação consecutivos. Esta unidade é usualmente expressa como a densidade de cadeia, ν/V , onde V é o volume do reticulado (não inchado).

b) Densidade de reticulação, μ/V , que é diretamente proporcional a anterior, Tanto ν como μ dependem da funcionalidade do retículo ϕ . Funcionalidade é definido como número de cadeias que emanam de um determinado ponto de reticulação. Os mais importantes tipos de reticulado são o tetrafuncional ($\phi=4$) e o trifuncional ($\phi=3$). Para reticulados tetrafuncionais $\mu/V=4/8=1/2$ e para os trifuncionais $\mu/V=4/6=2/3$, pois: $\mu=(2/\phi)\nu$.

c) Massa molar média das cadeias entre os dois pontos de reticulação, M_c . Depende de μ/V e ν/V , sendo inversamente proporcional as mesmas: $M_c=\rho/\nu/V$, onde ρ é a densidade da borracha vulcanizada.

A massa molar média M_c pode ser determinada utilizando dados de inchamento utilizando a equação de Flory-Rehner: $M_c = (-\rho V_s V^{1/3})/(\ln(1-V_r)+V_r+\chi V_r^2)$, onde ρ é a densidade da borracha vulcanizada, V_s é o volume molar do solvente, V_r é fração de volume de borracha inchado e χ é o parâmetro de interação entre a borracha e o solvente [20-21].

Além disso a M_c também pode ser determinado a partir do módulo de Young, através da equação: $M_c = 3\rho RT/E$, onde ρ é a densidade da borracha vulcanizada, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta (no momento do experimento) e E representa o módulo de Young [22].

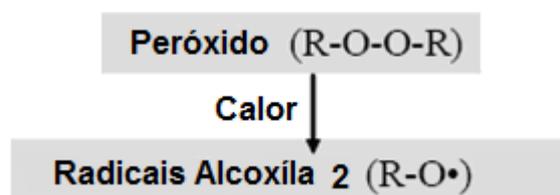
A partir do valor da Massa molar média das cadeias entre os dois pontos de reticulação (M_c) pode-se determinar a densidade de reticulação (ν) através da equação: $\nu = (1/2M_c)$ [23-24].

3.6 RETICULAÇÃO PEROXÍDICA

3.6.1 Peróxidos – Conceito e Classificação

Compostos com uma ligação simples oxigênio-oxigênio (O-O), são denominados peróxidos, sofrem homólise com facilidade, quando aquecidos, pois a ligação O-O é fraca (139 kJ/mol). Os produtos são dois radicais denominados radicais alcoxílas (Figura 6) [25-26].

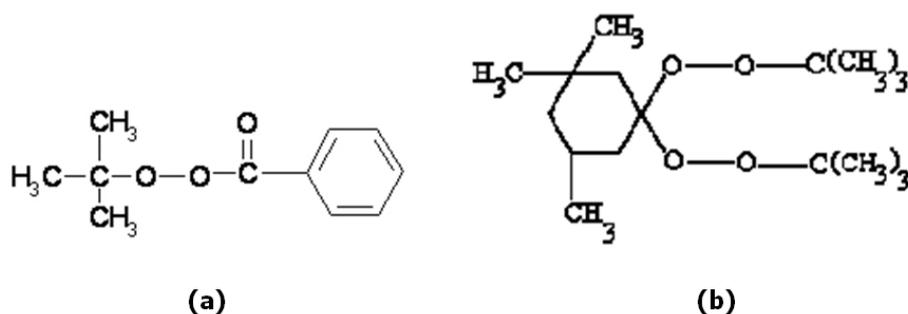
Figura 6 – Esquema da formação dos radicais alcoxíla a partir da homólise do peróxido [25]



Os principais tipos peróxidos disponíveis comercialmente são os peróxidos de diacila, peróxiéster, peróxiacetal (ou perketal) e os peróxidos de dialquila [27].

Entre os exemplos dos peróxidos, citados anteriormente, bastante utilizados estão o peróxido de dibenzoíla (peróxido de diacila - Figura 4), o perbenzoato de terc-butílica (peróxiéster - Figura 7 (a)), o 1,1 Bis (butyl peróxido) trimetil ciclohexano (peróxiacetal Figura 7 (b)) e o peróxido de dicumíla (peróxido de dialquila - Figura 4).

Figura 7 – Estrutura química do perbenzoato de terc-butila (a) e 1,1 bis (butyl peróxido) trimetil ciclohexano (b)



A utilização destes peróxidos na cura de materiais elastoméricos sempre foi de grande interesse dos pesquisadores que atuam na área. As razões para este interesse baseiam-se na simplicidade da química envolvida e da rede de reticulação formada [28].

Ao contrário do mecanismo de vulcanização com enxofre, a química básica de decomposição do peróxido e subsequente formação das reticulações (crosslinking C-C) está claramente estabelecida tanto para mecanismos de vulcanização que envolvam elastômeros saturados quanto para os que envolvam elastômeros insaturados. Além disso, a utilização de peróxidos reduz a quantidade de componentes da formulação do composto elastomérico [29].

3.6.2 Mecanismos de Reticulação com Peróxidos

Existem dois mecanismos propostos para a reticulação de elastômeros com peróxidos, um para os elastômeros insaturados (ex: borracha natural - NR e polibutadieno - BR) o outro para os elastômeros saturados (ex: poli(etileno-propileno-dieno) - EPDM).

Para elastômeros insaturados o mecanismo (Figura 8) consiste na abstração do hidrogênio pelo radical alcóxila (RO•), derivado do peróxido, assim formam-se os radicais do polímero que combinam-se por adição formando a ligação de reticulação (*crosslinking*) [7,9,28].

(tempo necessário para que 50% do peróxido se decomponha) e reduzidas temperaturas de 10 horas de meia-vida (temperatura em que após 10 horas 50% do peróxido se decompõe). Entre os peróxidos mais estáveis estão os peróxidos de dialquila e os peróxiacetais. Entretanto, a estabilidade do peróxido é sacrificada pela reatividade. Por exemplo, somente os radicais mais altamente reativos, produzidos por peróxidos de diacila, são adequados para serem utilizados na reticulação de silicões. No entanto, o uso de peróxidos de dialquila é favorecido para utilização na reticulação de polímeros insaturados. Uma variedade de peróxidos com diferentes estruturas estão disponíveis comercialmente, permitindo assim, a seleção do(s) peróxido(s) que permitam balancear todas as prerrogativas necessárias no que diz respeito ao processo, densidade de reticulação e conseqüentemente das propriedades finais.

A Tabela 5 apresenta um exemplo de formulação de composto de borracha a base de poli(isopreno) (IR) na qual se utiliza um sistema de reticulação com peróxido [30].

Tabela 5 – Exemplo de formulação de composto elastomérico com peróxido [30]

<i>Componente</i>	<i>phr*</i>
IR	100
óxido de zinco (ZnO)	3,0
antiozonante	0,5
peróxido de dicumíla	1,0

Comparando-se a formulação apresentada na Tabela 5 (reticulação com peróxido) com a da Tabela 2 (vulcanização com enxofre), é possível observar a diferença na quantidade de componentes da formulação. A vulcanização com peróxidos apresenta quantidade reduzida de componentes o que representa uma grande vantagem desta com relação a vulcanização com enxofre.

O uso do sistema de cura com peróxidos apresenta vantagens quando comparada aos sistemas com enxofre, tais como, facilidade de formulação, maior tempo sem risco de pré-vulcanização enquanto o composto está armazenado, possibilidade do uso de temperaturas mais elevadas sem

ocorrência de reversão e obtenção de melhores propriedades finais do artefato como: melhor resistência ao envelhecimento por calor, melhor resistência a compressão mesmo a elevadas temperaturas, boa flexibilidade a baixa temperatura, boas propriedades elétricas e não corrosão dos metais.

O uso de peróxidos tem como desvantagens, o preço, a sensibilidade a óleos, a antioxidantes, a resinas e ao oxigênio. O uso de peróxidos reduz a resistência a abrasão, a tensão de ruptura e a resistência ao rasgamento dos artefatos curados, comparativamente aos resultados obtidos com enxofre. Alguns peróxidos produzem odor desagradável durante a cura e o transferem ao artefato [31]. A Tabela 6 apresenta algumas das principais vantagens e desvantagens [7] do uso de peróxidos como agente de reticulação de elastômeros.

Tabela 6 - Vantagens e desvantagens do uso de peróxidos como agente de reticulação de elastômeros [7]

<i>Vantagens</i>	<i>Desvantagens</i>
Tempos curtos de reticulação	Custo elevado
Formulação Simples (Poucos Componentes)	Baixa resistência mecânica
Resistência ao envelhecimento pela temperatura	Possibilidade de inibição das ligações de reticulação por ingredientes da formulação
Baixa tensão x deformação	Dificuldade de cura com ar quente
Não contamina o molde	Baixas temperaturas exigem longos tempos de vulcanização
Possibilidade de formulação de materiais	Menor resistência a abrasão
Não manchante	Dificuldade de se trabalhar com alterações de
Ausência de Nitrosaminas	Alguns peróxidos podem apresentar cheiro
Melhor Deformação Permanente à compressão	Sensíveis ao oxigênio

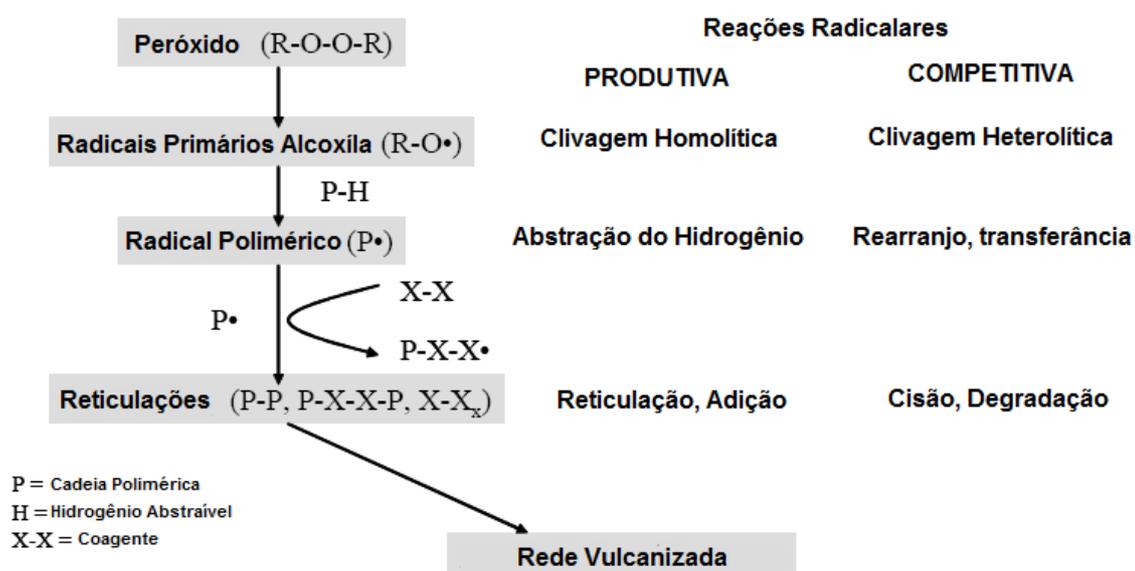
As desvantagens dos processos de reticulação utilizando peróxidos estão vinculadas a diversos fatores, entre os principais estão o tipo de ligações de reticulação (C-C) e a eficiência de reticulação (número de reticulações formadas por molécula do peróxido), neste último caso, principalmente devido ao mecanismo de reação de reticulação via radicais (reações radicalares) onde se observa junto das reações produtivas, as competitivas (Figura 10). Sendo assim

novos componentes, os co-agentes de reticulação, foram introduzidos ao sistema de cura com o objetivo de minimizar estas desvantagens.

3.6.4 Co-agentes

Os co-agentes têm como objetivo promover a formação eficiente das reações de reticulação (produtivas), estabelecendo uma alta concentração de sítios reativos, reduzindo as chances de perda dos radicais por reações laterais (competitivas) [28,29]. O esquema da Figura 10 apresenta uma proposta do mecanismo de reticulação com peróxidos utilizando co-agentes.

Figura 10 – Esquema da reticulação de elastômero com peróxido/co-agente e tipo de reação radicalar [29]



Os co-agentes são classificados de acordo com suas contribuições no mecanismo de cura. Co-agentes do Tipo I são tipicamente polares, multifuncionais, de baixo peso molecular e altamente reativos com os radicais através de reações de adição. Estes podem ser homopolimerizados ou grafítizados na cadeia polimérica. Os co-agentes do Tipo II formam radicais menos reativos e contribuem somente no grau de reticulação. Estes formam radicais primários através da abstração do hidrogênio. Entre os co-agentes do Tipo I estão incluídos os acrilatos, metacrilatos bismaldeídos (Figura 11). Os

sais acrílicos de zinco também estão incluídos neste grupo. O tipo II inclui os cianuratos, isocianuratos e ftalatos, homopolímeros de dienos e aromáticos vinílicos (Figura 12).

Figura 11 - Estrutura química dos co-agentes do Tipo I: (I) Trimetilpropano Triacrilato, (II) N,N-Fenileno Dimalinida, (III) 1,6-Hexanodiol Dimetacrilato, (IV) Diacrilato de Zinco

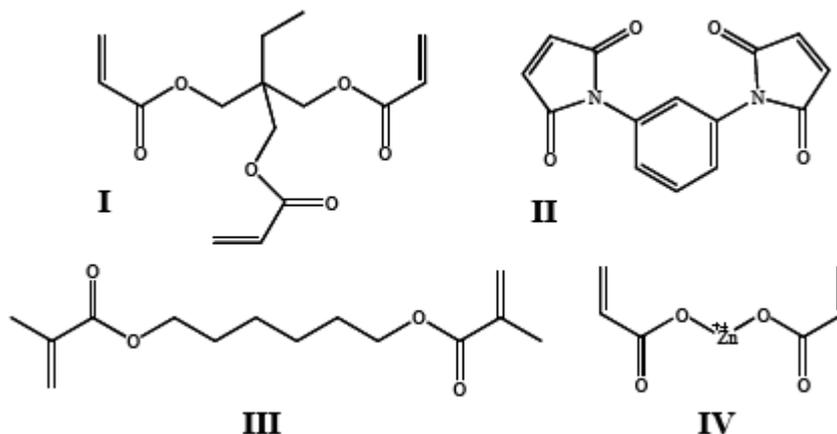
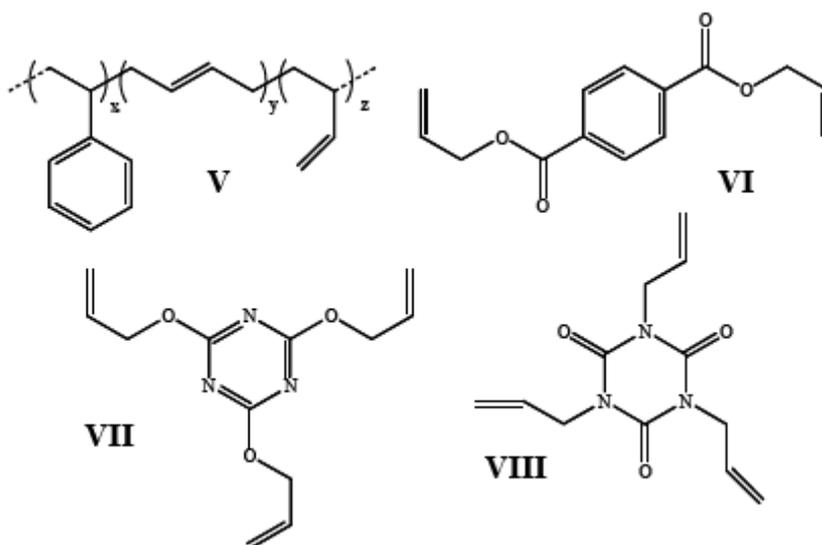


Figura 12 – Estrutura química do SBR (V) e dos co-agentes Tipo II: Dialil Tereftalato (VI), Triacil Cianurato (VII), Trialil Isocianurato (VIII)



Devido a sua reatividade, os co-agentes geralmente aumentam a eficiência do uso dos radicais provenientes do peróxido, restringindo as reações laterais ou gerando reticulações adicionais ao sistema. Estes efeitos atuam na

velocidade do processo (Figura 13) e na efetividade das reticulações (densidade de reticulação), produzindo respostas nas propriedades do artefato curado (Figura 14). É possível visualizar que o co-agente Tipo I causa um aumento considerável no valor do torque ou na velocidade de cura, devido à efetividade na formação de reticulações ou densidade de reticulação, e altera as propriedades mecânicas do artefato curado.

Figura 13 – Perfis da curva reométrica de cura com peróxido (A), e com co-agentes tipo I (B) e tipo II (C) [33]

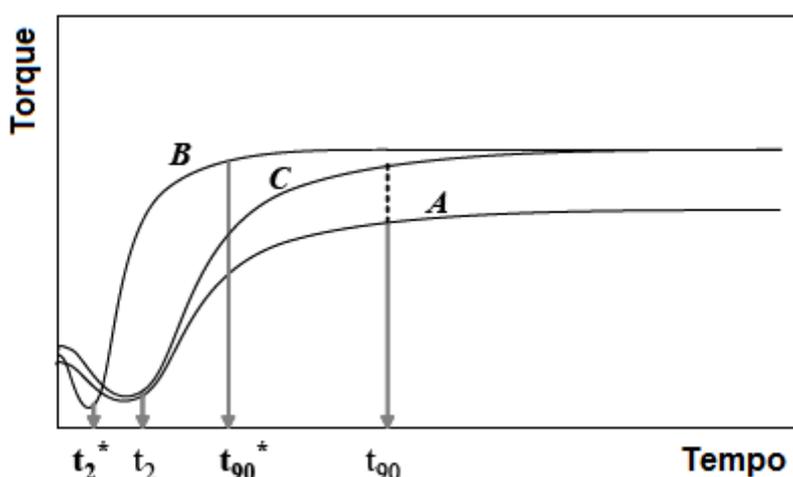
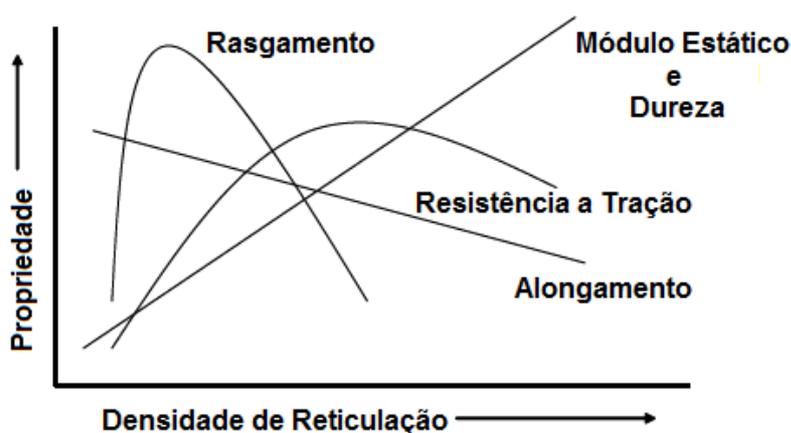


Figura 14 – Variação das propriedades do vulcanizado em função da densidade de reticulação [32]

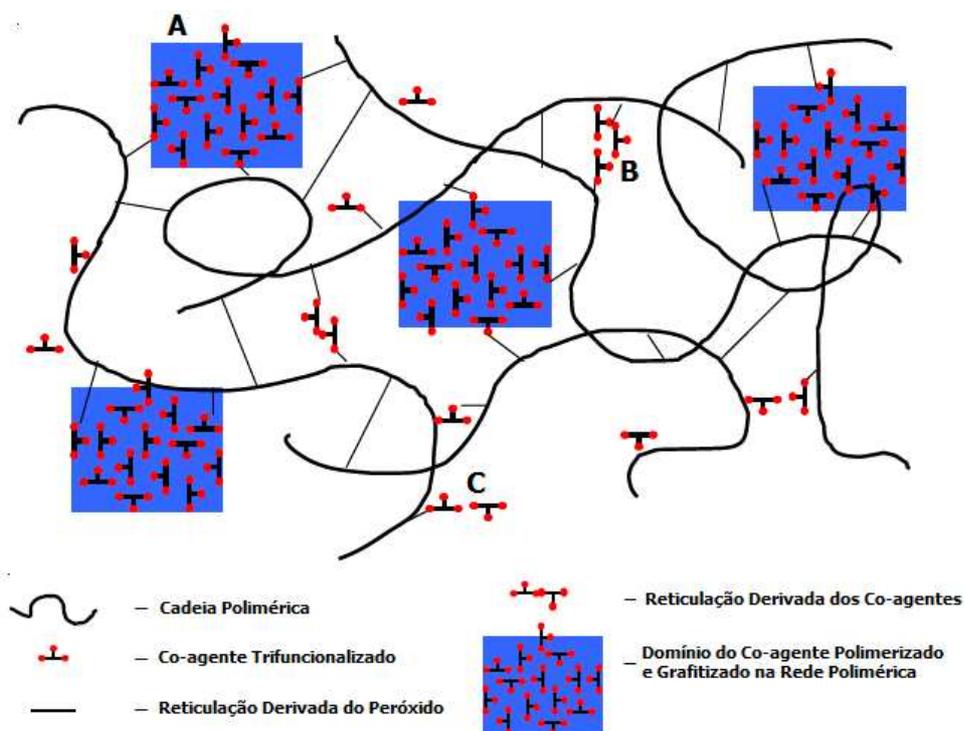


O co-agente do Tipo II também causa um aumento do torque (aumento da densidade de reticulação), porém a velocidade continua sendo a mesma do processo com somente o peróxido. Estes comportamentos são típicos de co-

agentes, e co-agentes do Tipo I atuam na velocidade e densidade de reticulação e os do Tipo II atuam somente na densidade de reticulação.

A Figura 15 apresenta uma proposta das possibilidades de ligações químicas formadas com co-agente trifuncional. O autor propõe a formação de domínios de co-agente grafetizados (A), ligações que não são desejadas que ocorrem possivelmente devido a baixa solubilidade do co-agente. Também são observadas reticulações efetivas do polímero-co-agente-polímero (B), que são os tipos de ligações desejáveis no sistema de reticulação e as ligações chamadas de penderentes (C) onde o co-agente fica enxertado na cadeia polimérica e não reticula. Além das ligações relacionadas ao co-agente, podem ser visualizadas as reticulações derivadas do peróxido [33].

Figura 15 – Modelo das possibilidades de ligações formadas por um co-agente trifuncional na cadeia polimérica. (A) Domínio de co-agente polimerizado e grafetizado; (B) Reticulação derivada dos co-agentes e (C) Co-agente enxertado
[33]



3.6.5 Influência dos Ingredientes na Reticulação com Peróxidos

Via de regra, alguns materiais ácidos utilizados na vulcanização com enxofre retardam a reticulação com peróxido. É o caso do ácido esteárico, sendo recomendado sua retirada parcial ou total da formulação, visando um melhor aproveitamento da cura peroxídica [34]. Deve-se, contudo, conservar o óxido de zinco. As cargas comumente utilizadas devem ser básicas ou neutras. Os glicóis (DEG, PEG) e Trietanolamina (TEA) são úteis contudo, no caso da inibição causada pelas cargas ácidas. Alguns peróxidos são sensíveis à presença do negro de fumo tornando difícil a utilização dos mesmos em compostos com estas cargas. Na cura peroxídica, os plastificantes necessitam de maior atenção do que na cura tradicional. Os óleos minerais podem reagir com os radicais livres que consomem peróxido retardando ou inibindo a cura e as propriedades finais. Plastificantes como os ftalatos, sebacatos, adipatos, trimetilatos e alquil benzenos praticamente não interferem na cura peroxídica, mas outros fatores podem limitar seu uso, tendo em vista as características finais do composto e a compatibilidade com o polímero utilizado. Os agentes de proteção são classificados normalmente como anti-oxidantes e/ou antiozonantes e a função é justamente tornar inativos alguns radicais resultando na inativação da ligação peroxídica. Isso exige delicada escolha do tipo a ser utilizado e das quantidades envolvidas, de modo a garantir a eficácia nas propriedades finais. No caso de antiozonantes, geralmente não se recomenda seu emprego na cura com peróxido já que na maioria dos casos seu uso, não sendo necessário, onera o custo da formulação e gera diversos inconvenientes.

