

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-
PPGEM

**EFEITO DO SISTEMA DE RETICULAÇÃO NAS PROPRIEDADES DE
COMPOSTOS DE BORRACHA NATURAL PARA PEÇAS DE ENGENHARIA DO
SETOR AUTOMOTIVO**

Alexandros Evangelu Aravanis

Dissertação para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Porto Alegre (RS)

2006

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-
PPGEM

**EFEITO DO SISTEMA DE RETICULAÇÃO NAS PROPRIEDADES DE
COMPOSTOS DE BORRACHA NATURAL PARA PEÇAS DE ENGENHARIA DO
SETOR AUTOMOTIVO.**

Alexandros Evangelu Aravanis

Engenheiro de Materiais

Trabalho realizado no programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais (PPGEM) no Laboratório de Materiais Poliméricos da
Escola de Engenharia da UFRGS e na empresa Dana Indústrias LTDA, como parte
dos requisitos para exame de qualificação de mestre em Engenharia

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre (RS)

2006

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Maria Madalena de Camargo Forte

Banca Examinadora:

Prof^a.Dr^a. Marly Antônia Maldaner Jacobi – Instituto de Química UFRGS

Prof. Dr. Sandro Campos Amico – Escola de Engenharia UFRGS

Prof. Dr. Dimitrios Samios - Instituto de Química UFRGS

Prof. Dr.-Ing. Antônio Cezar Faria Vilela
Coordenador do PPGEM

Dedicado àqueles que sempre levarei em meu coração; meus pais, Evangelos e Panagiota, minha irmã Evangelia e ao meu sobrinho Alexandros (Chewbaka). Em especial à memória de meu irmão Leonidas.

Também, a minha namorada Lisiane por especial atenção, compreensão, amor e carinho prestados.

AGRADECIMENTOS

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

À Prof. Dr^a. Maria Madalena de Camargo Forte, meus mais sinceros agradecimentos pelo incentivo, dedicação, amizade e pelo interesse demonstrados durante a realização deste trabalho.

À empresa Dana Indústria LTDA pela possibilidade de pesquisa e desenvolvimento, bem como à disponibilização de seus recursos.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela possibilidade de pesquisa e desenvolvimento.

À Marco Antônio Menezes Bandeira (“Bandeira”) pelas proveitosas discussões entre a química e a ciência dos materiais, pela colaboração e dedicação prestadas.

Aos colegas de trabalho Edson Machado, Claudia Rocha e Aline Radde, por todos os ensaios experimentais e laboratoriais realizados.

Aos colegas e professores do PPGEM e da Engenharia de Materiais pelo apoio colaboração e amizade demonstrada.

Ao LAPOL (laboratório de polímeros), especialmente ao Anderson, pela realização dos ensaios de TGA e DMA.

TRABALHO APRESENTADO EM CONGRESSO

- Aravanis, E. A.; Bandeira, M. A. M.; Forte, C. M.M.; **The Influence of the Cure System Regarding Mechanical Properties of Natural Rubber Composites.** Apresentado no XV Congresso e Exposição Internacionais de Tecnologia da Mobilidade (SAE Brasil), paper 2006-01-2735 em CD do Congresso, São Paulo, 2006.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABELAS.....	XII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XIV
RESUMO.....	XV
ABSTRACT.....	XVI
1. INTRODUÇÃO.....	01
2. OBJETIVOS.....	03
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	04
3.1 Compostos Elastoméricos.....	06
3.2 Borracha Natural.....	08
3.2.1 Histórico e Obtenção	08
3.2.2 Composição e Tipos de Borracha Natural.....	10
3.3 Processo de Reticulação de Elastômeros.....	13
3.3.1 Influência do Tipo e da Densidade das Ligações Cruzadas.....	22
3.4 Propriedades Viscoelásticas dos Elastômeros.....	27
3.5 Fadiga e Envelhecimento Térmico de Compostos Elastoméricos.....	28
3.6 Coxins de Motor.....	33
3.6.1 Definição e Características de um Coxim de Motor.....	33
3.6.2 Propriedades Avaliadas em Coxins de Motor.....	34
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
4.1 Materiais Utilizados.....	37
4.2 Equipamentos e Dispositivos Utilizados.....	37
4.3 Preparação dos Compostos Elastoméricos.....	38
4.4 Obtenção dos Corpos-de-Prova.....	40
4.5 Caracterização dos Compostos Elastoméricos.....	43
4.5.1 Análise Reológica	43
4.5.2 Análise Termogravimétrica (TGA).....	43
4.5.3 Geração de Calor - Heat Build Up (HBU).....	44

4.5.4	Ensaio de Dureza.....	44
4.5.5	Ensaio de Tração	44
4.5.6	Ensaio de Deformação Permanente sob Compressão.....	45
4.5.7	Ensaio de Envelhecimento Térmico.....	46
4.5.8	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	46
4.5.9	Análise Dinâmico-Mecânica (MTS).....	46
4.5.10	Ensaio de Fadiga.....	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
5.1	Avaliação Térmica dos Compostos de NR	50
5.2	Avaliação Qualitativa da Densidade de Reticulação e Tipo de Ligações Cruzadas nos Compostos de NR.....	53
5.3	Geração de Calor – (<i>Heat Build Up - HBU</i>).....	58
5.4	Comportamento Reológico dos Compostos de NR.....	60
5.5	Características Físicas e Mecânicas dos Compostos de NR Antes e Após Envelhecimento Térmico.....	62
5.6	Resistência à Fadiga dos Compostos Elastoméricos.....	67
5.7	Propriedades Dinâmico-Mecânicas dos Compostos Elastoméricos.....	69
5.7.1	Avaliação da Rigidez Dinâmica, Ângulo de Fase e Coeficiente de Amortecimento.....	69
5.7.2	Avaliação dos Módulos e Energias de Armazenamento e de Perda.....	72
5.8	Correlação entre as Principais Propriedades Avaliadas de Interesse para Coxins de Motor.....	79
6	CONCLUSÕES.....	81
7	TRABALHOS FUTUROS.....	83
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	84
	ANEXO 1.....	90
	ANEXO 2.....	94

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1- Fotografias de uma plantação de *Hevea Brasiliensis* (a) e do tronco da seringueira de extração do látex (b) [5]..... 09
- Figura 3.2 - Representação esquemática de ligações cruzadas entre cadeias por pontes de enxofre. Elastômero não vulcanizado (a) e vulcanizado (b)..... 13
- Figura 3.3 - Variação do percentual de ligações monossulfídicas com a razão acelerador/enxofre [7]..... 16
- Figura 3.4 - Rota geral da formação de ligações cruzadas a partir do enxofre e acelerador [2]..... 17
- Figura 3.5 - Modelos conformacionais de segmentos de cadeia com ligação cruzada (a) ligações carbono-carbono, (b) ponte monossulfídica, (c) dissulfídica e (d) polissulfídica [4]..... 18
- Figura 3.6 - Representação molecular (a) e modelo mecânico correspondente (b) dos movimentos de um segmento de Borracha Natural (K é a constante elástica representando as ligações químicas entre os átomos de carbono) [12]..... 19
- Figura 3.7 - Representação molecular (a) e modelo mecânico correspondente (b) dos movimentos de uma cadeia polimérica com anel aromático (K é a constante elástica representando as ligações químicas entre os átomos de carbono) [12]..... 19
- Figura 3.8 - Esquema simplificado do mecanismo de reticulação de cadeias por peróxidos [2]..... 20
- Figura 3.9 - Efeito da massa molar crítica no módulo de cisalhamento versus temperatura [17]..... 23
- Figura 3.10 - Esquema gráfico simplificado do efeito da densidade de reticulação nas propriedades de elastômeros [7]..... 23
- Figura 3.11 Variação da tensão de ruptura em função da densidade de reticulação e tipo de ligação cruzada [7]..... 24

Figura 3.12 - Representação esquemática do torque e a deformação de um composto elastomérico durante ensaio de reometria (a). Componentes do torque complexo S^* , onde $\text{Tan } \delta = S''/S'$ (b).....	27
Figura 3.13 - Desenho esquemático de um motor sustentado por coxins em três pontos de fixação.....	35
Figura 3.14 - Gráfico da tensão aplicada e resposta de uma peça elastomérica em ensaio dinâmico-mecânico (a) e componentes do módulo elástico complexo (E^*), onde $\text{Tan } \delta = E'' / E'$ (b).....	36
Figura 4.1 - Imagem (a) e croqui (b) do corpo-de-prova utilizado para ensaios dinâmico-mecânicos.....	41
Figura 4.2 - Imagem do coxim de motor de carro de passeio.....	42
Figura 4.3 - Reômetro MDR 2000 da Alpha Technologies. (a) Detalhe da cavidade de disco oscilante e (b) Esquema do perfil do interior da cavidade do disco contendo amostra de teste.....	43
Figura 4.4 - Tipos de Durômetro Shore A de mão e de bancada.....	44
Figura 4.5 - Máquina Universal de Ensaio da marca EMIC (esq.) e corpo-de-prova em ensaio (dir.).....	45
Figura 4.6 - Dispositivo para teste de DPC.....	45
Figura 4.7 - Equipamento de ensaio dinâmico-mecânico da marca MTS.....	47
Figura 4.8 - Equipamento MTS 810-Flex Test e atuador mecânico em câmara climatizada (a). Detalhe do atuador com corpo-de-prova fixado no dispositivo de teste(b).....	49
Figura 5.1 - Termograma de TGA do composto de NR referência 2S1,33.....	51
Figura 5.2 - Curvas Tensão vs Deformação dos compostos de NR.....	53
Figura 5.3 - Termograma de DMA do composto 2S1.33 em função do tempo, a 28°C.....	56
Figura 5.4 - Termograma de DMA do composto 2S1,33 em função da temperatura.....	58
Figura 5.5 - Geração de calor HBU dos compostos de NR (ASTM D623).....	59

Figura 5.6 - Curvas reométricas de torque versus tempo dos compostos de NR a 160°C.....	61
Figura 5.7 - Dureza dos compostos de NR antes e após envelhecimento térmico.....	63
Figura 5.8 - Deformação permanente por compressão dos compostos de NR.....	64
Figura 5.9 - Tensão de ruptura dos compostos de NR antes (em preto) e após (quadriculado) envelhecimento térmico a 100°C.....	65
Figura 5.10 - Alongamento dos compostos de NR antes e após envelhecimento.....	67
Figura 5.11 - Fadiga (ciclos até a ruptura) dos compostos de NR.....	68
Figura 5.12 - Ciclos até a ruptura x perda de energia elástica armazenada por ciclo (W_d/W_s) dos compostos de NR em escala logarítmica.....	77
Figura 5.13 - Ciclos até a ruptura x energia elástica armazenada por ciclo (W_s) e energia dissipada por ciclo (W_d) dos compostos 2S1,33 e 4S6.....	78
Figura 5.14 - Ciclos até a ruptura x energia elástica armazenada (W_s) e energia dissipada por ciclo (W_d) do composto PEROX.....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Tipos de Borrachas Natural brasileiras conforme norma ABNT. EB. 1866/88 [2].....	12
Tabela 3.2 - Classificação das Borrachas Naturais obtidas pelo novo processo de granulação [2].....	12
Tabela 3.3 - Valores de energia para as ligações cruzadas em elastômeros.	16
Tabela 3.4 - Influência do sistema de reticulação na ordem de grandeza das propriedades de compostos de NR [10].....	26
Tabela 4.1 - Formulações elastoméricas a base de Borracha Natural.....	40
Tabela 4.2 - Tempo e temperatura utilizado para a reticulação dos compostos de Borracha Natural.....	42
Tabela 5.1 - Estabilidade térmica por perda de massa dos compostos de NR analisados por TGA.....	52
Tabela 5.2 - Módulo de Young, alongamento na ruptura e módulo em 100 e 300% dos compostos de NR a 23°C.....	54
Tabela 5.3 - Tipo de ligações de enxofre formadas em função da razão enxofre/acelerador utilizada para os compostos de NR.....	55
Tabela 5.4 - Módulos de armazenamento (E') e de perda (E'') a 23°C e temperatura dos compostos de NR no final do ensaio de DMA..	57
Tabela 5.5 - Temperatura de transição vítrea dos compostos de NR.....	58
Tabela 5.6 - Torque máximo (S'Max), taxa de cura em TC 90 (Cure Rate @ TC 90) e tempo de cura para 90% do torque máximo (TC 90) dos compostos de NR.....	61
Tabela 5.7 - Rigidez dinâmica (K*), ângulo de fase (Ph) e coeficiente de amortecimento (C) dos compostos de NR antes e após ensaio de fadiga.....	70

Tabela 5.8 - Módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e tangente de delta ($\tan \delta$) dos compostos de NR antes e após teste de fadiga em temperatura de 50°C.....	72
Tabela 5.9 - Energias elástica armazenada (W_s), e dissipada (W_d) por ciclo e perda de energia elástica armazenada por ciclo (W_d/W_s) dos compostos de NR antes e após teste de fadiga a 50°C.....	74
Tabela 5.10 -Variações das propriedades dinâmico-mecânicas avaliadas antes e após o ensaio de fadiga dos compostos elastoméricos.....	76
Tabela 5.11 -Propriedades de interesse em um coxim de motor e variação destas nos compostos de NR.....	79

LISTA DE SÍMBOLOS

K*	Rigidez dinâmica
Ph-	Ângulo de fase (<i>Phase Angle</i>)
C-	Coeficiente de amortecimento
E'	Módulo elástico ou de armazenamento
E''-	Módulo viscoso ou de perda
Tan δ -	Tangente delta
W _s -	Energia elástica armazenada por ciclo
W _d -	Energia dissipada por ciclo
W _d /W _s -	Perda de energia elástica armazenada por ciclo
HBU-	<i>Heat Build Up</i>
CRU-	<i>Constitutional Repeating Unit</i>
S*	Torque Complexo
S'	Torque de Armazenamento
S''-	Torque de Perda
DPC-	Deformação Permanente sob Compressão
NR-	<i>Natural Rubber</i> (Borracha Natural)
CRI-	<i>Cure Rate Index</i> (Índice da taxa de cura)
MTS-	<i>Material Testing System</i> (Equipamento de Testes de Material)
DMA-	<i>Dynamic-Mechanical Analysis</i> (Análise Dinâmico-Mecânica)
TGA-	<i>Termogravimetric Analysis</i> (Análise Termogravimétrica)
DOP-	Diociltalato
DBP-	Dibutiltalato
M _c -	Massa Molar Crítica
T _g -	Temperatura de transição vítrea
T _{cr} -	Energia de rasgo crítica

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo geral avaliar a influência do sistema de cura da borracha natural utilizada na fabricação de compostos elastoméricos nas propriedades mecânicas, dinâmicas e de fadiga aplicados em coxins de motor. A avaliação comparativa entre um composto de referência já utilizado comercialmente e os demais visou basicamente variar a densidade de reticulação e o tipo de ligações cruzadas através do teor de enxofre e acelerador.

Foram investigados ao total nove compostos elastoméricos, sendo oito à base de enxofre e sulfenamida e um à base de peróxido. Para os compostos elastoméricos reticulados por enxofre variou-se a razão enxofre/acelerador a fim de se promover diferentes tipos de ligações cruzadas, bem como diferentes densidades de reticulação do elastômero.

Os ensaios utilizados para avaliação dos compostos elastoméricos foram aqueles de maior interesse na caracterização do comportamento e característica de compostos de borracha aplicados em coxins de motor de automóveis. As propriedades mecânicas como dureza, tensão de ruptura, alongamento à ruptura, deformação permanente, etc. foram determinadas através de ensaios laboratoriais normatizados. As propriedades dinâmico-mecânicas (rigidez dinâmica, ângulo de perda, coeficiente de amortecimento, módulos e energias de armazenamento e de perda) e de fadiga foram caracterizadas através de ensaios de MTS e DMA. Os compostos de NR também foram avaliados quanto à cura (análise reológica), estabilidade térmica (ensaio de TGA), geração de calor, dureza e propriedades mecânicas antes e após envelhecimento térmico.

Os resultados obtidos mostraram que a quantidade de enxofre e a variação da razão enxofre/acelerador, que determinam a densidade e o tipo de ligações cruzadas possuem forte influência nas propriedades mecânicas dos compostos elastoméricos. A resposta dinâmico-mecânica dos compostos de NR também foi muito sensível às alterações do sistema de cura dos compostos elastoméricos, bem como a resistência à fadiga destes materiais onde, por exemplo, o sistema de cura convencional apresentou melhor performance. A variação das quantidades relativas dos componentes da formulação mostrou ser parâmetro importante na performance do produto final.

ABSTRACT

The aim of this work was to evaluate the cure system influence on the mechanical and dynamic properties and the fatigue life of the natural rubber compounds applied on engine cushions. For that relative quantities of the sulphur and accelerator were varied and so the crosslinking type and density. A commercially NR compound already used for engine cushions was comparatively evaluated as a compound reference.

The tests used for evaluation of the NR compounds were those of interest in the behavior characterization of rubber compounds applied on automobiles engine cushions. The mechanical properties as hardness, tensile strength, elongation at rupture, permanent deformation and so on were determined through standardized laboratorial assays. The dynamic-mechanical properties (dynamic stiffness, phase angle, damping coefficient, storage and loss modules and energies) and fatigue life had been characterized through MTS and DMA tests. The NR compounds had been also evaluated regarding their rheology (rheological analysis), thermal stability (TGA analysis), heat build up, and thermal aging effects on the hardness and mechanical properties.

The gotten results had shown that the amount of sulphur and the variation of the sulphur/accelerator rate, that determine the density and crosslink type have had influence on the mechanical properties of elastomeric compounds. The dynamic-mechanic properties and the fatigue resistance of the NR composites were very dependent on the cure system of the elastomeric compounds, where the conventional cure system presented better performance. The variation of the relative components amounts showed to be an important parameter for the final product performance.

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros passaram a ocupar um lugar de destaque dentre os materiais utilizados na indústria automotiva nos últimos anos, devido a razões econômicas e tecnológicas. Hoje se utiliza uma maior diversidade de materiais poliméricos do que metais na fabricação de um veículo devido ao grande número de artefatos possíveis de serem fabricados ou disponibilizados para o produto automotivo (automóvel). Em algumas aplicações da indústria automotiva, os polímeros se fazem fundamentais em virtude de suas características e propriedades físicas específicas, sendo, em alguns casos, um material insubstituível.

Os elastômeros, macromoléculas poliméricas, são exemplos destes materiais ditos insubstituíveis. Em determinadas aplicações, a característica intrínseca de um elastômero, capaz de suportar grandes deformações reversíveis sob tensão aplicada, torna um tanto particular a sua utilização na indústria automotiva. Algumas aplicações típicas para os elastômeros incluem pneus, coxins de motor e de suspensão, dutos de ar e mangueiras e componentes de vedação de sistemas. A maioria destas peças está sob esforços estáticos e dinâmicos quando em serviço, bem como vulneráveis à exposição ao meio em que atuam.

De uma maneira geral, as indústrias do setor automotivo buscam continuamente componentes mais duráveis, qualidade em seus produtos, designs re-estilizados e acima de tudo competitividade comercial de seus produtos. Esta competitividade é fator primordial para a ascensão de uma empresa, ainda mais se esta possuir alto valor tecnológico agregado em seus produtos, tornando-se um diferencial perante concorrentes. A competitividade existente entre as empresas do segmento automotivo pode ser dita como a principal responsável pela necessidade contínua de pesquisa em tecnologia. A tecnologia deve se fazer presente quando, por exemplo, a prevenção de falhas e perda das propriedades características durante a vida útil do componente torna-se crítica para um projeto. Conseqüentemente, a avaliação das forças atuantes, deformações, fadiga e compatibilidade ao meio em que se aplica, são de extrema importância no projeto do produto para que se garanta as propriedades, durabilidade e confiabilidade dos componentes elastoméricos.

No presente trabalho foi realizado um estudo referente à utilização de compostos elastoméricos de borracha natural para a aplicação em uma peça técnica automotiva. A peça em questão foi um coxim de motor, responsável pela sustentação do motor ao chassi do veículo. Para a aplicação em coxins de motor as propriedades específicas que o material deve apresentar são a rigidez, boa resposta mecânica e dinâmica frente às solicitações durante a vida útil da peça, capacidade de absorver impacto e vibração e uma ótima resistência à fadiga. Este estudo foi motivado pela necessidade de se aumentar a resistência à fadiga de um coxim de motor atualmente utilizado em veículos de passeio, mantendo-se as atuais características de conforto que este proporciona ao usuário do veículo, em virtude da absorção de impacto e vibração gerados pelo motor e pela estrutura do veículo.

2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo geral estudar comparativamente o comportamento de compostos elastoméricos formulados à base de borracha natural (NR), diferentes entre si com relação ao sistema de cura (tipo e quantidade de ligações cruzadas) pela avaliação das propriedades mecânicas e dinâmicas exigidas em coxins de motor.

Foram objetivos específicos deste trabalho:

- Desenvolver corpos-de-prova que simulem ou representem um coxim de motor para a realização de ensaios dinâmico-mecânicos e de durabilidade;
- Adequar as solicitações impostas ao coxim de motor para o corpo-de-prova desenvolvido;
- Aumentar a durabilidade ou vida útil do composto elastomérico atualmente utilizado em coxins de motor;
- Acompanhar o efeito das solicitações mecânicas ao longo do tempo (durabilidade) nas propriedades avaliadas;
- Correlacionar as propriedades com a composição do sistema de cura e assim com a estrutura dos compostos elastoméricos.

3 REVISÃO DE LITERATURA

Dentre os materiais poliméricos, os elastômeros se distinguem pela sua característica única de permitir grande alongamento, seguido instantaneamente de quase completa retração, especialmente quando estes possuem cadeias reticuladas. Este fenômeno foi observado primeiramente na borracha natural e passou a ser conhecido como elasticidade [1].

Os elastômeros, também conhecidos como borrachas, são macromoléculas poliméricas, principalmente hidrocarbonetos, possuindo grande mobilidade e movimento quando submetidos à ação de uma força ou deformação [2].

A palavra borracha provém do Português, sendo o nome dado ao odre de couro utilizado para o transporte de vinho e água, o qual passou a ser feito com látex de borracha. A palavra elastômero passou a ser utilizada para designar materiais com características semelhante às da borracha. A palavra borracha não guarda qualquer semelhança com as denominações correspondentes em outros idiomas, sendo na língua Francesa, caoutchouc, proveniente da palavra indígena cahutchu; em Espanhol, caucho; em Inglês, rubber, derivada de “Índia rubber” e do verbo “to rub”, que significa friccionar, pois o produto era utilizado como apagador de grafite de lápis; em Italiano, gomma, e em Alemão, gummi [1].

Os elastômeros possuem características próprias únicas, como a elasticidade, que é a capacidade que certas estruturas químicas possuem de sofrer grandes deformações mesmo quando submetidos a baixas tensões, que quando removidas, retornam quase que instantaneamente à condição inicial, sem perda significativa de forma e dimensões, em um processo reversível. Após sofrerem baixo grau de reticulação, as cadeias poliméricas ficam imobilizadas e impedidas de escoar, o que diminui a deformação permanente, conferindo as características elastoméricas acentuadas ao material. A reação de reticulação das cadeias é geralmente promovida pelo enxofre, recebendo o nome de vulcanização.

Quando a borracha é estirada, sem sofrer ruptura, o material se deforma e esquenta. Quando cessa a ação da força, o material retorna a situação inicial e esfria. Esse comportamento termomecânico é explicado pelo ocorrência de dois efeitos: o efeito Joule, entrópico, e o efeito Histerese, friccional. O efeito Joule é a mudança da condição desordenada das macromoléculas, devido às vibrações

térmicas, para a condição de ordem parcial por estiramento, com perda de energia sob a forma de calor. O efeito histerese é a perda de energia mecânica sob a forma de calor, causada pelo atrito entre as macromoléculas ao serem estiradas e após, sofrerem retração espontânea. Assim, diferentemente de outros materiais, como por exemplo o aço, a borracha revela um comportamento único: ao estirar, esquenta; ao retrain, esfria [1].

A característica que a borracha possui de fluir sob uma tensão aplicada torna a sua aplicação um tanto limitada. Esta característica, entretanto, pode ser de certa forma controlada através do fenômeno da reticulação. Para este fenômeno ocorrer, adiciona-se à formulação elastomérica produtos químicos e energia sob a forma de calor. O resultado é a obtenção de um material com maior módulo e capaz de sofrer grandes alongamentos, em virtude da conexão entre si das macromoléculas através de pontos de reticulação. Os pontos de reticulação (*crosslinks*) restringem o movimento molecular das cadeias poliméricas, oferecendo uma maior resistência à fluência sob a ação de uma carga aplicada.

Os materiais elastoméricos apresentam uma ampla faixa de propriedades, dependendo da formulação do composto e não somente do tipo de elastômero utilizado. Propriedades essenciais, tais como dureza e alongamento, resistência à ruptura, resiliência e rigidez são obtidas através da utilização de aditivos como cargas de reforço, plastificantes e agentes de cura. O tipo e a densidade das ligações cruzadas presente no material possuem forte influência nas propriedades de um composto elastomérico.

Os elastômeros têm performance elástica limitada quando aplicados sob uma grande faixa de temperatura. Baixas temperaturas aumentam a rigidez dos mesmos, sendo que, abaixo de uma determinada temperatura, chamada de temperatura de transição vítrea, o material perde completamente a capacidade de deformar-se e perde a sua elasticidade. Torna-se frágil e quebradiço, sendo caracterizado por um estado vítreo.

Altas temperaturas geralmente implicam em envelhecimento do material elastomérico e o processo de degradação molecular é observado com o tempo. Temperaturas na faixa de -40°C a 100°C, típicas em aplicações automotivas, são consideradas severas para grande parte dos elastômeros ditos comuns, sendo que

uma seleção cuidadosa do polímero, bem como da formulação otimizada deve ser empregada para uma boa performance do material.

3.1 Compostos Elastoméricos

Um composto elastomérico se caracteriza pela mistura e processamento de diferentes componentes, sendo que uma composição diferente resulta em propriedades diferentes. Cada composto ou componente utilizado na mistura, denominado ingrediente da formulação elastomérica, possui função específica. A variação das propriedades de um composto elastomérico depende principalmente do polímero base, do sistema de reforço utilizado (carga) e também do sistema de reticulação (agente de reticulação, aceleradores e ativadores do processo) empregado. Certos aditivos também podem ser utilizados quando há interesse em determinadas características e propriedades para uma aplicação específica.

A escolha do polímero se faz em função da aplicação do artefato. Cada elastômero apresenta características físicas e químicas específicas, como por exemplo: propriedades químicas (resistência a solventes, a óleos, ao ozônio e a produtos químicos), propriedades térmicas (mobilidade a baixas temperaturas de trabalho e resistência em temperaturas mais elevadas), e propriedades físico-química específicas.

