



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

Métodos de processamento de Bandas de Rodagem
de Baixa Resistência ao Rolamento

Vinicius Oliveira
00143167

Maria Madalena de Camargo Forte

Dezembro 2010

Agradecimentos

A Professora Doutora Maria Madalena, pela acolhida, e orientação.

A diretora do Centro Tecnológico de Polímeros SENAI-RS Viviane Hammel Lovison, a qual possibilitou a realização do meu trabalho experimental no CETEPO, meu sincero agradecimento.

Pela colaboração do Supervisor de Educação e Tecnologia do SENAI-CETEPO Jordão Gheller Jr., o qual prestou grande auxílio principalmente pelo grande número de referências as quais foram fundamentais para o desenvolvimento desse trabalho.

O Lucas Heinemann e ao Daniel pelo auxílio e realização dos ensaios de propriedades dinâmicas mecânicas, meu sincero agradecimento

Aos colegas do SENAI CETEPO Patrícia Alves, Ildomar, Genilson e Jocelito, pelo incentivo e as diversas contribuições.

A Cya Rubber pela doação do silano AH-69, sem o qual não seria possível a realização desse trabalho.

Aos meus pais por sempre terem me incentivado e apoiado em todas as etapas de minha vida.

Aos meus irmãos pelo constante incentivo e apoio durante do o curso de Engenharia de Materiais.

A minha namorada Cibele, a qual sempre esteve, incluindo em domingos ensolarados, ao meu lado enquanto redigia o trabalho.

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

Sumário

1. Introdução	9
2. Objetivo	11
3. Revisão bibliográfica	12
3.1 Formulação e Vulcanização de Compostos Elastoméricos	12
3.2 Processamentos de Compostos Elastoméricos.....	15
3.3 Cargas de Reforço.....	17
3.3.1 Negro de fumo	17
3.3.2 Sílica	18
3.3.3 Modificações da superfície da Sílica	19
3.5 Propriedades mecânico-dinâmicas	20
3.5.1 Efeito Payne.....	22
3.5.2 Avaliação de banda de rodagem utilizando $\tan \delta$	23
4. Procedimento Experimental	25
4.1 Equipamentos	25
4.2 Ingredientes utilizados na formulação.....	25
4.3 Preparação das misturas	26
4.3.3 Métodos de processamento propostos para as reações de silanização.	28
4.5 Reometria	32
4.6 Vulcanização.....	32
4.7 Ensaio de Tração-deformação.....	33
4.8 Resistência a abrasão	33
4.9 Análise Dinâmica Reômetro mecânico-dinâmico RPA	33
4.10 Avaliações do $\tan \delta$ em MTS	34
5. Resultados e Discussões	35
5.1. Avaliação do Efeito Payne nos compostos não vulcanizados.....	35
5.2 Avaliação da Viscosidade Mooney dos compostos SBR/PB contendo sílica	37
5.3 Avaliação da cinética de cura	39
5.4 Tensão e alongamento na Ruptura.....	40
5.5 Avaliação da resistência a abrasão	41

5.6 Avaliação dos compostos de SBR/PB através do $\text{Tan } \delta$	42
6. Conclusão.....	44
7. Sugestões para futuros trabalhos	46
Referências	47

Índice de Figuras

Figura 1: Triângulo Mágico e as características necessárias para bom desempenho de pneumáticos (1).....	9
Figura 2: Esquema ilustrativo da formação da rede elastomérica tridimensional devido a reação de vulcanização (16).....	13
Figura 3: Efeitos da densidade de reticulação sobre as propriedades dos elastômeros vulcanizados (1).....	14
Figura 4: Esquema das transformações físicas que ocorrem durante o processo de mistura (19).	16
Figura 5: Desenho esquemático de grupos silanóis na superfície da sílica (11).....	19
Figura 6: Representação esquemática da reação primária e secundária da sílica com o silano TESPT (1).....	20
Figura 7: Representação esquemática da reação do silano TESPT com um polímero insaturado (1).	20
Figura 8: Tensão versus deformação senoidal. I deformação, amplitude "a"; II tensão em fase, amplitude "b"; III tensão fora de fase, amplitude "c"; IV tensão total (resultante de II e III), amplitude "d", é o ângulo de perda (21).	21
Figura 9: Contribuições para o módulo de cisalhamento complexo de borrachas carregas com negro de fumo e sílica (19).	22
Figura 10: Avaliação das propriedades de um pneumático através do $\tan \delta$ (1).	24
Figura 11: Gráfico da dependência do módulo de cisalhamento em deformações de 0,02° a 20°, a 100°C e 0,5 Hz dos compostos SBR/PB não vulcanizados.....	36
Figura 12: A co-relação Viscosidade Mooney com Efeito Payne	38
Figura 13: Relação entre o Efeito Payne e o tempo ótimo de cura (t_{90})	40

Índice de Tabelas

Tabela 1: ingredientes utilizados em formulações de borracha e suas funções (16).	12
Tabela 2: Composição de Banda de rodagem desenvolvida durante o trabalho, quantidade em PHR	26
Tabela 3: Ordem de adição e tempos utilizados na preparação do Composto Controle.....	27
Tabela 4: Composição da Banda de Rodagem de baixa resistência ao Rolamento, quantidades em PHR	28
Tabela 5: Procedimento de mistura utilizado no primeiro método proposto.....	29
Tabela 6: Composição do pré-disperso, quantidades em PHR.....	30
Tabela 7: Procedimento de mistura utilizado no segundo método proposto.....	31
Tabela 8: Tempos utilizados na preparação dos corpos de prova.	33
Tabela 9: Valores de viscosidades Mooney dos compostos de SBR/PB	37
Tabela 10: Características de cura dos compostos.....	39
Tabela 11: Resultados dos ensaios de tensão-deformação para os compostos desenvolvidos durante o trabalho.....	41
Tabela 12: Resistência a abrasão dos compostos desenvolvidos durante o trabalho.	42
Tabela 13: Resultados obtidos através de ensaios dinâmico mecânicos.....	43

Símbolos e Abreviações

CBS	N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida
DPG	difenilguanidina
G^*	módulo de cisalhamento complexo
G'	módulo de armazenamento de energia
G''	módulo de perda de energia
NBR	Borracha Nitrílica
NR	Borracha Natural
SBR	Copolímero de estireno-butadieno
TMTD	dissulfeto de tetrametiltiurã
TMTM	monossulfeto de tetrametiltiurã (organosilano)
TEPST	bis(trietoxisililpropil)tetrassulfeto
Tan δ	fator de amortecimento, tangente delta
t_{90}	tempo ótimo de vulcanização
T_{s1}	tempo de queima ou pré-vulcanização (scorch)
RPA	analisador reológico mecânico-dinâmico
γ_s	energia livre superficial do sólido
γ_s^{SP}	componente específica da energia livre superficial do sólido
ΔG^*	diferença entre os módulos de armazenamento de energia a 0,02° e 20° de deformação da amostra analisada
ΔS	diferença entre o torque máximo e o torque mínimo obtido no ensaio de curva reométrica.

Resumo

O processamento de compostos elastoméricos carregados com sílica requer processo diferenciado e dispendioso, exigindo etapas de descarga, resfriamento e re-processamento, para se obter compostos de qualidade. O presente trabalho visa demonstrar o impacto que diferentes metodologias de processamento podem ter sobre as propriedades de um composto típico de banda de rodagem de baixa resistência ao rolamento. Os compostos contendo sílica foram avaliados através de análises dinâmicas, propriedades físicas e reológicas. No estudo realizado observou-se que além da necessidade de um maior tempo de residência e temperatura de descarga elevada, para a ocorrência da reação de silanização, um grau de alto cisalhamento também deve ser atingido para haja dispersão da sílica na matriz elastomérica. Pela avaliação das propriedades dinâmicas dos compostos carregados com sílica verificou-se que bandas de rodagem feitas com estes, apesar de apresentarem baixa resistência ao rolamento, também mostraram pior aderência em superfície molhada.

1. Introdução

A indústria de pneumático está em constante desenvolvimento no intuito de que seus produtos sejam mais seguros, duráveis e, ainda proporcionem economia de energia. Para alcançar essas metas são necessárias melhorias nas propriedades de resistência à abrasão, aderência em pista molhada e resistência ao rolamento. No entanto, essas propriedades possuem caráter antagônico, ou seja, quando uma melhora, conseqüentemente há prejuízo das outras. Para elucidação do antagonismo e dificuldade em se conciliar estas propriedades, foi proposto o chamado triângulo mágico demonstrado na **Figura 1** (1). Como se pode constatar a melhora de uma das propriedades é acompanhada pelo decréscimo das outras.

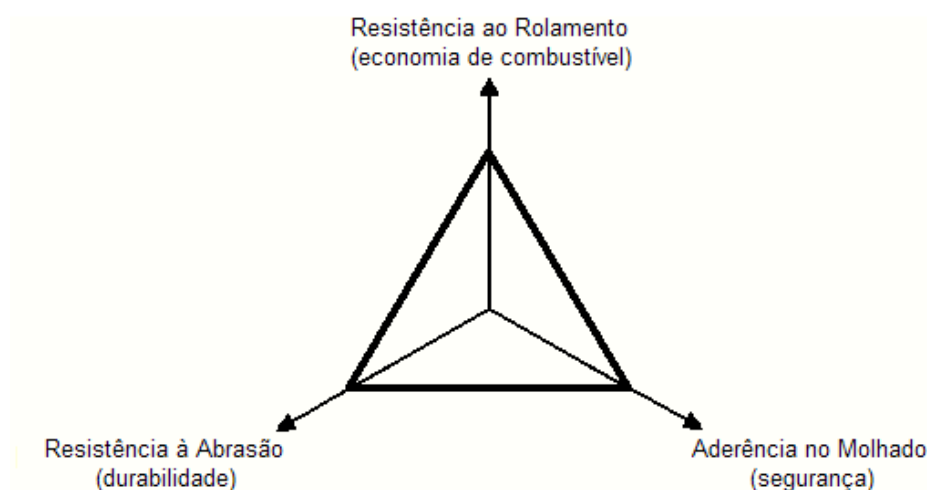


Figura 1: Triângulo Mágico e as características necessárias para bom desempenho de pneumáticos (1).