3.6.6 Fatores que Determinam a Escolha do Peróxido

Em primeiro lugar deve-se selecionar o peróxido em função do polímero a ser reticulado levando-se em conta as condições a que o mesmo deverá ser submetido durante o processamento e propriedades finais desejadas [34]. Assim sendo, não poderá ser usado um peróxido de baixa temperatura de degradação em um polímero cuja decomposição aconteça antes do mesmo atingir a plasticidade necessária a incorporação dos ingredientes e no caso do

material acabado, por exemplo, pode-se requerer a não alteração de coloração no vulcanizado.

A quantidade de peróxido requerida depende da estrutura do peróxido, do polímero a ser reticulado e dos demais aditivos presentes na formulação, havendo necessidade em alguns casos da eliminação total ou parcial de alguns deles. A quantidade de peróxido necessária para a correta reticulação dos diversos polímeros varia de acordo com tipo de peróxido, mas basicamente poderá ser esboçada na Tabela 7, considerando que os extremos seriam exceções, em função das características finais e da ação dos demais ingredientes. O uso da correta quantidade de peróxido é importante, pois assim como na vulcanização com enxofre, o excesso pode alterar as propriedades finais do vulcanizado.

Tabela 7 - Tipo e quantidade (phr) de peróxido utilizado em função do tipo de elastômero [34]

Polímero	Peroxiésteres (phr)	Dialquil (phr)	Perketal (phr)
NR/IR	4 – 6	4 – 6	5 – 8
SBR	0,8 – 3,5	0,8 – 3,5	1 – 4
NBR	4 – 6	4 – 6	5 – 8
EPM/EPDM	7 – 10	7 – 10	8 – 13
PE	1 – 3	1 – 3	2 – 5
EVA/EVM	1 – 3	1 – 3	2 – 5

A Tabela 8 apresenta o efeito do excesso de agente de reticulação na vulcanização peroxídica e na com enxofre. Observa-se claramente que o excesso de enxofre promove alterações significativas nas propriedades finais do vulcanizado, o que torna o uso de peróxido uma vantagem em relação ao enxofre. Em geral, o estado de cura equivale ao grau de decomposição térmica do peróxido, portanto, deve ser levado em conta ambas temperaturas, a de decomposição do peróxido e cura do elastômero. Temperatura muito baixa arrisca em primeiro lugar a incorporação deste no polímero já que este deve estar no estado plástico. O exemplo mais clássico é o do silicone que permite

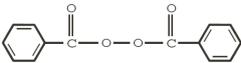
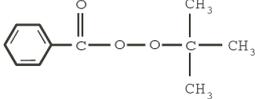
sem grandes problemas a incorporação dos peróxidos de baixíssima temperatura de reticulação, como é o caso do peróxido de dibenzoíla e dicloro-benzoíla, cujo tempo de pré-cura ("*scorch*") é na faixa de 80°C e a cura ocorre a 110/130°C.

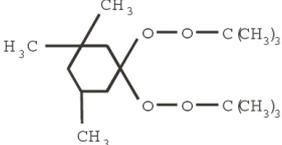
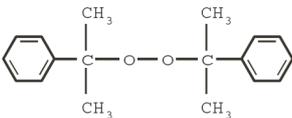
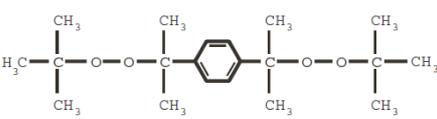
Tabela 8 – Influência do excesso do agente de reticulação nas propriedades finais do vulcanizado [34]

Propriedades	Excesso de Peróxido	Excesso de Enxofre
Alongamento na ruptura	Diminui	Diminui
Tensão na ruptura	Estável	Diminui
Deformação Permanente (DPC)	Diminui (melhora) [35]	Aumenta (piora)
Envelhecimento ao calor	Estável	Aumenta (piora)
Dureza Shore	Estável	Aumenta
Tendência a eflorescência	Diminui	Aumenta
Resistência ao rasgamento	Diminui	Diminui
Termoplasticidade	Estável	Aumenta

A Tabela 9 contém exemplos dos principais peróxidos utilizados e respectivas faixas de temperaturas de trabalho.

Tabela 9 – Principais peróxidos utilizados em compostos elastoméricos [34]

Tipo	Nomenclatura/Estrutura Química	Informações Gerais
Peróxido de Diácila	<p>Peróxido de Dibenzoíla</p> 	<p>Forma Física a 23°C : pasta Faixa de decomposição: 110 - 130°C, Principais aplicações: Borracha de Silicone É o mais antigo dos peróxidos usado em reticulação peroxídica é o peróxido de dibenzoíla. Características:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Altíssima velocidade de reticulação/cura; • Bom rendimento de reticulação/cura; • Ausência de odor no manufaturado; • Baixa segurança à pré-reticulação/cura; • Temperatura máxima de mistura: 60°C; • Temperatura ideal de reticulação: 130°C.
Peróxiéster	<p>Butil Benzoato</p> 	<p>Forma física 23°C: pó, Faixa de decomposição: 165°C Principais aplicações: Borracha de Silicone, EVA, EPDM, com reticulação em baixas temperaturas. Características:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Alta velocidade de reticulação/cura; • Bom rendimento de reticulação/cura; • Ausência de odor no manufaturado; • Baixa segurança à pré-reticulação/cura; • Temperatura máxima de mistura: 100°C; • Temperatura ideal de reticulação: 165°C.

Continuação Tabela 9 Tipo	Nomenclatura/Estrutura Química	Informações Gerais
Peróxiacetato ou Perketal	<p>1,1 Bis (Butyl Peróxido) Trimetil Ciclohexano</p> 	<p>Forma Física a 23°C: pó Faixa de decomposição: 160°C Principais aplicações: aplicado a todos os tipos de elastômeros Características:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Alta velocidade de reticulação/cura; • Bom rendimento de reticulação/cura; • Ausência de odor no manufaturado; • Baixa segurança à pré-reticulação/cura; • Temperatura máxima de mistura: 110°C; • Temperatura ideal de reticulação: 160°C.
Peróxido de Dialquila	<p>Peróxido de Dicumila</p> 	<p>Forma Física a 23 °C: sólida Faixa de decomposição: 179°C Principais aplicações: aplicado a todos os tipos de elastômeros.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Boa velocidade de reticulação/cura; • Elevado rendimento de reticulação/cura; • Odor característico no manufaturado; • Boa segurança à pré-reticulação/cura; • Temperatura máxima de mistura: 135°C; • Temperatura ideal de reticulação: 179°C; • Peróxido estável.
Peróxido de Dialquila	<p>Bis(Di Terc-Butil Isopropil) Benzeno</p> 	<p>Forma Física a 23 °C: sólida Faixa de decomposição: 185°C Principais aplicações: aplicado a todos os tipos de elastômeros.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Média velocidade de reticulação/cura; • Elevado rendimento de reticulação/cura; • Ausência de odor no manufaturado; • Boa segurança à pré-reticulação/cura; • Temperatura máxima de mistura: 140°C; • Temperatura ideal de reticulação: 185°C; • Peróxido estável.

3.7 ESTRUTURA DOS PNEUS DIAGONAL E RADIAL

O pneu é constituído em sua maior parte por composto elastomérico responsável pelas principais propriedades deste como elasticidade, flexibilidade, impermeabilidade ao ar e a água. Estruturalmente os pneus são classificados em dois tipos, diagonais (Figura 16 A) e radiais (Figura 17 B). Os diagonais possuem a carcaça formada por camadas de tecidos dispostas em ângulos, e os radiais possuem camadas de tecido ou de fio metálico, alinhados radialmente, envolvidas por uma cinta, normalmente metálica [36,37]. No pneu radial, a região de rodagem, única parte do pneu que entra em contato com o pavimento, deve apresentar boas propriedades de aderência (Wet Traction –

WT), resistência ao rolamento (Rolling Resistance – RR) e proporcionar dirigibilidade ao veículo.

Figura 16 - Estrutura do pneu diagonal (A) e radial (B) [36]

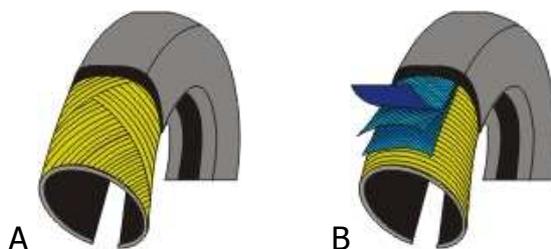
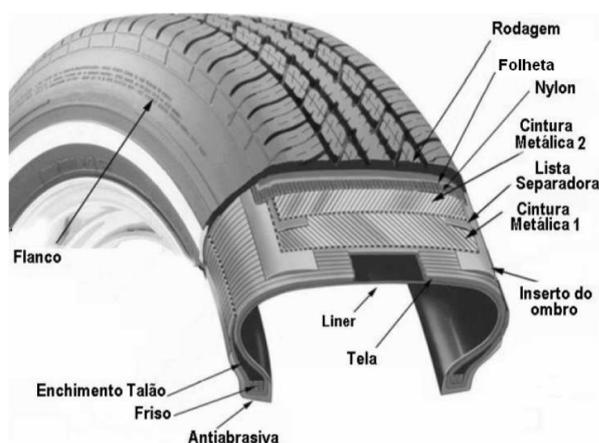


Figura 17 - Modelo de pneu radial detalhado [37]



O comportamento dos compostos elastoméricos utilizados na fabricação de pneus e principalmente na área de rodagem depende do ambiente e das condições operacionais, que irão alterar propriedades ao longo do tempo devido ao processo de envelhecimento. Esta influência inicia no processo de fabricação e acompanha o produto até o final de sua vida útil. Uma vez que os compostos elastoméricos são materiais viscoelásticos, estes dependem da frequência de excitação e da temperatura. Sob solicitação mecânica estes compostos desenvolvem calor, e conseqüentemente haverá modificação das suas propriedades físicas, químicas e mecânicas [37-38].

3.8 RESISTÊNCIA AO ROLAMENTO E A TRAÇÃO NO MOLHADO DE PNEUS

A composição de um elastômero para banda de rodagem de um pneu é formulada para fornecer ao pneu baixa resistência ao rolamento (Rolling Resistance - RR), boa tração no molhado (Wet Traction – WT, Wet Grip -WG ou Skid Resistance -SR), e razoável resistência a abrasão ou desgaste, durante a tração e frenagem no molhado, buscando-se bom desempenho e segurança do veículo, além de economia de combustível. As propriedades viscoelásticas da banda de rodagem são determinantes para o bom desempenho do pneu, e podem ser relacionada com a resistência ao rolamento (RR) e tração no molhado (WT) do pneu. A previsão das propriedades de um composto de borracha com relação a RR e WT é feita através da avaliação da $\tan \delta$, também chamada de fator de amortecimento ou tangente de perda, obtida pela razão entre módulo de perda E'' (ou módulo viscoso) e o módulo de armazenamento E' (ou módulo elástico), ou seja, $\tan \delta = E''/E'$ [39]. Os valores obtidos pela relação dessas variáveis a determinadas faixas de temperaturas são correlacionados diretamente com a performance dos pneus.

Foi observado, na prática que valores baixos de $\tan \delta$ na região de 40°C a 60°C para compostos utilizados na rodagem são desejáveis para fornecer um pneu com boas propriedades de resistência ao rolamento (RR) e que altos valores de $\tan \delta$ na região de -10°C a 20°C para compostos utilizados na rodagem são desejáveis para fornecer um pneu com boas propriedades de tração no molhado(WT) [40]. Normalmente as avaliações são realizadas de forma comparativa, visto que, os valores podem variar dependendo da metodologia, preparação da amostra e equipamentos utilizados para análise.

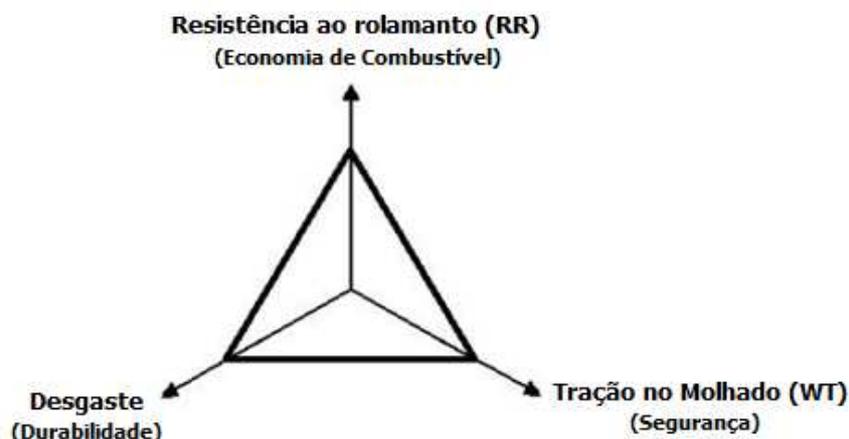
O padrão utilizado para previsão de propriedades de resistência ao rolamento (RR) em compostos para pneu é a avaliação da $\tan \delta$ a 60 °C e para previsão de propriedades de tração no molhado (WT) é a avaliação da $\tan \delta$ a 0 °C. O objetivo de alterações na formulações de compostos é tentar simultaneamente reduzir a resistência ao rolamento (RR) e aumentar a tração no

molhado (WT), ou seja, obter compostos com menor $\tan \delta$ a 60 °C e ao mesmo tempo maior $\tan \delta$ a 0 °C [41-45].

A principal técnica utilizada na avaliação de $\tan \delta$ é a análise dinâmico-mecânica (DMA), avaliando-se os módulos E' e E'' em função da temperatura, a uma determinada frequência. Estudos experimentais realizados com compostos elastoméricos mostraram excelente correlação dos resultados obtidos utilizando os módulos de tensão e cisalhamento no DMA [43-44]. Outra técnica bastante utilizada para prever a resistência ao rolamento (RR) é a análise por RPA (Rubber Process Analyser), onde pode-se realizar a cura no material e posteriormente avaliar a $\tan \delta$ a 60°C. Além disso pode-se variar os parâmetros de análises e verificar, por exemplo, a variação do valor da $\tan \delta$ a 60°C em diferentes ângulos de deformação.

As propriedades de resistência ao rolamento, tração no molhado e desgaste por abrasão estão interligados e são avaliados constantemente no desenvolvimento de compostos de rodagem na indústria de pneus que utiliza o chamado "triângulo mágico" (Figura 18) como ferramenta de avaliação destas propriedades.

Figura 18 - Triângulo mágico - correlação da resistência ao rolamento (RR), tração no molhado (WT) e desgaste (abrasão)



O triângulo é um gráfico de importante utilidade, pois que através de sua avaliação pode-se observar facilmente o ponto em que a ocorre uma melhoria

da propriedade em relação a uma referência, um dos cantos do triângulo pode apresentar a diminuição do valor de uma das propriedades e as alterações não ocorrerem da mesma forma nas outras duas. Um exemplo pode ser observado a seguir [45].

Estudos realizados até o momento na área de compostos elastoméricos para rodagem de pneus estão focados na busca de melhor resistência ao rolamento (RR), tração no molhado (WT) e resistência ao desgaste por abrasão. A maioria das pesquisas focam nos efeitos e características das cargas (negro-de-fumo e sílica) e no caso da sílica, a sua modificação com silanos, que promovem a maior interação entre o elastômero e as cargas com melhoria das propriedades [46-48]. Outras pesquisas com negro de fumo e elastômeros modificados também vem sendo realizadas com o mesmo objetivo e com bons resultados [49-53].

Estudos atuais sobre compostos elastoméricos com ótimas propriedades de RR e WT, e resistência a abrasão para banda de rodagem de pneus tem na formulação enxofre. Formulações de compostos elastoméricos baseadas na reticulação com peróxidos e co-agentes de reticulação apresentam um grande desafio e potencial de aplicação ainda a ser investigados.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Os compostos elastoméricos foram preparados com borracha natural (NR) (SMR) e copolímero de butadieno-estireno (SBR) (Buna SE 1502 da Lanxess Elastômeros do Brasil S.A.). Foram utilizados como aditivos óleo aromático tratado (Fluibrax Euro 40 da Petrobrás Distribuidora S.A.), Negro de fumo (N-339 da Columbian Chemicals), óxido de zinco (ZnO da Votorantin Metais S.A.), ácido esteárico (da Fontana S.A.), auxiliar de processo (Fluxtex 32 da Proquitech Indústria de Produtos Químicos e Representação Comercial S.A.), antioxidantes N(1,3-dimetil-butil)-N'fenil-P-fenilenodiamina (6PPD) (Vulcanox 4020 da Lanxess) e 2,2,4-trimetil-1,2-hidroquinolina (TMQ) (Flectol da Flexsys Rubber Chemical Ltd.) e enxofre ventilado (da Intercuf Indústria e Comércio Ltda.). Todos os materiais utilizados foram gentilmente doados pela Borrachas Vipal S.A.

Para o composto de NR/SBR curado com enxofre (ou sistema de vulcanização tradicional) foram utilizados os aceleradores CBS (N-Ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida) e DPG (Difenil Guanidina) e enxofre. Para os sistemas de reticulação peróxídica foram utilizados os peróxidos DCP 40 (a base de Peróxido de Dicumila), DCP 40 S (a base de Peróxido de Dicumíla modificado), TC 40 SAP (a base de Di (2-t-Butilperoxi-isopropil) benzeno)), TC 40 ZP (a base de 1,1 Di (t Butil Peroxido)₃, 3, 5 trimetil ciclohexano) e BIS F 40 A (a base de Bis-Di Terc-Butil Isopropil-Benzeno Peróxido) e os co-agentes Retilink T 40 (a base de Trimetilpropano Triacrilato) e Retilink TA 70 (a base de Triacil Cianurato). Todos os peróxidos e os co-agentes foram fornecidos, pela Retilox Química Especial Ltda.

4.2 PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS DE NR/SBR

Os compostos de NR/SBR foram preparados segundo as formulações mostradas na Tabela 10. A quantidade dos aditivos em todas as formulações foi sempre a mesma, com exceção do sistema de cura que variou conforme o tipo de peróxido e co-agente. A formulação de número 1 é a formulação de referência, normalmente utilizada na preparação de compostos para fabricação de pneus e utilizando um sistema de vulcanização semi-eficiente.

Tabela 10 – Formulação dos compostos de NR/SBR estudados.

Componente	Composto/Quantidade (phr)										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Borracha Natural	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
SBR 1502	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Negro de fumo	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55
Óleo	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Óxido de Zinco	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Ácido Esteárico	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Aux. de Processo	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
6PPD	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
TMQ	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
CBS	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DPG	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Enxofre	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DCP 40	-	3,5	-	-	-	-	2,0	2,0	2,0	-	-
DCP 40 S	-	-	3,0	-	-	-	-	-	-	-	-
TC 40 SAP	-	-	-	3,0	-	-	-	-	-	-	-
TC 40 ZP	-	-	-	-	3,5	-	-	-	-	-	-
BIS F 40 A	-	-	-	-	-	2,5	-	-	-	2,5	2,5
Retilink T 40	-	-	-	-	-	-	1,5	-	0,75	1,5	-
Retilink TA 70	-	-	-	-	-	-	-	1,5	0,75	-	1,5
Total (phr)	173,3	172,5	172	172	172,5	171,5	172,5	172,5	172,5	173	173

Para a preparação dos compostos base (sem aceleração) foram utilizados, balança semi-analítica de 2000g (Digimed), misturador fechado (banbury de laboratório – Copé e Cia. Ltda), misturador aberto (cilindro de laboratório – Copé e Cia. Ltda.).

Na preparação em banbury adicionaram-se primeiramente os polímeros (Borracha Natural e SBR) e os pós químicos (óxido de zinco, ácido esteárico, auxiliar de processo, 6PPD e TMQ), o material ficou misturando por 20 segundos em seguida adicionou-se o negro de fumo que ficou 30 segundos misturando. Então realizou-se uma etapa de 10 segundos de limpeza (fazendo o pilão do banbury subir e descer) e adicionou-se o óleo. A descarga ocorreu quando a temperatura interna do banbury alcançou 160°C. Posteriormente o material foi homogeneizado em misturador aberto (cilindro de laboratório – Copé e Cia. Ltda.). Após a preparação dos compostos base, estes foram acelerados em misturador aberto (cilindro de laboratório – Copé e Cia. Ltda.).

4.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS

Os compostos de NR/SBR foram caracterizados antes e após vulcanização para avaliação dos parâmetros relacionados à reação de cura e propriedades mecânicas de interesse para uso em pneus.

4.3.1 Curva Reométrica e Parâmetros de Cura.

A análise reológica dos compostos não curados foi realizada em Reômetro MDR 2000 da Alpha Technologies, utilizando-se como base a ASTM D 5289 [54]. Todas as amostras foram analisadas a 170°C por 30 minutos, para determinação do torque mínimo (ML), torque máximo (MH), e tempo de segurança ou tempo de scorch (T_{s2}) e o tempo necessário para se atingir um aumento de 90% de torque (T90).

A cinética de cura foi estimada pelo índice de velocidade de cura (CRI), obtido utilizando os valores de T90 e T_{s2} através do cálculo $CRI = (100 / T90 - T_{s2}) \times 100$ [55-56].

4.3.2 Grau de Reticulação e Inchamento

O inchamento dos compostos de borracha foi avaliado em tolueno após climatização das amostras a 35°C/50% umidade durante 48h até atingir equilíbrio [57-58]. Após remoção do solvente, as amostras foram secas superficialmente e pesadas. A partir da massa de solvente absorvido, calculou-se o inchamento, expresso por Q , que é igual a massa de solvente absorvida pela massa inicial da amostra de borracha ($m_{abs}/m_{amostra}$) [59-60]. As medidas foram realizadas em triplicata e Q expressa o valor médio. O desvio padrão das medidas também foi determinado.

As massas molares médias das cadeias entre os dois pontos de reticulação (M_c) foram calculadas a partir módulo de Young (E) utilizando a equação: $M_c = 3\rho RT/E$, onde ρ é a densidade da borracha vulcanizada, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta (no momento do experimento) e E representa o módulo de Young.

As densidades de reticulação (ν) foram calculadas a partir massas molares médias das cadeias entre os dois pontos de reticulação (M_c) utilizando a equação: $\nu = (1/2M_c)$.

4.3.3 Densidade

A densidade dos compostos curados foi medida segundo a norma ASTM D 297 [61] (método hidrostático), com auxílio de balança de densidade Densimeter MD-3005 da Alfa Mirage.

4.3.4 Dureza

A dureza Shore A (ASTM D 2240 [62]) dos compostos curados foi medida em Durômetro Shore A digital da Bareiss, com suporte. O resultado é a mediana das medidas realizadas em 1s em 5 pontos diferentes do corpo-de-prova.