As cargas de reforço são ingredientes usados para melhorar as propriedades físico-mecânicas dos elastômeros, conferir certas características de processamento desejáveis e também para baixar o custo da formulação elastomérica. Uma carga reforçante, dependendo do tipo e da quantidade utilizada, aumenta a dureza, tensão de ruptura, módulo, resistência ao rasgo e resistência ao desgaste. São consideradas cargas de reforço a maior parte dos negros de fumo e sílicas [3]. Os negros de fumo, além de reforço, possuem também a função de pigmentação para obter-se a cor preta na formulação elastomérica. Este fator, muitas vezes, é considerado limitante em uma formulação quando o requisito de cor é exigido, pois há predominância da cor preta. Em compostos onde uma pigmentação clara é exigida, geralmente utiliza-se as ditas “cargas claras”, todas aquelas que não são negros de fumo. As cargas brancas têm como função baratear o produto e conferir boas características de processamento (“*green strength*”), extrusão uniforme,

redução da dilatação do extrudado e diminuição da “nervura” (quebra de cadeias), principalmente em borrachas naturais. Entre as cargas de enchimento, destacam-se o caulim, o carbonato de cálcio, a barita, o talco, etc.

Os agentes de ativação são substâncias que ativam o sistema de aceleração aumentando a eficácia de formação das ligações cruzadas. As composições de elastômeros empregam ativadores de vulcanização geralmente consistindo de um óxido metálico (óxido de zinco) e/ou um ácido (ácido esteárico). O óxido de zinco foi um ingrediente importante na reticulação de elastômeros desde os primeiros processos de mistura de compostos de borracha. Usado originalmente como carga de enchimento para a redução de custos em um composto, passou subsequentemente a ser utilizado como agente reforçante das composições de borracha e, mais tarde, passou a ser utilizado para reduzir o tempo do processo de reticulação. O zinco, classificado como metal de transição é capaz de desenvolver relativamente 5 complexos coordenados com ácidos graxos e aceleradores orgânicos. O óxido de zinco é considerado um estabilizante térmico efetivo para elastômeros reticulados por peróxidos. Os ácidos graxos quimicamente classificados como ácidos carboxílicos alifáticos são altamente polares, possuem elevada reatividade para o desenvolvimento de ligações covalentes coordenadas e também para a formação de ligações de hidrogênio (pontes de hidrogênio). Os ácidos graxos, por serem apolares, são altamente solúveis em componentes apolares também. O óxido de zinco e os ácidos graxos ativam o processo de reticulação de elastômeros [4].

Os plastificantes são utilizados para facilitar a incorporação de ingredientes sólidos e minimizar o desenvolvimento de calor durante a mistura, possuindo também ação sobre a temperatura de transição vítrea do composto. São substâncias que não agem quimicamente na borracha, mas modificam as características físicas da mesma, tanto da composição crua como dos vulcanizados. Os plastificantes facilitam também as operações de processamento pela diminuição da viscosidade da mistura elastomérica. Os plastificantes mais comuns são os óleos minerais (classificados em parafínicos, naftênicos e aromáticos), os ésteres (dibutilftalato – DBP e o dioctilftalato - DOP) e os plastificantes poliméricos.

Agentes de proteção são utilizados para proteção dos elastômeros que são afetados pelo processo de envelhecimento, com a ocorrência da ruptura e outras

alterações químicas nas cadeias poliméricas, sobretudo nos pontos de insaturação. Deve-se usar agentes de proteção que eliminam ou diminuem os efeitos dos agentes catalisadores do envelhecimento (O_2 , O_3 , calor, luz, flexão mecânica), prolongando a durabilidade do artefato. Os antidegradantes classificam-se em físicos (ceras) que tem a propriedade de migrar para a superfície, formando uma barreira física de proteção ao polímero da ação do oxigênio e do ozônio, e os químicos que reagem com o agente agressor (O_2 , O_3) impedindo a ação deste sobre o polímero.

3.2 Borracha Natural

3.2.1 Histórico e Obtenção

A *Hevea Brasiliensis* é uma árvore que começa a produzir o látex somente após sete anos. Existem árvores na Amazônia, com cerca de 3 metros de perímetro, produzindo látex há mais de cem anos, no entanto, estima-se para as plantações vida útil de 35 a 40 anos [5]. A borracha natural é obtida pela coagulação do látex contido no sistema de vasos lactíferos situados no córtex da árvore, formando um fecho helicoidal ascendente, que leva os alimentos para as partes superiores da árvore. Este sistema encontra-se logo abaixo da casca da árvore. Para se efetuar a sangria da árvore, inicia-se cortes sucessivos, a partir de uma altura de 1,20m do solo, usando-se uma técnica apropriada, de maneira a tingir-se convenientemente os vasos lactíferos. Na Figura 3.1 pode-se observar o corte feito nas árvores para a extração do látex. Após a sangria, a maior parte do látex (80 a 85%) é coletado nas 3 ou 4 primeiras horas, em pequenas canecas fixadas no tronco da árvore, e tratada com amônia (ou outros sistemas) para prevenir a coagulação prematura. Este látex é levado às usinas onde posteriormente é peneirado e misturado com látex de outras procedências. Parte deste látex será concentrado e outra parte coagulado para produzir a borracha natural. Os restantes 15 a 20% de látex que não foram coletados nas primeiras quatro horas, serão coletados somente no outro dia já na forma de coágulo espontâneo. Estes coágulos serão levados às usinas para produzir borracha natural a partir de coágulos [2].

Indígenas já usavam o látex na confecção deoringas, sapatos, tigelas e seringas. Os nativos faziam incisões nas cascas do tronco da *Hevea* e deixavam

escorrer esse líquido branco, que era aplicado em camadas sobre uma peça de barro seca, previamente moldada na forma desejada. Para secá-la, passavam sobre a fumaça removendo o barro do interior, conseguindo assim confeccionar objetos. Esta é provavelmente a primeira descrição de um processo de fabricação de um artefato de borracha.



Figura 3.1 – Fotografias de uma plantação de *Hevea Brasiliensis* (a) e do tronco da seringueira de extração do látex (b) [5].

Os portugueses deram o nome de seringueiras à árvore que produz o látex, a *Hevea Brasiliensis*. Coube ao inglês Priestley observar que “esfregando” a resina (borracha) em traços de lápis escritos em papel se podia apagar. Assim, recomendou o uso de tal resina das Índias, que em inglês seria India Rubber, nossa atual borracha de apagar. Em 1839, Charles Goodyear, fabricante de capas de chuva, por descuido, deixou um pedaço de borracha e enxofre cair sobre uma chapa quente e devido ao forte cheiro desprendido pela carbonização, joga o material fora para o meio ambiente. Na manhã seguinte observou que a borracha tinha adquirido uma característica com a qual poderia fabricar uma série de artigos. Devido aos experimentos que combinava com enxofre, que muitas vezes incendiava como um vulcão, deu ao processo o nome de vulcanização. Charles Goodyear patenteou no Departamento de Patentes de Nova York uma patente sobre “Aperfeiçoamento na fabricação de Borracha da Índia”.

A partir de 1844 o uso da borracha na fabricação de artefatos teve grande desenvolvimento e o Brasil passou a ser o maior produtor mundial, já que a *Hevea Brasiliensis* é uma árvore de origem amazônica e poucas árvores possuem uma seiva com características similares. A borracha trouxe enorme riqueza à Amazônia, sendo exportada para a fabricação de variados artefatos: luvas cirúrgicas, bico de mamadeiras, fios elásticos para roupas; brinquedos, solados e galochas, impermeabilização de tecidos, cabos de facas, revólver e utensílios. Até o ano de 1888 o uso da borracha era em rodas maciças, sendo que em 1895 Dunlop inventa o pneu para utilização em veículos de passeio. Com o crescimento das indústrias de artefatos de borracha a matéria prima ficou escassa, despertando o interesse para uma produção racional. Outros países, como a Inglaterra e Ceilão começaram a cultivar plantações de seringueiras, as quais hoje são consideradas as matrizes das plantações do sudoeste asiático. Naturalmente o Brasil ficou numa posição privilegiada, mas sofreu concorrência com as plantações da Ásia, que em 1913 foi superior às da Amazônia.

Desde o início do século, o governo brasileiro e negociantes de borracha, buscavam resultados com o plantio de seringueiras na Amazônia, mas apesar de todos os esforços não houve resultados, pois o fungo *Microcylus Ullei* prejudicou a produção de seiva das árvores. Novas plantações no estado de São Paulo, por volta de 1910, deram início a um emergente pólo seringueiro, considerando a região do Estado de São Paulo como uma ótima região, fora de risco do fungo que perseguia os plantios da Amazônia. A partir de 1970 houve um rápido crescimento de cultura da seringueira em São Paulo, tornando-se o estado o maior produtor de Borracha Natural do Brasil.

3.2.2 Composição e Tipos de Borracha Natural

O Poli (cis-isopreno), $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$, mais conhecido como borracha natural (NR), é um hidrocarboneto de fórmula $(\text{C}_6\text{H}_8)_n$, onde n tem o valor aproximado de 1500 e é resultado da polimerização do cis-isopreno por adição nos carbonos 1 e 4, com configuração cis. A constituição média da borracha natural pode ser dada por: Cis 1,4 poli-isopreno (91,2 a 96,0%), extrato acetônico (1,5 a 3,5%), proteínas (2 a 3%), cinza (0,2 a 0,8%) e umidade (0,3 a 1%). O polímero de borracha

natural tem configuração química muito regular, possuindo peso molecular da ordem de 1000000 g/mol. Quando a cadeia poli (cis-isoprênica) apresenta configuração poli (trans-isoprênica), o produto deixa de ser borrachoso passando a ser mais duro devido a sua cristalinidade [1].

As borrachas naturais são divididas em dois grupos principais, de acordo com o sistema utilizado para a sua preparação: processos convencionais (folhas defumadas e crepes) e novos processos de granulação. Cada grupo é subdividido em vários tipos, conforme o tratamento a que foram submetidas as respectivas borrachas e sua procedência (látex fresco, resíduo de coágulo, coágulo de tigela). Cada tipo apresenta várias gradações, de acordo com a sua qualidade. As borrachas naturais produzidas pelo processo convencional, também chamadas de Brasileiras, possuem sua qualidade determinada, em primeira instância, através de inspeção visual, observando sua limpeza, cor, homogeneidade e defeitos. Após isto, por meio de ensaios de laboratório específicos e normalizados, são classificadas e comercializadas, com características padronizadas, exigidas pela norma ABNT-EB-1866. Na Tabela 3.1 pode-se observar os tipos de borracha natural e características, parâmetros exigidos pela norma [6].

As Borrachas Naturais Secas, produzidas pelo processo convencional, são denominadas folhas defumadas nervuradas, crepes claros, crepes castanhos, crepes castanho finos, crepes em mantas espessas, crepes rama lisos e crepes puros em manta fumadas. A Borracha Natural produzida pelo novo processo de granulação é regulamentada internacionalmente em mais de 50 tipos. As especificações para as borrachas produzidas por este processo, foram apresentadas pela primeira vez através dos boletins SMR1 e SMR2, editados em 1955 pelo Rubber Research Institute of Malaya, como consequência de uma série de pesquisas efetuadas com os tipos de Borracha Natural daquela região. A avaliação da qualidade dos tipos de borracha é efetuada principalmente através de características tecnológicas determinadas por ensaios padronizados, o que permite um grau de padronização muito superior, sem o caráter subjetivo utilizado para classificação das Borrachas Naturais brasileiras, como foi muito utilizado nos sistemas convencionais de classificação. A classificação da Borracha Natural Seca por meio das especificações técnicas, atribuída a estes novos processos, favoreceu o desenvolvimento tecnológico nas indústrias produtoras ou consumidoras de Borracha Natural. Um maior controle de qualidade e uniformidade nas classificações

foi adotado e os tipos de Borracha Natural obtidos através deste novo processo de granulação estão especificados na Tabela 3.2 [2].

Tabela 3.1 – Tipos de Borrachas Naturais Brasileiras conforme norma ABNT. EB. 1866/88 [2].

	A Partir de Látex										A Partir de Coágulos					
	CCB-1	CCB-2	FCB-1	FCB-2	GCB-1	GCB-2	GLB-1	GLB-2	FFB-1	FFB-2	CEB-1	CEB-2	CEB-3	GEB-1	GE B-2	GE B-3
INDICE DE COR (ESCALA LOVIBOND)	6	12	6	12	12	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
TEOR DE MATERIAIS VOLÁTEIS, MÁX. %	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
TEOR DE NITROGÊNIO MÁX. %	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
TEOR DE EXTRATO DE ACETONA MÁX.%	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
TEOR DE SUJIDADE MÁX. %	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,3	0,5	0,1	0,3	0,5
TEOR DE CINZA, MÁX. %	0,3	0,5	0,3	0,5	0,3	0,5	0,3	0,5	0,3	0,5	0,5	1,0	1,5	0,5	1,0	1,5
PLASTICIDADE INICIAL WALLACE (POL.) MIN.	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30

CCB (Crepe Claro Brasileiro), FCB (Folha Clara Brasileira), GCB (Granulado Claro Brasileiro), GLB (Granulado Látex Brasileiro), FFB (Folha Fumada Brasileira), CEB (Crepe Escuro Brasileiro), GEB (Granulado Escuro Brasileiro).

Tabela 3.2 – Classificação das Borrachas Naturais obtidas pelo novo processo de granulação [2].

ESPECIFICAÇÃO	TIPO SMR-EQ	TIPO SMR-SL	TIPO SMR-5	TIPO SMR-10	TIPO SMR-20	TIPO SMR-50
SUJIDADE MÁX. (RETIRADAS EM PENEIRAS DE 44 μ DE ABERTURA)	0,02	0,05	0,05	0,10	0,20	0,50
TEOR DE CINZAS % MÁX.	0,50	0,60	0,60	0,75	1,0	1,5
TEOR DE NITROGÊNIO % MÁX.	0,65	0,65	0,65	0,60	0,60	0,60
TEOR DE VOLÁTEIS % MÁX.	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
* P.R.I. MÍNIMO %	60	60	60	50	40	30
PLASTICIDADE INICIAL (WALLACE MIN. PLAST. RÁPIDA)	30	30	30	30	30	30
COR (LOVIBOND) MÁX.	3,5	6	---	---	---	---
VISCOSIDADE MOONEY ML. (1 + 4), 100° C	---	---	---	45 A 70	45 A 70	45 A 70

* PRI – Índice de retenção de plasticidade

3.3 Processo de Reticulação de Elastômeros

As ligações cruzadas (*crosslinks*) entre cadeias de um elastômero são responsáveis pela principal alteração na microestrutura do material. O composto elastomérico adquire características mecânicas superiores em virtude das ligações cruzadas formadas entre as macromoléculas do polímero conforme representação esquemática mostrada na Figura 3.2. Estas ligações tem como finalidade unir as macromoléculas do elastômero, impedindo que as mesmas escoem umas sobre as outras. Esta modificação molecular confere ao composto elastomérico capacidade de suportar tensões associadas à deformações elásticas, dando ao material a capacidade de retornar à sua forma original. O elastômero sofre uma grande transformação, passando de um estado inicialmente plástico para um estado elasto-plástico.

O processo de formação dos *crosslinks* é chamado de reticulação, sendo também denominado vulcanização quando se faz o uso de enxofre como agente de cura. Elastômeros reticulados são redes formadas por cadeias de polímeros unidos através de ligações cruzadas, cuja resistência à deformação é proporcional ao número de pontos de interligação. A vulcanização é um processo pelo qual as cadeias de um polímero são convertidas em cadeias poliméricas tridimensionais através da união de cadeias independentes por pontes de enxofre. Com isso a borracha adquire resistência mecânica refletindo no aumento do módulo de elasticidade, dureza, de resistência à fadiga, abrasão.

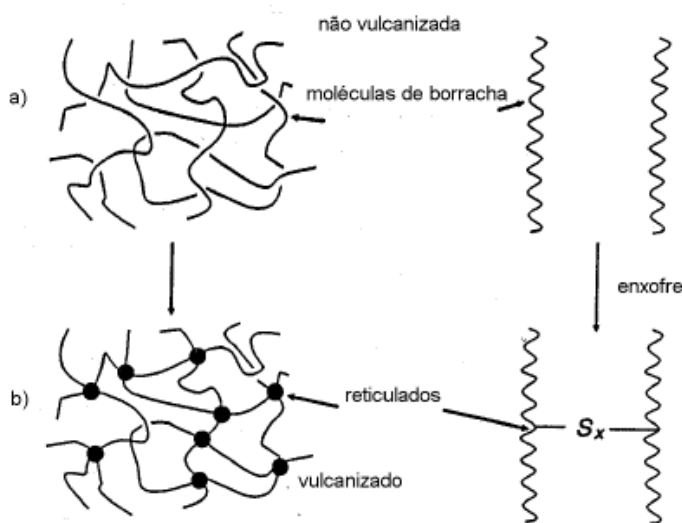


Figura 3.2 – Representação esquemática de ligações cruzadas entre cadeias por pontes de enxofre. Elastômero não vulcanizado (a) e vulcanizado (b).

Os componentes químicos fundamentais para a formação das ligações cruzadas em compostos de Borracha Natural são agentes de reticulação, aceleradores do processo e agentes de ativação.

O enxofre foi o primeiro e ainda é considerado o agente de vulcanização mais comum empregado na reticulação de elastômeros insaturados em virtude de seu baixo custo e versatilidade. Existe, em seu estado elementar e, também, com estrutura molecular em forma de anel com oito elementos (8S). O mecanismo de abertura do anel de enxofre, conforme comentado por Coran [7] envolve um radical livre ou um mecanismo iônico. O mecanismo iônico é mais provável e pode ser racionalizado nos termos gerais de interações de ácidos e bases de Lewis discutidas por Jensen [8].

Os aceleradores quando combinados com o agente de reticulação, reduzem o tempo de cura, aumentando a taxa de reticulação. O tempo e temperatura de vulcanização de uma composição de borracha dependem da quantidade e do tipo de acelerador. Todos os aceleradores orgânicos possuem nitrogênio e podem agir como doadores ou receptores de elétrons [8]. Os mecanismos de vulcanização discutidos em detalhes [4] seguem as seguintes etapas:

1. O acelerador (Ac) reage com o enxofre (Sx) gerando monômeros polisulfídicos do tipo Ac-Sx-Ac, onde o Ac é o radical orgânico derivado do acelerador,
2. Os monômeros polisulfídicos podem interagir com a borracha gerando polissulfídicos poliméricos do tipo (Borracha-Sx-Ac),
3. Os polissulfetos de borracha então reagem diretamente ou através de um intermediário reativo para gerar as ligações cruzadas sulfídicas ou polissulfídicas entre as cadeias poliméricas do elastômero (Borracha – Sx – Borracha).

Os aceleradores, por também serem doadores de enxofre, promovem no elastômero uma determinada característica de reticulação, diferente da reticulação obtida quando se utiliza somente o enxofre. Atualmente, há uma vasta gama de aceleradores que oferecem uma ampla faixa de velocidade de cura, tempo de pré-cura e propriedades finais. As classes de aceleradores mais importantes incluem as sulfenamidas, mercaptobenzotiazóis, tiurans e aminas [9].

Hertz [4] comenta que a reticulação de elastômeros ocorre por meio de um processo químico iniciado através de alguma forma de energia recebida. Esta ocorre entre dois sítios ativos estatisticamente favoráveis, sendo que estes estariam aptos a participar favoravelmente do processo através das seguintes configurações:

1. Inerente: ligações duplas nas cadeias diênicas elastoméricas;
2. Específica: ligações duplas da cadeia principal elastomérica através de cura por monômeros de sítios ativos;
3. Quimicamente Induzida: Sítios reativos criados na cadeia principal do elastômero pela saída de um ou mais átomos de hidrogênio ou de átomos halógenos.

Os sítios ativos são ligados entre si através de ligações covalentes por um ou mais dos mecanismos listados a seguir:

1. Ligações carbono-carbono na cadeia principal;
2. Inserção de agentes de reticulação, como por exemplo enxofre, entre os sítios reativos;
3. Inserção de monômeros di ou multifuncionais, como por exemplo acrilatos e fenóis, entre os sítios ativos.

As ligações cruzadas podem ser classificadas em:

1. Monossulfídicas (-C - S - C -): quando apenas um átomo de enxofre liga duas cadeias poliméricas através de duas unidades de isopreno. As pontes monossulfídicas são criadas utilizando-se doadores de enxofre (aceleradores orgânicos a base de sulfenamidas).
2. Dissulfídicas (-C - S₂ - C -): quando dois átomos de enxofre ligam duas cadeias poliméricas através de duas unidades de isopreno.
3. Polissulfídicas (-C - S_x - C -): quando mais de dois átomos de enxofre ligam duas cadeias poliméricas através de duas unidades de isopreno.

A energia necessária para a formação da ligação cruzada entre cadeias poliméricas varia com o tipo de ligação formada, que pode ser mono, di ou polissulfídica. Os valores das energias de ligação conforme o tipo de ligação cruzada estão mostrados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Valores de energia para as ligações cruzadas em elastômeros.

Tipo de Ligação Cruzada	Energia de Ligação (KJ mol ⁻¹)
-C – C-	351
-C – S – C-	285
-C – S – S – C-	267
-C – S _x – C-	< 267

As ligações dissulfídicas e polissulfídicas são consequência da relação entre o enxofre e acelerador utilizado. O percentual de reticulação por ligações monossulfídicas em função da razão entre o acelerador e o enxofre varia conforme pode ser visto na Figura 3.3 [4].

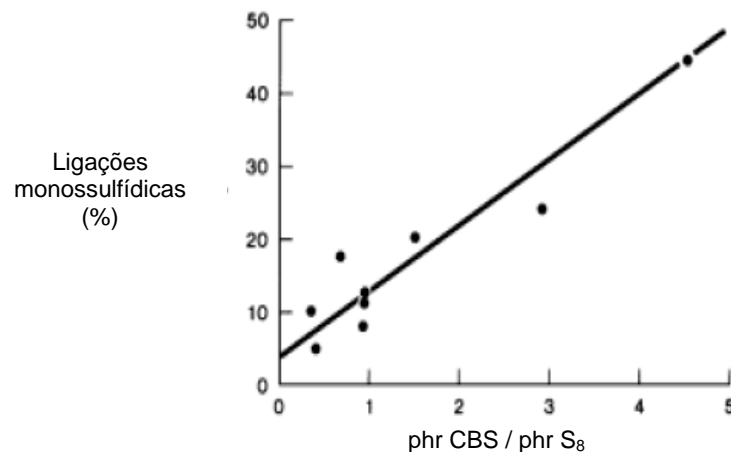


Figura 3.3 – Variação do percentual de ligações monossulfídicas com a razão acelerador/enxofre [7].

O comportamento do elastômero variará em função da natureza das ligações cruzadas formadas. O tipo, a densidade e a distribuição das ligações cruzadas são muito importantes na determinação das propriedades que o composto de borracha irá assumir. Com o aumento das ligações cruzadas a resistência à tração alcança um valor máximo e então começa a reduzir, enquanto que a resiliência continua a aumentar [4].

A densidade de ligações cruzadas total existente em um composto vulcanizado será dada pela soma das ligações mono, di e polissulfídicas. Conforme estudo realizado por Bin Chung [10], a razão entre as quantidades de enxofre e de acelerador de uma formulação elastomérica irão influenciar no sistema de

reticulação, bem como os tipos de ligações cruzadas (mono, di ou polissulfídicas). Os sistemas de reticulação, conforme rota geral mostrada na Figura 3.4, podem ser classificados de acordo com a razão enxofre/acelerador utilizado em:

- Sistema Convencional (C): rico em ligações polissulfídicas e com quantidades de ligações mono e dissulfídicas reduzidas, sendo a relação enxofre/acelerador de 1,5 a 10;
- Sistema Semi-Eficiente (SE): maior quantidade de ligações mono e dissulfídicas e quantidades menores de ligações polissulfídicas, sendo a relação enxofre/acelerador de 0,4 a 1,5;
- Sistema Eficiente (E): rico em ligações monossulfídicas, possuindo menores quantidades de ligações poli e dissulfídicas, sendo a relação enxofre/acelerador de 0,4 a 0,08.

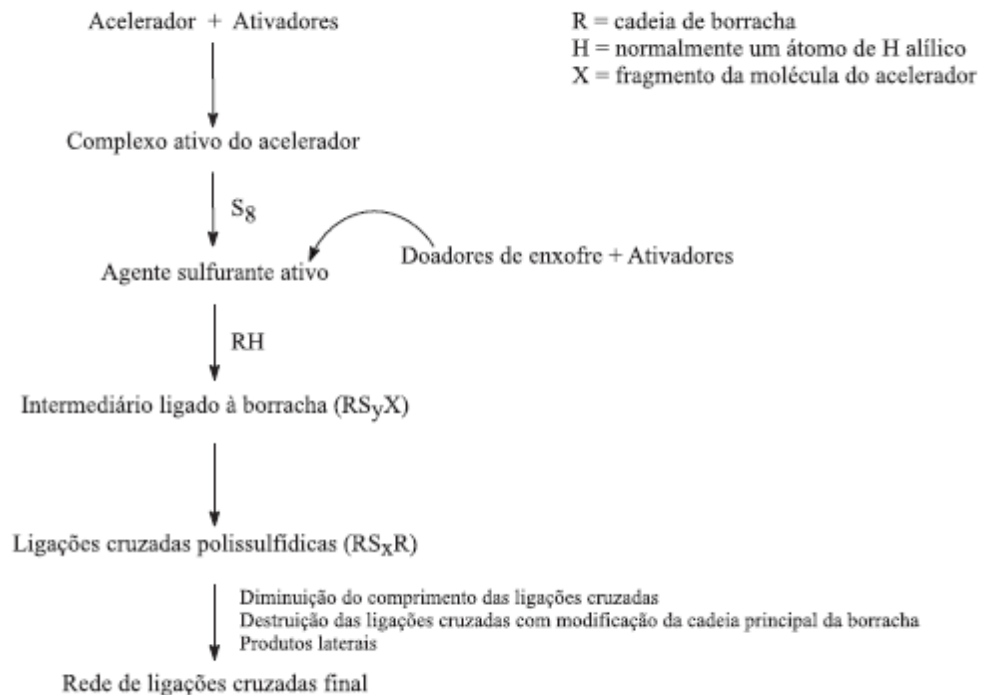


Figura 3.4 - Rota geral da formação de ligações cruzadas a partir do enxofre e acelerador [2].

A Figura 3.5 ilustra os diferentes tipos de ligações cruzadas através de um modelo esquemático.