A sílica apresenta energia superficial elevada e caráter polar devido à grande concentração de grupos silanóis (-Si-O-H) em sua superfície. Devido a essas características, a sílica apresenta difícil dispersão na matriz elastomérica e tem forte tendência em formar aglomerado, ou seja, a interação carga-carga é muito elevada. Para minimizar problemas devido ao uso de sílica em formulações são utilizados agentes de acoplamento tipo organossilanos, que melhoram a interação sílica – polímero, promovendo ligações químicas entre a matriz polimérica e a carga, com redução do número de grupos silanóis livres melhorando a dispersão da carga (1, 7-13).

Compostos elastoméricos com sílica, ou que possuem organosilano-sílica em sua composição, necessitam de processamento diferenciado e dispendioso, o qual requer etapas de descarga, resfriamento e re-processamento para que se obtenha compostos de qualidade (14). Neste trabalho, foi utilizada como composição típica uma composição elastomérica de uso na produção de bandas de rodagem, com a qual foi avaliado diferentes métodos de processamento de compostos contendo sílica na sua composição.

2. Objetivo

O presente trabalho visa demonstrar o impacto que diferentes métodos de processamento podem ocasionar nas propriedades de composto elastomérico típico, quando na sua composição é utilizado sílica como carga inorgânica.

Para tanto, foram utilizados duas metodologias de processamento para os compostos com sílica em sua composição, sendo esses caracterizados quanto as suas propriedades reológica, física e dinâmica.

3. Revisão bibliográfica

3.1 Formulação e Vulcanização de Compostos Elastoméricos

Na formulação de um composto elastomérico utiliza-se vários ingredientes, cujo número pode ser superior a dez. A seleção e combinação de um ou mais elastômero e aditivos afeta diretamente as propriedades físicas, químicas, e dinâmicas do produto ou artefato final. Os objetivos principais de uma formulação são (15):

- Assegurar ao produto final as propriedades necessárias para que se satisfaça as exigências de uso;
- Alcançar as características essenciais para a eficiente utilização dos equipamentos disponíveis;
- Obter processabilidade e propriedades desejáveis com o menor custo possível.

A composição de um composto de borracha ou elastômero é dada em PHR (parts for hundred of rubber), que significa, partes do insumo por cem partes do elastômero. A **Tabela 1** demonstra alguns dos ingredientes utilizados em formulações de borracha e suas respectivas funções (16).

Tabela 1: ingredientes utilizados em formulações de borracha e suas funções (16).

Formulação	
Função	Exemplos
Elastômeros	NR,SBR, NBR
Ativadores da vulcanização	óxido de zinco, ácido esteárico
Aceleradores	MBTS, MBT, TMTD, TMTM
Agentes de cura ou vulcanização	enxofre, peróxidos orgânicos
Agentes de proteção	antioxidantes fenólicos ou amínicos
Auxiliares de processo	sabões de ácidos graxos ou ésteres
Cargas	negro de fumo, sílica precipitada, argilas
Plasticantes	óleos minerais, ftalatos
Outros ingredientes	pigmentos, agentes de expansão, retardadores

A reação de vulcanização de elastômeros somente acontece em polímeros ou macromoléculas que possuam instaurações, cujo processo consiste na reticulação das cadeias do elastômero com formação de uma rede tridimensional devido as ligações covalente cruzadas. O processo de vulcanização altera as propriedades do elastômero, que muda de um comportamento predominantemente plástico para um comportamento elástico (16-19). A **Figura 2** mostra de forma esquemática modificação física que ocorre no elastômero durante a reação de vulcanização, devido a formação de uma rede tridimensional.

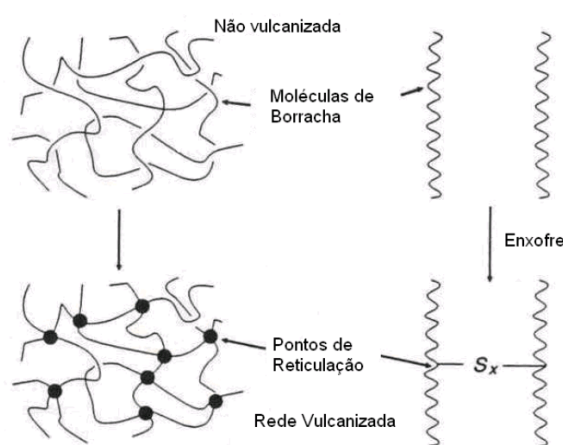


Figura 2: Esquema ilustrativo da formação da rede elastomérica tridimensional devido a reação de vulcanização (16).

O processo de vulcanização é responsável pela formação de ligações entre as cadeias por pontes de enxofre, sendo que esta ligação pode ser, mono-, di-, ou polisulfídica. A eficiência e a velocidade da reação de vulcanização são fortemente dependentes da utilização de ativadores e aceleradores, que atuam de forma efetiva sobre a mesma.

Os ativadores normalmente utilizados em formulações de borracha são o óxido de zinco e o ácido esteárico, que quando combinados reduzem o tempo de vulcanização e melhoram as propriedades da borracha.

Os ácidos graxos como o ácido esteárico, são utilizados para a solubilização do zinco no sistema, deixando assim disponíveis íons zinco livres que irão formar complexos com os aceleradores (16-18).

Os precursores da reticulação são formados através da reação do complexo zinco-acelerador com os hidrogênios alílicos da cadeia insaturada formando dessa forma um intermediário de borracha ligada que pode reagir com outros intermediários de borracha ligada, ou com outras cadeias de polímero formando uma rede tridimensional através da ligação de diferentes cadeias (16-18).

Muitas ou quase todas propriedades são afetadas pela densidade de reticulação, isto é, com o número de reticulações formadas. A **Figura 3** ilustra os efeitos da densidade de reticulação sobre as propriedades dos elastômeros vulcanizados.

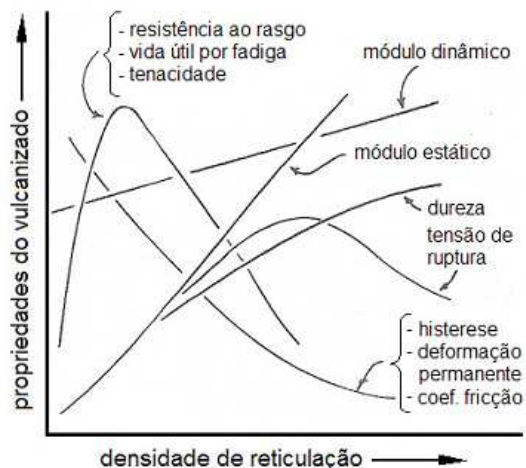


Figura 3: Efeitos da densidade de reticulação sobre as propriedades dos elastômeros vulcanizados (1).

Em verdade, tanto a resistência ao rasgo, quanto a vida útil por fadiga e tenacidade aumentam rapidamente com uma pequena densidade de reticulação, mas acabam diminuindo com o subsequente aumento do número de ligações cruzadas. Estas propriedades estão relacionadas com a energia de ruptura. A histerese é uma medida da energia de deformação que não é armazenada na rede do reticulado, mas convertida em calor; observa-se que esta propriedade diminui com o aumento do número de cadeias elasticamente efetivas (1,18).

Considerando que as propriedades relacionadas com a energia de ruptura aumentam com o grau de reticulação, elas acabam apresentando um máximo para densidades de reticulação intermediárias (1,18).

Os módulos estático, que é uma medida da resposta elástica, e dinâmico, o qual pode ser decomposto em uma componente elástica e viscosa, aumentam com a densidade de reticulação. Esta variação dos módulos demonstra a mudança do comportamento plástico ou viscoso para o elástico, que ocorre durante o processo de vulcanização (1). Assim, é possível observar a dependência da densidade de reticulação nas propriedades físicas e propriedades dinâmico-mecânicas dos compostos elastoméricos (1,18).

3.2 Processamentos de Compostos Elastoméricos

A mistura de compostos elastoméricos é um processo complexo, onde componentes de estrutura, viscosidade e comportamento reológico diferentes devem ser homogeneizados.

Os processos físicos, por exemplo, a adsorção dos polímeros ou outros componentes na superfície de cargas e o aprisionamento de polímero dentro dos espaços vazios dos aglomerados e agregados da carga, são fenômenos necessários e ocorrem durante o processo de mistura. (19)

Diante ao demonstrado, o principal objetivo do processo de mistura é produzir a incorporação completa e a dispersão uniforme de todos os ingredientes da fórmula. O processo da mistura consiste de três etapas simultâneas chamadas de mistura simples, mistura laminar e mistura dispersiva (15).

A mistura simples consiste em envolver o movimento de uma partícula de um ponto a outro, sem mudar sua forma física. O aumento na desordem é também chamado de mistura extensiva ou distributiva. Assim, se as forças de cisalhamento forem suficientemente grandes, as partículas poderão fratura.

A **Figura 4** demonstra as quatro mudanças físicas do ponto de vista dos ingredientes que ocorrem durante o ciclo de mistura que estão representados na.

- Subdivisão: redução de tamanho dos ingredientes (antes da mistura) aumenta a eficiência e qualidade da operação posterior.
- Incorporação: a borracha é forçada a passar na área entre os rotores, entre as paredes da câmara no caso de um misturador fechado, e entre os cilindros de um misturador aberto. A incorporação ocorre quando os ingredientes unem-se à

borracha, ocorrendo um aumento da área superficial, e os aglomerados de carga e outros ingredientes são lacrados dentro do elastômero. Urge referir, que também há nessa etapa a quebra dos maiores aglomerados (15,19).

- Dispersão: ao final da incorporação a carga apresenta-se em aglomerados então esses são quebrados, distribuídos e dispersos por simples mistura. A dispersão implica em dissipar, separar as partículas até uma última distribuição de partículas primárias cujas dimensões são relativamente pequenas.
- Distribuição: aumento da homogeneização (ocorre durante todo ciclo de mistura). Nessa fase não há alteração do tamanho e aparência física das partículas.
- Plastificação: as propriedades reológicas são modificadas para ajustar as subseqüentes operações. Essas alterações podem ser atribuídas à degradação da matriz polimérica, que ocorre durante a mistura pelo cisalhamento, que é submetido às cadeias e também pela elevação da temperatura durante a mistura.