4.3.5 Tração

Os ensaios de tração (ASTM D 412 [63]) foram realizados em máquina universal Instron 4467, com célula de carga de 1kN, velocidade de 500mm/min, em corpos-de-prova tipo C, na forma de alteres. Os resultados são a mediana das medidas realizadas em 5 corpos-de-prova dos compostos curados com determinação das propriedades de tensão e alongamento na ruptura, e módulos a 100, 200 e 300%.

4.3.6 Resistência ao Rasgamento

O ensaio de resistência a rasgamento (ASTM D 624 [64]) dos compostos curados foram realizados em máquina universal Instron 4467, com célula de carga de 1kN, velocidade de 500mm/min em corpos-de-prova tipo C. Os resultados são a mediana das medidas realizadas em 5 corpos-de-prova dos compostos curados.

4.3.7 Deformação Permanente a Compressão (DPC)

Os resultados dos testes de DPC (ASTM D 395 [65]) são a média das medidas realizados em 2 corpos-de-prova dos compostos curados. Teste realizado a 22h a 70°C (Deformação de 25%).

4.3.8 Resiliência

Os ensaios de resiliência (DIN 53512 [66]) dos compostos curados foram realizados em resiliômetro Digi Test Ruckprall da Bareiss. Os resultados são a média das medidas realizados em 2 corpos-de-prova dos compostos curados.

4.3.9 Perda por Abrasão

Os ensaios de abrasão (DIN ISO 4649 [67]) dos compostos curados foram realizados em abrasímetro da Maqtest. Os resultados são a média das medidas realizadas em 3 corpos-de-prova dos compostos curados.

4.3.10 Determinação da $\tan \delta$ 60°C por RPA e $\tan \delta$ 0°C e 60°C por DMA

As análises de $\tan \delta$ a 60 °C dos compostos curados foram realizadas em um reômetro tipo RPA (Rubber Process Analyser) utilizando varredura em seis ângulos de deformação (0,98, 1,95, 5,02, 10,04, 19,95 e 42,0%) e frequência de 1 Hz. O composto foi curado no tempo determinado e após a cura resfriado a 60°C. Após o resfriamento a $\tan \delta$ a 60 °C foi avaliada nos diferentes ângulos de deformação.

As análises de $\tan \delta$ a 0°C e 60 °C dos compostos de NR/SBR foram realizadas em um Analisador Dinâmico-Mecânico (DMA Q800) da TA Instruments. Os compostos foram avaliados no módulo de tensão, com frequência de 10Hz e deformação de 0,06%. A rampa de aquecimento utilizada foi de 2°C/min compreendendo a faixa de -100°C a 100°C. Os módulos de armazenamento (E') e de perda (E'') também foram avaliados nas mesmas condições.

4.3.11 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Os ensaios de DSC (ASTM D 3418 [68]) dos compostos curados foram realizados em um Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC Q2000) da TA Instruments para avaliação da temperatura de transição vítrea (T_g). A rampa de aquecimento utilizada foi de 20°C/min compreendendo a faixa de -100°C a 100°C.

4.3.12 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os ensaios de TGA (ASTM D 6370 [69]) dos compostos curados foram realizados em um Analisador Termogravimétrico (TGA Q5000IR) da TA Instruments para avaliação do perfil de degradação dos compostos. A rampa de aquecimento utilizada foi de 20°C/min compreendendo a faixa de 50°C a 800°C, sendo em atmosfera de Nitrogênio de 50°C a 550°C e em atmosfera de Ar Sintético de 550°C a 800°C.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O foco deste trabalho é propor o uso de peróxidos para reticulação de compostos NR/SBR utilizados na banda rodagem de pneus novos, em alternativa ao uso de enxofre. Foi formulado um composto padrão com o sistema de vulcanização tradicional com enxofre, sendo este um sistema de vulcanização semi-eficiente, utilizado como composto de referência. Foram formulados 10 compostos com a formulação padrão, nos quais foi variado o sistema de reticulação, sendo utilizados diferentes peróxidos e co-agentes. Como mostradado na Tabela 10.

Os compostos NR/SBR não curados foram avaliados segundo suas curvas reométricas pela análise dos parâmetros de cura obtidos. Os compostos NR/SBR curados ou vulcanizados foram avaliados segundo suas propriedades físicas, como densidade, dureza Shore A, tensão na ruptura, alongamento, módulos a 100, 200 e 300%, resistência ao rasgamento, deformação permanente a compressão, resiliência e abrasão. O composto NR/SBR curado com enxofre e os demais 10 compostos NR/SBR curados com peróxidos foram avaliados por RPA para análise dos valores de $\tan \delta$ a 60°C e previsão das propriedades relacionadas a resistência ao rolamento (RR).

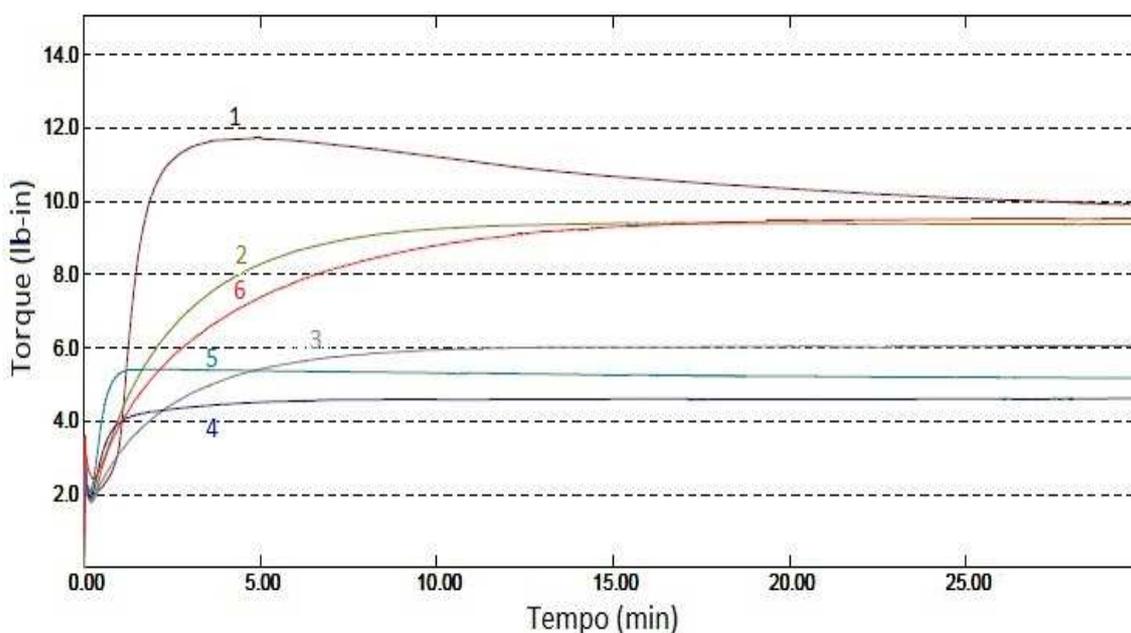
Os onze compostos NR/SBR foram avaliados por DMA para análise dos valores de $\tan \delta$ a 0°C e a 60°C e previsão das propriedades relacionadas a tração no molhado (WT) e resistência ao rolamento (RR), respectivamente. A temperatura de transição vítrea (T_g) e o perfil de degradação foram analisados respectivamente por DSC e TGA.

Neste capítulo, foram analisadas inicialmente as diferenças nas propriedades reológicas dos compostos NR/SBR com relação aos diferentes sistemas de reticulação e aceleração. Posteriormente foram analisadas as diferenças nas propriedades físicas para se verificar a equivalência ou não do sistema peróxídico versus enxofre, e previsão das propriedades relacionadas a tração no molhado (WT) e resistência ao rolamento (RR).

5.1 AVALIAÇÃO DA CURA DO COMPOSTOS NR/SBR

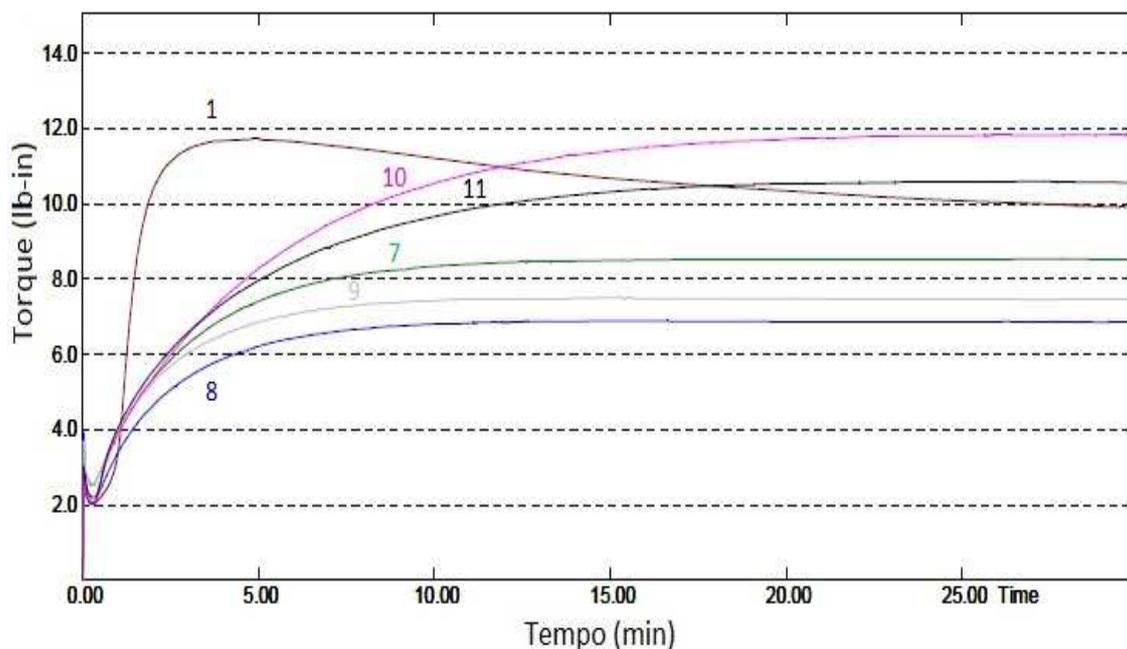
As curvas reométricas do composto NR/SBR com sistema de cura tradicional ou enxofre (composto 1), sendo este o composto de referência, e as dos compostos NR/SBR com peróxido (compostos 2 (DCP 40), 3 (DCP 40 S), 4 (TC 40 SAP), 5 (TC 40 ZP) e 6 (BIS F 40 A)) estão apresentadas na Figura 19. As curvas do composto 1, curado com enxofre, e dos composto NR/SBR reticulados com peróxido e co-agente (compostos 7 (DCP 40/Retilink T 40), 8 (DCP 40/Retilink TA 70), 9 (DCP 40/Retilink T 40 e Retilink TA 70), 10 (BIS F 40 A /Retilink T 40) e 11 (BIS F 40 A /Retilink TA 70)) estão apresentadas na Figura 20.

Figura 19 - Curva reométrica dos compostos NR/SBR referência (composto 1) e reticulados com peróxido (compostos 2, 3, 4, 5 e 6).



Inicialmente se observa que as curvas reométricas dos compostos de NR/SBR contendo peróxidos apresentam perfis muito diferentes daquela do composto 1, com sistema de vulcanização tradicional. Com relação aos valores de torque mínimo (ML) não são observadas diferença significativa entre os compostos, porém os valores de torque máximo (MH) são diferentes e variam conforme o composto.

Figura 20 - Curva reométrica dos compostos NR/SBR referência (composto1) e reticulados com peróxido/co-agente (compostos 7, 8, 9, 10 e 11).



De acordo com Ciesielski [70] e Bijarimi [71], o resultado de torque máximo pode ser utilizado como um indicador indireto do grau de reticulação de compostos elastoméricos. Como foram utilizados sistemas de reticulação diferentes, pode-se prever quais sistemas utilizados formaram grau de reticulação comparáveis a do composto 1, cujo MH é igual a 11,71 lb-in. Valores similares ao composto de referência foram observados somente para os compostos 10 (MH=11,84) e 11 (MH=10,59), ambos reticulados com o peróxido BIS F 40 A e o co-agente Retilink T 40 e Retilink TA 70, respectivamente. Este comportamento pode ser atribuído a possível formação de uma rede intermolecular com ligações covalentes entre macromolécula-co-agente-macromolécula, similares as formadas no sistema tradicional semi-eficiente com enxofre, macromolécula-S-macromolécula ou macromolécula -S-S- macromolécula.

A interação entre macromolécula-co-agente-macromolécula pode ser avaliada pela comparação entre os valores de MH do composto 6, reticulado somente com o peróxido BIS F 40 A, e igual a 9,52lb-in, inferior ao valor obtido para os compostos 10 e 11, reticulados com o mesmo peróxido e um co-

agente, cujos MHs foram da ordem daquele do composto de referência (composto 1), curado com enxofre, igual a 11,71 lb-in. O maior valor de MH pode ser atribuído a uma maior reticulação do composto. Além disso, os valores observados no Δ torque (MH-ML) confirmam este comportamento.

Os valores de torque mínimo (ML), torque máximo (MH), Δ torque, T_{s2} (tempo de scorch), T_{10} e T_{90} de todos compostos NR/SBR estão listados na Tabela 11. Os valores de velocidade de cura dos compostos NR/SBR foram bastante distintos entre os diferentes sistemas. Os resultados de índice de velocidade de cura mostram diferenças resultantes da cinética de reticulação dos compostos.

Tabela 11 – Torque mínimo (ML) e máximo (MH), T_{s2} , T_{10} e T_{90} e os índice de velocidade de cura (CRI) dos compostos de NR/SBR

Composto	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ML (lb-in)	2,02	1,79	1,85	1,90	2,06	2,43	2,20	2,04	2,55	2,07	2,20
MH (lb-in)	11,71	9,40	6,05	4,62	5,42	9,52	8,53	6,89	7,50	11,89	10,59
Δ(MH-ML)*	9,96	7,61	4,20	2,72	3,36	7,09	6,33	4,85	4,95	9,82	8,32
T_{s2} (min.)	01:05	00:52	01:41	00:56	00:31	01:22	01:22	01:27	01:24	01:07	01:05
T_{10} (min.)	00:55	00:28	00:27	00:17	00:16	00:39	00:36	00:34	00:34	00:38	00:37
T_{90} (min.)	02:11	06:01	06:10	02:41	00:49	10:10	06:50	05:55	05:43	11:23	03:50
CRI	90,9	19,4	23,1	57,1	333,3	11,4	18,3	22,4	23,2	9,7	36,4

* Δ torque (MH_{torque máximo}-ML_{torque mínimo})

Os valores de CRI mostram que os compostos formulados com sistemas peroxídicos apresentam cinética de cura mais lenta, com exceção do peróxido utilizado no composto 5. Apesar de este composto apresentar uma cinética mais rápida o valor de torque máximo (MH) é baixo como resultado do menor grau de reticulação, este também confirmado pelo grau de inchamento mostrado no item 5.5 (pg.67). Foi observado que os demais compostos com sistema de reticulação peroxídica, apresentaram uma cinética de reação

semelhante, com exceção do composto 10, no qual o co-agente Retilink T 40 tornou a reação de reticulação mais lenta, se comparado ao composto 6 reticulado somente com peróxido. Por outro lado o composto 11 apresentou cinética de reação mais acelerada se comparado ao composto 6. Este comportamento pode ser relacionado ao grau de solubilidade do co-agente Retilink TA 70 no composto de NR/SBR, que pode ser atribuído as diferentes estruturas químicas dos co-agentes Retilink T 40 e Retilink TA 70 [72].

A variação de valores de torque mínimo (ML) e torque máximo (MH), e T_{s2} (tempo de scorch), T10 e T90 em função da formulação do composto de NR/SBR pode ser melhor visualizada na Figura 21 e Figura 22, respectivamente.

Os valores de T_{s2} não sofreram alterações significativas nos compostos formulados com diferentes sistemas de reticulação testados, exceto para o composto 5 que apresentou maior aceleração, possivelmente devido a reatividade, igualmente confirmado pelo CRI igual a 333,3.

Figura 21 - Torque máximo (MH) e mínimo (ML) dos compostos de NR/SBR

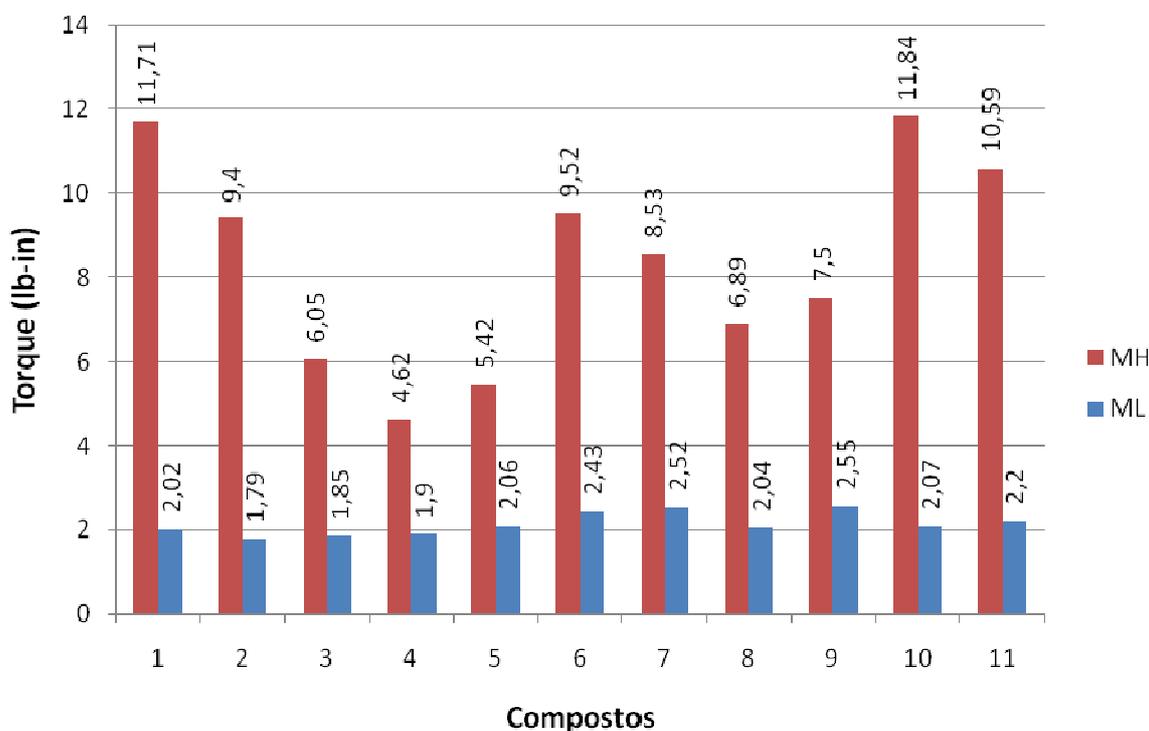
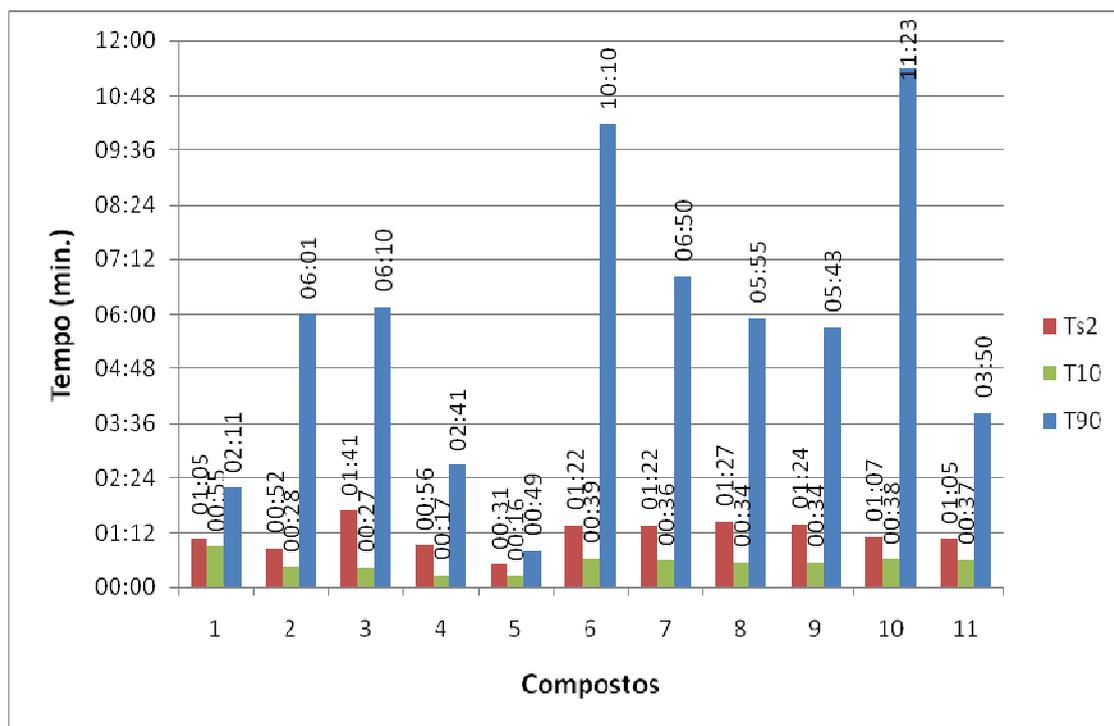


Figura 22 – Valores de T_{s2} , T_{10} e T_{90} da curva reométrica dos compostos NR/SBR



A análise do comportamento de cura dos compostos NR/SBR permitiu avaliar as diferenças entre os sistemas, e definir uma sequência do trabalho considerando os valores de T_{90} obtidos para dar continuidade nas preparações de corpos-de-prova para avaliações nos materiais curados, independente da cinética de cura do sistema utilizado.

5.2 ANÁLISE DA T_g DOS COMPOSTOS DE NR/SBR POR DSC E DMA

A temperatura de transição vítrea (T_g) dos compostos determinada por calorimetria diferencial de varredura foi tomada como sendo a temperatura do ponto médio da inflexão da linha base. A T_g determinada por DMA é a temperatura medida no pico de $\tan \delta$, no ponto de inflexão da curva do módulo de armazenamento (E') e no pico de módulo de perda (E''). Segundo estudos realizados [73][74] a melhor correlação entre valores da T_g obtidos por DSC e DMA é quando são comparados valores medidos no pico de módulo de perda

(E''). A Tabela 12 mostra os resultados obtidos por DSC (ponto médio), DMA (pico de $\tan \delta$), DMA (ponto de inflexão da curva do módulo de armazenamento) e DMA (pico de módulo de perda). Os valores da Tg medidos por DSC e a temperatura do ponto de inflexão da curva do módulo de armazenamento (E') são mais semelhantes, não confirmando os resultados obtidos em estudos anteriores [73][74], onde o esperado era uma maior correlação com os resultados observados na temperatura medida no pico de módulo de perda (E''). Estes resultados mostram que a correlação dos valores de Tg obtidos por DSC e DMA apresentam diferente comportamento e depende do tipo de material que está sendo analisado (elastômero, plásticos, adesivos, etc.).