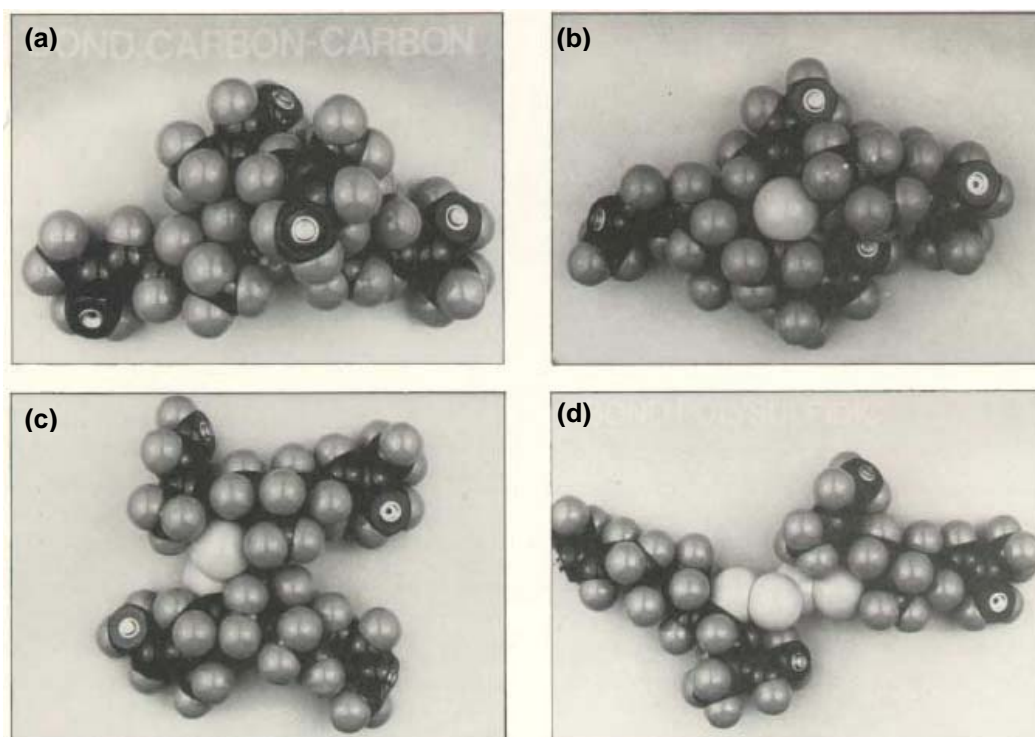


Figura 3.5 – Modelos conformacionais de segmentos de cadeia com ligação cruzada. (a) ligação carbono-carbono, (b) ligação com ponte monossulfídica, (c) ligação com ponte dissulfídica e (d) ligação com ponte polissulfídica [4].

Os sistemas caracterizados por uma quantidade de acelerador maior do que a quantidade de enxofre, também classificados como sistemas eficientes, propiciam a formação de ligações mono e dissulfídicas em grande quantidade. O aumento na quantidade de enxofre nestes sistemas promove um aumento também na quantidade de ligações polissulfídicas e no grau de reticulação. O aumento da quantidade de enxofre nas formulações resulta em menores tempos de cura e pré-cura. De acordo com a literatura, um aumento na quantidade de enxofre torna a cura mais rápida e este fenômeno é ainda dependente da razão acelerador/enxofre [11].

O aspecto borrachoso de um elastômero é dado pelas suas cadeias moleculares individuais. A característica de suportar às tensões aplicadas e impedir a deformação destes segmentos moleculares é dada através dos pontos de reticulação que unem estes segmentos de moléculas [4]. A Figura 3.6 ilustra os graus de liberdade de uma molécula de borracha natural, sendo representada pelos principais movimentos de rotação torcional e reduzidos graus para o estiramento e dobra da cadeia polimérica.

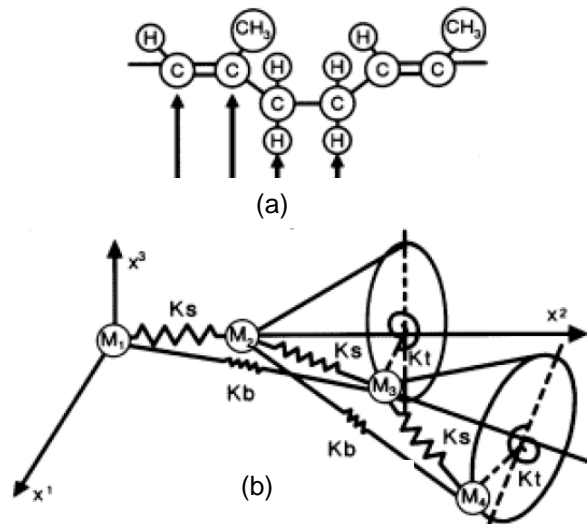


Figura 3.6 – Representação molecular (a) e modelo mecânico correspondente (b) dos movimentos de um segmento de Borracha Natural (K é a constante elástica representando as ligações químicas entre os átomos de carbono) [12].

Os polímeros que possuem anéis aromáticos na cadeia principal apresentam um grau de liberdade molecular menor que o de estruturas baseadas em moléculas lineares, sendo então menos elásticos, com menor mobilidade molecular. A Figura 3.7 mostra a representação molecular e o modelo mecânico de cadeias poliméricas com anel aromático.

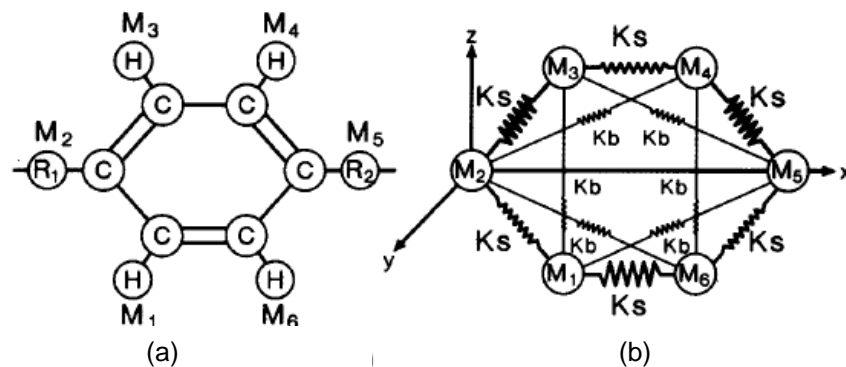


Figura 3.7 – Representação molecular (a) e modelo mecânico correspondente (b) dos movimentos de uma cadeia polimérica com anel aromático (K é a constante elástica representando as ligações químicas entre os átomos de carbono) [12].

A mobilidade das ligações cruzadas entre segmentos das cadeias do polímero diferem de acordo com o tipo da ligação cruzada formada. As ligações C-C possuem rotação limitada, as ligações do tipo C-S-C apresentam uma maior capacidade de rotação em virtude da ponte de enxofre, para as ligações C-S-S-C a rotação

aumenta e os movimentos lineares tornam-se restringidos e por último, para as ligações C-Sx-C a rotação e os movimentos lineares aumentam em virtude da formação de pontes polissulfídicas [4].

Um outro processo de reticulação de elastômeros, denominado cura peróxídica, ocorre quando a reticulação do polímero é feita através de peróxidos. As ligações cruzadas acontecem diretamente entre as cadeias do elastômero, não existindo outros átomos de ligação como no caso das pontes de enxofre. Os peróxidos promovem a reticulação tanto de elastômeros de cadeias saturadas quanto insaturadas e as ligações cruzadas ocorrem através de uma ligação carbono-carbono. Os peróxidos mais comuns são os de dicumila e de benzoíla. Este tipo de reticulação possui certa semelhança com as ligações cruzadas do tipo monossulfídicas, ou seja, predominantemente um sistema de reticulação eficiente. Um esquema da reação de reticulação por peróxidos pode ser observado na Figura 3.8.

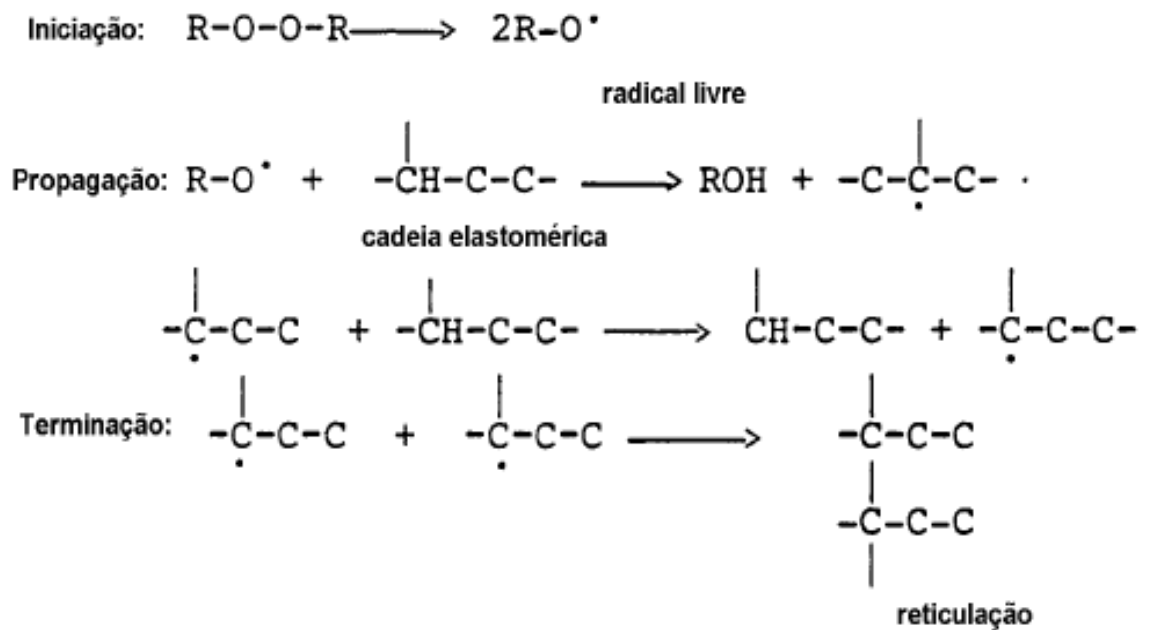


Figura 3.8 – Esquema simplificado do mecanismo de reticulação de cadeias por peróxidos [2].

A densidade de ligações cruzadas (d_r) pode ser estimada a partir de ensaios de inchamento em solvente, medindo-se a fração em volume de borracha presente na rede inchada (V_r), calculada pela equação A [13], onde M_f é a massa final (após

inchamento no solvente), M_i é a massa inicial (antes do inchamento em solvente), ρ_r é a densidade da borracha e ρ_s é a densidade do solvente.

$$V_r = \frac{M_f \times \rho_r^{-1}}{M_f \times \rho_r^{-1} + (M_i - M_f) \times \rho_s^{-1}} \quad (\text{Equação A})$$

Estudos realizados com diferentes composições elastoméricas à base de NR [10], tendo diferentes tipos de ligações cruzadas, mostram que sistemas de cura eficientes apresentam um menor grau de reticulação e, dependendo da relação enxofre/acelerador, chega-se a um grau de cura máximo.

Outra forma de se avaliar a densidade de reticulação de compostos elastoméricos é através de análise dinâmico-mecânica (DMA). Em estudo realizado com composições elastoméricas de NR [14] o módulo de armazenamento (E') foi diretamente proporcional ao aumento da densidade de reticulação do material. Além disso, o percentual de alongamento na ruptura avaliado em ensaio de tração vs deformação permite avaliar, comparativamente, a densidade de ligações cruzadas presentes na composição elastomérica.

A dr determina as propriedades físicas dos compostos elastoméricos. Uma maior densidade de ligações cruzadas está associada com um aumento da rigidez e diminuição de histerese. Existe uma densidade de reticulação ótima que resulta em uma maior vida em fadiga. A resistência máxima à fadiga parece ser resultado da competição entre o aumento de módulo, em virtude do aumento da densidade de reticulação e a capacidade do elastômero em reduzir a energia dissipada através do fenômeno da histerese. Ligações cruzadas de origem polissulfídica aparentemente conferem ao elastômero melhor performance em fadiga quando comparadas às ligações cruzadas monossulfídicas ou carbono-carbono (cura peroxídica). A superioridade das ligações polissulfídicas em relação às outras na fadiga é atribuída à capacidade destas absorverem as solicitações rompendo-se antes que a cadeia principal elastomérica (ligações carbono-carbono) se rompam e se refaçam novamente. A rigidez do composto tem um efeito direto na taxa de liberação da energia, dependendo se a deformação está sujeita ao controle da carga ou ao controle de deformação [15].

3.3.1 Influência do Tipo e da Densidade das Ligações Cruzadas

Conforme mostrado na seção 3.3, as ligações entre as cadeias afetam profundamente as propriedades mecânicas de um elastômero reticulado. O efeito pode ser sumarizado considerando-se primeiramente a densidade de ligações cruzadas e o tipo de ligação cruzada originada. A densidade das ligações cruzadas ou a sua concentração em uma rede elastomérica são descritas por Funke [16] de acordo com os seguintes termos:

- a) Massa molar crítica (M_c): massa média de uma cadeia polimérica conectada adjacente por duas ligações cruzadas. É a massa molecular existente entre dois pontos de reticulação da macromolécula polimérica;
- b) Densidade das Ligações Cruzadas (*Crosslink Density*): moles de unidades básicas reticuladas por unidade de peso do polímero reticulado;
- c) Grau de Reticulação (*Crosslink Degree*): razão entre os moles de unidades básicas reticuladas pelo número total de moles de unidades básicas;
- d) Índice de Reticulação: razão entre as unidades básicas reticuladas e as macromoléculas primárias lineares.

Diferentes investigações foram realizadas variando-se a massa molar média da unidade monomérica individual ou Unidade Constitutiva Repetitiva (CRU - *Constitutional Repeating Unit*). A variação do módulo de cisalhamento com a temperatura para diferentes M_c 's, estudada por Nielsen [17], pode ser vista na Figura 3.9. As observações deste autor confirmam as de Southern [18] as quais mostram a relação entre tensão de ruptura e M_c . Os valores mais interessantes de M_c estão tipicamente entre 8.000 e 10.000 g/mol, que corresponde a 114 a 142 CRU.

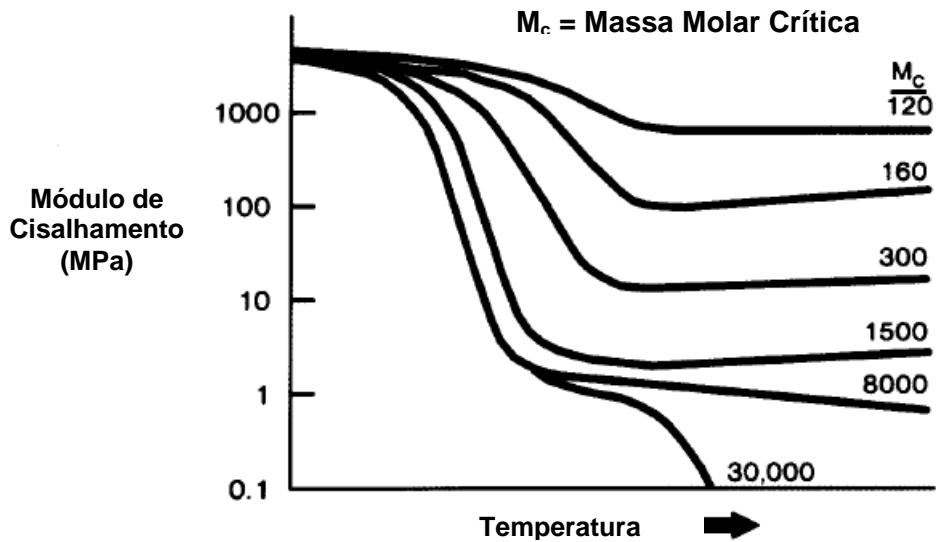


Figura 3.9 – Efeito da massa molar crítica e da temperatura no módulo de cisalhamento. Adaptado de [17].

A Figura 3.10 ilustra o efeito da densidade de reticulação nas propriedades de um elastômero. Coran [7] notou que o módulo estático aumenta proporcionalmente mais que o módulo dinâmico com o aumento da densidade de reticulação. O módulo dinâmico é uma composição entre as respostas elásticas e viscosas do material, enquanto que o módulo estático é medido apenas através de seu componente elástico. A reticulação altera o comportamento viscoso ou plástico do material para um comportamento elástico, indo de encontro ao que foi dito por Flory.

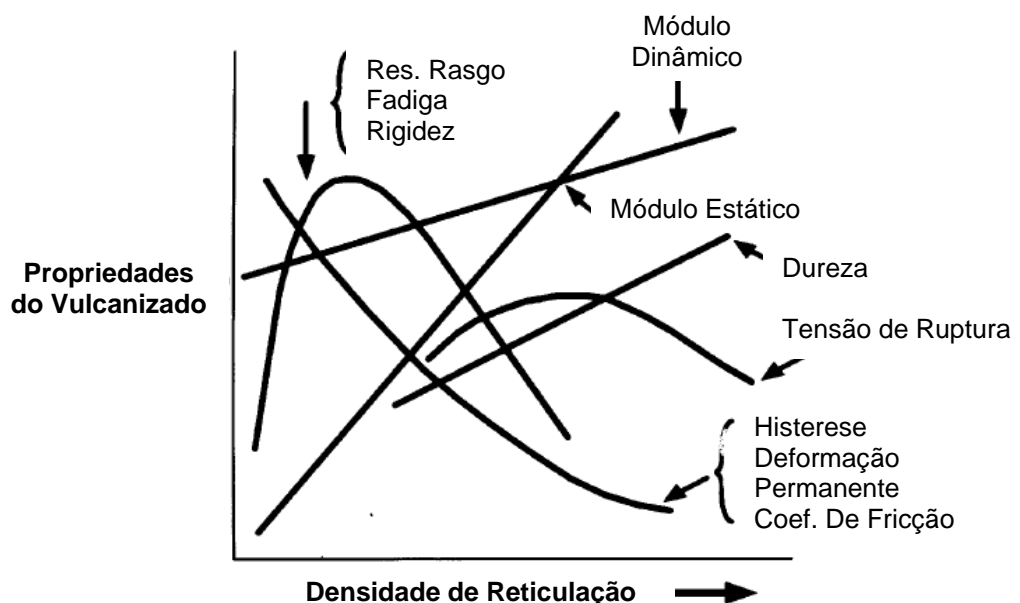


Figura 3.10 – Esquema gráfico simplificado do efeito da densidade de reticulação nas propriedades de elastômeros. Adaptado de [7].

Os efeitos da densidade de reticulação e da mobilidade molecular do tipo de ligação cruzada na tensão de ruptura para um elastômero de Borracha Natural podem ser vistos na Figura 3.11. Quando a massa molar crítica (M_c) de segmentos entre pontos de reticulação é elevada, as cadeias poliméricas maiores suportam a carga e a tensão aplicada, o que resulta em uma tensão de ruptura aparentemente mais elevada. A mobilidade da ligação cruzada (habilidade de se realinhar sob tensão aplicada) realça ainda mais a tensão de ruptura do material com o aumento de M_c . Verifica-se que dependendo do tipo de reticulação existe um valor ótimo de M_c . A ligação monossulfídica apresenta um valor de tensão de ruptura 30% inferior ao que se observa para as ligações polissulfídicas. Esse comportamento pode ser justificado pela mínima capacidade que a ligação monossulfídica possui em distribuir a deformação mecânica aplicada. O mesmo comportamento pode ser observado para as ligações C-C, no entanto para tensões ainda menores, em virtude da menor mobilidade que esta ligação possui frente as pontes sulfídicas.

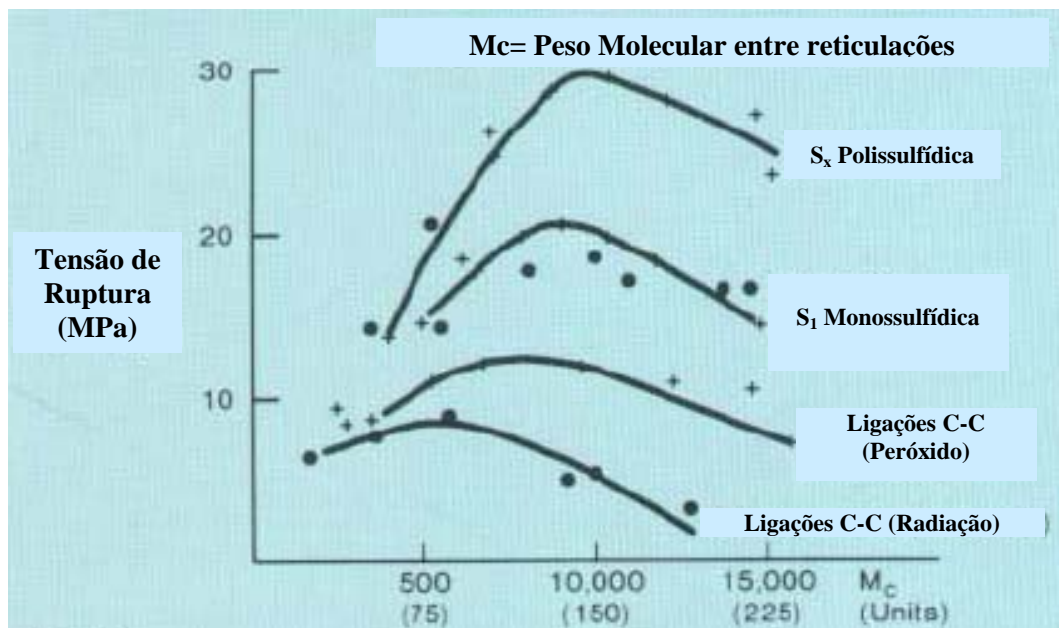


Figura 3.11 – Variação da tensão de ruptura em função da densidade de reticulação e tipo de ligação cruzada [7].

Os valores mais elevados de densidade de ligações cruzadas explicam a diminuição da tração e do alongamento na ruptura de compostos elastoméricos de Borracha Natural. Análises de DMTA de compostos de NR mostram valores mais elevados de módulo de armazenamento (E'), o que está relacionado ao maior número de ligações cruzadas formadas [14].

Estudos [13] mostram que variando-se o sistema e a densidade de reticulação em compostos de NBR/EPDM, pelo aumento da quantidade de enxofre nas formulações, aumenta-se também o grau de reticulação.

A dureza é proporcional à quantidade de ligações cruzadas formadas durante o processo de vulcanização, sendo assim é diretamente afetada pela quantidade de enxofre. Quanto maior for a quantidade de enxofre maior será a dureza e o grau de reticulação [9]. Sistemas de cura semi-eficientes, de uma maneira geral, apresentam dureza mais elevada enquanto que os sistemas convencionais apresentam menor dureza. A dureza está diretamente relacionada ao módulo elástico e ao comportamento viscoelástico do material [19]. O aumento da quantidade de enxofre nestes sistemas resulta numa pequena redução dos valores de tensão na ruptura, apesar de aumentar o grau de reticulação. Todos os sistemas de vulcanização aumentam a resistência à compressão quando é usada uma quantidade maior de enxofre. Esta tendência pode ser explicada pelo aumento da densidade de ligações cruzadas tornando maior a rigidez do vulcanizado. Porém, a resistência à compressão assim como outras propriedades mecânicas não são função apenas da densidade de ligações cruzadas, mas também do tipo de ligação formada. A característica deste sistema, em particular, é a formação de ligações mono e dissulfídicas, as quais são mais resistentes à compressão e à tração, mas por outro lado a deformação do vulcanizado nos testes de resistência à tração é reduzida. Conforme relatado na literatura [20,21], um aumento na quantidade de ligações polissulfídicas, resultante do aumento da quantidade de enxofre, reduz a estabilidade térmica do vulcanizado.

A reticulação afeta diretamente a transição vítrea e valores mais altos são observados quando uma quantidade maior de enxofre é empregada na composição do elastômero. Por exemplo em [9], a T_g dos compostos elastoméricos analisados foi mais alta para as formulações mais ricas em enxofre, como consequência não só do aumento do grau de reticulação mas também da formação de grupos heterocíclicos ao longo da cadeia elastomérica. Este fenômeno contribui para uma redução da mobilidade molecular da cadeia polimérica. Estudos através da análise reométrica de formulações elastoméricas mais ricas em enxofre mostram maiores valores para a diferença entre torque máximo e mínimo, que pode ser interpretado como um aumento no grau de reticulação. Esta tendência também foi observada para os valores de dureza e de resistência à compressão.

Um fenômeno interessante que ocorre com a Borracha Natural reticulada e reforçada com negro de fumo na temperatura ambiente é que quando submetida a um estiramento durante o alongamento do material, a borracha supostamente passa do estado amorfo para uma fase com região cristalina. Sendo assim, todas as suas propriedades mecânicas são alteradas [22].

Outro estudo com borracha natural vulcanizada com sistemas eficientes [10] mostra que a tensão de ruptura apresenta valores menores, quando comparada com a daquela com sistemas convencionais e semi-eficientes, o que provavelmente pode estar relacionado ao fato de que a maioria das ligações cruzadas no primeiro caso são monossulfídicas, as quais seriam menos flexíveis do que as ligações di ou polissulfídicas. Pela mesma razão verifica-se que os valores de alongamento são menores para os sistemas de reticulação eficientes. O sistema de reticulação possui grande importância na propriedade de propagação do rasgo, sendo que os sistemas eficientes possuem uma velocidade de propagação do rasgo duas vezes maior do que os demais sistemas (semi-eficiente e convencional).

Quanto a deformação permanente, melhores resultados são obtidos com o uso de sistema de reticulação eficiente, o que indica que pontos de reticulação monossulfídicos são muito mais estáveis. A Tabela 3.4 mostra o comparativo de algumas propriedades em função do tipo de sistema de cura utilizado na borracha natural.

Tabela 3.4 – Influência do sistema de reticulação na ordem de grandeza das propriedades de compostos de NR [10].

Propriedade	Eficiente	Semi-Eficiente	Convencional
CRI (Cure Rate Index)	Lento	Rápido	Médio
Dureza	Média	Alta	Baixa
Módulo em 300%	Baixo	Alto	Baixo
Tensão de Ruptura	Baixa	Alta	Média
Alongamento na Ruptura	Baixo	Médio	Alto
Tan δ	Alta	Baixa	Baixa
Deformação Permanente	Baixa	Média	Alta
Propagação de Calor	Baixa	Baixa	Alta

3.4 Propriedades Viscoelásticas dos Elastômeros

Composições elastoméricas, antes e após a vulcanização, têm comportamento intermediário entre o viscoso e o elástico, apresentando propriedades viscoelásticas. O conhecimento do perfil viscoelástico é muito importante para a avaliação do processamento, bem como das propriedades físicas dos elastômeros vulcanizados [23].

Na Figura 3.12 observa-se a resposta viscoelástica de um elastômero em um ensaio de reometria onde as duas componentes de torque, a elástica (S') e a viscosa (S''), compõem o torque complexo (S^*) do elastômero.