Ainda é importante salientar, que os principais equipamentos utilizados na indústria de transformação de borracha, para preparação de compostos são os misturadores abertos e internos (Banbury), sendo que esses dois equipamentos possuem um ciclo descontínuo, que torna o processo mais lento, não possibilitando uma alta velocidade de produção (15, 16).

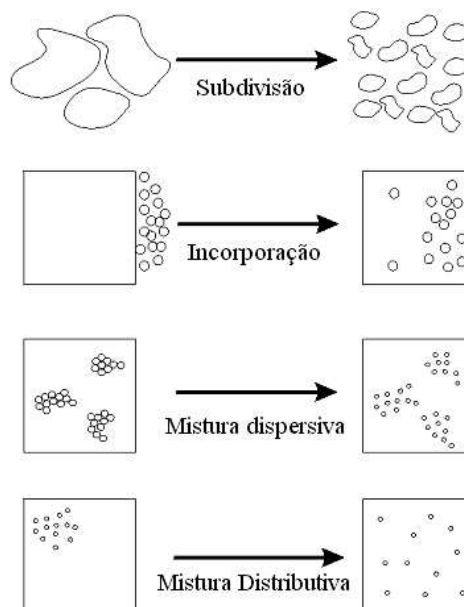


Figura 4: Esquema das transformações físicas que ocorrem durante o processo de mistura (19).

3.3 Cargas de Reforço

A borracha não é simplesmente um elastômero que sofreu um processo de reticulação das cadeias formando uma rede tridimensional. Existe ainda, uma grande variabilidade nos ingredientes como agentes de processo, de cura e quantidades consideráveis de cargas (19).

As cargas utilizadas em elastômeros são caracterizadas geralmente pelo seu efeito de reforço, podendo essas serem ativas ou inativas (11).

A designação ativa ou reforçante se refere a influência da carga na viscosidade do composto e nas propriedades mecânicas, tal como a tensão na ruptura, dureza abrasão, resistência ao rasgo (1, 15, 19, 20).

Os principais fatores que influenciam no reforço de elastômeros com cargas segundo Fröhlich são: área superficial, quantidade, estrutura e atividade superficial da carga (21). A inserção de cargas traz consigo alterações nas propriedades dinâmicas como módulos viscosos, módulo elásticos e o fator de perda, tendo efeitos diretos no desempenho de pneumáticos (8).

As duas cargas que vem apresentando melhores capacidades de reforço em elastômeros são o negro de fumo e a sílica. As técnicas de obtenção dessas cargas permitem o controle da estruturas e do tamanho de partículas, as quais têm influência direta no grau de reforço obtido através da inserção delas na matriz elastomérica (11).

3.3.1 Negro de fumo

O negro de fumo é comumente utilizado na indústria da borracha, sendo constituído de um arranjo de partículas elementares esféricas, as quais apresentam diâmetro de 10 a 90 nm. Essas partículas apresentam-se em agregados de variadas formas dependendo do processo de manufatura (11).

Existem quatro formas de agregados que podem ser reconhecidas entre elas estão: esferoidal, elipsoidal, linear e ramificada. A partir dessas formas é possível realizar correlações entre a estrutura do agregado e a capacidade de reforço da carga. Contudo, não há uma relação entre a forma do agregado e o padrão de

classificação do negro de fumo, podendo vários formatos coexistir em um determinado grade (11).

Vários agregados formam uma estrutura maior, as quais são conhecidas como aglomerados, entretanto ao contrário dos agregados que não são quebrados durante o processo de mistura, os aglomerados são rompido pelas forças cisalhantes presentes no processo de mistura, sendo assim os agregados são a menor unidade dispersível do negro de fumo (19,20). Existem classificações normatizadas para o negro de fumo. A ASTM utiliza quatro dígitos, Nxyz, para classificar o negro de fumo. O dígito N significa normal, ou seja, essa carga não irá interferir muito na reação de vulcanização. O segundo dígito x tem relação com o diâmetro da partícula elementar, e, esse é inversamente proporcional a sua área superficial. Os dois últimos dígitos, yz, possuem relação com a estrutura do agregado, quanto mais elevado o valor desses dois dígitos maior será a complexidade do agregado, sendo apresentada assim uma maior capacidade de reforço (11).

3.3.2 Sílica

A sílica é uma importante carga de reforço devido seu pequeno tamanho de partícula. Assim com o negro de fumo a sílica apresenta uma similar complexidade partindo de partículas elementares esférica para agregados e aglomerados. Como no negro de fumo os agregados da sílica não podem ser que quebrados, porém essa carga apresenta uma forte tendência à formação de aglomerados através de pontes de hidrogênio resultando em fortes interações carga-carga e a adsorção de materiais polares na superfície (8, 11, 19, 20).

A sílica atribui um grau de reforço menor do que o negro de fumo devido sua pobre interação entre polímero-carga (9). Isso ocorre devido à presença de grupos silanóis (Si-OH) em sua superfície os quais podem ser visualizados na **Figura 5** (1, 7- 13,19,20).

Os grupos silanóis atribuem à superfície da carga uma alta energia superficial e um caráter polar o que dificulta a dispersão da sílica gerando um produto final com propriedades físicas abaixo do esperado. Para solucionar esse problema a superfície

dessas cargas passou a ser tratada reduzindo assim sua energia livre superficial, permitindo a esta uma melhora na dispersão (11).

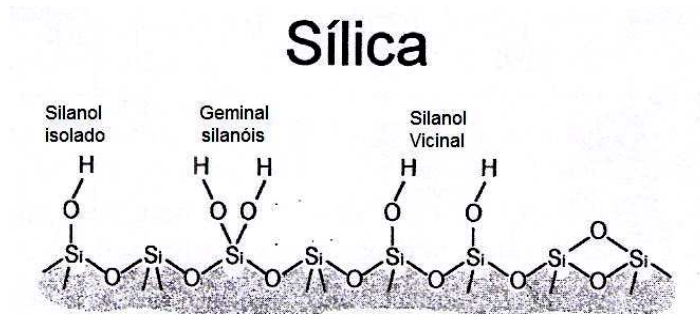


Figura 5: Desenho esquemático de grupos silanóis na superfície da sílica (11).

3.3.3 Modificações da superfície da Sílica

Um dos tratamentos existentes para superfície das sílicas é a utilização de agentes de acoplamento. Os principais agentes de acoplamento utilizados em formulações contendo sílica são os organosilanos, que reduzem a interação carga-carga e contribuem nas propriedades do produto final pela formação de ligações do tipo polímero-carga (1).

As **Figuras 6 e 7** apresentam de forma esquemática as reações propostas na formação das ligações entre polímero, silano e carga (1).

A reação ocorre de duas formas distintas: sendo que a primeira parte da ligação dos grupos silanóis ocorre através da condensação direta dos grupos etóxi do silano com os grupos silanóis da sílica, gerando etanol como subproduto.

A segunda ocorre através de uma etapa preliminar de hidrólise dos grupos etóxi seguido por uma reação de condensação com grupos silanóis. As velocidades das reações são diretamente influenciadas pelo pH e a umidade do meio.

Durante o processo de vulcanização ocorre a formação de um intermediário polisulfídico pela reação do organosilano já ligado a sílica com o acelerador CBS. Este polissulfeto substitui o átomo de hidrogênio alílico da cadeia polimérica regenerando o acelerado e estabelecendo uma ligação química com o polímero (1).

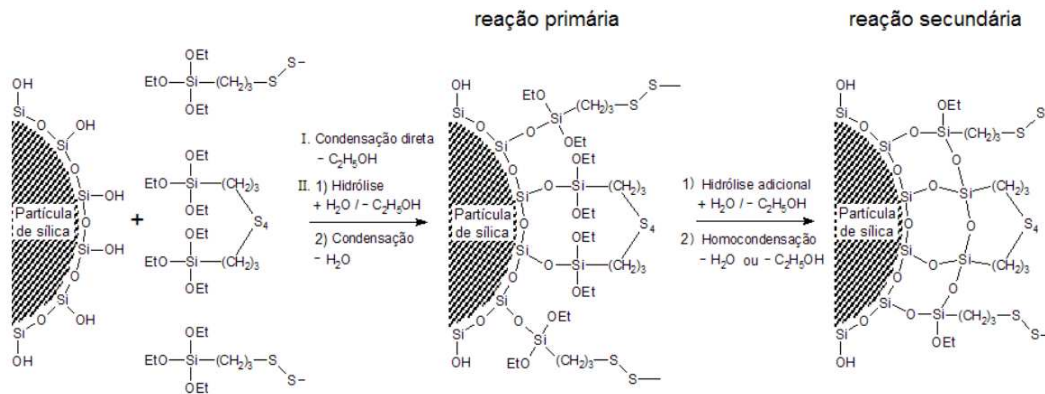


Figura 6: Representação esquemática da reação primária e secundária da sílica com o silano TESPT (1).

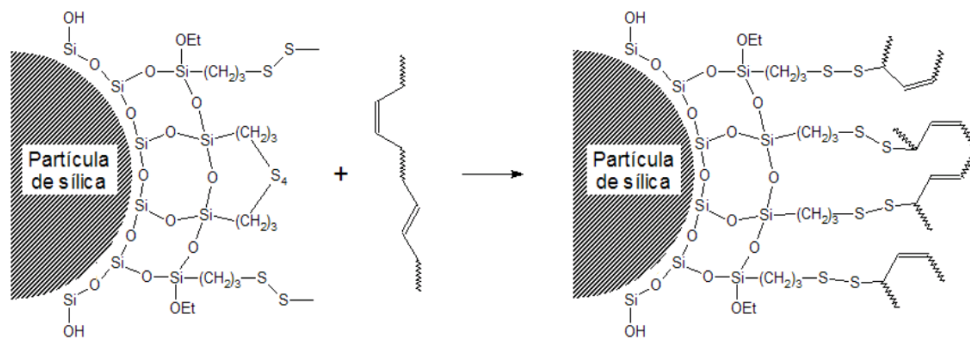


Figura 7: Representação esquemática da reação do silano TESPT com um polímero insaturado (1).