Tabela 12 – Valores de Tg determinados por DSC e DMA

Método de medição da Tg	Composto/Tg (°C)										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Tg (DSC) (°C)	-61,50	-62,55	-63,20	-61,72	-62,92	-61,83	-62,58	-62,50	-62,04	-61,53	-62,12
Tg (DMA) – $\tan \delta$ (°C)	-49,51	-48,80	-48,77	-47,34	-47,87	-49,43	-49,51	-49,18	-48,96	-49,35	-50,01
Tg (DMA) – E' (°C)	-64,31	-64,98	-61,98	-61,26	-64,02	-63,87	-64,31	-61,62	-62,17	-64,37	-64,88
Tg (DMA) – E'' (°C)	-56,67	-57,60	-56,22	-56,02	-57,63	-56,97	-56,67	-56,18	-57,25	-57,04	-56,67

É conhecido que muitos fatores podem alterar a Tg, entre eles estão estrutura química, peso molecular do polímero e grau de reticulação [75]. Durante a reticulação dos compostos, o grau de reticulação aumenta, e a mobilidade entre as cadeias diminui, fazendo com que a Tg aumente. Observa-se que a Tg não sofreu alterações significativas, onde possivelmente as diferenças de grau de reticulação não causaram alterações no comprimento de sequência ou segmento de átomos entre dois retículos ou pontos de reticulação na cadeia principal. Por outro lado, não houve alterações significativas na formulação dos compostos, além do agente de reticulação, cuja quantidade utilizada de peróxido não foi necessária o suficiente para causar um grau de reticulação que restringisse o comprimento dos segmentos flexíveis da cadeia polimérica em relação ao composto referência.

5.3 AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DOS COMPOSTOS DE NR/SBR POR TGA

As figuras 23 e 24 apresentam as curvas de TGA de perda de massa do composto de referência (composto 1) curado com enxofre e dos compostos reticulados somente com peróxido (compostos 2 a 6), e com peróxido/co-agente (compostos 7 a 11), respectivamente. Todos os compostos apresentaram perfil de degradação semelhante considerando-se que estes possuem a mesma formulação base. O composto referência, por apresentar ácido esteárico e auxiliar de processo na sua composição apresentou perda de massa inicial levemente superior (50 a 300°C) com destaque da curva de perda de massa das demais. A cura por peróxido ou peróxido+co-agente como agente de reticulação não altera a estabilidade térmica dos compostos de NR/SBR em relação ao composto de referência, como mostrado nas figuras 23 e 24, por apresentarem iguais perfis de degradação.

Figura 23 – Curvas de perda de massa (TGA) dos compostos NR/SBR referência (1) e reticulados com peróxido (2, 3, 4, 5 e 6).

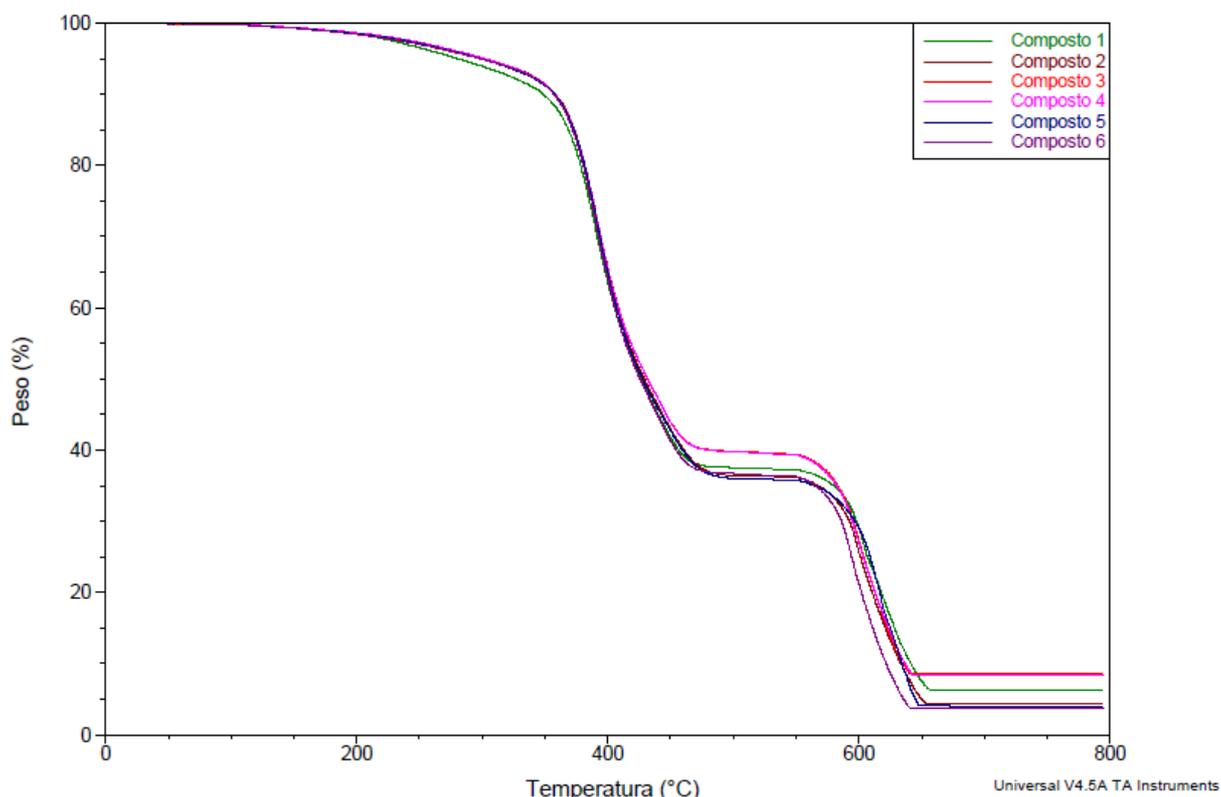
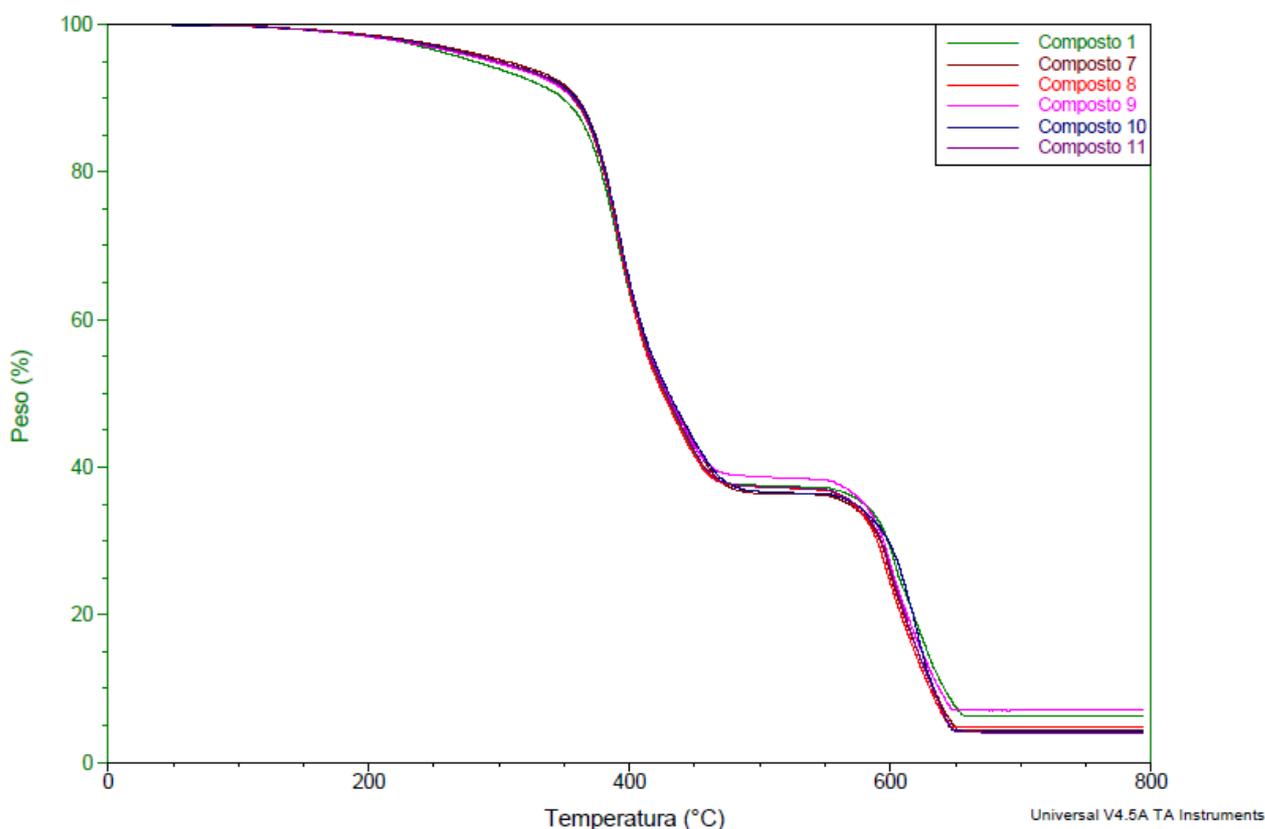


Figura 24 – Curvas de Perda de massa (TGA) dos compostos NR/SBR referência (1) e com peróxido/co-agentes (7, 8, 9, 10 e 11).



A Tabela 13 apresenta o percentual de perda de massa na degradação térmica dos compostos NR/SBR em atmosfera de nitrogênio por TGA, nos intervalos de temperatura de 50 - 300°C, de 300 - 550°C, e 550 - 790°C (sob ar sintético) e os resíduos a 790°C. A variação entre os valores de perda de massa se deve a composição e dispersão da mistura sólida, e parte da amostra retirada para a análise de TGA. Considerando que a formulação base é a mesma em todos os compostos, variando-se apenas o agente de reticulação, a primeira perda se deve ao óleo e auxiliar de processo, a segunda perda de massa é devido a degradação dos elastômeros, e a terceira, em atmosfera oxidativa, corresponde ao negro de fumo. Os compostos 3, 4 e 9 reticulados com peróxido apresentaram maior teor de resíduo uma vez que a perda de massa relativa ao elastômero foi menor, possivelmente também devido a natureza da carga inorgânica utilizada como carga inerte no peróxido. O tipo de

reticulação do composto se por enxofre ou peróxido não altera de uma maneira geral a estabilidade térmica dos compostos de NR/SBR, no entanto pode influenciar na degradação do elastômero, e se observar uma maior variação de perda de massa no segundo evento de 300 a 550°C.

Tabela 13 – Perda de massa dos compostos NR/SBR em função da temperatura

Composto	Perda de masa (%)			Resíduo a 790°C (%)
	50 a 300°C	300 a 550°C	550 a 790°C	
1	6,0	56,7	30,9	6,3
2	4,9	58,8	31,8	4,4
3	5,0	55,6	30,6	8,6
4	4,8	55,8	30,9	8,4
5	5,0	59,1	31,9	3,9
6	5,0	58,6	32,6	3,7
7	4,7	59,0	31,8	4,4
8	5,1	57,9	32,0	4,8
9	5,2	56,4	31,2	7,0
10	5,0	58,5	32,3	4,1
11	5,0	57,9	32,9	4,0

• Os valores não fecham exatamente 100% devido aos arredondamentos.

5.4 AVALIAÇÃO DA DENSIDADE E DUREZA

A Figura 25 mostra os valores de densidade dos compostos NR/SBR. A densidade dos compostos NR/SBR variou de 1,132 a 1,140 gcm⁻¹, ou seja, não ocorreram alterações significativas nas densidades dos compostos NR/SBR formulados. O pequeno aumento de densidade dos compostos reticulados com peróxidos, pode ser devido a carga inorgânica utilizadas na preparação do peróxido, que por possuírem densidade elevada geram este pequeno aumento na densidade final do composto.

A Figura 26 mostra os valores de dureza dos compostos NR/SBR. Foi observado diminuição no valor da dureza dos compostos formulados com peróxidos. Observa-se que os compostos 3, 4 e 5 apresentaram grau de inchamento superiores (5.5) devido ao menor grau de reticulação, e valores de

dureza inferiores aos demais compostos. Os valores de dureza dos compostos 7, 8 e 9 confirmam que o uso de co-agentes não promove a manutenção das propriedades, quando comparados ao composto 2 onde foi utilizado somente o peróxido.

Figura 25- Densidades dos compostos NR/SBR

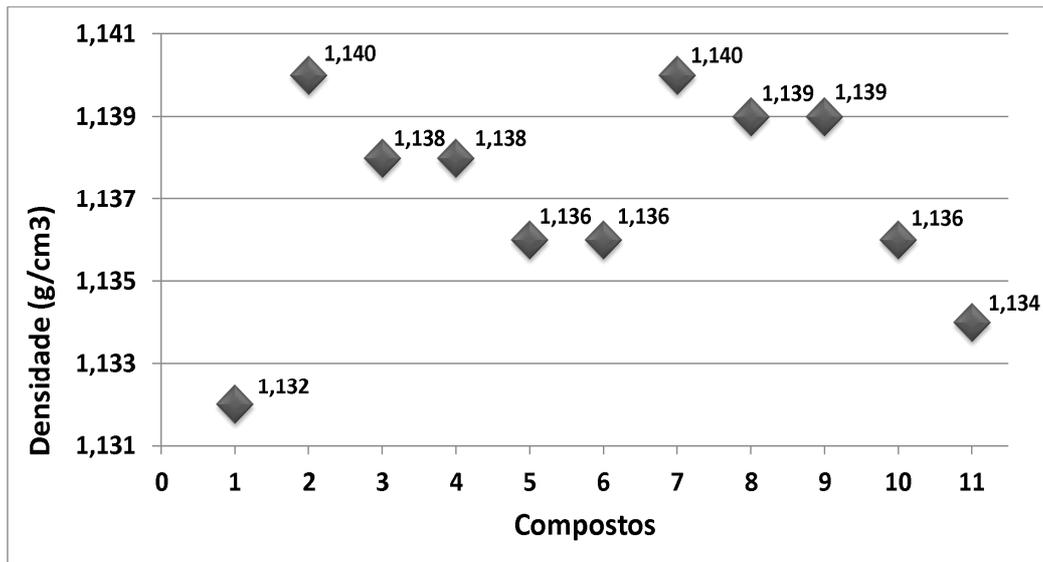
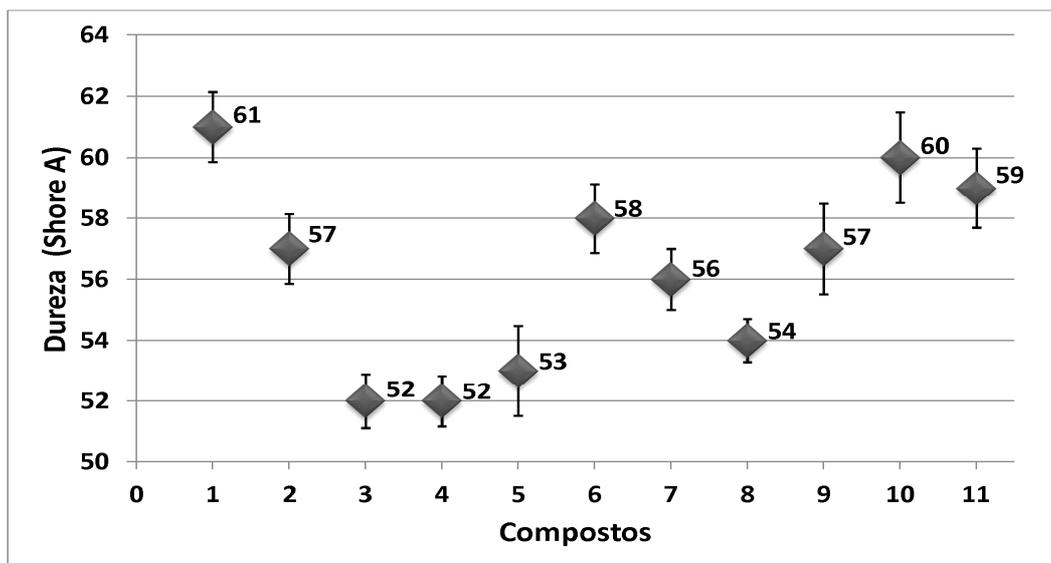


Figura 26 - Dureza Shore A dos compostos NR/SBR

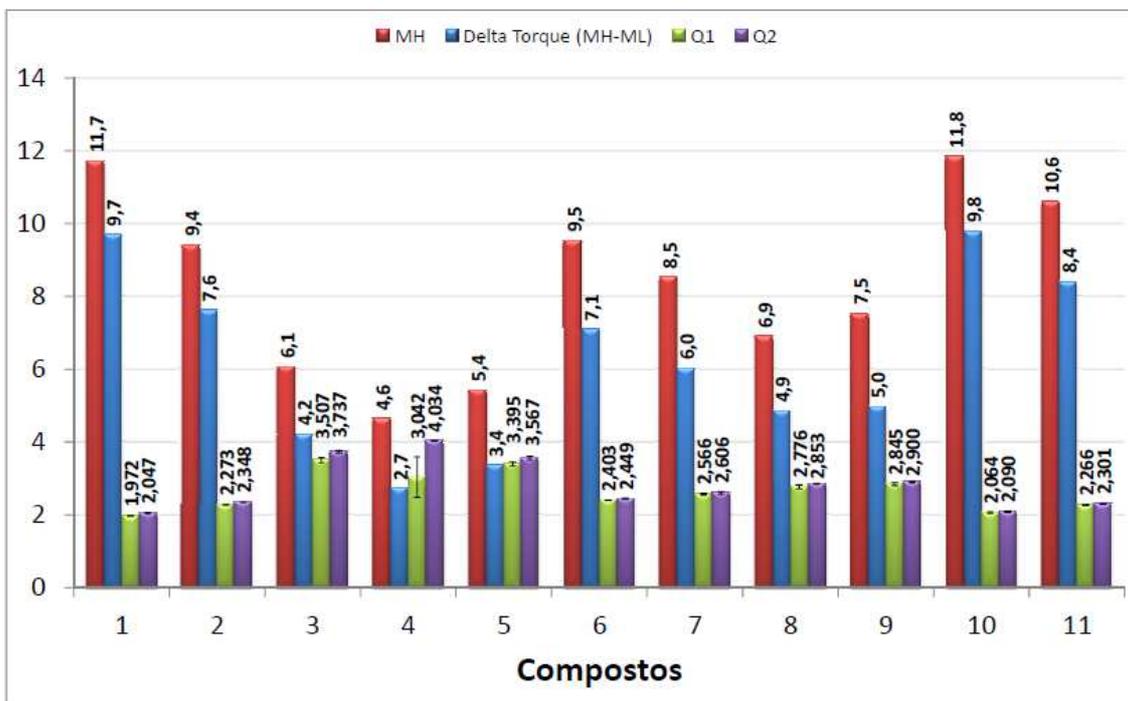


Os compostos 10 e 11 com o sistema peróxido+co-agentes apresentaram dureza semelhante ao composto referência (composto 1), o que indica a uma melhor eficiência do sistema peróxido+co-agente na manutenção da propriedade. Também se confirmou com os resultados de inchamento uma melhoria na propriedade quando comparados com o composto 6, no qual foi utilizado somente peróxido. Considerando que a dureza é proporcional a quantidade de ligações cruzadas formadas durante o processo de cura [76], os valores obtidos confirmam os resultados de inchamento e comportamento elástico, discutidos posteriormente, cujo comportamento foi atribuído a possível e efetiva formação de uma rede de ligações de reticulação entre macromolécula-co-agente-macromolécula, similares as formadas no sistema tradicional com enxofre, corroborando com os resultados de inchamento, massa molar média de cadeia entre dois pontos de reticulação M_c e densidade de reticulação (ν) (5.5).

5.5 E INCHAMENTO E GRAU DE RETICULAÇÃO DOS COMPOSTOS NR/SBR

A Figura 27 mostra os valores de torque máximo (MH) e delta torque (MH-ML), obtidos a partir das curvas reométricas, e o grau de inchamento dos 11 compostos de NR/SBR após 24h(Q1) e 48 (Q2) de imersão em tolueno. Foi observado um aumento do inchamento para todos os compostos formulados com peróxidos.

Figura 27 – Valores de torque máximo (MH) e grau de inchamento dos compostos NR/SBR após 24 (Q1) e 48 h (Q2) de imersão em Tolueno



Os compostos 3, 4 e 5 apresentaram um maior grau de inchamento, sendo estes reticulados somente com peróxido, o que indica a ocorrência de um grau de reticulação inferior aos demais compostos. Os compostos 7, 8 e 9 reticulados com peróxido+co-agente apresentaram valores de inchamento superiores ao do composto referência (composto 1) e maiores que o composto 2, no qual foi utilizado o mesmo peróxido sem co-agente. Tal resultado pode ser atribuído ao fato dos co-agentes de reticulação não formarem uma rede ou uma reticulação eficiente, devido a menor reatividade entre o peróxido e o co-agente utilizado.

Verifica-se que o grau de inchamento dos compostos 10 e 11 reticulados com peróxido+co-agente foi semelhante ao composto 1, sendo este sistema peróxido+co-agente utilizado mais eficiente quanto a formação de uma rede possibilitando um bom grau de reticulação. Além disso, o grau de inchamento dos compostos 10 e 11 foram inferiores ao grau de inchamento do composto 6, no qual foi utilizado somente peróxido. Como o peróxido utilizado é o mesmo nos compostos 10 e 11, este resultado confirma que o uso de um co-agente é

crucial para promover um aumento do grau de reticulação dos compostos NR/SBR, o que permite se obter valores semelhantes ao composto referência.

Foi observada uma correlação direta entre os resultados observados para o torque máximo (MH) e delta torque (MH-ML) com os obtidos para o inchamento dos compostos de NR/SBR, verificando-se que quando maior o torque máximo ou delta torque, menor o inchamento do composto vulcanizado. Esta observação está de acordo com o proposto por Ciesielski [70] e Bijarimi [71], que sugere o torque máximo (MH) como um indicador indireto do grau de reticulação de compostos elastoméricos.

Os resultados de massas molares médias das cadeias entre os dois pontos de reticulação (M_c) e densidade de reticulação (ν) apresentados na Tabela 14 corroboram os resultados de inchamento. Além disso, observa-se uma excelente correlação entre os resultados observados nos testes de inchamento e os resultados de M_c e ν .

Tabela 14 – Resultados de Inchamento, massas molares médias das cadeias entre os dois pontos de reticulação (M_c) e densidade de reticulação (ν) dos compostos de NR/SBR.

	Composto										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Inchamento (Q)											
(48h)	2,05	2,35	3,74	4,03	3,57	2,45	2,61	2,85	2,90	2,09	2,30
M_c (g/mol)	3819	4468	6779	8330	6704	4692	4879	5222	6370	4144	4158
$\nu \times 10^4$ (mol/cm ³)	1,31	1,12	0,74	0,60	0,75	1,07	1,02	0,96	0,78	1,21	1,20

Pode-se observar que os compostos 10 e 11 apresentam valores inchamento, M_c e densidade de reticulação (ν) próximos aqueles observados para o composto de referência 1, confirmando a eficiência do sistema peróxido+co-agente. A eficiência deste sistema se comprova quando comparam-se os resultados dos compostos 10 e 11 com os resultados observados para o composto 6, no qual foi utilizado somente peróxido.

Os resultados plotados na Figura 28 mostram uma correlação direta entre os resultados de inchamento e massas molares médias das cadeias entre os dois pontos de reticulação (M_c), onde quanto maior a M_c maior o grau de inchamento do composto. Este comportamento ocorre pois nos compostos onde o distanciamento entre os pontos de reticulação é maior, o solvente permeia mais facilmente ocupando os espaços vazios e ocasionando um maior inchamento. A Figura 29 mostra uma correlação inversa entre os resultados de inchamento e densidade de reticulação (ν), onde quanto maior a ν , menor o grau de inchamento do composto. Este comportamento ocorre pois nos compostos onde a densidade de reticulação é maior o solvente não permeia com facilidade pois os espaços vazios são menores e ocasionando um menor inchamento.