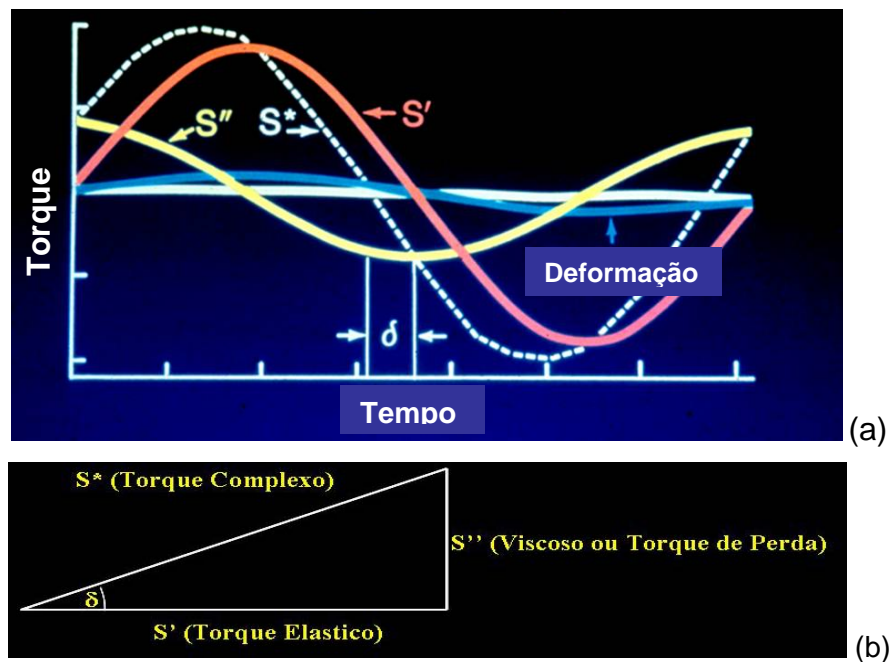


Figura 3.12 – Representação esquemática do torque e da deformação de um composto elastomérico durante ensaio de reometria (a). Componentes do torque complexo S^* , onde $\tan \delta = S''/S'$ (b).

Um dos métodos mais recentes para a determinação das propriedades reológicas de elastômeros vulcanizados é o teste dinâmico-mecânico ou oscilatório, onde as deformações oscilatórias permitem medir, separadamente, os elementos elástico e viscoso de um material viscoelástico, sendo considerado um método reológico universal [24].

De acordo com a literatura [25], a maioria dos elastômeros mostra comportamento viscoelástico linear para deformações inferiores a 14% (arco de 1°). O comportamento reológico na região viscoelástica linear é útil para detectar diferenças entre os polímeros, como distribuição de peso molecular e ramificações. Na região viscoelástica não-linear, o comportamento pode ser muito importante para avaliar o processamento do material [26]. Os polímeros, materiais de comportamento viscoelástico [27], têm características tanto de um sólido (elasticidade, resistência ao fluxo e estabilidade da forma) como de um líquido, tal como a viscosidade que depende do tempo, da temperatura e da tensão aplicada.

3.5 Fadiga e Envelhecimento Térmico de Compostos Elastoméricos

A análise de fadiga em elastômeros tem sido focada principalmente nos mecanismos de falha e no desenvolvimento de técnicas de predição da falha [28-38]. O trabalho de Rivlin e colaboradores [28] foi o que mais influenciou na mudança do conceito de falha por fadiga. Foi postulado que o rasgo em um elastômero reticulado não é dependente da forma ou da geometria do artefato. Este modelo foi baseado na teoria de falha de Griffith que descreve a propagação lenta de uma trinca como a conversão da energia elástica armazenada por volume para uma energia livre de superfície. Nesta teoria, mudanças na energia elástica armazenada em virtude de um aumento no tamanho de trinca é equilibrada pela energia utilizada para a formação de novas superfícies. Entretanto, Rivlin e colaboradores [28] postularam que sob as mesmas circunstâncias mudanças na energia elástica armazenada eram equilibradas por mudanças na energia interna, a qual era o trabalho despendido irreversivelmente em virtude de um aumento do tamanho de trinca. Segundo este critério da energia de rasgo, esta energia característica poderia ser encontrada experimentalmente em um artefato elastomérico reticulado podendo ser utilizada para prever a força requerida para rasgar parte do mesmo.

Greensmith [29] validou o critério da energia de rasgo no caso em que uma trinca ou um corte se faz presente em um corpo-de-prova deformado a partir de um alongamento induzido. A equação que rege o critério da energia do rasgo é dada pela equação B:

$$T = - \left(\frac{l}{t} \right) \left(\frac{\delta U}{\delta c} \right) \quad \text{(Equação B)}$$

Onde: T é a energia de rasgo característica, t é a espessura do corpo-de-prova, l é a deformação, C é o tamanho do rasgo e U é a densidade de energia elástica para a deformação imposta.

A Energia de rasgo é uma propriedade fundamental que rege a propagação de rasgo em material elastomérico. Por definição é a energia que é liberada pela área da superfície do rasgo formada. Considera-se energia de rasgo a força motriz para a propagação do rasgo. A propagação do rasgo por fadiga dinâmica também pode estar relacionada com a energia de rasgo. Resultados experimentais indicam que o valor da energia de rasgo, quando este ocorre em um elastômero, T_{cr} , é uma característica particular do material. Quando a energia de rasgo, T, atinge um valor crítico de T_{cr} , o crescimento do rasgo irá ocorrer [39]. A Energia de rasgo (T), é a taxa entre o decréscimo da energia elástica armazenada na peça (corpo rompido) e o incremento virtual da unidade de área da superfície rompida.

Gent e colaboradores [30] aplicaram o critério da energia de rasgo para descrever a relação existente entre o crescimento do rasgo e a fadiga. Eles verificaram que o critério de energia de rasgo era consistentemente aplicável para o crescimento de um rasgo promovido por fadiga dinâmica.

A vida útil de compostos elastoméricos de Borracha Natural sob fadiga mecânica foi investigada por Lake e colaboradores [31,32]. Eles verificaram que existe uma energia de rasgo crítica (T_{cr}), a partir da qual um rasgo mecânico-oxidativo pode ocorrer. Para energias abaixo deste ponto inicial, o crescimento do rasgo ou da trinca é atribuído unicamente ao ataque químico pelo ozônio. Em energias acima desta, o crescimento do rasgo por ciclo de fadiga rapidamente aumenta e alcança valores de alguns ângstrons por ciclo. Esta taxa de crescimento de rasgo compara o crescimento do mesmo, por ciclagem de fadiga, com a mesma escala que a das cadeias moleculares. Em um teste da fadiga, T_{cr} é um valor crítico mínimo de tensão em que o número de ciclos para a falha aumenta rapidamente. Esta tensão crítica constitui um limite para a fadiga do elastômero.

Parâmetros de teste, tais como taxa de deformação, temperatura e efeitos da oxidação têm sido estudados em conjunto com a propagação de trincas por fadiga

mecânica [33,34]. Young [35] demonstrou que com o aumento da energia de rasgo pode-se ter uma transição de moderadas taxas de crescimento de rasgo, em estado quase estacionário, para uma drástica propagação do rasgo. A elevação da temperatura aumenta geralmente a taxa de crescimento do rasgo em fadiga. O efeito oxidativo e ataque químico por ozônio afetaram consideravelmente a propagação do rasgo sob fadiga.

Recentemente, Bathias e colaboradores [36-39] em estudo sobre a fadiga em Borracha Natural e borrachas sintéticas, estabeleceram que a fadiga depende de três fatores básicos: da composição química, do ambiente e dos esforços mecânicos. Foi demonstrado que a temperatura diminui a vida útil por fadiga de compostos elastoméricos em virtude da aceleração das reações químicas de oxidação das cadeias elastoméricas. Além disso, foi verificada a ocorrência de cavitação no interior do corpo-de-prova devido a pressões hidrostáticas elevadas geradas pelas tensões estáticas e cíclicas aplicadas no elastômero (uma fase amorfa, viscosa, e outra “cristalina”, reticulada). Não é possível se fazer uma comparação da resistência à fadiga de elastômeros com outro tipo de material compósito por duas razões: a capacidade de deformação dos elastômeros é muito maior do que a de um material compósito e a estrutura molecular do elastômero passa por um efeito drástico quando submetido à fadiga. Em outras palavras, um composto elastomérico não é quimicamente estável quando submetido a esforços cíclicos, sendo que o dano que ocorre no material pela fadiga é uma combinação de dano mecânico, químico e térmico.

O princípio da energia de rasgo tem sido amplamente utilizado e aceito para se descrever o crescimento do rasgo por fadiga mecânica em elastômeros. Uma energia crítica de rasgo foi descoberta sendo que abaixo desta todo crescimento de rasgo se dá por oxidação das cadeias elastoméricas. O início da falha por fadiga e da propagação desta falha são dependentes da composição química do elastômero, do ambiente e das tensões aplicadas no material. O critério da energia de rasgo tem sido aplicado para o crescimento do rasgo e para a fratura da borracha natural [40-50]. Lake e colaboradores [40] mostraram que a taxa de crescimento do rasgo independe da geometria da amostra testada e que o tipo de deformação é expressa em termos de energia elástica.

Gent e colaboradores [43] notaram que nos compostos que possuem negro de fumo, a velocidade de propagação do rasgo é menor para uma determinada faixa de deformações acima da deformação crítica do que para os compostos sem carga de reforço. As cargas de reforço possuem efeito sobre a taxa de propagação do rasgo em NR, entretanto estas taxas de propagação não são somente uma função da energia elástica e sim também função das deformações aplicadas.

Rivlin e colaboradores [44] examinaram o efeito da relaxação da tensão na resistência de um elastômero frente ao rasgo. Eles observaram a configuração de um elastômero quando deformado sob dois diferentes aspectos. Estes dois estados ocorrem porque, sob uma grande tensão aplicada, a ruptura e a recombinação das ligações cruzadas podem ocorrer. Após a relaxação molecular, ambos estados configuracionais estão sob a forma não tensionada. Um estado configuracional está baseado na configuração original dos elastômeros, livre de deformações e tensões intra-moleculares, enquanto que o segundo estado configuracional está baseado em um estado de deformação, com tensões atuantes entre as moléculas elastoméricas. Quando as forças de deformação são removidas a rede elastomérica adotará um estado configuracional diferente do estado inicial estando entre os dois estados configuracionais moleculares, o deformado e o não deformado. O enfoque de Rivlin e colaboradores aborda o efeito da relaxação da tensão para o elastômero, no contexto da Energia de Rasgo, aplicado à suposição da teoria cinética da elasticidade da borracha [51].

A energia de rasgo crítica foi calculada utilizando-se a metodologia de Lake e colaboradores [40], sendo esta a energia requerida para romper um segmento molecular, supondo um elastômero isotrópico, este extender-se-ia ao máximo antes do seu rompimento. Assim, apenas uma ligação química é rompida, causando a falha, as demais ligações químicas presentes na rede polimérica estão estiradas próximas ao seu ponto de ruptura.

No estudo de Rivlin e colaboradores [44] foi observado que os segmentos moleculares possuem um elevado grau de anisotropia para a energia de rasgo característica, podendo ser predita em virtude da relação destes dois estados configuracionais da rede tridimensional molecular. Uma energia de rasgo maior pode ser observada no sentido paralelo ao da extensão/deformação quando comparado ao sentido perpendicular, quando o número de ligações por segmento da cadeia

polimérica foram aproximadamente iguais para os dois estados configuracionais. Entretanto, se o número de ligações por segmento molecular for maior quando o elastômero estiver sob um estado maior de tensão (deformado), a energia de rasgo será menor na direção paralela ao da extensão/deformação aplicada.

Ensaio de fadiga em compostos elastoméricos [52] mostraram que o módulo de armazenamento (E') e de perda (E'') e a tangente de delta ($\tan \delta$) decrescem com o tempo do ensaio, podendo decrescer significativamente durante os primeiros ciclos no caso de compostos carregados ou com carga de reforço. Esse fenômeno é conhecido como o efeito Mullins, devido ao alívio das tensões por uma dita “acomodação” molecular, resultante da interação da carga de reforço com as cadeias do elastômero em questão.

Para o elastômero EPDM foi verificado que o módulo complexo (E^*) durante a fadiga dinâmica não possui nenhum tipo de correlação com a vida útil do material. No entanto, a relação entre os módulos complexo inicial (E_0^*) e residual (E_R^*) possui relação com a fadiga do material, sendo que o fim de vida útil do material em teste se dá quando o módulo complexo (E^*) atinge aproximadamente 76% do seu valor inicial (primeiro ciclo de fadiga). Este comportamento pode ser observado indiferentemente quanto às condições do ensaio e geometria do corpo-de-prova testado.

O mesmo fenômeno pode ser observado com elastômero SBR reforçado. O módulo residual (E_R^*) dividido pelo módulo inicial (E_0^*) atinge uma variação de aproximadamente 71% quando o material atinge o colapso por fadiga dinâmica. Estes resultados podem nos fornecer uma medida da rigidez perdida quando um material elastomérico falha por fadiga dinâmica. Esta descoberta possui grande importância já que permite que se façam as devidas manutenções de componentes elastoméricos prevenindo sua falha e rompimento quando em serviço. Isso quer dizer que existe uma perda de rigidez específica para o componente elastomérico quando este colapsa por fadiga dinâmica, independente das cargas atuantes.

As propriedades físicas e mecânicas de elastômeros são alteradas pelo envelhecimento, que causa mudanças na estrutura ou na morfologia destes materiais [53]. O envelhecimento é um processo químico complexo que ocorre sob influência do calor, oxigênio, luz, ozônio e tensão mecânica, que resulta em modificações das propriedades químicas e físicas, as quais são tempo-dependentes.

Devido a sua importância prática, e também por ser facilmente controlado em condições de laboratório, o envelhecimento causado pela ação do calor é o mais estudado. O termo "envelhecimento" em composições de borracha está relacionado com a cisão molecular, que resulta em cadeias menores e em acréscimo do número de terminações de cadeia, e/ou em reticulação, que gera uma estrutura em rede fortemente ligada. Os dois principais processos de envelhecimento em elastômeros são a oxidação e a ozonólise. A oxidação envolve a reação de radicais livres com o oxigênio molecular e é acelerada pelo aumento de temperatura [53]. É importante considerar que, com a cisão das cadeias, a viscosidade decresce, mas no caso da reticulação, o material torna-se mais rígido. A combinação de ambos os fenômenos resulta na formação de microfissuras, tendo sido já comprovada a presença de alguns produtos oxigenados, mesmo antes que a cisão de cadeia ocorra [54]. Dois mecanismos de envelhecimento podem atuar, o do enfraquecimento da matriz elastomérica devido à cisão da cadeia principal da borracha e/ou o da formação de excesso de ligações cruzadas, que também contribui para a diminuição das propriedades analisadas [55,56].

Para a maioria das aplicações, a densidade de ligações cruzadas deve ser suficiente para manter a integridade mecânica da borracha, de tal forma que ela suporte carga e apresente recuperação após deformação. Porém esta densidade não deve ser elevada, imobilizando as cadeias poliméricas, o que leva a artefatos duros, quebradiços [57]. O decréscimo no valor do módulo após envelhecimento pode ser justificado com base no mecanismo de degradação de borrachas diênicas, que leva à despolimerização, isto é, ao enfraquecimento da matriz elastomérica causado pela cisão de cadeias e pelo aumento do número de ligações cruzadas [58].

3.6 Coxins de Motor

3.6.1 Definição e Características de um Coxim de Motor

Coxins de motor são peças automotivas que possuem a função de sustentar o motor ao chassi do veículo, conforme pode ser visto na Figura 3.13, e que devem absorver toda a característica cinética gerada por este quando em funcionamento.

Os coxins unem o motor ao chassi do veículo de forma que não haja contato direto entre os mesmos, evitando assim a transferência de vibrações do motor para a estrutura do veículo, o que gera ruído e desconforto ao usuário (passageiro). Os coxins de motor são itens de suma importância na estruturação de automóveis, caminhonetes, caminhões, ônibus e demais veículos de locomoção motorizados.

Por um lado, um sistema de coxins com rigidez alta é desejável para limitar o movimento do motor, porém, para minimizar a transmissão das vibrações do motor para dentro do corpo do veículo, um sistema de coxins tão elástico quanto possível é necessário. Durante a evolução de projeto deverá haver um balanço entre estes dois requisitos contraditórios. Por meio de cálculos e experimentos pode-se ter conhecimento do comportamento do sistema de coxim de motor e do veículo como um todo, de modo que esse compromisso possa ser alcançado [59].

3.6.2 Propriedades Avaliadas em Coxins de Motor

Várias propriedades devem ser avaliadas para o desenvolvimento de um sistema de coxim de motor, como por exemplo dureza, tensão de ruptura e alongamento antes e após o envelhecimento. A deformação permanente sob compressão é outra propriedade mecânica de interesse, uma vez que o material pode sofrer fluência, acarretando em uma deformação da sua configuração inicial.

Outra propriedade física avaliada, é a deflexão frente ao carregamento (força) aplicado. A partir deste ensaio pode-se calcular a constante elástica do material (K), através da declividade da curva Tensão vs. Deformação obtido no experimento. As curvas de tensão aplicada e deformação devem ser avaliadas, pois estas representam o peso estático do motor naquele ponto de fixação. Para uma dada força atuante tem-se uma determinada deformação, que depende diretamente da rigidez do composto elastomérico.

As duas principais características de interesse em um sistema de coxins de motor são o conforto (amortecimento de vibrações e ruídos) e a durabilidade (vida útil). Para que essas características estejam presentes no sistema de amortecimento de vibrações e impactos causados pelo motor do veículo automotivo, os coxins de motor devem ser “macios” (baixa rigidez) o suficiente e ao mesmo tempo devem

possuir elevado módulo e resistência à fadiga dinâmica, para que apresentem uma ótima performance em uso.

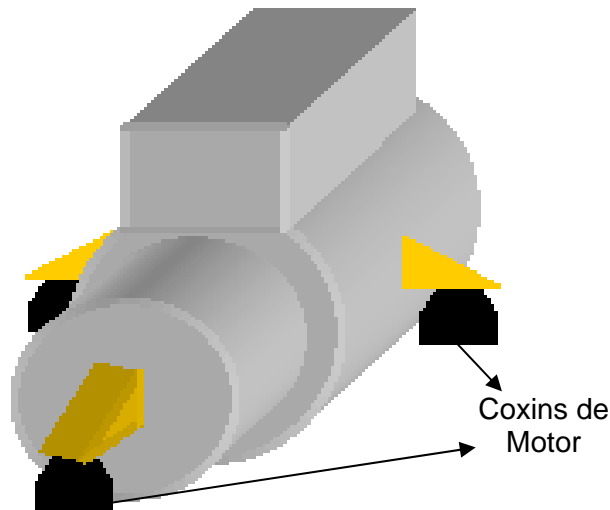


Figura 3.13 – Desenho esquemático de um motor sustentado por coxins em três pontos de fixação.

As propriedades dinâmicas podem ser correlacionadas com a rigidez e o comportamento viscoelástico frente à aplicação de um carregamento (força) sob um sinal senoidal e frequência determinada. As propriedades obtidas através dos ensaios dinâmico-mecânicos são a rigidez dinâmica (K^*), em N/mm^2 , o ângulo de perda (*Phase Angle*), em graus e o coeficiente de amortecimento (C), em $N.s/mm$. A durabilidade (fadiga dinâmica) e a histerese da peça durante o ensaio de fadiga também são avaliadas.

Estudos realizados [60] comprovam que a rigidez dinâmica (K^*) possui influência direta no isolamento de ruído e na absorção de vibrações geradas pelo motor do veículo. Esta propriedade está diretamente relacionada ao módulo de armazenamento (E') do material elastomérico. A Figura 3.14 ilustra a tensão aplicada e a resposta obtida em um ensaio dinâmico-mecânico realizado em um artefato elastomérico. Neste tipo de ensaio, observa-se a resposta do material frente ao seu comportamento viscoelástico, respondendo elástica e plasticamente à força aplicada. A resposta elástica do material é defasada em relação a deformação pela tensão aplicada, sendo esta defasagem caracterizada pelo ângulo de fase.

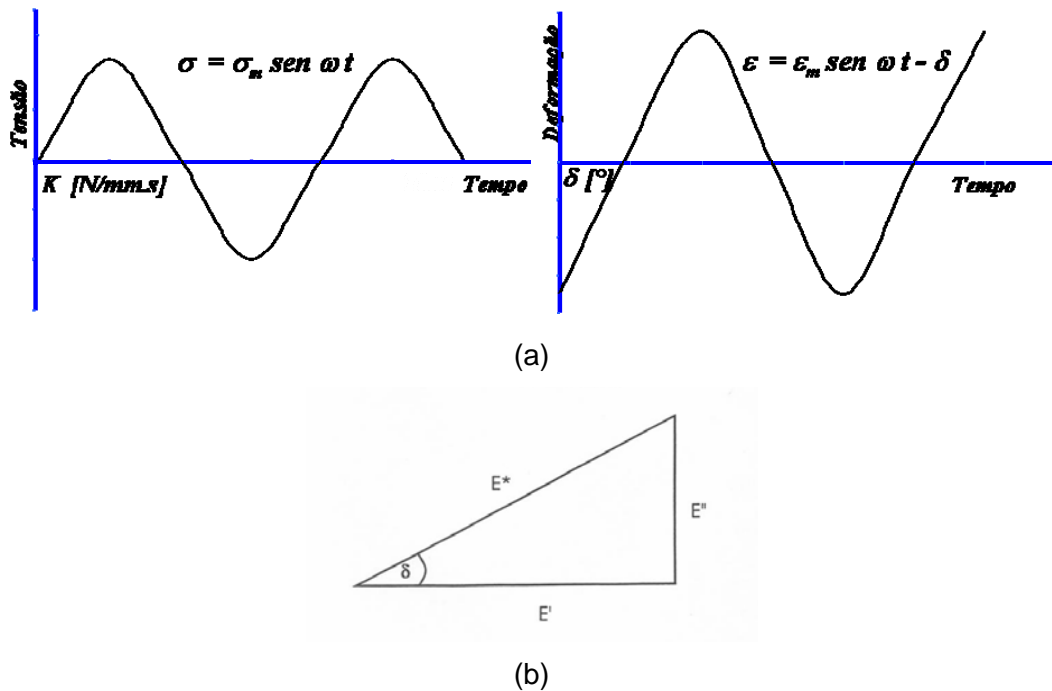


Figura 3.14 – Gráfico da tensão aplicada e resposta de uma peça elastomérica em ensaio dinâmico-mecânico (a) e componentes do módulo elástico complexo (E^*) (b), onde $\text{Tan } \delta = E'' / E'$.

Assim como o ensaio dinâmico de caracterização reológica de um material, onde observa-se uma defasagem da resposta do material em relação à tensão aplicada, observa-se duas componentes para a resposta do elastômero, a componente elástica e a viscosa. Sendo assim, o módulo complexo (E^*) do material é composto pelo módulo elástico (E') e pelo módulo de perda (E''). O módulo complexo é dado pela raiz quadrada da soma dos quadrados das componentes elástica e viscosa do material. As mesmas componentes observadas para o torque complexo podem também neste caso ser aplicadas.

Com o auxílio de equipamentos adequados, outras propriedades podem ser mensuradas em compostos elastoméricos, tais como a energia dissipada, a energia armazenada e a perda específica da energia armazenada por ciclo. As avaliações são feitas em corpos-de-prova simulando-se os trabalhos exercidos pelo componente automotivo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais Utilizados

Neste trabalho foram utilizados os seguintes produtos:

- Borracha natural SMR-L (produzido na Malásia);
- Agente peptizante Struktol A 86 (Struktol);
- Auxiliar de fluxo Fluxtec 32 (Proquitec);
- Antiozonante Santoflex 6 PPD (Flexsys);
- Antioxidante Naugard Q (Chemtura);
- Ativador de cura Estearina (Ceralit);
- Ativador de cura óxido de zinco (Slim);
- Cera antiozonante Prozone (Proquitec);
- Antiozonante Flexzone 3C (Chemtura);
- Auxiliar de processo PBLH (Petroflex);
- Carga reforçante negro de fumo Furnex 1001 (Columbian);
- Agente de cura Enxofre (Intercup);
- Acelerador de cura CBS (N-ciclo hexil-2 benzotiazol sulfenamida). Vulkacit CZ, (Lanxess);
- Agente de cura peróxida Bisfenol F 50 S (Bis(ter-butil peroxi isopropil)benzeno) (Retilox);
- Primer para elastômero de borracha natural ND05 (Chemlok);
- Adesivo para elastômero de borracha natural ND 14 (Chemlok).

4.2 Equipamentos e Dispositivos Utilizados

Neste trabalho foram utilizados os seguintes equipamentos e acessórios:

- Misturador interno Banbury (Copé);
- Misturador aberto cilindro (Copé);
- Prensa hidráulica (Copé);
- Reômetro de cavidade oscilante MDR 2000 (Alpha Technologies);
- Estufa de ar circulante (Sanchis);
- Dispositivo para teste de deformação permanente (Dana);
- Máquina Universal de Ensaio para elastômeros (Kratos);
- Máquina Universal de Ensaio para elastômeros (EMIC);
- Máquina de Testes de Materiais (MTS - Material Testing System);
- Equipamento de Análise Térmica TGA (T.A. Instruments);
- Equipamento de Análise Mecânico-Dinâmica DMA (T.A. Instruments);
- Vazadores de corpos-de-prova de borracha padrão DIN (Dana);
- Molde de transferência de borracha (Dana);
- Substrato metálico em aço parafuso classe 8.8.

4.3 Preparação dos Compostos Elastoméricos

A preparação dos compostos de borracha natural foi feita em misturador interno e externo. Primeiramente, foi preparado no Banbury (misturador interno) um *master batch* a partir do polímero base, carga de reforço, óleo, auxiliares de processamento e demais ingredientes da formulação, excetuando-se os agentes de cura e aceleradores. Numa segunda etapa foi adicionado ao *master batch*, em um misturador externo (cilindros) o agente e o acelerador do processo de reticulação.

Assim, para a mistura dos componentes da formulação à base de borracha natural, seguiu-se as seguintes etapas:

- a) Mastigação e plastificação da borracha natural: mastigação do elastômero em Banbury com o auxílio de agente peptizante e adição dos auxiliares de

processo, carga de reforço e agentes de proteção (antiozonante). A mistura é realizada até completa incorporação e homogeneização do composto;

- b) Plastificação do master batch em cilindro misturador: obtenção de uma banda do composto no misturador aberto, após passar o mesmo pelo cilindro de 3 a 6 vezes (até o composto estar bem plastificado), possibilitando que o mesmo seja processado nas fases subseqüentes;
- c) Incorporação do acelerador e do agente de reticulação: na banda do composto no misturador aberto foi adicionada toda a quantidade do *batch* de acelerador e o composto foi retirado do cilindro quando não se verificou mais a presença de material não incorporado;
- d) Homogeneização do composto: o composto foi passado pelo cilindro de 6 a 8 vezes para total homogeneização;
- e) Retirada do composto do cilindro: após obtenção de uma banda homogênea do composto no cilindro, foi feito um corte nesta para retirá-la do cilindro misturador.

Quanto a nomenclatura utilizada para os compostos desenvolvidos, esta foi relacionada aos dois grupos de compostos reticulados por enxofre. Os compostos com menor teor de enxofre foram denominados de uma forma geral 2Sx, sendo 2S a quantidade em phr de enxofre e o x a razão de enxofre/acelerador. Nos compostos com alto teor de enxofre 4Sx, 4S é a quantidade em phr de enxofre. O composto com sistema de cura peroxídica foi denominado PEROX.