3.5 Propriedades mecânico-dinâmicas

Os ensaios dinâmicos consistem em submeter uma amostra a deformações cíclicas, as quais possuem um comportamento senoidal, sob tensão ou deformação controlada. Todavia, quando uma tensão de cisalhamento é imposta de forma senoidal em um elastômero, o qual possui um comportamento viscoelástico, a deformação também será alternada senoidalmente, mas esta não estará em fase (21).

A **Figura 8** apresenta um ciclo de tensão e deformação senoidal. O comportamento dinâmico de um elastômero pode ser expresso em termos do módulo elástico ou de armazenamento G' , o qual está em fase com a deformação, e o módulo viscoso ou de perda G'' , fora de fase em relação à deformação dinâmica (1,21).

Vale frisar, que essas duas componentes são a parte real e imaginária do módulo de cisalhamento, quando descritos sob a forma complexa.

$$G^* = G' + iG''$$

Equação 1

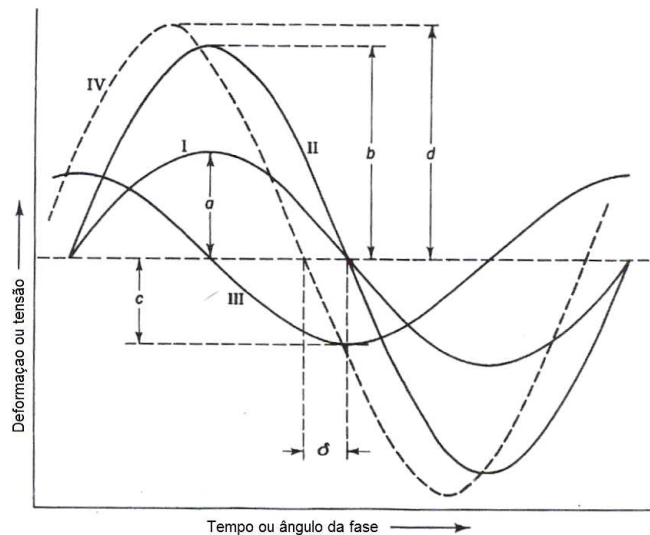


Figura 8: Tensão versus deformação senoidal. I deformação, amplitude "a"; II tensão em fase, amplitude "b"; III tensão fora de fase, amplitude "c"; IV tensão total (resultante de II e III), amplitude "d", é o ângulo de perda (21).

O ângulo de fase pode ser definido em função da razão destes dois módulos, obtendo-se assim o $\tan \delta$, que é conhecido como fator de perda e muito utilizado na avaliação do desempenho de pneumáticos.

$$\tan \delta = G''/G'$$

Equação 2

Ambos módulos dependem da temperatura e freqüência da deformação aplicada, sendo esta dependência resulta do nível de mobilidade das cadeias poliméricas e seus segmentos (1,21).

3.5.1 Efeito Payne

A avaliação do desempenho de composições de bandas de rodagem é geralmente realizada através das propriedades dinâmico mecânicas do composto elastoméricos. Estas propriedades variam diretamente com o tipo de polímero utilizado nas composições.

Além da incorporação as cargas de reforços devem estar bem dispersas na matriz elastomérica, de forma que as interações entre as cargas sejam minimizadas obtendo-se uma maior interação entre a carga e o polímero, para que ocorra de fato o efeito de reforço (1). Contudo, esta exigência é extremamente difícil de atingir em função das elevadas concentrações de cargas utilizadas em composições de banda de rodagem. Na **Figura 9** é possível se visualizar as diferentes contribuições para o módulo de cisalhamento complexo de borrachas carregadas com negro de fumo e sílica (1,19).

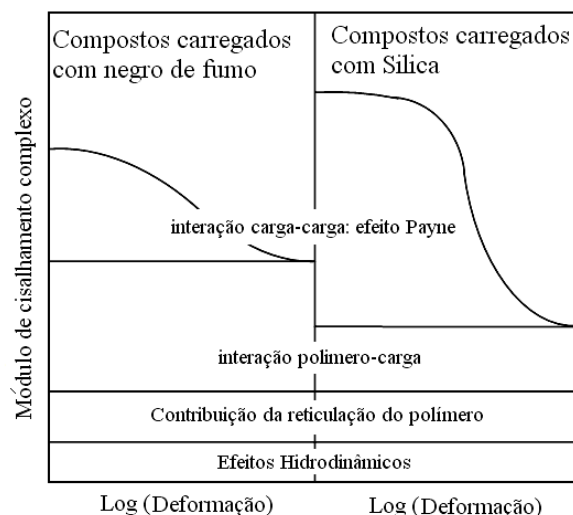


Figura 9: Contribuições para o módulo de cisalhamento complexo de borrachas carregadas com negro de fumo e sílica (19).

A partir de determinadas concentrações de carga, as interações entre estas ocorrem predominantemente, ponto de percolação, sendo estabelecida uma rede de carga-carga e as propriedades do material mudam drasticamente (1,19).

Essas interações entre cargas podem ser detectadas pelo decaimento do valor do módulo de cisalhamento G^* em função da deformação, fenômeno conhecido por efeito Payne (1, 8). Essa queda do módulo pode ser atribuída ao colapso da rede de carga-carga presente no composto (8).

Ocorre que a adição de partículas em um fluido viscoso resulta no aumento da viscosidade do fluido, esse efeito é conhecido por efeito hidrodinâmico. As interações polímero-carga também contribuem para o módulo de cisalhamento, esse fator possui influência direta com a estrutura da carga e as interações que esta pode realizar como o polímero (19).

Cumprindo ainda ressaltar, que essas interações se dão pelo aprisionamento das cadeias do polímero nos vazios presentes nos aglomerados e agregados, ficando imobilizadas e protegidas da deformação. A interação polímero carga pode ser atribuída às interações físicas, como por exemplos forças de van der Waals ou reações químicas, como no caso dos sistemas de sílica e organossilano (19).

Por fim, existe a contribuição da rede tridimensional criada durante a reticulação do polímero que também contribui para o incremento do módulo de cisalhamento complexo (19).

3.5.2 Avaliação de banda de rodagem utilizando $\tan \delta$

A partir da análise das curvas de $\tan \delta$ em faixas de temperaturas específicas é possível realizar uma descrição do comportamento viscoelástico de compostos de banda de rodagem (1,19).

Importante referir que é encontrado na literatura, que deformações cíclicas do composto de banda de rodagem devido rotação e frenagem podem ser aproximadas com um processo de energia fornecida constante, porém envolvendo diferentes temperaturas e frequências. Desta forma, a resistência ao rolamento estaria relacionada ao movimento do pneu como um todo correspondendo há uma deformação com frequências na faixa de 10-100hz e temperatura de 50-80°C (1,13).

No caso da derrapagem ou aderência no molhado, a tensão é gerada pela resistência da superfície da pista ao movimento da banda de rodagem em contato com ela. Esse movimento tem relação com a rugosidade da pista, mas acredita-se que esteja em tona de 10^4 a 10^7 Hz, à temperatura ambiente. Essas freqüências são muito elevadas para realizar medidas, por essa razão é aplicado o princípio da equivalência tempo-temperatura para reduzi-las a um nível mensurável a temperaturas mais baixa, sendo estas na faixa de 0-30°C (1,13).

Através da avaliação do nível de $\tan \delta$, tem sido possível fazer inferências sobre as propriedades mais importantes de compostos de banda de rodagem como pode ser visto na **Figura 10** (1,13,19).

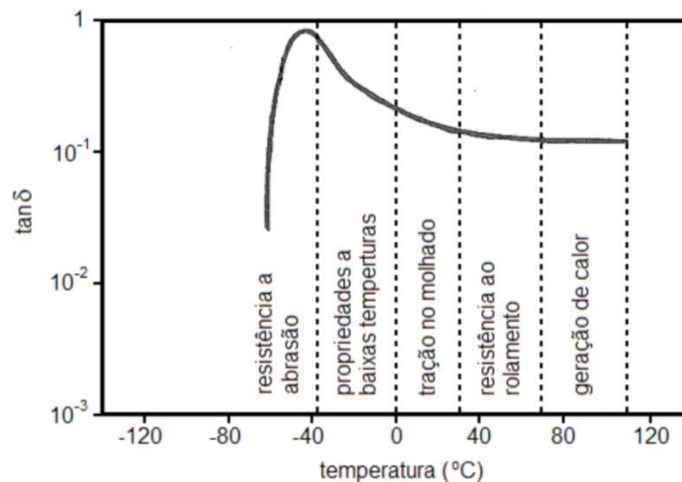


Figura 10: Avaliação das propriedades de um pneumático através do $\tan \delta$ (1).

4. Procedimento Experimental

As análises apresentadas neste trabalho foram realizadas com equipamentos e recursos do SENAI-CETEPO. Os materiais utilizados também foram fornecidos pelo CETEPO sendo que a amostra de silano utilizada foi doação da Cya Rubber.

4.1 Equipamentos

- Balança analítica Sartorius;
- Reômetro de torque Haake Polylab, com módulo misturador interno de capacidade total de 379 cm³;
- Viscosímetro Mooney MV 2000, operando com rotor grande (L);
- Reômetro mecânico-dinâmico RPA 2000, Alpha Technologies;
- Prensa hidráulica de 2 platô marca cope, modelo FKL;
- Máquina de ensaios EMIC, linha DL com célula de carga de 1kN e extensômetro para grandes deformações.
- Abrasímetro MAQTEST DIN 53516,
- Equipamento de análises dinâmico mecânicas MTS;

4.2 Ingredientes utilizados na formulação

- Copolímero de estireno-butadieno em emulsão SBR 1502 - Astlett Rubber;
- Polibutadieno alto-cis Budene 1280 - Good Year;
- Óxido de Zinco – Fornecido pela Cya Rubber;
- Ácido esteárico – Fornecido pela Cya Rubber;
- Enxofre duplamente ventilado - Fornecido Cya Rubber;
- Negro de fumo N339 – Cabot;
- Sílica precipitada Zeosil 175 GR – Rhodia;
- Silano AH-69 – Wenda;
- Óleo parafínico - Flexpar 848;
- N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS) – CZ Meyors;
- Difenilguanidina (DPG) - Fornecido Cya Rubber.