Figura 28 – Correlação entre os resultados de inchamento (Q) x massas molares médias das cadeias entre os dois pontos de reticulação (M_c).

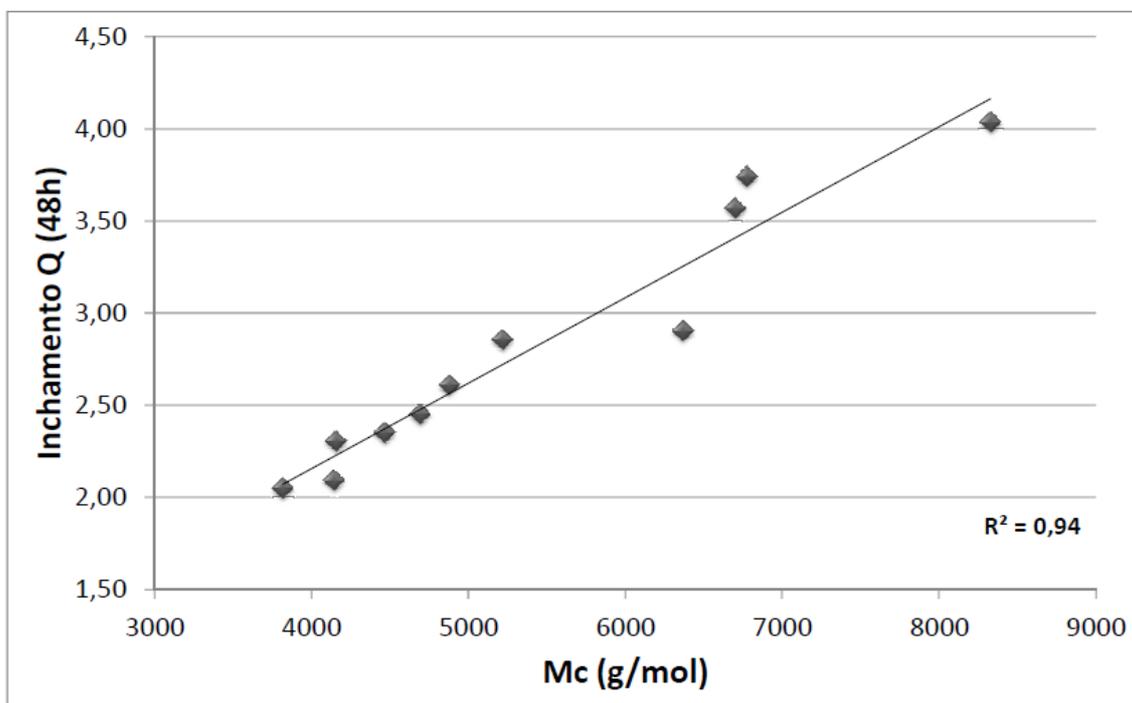
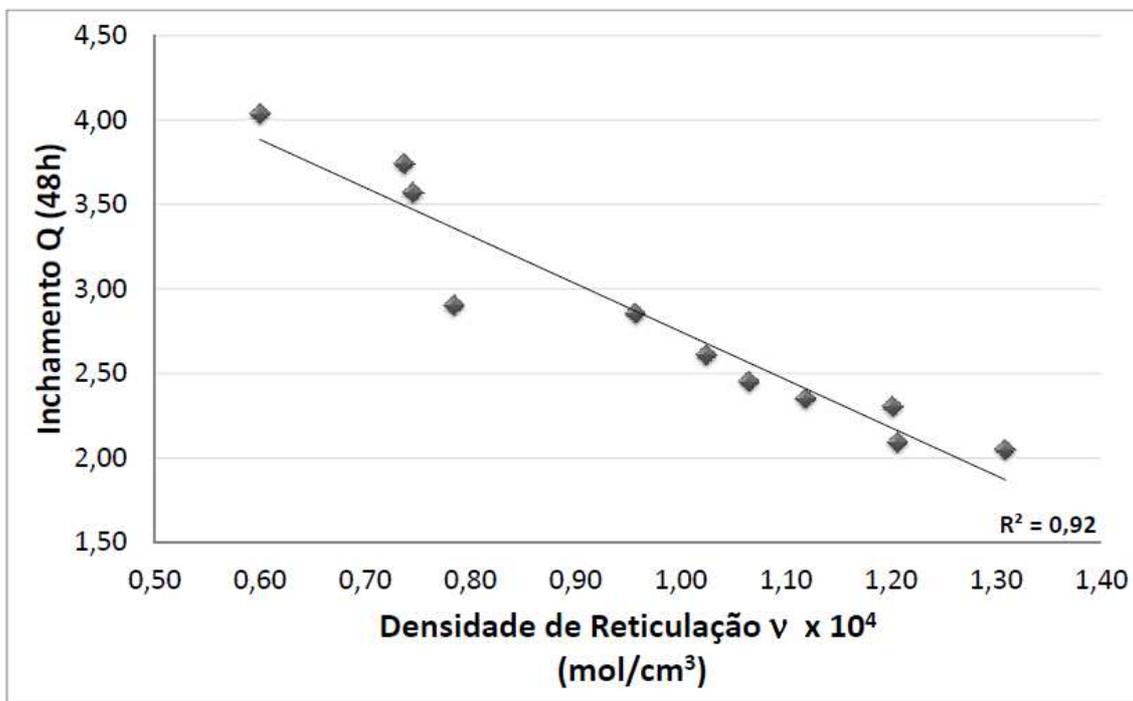


Figura 29 - Correlação entre os resultados de inchamento (Q) x densidade de reticulação (ν).

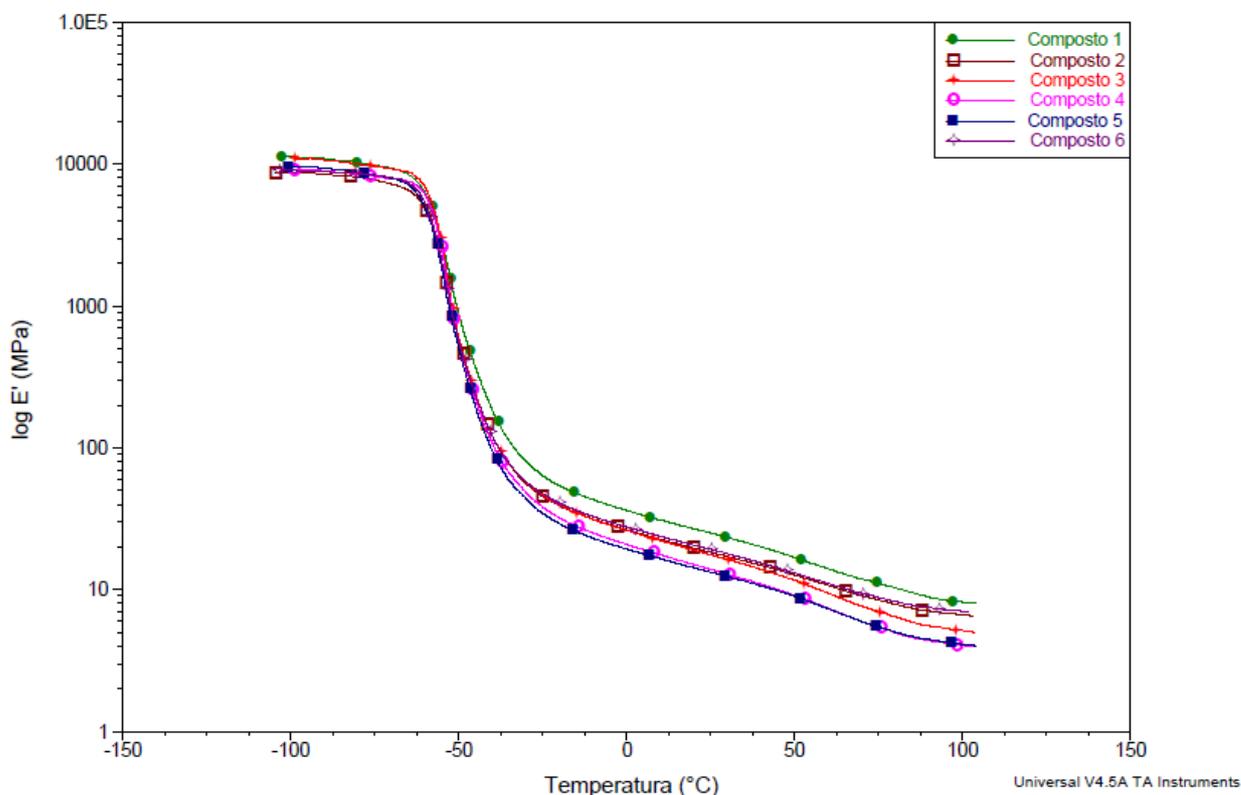


Os resultados observados indicam uma possível similaridade entre as redes ou ligações de reticulação entre macromoléculas-co-agente-macromoléculas nos compostos 10 e 11 e aquelas formadas no sistema tradicional com enxofre (Composto 1).

5.6 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO ELÁSTICO DOS COMPOSTOS DE NR/SBR EM FUNÇÃO DO SISTEMA DE RETICULAÇÃO

A Figura 30 mostra a variação do módulo de armazenamento ($\log E'$) avaliado por DMA do composto referência curado com enxofre (composto 1) e dos composto 2, 3, 4, 5 e 6 reticulados somente com peróxido. Considerando que todos os compostos têm a mesma formulação base e diferentes agentes de reticulação, modificações na curva de $\log E'$ podem ser atribuídas ao tipo de agente utilizado e rede tridimensional formada.

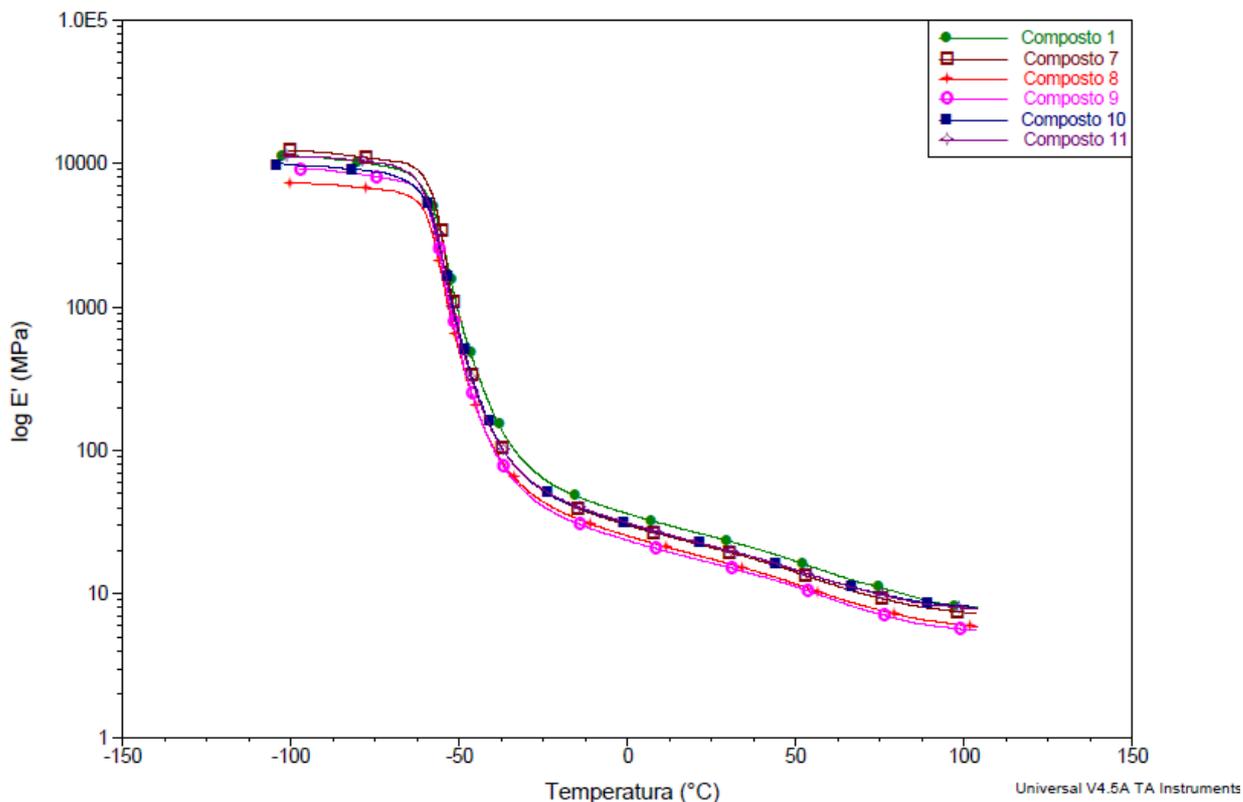
Figura 30 – Log E' dos compostos NR/SBR referência (composto 1) e reticulados com peróxido (compostos 2, 3, 4, 5 e 6)



O módulo de armazenamento E' reflete a resposta elástica do elastômero, e portanto está relacionado ao tipo de rede elastomérica formada e deformação elástica da mesma. Em temperaturas acima da T_g da mistura NR/SBR ao redor de -50°C , em função da maior flexibilidade e deformação da rede há um distanciamento das curvas entre si, o composto referência apresenta valores de módulo superior e os compostos 4 e 5 os menores valores. Os compostos 2, 3 e 6 apresentam valores intermediários e coincidentes. O maior valor de $\log E'$ do composto referência se deve a maior densidade de reticulação neste em relação aos demais compostos reticulados somente com peróxido, e tipo de rede formada. Nos compostos reticulados somente com peróxido, devido a abstração de hidrogênio radical da cadeia polimérica, a reticulação entre cadeias se dá pela combinação direta de macrorradicais com formação de uma ligação covalente entre ambos iguais as da cadeia principal. O comportamento observado para os compostos está de acordo com os resultados observados quanto ao grau de inchamento [77].

A Figura 31 mostra a variação do $\log E'$ do composto referência e dos compostos 7, 8, 9, 10 e 11 reticulados com peróxido/co-agente.

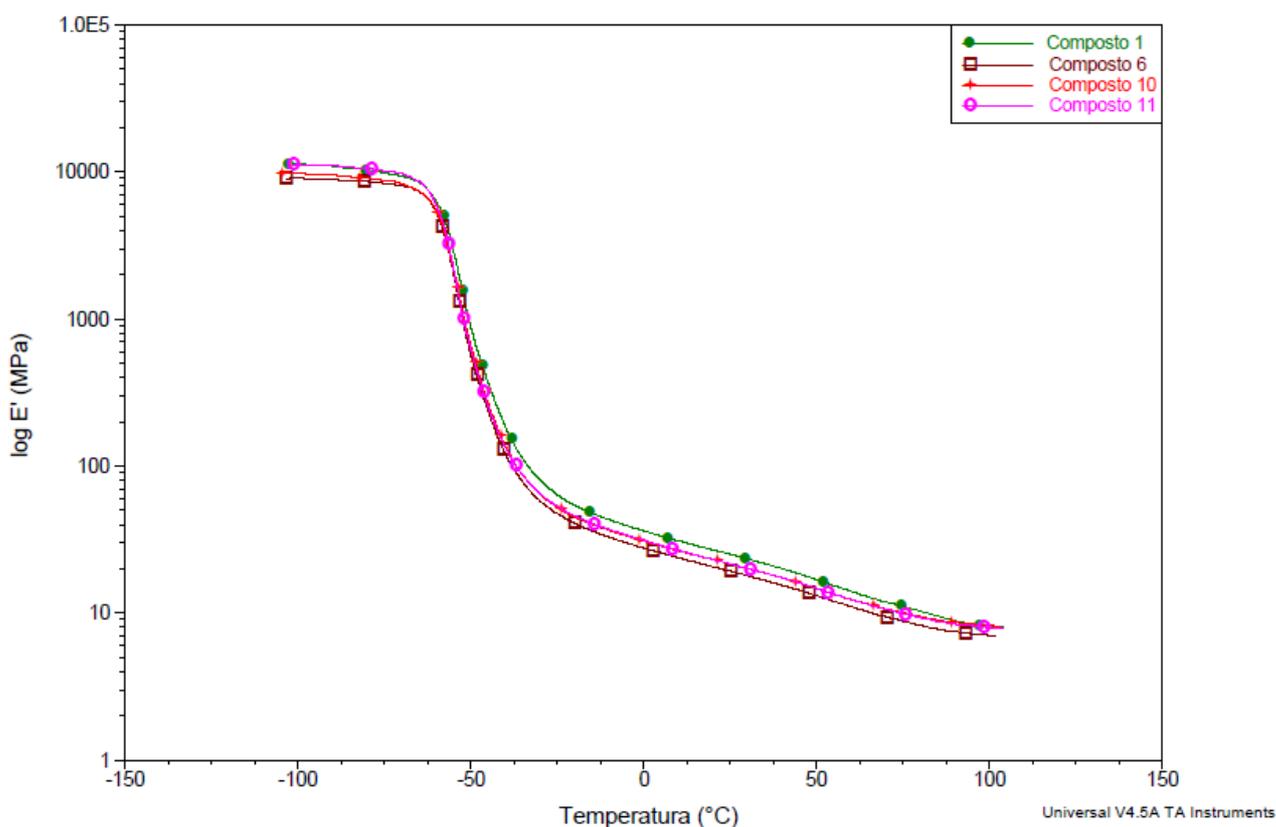
Figura 31 - Log E' dos compostos NR/SBR referência (composto 1) e reticulados com peróxido/co-agentes (compostos 7, 8, 9, 10 e 11).



Para os compostos reticulados com peróxido/co-agente pode-se observar que as curvas de $\log E'$ se diferenciam tanto acima como abaixo da T_g , o que pode ser atribuído a formação de uma rede tridimensional diferenciada nestes compostos em comparação com aqueles reticulados somente com peróxido. As curvas de $\log E'$ dos compostos 8 e 9 foram coincidentes acima da T_g e apresentaram valores de módulo inferiores aos demais compostos, o que pode ser atribuído a uma menor densidade de reticulação ou diferente tipo de rede formada. Os compostos 7, 10 e 11 apresentaram valores levemente superiores aos compostos 8 e 9, e mais próximos aos apresentados pelo composto referência, o que pode ser atribuído a uma reticulação e rede mais semelhante entre si. Este comportamento está de acordo com a variação observada no grau de inchamento destes compostos, para o que o co-agente deve promover um

aumento no grau de reticulação dos elastômeros. A Figura 32 mostra a variação do $\log E'$ do composto referência, do composto 6, reticulado somente com peróxido BIS F 40 A, e dos compostos 10 e 11 reticulado com o mesmo peróxido e co-agentes Retilink T 40 e Retilink TA 70, respectivamente.

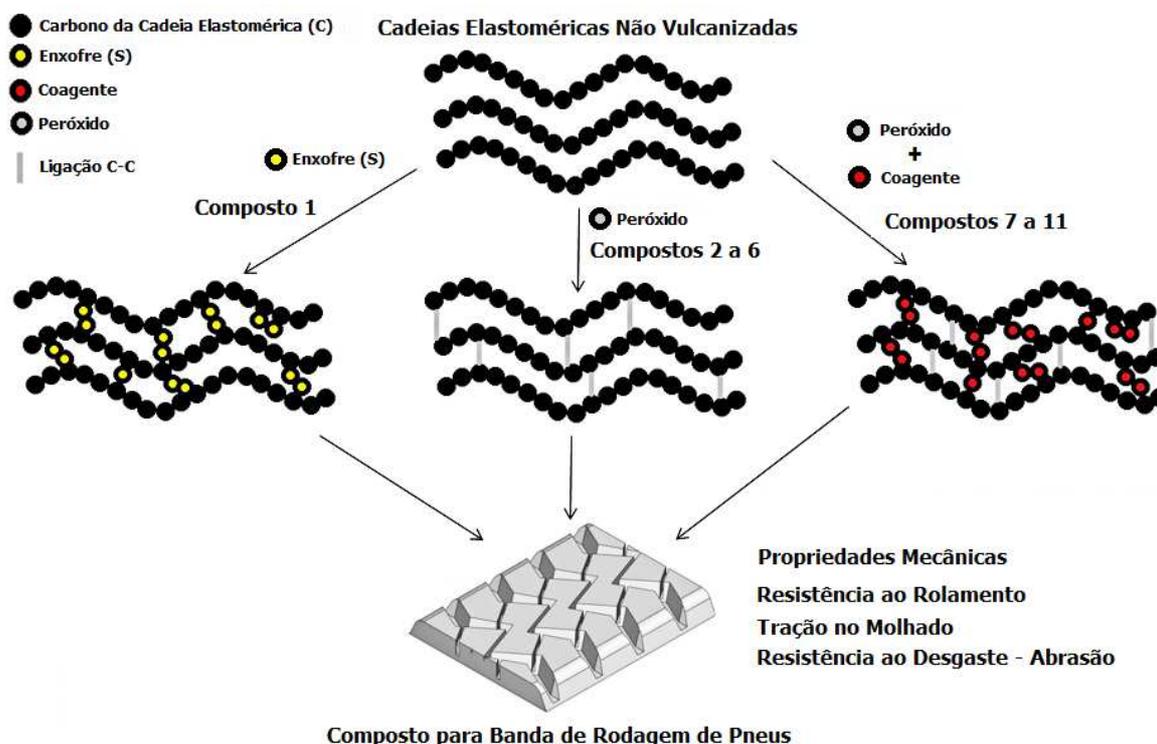
Figura 32 - Log E' dos compostos NR/SBR referência (composto 1), e reticulados com o peróxido BIS F 40 A e co-agentes (compostos 10 e 11)



Observa-se que abaixo da T_g os valores de $\log E'$ dos compostos referência e composto 11 são coincidentes, e acima da T_g os valores de $\log E'$ de ambos compostos 10 e 11 são coincidentes e levemente inferiores ao do composto referência. Segundo o comportamento elástico, os compostos NR/SBR referência e os compostos 10 e 11 reticulados com co-agente são equivalentes, devido ao efeito do co-agente na reticulação e formação da rede tridimensional dos elastômeros NR e SBR.

A Figura 33 apresenta um modelo simplificado proposto para o tipo de rede tridimensional formada na reticulação dos elastômeros NR/SBR quando reticulado com enxofre, com somente peróxido, e com peróxido/co-agente. No caso do co-agente Retilink T 40 (a base de Trimetilpropano Triacrilato – Figura 11 - I) a ponte de ligação formada entre as cadeias ocorre da mesma forma que com o co-agente Retilink TA 70 (a base de Triacil Cianurato – Figura 12 - VII). As diferenças entre os resultados obtidos com o uso dos diferentes co-agentes se deve as diferenças das composições e estrutura químicas destes.