A Tabela 4.1 mostra as formulações elastoméricas preparadas no presente estudo, sendo a formulação 2S1,33 a do composto de referência, atualmente utilizado na fabricação de peças técnicas automotivas, mais precisamente em coxins de motor. A formulação 2S1,33 é à base de borracha natural, tendo carga de reforço (negro de fumo), auxiliares de processo (óleo e ceras), antiozonantes e antioxidantes. O sistema de cura é composto por enxofre, óxido de zinco e acelerador de vulcanização. A relação entre enxofre e acelerador é de 1,33. As demais formulações são derivações da formulação 2S1,33 no que diz respeito ao sistema de cura, nas quais se variou a quantidade de enxofre e de acelerador de reticulação.

Tabela 4.1 - Formulações elastoméricas a base de Borracha Natural

COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS		2S1.33	2S2	2S4	2S6	4S1,33	4S2	4S4	4S6	PEROX
COMPONENTE	MATÉRIA-PRIMA	Quantidade (phr)	Quantidade (phr)	Quantidade (phr)	Quantidade (phr)	Quantidade (phr)	Quantidade (phr)	Quantidade (phr)	Quantidade (phr)	Quantidade (phr)
Elastômero	Borracha natural SMR-L	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Agente peptizante	Renacit VII	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Auxiliar de fluxo	Flutec 32	2	2	2	2	2	2	2	2	---
Antiozonante	Santoflex 13	2	2	2	2	2	2	2	2	---
Cera protetiva	Naugard Q	1	1	1	1	1	1	1	1	2
	Mobilwax	2	2	2	2	2	2	2	2	3
Antiozonante	Flexone 3C	2	2	2	2	2	2	2	2	---
Auxiliar de processo	Polibutadieno Líquido Hidroxilado (PBLH)	7	7	7	7	7	7	7	7	7
Carga reforçante	Negro de Fumo Spheron 5000	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Agente de cura	Estearina	2	2	2	2	2	2	2	2	---
	Óxido de Zinco	10	10	10	10	10	10	10	10	8
Agente de cura	Batch Enxofre	4	4	4	4	8	8	8	8	---
Agente acelerador	Batch CZ	3	2	1	0,67	6	4	2	1,3	---
Agente de cura Peroxidica	Bisfenol 50S	---	---	---	---	---	---	---	---	5,5
Estearato de zinco	Estearato de Zinco	---	---	---	---	---	---	---	---	2
Total (phr)		150	149	148	148	157	155	153	153	143

4 phr Batch enxofre equivale a 2 phr de enxofre e 3 phr Batch Acelerador (CZ) = 1,54 phr de acelerador de cura CBS.

4.4 Obtenção dos Corpos-de-Prova

Para os ensaios dinâmico-mecânicos e de fadiga, que na prática são realizados diretamente na peça de estudo (coxim de motor), precisou-se desenvolver um corpo-de-prova (Figura 4.1) o mais próximo possível daquele utilizado no coxim de motor, empregado em um veículo.

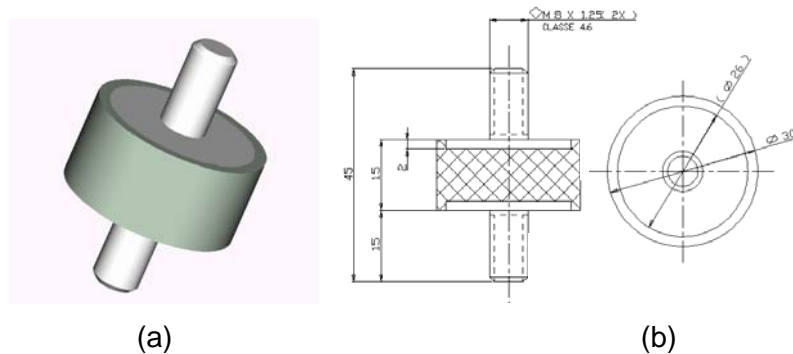


Figura 4.1 - Imagem (a) e croqui (b) do corpo-de-prova utilizado para ensaios dinâmico-mecânicos.

A Figura 4.2 mostra o desenho do tipo de coxim de motor, objeto de estudo, no qual é utilizado um composto de borracha natural (NR) com o objetivo de amortecer o impacto e transferência de vibrações entre o motor e a estrutura de um veículo. O coxim é constituído por um suporte de alumínio e no seu interior um tubo metálico, sendo estas partes unidas pelo composto vulcanizado de NR. O coxim de motor, de acordo com a montadora do veículo, suporta as seguintes solicitações quando em teste de durabilidade em bancada (fadiga):

- Pré-carga: 518 N;
- Carga atuante: +/- 2436 N (compressão / tração);
- Freqüência de ensaio: 3 Hz (fadiga) e 15 Hz (avaliação de propriedades de conforto);
- Sinal de onda: senoidal;
- Amplitude de deslocamento (motor do veículo em “marcha lenta”): +/- 0,5 mm.

Onde a pré-carga é o peso que o motor exerce sobre o coxim, neste determinado ponto de apoio (neste caso, o motor possui quatro pontos de fixação, ou seja, quatro coxins de motor). As freqüências de 3 Hz e 15 Hz representam, respectivamente, a média das freqüências para as solicitações contínuas de fadiga mecânica (dados obtidos por instrumentação de veículo em campo de provas) e a freqüência do sistema motor e chassi em “marcha lenta”.

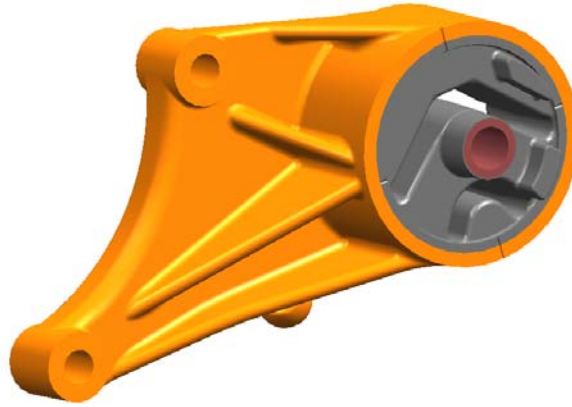


Figura 4.2 - Imagem do coxim de motor de carro de passeio.

Todos os corpos-de-prova foram moldados pelo processo de prensagem por transferência de material no interior da cavidade. Os equipamentos utilizados foram uma prensa hidráulica e moldes específicos para se dar a forma desejada aos corpos-de-prova. Os principais parâmetros (tempo e temperatura) utilizados para a cura dos compostos elastoméricos foram estabelecidos após interpretação das curvas reométricas de cada composto em estudo, buscando-se atingir o T_{90} (estado de cura onde se tem reticulação de 90% do composto elastomérico) de cada formulação. A Tabela 4.2 mostra o tempo e a temperatura utilizados para a reticulação dos compostos elastoméricos utilizados neste estudo.

Tabela 4.2 – Tempo e temperatura utilizado para a reticulação dos compostos de Borracha Natural.

Composto	Temperatura (°C)	Tempo (minutos)
2S1,33	170	8
2S2	170	8
2S4	170	11
2S6	170	12
4S1,33	170	8
4S2	170	8
4S4	170	10
4S6	170	11
PEROX	200	10

Quanto aos valores para as solicitações a serem aplicadas nos testes dos ensaios dinâmicos e de fadiga, estes foram adequados às novas dimensões do

corpo-de-prova sugerido, mantendo-se a frequência e o tipo de sinal de onda. As novas condições de carregamento serão mostradas, nos tópicos que relacionam os ensaios dinâmicos e de fadiga.

4.5 Caracterização dos Compostos Elastoméricos

4.5.1 Análise Reológica

O comportamento reológico dos compostos foi avaliado com o auxílio de um reômetro de cavidade oscilante, equipamento MDR 2000, da marca Alpha Technologies (Figura 4.3). O torque mínimo e máximo, a taxa e o tempo necessário para 90% de reticulação (TC_{90}) foram avaliadas. Os ensaios foram realizados sob uma temperatura de 190°C por três minutos.

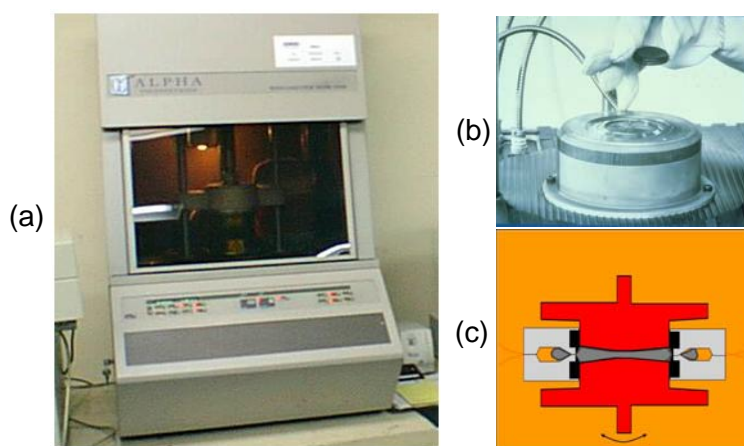


Figura 4.3 – (a) Reômetro MDR 2000 da Alpha Technologies. (b) Detalhe da cavidade de disco oscilante e (c) Esquema do perfil do interior da cavidade do disco contendo amostra de teste.

4.5.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica das misturas elastoméricas foi avaliada através de ensaios termogravimétricos (TGA - Thermalgravimetric Analysis). Os ensaios foram realizados sob atmosfera de N_2 e ar, com uma taxa de aquecimento de 20°C por minuto, de 23°C a 950°C.

4.5.3 Geração de Calor - *Heat Build Up (HBU)*

A geração de calor nos compostos elastoméricos foi avaliada conforme norma ASTM D623 [61], sendo determinada a energia dissipada sob a forma de calor.

4.5.4 Ensaio de Dureza

O ensaio de dureza Shore A foi realizado conforme norma GME 60252 [62]. Para o ensaio de dureza após envelhecimento, de acordo com a norma GM 60258C3 [63]. O corpo-de-prova utilizado para este ensaio segue a norma DIN 53505 [64] e o equipamento utilizado foi um Durômetro de mão (Figura 4.4) do fabricante Teclock.

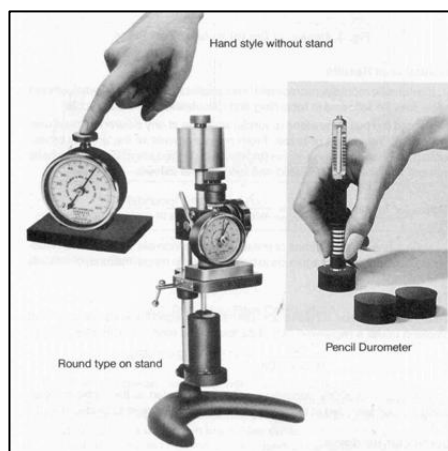


Figura 4.4 – Tipos de Durômetro Shore A de mão e de bancada.

4.5.5 Ensaio de Tração

As curvas de tensão versus deformação foram obtidas com o auxílio de uma máquina universal de ensaios da marca EMIC (Figura 4.5), de acordo com a norma ASTM D412-92 [65]. O método permite avaliar comparativamente o módulo elástico em 100% e 300% de alongamento e o módulo de Young (módulo elástico caracterizado na região de baixa deformação).

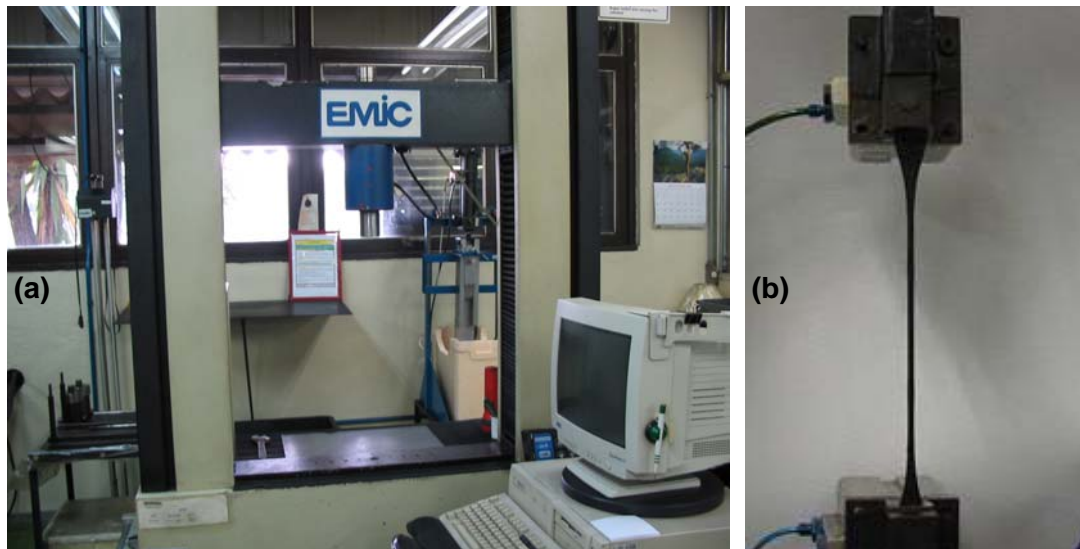


Figura 4.5 - Máquina Universal de Ensaios da marca EMIC (a) e corpo-de-prova em ensaio (b).

Os ensaios para a obtenção da tensão de ruptura e alongamento na ruptura foram realizados conforme a norma GME 60257 [66] com o auxílio de uma máquina universal de ensaios da marca Kratos e corpo-de-prova definido pela norma DIN 53504-S2 [67].

4.5.6 Ensaio de Deformação Permanente sob Compressão

A deformação permanente sob compressão dos compostos elastoméricos foi avaliada de acordo com a norma de testes GME 60250-C [68] em um dispositivo conforme mostrado na Figura 4.6. O corpo-de-prova utilizado seguiu a norma ASTM D 395-B [69]. A temperatura utilizada para os ensaios foi de $100 \pm 2,5^\circ\text{C}$ e tempo de deformação foi de 24 horas.

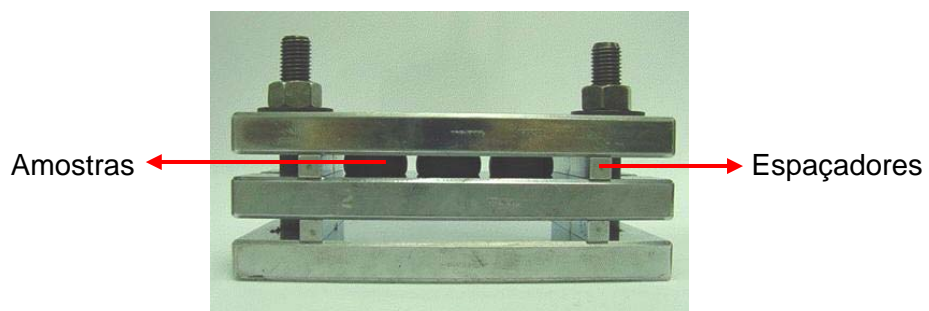


Figura 4.6 - Dispositivo para teste de DPC.

4.5.7 Ensaio de Envelhecimento Térmico

Os testes para avaliação das propriedades de dureza, tensão de ruptura e alongamento na ruptura após envelhecimento ao ar foram realizados de acordo com a norma GME 60258 C3 [63]. As condições de envelhecimento foram de 168 horas em estufa de ar circulante sob uma temperatura de $100^{\circ}\text{C} \pm 3$ Kelvin. O tipo de corpo-de-prova utilizado para este ensaio foi o mesmo utilizado para os ensaios de tensão de ruptura e alongamento na ruptura.

4.5.8 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica dos compostos foi realizada em um equipamento da T.A. Instruments, para avaliar os módulos de armazenamento elástico (E') e de perda (E'') dos compostos elastoméricos quando submetidos à compressão. Para esta análise, utilizou-se corpos-de-prova com formato cilíndrico com as dimensões aproximadas de 6,3 mm de diâmetro e 1,9 mm de altura. A rampa de aquecimento foi até 28°C mantendo-se uma isoterma de temperatura.

Também se avaliou a temperatura de transição vítrea (T_g) dos compostos pelo modo de tração com deformação de $10\ \mu\text{m}$ e frequência de 1 Hz, sendo a rampa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera de N_2 . As dimensões do corpo-de-prova utilizado foram de 8,2mm x 4,4mm x 0,4mm.

4.5.9 Análise Dinâmico-Mecânica (MTS)

Ensaio dinâmico-mecânico realizado na máquina universal de ensaios MTS (Figura 4.7) são testes típicos realizados em coxins de motor. As propriedades avaliadas neste teste são a rigidez dinâmica (K^*) em $[\text{N}/\text{mm}\cdot\text{s}]$, o ângulo de fase em $[\text{°}]$, o coeficiente de amortecimento (C) em $\text{N}/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$, a tangente de delta ($\text{Tan } \delta$) adimensional, o módulo elástico de armazenamento (E') em $[\text{N}/\text{mm}^2]$, o módulo elástico de perda (E'') em $[\text{N}/\text{mm}^2]$, a energia elástica armazenada (W_s) em

[N.mm/mm³], a energia dissipada (W_d) em [N.mm/mm³] e a perda de energia elástica armazenada (W_d/W_s) em percentual. A avaliação destas propriedades foi feita comparativamente entre os compostos de NR durante o ensaio de fadiga, sob temperatura de 50°C, registrando-se as respectivas propriedades no início do teste e antes da ruptura do corpo-de-prova. Mantêve-se como referência a formulação 2S1,33, atualmente utilizada em coxim de motor, objeto deste estudo. Os desvios padrão das propriedades dinâmico-mecânicas avaliadas estão no Anexo I.

O corpo-de-prova (Figura 4.1), especialmente desenvolvido para os ensaios dinâmico-mecânicos, foi submetido a uma força controlada sob determinada frequência. Os parâmetros de ensaio foram originados a partir das informações passadas pela montadora (vide tópico 4.4 deste capítulo) e seguem normas de ensaio conforme GME 60237 [70]. Os principais parâmetros de teste utilizados foram:

- Vetor da Carga (força): Vertical,
- Aplicação da Carga: (+) Compressão / (-) Tração
- Pré-carga (compressão): +172 N,
- Frequência: 15 Hz,
- Amplitude de deslocamento: $\pm 0,5$ mm.



Figura 4.7 - Equipamento de ensaios dinâmico-mecânicos da marca MTS.

4.5.10 Ensaio de Fadiga

Os ensaios de fadiga foram realizados em um atuador uniaxial hidráulico da marca MTS e monitorados com o equipamento MTS-Flex Test (Figura 4.8), onde buscou-se adequar as solicitações verticais (forças e deslocamentos) suportadas pela peça (coxim de motor). As solicitações impostas na peça (coxim de motor) quando em uso foram adaptados para as dimensões do corpo-de-prova utilizado para o ensaio. As forças atuantes foram redimensionadas em virtude da geometria do corpo-de-prova, levando-se em consideração a seção transversal (área) de borracha da peça, correlacionado esta com a seção transversal (área) de borracha do coxim de motor. Os mesmos níveis de tensão suportados pelo coxim de borracha foram aplicados no corpo-de-prova.

Para este ensaio, utilizou-se o mesmo tipo de corpo-de-prova utilizado nos ensaios dinâmico-mecânicos.

Para este experimento os parâmetros de teste utilizados foram:

- Pré-carga: +172N (vetor vertical, força de compressão);
- Carga atuante: +/-808N (vetor vertical, força de compressão (+) / tração (-));
- Tipo de sinal: senoidal;
- Frequência: 3Hz
- Temperatura de ensaio: 50°C
- Critério da Falha: Ruptura total do corpo-de-prova.

A temperatura do ensaio foi de 50°C a fim de se acelerar o ensaio de durabilidade (fadiga) do componente em estudo.

As propriedades de rigidez dinâmica (K^*), ângulo de fase (Ph), coeficiente de amortecimento (C), tangente de delta ($Tan \delta$), módulo elástico de armazenamento (E'), módulo elástico de perda (E''), energia elástica armazenada (W_s), energia dissipada (W_d) e perda de energia elástica armazenada (W_d/W_s) foram avaliadas e registradas ao longo do teste de fadiga para acompanhamento e observação do comportamento das mesmas.

Na figura 4.8 é mostrado o equipamento MTS 810-Flex Test durante um ensaio de fadiga e caracterização dinâmico-mecânica.

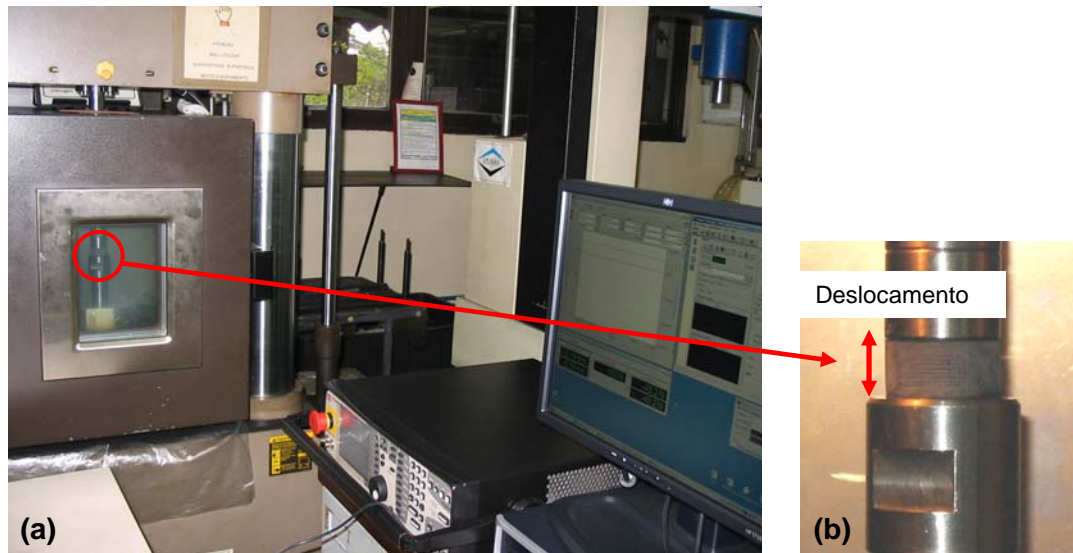


Figura 4.8 – Equipamento MTS 810-Flex Test e atuador mecânico em câmara climatizada (a). Detalhe do atuador com corpo-de-prova fixado no dispositivo de teste (b).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho foi objeto de estudo o composto de NR, cuja formulação base ou de referência já é atualmente utilizada na produção industrial de coxins de motor. Neste estudo os únicos componentes que foram variados foram os do sistema de cura à base de enxofre, ou seja, a composição relativa entre estes. Comparativamente foi avaliada uma composição de NR com cura peroxídica. Com a variação da relação enxofre/acelerador, se buscou alterar o tipo de ligações predominantes, ou seja, pontes de enxofre mono, di e polissulfídicas.

Para avaliação qualitativa da densidade e tipo de reticulação dos compostos elastoméricos utilizados no estudo, foram analisadas as propriedades de interesse em elastômeros utilizados em coxins. Conforme já conhecido [7,14], o módulo elástico ou de armazenamento e o alongamento na ruptura podem servir como uma ótima referência para avaliação comparativa da densidade de reticulação de compostos elastoméricos. Estas propriedades variam com a densidade de reticulação entre as cadeias.

Assim, neste trabalho os compostos de NR desenvolvidos não foram analisados quanto ao grau de inchamento em solventes, mas somente quanto as suas características mecânicas, assumindo-se que o tipo de pontes sulfídicas sejam qualitativamente iguais aquelas propostas na literatura em função da razão enxofre/acelerador [10]. Os valores de desvio padrão para todos os ensaios realizados constam no Anexo I deste trabalho.

5.1 Avaliação Térmica dos Compostos de NR

A Figura 5.1 mostra o termograma de TGA do composto de referência com baixo teor de enxofre (2S1,33) onde se observam perdas de massa de 3,5 a 3,8%, em temperaturas de 200 a 320°C relativas a compostos da formulação de baixa massa molar, e dois eventos principais a 400°C e a 700°C relativos à degradação da borracha natural e do negro de fumo, respectivamente.

A Tabela 5.1 mostra as temperaturas e perdas de massas correspondentes de todos os compostos de NR preparados sob iguais condições. Nos compostos com

menor teor de enxofre (2S1,33, 2S2, 2S4 e 2S6) observa-se uma perda de 5 a 6% entre 249°C e 261°C, que pode estar associada a oligômeros ou compostos de baixa massa molar adicionados na formulação do composto elastomérico como óleo, plastificante, agentes protetores e auxiliares de processo.

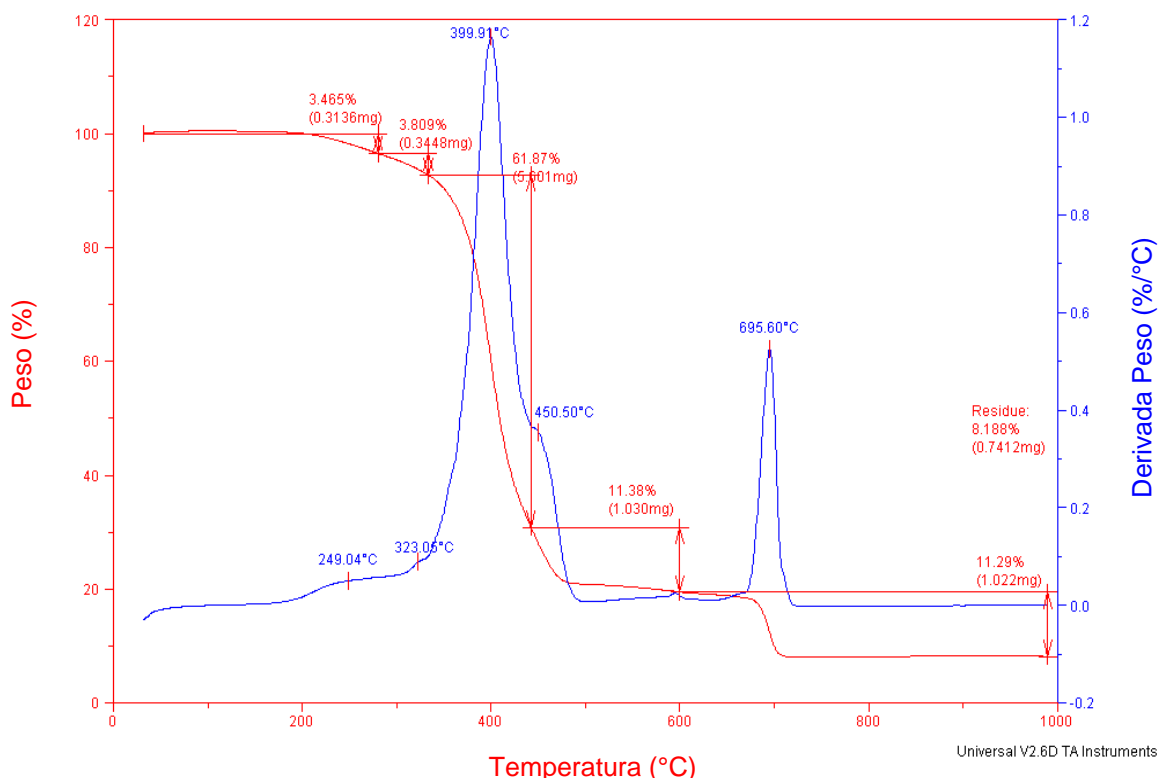


Figura 5.1– Termograma de TGA do composto de NR referência 2S1,33.