4.3 Preparação das misturas

As composições elastoméricas foram preparadas na câmara de mistura do equipamento reômetro de torque Haake PolyLab, a qual possui volume de 379 cm³, sendo o fator de enchimento utilizado de 65%. O sistema de cura foi adicionado em misturador aberto em uma temperatura de 50°C, devido ao baixo controle de temperatura da câmara de mistura e o risco de pré-vulcanização.

4.3.1 Desenvolvimento de Compostos de Banda de Rodagem

Inicialmente foi desenvolvido um composto com propriedades semelhantes aos compostos de Banda de Rodagem comerciais. Sendo assim a formulação de partida (20), sofreu ajustes para que esse atingisse as propriedades desejadas. A este composto foi dado o nome de composto Controle. A Formulação já ajustada do Composto Controle esta apresentada na **Tabela 2**.

Tabela 2: Composição de Banda de rodagem desenvolvida durante o trabalho, quantidade em PHR

		Composto Controle
Classe	Ingredientes	Quantidades, PHR
Elastômeros	SBR 1502	60,00
	Budene 1280	40,00
Ativadores	Óxido de zinco	3,00
	Ácido esteárico	2,00
Agente de acoplamento	TESPT	-----
Cargas	N339	72,00
	Sílica Zeosil 175	0,00
Plastificante	Óleo parafínico	30,00
Sistema de cura	CBS	1,70
	DPG	2,00
	Enxofre	1,40
Total, PHR		212,1

Os tempos e as ordens de adição dos insumos utilizados na preparação do Composto Controle estão apresentados na **Tabela 3**.

Tabela 3: Ordem de adição e tempos utilizados na preparação do Composto Controle.

Fase única: Preparação dos compostos Controle (Câmara a 60°C, 60 RPM e fator de enchimento de 65%)	
Tempo (min)	Evento
0' – 1'	Adição dos elastômeros
1' – 2'	Adição dos ativadores
2' – 3'	Adição do ½ Negro de fumo
3' – 5'	Adição do óleo parafínico
5' – 6'	Adição de ½ Negro de fumo
6' – 14'	Adição de ½ de óleo parafínico
14'	Descarga

4.3.2 Composto de Banda de Rodagem de Baixa Resistência ao Rolamento

Os compostos com o sistema organosilano-silica, ou seja, o composto de banda de rodagem de baixa resistência ao rolamento foi desenvolvido com base na formulação do Composto Controle. Nessa formulação foi realizada a substituição de 18 PHR de negro de fumo por sílica, sendo esta apresentada na **Tabela 4**, que demonstra a inexistência de variação na composição do composto de banda de rodagem de baixa resistência ao rolamento.

Como já mencionado os compostos contendo sílica e silano em sua composição necessitam de um processamento diferenciado e com um alto nível de controle em função das reações de silanização que ocorrem durante o processo de mistura (14). Por essa razão, foram propostos dois métodos de processamento com o objetivo de demonstrar o impacto que esses podem causar no produto final.

Tabela 4: Composição da Banda de Rodagem de baixa resistência ao Rolamento, quantidades em PHR

		Banda de rodagem de baixa resistência ao rolamento
Classe	Ingredientes	Quantidades, PHR
Elastômeros	SBR 1502	60,00
	Budene 1280	40,00
Ativadores	Óxido de zinco	3,00
	Ácido esteárico	2,00
Agente de acoplamento	TESPT	0,54
Cargas	N339	54,00
	Sílica Zeosil 175	18,00
Plastificante	Óleo parafínico	30,00
Sistema de cura	CBS	1,70
	DPG	2,00
	Enxofre	1,40
	Total, PHR	212,64

4.3.3 Métodos de processamento propostos para as reações de silanização.

O primeiro método de processamento proposto, chamado a partir de então como método 1, consiste na preparação de um composto elastomérico, no qual todos os insumos são inseridos em uma única etapa de mistura, inclusive a sílica e o silano.

Ocorre que, devido às reações de silanização exigirem altas temperaturas de descarga, em torno de 140 °C (1, 10, 14, 19), foi realizado um tratamento térmico (ativação), o qual consistiu no reprocessamento do composto na câmara de mistura por 10 minutos atingindo-se temperaturas de descargas próximas de 140 °C. A esse composto foi dado o nome de SBR/PB método 1-10.

O tempo e a ordem de adição utilizados no método 1, podem ser visualizados na **Tabela 5**, que descreve o procedimento utilizado, em uma primeira ativação com tempo de 10 min, composto no qual foram feitas todas avaliações quanto a suas

propriedades dinâmicas, físicas e reológicas, em um segundo momento com a mesma formulação foram efetuadas duas ativações com tempo total de 20 min (variação do processo de ativação), buscando visualizar a eficiência da reação de silanização em tempos maiores, ao qual foi dado o nome de SBR/PB método 1-20.

A razão para do processo de ativação utilizado no composto SBR/PB método 1-20 ser dividido em duas etapas, consiste no deficiente controle de temperatura da câmara, que pode atingir temperaturas próximas 160°C em períodos de processo superiores a 10 minutos.

Saliente-se que, o silano TEPST utilizado apresenta uma baixa estabilidade térmica sendo que temperatura e tempos elevados podem promover uma leve reticulação elevando a viscosidade do composto (1).

Tabela 5: Procedimento de mistura utilizado no primeiro método proposto.

Preparação do composto SBR/PB método 1 (Câmara a 60°C, 60 RPM fator de enchimento e 65%)	
Tempo (min)	Evento
0' – 1'	Adição dos elastômeros
1' – 2,5'	Sílica, Silano
2,5' – 3,5'	Adição dos ativadores
3,5' – 4,5'	Adição do ½ Negro de fumo
4,5' – 6,5'	Adição do óleo parafínico
6,5' – 7,5'	Adição de ½ Negro de fumo
7,5' – 14'	Adição de ½ de óleo parafínico
14'	Descarga
Ativação (Câmara a 100°C, 50 RPM fator de enchimento e 65%)	
Tempo (min)	Evento
0' – 10'	Adição do composto
10'	Descarga
Variação da ativação (Câmara a 100°C, 50 RPM fator de enchimento e 65%)	
Tempo (min)	Evento
0' – 10'	Adição do composto
10'	Descarga
10' – 20'	Adição do composto
20'	Descarga

O segundo Método de processamento proposto, o qual a partir de então será chamado método 2, possui como objetivo identificar se há alguma interferência dos demais insumos nas reações de silanização.

Para isso, no método 2 foi preparado um pré-disperso, cuja composição encontra-se descrita na **Tabela 6**. O pré-disperso consistiu em processar os elastômeros, silano e sílica a temperaturas elevadas realizando assim a reação de silanização antes da preparação do composto de banda de rodagem de baixa resistência ao rolamento, exposto na tabela 4, evitando assim possíveis interferências que os demais insumos poderiam trazer a silanização, consoante **Tabela 7**, a partir desse pré-disperso foi preparado o composto SBR/PB método 2-10.

Tabela 6: Composição do pré-disperso, quantidades em PHR.

		Pré-disperso
Classe	Ingredientes	Quantidades, phr
Elastômeros	SBR 1502	60,00
	Budene 1280	40,00
Pré-disperso	Elastômeros\Sílica\Silano	-
Ativadores	Óxido de zinco	.
	Ácido esteárico	.
Agente de acoplamento	TESPT	0,54
Cargas	N339	.
	Sílica Zeosil 175 SC	18,00
Plastificante	Óleo parafínico	-
Sistema de cura	CBS	-
	DPG	-
	Enxofre	-
Total, PHR		118,54

O tempo e a ordem de adição utilizados no método 2, podem ser visualizados na **Tabela 7**, que descreve o procedimento utilizado, em um primeiro pré-disperso com tempo de processamento de 10 min. A partir do composto obtido desse pré-disperso foram feitas todas avaliações quanto a suas propriedades dinâmicas, físicas e reológicas, em um segundo momento com a mesma formulação foi preparado

novamente o pré-disperso consoante **Tabela 7**, este foi reprocessado por mais 10 min, totalizando o tempo de 20 min, buscando visualizar a eficiência da reação de silanização em tempos maiores, ao composto preparado a partir desse pré-disperso reprocessado foi dado o nome de SBR/PB método 2-20.

A razão para preparação do pré-disperso com re-processamento proposto para a avaliação no método 2, em maiores tempos, consiste no deficiente controle de temperatura da câmara, que pode atingir temperaturas próximas 160°C em períodos de processo superiores a 10 minutos.

Saliente-se que, o silano TEPST utilizado apresenta uma baixa estabilidade térmica sendo que temperatura e tempos elevados podem promover uma leve reticulação elevando a viscosidade do composto (1).

Tabela 7: Procedimento de mistura utilizado no segundo método proposto.

Preparação do pré-disperso (Câmara a 120°C, 50 RPM e fator de enchimento e 65%)	
Tempo (min)	Evento
0' – 1,5'	Adição dos elastômeros
1,5' – 10'	Adição da sílica e silano
10'	Descarga
Varição: Preparação do pré-disperso (Câmara a 120°C, 50 RPM e fator de enchimento e 65%)	
Tempo (min)	Evento
0' – 1,5'	Adição dos elastômeros
1,5' – 10'	Adição da sílica e silano
10'	Descarga
10' – 20'	Adição dos elastômeros
20'	Descarga
Preparação do composto SBR/PB método 2 (Câmara a 60°C, 60 RPM fator de enchimento e 65%)	
Tempo (min)	Evento
0' – 1,5'	Adição do pré-disperso
1,5' – 2,5'	Adição dos ativadores
2,5' – 3,5'	Adição do ½ Negro de fumo
3,5' – 5,5'	Adição do óleo parafínico
5' – 6'	Adição de ½ Negro de fumo
6' – 10,5'	Adição de ½ de óleo parafínico

4.4 Viscosidade Mooney

Os ensaios de viscosidade Mooney foram realizados em um viscosímetro Mooney MV 2000, Alpha Technologies, operando com rotor do tipo grande (L) a 100°C. O tempo de pré-aquecimento utilizado foi de 1 minuto e de movimento do rotor de 4 minutos. Foram utilizados aproximadamente 27 g de amostra previamente laminada e os resultados dos ensaios foram dados em termos de unidades arbitrárias Mooney.