Figura 33 – Modelo simplificado proposto para o tipo de rede formada nos compostos de NR/SBR reticulados com enxofre, peróxido, e peróxido/co-agente



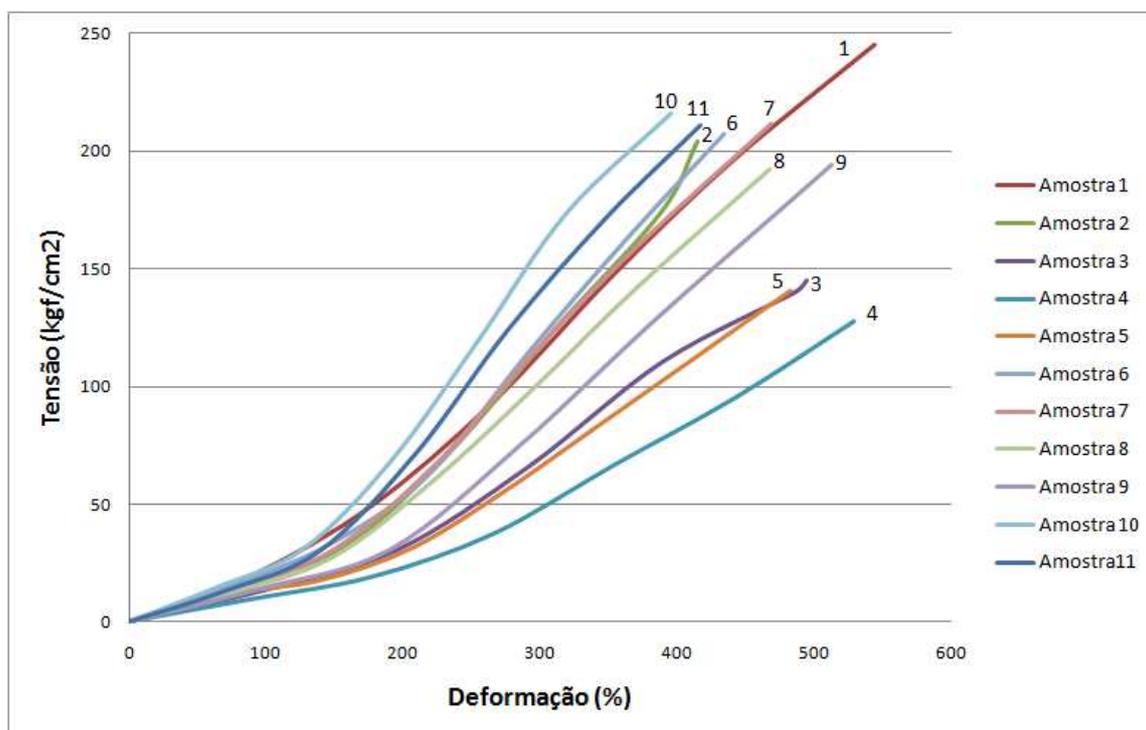
Com o uso de peróxidos as pontes formadas entre as moléculas elastoméricas são ligações do tipo C-C, mais forte e rígidas que as pontes de S-S, motivo pelo qual os compostos reticulados com estes não alcançam propriedades com valores iguais aos obtidos com cura com enxofre. No entanto, com co-agentes poderá haver a formação de uma rede tridimensional elastoméricas mais aberta e similar a obtida com enxofre, o que confere ao

composto elastomérico propriedades bastante semelhante as apresentadas pelo composto referência ou vulcanizados com enxofre.

5.7 PROPRIEDADES MECÂNICAS DE TRAÇÃO DOS COMPOSTOS NR/SBR

A Figura 34 apresenta as curvas de tensão versus deformação dos compostos de NR/SBR. Observa-se que somente os compostos 2, 6, 7 10 e 11 apresentaram igual ou superior resistência a deformação que o composto de referência (composto 1), sendo que todos apresentaram menor tensão na ruptura.

Figura 34 - Curvas de tensão vs. deformação dos compostos NR/SBR



A Tabela 15 mostra os valores das propriedades dos compostos NR/SBR e os respectivos desvios-padrão.

Tabela 15 - Propriedades mecânicas de tração dos compostos NR/SBR

Composto	Tensão na Ruptura (kgf/cm²)	Alongamento (%)	Módulo à 100% (kgf/cm²)	Módulo à 200% (kgf/cm²)	Módulo à 300% (kgf/cm²)
1	245 ± 3	544 ± 29	22 ± 1	58 ± 4	114 ± 8
2	204 ± 11	415 ± 30	19 ± 5	58 ± 12	127 ± 18
3	145 ± 8	495 ± 43	13 ± 1	31 ± 7	68 ± 15
4	128 ± 16	530 ± 62	10 ± 1	21 ± 3	46 ± 6
5	141 ± 12	483 ± 62	13 ± 1	30 ± 6	66 ± 12
6	207 ± 9	434 ± 23	18 ± 1	55 ± 3	122 ± 6
7	212 ± 6	468 ± 11	18 ± 1	52 ± 3	116 ± 5
8	192 ± 9	467 ± 45	16 ± 1	48 ± 7	104 ± 12
9	195 ± 17	513 ± 20	14 ± 1	32 ± 4	74 ± 9
10	216 ± 3	396 ± 16	21 ± 2	67 ± 10	147 ± 14
11	211 ± 5	417 ± 20	221 ± 2	67 ± 8	141 ± 12

Foi observada a diminuição do valor de tensão na ruptura para todos os compostos formulados com peróxidos. Os compostos 3, 4 e 5 apresentaram baixos valores de tensão na ruptura, resultado que pode ser atribuído ao baixo grau de reticulação, visto pelos resultados observados nos ensaios de inchamento, M_c e densidade de reticulação (ν). Observa-se também que para os compostos 10 e 11 reticulados com peróxido+co-agentes mesmo apresentando tensão na ruptura um pouco inferior, estes mantiveram os valores da propriedade quando comparados ao composto 1. Tal comportamento pode ser relacionado a um grau de reticulação semelhante e ao tipo de rede formada. Os compostos 2, 6 e 7 apresentaram valores semelhantes aos

observados para os compostos 10 e 11, possivelmente devido ao grau de reticulação semelhante.

As Figuras 35, 36 e 37 apresentam a variação dos valores de ruptura, alongamento e módulo do composto NR/SBR em função do tipo de agente de reticulação utilizado.

Figura 35 - Tensão na ruptura dos compostos NR/SBR

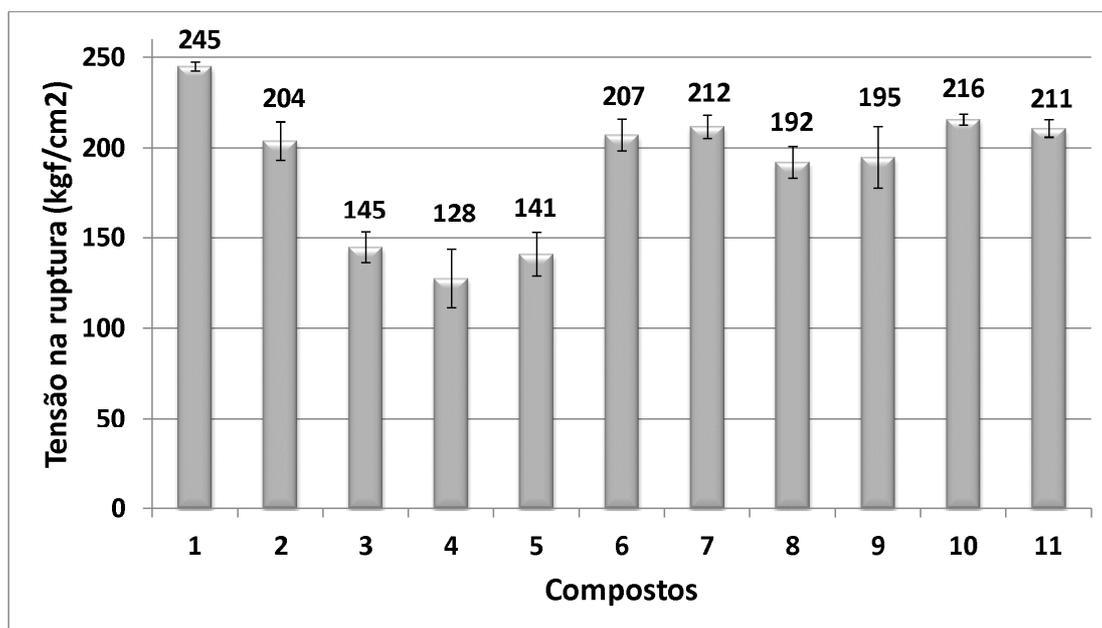


Figura 36 - Alongamento na ruptura dos compostos NR/SBR

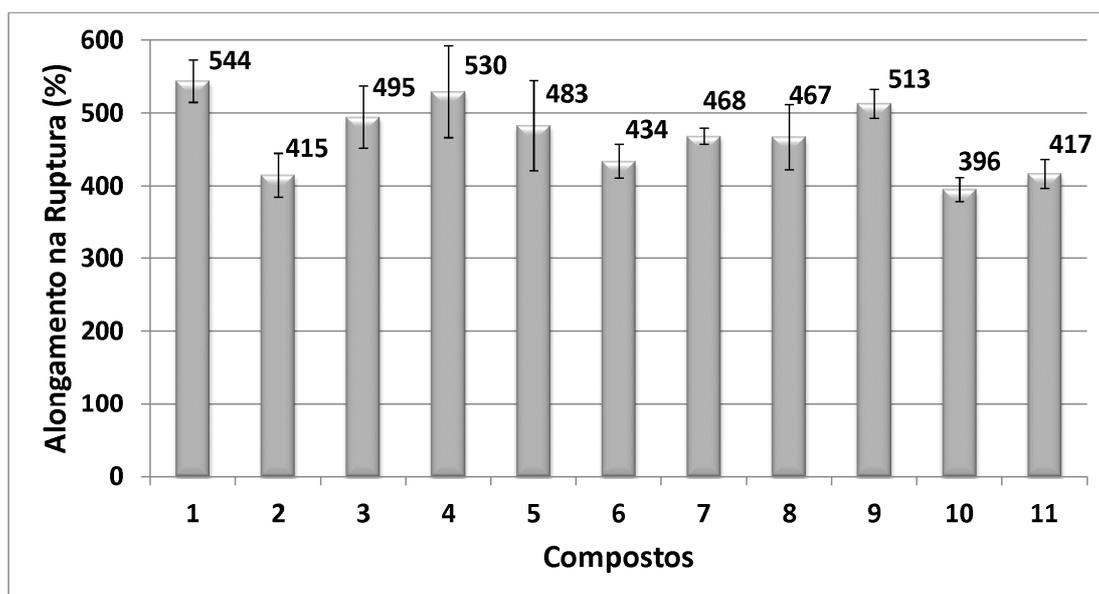
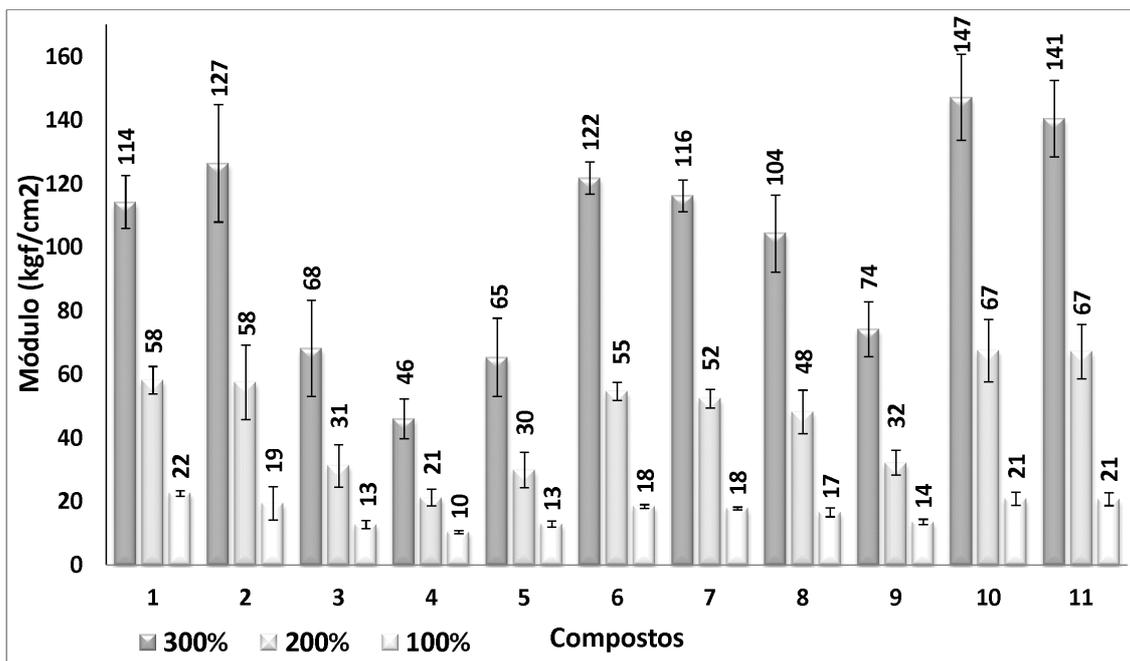


Figura 37 - Módulos dos compostos NR/SBR a 100, 200 e 300 %



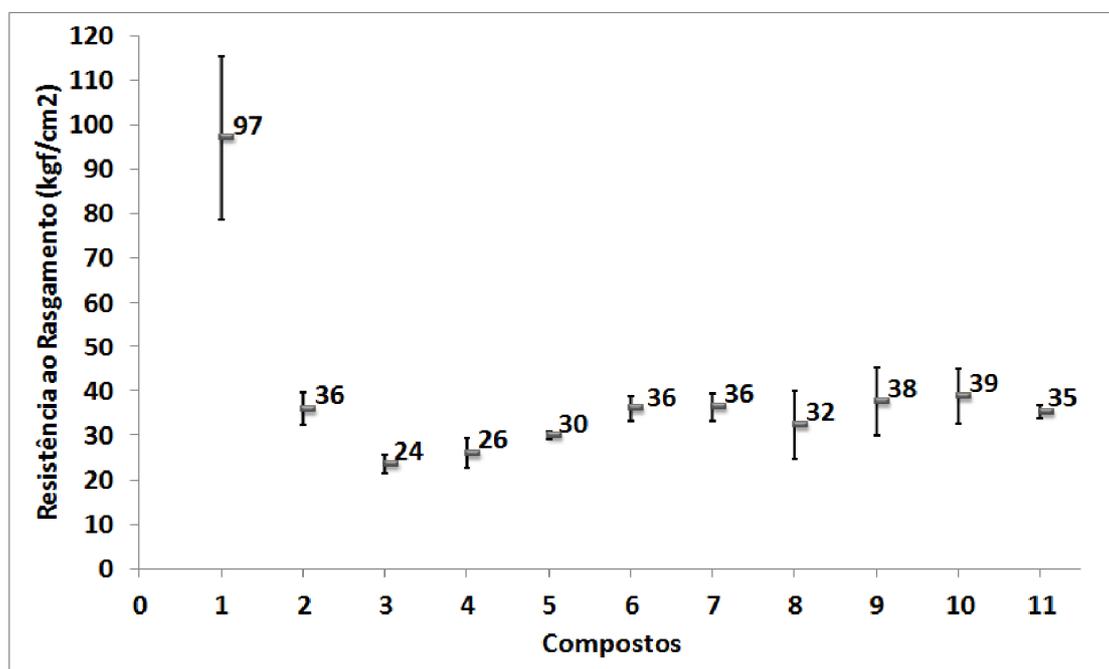
Os valores de alongamento são menores para todos os compostos formulados com peróxidos, comportamento este provavelmente devido a rigidez das ligações peroxídicas tipo C-C, formadas tanto nos sistemas com peróxido como nos sistemas com peróxido+co-agente, que inevitavelmente tornam o composto mais frágil. Além disso o Composto 1, formulado com enxofre apresenta maior alongamento, porque as ligações com o enxofre ocorrem nas formas monossulfídica (-S-), dissulfídica(-S-S-) e polissulfídica (-S-S—S-) sob alta tensão, apresenta o rearranjo destes três tipos de ligações de enxofre, aumentando o alongamento. Este comportamento também é semelhante para as propriedades de resistência ao rasgamento [78]. Os resultados de alongamento dos compostos 3, 4 e 5 foi superior, visto que os materiais apresentam menor grau de reticulação.

Com relação aos módulos observa-se que os compostos 2, 6 e 7 apresentaram valores similares aos do composto 1. Foi também observado módulos bastante elevados para os compostos 10 e 11. Estes resultados podem ser atribuídos ao tipo de ligações peroxídicas C-C formadas, o que explica também a maior rigidez e consequente menor alongamento dos compostos.

5.8 RESISTÊNCIA AO RASGAMENTO DOS COMPOSTOS NR/SBR

A Figura 38 apresenta comparativamente os valores de resistência ao rasgamento dos compostos de NR/SBR sem e com co-agente em relação ao composto referência com enxofre. Os resultados resistência ao rasgamento foram inferiores para todos os compostos formulados com peróxidos. Este comportamento, assim como o atribuído anteriormente a propriedades de alongamento e módulos, ocorre provavelmente devido a rigidez da ligações peroxídicas que inevitavelmente tornam os compostos mais frágeis. Observa-se que os compostos 2, 6, 7, 9, 10 e 11 apresentaram os melhores desempenhos entre os compostos curados com peróxidos. Observa-se também que os compostos 3, 4 e 5 apresentaram os menores valores para esta propriedade, o que pode ser atribuído ao baixo grau de reticulação.

Figura 38 - Resistência ao rasgamento dos compostos NR/SBR



Observa-se, como nos resultados anteriores, que os compostos 10 e 11 que utilizam o sistema peróxido+co-agente, estão entre os que apresentam o melhor desempenho, possivelmente relacionado ao grau de reticulação e rede formada. Quando comparados ao composto 6, utilizando somente peróxidos,

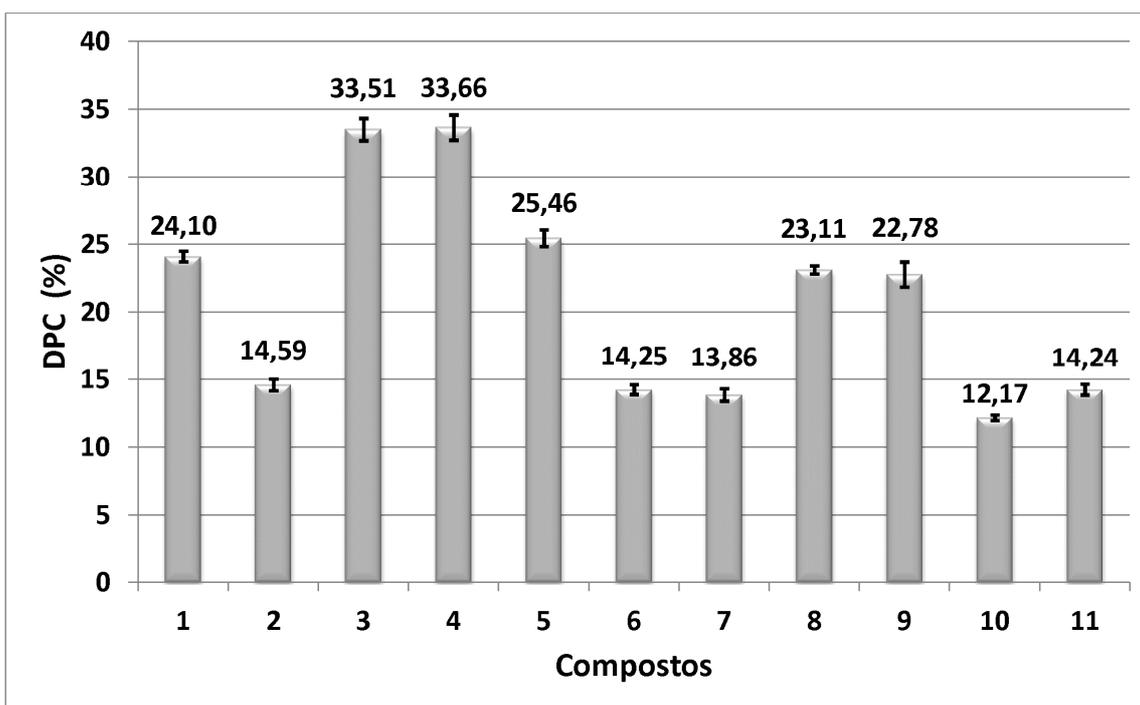
observa-se que o sistema peróxido+ co-agente é mais eficiente para o sistema utilizado no composto 10, onde a propriedade aumenta de 36kgf/cm para 39kgf/cm, porém não houve melhoria no composto 11, para o qual a propriedade se manteve.

O composto 1, vulcanizado com enxofre, apresenta resistência ao rasgamento muito superior aos demais compostos de NR/SBR. Este comportamento possivelmente ocorre devido a capacidade das ligações sulfídicas de se rearranjarem sob tensão, rompendo-se e reorganizando-se, promovendo uma maior resistência ao rasgamento. Para os compostos 10 e 11, apesar de possivelmente apresentar uma rede de reticulação similar a do composto 1, este comportamento não é observado pois os sistemas de cura não utilizam enxofre e portanto não apresentam ligações sulfídicas.

5.9 AVALIAÇÃO DA DPC DOS COMPOSTOS NR/SBR

A Figura 39 apresenta os resultados de deformação permanente à compressão (DPC) dos 11 compostos formulados.

Figura 39 - Deformação permanente a compressão (DPC) dos compostos NR/SBR.



Quanto aos valores de DPC é desejável que o elastômero apresente o menor percentual de deformação, pois os pneus sofrem constante deformação e independente da carga sobre o veículo, estes devem apresentar o mínimo de DPC. Quase todos os compostos curados com sistema peroxídico apresentaram baixos valores de DPC, com exceção dos compostos 3, 4 e 5, o que pode ser atribuído ao baixo grau de reticulação destes compostos. Um baixo grau de reticulação faz com que o material não tenha capacidade para reassumir de forma eficiente a conformação inicial das macromoléculas que o constitui.

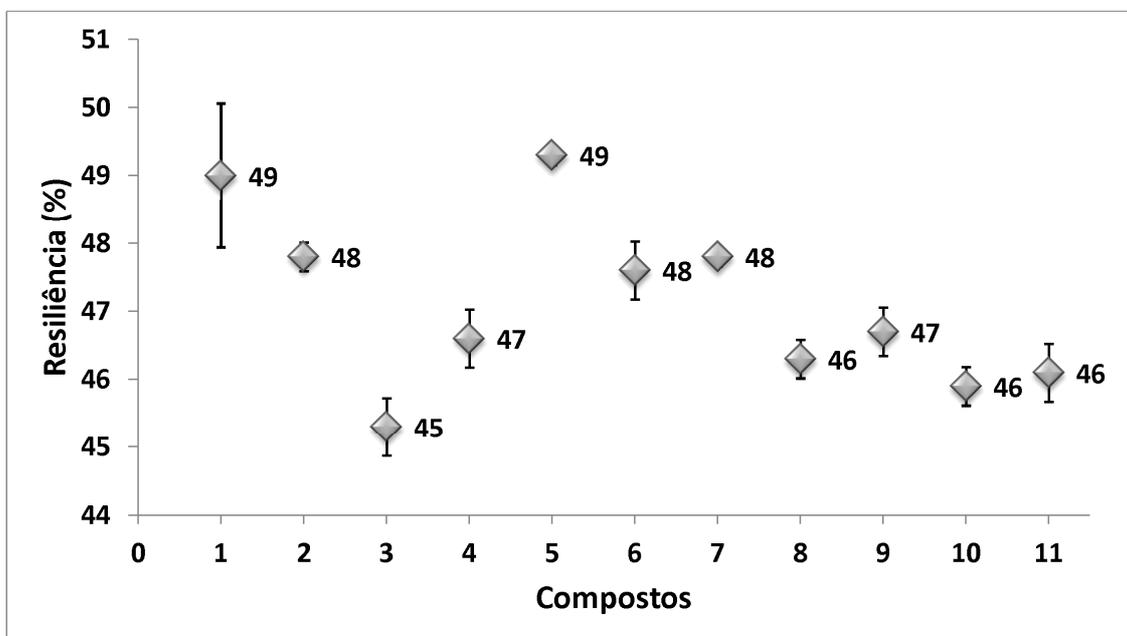
Pode-se observar que o composto 7 reticulado com peróxido e o co-agente Retilink T 40 apresentou valor de DPC semelhante ao composto 2, reticulado somente com peróxido. Por outro lado, os compostos 8 e 9 reticulados com outro tipo de co-agente apresentaram perda na propriedade. O sistema peroxídico com o co-agente Retilink TA 70 (composto 8) e a mistura dos co-agentes Retilink T 40 e Retilink TA 70 usados no composto 9, mostrou que o co-agente Retilink TA 70 não melhora a propriedade. Sugere-se que este comportamento possa estar relacionado as diferentes estruturas químicas do co-agentes, visto que o co-agente Retilink TA 70 apresenta em sua estrutura química um anel aromático, tornando-o mais rígido e assim durante a compressão algumas dessas ligações se rompem promovendo uma maior DPC. O co-agente Retilink T 40 por não apresentar anel aromático na estrutura é mais flexível promovendo portanto uma menor DPC.