A maior perda de material dos compostos se observa em torno de 399°C, sendo esta por volta de 62%, devido a degradação do polímero base ou da Borracha Natural. Em torno de 450°C se observa para os compostos 2S1,33, 2S2 e 2S4 uma perda média de 11% de material, e para o composto 2S6 em 457°C uma perda de 12,7% de material. Em torno de 695°C se observa para todos os compostos um evento com uma perda de 11% de material, associada a carga do composto ou do negro de fumo. Pelos valores de perda de massa e faixas de temperaturas pode-se dizer que as composições apresentam uma boa homogeneidade quanto a composição.

Tabela 5.1 – Estabilidade térmica por perda de massa dos compostos de NR analisados por TGA.

	T ₁ (°C)	Perda (%)	T ₂ (°C)	Perda (%)	T ₃ (°C)	Perda (%)	T ₄ (°C)	Perda (%)	T ₅ (°C)	Perda (%)	T ₆ (°C)	Perda (%)	Resíduo (%)
PEROX	0	0	0	0	401	69	457	11,28	665	1,7	689	10,57	7,43
2S1,33	249	3,46	323	3,8	399	61,87	450	11,38	695	11,29	0	0	8,18
2S2	261	5,17	0	0	399	62,56	452	11,5	692	11,8	0	0	9,17
2S4	257	5,16	0	0	398	63,4	453	10,69	692	10,78	716	0,71	9,25
2S6	250	3,68	311	2,41	397	62,23	457	12,7	695	11,21	718	0,49	7,26
4S1,33	280	6,48	0	0	396	61,13	455	11,9	680	1,13	707	9,65	9,66
4S2	265	5,8	0	0	399	57,59	456	15,93	698	0,68	719	10,39	9,23
4S4	278	5,28	0	0	397	60,5	449	14,07	693	11,54	0	0	8,6
4S6	249	4,45	325	3,36	398	57,58	446	14,18	696	11,58	0	0	8,87

Para os compostos de NR contendo maior teor de enxofre e diferentes teores de acelerador (compostos 4S1,33, 4S2, 4S4 e 4S6), observa-se igual perda de material (5 a 7%) entre as temperaturas de 249°C e 280°C, em temperaturas geralmente superiores àquelas observadas para os compostos com menor teor de enxofre. A degradação dos componentes em temperaturas levemente superiores pode se relacionar a um maior grau de reticulação do composto elastomérico, o que causa uma maior restrição à saída dos compostos de baixa massa molar (óleo, plastificante, agentes protetores e auxiliares de processo). Em torno de 450°C se observa para os compostos com alto teor de enxofre um evento com perda de material de 14 a 16%, com exceção do composto 4S1,33 que teve perda de massa em torno de 12%, como a observada para os compostos de baixo enxofre. Todos os compostos apresentaram perda de material de 9 a 11% no intervalo de temperatura entre 693 e 707°C relativa ao negro de fumo. O resíduo a 1000°C de todas as formulações foi de 8 a 9%, relativo aos componentes inorgânicos da formulação como óxido de zinco e cinzas.

O composto de NR contendo peróxido como agente de cura (PEROX), apresentou uma primeira perda de massa em 401°C de aproximadamente 69%, relacionada a degradação térmica da cadeia polimérica ou polímero base. Perdas de massa abaixo desta temperatura não foram observadas uma vez que os componentes de menor massa molecular (ácido esteárico, auxiliar de processo e antiozonantes) não foram adicionados ao composto, já que estes materiais poderiam interagir com os radicais livres formados pela decomposição do peróxido o que acarretaria em uma ineficiência na cura peroxídica. Um segundo evento a 457°C

com uma perda de material de 11% também pode ser atribuído a degradação da NR. A 689°C houve 10% de perda de material devido ao negro de fumo. O resíduo do composto de NR com peróxido foi de 7%. Um fato interessante para o composto com cura peroxídica é que não se observa eventos em temperaturas abaixo de 401°C, o que indica uma boa estabilidade térmica deste composto de NR quando comparado àqueles com cura com enxofre.

5.2 Avaliação Qualitativa da Densidade de Reticulação e Tipo de Ligações Cruzadas nos Compostos de NR

A Figura 5.2 mostra as medianas das curvas de tensão versus deformação dos compostos de NR. Verifica-se que tanto o teor de enxofre como a quantidade de acelerador (razão enxofre/acelerador) tem influência significativa nas características mecânicas do elastômero vulcanizado, uma vez que a densidade de reticulação do composto e o tipo de ligações cruzadas entre as cadeias impõem uma restrição específica à deformação.

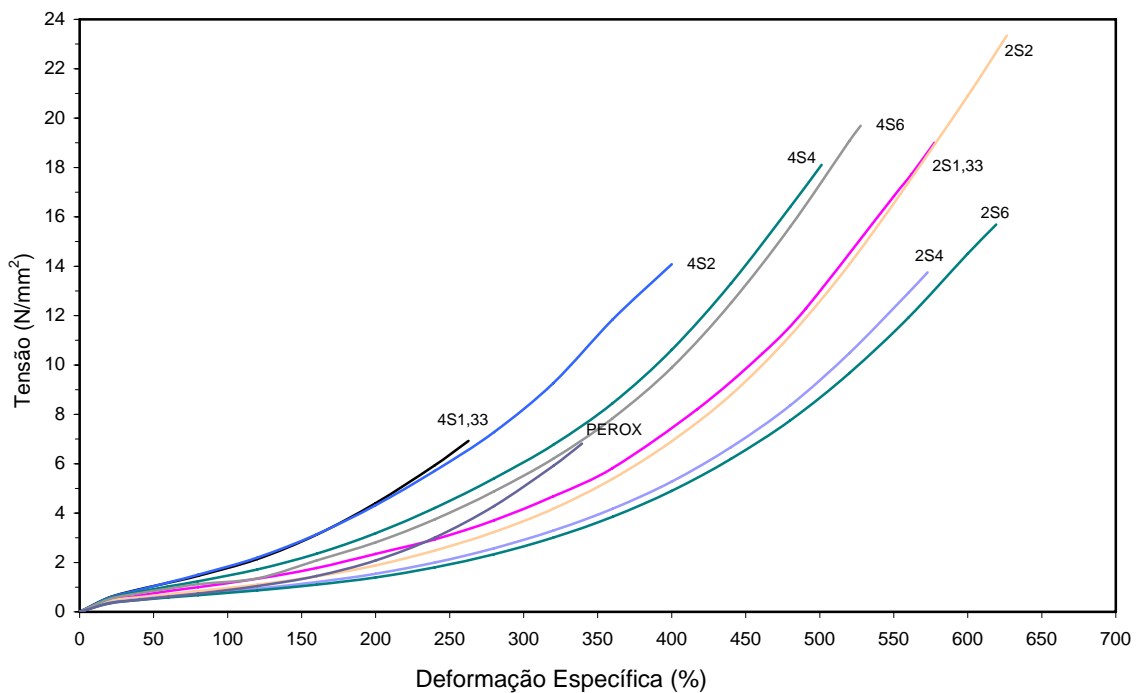



Figura 5.2- Curvas Tensão vs Deformação dos compostos de NR.

Quanto maior a densidade de reticulação, maior a quantidade de ligações cruzadas (cross-links) entre as cadeias do elastômero e portanto maior a restrição à deformação. Verificou-se que os compostos com maior teor de enxofre e acelerador (4S1,33 e 4S2) e com cura peroxídica apresentaram as menores deformações, e os compostos com 2 phr de enxofre independente do teor de acelerador apresentaram maior deformação. Pelas curvas de tensão-defomação verifica-se que o composto de NR que apresenta comportamento mais semelhante ao composto referência (2S1,33) é o 4S6.

A Tabela 5.2 mostra os valores de módulo de Young ou de elasticidade (ver Anexo II), módulo elástico a 100 e 300% e alongamento na ruptura de todos os compostos de NR. Os valores destas propriedades podem ser correlacionadas qualitativamente à densidade de reticulação da borracha natural com maior ou menor teor de teor de enxofre e diferentes razão enxofre/acelerador, ou seja, quanto maior a densidade de reticulação maior os valores de módulo de Young.

Tabela 5.2 - Módulo de Young, alongamento na ruptura e módulo em 100 e 300% dos compostos de NR a 23°C.

Densidade de Reticulação	Composto	Módulo de Young [MPa]	Alongamento (%)	Módulo 100% alongamento (MPa)	Módulo 300% alongamento (MPa)
Maior  Menor	4S1,33	3,35	260	1,96	na
	4S2	3,12	400	1,87	8,38
	4S4	2,73	500	1,45	6,28
	4S6	2,35	530	1,25	5,22
	2S1,33	2,31	530	1,16	4,63
	2S2	1,87	630	1,00	4,12
	2S4	1,68	570	0,84	2,92
	2S6	1,58	620	0,77	2,71
---	PEROX	1,57	340	0,88	5,12

na: não apresenta. (ocorre ruptura a 270% de alongamento).

Observa-se os maiores módulos a 100 e a 300% para os compostos com maior teor de enxofre havendo um decréscimo destes valores com a diminuição da quantidade de acelerador na composição. Os compostos com menor teor de enxofre também apresentaram um decréscimo dos módulos com o aumento da razão enxofre/acelerador, sendo estes significativamente inferiores aos compostos com alto teor de enxofre. Essas características são função da densidade de reticulação

do elastômero, a qual influencia diretamente o módulo elástico do material. A variação dos valores dos módulos a 100 e 300% foram semelhantes com exceção dos valores do composto 4S1,33, o qual rompeu 260% de alongamento sob tensão de ruptura de 6,4 MPa. O composto com cura peroxídica apresentou módulo elástico próximo ao do composto 4S6.

Pode-se verificar que os compostos com 4 phr de enxofre apresentam maior módulo de Young e menor alongamento, e que o módulo diminui com o aumento da razão enxofre/acelerador que leva a um decréscimo do número de reticulações, conforme já relatado na literatura [7,14]. Os compostos com 2 phr de enxofre apresentaram o mesmo comportamento, apesar do menor número de ligações cruzadas. O composto de NR com cura peroxídica apresentou módulo de Young (1,57 MPa) semelhante ao composto 2S6, no entanto, alongamento (550%) significativamente inferior e módulos a 100 (0,88 MPa) e a 300% (5,12 MPa) superiores. Tal diferença é devido ao tipo de reticulação formada, com ligações C-C mais curtas e de maior energia.

Pelos valores dos módulos de Young, 100 e 300% e alongamento, o composto que mais se assemelha ao composto de NR de referência (2S1,33) é o 4S6, com pontes de enxofre do tipo polissulfídica, conforme mostrado na Tabela 5.3. Esta tabela mostra os tipos de ligações de enxofre predominantes em função da razão enxofre/acelerador empregada. Os tipos de ligações ou pontes de enxofre sugeridas estão de acordo com as indicações da literatura, segundo Bin Chung [10] e dependem da razão entre o enxofre e o acelerador presente na composição elastomérica.

Tabela 5.3 - Tipo de ligações de enxofre formadas em função da razão enxofre/acelerador utilizada para os compostos de NR.

Composto Elastomérico	Razão Enxofre/Acelerador	Tipo de Ligações Predominantes [10]	Tipos de Sistema de Cura
2S1,33	1.33	Mono e Dissulfídicas	Semi-Eficiente
2S2	2	Polissulfídicas	Convencional
2S4	4	Polissulfídicas	Convencional
2S6	6	Polissulfídicas	Convencional
4S1,33	1.33	Mono e Dissulfídicas	Semi-Eficiente
4S2	2	Polissulfídicas	Convencional
4S4	4	Polissulfídicas	Convencional
4S6	6	Polissulfídicas	Convencional

Interpretando-se os valores da Tabela 5.2 com os tipos de ligações e sistemas de cura (Tabela 5.3), observa-se que os compostos possuem sistemas de cura convencionais e semi-eficientes com elevada e baixa densidade de reticulação. Para a formulação de NR com cura peroxídica, apesar dos valores dos módulos e alongamentos serem semelhantes aos dos compostos com sistema de cura convencional, o comportamento das ligações cruzadas -C-C- é próximo ao das ligações do tipo monossulfídicas. A diminuição do módulo de Young para um dado phr de enxofre quando se diminui a concentração da sulfenamida no composto (aumento da razão enxofre/acelerador) pode ser atribuído ao fato de que as pontes polissulfídicas tornam-se mais longas (S3 para S8) para um dado nível de densidade de reticulação, que é primordialmente determinada pelo teor de enxofre. Por outro lado verifica-se que para os compostos com 4 phr de enxofre, quanto menor a quantidade de acelerador maior o alongamento da borracha natural, que pode ser atribuído à formação de pontes de enxofre mais longas ou menor número de ramificações entre as cadeias.

A Figura 5.3 mostra o termograma de DMA do 2S1,33, obtido no modo de deformação por compressão do corpo-de-prova a 23°C, sendo aquecido a 28°C e mantido sob análise por um período de 120 minutos. Concomitantemente no intervalo de tempo houve uma leve mudança no valor do módulo, de 2,67 MPa para 2,70 MPa, em conseqüência da maior orientação de segmentos de cadeias pela deformação aplicada ao material.

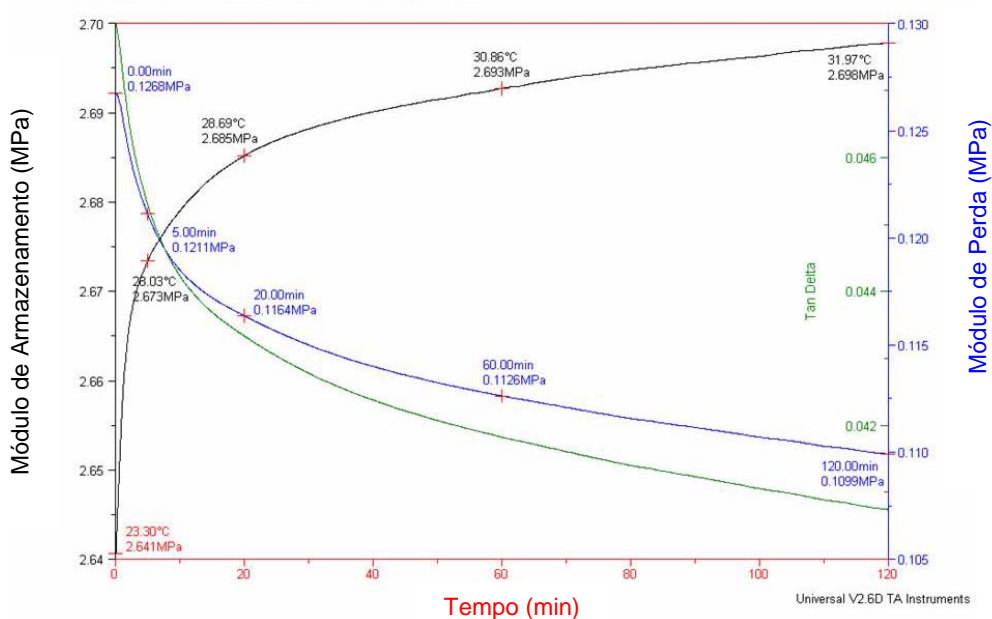


Figura 5.3– Termograma de DMA do composto 2S1,33 em função do tempo, a 28°C.

A Tabela 5.4 contém os valores de módulo de armazenamento (E') e de perda (E'') a 23°C dos compostos de NR, bem como a temperatura da amostra ao final do teste de DMA. Assim como o módulo elástico obtido em ensaio de tração, observa-se que os valores do módulo de armazenamento e de perda variam não só com a quantidade de enxofre, mas também com a razão enxofre/acelerador. Indiferentemente do método de teste utilizado, os valores do módulo elástico (curvas tensão vs. deformação) e do módulo de armazenamento (DMA) foram bastante coerentes, com variação semelhante nos valores entre os compostos de NR com maior ou menor teor de enxofre e razão enxofre/acelerador. Por outro lado, enquanto o módulo viscoso (E'') aumentou com o aumento da razão enxofre/acelerador no composto com 2 phr de enxofre, naquele com 4 phr não apresentou variação ou mostrou uma tendência à decrescer, que pode ser devido aos diferentes tipos de pontes de enxofre formadas.

O aumento da temperatura durante o ensaio de DMA, que é consequência da geração de calor ou *heat build up* devido ao cisalhamento entre segmentos de cadeia ocasionado pela deformação dinâmica do corpo-de-prova, foi praticamente o mesmo independente do composto.

Tabela 5.4 – Módulos de armazenamento (E') e de perda (E'') a 23°C e temperatura dos compostos de NR no final do ensaio de DMA.

Composto	E' [MPa]	E'' [MPa]	Temperatura [°C]
2S1,33	2,64	0,12	32
2S2	2,40	0,14	32,1
2S4	2,03	0,14	31,2
2S6	1,95	0,16	32,2
4S1,33	3,70	0,13	32,6
4S2	3,60	0,12	32,6
4S4	3,07	0,12	32,1
4S6	2,73	0,13	32,3
PEROX	1,75	0,15	31,8

A Figura 5.4 mostra o termograma de DMA do composto 2S1,33 a partir do qual determina-se a T_g pela curva do módulo de perda. Para este composto a T_g foi igual a 52°C, em cujo intervalo ocorre uma queda significativa do módulo de armazenamento.

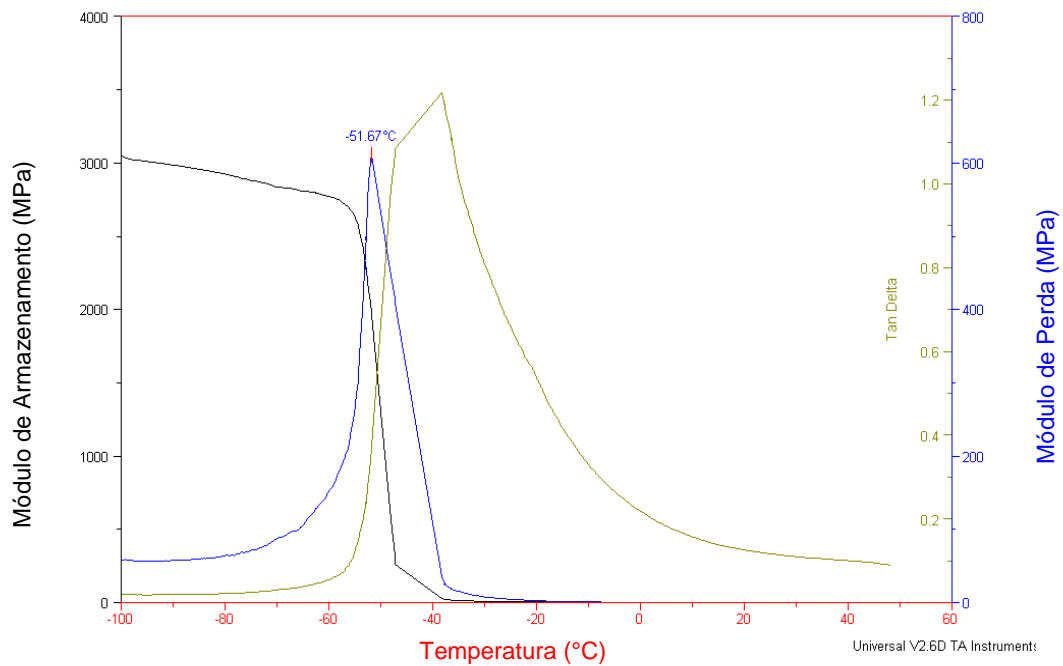


Figura 5.4 - Termograma de DMA do composto 2S1,33 em função da temperatura.

Na Tabela 5.5 podem ser verificadas as temperaturas de transição vítrea dos compostos 2S1,33, 4S6 e PEROX, onde se observa que a Tg destes tem relação direta com a densidade de reticulação e com o tipo de ligação cruzada. Valores mais elevados de Tg são observadas para os compostos com maior densidade de reticulação e menor mobilidade pelo tipo de ligação química. Nota-se uma coerência entre estes resultados e os de E' avaliados por DMA, bem como para o módulo de Young dos compostos relacionados.

Tabela 5.5 – Temperatura de transição vítrea dos compostos de NR.

Composto	Temperatura [°C]
2S1,33	- 52
4S6	- 49
PEROX	- 56

5.3 Geração de Calor – (Heat Build Up - HBU)

A geração de calor determinada em unidades de HBU (°C) é mostrada na Figura 5.5. Observa-se que os compostos com 2 phr de enxofre apresentaram uma maior geração de calor e este calor aumenta significativamente com o aumento da razão enxofre/acelerador. Já os compostos com 4 phr de enxofre apresentaram

apenas uma leve tendência ao aumento. O composto de cura peroxídica foi o que mais apresentou geração de calor, próxima à obtida para o 2S6.

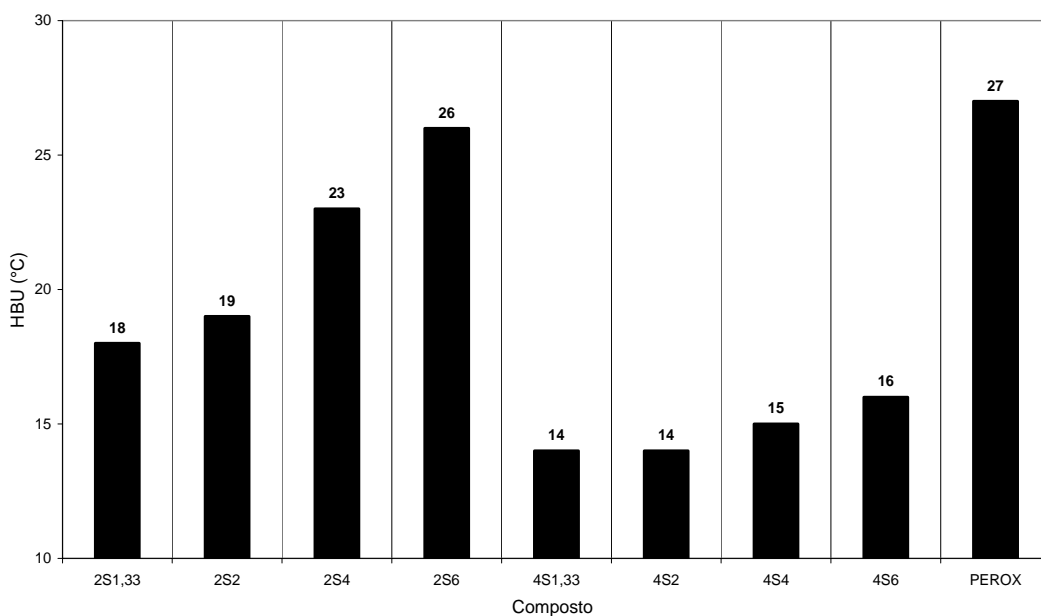


Figura 5.5 – Geração de calor (HBU) dos compostos de NR (ASTM D623).

O aumento da geração de calor com o aumento da razão enxofre/accelerador pode ser atribuída à diminuição do número de ligações cruzadas entre as cadeias, o que faz com que exista um maior número de grandes segmentos não conectados por pontes de enxofre, livres para girar, propiciando um maior movimento em nível molecular, ou seja, tendo maior mobilidade molecular local com perda de energia sob a forma de calor. Pode-se citar também que quanto maior a razão enxofre/accelerador, maior a densidade de ligações do tipo polissulfídicas, que por serem pontes mais longas, possibilitam um maior movimento dos segmentos de cadeia e conseqüente deslizamento destes, um sobre os outros, o que favorece um maior cisalhamento e conseqüente geração de calor.

A consideração feita acima explica também a menor geração de calor dos compostos com maior teor de enxofre. Nesses, as moléculas poliméricas em função da quantidade de enxofre utilizada possuem certo grau de ramificação ou estão conectadas umas às outras por igual número de pontes de enxofre. Assim, o aumento da razão enxofre/accelerador, estaria impactando mais no número de enxofres presente na reticulação e menor influência no grau de reticulação entre as cadeias, o que afeta significativamente a mobilidade molecular. Assim, o

comprimento ou o tipo e não a quantidade de ligações cruzadas do tipo polissulfídicas, as quais são caracterizadas por possuírem maior extensibilidade que as pontes mono e dissulfídicas [4] seria responsável pela rotação e movimentos lineares dos segmentos de cadeia o que não permite que haja um cisalhamento significativo e portanto geração de calor.

O composto de NR curado com peróxido (PEROX), que possui ligações cruzadas do tipo C-C, apresentou um dos maiores valores de geração de calor, o que significa que neste há uma alta mobilidade molecular, da ordem daquela observada para o composto com menor teor de enxofre e maior razão enxofre/acelerador (2S6), cujos módulos de armazenamento (E') e de perda (E'') determinados por DMA foram os mais semelhantes entre si. No composto PEROX esta maior mobilidade pode ser atribuída às ligações do tipo C-C possuírem menor rotação (mobilidade), os segmentos de cadeia entre os pontos de reticulação seriam maiores, pela menor densidade de reticulação, possibilitando um maior cisalhamento e conseqüentemente maior geração de calor.

5.4 Comportamento Reológico dos Compostos de NR

A Figura 5.6 mostra as curvas reométricas de torque versus tempo dos compostos de NR obtidas a 160°C. A variação do perfil das curvas e posição entre si mostra claramente o efeito da quantidade de enxofre e acelerador na reação de cura do elastômero com conseqüente efeito na determinação dos valores das propriedades do composto final. Verifica-se que há um deslocamento das curvas para cima (maiores valores de torque) e para a direita (ou maiores tempos) em função do maior teor de enxofre e maior quantidade de acelerador na formulação, respectivamente.

A formulação de NR com peróxido apresenta menor declividade que as curvas dos compostos reticulados por enxofre, havendo um crescente contínuo do torque desde o início da análise, no entanto, durante o ensaio este foi sempre inferior ao observado para as demais formulações.