4.5 Reometria

As amostras foram vazadas com volumes de 3 à 5 cm³ e foram analisadas utilizando-se um reômetro mecânico-dinâmico RPA 2000, Alpha Technologies. Os ensaios foram conduzidos a 160 °C, com amplitude de oscilação de $\pm 0,5^\circ$.

4.6 Vulcanização

As amostras foram vulcanizadas nos tempos apresentados na **Tabela 8**, onde o t_{90} , obtido na curva reométrica, foi acrescido em 2 ou 6,5 minutos dependendo das dimensões do corpos de prova, garantindo assim a vulcanização do interior das peças de maior dimensão. As vulcanizações foram realizadas em uma prensa hidráulica de 2 platô marca Copè, modelo FKL, a 110 kgf/cm² e 160°C. Os moldes utilizados para obtenção dos corpos de prova estão listados abaixo:

- Molde placa de 2 mm dimensões 2 x 150 x 150 mm;
- Molde batoque de abrasão: 16 mm de diâmetro e 6mm de profundidade;
- Molde para preparação dos corpos de prova para avaliação do $\tan \delta$: 17,5 mm de diâmetro e 26 mm de profundidade.

Tabela 8: Tempos utilizados na preparação dos corpos de prova.

Preparação dos corpos de prova		
Composto	Tempo de vulcanização placas 2 mm e abrasão, (minutos)	Tempo de vulcanização propriedades dinâmicas, (minutos)
Controle	6,13	10,62
SBR/PB Método 1-10	7,23	-
SBR/PB Método 2-10	6,14	-
SBR/PB Método 1-10	7,86	12,36
SBR/PB Método 2-10	6,62	11,11

4.7 Ensaio de Tração-deformação

Os ensaios de tensão e alongamento na ruptura foram realizados em uma máquina de ensaios da marca EMIC, linha DL equipada com uma célula de carga de 1kN e extensômetro para grandes deformações. Os corpos de prova utilizados para os ensaios foram do tipo C segundo a norma ASTM D 412 sendo esses vazados de placas. As amostras foram deformadas uniaxialmente até a ruptura a velocidades de 500 mm/min.

4.8 Resistência a abrasão

Os ensaios de resistência a abrasão foram realizados em um Abrasímetro marca MAQTEST norma DIN 53516. Consoante a norma DIN ISSO 4649.

4.9 Análise Dinâmica Reômetro mecânico-dinâmico RPA

As medidas da dependência do módulo de cisalhamento no nível de deformação dinâmica (varredura de deformação) foram realizadas em um aparelho de teste reológico mecânico-dinâmico do tipo RPA, da marca Alpha Technologies. O ensaio foi realizado em compostos não vulcanizados na temperatura de 100°C e o experimento se dá variando o nível de deformação aplicada de 0,02 a 20°, a uma frequência de 0,5Hz (14).

4.10 Avaliações do $\tan \delta$ em MTS

A análise de resistência ao rolamento e tração no molhado, foram realizadas nos compostos Controle, Composto SBR/PB Método 1-20, e também no composto SBR/PB Método 2-20. Os ensaios foram conduzidos em um aparelho de ensaios mecânico-dinâmico MTS em duplicata e as amostras analisadas tinham em média 17,5 mm de diâmetro e 26 mm de comprimento.

O procedimento de ensaio consistiu na aplicação de uma força média de 70N, amplitude de oscilação de +/- 35N e frequência de 10 Hz sob uma temperatura de 60 °C para determinação da resistência ao rolamento, e 0°C para determinação a tração no molhado.

5. Resultados e Discussões

Os compostos de banda de rodagem preparados neste trabalho tiveram como matéria prima os elastômeros Copolímero de estireno-butadieno e Polibutadieno, que são comumente utilizados na indústria pneumática.

Os métodos propostos pelo trabalho foram o método 1 e o método 2, sendo que no primeiro foi efetuada preparação de um composto elastomérico, no qual todos os insumos são inseridos em uma única etapa de mistura, inclusive a sílica e o silano. No segundo foi efetuada a preparação de um pré-disperso com o objetivo de identificar a existência de alguma interferência dos demais insumos nas reações de silanização.

Assim, tendo ambos os métodos sido testados, pode-se fazer um comparativo entre os métodos, consoante avaliações do efeito Payne, Viscosidade Mooney, Reometria, Tensão-deformação, Avaliação da resistência a abrasão, Avaliação do $\tan \delta$, visando identificar o nível de interação carga-carga e polímero-carga nos compostos desenvolvidos através dos métodos propostos.

5.1. Avaliação do Efeito Payne nos compostos não vulcanizados

Um dos métodos utilizados para detecção da interação entre cargas é a diminuição ou decaimento do valor do módulo de cisalhamento G^* em função da deformação dinâmica, efeito conhecido como Efeito Payne (1,8).

A **Figura 11** demonstra o decaimento do módulo em função da deformação dos compostos de SBR/PB.

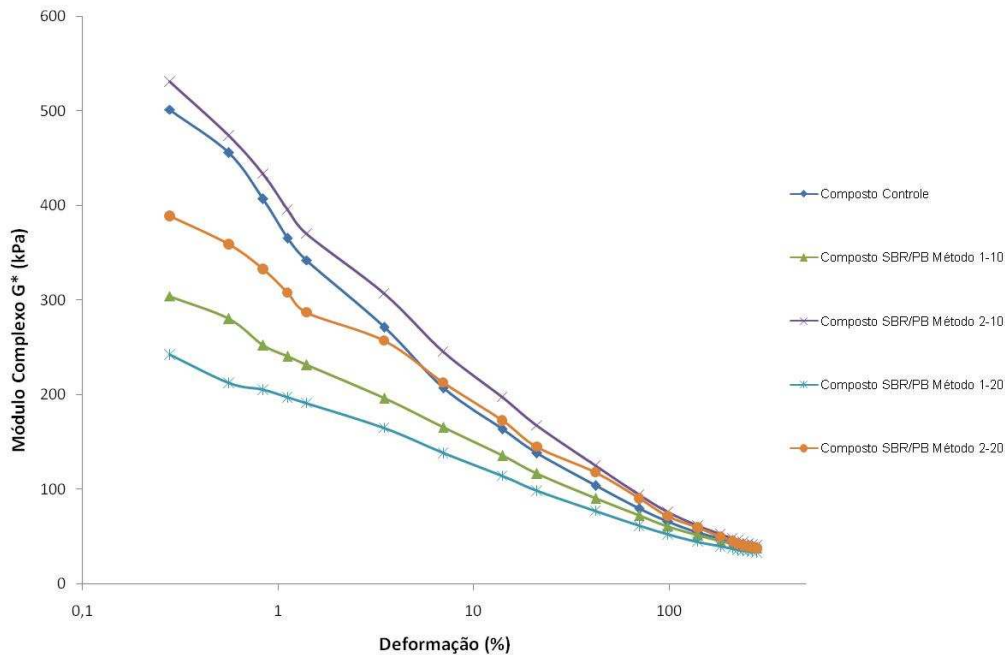


Figura 11: Gráfico da dependência do módulo de cisalhamento em deformações de 0,02% a 20%, a 100°C e 0,5 Hz dos compostos SBR/PB não vulcanizados.

O comportamento obtido através avaliação do efeito Payne demonstra a interação carga-carga.

Considerando ainda a **Figura 11**, pode-se dizer que os compostos obtidos pelo método 1, apresentaram uma redução na interação carga-carga, sendo que o composto SBR/PB método 1-20, o qual foi submetido a dois processos de ativação nos quais além da dispersão dos aglomerados de sílica seguida da reação de silanização possibilitou a dispersão de possíveis aglomerados de negro de fumo remanescente do processo de mistura e da primeira etapa de ativação, apresentando assim melhores resultados em relação a todos demais, sendo que no método 2 o composto SBR/PB 2-20 apresentou melhores resultados no que refere-se a este método, provavelmente pela dispersão dos aglomerados de sílica remanescentes da preparação do pré-disperso durante o reprocessamento desse, seguido do processo de silanização.

No que diz respeito ao composto Controle, a maior presença de negro de fumo proporcionou uma maior interação carga-carga, gerando um elevado efeito Payne.

5.2 Avaliação da Viscosidade Mooney dos compostos SBR/PB contendo sílica

A adição de silanos provoca a redução na componente específica γ_s^{SP} da energia livre superficial γ_s da sílica, o que leva a uma redução na interação entre as cargas possibilitando melhores dispersões e uma maior interação polímero-carga o que conseqüentemente reduz a viscosidade dos compostos.

A redução ocorre devido à reação dos grupos etóxi presentes no silanos com os grupos silanóis da sílica, que torna ela mais compatível com a matriz elastomérica, e assim o molhamento das partículas é facilitado.

A utilização de silanos promove a desaglomeração, molhabilidade e dispersão da sílica, o que reduz a viscosidade dos compostos (10).

O método 2 que utilizou o pré-disperso gerou os compostos com maior viscosidade entre todos os compostos com silano, resultado apresentado na **Tabela 9**, por apresentarem aglomerados, ou seja uma maior interação carga-carga, conforme visualizado no efeito Payne, os quais foram resultado de um processo de mistura ineficiente, que conseqüentemente levou a uma baixa molhabilidade das partículas e assim baixa interação polímero-carga.

Tabela 9: Valores de viscosidades Mooney dos compostos de SBR/PB

Amostra	Viscosidade Mooney
Composto Controle	43 ML 1+4 (100 °C)
Composto SBR/PB Método 1-10	41 ML 1+4 (100 °C)
Composto SBR/PB Método 2-10	48 ML 1+4 (100 °C)
Composto SBR/PB Método 1-20	35 ML 1+4 (100 °C)
Composto SBR/PB Método 2-20	44 ML 1+4 (100 °C)

O composto controle apesar de possuir um alto efeito Payne apresentou viscosidades intermediárias, provavelmente pela melhor afinidade que o negro de fumo possui com a matriz elastomérica em relação à sílica.