Os compostos 10 e 11 apresentam valores de DPC bem inferiores ao composto de referência (composto 1), reafirmando o desempenho do sistema peróxido+co-agente, o que corrobora com os resultados de dureza e inchamento. Pode-se observar também que o composto 10 com o co-agente Retilink T 40 quando comparado ao composto 6, reticulado somente com o peróxido, apresentou uma leve melhoria no valor de DPC. Por outro lado, o composto 11 apresentou a mesma propriedade, ou seja, a esta foi constante. Verifica-se, portanto, que o co-agente não promove perdas nas propriedades e mesmo com uma pequena diferença entre os valores de DPC os compostos 10 e 11 possivelmente formam uma rede de reticulação muito similar.

5.10 RESILIÊNCIA E A PERDA POR ABRASÃO DOS COMPOSTOS NR/SBR

A Figura 40 apresenta os valores de resiliência dos compostos NR/SBR em função do tipo de agente de reticulação. Segundo Heisler [79] e Cardoso [38] compostos com alta resiliência apresentam menor histerese, ou seja, devolvem a energia do impacto e geram menos calor, o que é desejável. Já compostos com menor resiliência apresentam maior histerese. Além disso, um grande aumento de resiliência pode gerar pouca aderência do pneu na pista o que prejudica a dirigibilidade.

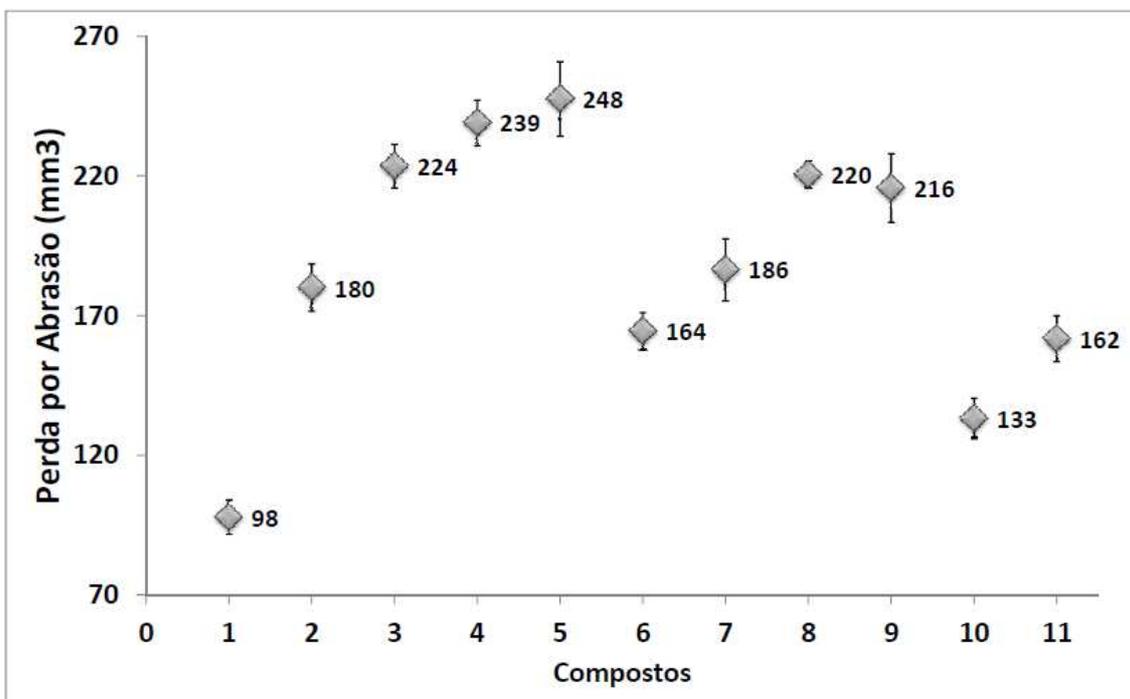
Figura 40 – Resiliência (%) dos compostos NR/SBR



Os resultados demonstram não haver alterações significativas na resiliência dos compostos formulados. No entanto, deve-se observar mesmo assim que com exceção do composto 5, todos os compostos que utilizaram sistema de cura peroxídica apresentaram menores valores de resiliência e poderão proporcionar maior aderência do pneu na pista (melhor dirigibilidade). Ao mesmo tempo poderão desenvolver mais calor quando comparados ao composto 1, o que não seria desejável.

A Figura 41 apresenta os valores de perda por abrasão medidos para os 11 compostos formulados. Observa-se um decréscimo dos valores de desgaste por abrasão quando utilizado sistema de cura peroxídico. Outro ponto observado é que os valores de abrasão apresentaram uma correlação com os valores de dureza dos compostos, sendo que para maioria destes observa-se que quanto maior a dureza menor o desgaste por abrasão. Os compostos 3, 4 e 5 apresentam valores de perda por abrasão ou desgaste maiores, sendo que um baixo grau de reticulação é o que promove estes menores valores de perda por abrasão. Para os compostos 2, 7, 8 e 9 os valores de perda por abrasão foram superiores ao do composto de referência (composto 1) o que acontece pelo mesmo motivo discutido para os compostos 3, 4 e 5. Além disso, novamente os compostos 7, 8 e 9 confirmam co-agentes com o peróxido DCP 40, não apresentam melhorias nas propriedades, visto pelo resultado obtido pelo composto 2 que utiliza o sistema somente com o peróxido.

Figura 41 – Perda por abrasão (mm³) dos compostos NR/SBR.



Pode-se observar também que os compostos 10 e 11 apresentaram menor desgaste por abrasão entre os compostos que utilizam sistema peroxídico, mostrando o sinergismo do sistema peróxido+co-agente. Com este sistema é possível que seja obtida fisicamente uma reticulação ou rede elastomérica semelhante a obtida no composto de referência 1 curado com enxofre, o que corroboraria os resultados de dureza, inchamento, M_c e densidade de reticulação (ν). O desgaste superior pode ser atribuído as ligações peroxídicas C-C que tornam o material mais suscetível ao desgaste por abrasão uma vez que apresentam de um modo geral menor deformação ou alongamento. Foi observado também que o composto 10 com o co-agente o Retilink T 40 apresentou menor desgaste por abrasão se comparado ao composto 6 com somente peróxido. O composto 11 teve também pequena melhoria ao desgaste se comparado ao composto 6.

Verifica-se, portanto, que o co-agente Retilink T 40 tem efeito na reticulação e na formação da rede elastoméricas já que promove melhorias significativa resistência a abrasão. O co-agente Retilink TA 70 não sustenta o mesmo valor da propriedade de desgaste por abrasão que o co-agente Retilink TA 70, apesar de favorecer a formação de uma rede elastomérica ou reticulação diferenciada das macromoléculas com relação ao peróxido DCP 40. Este comportamento possa estar relacionado as diferentes estruturas químicas do co-agentes, visto que, o co-agente Retilink TA 70 apresenta em sua estrutura química um anel aromático, tornando-o mais rígido e conseqüentemente mais frágil não beneficiando a propriedade de perda por abrasão. O co-agente Retilink T 40 por não apresentar anel aromático na estrutura, é mais flexível quando comparado ao Retilink TA 70, e assim permite um menor desgata por abrasão.

5.11 AVALIAÇÃO DA TAN δ 60°C POR RPA , TAN δ 0°C E 60°C POR DMA

Os valores de tan δ a 60 °C dos compostos NR/SBR determinados por RPA estão apresentados na Tabela 16, e a variação desta em função da deformação pode ser observado na Figura 42.

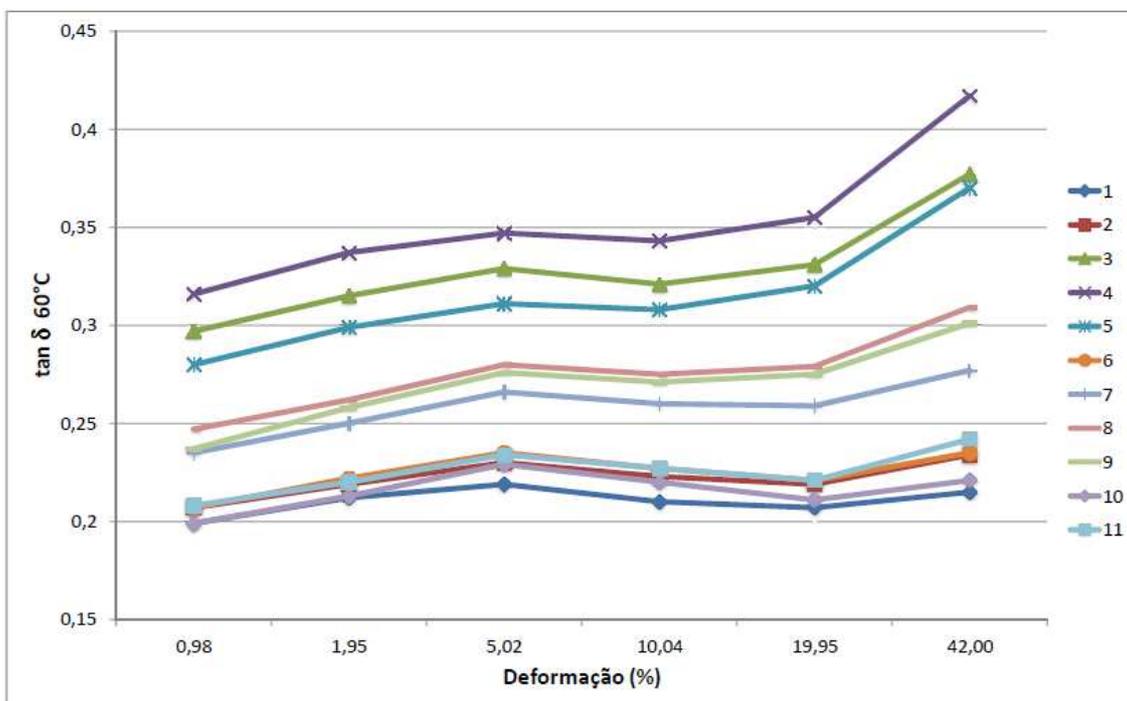
Tabela 16 – Valores de tan δ a 60°C dos compostos NR/SBR para diferentes deformações por RPA

Deformação (%)	tan δ 60°C										
	Composto										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	REF	Sem Co-agente					Com co-agente				
0,98	0,199	0,207	0,297	0,316	0,280	0,207	0,235	0,247	0,237	0,199	0,208
1,95	0,212	0,219	0,315	0,337	0,299	0,222	0,250	0,262	0,258	0,213	0,220
5,02	0,219	0,230	0,329	0,347	0,311	0,235	0,266	0,280	0,276	0,229	0,234
10,04	0,210	0,223	0,321	0,343	0,308	0,227	0,260	0,275	0,271	0,220	0,227
19,95	0,207	0,219	0,331	0,355	0,320	0,221	0,259	0,279	0,275	0,211	0,221
42,00	0,215	0,234	0,377	0,417	0,370	0,235	0,277	0,309	0,301	0,221	0,242

Pelos resultados pode-se observar que o composto 1 apresenta menor valor de tan δ a 60° em todas as deformações analisadas. A tan δ é igual ao quociente entre os módulos de perda e armazenamento e reflete um balanço entre resposta viscosa e elástica do material quando sujeito a uma deformação.

A propriedade de resistência ao rolamento (RR) de um pneu pode ser prevista avaliando-se o valor da tan δ a 60°. Quanto menor o valor de tan δ a 60°, menor a resistência ao rolamento do pneu, o que é desejável. Observa-se que os compostos que apresentam valores de a tan δ a 60° próximos aos observados para o composto 1 são os compostos 2, 6, 10 e 11. Os valores de tan δ a 60° obtidos por RPA corroboram os resultados obtidos e discutidos anteriormente cujo valor de propriedade e comportamento se deve possivelmente a formação de ligações macromolécula-peróxido-co-agente-macromolécula ou de uma rede similares as formadas no sistema tradicional com enxofre.

Figura 42 – Variação da $\tan \delta$ a 60°C em função da deformação dos diferentes compostos NR/SBR



A Tabela 17 apresenta os valores de $\tan \delta$ a 60 °C e $\tan \delta$ a 0° determinados por DMA dos 11 compostos NR/SBR. Pelos resultados pode-se observar igualmente que o composto 1 é o que apresenta o menor valor de $\tan \delta$ a 60°. Observa-se também que os compostos de NR/SBR 10 e 11 apresentam os menores valores entre os compostos reticulados com peróxido contendo um co-agente, e os que apresentam valor de $\tan \delta$ a 60° mais próximo ao observado para o composto 1.

Tabela 17 – Valores de $\tan \delta$ a 60°C e 0°C determinados por DMA

Composto	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	REF	Sem Co-agente					Com co-agente				
$\tan \delta$ 60°C	0,1146	0,1402	0,1877	0,2148	0,2005	0,1425	0,1480	0,1616	0,1619	0,1249	0,1349
$\tan \delta$ 0°C	0,1109	0,1288	0,1332	0,1448	0,1435	0,1235	0,1228	0,1299	0,1311	0,1217	0,1229

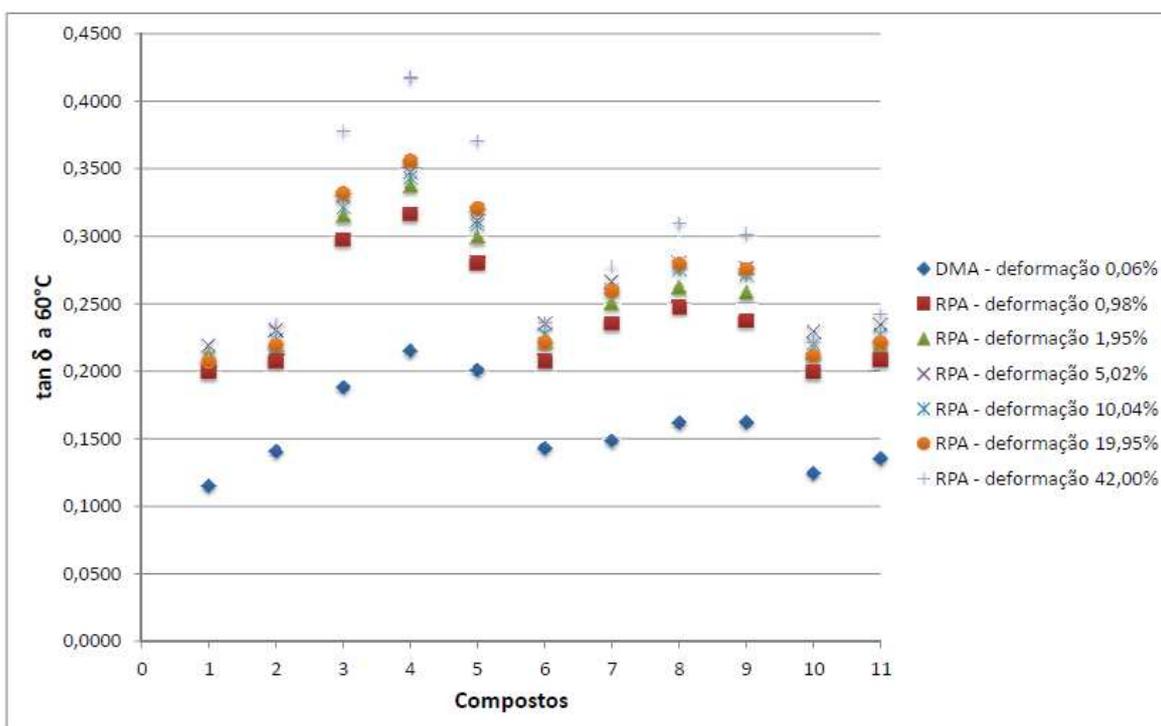
Todos os compostos vulcanizados com peróxido apresentam valor da $\tan \delta$ a 0° maior que o composto de referência. O valor da $\tan \delta$ a 0° pode ser relacionado com a capacidade de tração do pneu no molhado (WT), e quanto maior este valor, maior a tração no molhado (WT).

Os valores de $\tan \delta$ a 60°C e $\tan \delta$ a 0° mostram que os compostos 10 e 11 apresentam propriedades de RR similares ao composto de referência (composto 1) e propriedades superiores em relação a tração no molhado (WT).

Os resultados obtidos por DMA também confirmam os resultados das propriedades obtidas, cujo comportamento diferenciado dos compostos 10 e 11 deve ser atribuído uma possível formação de ligações de reticulação entre macromoléculas e o co-agente formando uma rede tridimensional similar as formadas no sistema tradicional com enxofre.

Os resultados de $\tan \delta$ a 60°C obtidos por DMA e por RPA podem ser vistos comparativamente na Figura 43.

Figura 43 – Análise comparativa dos valores de $\tan \delta$ a 60°C analisados por RPA e DMA



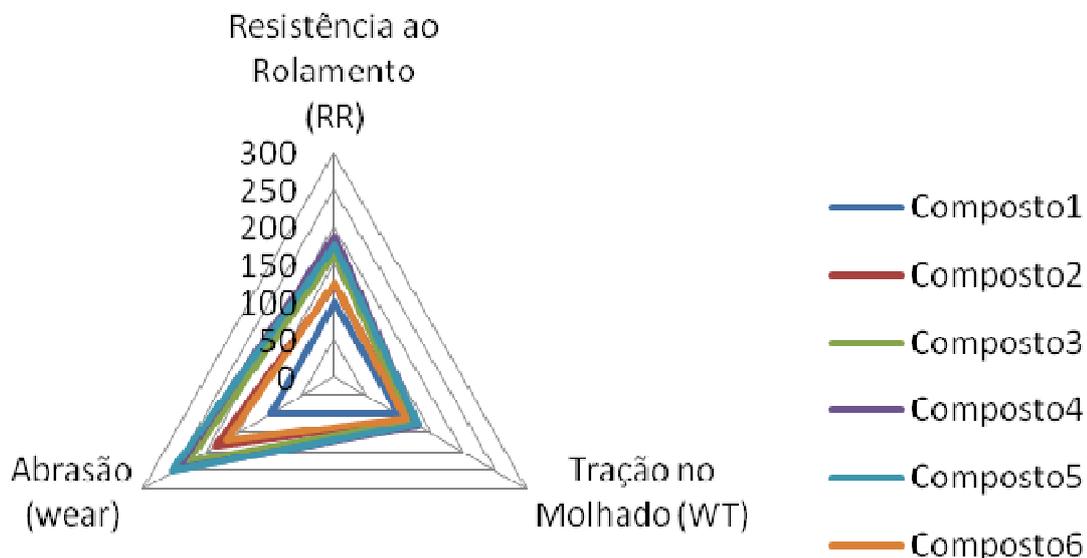
Apesar dos valores serem diferentes estes indicam a mesma tendência, confirmando que para avaliar esta propriedade em estudos comparativos, qualquer uma das técnicas pode ser utilizada. Pode-se observar também que os resultados de $\tan \delta$ a 60 °C por RPA que mais se aproximam aos obtidos por DMA são os obtidos a 0,98% de deformação, possivelmente pois no teste de DMA usa-se baixa deformação (0,06%) como parâmetro de análise.

As reticulações com os co-agentes seriam tipo uma ponte ou ligação mais longa envolvendo os mesmos em comparação com os compostos tendo somente peróxido cujos pontos de reticulação se dariam diretamente entre sítios ativos na cadeia polimérica. As reticulações entre as cadeias nos compostos reticulados com peróxido-co-agente seriam formadas por sequência de ligações covalentes entre carbonos a semelhança daquelas com mais de dois enxofres nos sistema tradicional com enxofre.

5.12 AVALIAÇÃO COMPARATIVA DOS COMPOSTOS NR/SBR SEGUNDO O TRIÂNGULO MÁGICO

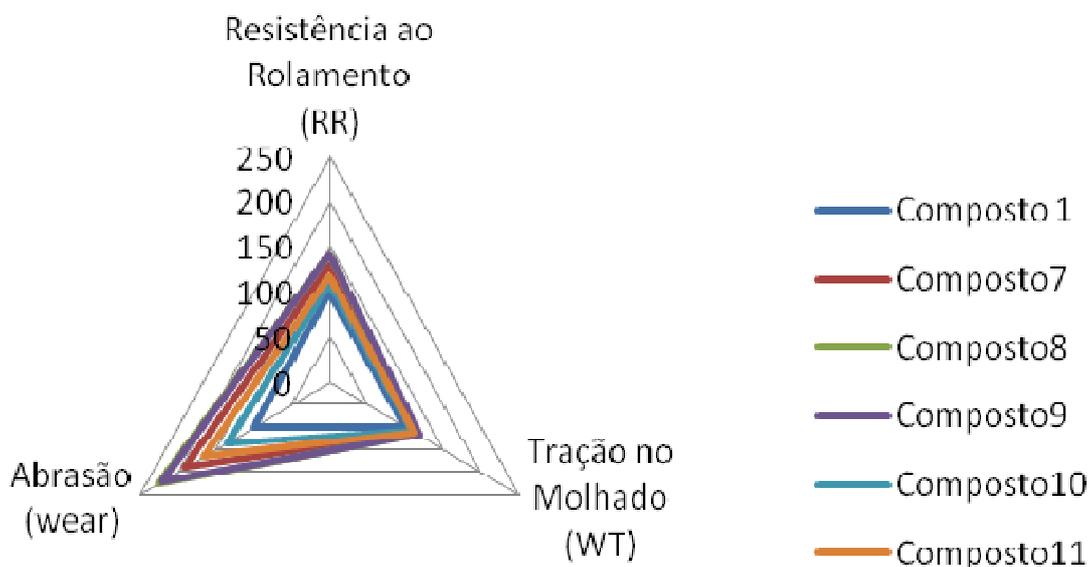
A Figura 44 mostra comparativamente os valores de desgaste por abrasão (wear), tração no molhado (WT) e resistência ao rolamento (RR) segundo o triângulo mágico dos compostos NR/SBR vulcanizado com enxofre (composto 1), e reticulados com peróxido sem co-agente, compostos 2, 3, 4, 5, 6. Considerando que o material de referência é o Composto 1 e que seu valor inicial para as propriedades é 100. Pode-se observar que os compostos NR/SBR apresentam melhor propriedades de tração no molhado. Os valores das propriedades de resistência ao rolamento e abrasão se distanciam dos resultados do composto NR/SBR referência (Composto 1), vulcanizado com enxofre. Pode-se observar também, que o composto 6, reticulado com o peróxido BIS F 40 A, foi o que apresentou melhores resultados entre aqueles curados com peróxidos em todos os parâmetros avaliados.