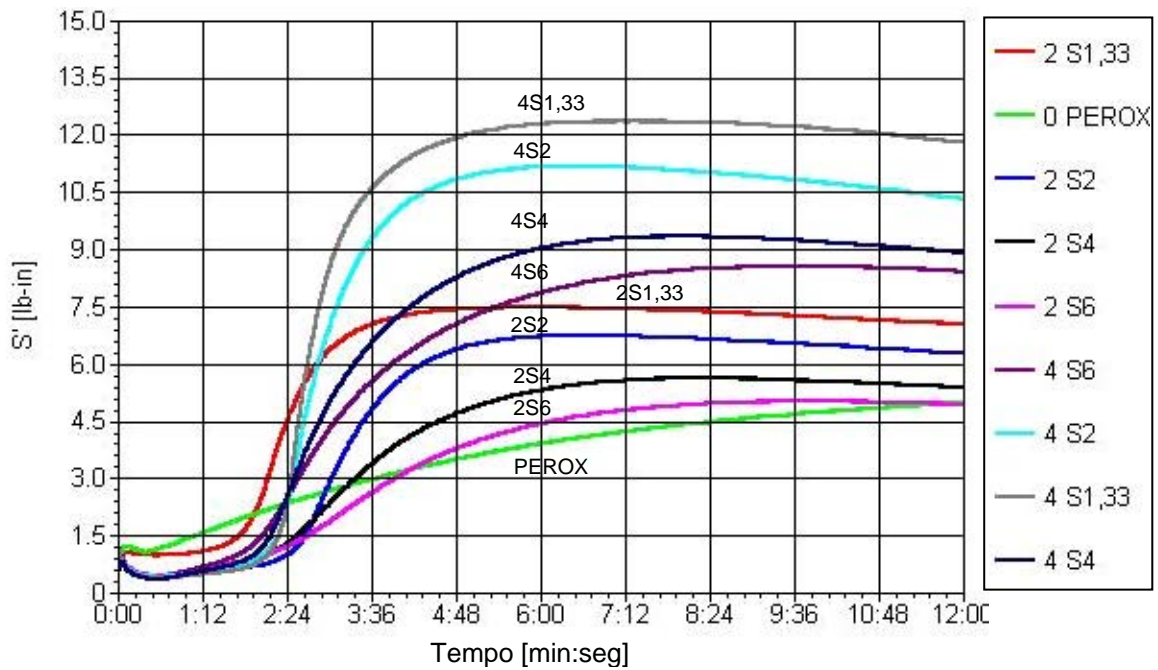


Figura 5.6 - Curvas reométricas de torque versus tempo dos compostos de NR a 160°C.

A Tabela 5.6 apresenta os valores de torque máximo ($S'_{\text{máx}}$), taxa de cura em 90% do torque máximo e o tempo que o composto de NR leva para atingir 90% do torque máximo (T_{90}).

Tabela 5.6 – Torque máximo (S'_{Max}), taxa de cura em TC 90 (Cure Rate @ TC 90) e tempo de cura para 90% do torque máximo (TC 90) dos compostos de NR.

Composto	S'_{Max} (lb-in)	Taxa de cura @TC ₉₀	TC ₉₀ (s)
2S1.33	7,48	1,03	200
2S2	6,74	0,94	266
2S4	5,62	0,47	330
2S6	5,02	0,31	381
4S1.33	12,36	1,40	236
4S2	11,18	1,46	241
4S4	9,34	0,88	300
4S6	8,56	0,63	347
PEROX	4,97	0,24	543

Verifica-se que quanto maior a quantidade de enxofre presente na formulação e menor a razão enxofre/acelerador, maior o torque máximo. Quanto maior S'_{Max} , maior é a densidade de reticulação do composto [9], o que está de acordo com os maiores valores de módulo elástico e armazenamento observados para os

compostos com razão enxofre/acelerador igual a 1,33. A variação dos valores observados para o S'_{Max} são coerentes com os valores de módulo elástico ou de armazenamento já observados nos ensaios de tração e DMA.

A taxa de cura (*cure rate*) é diretamente proporcional à quantidade de enxofre e acelerador presentes nas formulações. Quanto maior esta quantidade, maior a taxa de cura do composto [9,11]. Para as formulações 4S1,33 e 4S2, no entanto, observou-se valores próximos. A pequena diferença observada pode ser devido a uma variação na homogeneidade dos compostos misturados ou uma variação de leitura do equipamento (reômetro).

O tempo necessário para a reticulação das cadeias do elastômero (TC_{90}) varia mais significativamente nos compostos com menor quantidade de enxofre (2Sx), como relatado na literatura [10,11]. Para os compostos com maior quantidade de enxofre, o aumento foi menor provavelmente por estes possuírem uma quantidade acima da mínima de enxofre a partir da qual o efeito do acelerador é mascarado e assim a reação passa a ser acelerada ou tem menor tempo de cura.

O composto reticulado com peróxido apresentou um comportamento reológico bastante diferenciado quando comparado aos demais compostos, apresentando um torque máximo bem abaixo ao do composto referência (2S1,33) e uma menor taxa de cura, o que é indesejável em termos de processamento.

5.5 Características Físicas e Mecânicas dos Compostos de NR Antes e Após Envelhecimento Térmico

Ensaio comparativos das propriedades físicas e mecânicas para avaliação da influência do sistema de cura nos compostos de NR foram realizados antes e após envelhecimento térmico a 100°C por 168 h, uma vez que é exigido por norma estes ensaios para compostos de NR aplicados em coxins de motor [71]. Os resultados de desvios-padrão dos ensaios realizados podem ser vistos no Anexo I.

A Figura 5.7 mostra os valores de dureza antes e após o envelhecimento térmico dos compostos de NR e conforme esperado, aqueles com maior teor de enxofre (4Sx), apresentaram maior dureza. Para todos os compostos, observou-se que a dureza tende a diminuir com o aumento da razão enxofre/acelerador, similar

ao comportamento relatado na literatura [7,9,10,19]. Isso ocorre porque o acelerador, além de ter a função de acelerar o processo de reticulação do elastômero, também contribui com enxofre para a formação de pontes de reticulação além das pontes dissulfídicas e polissulfídicas formadas pelo enxofre elementar presente na formulação [9].

Todos os compostos de NR curados com enxofre apresentaram maior dureza após o processo de envelhecimento. Neste caso pode ocorrer uma extensão da reticulação do elastômero com aumento da densidade de reticulação independente da quantidade de enxofre e acelerador no composto, observando-se então valores de dureza muito próximos, em torno de 62 pontos ShA, para os compostos com maior teor de enxofre. Para os compostos com menor teor de enxofre observa-se uma diferença mais significativa entre os valores de dureza após o envelhecimento.

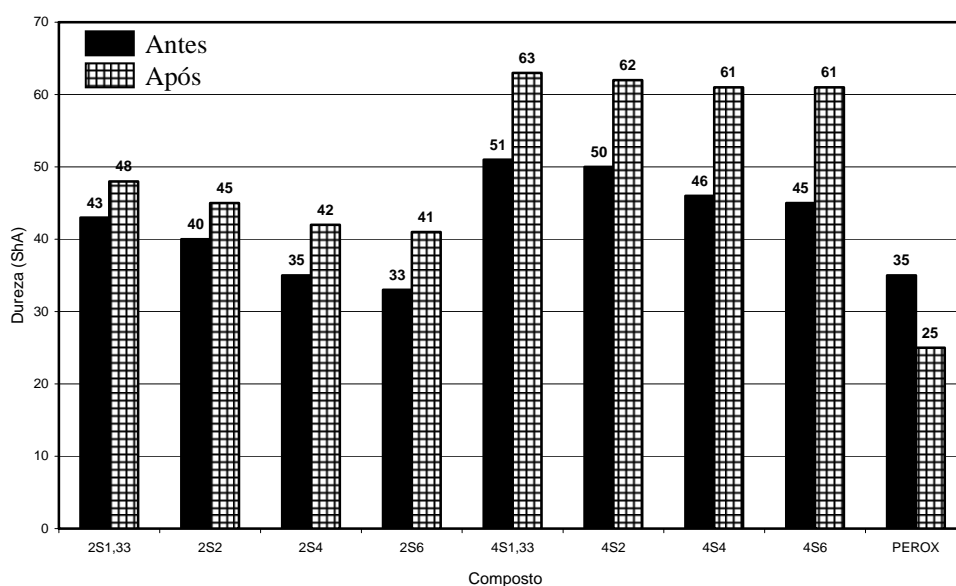


Figura 5.7 – Dureza dos compostos de NR antes e após envelhecimento térmico.

O composto de NR com sistema de cura peroxídica apresentou dureza de 35 pontos ShA, semelhante aquela do composto 2S4.

O envelhecimento dos compostos de NR levou de maneira geral a um aumento da dureza dos compostos, com exceção do composto PEROX que apresentou diminuição da dureza após o envelhecimento, o que pode ser atribuído à degradação dos pontos de reticulação do material durante o envelhecimento, uma

vez que neste não há pontes de enxofre mas ligações carbono-carbono passíveis de oxidação.

A Figura 5.8 mostra os valores de Deformação Permanente por Compressão (DPC) dos compostos de NR, sendo que aquele com cura peroxídica foi o que apresentou a menor DPC em virtude das ligações C-C serem estáveis termicamente. A maior DPC observada foi para o composto 4S6. Quanto maior o teor de enxofre na formulação do elastômero maior foi a DPC, que aumenta também com a razão enxofre/acelerador, o que pode ser atribuído a uma contínua reticulação pelo enxofre no material. Como o ensaio é sob carga constante, existe a deformação do corpo de prova que, sob efeito da temperatura, provoca uma maior instabilidade das ligações cruzadas, gerando novos pontos de reticulação por enxofre que dificultam o retorno do material a sua configuração original devido à restrição molecular imposta pelas novas ligações cruzadas formadas.

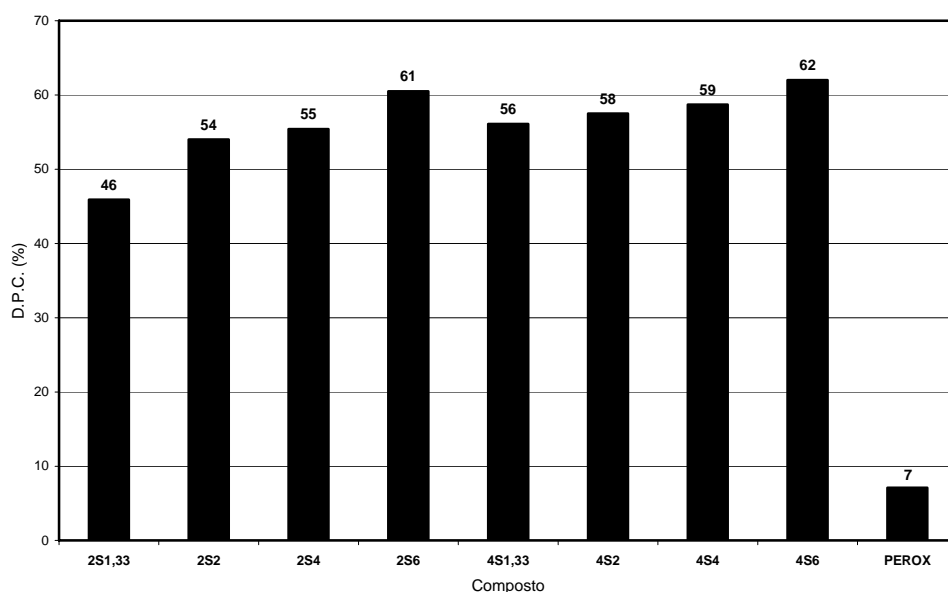


Figura 5.8 - Deformação permanente por compressão dos compostos de NR.

Segundo Coran [7] (Figura 3.10) há redução da deformação permanente com o aumento da densidade de reticulação, uma vez que as reticulações aumentam a resposta elástica do material e diminuem sua plasticidade. Embora se tenha uma maior densidade de reticulação nos compostos de NR com alto teor de enxofre e baixa razão enxofre/acelerador conferindo ao material uma maior resposta elástica, o valor de DPC foi elevado em razão da instabilidade térmica das pontes de enxofre,

uma vez que ligações polissulfídicas possuem maior instabilidade térmica frente às ligações monossulfídicas e Carbono-Carbono [20,21].

A Figura 5.9 mostra a tensão de ruptura dos compostos de NR antes e após o envelhecimento térmico. Os compostos 2S2 e 2S1,33 apresentaram valores iniciais levemente superiores aos demais. Tal fato pode ser atribuído ao tipo de reticulação destes compostos ou tipo de ligações químicas formadas, sendo predominantemente mono e dissulfídicas, o que confere ao material uma maior resistência mecânica, uma vez que estas ligações são mais resistentes que as ligações polissulfídicas [4].

Quanto aos compostos de NR com maior teor de enxofre, observa-se valores mais baixos de deformação permanente para os compostos 4S1,33 e 4S2, que provavelmente está relacionado a uma maior densidade de reticulação do elastômero. Com o aumento da razão enxofre/acelerador, observa-se que os valores de tensão de ruptura tornam-se similares àqueles das formulações com baixo teores de enxofre.

O composto de NR com cura peroxidica apresentou tensão de ruptura menor que os compostos com enxofre, com exceção do 4S1,33 que possui igualmente maior teor de enxofre e acelerador. No entanto, após envelhecimento a 100°C esta tensão de ruptura se torna equivalente aos demais compostos com enxofre.

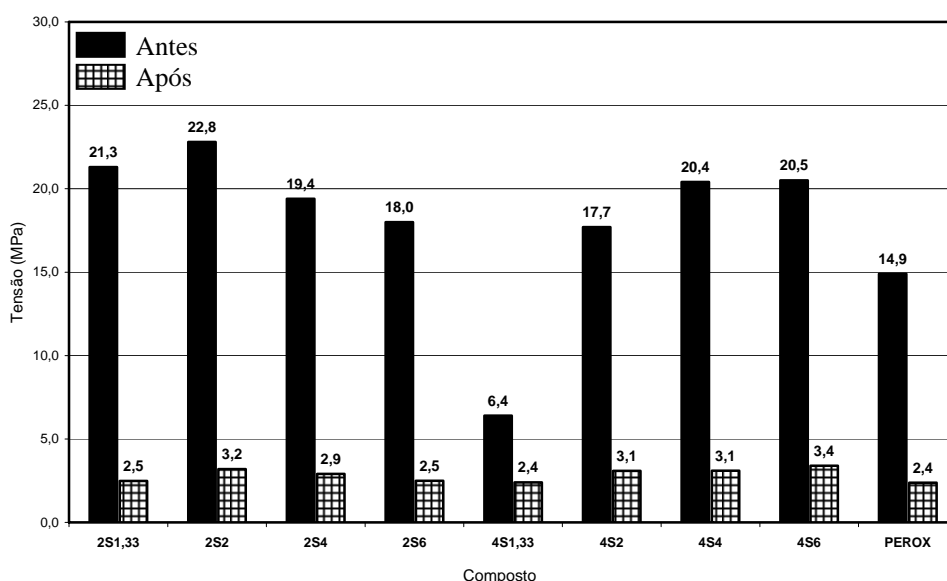


Figura 5.9 - Tensão de ruptura dos compostos de NR antes e após envelhecimento térmico a 100°C.

Todos os compostos apresentaram valores de tensão de ruptura após envelhecimento similares e significativamente menores que quando não envelhecidos, o que pode ser uma consequência da perda de elasticidade ou até uma possível degradação do elastômero devido ao rompimento de ligações químicas por oxidação das cadeias.

A tensão de ruptura, conforme já relatado por Coran [7], nos elastômeros vulcanizados com enxofre inicialmente é elevada em virtude da reticulação das cadeias mas decai a seguir com o contínuo aumento da densidade de reticulação. Quando há um elevado número de ligações cruzadas polissulfídicas num composto elastomérico (elevada razão enxofre/accelerador) observa-se normalmente altos valores de tensão de ruptura em virtude do estiramento das pontes polissulfídicas como mostrado na Figura 3.11 e descrito na literatura [10]. Nos compostos preparados neste trabalho com maior teor de enxofre (4Sx) foi observado este comportamento, observando-se valores mais altos para os compostos 4S4 e 4S6.

Os maiores valores de tensão de ruptura foram observados para os compostos que possuem baixo teor de enxofre e menor relação enxofre/accelerador (2S1,33 e 2S2), seguidos logo após pelos compostos de alto enxofre com maior relação enxofre/accelerador (4S4 e 4S6). Embora a energia de ligação das ligações cruzadas polissulfídicas seja menor quando comparada às demais (di e monossulfídicas), os compostos 4S4 e 4S6 (ricos neste tipo de ligações cruzadas) apresentaram um maior valor de tensão de ruptura pelo fato destes compostos possuírem uma densidade de reticulação menor do que os compostos 4S1,33 e 4S2, o que permite que ligações cruzadas polissulfídicas sofram maiores deformações por estiramento pela maior mobilidade molecular deste tipo de ligação.

A Figura 5.10 mostra os valores de alongamento antes e após o envelhecimento dos compostos de NR. Verificou-se que quanto maior a razão enxofre/accelerador maior era o alongamento. O alongamento do material está diretamente relacionado com a densidade de reticulação do elastômero e tipo de ligação cruzada formada, sendo que quanto mais reticulado, ou seja maior o teor de enxofre, menor é a mobilidade molecular, ou maior a restrição à deformação. Além disso, quanto mais longas as pontes de ligação, maior será a extensibilidade do material. Uma maior quantidade ou teor de ligações químicas do tipo polissulfídicas,

em relação a mono e dissulfídicas, favorecem um maior alongamento, em virtude do maior estiramento de ligações cruzadas polissulfídicas [10]. Quando se aumenta a razão enxofre/accelerador, aumenta-se então a capacidade de alongamento do elastômero.

O composto de NR com cura peroxídica apresentou valor de alongamento de 550%, intermediário aqueles observados para os compostos com baixo e alto teor de enxofre.

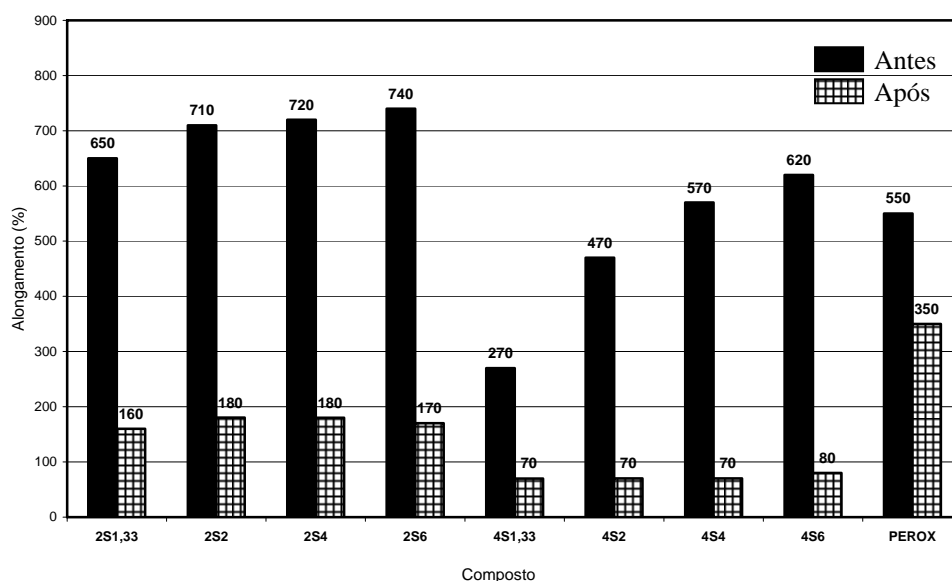


Figura 5.10 - Alongamento dos compostos de NR antes e após envelhecimento.

O envelhecimento dos compostos de NR a 100°C foi extremamente prejudicial às suas propriedades mecânicas diminuindo significativamente a propriedade de elasticidade.

5.6 Resistência à Fadiga dos Compostos Elastoméricos

A Figura 5.11 mostra os resultados de resistência à fadiga dos compostos elastoméricos e os respectivos desvios padrão estão apresentados no Anexo I.

O composto elastomérico que apresentou melhor performance no teste de fadiga foi o 4S6, apresentando uma resistência à fadiga significativamente superior.

Esta superioridade se deve ao fato de ligações polissulfídicas serem benéficas para um melhor desempenho comparativamente aos outros tipos de pontes ou reticulação, desde que haja uma densidade mínima de reticulação. As ligações do tipo polissulfídicas se rompem antes que as ligações carbono-carbono da cadeia elastomérica e têm a capacidade de se refazerem devido à reatividade do enxofre presente na matriz, reticulando novamente as cadeias e assim mantendo a integridade do material [15]. O composto 4S4 fratura em 50% do número de ciclos suportados pelo 4S6 tendo os demais resistência à fadiga inexpressiva. Com o aumento do teor de acelerador no composto se tem um aumento da densidade de reticulação, o que implica em uma diminuição da capacidade de deformação local. Neste caso a capacidade de deformação elástica dos compostos torna-se baixa, não permitindo que os mesmos absorvam a solicitação imposta na deformação. Ou seja, uma rede polimérica altamente reticulada apresenta mobilidade molecular da cadeia limitada pela elevada densidade de reticulação [14,57].

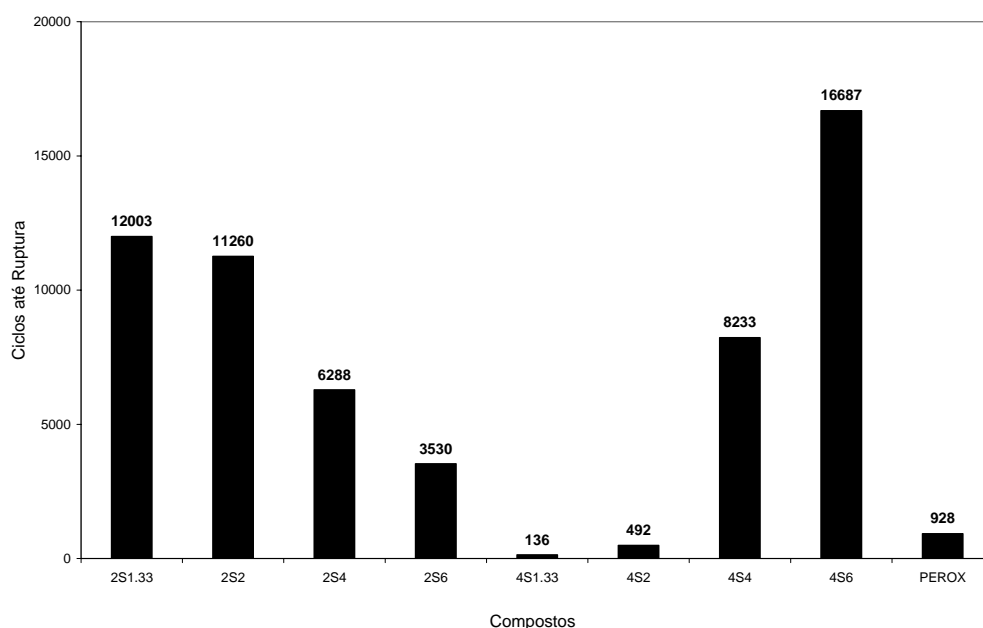


Figura 5.11 – Fadiga (ciclos até a ruptura) dos compostos de NR.

Uma menor densidade de reticulação concomitante com um maior número de ligações cruzadas polissulfídicas longas favorece uma maior mobilidade molecular. Assim, nos compostos de NR com menor teor de enxofre em sua formulação (2Sx) a resistência à fadiga aumenta com a diminuição da razão enxofre/acelerador. Apesar do aumento da quantidade de acelerador na formulação e portanto favorecer a

formação de pontes mono e dissulfídicas, há uma menor densidade de reticulação do composto elastomérico e conseqüentemente este fato aumenta sua resistência à fadiga, pelo material ser mais flexível.

O composto de NR com cura peroxídica (PEROX) apresentou desempenho inexpressivo no teste de fadiga, no entanto foi superior àqueles dos compostos de NR com 4 phr de enxofre e alto teor de acelerador. A menor mobilidade molecular da ligação C-C faz com que esta, sob esforços cíclicos, rompam em antecipação às ligações do tipo di e polissulfídicas, comprometendo a cadeia polimérica.

A ruptura do corpo-de-prova para alguns ensaios, indiferentemente dos valores de resistência à fadiga apresentados, se deu a partir da interface metal/borracha, estendendo-se para a parte de borracha. Os demais corpos-de-prova tiveram o seu rompimento na região central de borracha do corpo-de-prova.

5.7 Propriedades Dinâmico-Mecânicas dos Compostos Elastoméricos

5.7.1 Avaliação da Rigidez Dinâmica, Ângulo de Fase e Coeficiente de Amortecimento

A Tabela 5.7 mostra os valores de rigidez dinâmica (K^*), ângulo de fase (Φ) e coeficiente de amortecimento (C) dos compostos de NR antes e após ensaio de fadiga à 50°C. Maiores valores de rigidez dinâmica foram observados para os compostos com alto teor de enxofre (4Sx), sendo que este decresce com o aumento da razão enxofre/acelerador. A maior rigidez dinâmica do composto 4S1,33 está associada à maior densidade de reticulação deste. Para os compostos com menor teor de enxofre (2Sx) observa-se o mesmo comportamento.

A rigidez dinâmica para todos os compostos avaliados diminuiu ao final da vida útil destes após o teste de fadiga. A variação desta antes e após o teste de fadiga foi em média 9%, sendo menos acentuada para o composto 4S1,33 cuja variação foi de 2%. Esta diferença pode estar relacionada à resistência dos compostos quando submetidos à fadiga, que para o composto 4S1,33 foi muito baixa, não suportando um trabalho dinâmico. A ruptura e o colapso do composto se deu de forma rápida, comportando-se como um material frágil ou quebradiço embora seja um composto elastomérico [57].

Tabela 5.7 – Rigidez dinâmica (K^*), ângulo de fase (Ph) e coeficiente de amortecimento (C) dos compostos de NR antes e após ensaio de fadiga.

Composto de NR	K^* [N/mm]		Ph [°]		C [N.s/mm]	
	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
2S1,33	277	247	1,95	2,90	0,101	0,133
2S2	249	225	2,41	3,24	0,111	0,134
2S4	216	196	3,16	3,64	0,127	0,131
2S6	207	188	4,18	4,48	0,160	0,156
4S1,33	373	367	1,35	1,56	0,093	0,106
4S2	368	344	1,27	1,60	0,087	0,102
4S4	313	294	1,50	1,94	0,087	0,106
4S6	281	250	1,78	2,56	0,099	0,128
PEROX	329	313	1,48	2,04	0,090	0,118

O composto que apresentou o valor de rigidez dinâmica mais próxima ao do composto de referência 2S1,33 (277 N/mm) foi o composto 4S6 (281 N/mm), que portanto teria habilidade de manter os níveis de ruído e vibrações do sistema motor/coxim/estrutura, uma vez que a variação admitida para esta propriedade é de 17% (especificada no desenho do produto) [70].

Com relação ao composto com cura peroxídica (PEROX), a rigidez dinâmica foi superior a dos compostos com baixo teor de enxofre e intermediária àquela observada para os compostos com alto teor de enxofre.

O ângulo de fase (Ph), propriedade importante na verificação da defasagem da deformação do composto elastomérico frente às solicitações (tensões aplicadas) que o motor e a estrutura veicular impõem ao coxim, foi menor para os compostos com alto teor de enxofre. Independente da quantidade de enxofre, observa-se em geral um aumento do valor do ângulo de fase com o aumento da razão enxofre/acelerador, assim, compostos com pontes polissulfídicas apresentam menor resposta elástica que compostos de NR com pontes de enxofre mais curtas (mono e dissulfídicas).