Entretanto, para os compostos de Banda de Rodagem de Baixa Resistência ao Rolamento, ou seja, os compostos com sílica e silano em sua composição, são

possíveis realizar relações da redução da viscosidade com a redução do efeito Payne.

Como pode ser observado na seção 5.1, as melhores dispersões obtidas foram para o método 1, no qual o processo de ativação foi utilizado. Para os compostos SBR/PB Método 1-10 e 1-20, foram observados as menores viscosidades. Essa relação pode ser visualizada na **Figura 12**, o qual relaciona as viscosidades Mooney com os dados obtidos no efeito Payne.

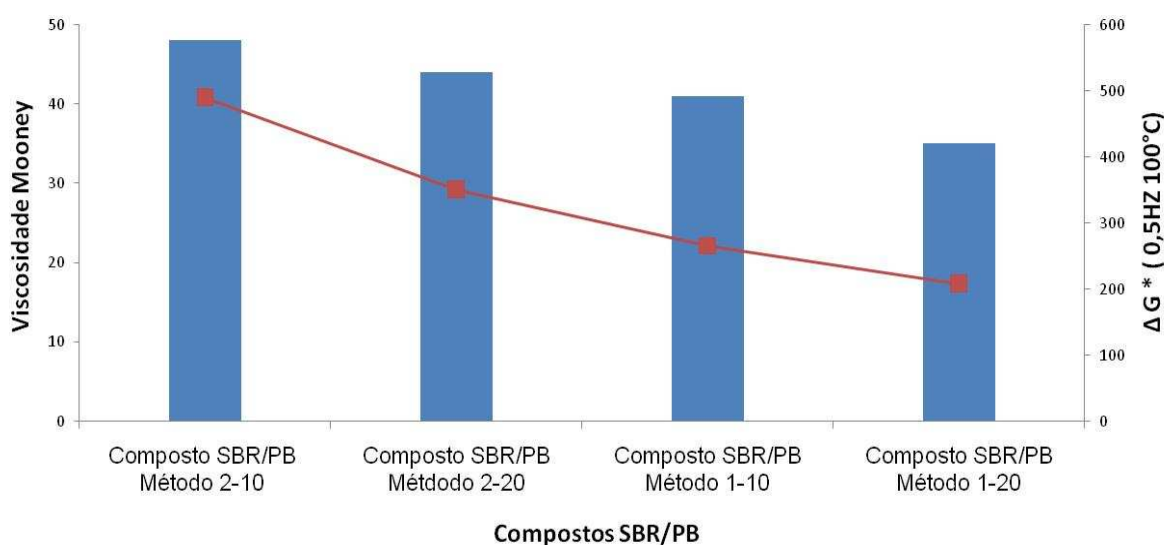


Figura 12: A co-relação Viscosidade Mooney com Efeito Payne

Essa co-relação apresentada ocorre devido à melhor dispersão das cargas seguido das reações de silanização, as quais reduzem a energia livre superficial da sílica tornando-a mais compatível e melhorando a molhabilidade dessa na matriz elastomérica.

Sendo assim, os compostos que apresentaram menor efeito Payne consequentemente apresentaram menor viscosidade Mooney devido à menor quantidade de aglomerados de cargas e a maior interação carga-polímero proporcionada pelas reações de silanização no caso da sílica e as forças físicas no caso do negro de fumo.

5.3 Avaliação da cinética de cura

A presença da sílica nos compostos elastoméricos resulta em tempos de vulcanização mais longos e densidade de reticulação inferiores ao esperado.

Esse comportamento ocorre em virtude da energia livre superficial presente na sílica, a qual adsorve os aceleradores, os quais são responsáveis pela criação dos precursores de reticulação levando assim a tempos de cura mais longos, e densidade de reticulação inferiores quando comparados aos compostos somente com negro de fumo (7).

No presente trabalho pode ser observado a redução da densidade de reticulação ΔS , dado obtido através da diferença do torque máximo e torque mínimo na curva reométrica, que pode ser observado na **Tabela 10**, em suas características de cura.

O composto controle o qual possuía somente negro de fumo obteve os menores tempo ótimo de cura, (t_{90}), e um dos maiores ΔS , em relação aos demais compostos preparados com sílica.

Tabela 10: Características de cura dos compostos

Amostra	ΔS dNm	t_{S1} (min)	t_{90} (min)
Composto Controle	14,6	1,6	4,12
Composto SBR/PB Método 1-10	14,9	2,18	5,22
Composto SBR/PB Método 2-10	12,8	1,9	4,13
Composto SBR/PB Método 1-20	13,7	2,39	5,86
Composto SBR/PB Método 2-20	12,6	1,78	4,61

Através dos dados obtidos no ensaio sobre avaliação do efeito Payne (seção 5.1) foi possível se correlacionar a redução da rede carga-carga com os tempos de cura para os compostos com silano em sua composição. A **Figura 13**, demonstra a relação entre o Efeito Payne e o tempo ótimo de cura (t_{90}), onde é possível visualizar que os compostos com menor efeito Payne apresentaram maiores tempos de cura para os compostos com silano em sua composição. Esse comportamento decorre da redução dos aglomerados da sílica o que gerando uma área superficial superior

pela menor interação carga-carga, ou seja, será disponibilizada uma maior área superficial da sílica a qual irá promover uma maior adsorção dos aceleradores presentes no composto.

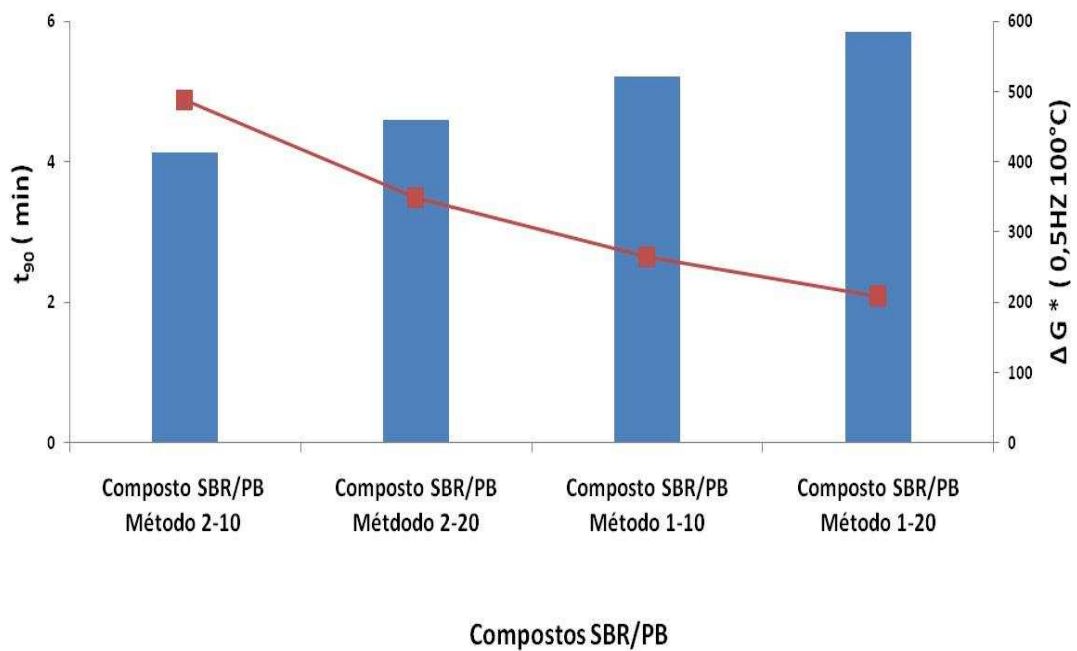


Figura 13: Relação entre o Efeito Payne e o tempo ótimo de cura (t_{90})

5.4 Tensão e alongamento na Ruptura

O nível de reforço é influenciado por inúmeras variáveis, entre as mais importantes estão as interações polímero-carga (1). A **Tabela 11** mostra os valores de tensão e alongamento na ruptura e módulo a 100 e 300%, através do ensaio de tração-deformação dos compostos SBR/PB preparados nos diferentes métodos de processamento.

Tabela 11: Resultados dos ensaios de tensão-deformação para os compostos desenvolvidos durante o trabalho

Amostra	Tensão de ruptura	Along. na ruptura	Modulo 100%	Modulo 300%
Composto Controle	17,6	310	3,15	15,01
Composto SBR/PB Método 1-10	15,9	340	3,11	13,5
Composto SBR/PB Método 2-10	17,8	400	2,92	12,4
Composto SBR/PB Método 1-20	16,9	390	2,68	11,79
Composto SBR/PB Método 2-20	17,6	430	2,56	11,11

O composto controle por possuir somente negro de fumo em sua composição apresentou uma das maiores tensão de ruptura, menor alongamento de ruptura e maiores módulos a 100% e 300% em relação aos demais compostos, o que pode ser explicado pela melhor interação polímero-carga proporcionada pelo negro de fumo.

Já os compostos contendo sílica e silano obtiveram tensões e módulos a 100 % e 300 % iguais ou inferiores ao composto controle. Este comportamento, já esperado, decorrente da menor interação polímero-carga apesar da formação da rede sílica-silano-polímero e do aumento na densidade de reticulação proporcionado pelo enxofre presente no TESPT.

Ainda pode se observar que o método 2 apresentou maiores valores de tensão de ruptura em relação ao método 1. O que poderia ser evidencia de uma melhor interação polímero-carga.

5.5 Avaliação da resistência a abrasão

Os compostos contendo sílica e silano em sua composição apresentaram uma resistência à abrasão semelhante ao composto Controle, o que evidencia uma melhor interação da sílica com a matriz elastomérica.

A **Tabela 12** mostra que a resistência abrasão dos compostos desenvolvidos durante o trabalho melhorou nos compostos SBR/PB Método 2-20 e SBR/PB Método 1-20, em relação aos demais, pois ocorreu uma melhor interação entre sílica e o

polímero, o qual foi gerado pelos maiores tempos de processamento, que proporcionou melhores resultados para essa propriedade.

Tabela 12: Resistência a abrasão dos compostos desenvolvidos durante o trabalho.