Figura 44 – Resistência ao rolamento (RR), tração no molhado (WT) e abrasão (Wear) segundo o triângulo mágico dos compostos de NR/SBR referência (composto 1) e sem co-agente (compostos 2, 3, 4, 5 e 6)



A Figura 45 mostra comparativamente os valores de desgaste por abrasão (wear), tração no molhado (WT) e resistência ao rolamento (RR) segundo o triângulo mágico dos compostos NR/SBR vulcanizado com enxofre (Composto 1), e reticulados com peróxido e co-agente, compostos 7, 8, 9, 10 e 11.

Figura 45 - Resistência ao rolamento (RR), tração no molhado (WT) e abrasão (Wear) segundo o triângulo mágico dos compostos de NR/SBR referência (composto 1) e com co-agente (compostos 7, 8, 9, 10 e 11)



Considerando que o material de referência é o Composto 1 e que seu valor inicial para as propriedades é 100, os compostos curados com peróxidos e co-agente também apresentaram melhores resultados com relação a propriedade de tração ao molhado. Com relação as propriedades de resistência ao rolamento os compostos 10 e 11 curados com o peróxido BIS F 40 A e co-agente apresentaram melhores propriedades.

A Figura 46 mostra comparativamente os valores de abrasão (wear), tração no molhado (WT) e resistência ao rolamento (RR) segundo o triângulo mágico do composto NR/SBR vulcanizado com enxofre (composto 1), dos compostos NR/SBR reticulados com o peróxido BIS F 40 A sem co-agente (composto 6), e com os co-agentes Retilink T 40 (composto 10) e co-agente Retilink TA 70 (composto 11).

Figura 46 - Resistência ao rolamento (RR), tração no molhado (WT) e abrasão (Wear) segundo o triângulo mágico dos compostos de NR/SBR referência (composto 1), sem co-agente (compostos 6) e com os co-agentes Retilink T 40 (Composto 10) e Retilink TA 70 (Composto 11)



Considerando que o material de referência é o Composto 1 e que seu valor inicial para as propriedades é 100, quando observados os resultados do composto 6 curado somente com o BIS F 40 A, e do composto 11 curado com

co-agente do tipo II, Retilink TA 70, as propriedades de tração ao molhado e abrasão se mantém, e há uma melhoria da resistência ao rolamento no composto com co-agente. Para o composto 10 curado com o co-agente do tipo I, Retilink T 40, além da propriedade de tração no molhado se manter, a propriedade de resistência ao rolamento e abrasão apresentaram melhores resultados indicando que o co-agente do tipo I promove melhoria nestas propriedades. Além disso, apresentam valores de RR da ordem daqueles observados para o composto 1.

Assim, o composto 10, com peróxido e co-agente, mostra-se competitivo e com potencial de uso como sistema alternativo ao composto vulcanizado com enxofre para aplicação em compostos para utilização na banda de rodagem de pneus.

5.13 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados obtidos por inchamento e propriedades dos compostos de NR/SBR, observa-se que os compostos reticulados com peróxido/co-agente apresentaram propriedades similares as do composto de referência, curado com enxofre. Assim, compostos reticulados com peróxido/co-agente apresentam potencial para uso em substituição a um composto curado com enxofre. A eficiência do co-agente pode ser confirmada se comparados os resultados apresentados pelo composto 6, reticulado com o peróxido BIS F40 A, e os apresentados pelos compostos 10 e 11 reticulados com o mesmo peróxido e um co-agente.

A eficiência do co-agente está em promover a formação de uma rede tridimensional pela inserção deste ligado covalentemente as macromoléculas formado uma ponte. Possivelmente esta ponte se assemelha em forma aquela produzida com enxofre com formação de uma rede, na qual não há ligação covalente direta entre as cadeias macromoleculares, mas sim ligação destas entre si por um agente de ligação. Tal estrutura de rede com incorporação do co-agente como elo ou ponte de ligação seria responsável pelo comportamento

do material em termos de manutenção das propriedades apresentadas pelo composto curado com enxofre. Divergências de valores de certas propriedades, como resistência ao rasgamento e abrasão, podem ser atribuídas a uma maior rigidez das ligações formadas entre as cadeias elastoméricas devido ao tipo da estrutura química do co-agente.

O módulo de armazenamento (E') determinado por DMA e o grau de inchamento dos compostos de NR/SBR corroboram as demais propriedades em função do tipo de rede formada, se com enxofre, com co-agente ou na presença somente de peróxido.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi possível obter compostos de NR/SBR reticulados com peróxido com propriedades equivalentes as apresentadas pelo composto reticulado com enxofre, utilizado como composto referência.

Os compostos NR/SBR formulados com o peróxido BIS F 40 A e os co-agentes Retilink T 40, composto 10, e Retilink TA 70, composto 11, apresentaram propriedades muito similares as do composto referência reticulado com enxofre (Composto 1), em um sistema semi-eficiente com enxofre e aceleradores.

O composto 6 curado somente com o peróxido BIS F 40 A apresentou propriedades muito próximas as apresentadas pelo composto referência, o que mostra que a natureza química do peróxido é fundamental, além do uso do co-agente. O uso de um co-agente produz um sistema de reticulação mais eficiente promovendo a melhoria das propriedades dos compostos NR/SBR, vistos que os compostos 10 e 11 apresentaram desempenho superior, se comparados ao composto 6.

Os compostos NR/SBR formulados com peróxido e co-agente (compostos 7 a 11) apresentaram propriedades superiores as dos compostos formulados somente com peróxido, ou seja sem o uso de um co-agente (compostos 2 a 5) as propriedades são inferiores ao composto referência (Composto 1).

Pelos valores das propriedades dos compostos NR/SBR se verifica que o peróxido BIS F 40 A e os co-agentes devem produzir uma rede tridimensional de reticulação equivalente a formada no composto reticulado com enxofre, o que permitiu a obtenção de resultados semelhantes quanto ao grau de inchamento, massa molar média da cadeia entre dois pontos de reticulação (M_c), densidade de reticulação (ν) e módulo de armazenamento.

Os compostos NR/SBR 10 e 11, em relação ao Composto 1, apesar de apresentarem melhor deformação permanente a compressão (DPC), apresentaram diferença significativa na resistência ao rasgamento o que pode

ser atribuído ao tipo de rede tridimensional formada com menor deformação, visto que estes compostos apresentaram menor alongamento na ruptura e também devido a capacidade de rearranjo das ligações polissulfídicas, presentes no Composto 1 vulcanizado com enxofre e ausentes nos sistemas de cura peroxídicos.

O co-agente do tipo I, Retilink T 40, mantém as propriedades de tração no molhado do composto NR/SBR e melhora as propriedades de resistência ao rolamento e abrasão, se comparado ao composto reticulado somente peróxido. O co-agente do tipo II, Retilink TA 70, mantém igualmente as propriedades de tração no molhado e abrasão e melhora as propriedades de resistência ao rolamento.

As diferentes alterações nas propriedades dos compostos 10 e 11, promovidas pelos co-agentes Retilink T 40 e Retilink TA 70 estão possivelmente relacionadas as diferentes estruturas químicas destes, visto que, o co-agente Retilink TA 70 apresenta em sua estrutura química um anel aromático, tornando-o mais rígido que o co-agente Retilink T 40 que não apresenta anel aromático em estrutura química.

Os compostos 6, 10 e 11 apresentaram ótimos resultados de $\tan \delta$ a 60°C avaliado por RPA, para diferentes deformações, quando comparados ao composto 1, mostrando competitividade nas propriedades de resistência ao rolamento.

Os compostos reticulados com peróxido apresentaram valores de $\tan \delta$ a 0° superiores aos observados para o composto referência (composto 1), mostrando que os sistemas peroxídicos promoveram melhores propriedades de tração no molhado aos compostos de NR/SBR.

Os resultados mostram que os sistemas de reticulação com peróxido ou peróxido+co-agente não alteram a estabilidade térmica dos compostos de NR/SBR comparados ao composto de referência, visto pelo perfil de degradação destes por TGA.

Os valores de módulo de armazenamento (E') refletem o grau de reticulação dos compostos, e houve correlação destes com os valores de grau de inchamento apresentados.

As técnicas de RPA e DMA apesar de não apresentarem valores de propriedades iguais, se correlacionam, e podem ser utilizadas em avaliações comparativas de $\tan \delta$ a 60° , prevendo a resistência ao Rolamento (RR) de pneus.

O triângulo mágico é uma ferramenta excelente para análise comparativa de propriedades de compostos com relação as propriedades de desgaste por abrasão, tração do molhado (WT) e resistência ao Rolamento (RR).

O BIS F 40 A além de favorecer as propriedades do composto NR/SBR apresenta ainda a vantagem de ser um peróxido estável, não apresentar odor, e segurança quanto ao tempo de pré-vulcanização, permitindo que o composto seja trabalhado até 140°C .

A utilização de sistema de peróxidos reduz a quantidade de componentes na formulação, reduzindo o tempo de pesagem de ingredientes e aumentando consequentemente a produtividade.

7 REFERÊNCIAS

1. Costa H.M. e colaboradores; Aspectos Históricos da Vulcanização; Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 13, nº 2, p. 125-129, 2003.
2. Mortom M.; Rubber Technology; 2nd Edition; Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
3. Hofmann W.; Rubber Technology Handbook; Hanser, New York, 1989.
4. Pinheiro E.G.; Dissertação de Mestrado; Modelos Numéricos Aplicados a Vulcanização de Pneus; Escola politécnica, USP, São Paulo, SP, 2001.
5. Loan L.D.; Mechanism of Peroxide Vulcanization of Elastomers; Rubber Chem. Technol. , 40, 149, 1967.
6. Canaud C.; Formulações e Vulcanização de Borracha; Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas (SBRT), 2007.
7. AKIBA M.; HASHIM A.S.; Vulcanization and Crosslinking in Elastomers; Prog. Polym. Sci., Vol. 22,475, 521, 1997.
8. Souza A.A. et al.; Parâmetros que Influenciam no Ensaio de Fluidez em Molde Aranha; Borracha Atual, 49, 30-32, 2004.
9. Bellander M.; High Pressure Vulcanization; Department of Polymer Technology, Royal Institute of Technology, Stockholm, 1998.
10. Dijkhuis K.A.J.; Noordermeer J.W.M.; Dierkes W.K.; The relationship between crosslink system, network structure and material properties of carbon black reinforced EPDM; European Polymer Journal, 45, 3302–3312, 2009.
11. Peres, A. C. C. et al.; Parâmetros de vulcanização de látex de borracha natural; Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 16, nº 1, p. 61-65, 2006.
12. Fukumori K.; Kurauchi T.; Kamigaito O.; Swelling behaviour of rubber vulcanizates: 2. Effects of tensile strain on swelling, Polymer, 31, 2361-2367, 1990.
13. Marzocca A.J.; Rodriguez G.A.L.; Sorichetti P, Mosca H.O.; Cure kinetics and swelling behaviour in polybutadiene rubber, Polymer Testing, 29, 477–482, 2010.

-
14. McKenna G.B.; Flynn K.M.; Chen Y.; Swelling in crosslinked natural rubber: experimental evidence of the crosslink density dependence of χ , *Polymer*, 31, 1937-1945, 1990.
15. Zang Y.; Muller R.; Froelich D.; McKenna G.B.; Flynn K.M.; Chen Y.; Determination of crosslinking density of polymer networks by mechanical data in simple extension and by swelling degree at equilibrium, *Polymer*, 30, 2060-2062, 1989.
16. Marzocca A.J.; Rodriguez G.A.L.; Mansilla M.A.; Evaluation of the polymer solvent interaction parameter χ for the system cured polybutadiene rubber and toluene, *Polymer Testing*, 29, 119–126, 2010.
17. Amin M.; Nasr G.M.; Attia G.; Gomaa A.S.; Determination of the crosslink density of conductive ternary rubber vulcanizates by solvent penetration; *Materials Letters*, 28, 207-213, 1996.
18. Mark, J.E.; Experimental Determinations of Crosslink Density; *Rubber Chemistry and Technology*, 55, 762-768, 1981.
19. Mark, J.E.; Eisenberg, A.; Graessley, W.W.; Mandelkern, L.; Samilski, E.T.; Koenig, J.L.; Wignall, G.D.; Physical Properties of Polymer; ACS Professional Reference Book – American Chemical Society, 1993.
20. Flory P.P.; Principles of Polymer Chemistry; Cornell University, Ithaca, 1953.
21. Ismail M.N.; Khalaf A.I.; Styrene-Butadiene Rubber/Graphite Power Composites: Rheometrical, Physicomechanicals and Morphological Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 120 (1), 298-304, 2011.
22. Fagundes E.C.M.; Estudo do Sistema N-Ciclohexil-2-BenzotiazolSulfenamida (CBS)/Enxofre na Vulcanização de Borracha Natural, Dissertação (mestrado), Universidade federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 1999.
23. El-Sabbagh S.H.; Yehia A.A.; Detection of Crosslink Density by Different Methods for Natural Rubber Blended with SBR and NR, *Egypt. J. Solids*, 30(2), 157-173, 2007.

-
24. Khalaf A.I.; Yehia A.A.; Ismail M.N.; El-Sabbagh S.H.; High Performance Oil Resistant Rubber, Open Journal of Organic Polymer Materials, 2, 88-93, 2012.
25. Solomons T.W.G.; Química Orgânica 1, 6ª. Edição, Editora LTC, 1996.
26. Russel J.B.; Química Geral, Volume 1, 2ª.Edição, Editora Makron Books, 1994.
27. Product Bulletin Arkema; Organic Peroxides, 2000.
28. Loan L. D.; Peroxide Crosslinking Reactions of Polymers, Bell Laboratories, Murray Hill, New Jersey 07974, USA, 1967.
29. Henning S. K.; Costin R.; Fundamentals of Curing Elastomers with Peroxides and Coagents, 167th Technical Meeting of the Rubber Division, American Chemical Society, USA, 2005.
30. C. Sirisinha et al. ; Cure and Dynamic Mechanical Properties in Peroxide-Cured Isoprene Rubber: Effects of Stearic Acid and Amine-based Antioxidant, European Polymer Journal 40, 1779–1785, 2004.
31. Disponível em: <http://www.ruberpedia.com/vulcanizacao/vulcanizacao-sem-enxofre>, acessado em 20/11/2008.
32. Mark J.E.; Erman B.; Eirich F.B.; The Science and Technology of Rubber, Elsevier Academic Press, Third Edition, 2005.
33. Henning S. K.; Costin R.; Fundamentals of Curing Elastomers with Peroxides and Coagents, Rubber World, February 2006, 28-35, 2006.
34. D'Angelo A.; Peróxidos Resistentes ao Oxigênio para Vulcanização Contínua em Túnel de Ar Quente, Borracha Atual, 63, 64-75, 2006.
35. Ehabe E.E.; Farid S.A.; Chemical Kinetics of Vulcanisation and Compression Set, European Polymer Journal, 37, 329-334, 2001.
36. Ribeiro C.M.C.; Dissertação de Mestrado; Gerenciamento de Pneus inservíveis: Coleta e Destinação Final; Centro Universitário SENAC, USP, São Paulo, SP, 2005.
37. Gent. A.; Walter J.D.; The Pneumatica Tire, National Highway Traffic Safety Administration, U.S. Department of Transportation, DOT HS 810 561, 2006.

-
38. Cardoso F.A.; Estudo do Desempenho de Compostos de Borracha Utilizados na Banda de Rodagem de Pneus Automotivos em Função dos Pavimentos das Rodovias, Dissertação (Mestrado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2010.
39. Cassu S.N.; Felisberti M.I.; Comportamento Dinâmico-Mecânico e Relaxações em Polímeros e Blendas Poliméricas, Química Nova, Vol.28, Nº. 2, 255-263, 2005.
40. Scriver R.M.; Tire With Tread of Selective Rubber Blend, United States Patent Nº 4,894,420, 1990.
41. Wrana C.; Eisele U.; Kelbch S.; Measurement and Molecular Modeling of Rolling Resistance in Tire Treads, Test and Measuring, KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe 53. Jahrgang, Nr. 3/2000, 126-128, 2000.
42. Zhi-xin Jia et al.; Morphology, Interfacial Interaction and Properties of Styrene-Butadiene Rubber/Modified Halloysite Nanotube Nanocomposites, Chinese Journal of Polymer Science Vol. 27, No. 6, 857–864, 2009.
43. Evans R.L. et al.; NHTSA Tire Fuel Efficiency Consumer Information Program Development: Phase 2 – Effects of Tire Rolling Resistance Levels on Traction, Treadwear, and Vehicle Fuel Economy, National Highway Traffic Safety Administration, U.S. Department of Transportation, DOT HS 811 154, 2009.
44. Terrill E. R. et al.; Dynamic Mechanical Properties of Passenger and Light Truck Tire Treads, National Highway Traffic Safety Administration, U.S. Department of Transportation, DOT HS 811 270, 2010.
45. Evans R.L. et al.; Dynamic Mechanical Properties Of Passenger and Light Truck Tire Treads, National Highway Traffic Safety Administration, U.S. Department of Transportation, DOT HS 811 270, 2010.
46. Leblanc J.L.; Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds; Prog. Polym. Sci., 27, 627-687, 2002.
47. Sae-oui P.; Sirisinha C.; Uthai Thepsuwan U.; Hatthapanit K.; Comparison of reinforcing efficiency between Si-69 and Si-264 in a conventional vulcanization system; Polymer Testing, 23, 871-879, 2004.
48. Yuan-Xia Wang; You-Ping Wu; Wen-Ji Li; Li-Qun Zhanga; Influence of filler type on wet skid resistance of SBR/BR composites: Effects from

roughness and micro-hardness of rubber surface; Applied Surface Science, 257, 2058–2065, 2011.

49. Halasa A.F.; Prentis J.; Hsu B., Jasiunas C.; High vinyl high styrene solution SBR; Polymer, 46, 4166–4174, 2005.

50. N. Rattanasom N.; Saowapark T.; Deeprasertkul C.; Reinforcement of natural rubber with silica/carbon black hybrid filler; Polymer Testing, 26, 369–377, 2007.

51. Lei Wang; Suhe Zhao; An Li; Xingying Zhang; Study on the structure and properties of SSBR with large-volume functional groups at the end of chains; Polymer, 51, 2084-2090, 2010.

52. Bohm G.A.; W. Tomaszewski W.; Cole W.;; Hogan T.; Furthering the understanding of the non linear response of filler reinforced elastomers; Polymer, 51, 2057–2068, 2010.

53. Kern W.J.; Futamura S.; Effect of tread polymer structure on tyre performance; Polymer, 29, 1801-1806, 1988.

54. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. ASTM D5289 Standard Test Method for Rubber Property – Vulcanization Using Rotorless Cure Meters, West Conshohocken: ASTM, 2007.

55. Saad I. S., Fayed M. Sh.; Abdel-Bar E. M.; Effects of Carbon Black Content on Cure Characteristics, Mechanical Properties and Swelling Behaviour of 80/20 NBR/CIIR Blend; 13th International Conference on Aerospace Sciences & Aviation Technology ASAT- 13, May 26 – 28, 2009.

56. Sirqueira A.S.; Soares B.G.; O Efeito de EPDM Modificado com Grupos Mercapto ou Tioacetato na Cinética de Vulcanização de Misturas NR/EPDM; Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 16, nº 4, p. 299-304, 2006.

57. Nicolini A.; Desenvolvimento de Elastômeros Termoplásticos a Partir de EPDM; Dissertação (mestrado), Universidade federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2007.

58. Jorge R. M. et al.; Caracterização Físico-Mecânica de Filmes de Borracha Natural Epoxidada Curáveis em Temperatura Ambiente Polímeros, Ciência e Tecnologia, vol. 19, nº 4, p. 329-335, 2009.

-
59. Prasertsri S.; Rattanasom N.; Mechanical and damping properties of silica/naturalrubber composites prepared from latex system; Polymer Testing, 30, 515–526, 2011.
60. Bendahou A.; Kaddami H.; Dufresne A.; Investigation on the effect of cellulosic nanoparticles' morphology on the properties of natural rubber based nanocomposites; European Polymer Journal, 46, 609–620, 2010.
61. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. ASTM D297 Standard Test Methods for Rubber Products, West Conshohocken: ASTM, 2013.
62. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. ASTM D2240 Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness, West Conshohocken: ASTM, 2010.
63. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. ASTM D412 Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers—Tension, West Conshohocken: ASTM, 2006.
64. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. ASTM D624 Standard Test Method for Tear Strength of Conventional Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers, West Conshohocken: ASTM, 2012.
65. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. ASTM D395 Standard Test Methods for Rubber Property – Compression Set, West Conshohocken: ASTM, 2008.
66. DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG e. V. DIN 53512 Testing of rubber - Determination of rebound resilience (Schob pendulum), 2000.
67. DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG e. V. DIN ISO 4649 Rubber, vulcanized or thermoplastic - Determination of abrasion resistance using a rotating cylindrical drum device, 2006.
68. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. ASTM D3418 Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry, West Conshohocken: ASTM, 2008.
69. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. ASTM D6370 Standard Test Method for Rubber-Compositional Analysis by Thermogravimetry (TGA), West Conshohocken: ASTM, 2009.

-
70. Ciesielski A.; An Introduction to Rubber Technology, Rapra Technology Ltd. London, UK, 1999.
71. Bijarimi M.; Zulkafli H.; Beg M.D.H.; Mechanical Properties of Industrial Tyre Rubber Compounds, *Journal of Applied Polymer Sciences*, 10 (13), 1345-1348, 2010.
72. Celestin M.L.; Soares B.G.; Compatibilization Efficiency of Carboxylated Nitrile Rubber and Epoxy Pre-polymer in Nitrile/Acrylic Rubber Blends, *Polímeros*, vol. 23, n. 2, 139-145, 2013.
73. Malheiro dos Reis A.C.; Efeito da Temperatuta de Cura na Temperatura de Transição Vítre de Um Adesivo Estrutural; Dissertação (mestrado), Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), Porto, Portugal, 2012.
74. G. Li; P. Lee-Sullivan R.; W. Thring; Determination of Activation Energy for Glass Transition of an Epoxy Adhesive Using Dynamic Mechanical Analysis; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 60, 377-390, 2000.
75. John A. Hiltz; Irvin A. Keough; A Study of the Effect of Absorbed Water on the Tg of a Poly(amideimide) Using DMA and DSC; *Thermochimica Acta*, 212, 151-162, 1992.
76. Oliveira M.B.; Soares B.G.; Influência do Sistema de Vulcanização nas Propriedades da Mistura NBR/EPDM; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 12, nº 1, p. 11-19, 2002.
77. Magioli M.; Siqueira A.S.; Soares B.G.; The Effect of Dynamic Vulcanization on the Mechanical, Dynamic Mechanical and Fatigue Properties of TPV Based on Polypropylene and Ground Tire Rubber, *Polymer Testing*, Vol. 29, Issue 7, 840-848, 2010.
78. Toki S.; Sics I.; Ran S.; Liu L., Hsiao B.S.; Molecular orientation and structural development in vulcanized polyisoprene rubbers during uniaxial deformation by in situ synchrotron X-ray diffraction; *Polymer*, 44, 6003-6011, 2003.
79. Heisler H.; Advanced Vehicle Technology, Second Edition, College of North West London, London, UK, 2002.