Amostra	mm3	ARI%
Composto Controle	84	177
Composto SBR/PB Método 1-10	84	176
Composto SBR/PB Método 2-10	83	178
Composto SBR/PB Método 1-20	82	180
Composto SBR/PB Método 2-20	76	194

5.6 Avaliação dos compostos de SBR/PB através do Tan δ

Foram selecionados dois compostos (SBR/PB Método 1-20 e SBR/PB Método SBR/PB 2-20), os quais apresentaram a menor interação carga-carga em seu métodos, apurado pela avaliação do efeito Payne, para realização da avaliação das bandas de rodagem de baixa resistência ao rolamento, que foi realizada através de ensaios dinâmico mecânicos em um equipamento MTS. Para realização desse foram vulcanizados corpos de prova cilíndricos utilizando o tempo de vulcanização exposto na **Tabela 8**.

O Composto Controle foi tomado como referência de uma típica banda de rodagem, o qual não possui sílica em sua composição.

Assim comparando os resultados obtidos através de ensaios dinâmico mecânicos apresentados na **Tabela 13** pode-se observar que os Compostos de Banda de Rodagem de Baixa Resistência ao Rolamento selecionados para os ensaios tiveram valores de Tan δ a 60°C inferiores ao Composto Controle, o que evidencia uma baixa histerese e perda de energia por aquecimento, logo esses compostos apresentarão uma resistência ao rolamento menor, sendo o Composto SBR/PB Método 1-20, o que apresentou a menor resistência ao rolamento em relação ao composto Controle e o composto SBR/PB Método 2-20.

Entretanto os resultados obtidos na temperatura de 0°C demonstram que o Composto Controle apresentará um amortecimento superior aos demais, tornando

esse material mais adequado para o atendimento à demanda de aderência ao molhado, o que se justifica pelo fato desse composto apresentar valores de $\text{Tan } \delta$ superior aos demais, o que atribuirá a esse uma elevada histerese e perda de energia por aquecimento. Ainda é possível através da análise realizada concluir que o composto SBR/PB Método 1-20 apresentara o pior aderência no molhado pelo seu menor valor de $\text{Tan } \delta$ o qual atribuí a esse uma baixa histerese e uma perda de energia por aquecimento reduzida quando comparado com as demais.

Tabela 13: Resultados obtidos através de ensaios dinâmico mecânicos.

Amostra	Corpo de prova	Aderência no molhado (0 °C)			Resistência ao rolamento (60°C)		
		Módulo elástico	Módulo Perda	Tan δ	Módulo Elástico	Módulo Perda	Tan δ
		N/mm ²	N/mm ²	-	N/mm ²	N/mm ²	-
Composto Controle	1	15,69	4,022	0,256	7,805	1,432	0,183
	2	15,93	4,063	0,255	7,753	1,429	0,184
Composto SBR/PB Método 1-20	1	12,60	3,026	0,240	7,001	1,144	0,163
	2	12,16	2,916	0,240	7,048	1,159	0,164
Composto SBR/PB Método 2-20	1	12,97	3,159	0,244	7,078	1,223	0,173
	2	13,08	3,199	0,245	6,969	1,167	0,167

Conclui-se então que além das menores resistências ao rolamento atingidas para os compostos de baixa resistência ao rolamento existe uma perda da aderência no molhado.

Diante a isso, se faz necessárias adequações na formulação, objetivando a obtenção de compostos com baixas resistências ao rolamento e com maior aderência ao molhado, garantindo dessa forma economia e segurança.

6. Conclusão

A partir dos métodos de processamento utilizados nesse trabalho, foi possível visualizar a forte influência que esses possuem na dispersão, nas propriedades físicas e dinâmico mecânicas dos compostos de banda de rodagem de baixa resistência ao rolamento e, conseqüentemente na qualidade final do produto.

Com o experimento realizado no trabalho torna-se evidente a necessidade do estudo e aperfeiçoamento das técnicas de processo utilização na preparação desses compostos.

Importante referir, que além da necessidade de agente de acoplamento como o silano TEPST utilizado nesse trabalho, se faz necessário um elevado cisalhamento durante a mistura, com objetivo de possibilitar a dispersão dos aglomerados de sílica, para que o silano possa fazer o recobrimento dos agregados da sílica, razão pela qual o primeiro método proposto obteve melhores resultados em relação ao segundo método.

O processamento de compostos elastoméricos carregados com sílica requer processo diferenciado e dispendioso, exigindo etapas de descarga, resfriamento e re-processamento, para se obter compostos de qualidade,

Assim, o maior tempo de residência em temperaturas elevadas demonstra a influência que esses fatores possuem tanto na dispersão da sílica, quanto na reação de silanização dos compostos.

À medida que os aglomerados de sílica são desfeitos e as reações de silanização ocorrem há uma redução da Viscosidade Mooney pela maior interação polímero-carga, sendo possível realizar uma relação entre a viscosidade Mooney e o Efeito Payne.

Os tempos de vulcanização são diretamente afetados com o nível de dispersão da sílica, devido à maior área superficial, que é disponibilizada pelos agregados em comparação aos aglomerados. Portanto, melhores dispersões aumentam a adsorção dos curativos aumentando os tempos de vulcanização. Vale referir, que esse comportamento também demonstra a necessidade da utilização de maiores teores de silano para corrigir esse comportamento.

A avaliação do $\tan \delta$ das Bandas de Rodagem de Baixa resistência ao Rolamento, realizado através de ensaios dinâmico mecânicos no equipamento MTS,

evidencia a menor Resistência ao Rolamento em relação ao Composto Controle que foi tomado como referência de um típico composto de banda de rodagem.

Assim, os compostos de banda de rodagem de baixa resistência ao rolamento (SBR/PB método 1-20 e SBR/PB 2-20), demonstraram uma aderência ao molhado inferior ao Composto Controle, evidenciando uma deficiência nesses compostos, sendo necessárias adequações para além de economia energética (combustíveis fósseis) possam se tornar mais duráveis e seguros.

7. Sugestões para futuros trabalhos

- Avaliar o mecanismo de atuação de organosilanos na redução da viscosidade de compostos de SBR/PB com sílica;
- Correlacionar os métodos apresentados no trabalho (método 1 e método 2) a fim de identificar o teor de borracha ligada (Bound Rubber), conforme Leblanc apresenta em artigo (11).
- Avaliar a concentração de silano necessária no composto em função da área superficial específica da sílica;
- Otimizar os parâmetros de reação tempo/temperatura da reação de silanização para obtenção de composto com maior interação polímero-carga, gerando conseqüentemente propriedades físicas e dinâmico mecânicas superiores
- Estudo aprofundado da formulação do composto de banda de rodagem de baixa resistência ao rolamento, a fim de determinar uma melhor composição do composto de SBR/PB para definição da melhor relação tração no molhado/Resistência ao rolamento.

Referências

1. Braum, M. V. Melhoria da Interação Polímero-carga Através do Uso de Borracha de Polibutadieno Epoxidada; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2006
2. Mroczkowski, T. S.; Conn, M.; U.S. Patent 5,162,409
3. Ueda, A.; Akita, S.; U.S. Patent 4,224,197
4. Ahmad, S.; Fulton, C.; Schaefer, R.J.; U.S. 4,519,430
5. Sandstrom, P.H.S.; Zanzig, D.J.Z.; Sinsky, M.S.; U.S. Patent 5,534,599
6. Ahmad, S.; U.S. Patent 4,281,703
7. Choi, S.S. Influence of storage time and temperature and silane coupling agent on bound rubber formation in filled styrene-butadiene rubber compounds; Polymer Testing 21, 202, p 201-208
8. Luginsland, H.D.; Frölich, J.; Wehmeier, A. Influence of different silanes on the reinforcement of silica-filled rubber compounds; Degussa, Advanced Fillers Division, Applied Technology Advanced Fillers Harry-Kloeper. 1. 50997 Clogne, Federal Republic of Germany
9. Sae-oui, P.; Sirisinha, C.; Thepsuwan, Uthai, Hatthapanit, K. Comparison of reinforcing efficiency between Si-69 and Si-264 in a conventional vulcanization system; Polymer Testing 23, 2004, p. 871-879
10. Ten Brinke, J.W.; Van Swaaij, P.J.; Reuvekamp, L.A.E.M.; Noordermeer J.W.M. The influence of Sulfur and carbon rank on processing of a silica reinforced tire tread compound; Twente University, Faculty of Chemical Technology/RBT P.O. Box 217, 7500 AE Enschede, The Netherlands
11. Leblanc, J.L. Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds; Progress in Polymer Science 27, 2002, p.627-687
12. Ansarifard, A. Wang, L.; Ellis, R.J.; Kirtley, S.P. The reinforcement and crosslinking of styrene butadiene rubber with silanized precipitated silica nanofiller; Institute of Polymer Technology and Materials Engineering Loughborough University, Leicestershire LE11 3TU UK

13. Wang, M.J. Effect of polymer-filler and filler-filler interactions on dynamic properties of filled vulcanizates; Cabot Corporation, Billerica Technical Center 157 Concord Road, Billerica, Massachusetts 0181-7001
14. Nijman, G.; Leblanc, S.L. Engineering performance and material viscoelastic analyses along a compounding line for silica based compounds part 1: mixing line performance analysis; KHK 8th Fall Rubber Colloquium
15. Rocha, E.C.; Lovison, V.M.H.P.; Pierozan, N.J. Tecnologia e Transformação dos Elastômeros; 2 ed, 2007, São Leopoldo.
16. Brito, K.J.S. Nanocompósitos de borracha SBR com Nanoargila Organicamente Modificada; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2006
17. Akiba, M.; Hashim, A.S. Vulcanization and crosslinking in elastomers; Progress in Polymer Science Vol. 22, p. 475-521, 1997
18. Coran, A.Y., Vulcanization: Conventional and dynamic; The institute of Polymer Engineering, The University of Akron, OH 44325
19. Dierkes, W. Economic mixing of silica-rubber compounds. Interaction between the chemistry of the silica-silane reaction and the physics of mixing; Tese de Phd, University of Twente, The Netherlands, 2005
20. Dick, J. S. Rubber Technology: Compounding and Testing for Performance, 2001, EUA
21. Brown, R. Physical Testing of Rubber, 4 Ed, 2006, EUA.