Quanto maior a densidade de reticulação no material elastomérico menor é o valor do ângulo de fase. O tipo de ligação cruzada pode também influenciar o valor do ângulo de fase em virtude da maior mobilidade molecular que ligações cruzadas polissulfídicas possuem, possibilitando maiores deformações. O composto PEROX

apresentou valores de ângulo de fase similares aos apresentados pelos compostos de alto teor de enxofre, o que está de acordo com a hipótese da mobilidade molecular [4] com relação ao tipo de ligações cruzadas. O composto de NR 4S6 foi o mais similar ao composto de referência (2S1,33), tendo porém apresentado uma variação igual a $0,78^\circ$ após o teste de fadiga, menor que a observada para o composto 2S1,33 que foi de $0,95^\circ$. Isso indica que a maior densidade de reticulação e tipo de ponte polissulfídica presente no composto 4S6 propicia uma maior resposta elástica no material, apresentando esta menor deformação plástica.

Para todos os compostos, verificou-se um aumento do ângulo de fase após o teste de fadiga. A variação média dos valores foi de 21%, sendo para o composto 2S1,33 igual a 33% e para o composto 2S6 igual a 7%. O aumento dos valores do ângulo de fase pode estar associado ao rompimento de ligações químicas dos compostos poliméricos havendo certa degradação em virtude das solicitações de flexão contínua no teste de fadiga.

O coeficiente de amortecimento (C) revela a capacidade do composto elastomérico em amortecer a deformação imposta por uma força em um determinado intervalo de tempo. Quanto maior a capacidade de amortecimento melhor o material, ou seja, um alto valor da propriedade C é desejável. Os compostos com alto teor de enxofre apresentaram menor coeficiente de amortecimento que os de baixo teor, não havendo variação significativa com a variação da razão enxofre/acelerador. Assim, um aumento da densidade de reticulação do composto diminui a sua capacidade de amortecimento. A razão enxofre/acelerador só teve influência para os compostos de baixo teor de enxofre, onde um maior número de ligações cruzadas do tipo polissulfídicas aumenta a mobilidade molecular do composto e favorece ao amortecimento. Para os compostos com alto teor de enxofre não se observa a influência da razão enxofre/acelerador, provavelmente em virtude da elevada densidade de reticulação presente no material. O composto de NR com cura peróxídica apresentou coeficiente de amortecimento semelhante aos com alto teor de enxofre, em virtude da baixa mobilidade das ligações C-C, que dificultam o amortecimento da força aplicada da mesma forma que pontes de enxofre o fazem (ligações cruzadas sulfídicas com maior mobilidade) [4].

De uma maneira geral, a capacidade de amortecimento dos compostos elastoméricos aumentou após a fadiga dos mesmos, com exceção do composto

2S6, que se manteve estável. A maior variação foi obtida para os compostos 2S1,33 e PEROX, que pode estar associada à contribuição da componente viscosa dos materiais ou em virtude do rompimento de pontes de enxofre no composto 2S1,33.

5.7.2 Avaliação dos Módulos e Energias de Armazenamento e de Perda

A Tabela 5.8 mostra os valores de módulo de armazenamento (E') e de perda (E'') e tangente de delta ($\text{Tan } \delta$) dos compostos de NR antes e após fadiga dos mesmos.

Tabela 5.8 – Módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e tangente de delta ($\text{Tan } \delta$) dos compostos de NR antes e após teste de fadiga em temperatura de 50°C.

Composto de NR	E' (MPa)		E'' (MPa)		Tan δ	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
2S1,33	2,50	2,21	0,085	0,112	3,40E-02	5,07E-02
2S2	2,25	2,01	0,095	0,114	4,22E-02	5,66E-02
2S4	1,99	1,79	0,105	0,110	5,31E-02	6,14E-02
2S6	1,84	1,68	0,135	0,132	7,32E-02	7,83E-02
4S1,33	3,34	3,29	0,079	0,090	2,36E-02	2,73E-02
4S2	3,29	3,08	0,073	0,086	2,23E-02	2,80E-02
4S4	2,89	2,64	0,073	0,101	2,51E-02	3,83E-02
4S6	2,54	2,26	0,071	0,103	2,89E-02	4,64E-02
PEROX	2,94	2,80	0,076	0,100	2,59E-02	3,56E-02

Os compostos que apresentaram maiores valores de módulo de armazenamento foram os compostos com alto teor de enxofre, sendo que este decresce com o aumento da razão enxofre/acelerador para ambos os teores de enxofre. O módulo de armazenamento do material está diretamente relacionado com a densidade de reticulação do mesmo [14], sendo estes também semelhantes pelo ensaio de DMA. Os compostos 2S1,33 (referência) e 4S6 apresentaram módulo semelhante, 2,50 e 2,54 N/mm², respectivamente.

Compostos com maior teor de enxofre apresentam módulo de perda (E'') menor, com pouca influência da razão enxofre/acelerador. Já os compostos com menor teor de enxofre apresentaram valores de módulo de perda superiores,

umentando com a razão enxofre/accelerador. Este comportamento é devido à componente viscosa do material, que aumenta com a diminuição da densidade de reticulação do material.

O composto de NR com cura peroxídica apresentou módulo de armazenamento e de perda bastante similar aos observados nos compostos com alto teor de enxofre.

Para todos os compostos, os módulos de armazenamento diminuíram em média 10% após o teste de fadiga. O composto 4S1,33 foi o único que apresentou baixa variação, em torno de 2%, que pode estar relacionado ao colapso do material em fadiga logo no início do teste. Por outro lado o valor do módulo de perda aumenta após a fadiga, com exceção do composto 2S6, que se manteve constante.

Os compostos com alto teor de enxofre apresentaram valores menores de tangente de delta, que em geral aumenta com a razão enxofre/accelerador. Já os compostos com baixo teor de enxofre apresentaram valores relativamente maiores, aumentando mais significativamente com a razão enxofre/accelerador. Pode-se explicar essa diferença entre os valores devido a variação na densidade de reticulação. Os compostos com alto teor de enxofre possuem uma menor componente viscosa e conseqüente maior módulo elástico, quando comparados aos compostos com baixo teor de enxofre. Como já é sabido, a tangente de delta é a tangente do ângulo formado entre a componente viscosa e elástica do material. Quanto maior a densidade de reticulação maior a contribuição da componente elástica e menor é a da viscosa. Quanto à razão enxofre/accelerador, observa-se que com o aumento de quantidade de ligações di e polissulfídicas, maior é a mobilidade molecular do polímero, propiciando ao composto uma maior deformação, o que é efeito da componente viscosa do material. O composto de cura peroxídica apresentou baixo valor de tangente de delta, com alto valor de módulo elástico e baixo valor de módulo de perda, similar aos compostos com alto teor de enxofre, comportamento diferente ao observado nos ensaios de DMA.

A variação da tangente de delta após a fadiga foi mais significativa (acima de 25%) para os compostos 2S1,33, 2S2, 4S4, 4S6 e PEROX e isso é atribuído pelo aumento da contribuição viscosa e redução da elástica, pela degradação do material durante a fadiga. Enquanto os compostos 2S1,33 e 2S2 têm suas ligações químicas rompidas em virtude da menor capacidade de estiramento molecular (ligações mono e dissulfídicas), os compostos 4S4 e 4S6 têm o rompimento de suas ligações pelas

sua menor energia de ligação (ligações polissulfídicas). Já para o composto com cura peroxídica, o que favoreceu ao rompimento de pontos de reticulação foi a baixa mobilidade molecular das ligações cruzadas do tipo C-C, que ainda é menor que a mobilidade das pontes mono e dissulfídicas [4].

A Tabela 5.9 mostra os valores de energia elástica armazenada (W_s) e dissipada (W_d) por ciclo e a perda de energia elástica armazenada por ciclo (W_d/W_s) dos compostos de NR antes e após o teste de fadiga. Os resultados apresentaram comportamento similar àqueles observados para o módulo elástico, de perda e a tangente de delta, sendo os maiores valores de W_d/W_s observados para os compostos com alto teor de enxofre. W_d apresenta comportamento oposto. Ambos, W_d e W_s aumentam com o aumento da razão enxofre/acelerador. Assim como para o módulo elástico, pode-se relacionar esta propriedade com a densidade de reticulação e o tipo de ligação cruzada formada. Os compostos menos reticulados dissipariam uma maior energia em virtude da maior mobilidade molecular presente em sua estrutura.

Tabela 5.9 – Energia elástica armazenada (W_s), e dissipada (W_d) por ciclo e perda de energia elástica armazenada por ciclo (W_d/W_s) dos compostos de NR antes e após teste de fadiga a 50°C.

Composto de NR	W_d [N.mm/mm ³] x10 ⁻⁴		W_s [N.mm/mm ³] x10 ⁻³		W_d/W_s [%]	
	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
2S1,33	5,32	6,96	2,48	2,18	0,21	0,32
2S2	5,54	7,03	2,20	1,97	0,26	0,36
2S4	6,58	6,82	1,97	1,77	0,33	0,39
2S6	8,44	8,53	1,84	1,65	0,46	0,49
4S1,33	4,98	5,58	3,35	3,25	0,15	0,17
4S2	4,57	5,34	3,27	3,04	0,14	0,18
4S4	4,53	6,26	2,87	2,60	0,16	0,24
4S6	4,46	6,40	2,45	2,21	0,18	0,29
PEROX	4,76	6,31	2,93	2,80	0,16	0,22

O valor da energia elástica armazenada, assim como o módulo elástico diminui quando os compostos são submetidos à fadiga, sendo esta variação de 10% em média. A redução da propriedade está associada à degradação do composto elastomérico e conseqüente perda da componente elástica do material.

Após os compostos serem submetidos à fadiga a propriedade W_d aumenta, mais significativamente para os compostos 2S1.33, 2S2, 4S4, 4S6 e PEROX, com variações acima de 20%, sendo a maior de 30%, para o composto 4S6. Os demais compostos não apresentaram variação significativa para esta propriedade após serem submetidos aos ensaios de fadiga.

Os compostos com baixo teor de enxofre sofreram uma maior variação quando comparados aqueles com maior teor de enxofre em virtude da razão enxofre/acelerador, onde a perda de energia elástica armazenada por ciclo (W_d/W_s) aumenta com o aumento da razão enxofre/acelerador. A perda de energia elástica armazenada por ciclo está associada à redução do número de ligações cruzadas do tipo mono e dissulfídicas, fazendo com que a mobilidade molecular do composto polimérico aumente, dissipando mais energia devido aos movimentos moleculares.

Os compostos com alto teor de enxofre além de apresentarem valores mais baixos de W_d apresentaram pequena variação quando se alterou a razão enxofre/acelerador. Nestes compostos presume-se que a elevada densidade de reticulação limita os movimentos moleculares das cadeias poliméricas, reduzindo conseqüentemente a dissipação de energia. Nota-se entretanto um pequeno aumento de W_d/W_s quando aumenta a relação enxofre/acelerador, que por sua vez estaria relacionado, como no caso dos compostos de baixo enxofre, a um aumento da mobilidade molecular em virtude do aumento do número de ligações cruzadas do tipo polissulfídicas e diminuição de ligações mono e dissulfídicas.

O composto PEROX apresentou um valor baixo de perda de energia elástica armazenada por ciclo, similar aos compostos com alto teor de enxofre.

Todos compostos poliméricos após a fadiga tem um aumento no valor W_d/W_s , sendo a maior variação observada para os compostos 2S1,33, 2S2, 4S4 e 4S6.

Quanto maior a densidade de reticulação num composto, maiores são as propriedades de K^* , E' e W_s e menores são as propriedades de Ph , C , E'' e W_d . Este comportamento indica que quanto maior é a densidade de reticulação do material, maior será a contribuição da componente elástica e menor a contribuição da componente viscosa, as quais compõem a componente complexa do material.

Um comportamento similar ao observado nos ensaios de *HBU* também pode ser observado nos ensaios dinâmico-mecânicos para a energia dissipada (W_d), onde

os compostos de baixo enxofre (2Sx) apresentaram uma maior geração de calor, que se pode relacionar a uma maior energia dissipada.

A Tabela 5.10 mostra a variação observada para as propriedades dinâmico-mecânicas antes e após o teste de fadiga. Um fato interessante a ser observado é que quanto maior a durabilidade do composto elastomérico, maior a variação nestas propriedades. Pode-se neste caso supor que em grandes solicitações de fadiga, maior será o trabalho realizado pelas cadeias poliméricas a fim de suportar os esforços dinâmicos, e conseqüentemente pode-se observar uma redução gradativa dos valores das propriedades avaliadas, em virtude da degradação do polímero (rompimento de ligações cruzadas e segmentos moleculares).

Tabela 5.10 - Variações das propriedades dinâmico-mecânicas avaliadas antes e após o ensaio de fadiga dos compostos elastoméricos.

Compostos	K*	Ph	C	Tan δ	E'	E''	W _d	W _s	W _d /W _s
2S1,33	-12%	+33%	+24%	+33%	-13%	+24%	+24%	-14%	+34%
2S2	-11%	+26%	+18%	+25%	-12%	+16%	+21%	-13%	+26%
2S4	-11%	+13%	+4%	+14%	-11%	+4%	+4%	-12%	+14%
2S6	-10%	+7%	+2%	+7%	-10%	+2%	+1%	-11%	+7%
4S1,33	-2%	+13%	+12%	+14%	-2%	+12%	+11%	-3%	+14%
4S2	-7%	+21%	+15%	+20%	-7%	+15%	+14%	-8%	+20%
4S4	-7%	+23%	+18%	+34%	-9%	+28%	+28%	-11%	+34%
4S6	-13%	+30%	+21%	+38%	-12%	+31%	+30%	-11%	+38%
PEROX	-5%	+27%	+24%	+27%	-5%	+24%	+25%	-5%	+27%

Também pode-se observar que as propriedades que mais apresentaram variação foram W_d/W_s e a Tan δ . Estas propriedades são as que correlacionam os módulos de perda e de armazenamento e a energia dissipada e elástica armazenada por ciclo, respectivamente. Pode-se dizer que a propriedade de W_d/W_s foi a mais significativa dentre as propriedades que sofreram variação, para todos os compostos, sem exceção.

Em virtude da maior variação que W_d/W_s apresentou no teste de fadiga, torna-se importante correlacionar o comportamento desta propriedade durante este teste (Figura 5.12). Observa-se que todos os compostos avaliados aumentam o valor de W_d/W_s com a continuidade do ensaio de fadiga. Observa-se que o composto 4S6

apresentou maior oscilação nos valores de W_d/W_s , que o composto 2S1,33. O composto com cura peroxídica, comparativamente, não tem esta capacidade de oscilação. Assim, o composto 4S6 é muito mais instável que os demais compostos (2S1,33 e PEROX).

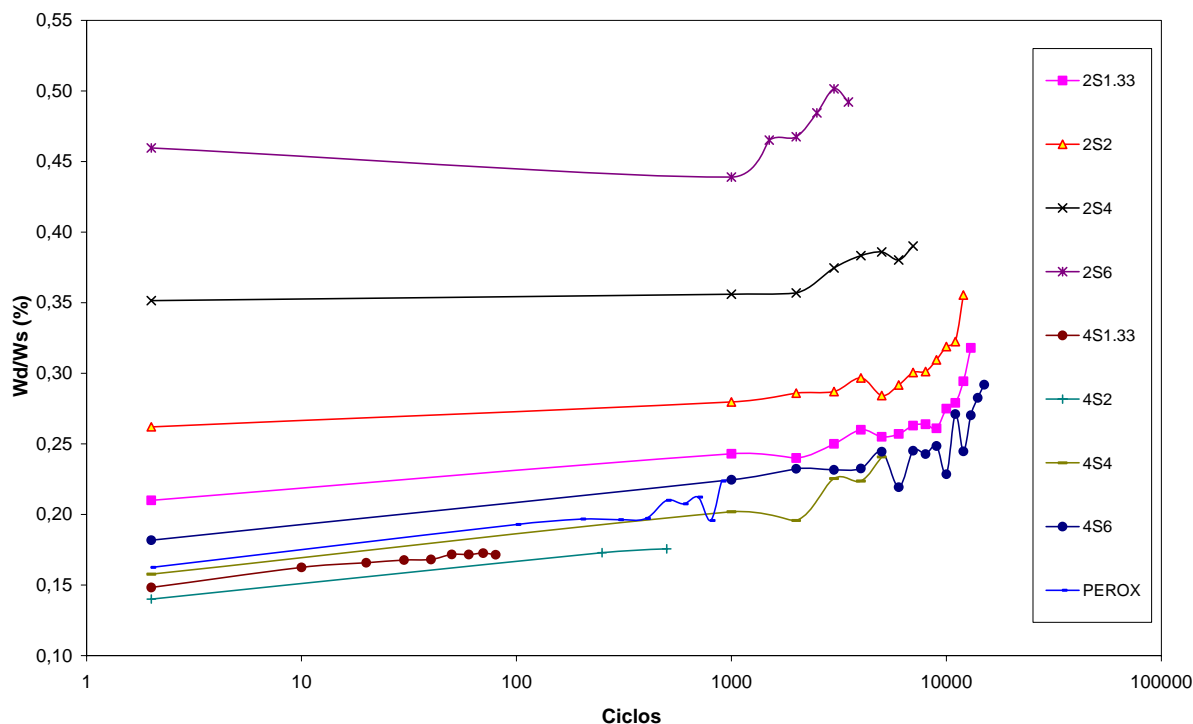


Figura 5.12 – Ciclos até a ruptura x perda de energia elástica armazenada por ciclo (W_d/W_s) dos compostos de NR em escala logarítmica.

A Figura 5.13 mostra a energia elástica armazenada por ciclo (W_s) e a energia dissipada por ciclo (W_d) dos compostos 2S1,33 e 4S6. Observa-se que, tanto W_s , quanto W_d sofre uma variação muito maior para o composto com alto teor de enxofre (4S6), o que talvez possa ser explicado pela maior quantidade de ligações cruzadas polissulfídicas presentes neste material, em comparação com o 2S1,33, que fazem o composto elastomérico, durante o ensaio de fadiga, liberar mais energia (maior mobilidade molecular) ao mesmo tempo em que possuem a capacidade de refazer pontos de reticulação rompidos pelas solicitações de fadiga, aumentando a energia elástica armazenada. À medida que ocorre o rompimento e a degradação das ligações cruzadas do composto elastomérico [15], o valor da energia elástica armazenada reduz, aumentando a energia dissipada e o módulo de perda.

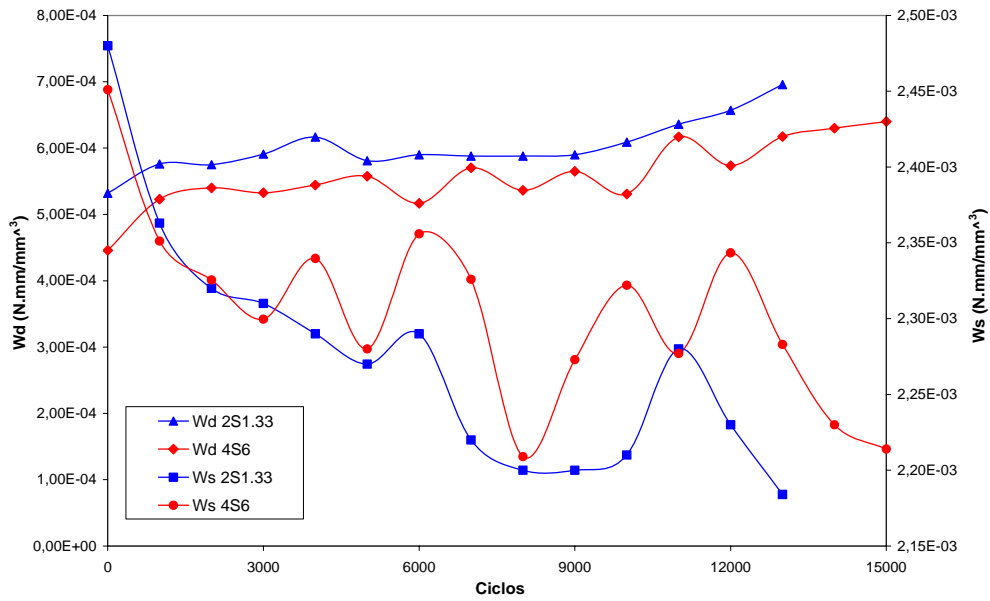


Figura 5.13 - Ciclos até a ruptura x energia elástica armazenada (Ws) e energia dissipada por ciclo (Wd) dos compostos 2S1,33 e 4S6.

Na Figura 5.14, observa-se no composto PEROX um comportamento bastante diferente, com menores variações para as medições de energia dissipada e armazenada por ciclo durante o ensaio de fadiga. Esse comportamento é relatado na literatura [4,15], mostrando que ligações C-C possuem baixa mobilidade molecular, sendo mais estáveis e sem capacidade de refazer pontos de reticulação rompidos pelas solicitações mecânicas [4,15].

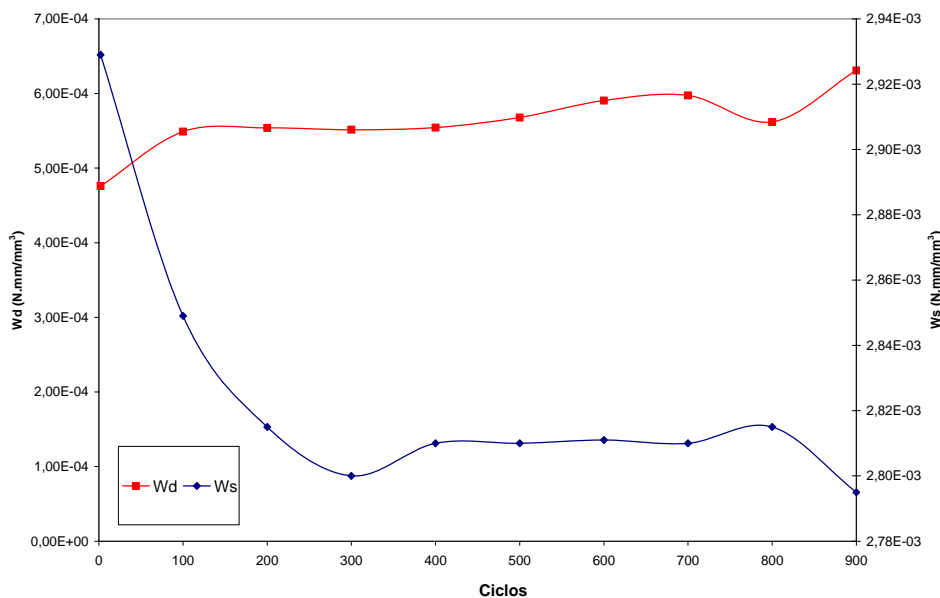


Figura 5.14 - Ciclos até a ruptura x energia elástica armazenada (Ws) e energia dissipada por ciclo (Wd) do composto PEROX.

5.8 Correlação entre as Principais Propriedades Avaliadas de Interesse para Coxins de Motor

A Tabela 5.11 mostra as propriedades de interesse avaliadas para um coxim de motor e a variação destas com relação aos valores determinados para os compostos de NR avaliados neste estudo. A correlação foi realizada com uma confiabilidade estatística de 95%. Os valores de correlação destacados em negrito são os que apresentaram resultados de correlação linear acima de 50%, valor limítrofe o qual acima deste pode-se fazer uma relação direta entre as propriedades correlacionadas. Os valores podem ser interpretados verificando-se o valor percentual que correlaciona a linha e a coluna. Quando o valor é positivo indica que a correlação é diretamente proporcional, ou seja, existe uma relação direta entre as propriedades relacionadas, e quando o valor é negativo é inversamente proporcional.

Tabela 5.11 - Propriedades de interesse em um coxim de motor e variação destas nos compostos de NR.

Correlação	Fadiga	Dureza	Constante de Mola	Módulo Compressão	Tensão Ruptura	Along.	Módulo 100%	Módulo 300%	K*	Ph	C
Fadiga		-16%	-30%	-31%	68%	61%	-17%	-28%	-33%	30%	37%
Dureza	-16%		93%	92%	-7%	-51%	-27%	13%	90%	-87%	-64%
Constante de Mola	-30%	93%		100%	-21%	-63%	-13%	33%	94%	-86%	-66%
Módulo (Compressão)	-31%	92%	100%		-22%	-63%	-15%	30%	93%	-87%	-67%
Tensão de Ruptura	68%	-7%	-21%	-22%		84%	-36%	-26%	-28%	10%	30%
Alongamento	61%	-51%	-63%	-63%	84%		-7%	-30%	-66%	42%	47%
Módulo 100%	-17%	-27%	-13%	-15%	-36%	-7%		65%	4%	27%	15
Módulo 300%	-28%	13%	33%	30%	-26%	-30%	67%		51%	2%	1%
K*	-33%	90%	94%	93%	-28%	-66%	4%	51%		-73%	-50%
Ph	30%	-87%	-86%	-87%	10%	42%	27%	2%	-73%		87%
C	37%	-64%	-66%	-67%	30%	47%	15%	1%	-50%	87%	

Com relação à fadiga, verifica-se que a tensão de ruptura e alongamento possuem respectivamente, 68 e 61% de correlação linear positiva, ou seja, a resistência à fadiga depende de valores altos em tensão de ruptura e alongamento até a ruptura. Os valores de tensão de ruptura e alongamento para os compostos

4S6 e 2S1,33 foram os melhores obtidos no teste de fadiga, o que está de acordo com os valores da Tabela 5.11.

Quanto as demais propriedades avaliadas, verificou-se que existe uma forte correlação entre a dureza, módulo elástico e rigidez dinâmica (K^*). Também verificou-se uma correlação linear negativa, entre a dureza, módulo e rigidez dinâmica com o ângulo de fase (Phase) e o coeficiente de amortecimento (C).

6 CONCLUSÕES

Este trabalho permitiu avaliar comparativamente, através das propriedades mecânicas, dinâmico-mecânicas e de fadiga compostos de NR diferentes entre si quanto ao sistema de cura utilizado, no qual variou-se o teor de enxofre e a razão enxofre/acelerador, que determina a densidade e tipo de ligações cruzadas entre as cadeias do elastômero.

A variação da estrutura molecular dos compostos de NR pela variação do sistema de cura foi efetiva uma vez que se observou diferenças significativas nas propriedades de interesse para coxins de motor, a saber dureza, módulo, alongamento, DPC, tensão de ruptura, rigidez dinâmica (K^*), ângulo de fase (Ph), coeficiente de amortecimento (C), $\tan \delta$ e resistência à fadiga.

Neste trabalho se desenvolveu um composto de NR com maior resistência à fadiga, composto 4S6, que o atualmente empregado na fabricação de coxins de motor, composto referência 2S1,33, e portanto se conseguiu um aumento de 39% de vida útil da peça. O melhor desempenho do composto 4S6 à fadiga foi atribuído ao tipo de ligações cruzadas polissulfídicas. O composto 4S6 apresentou elevado módulo e ao mesmo tempo ótima mobilidade molecular, o que permite deformações elevadas por estiramento das ligações cruzadas polissulfídicas. Além disso estas ligações têm a capacidade de refazer pontos de reticulação no elastômero, contribuindo para o ganho de vida útil na fadiga.

Na aplicação atual ao produto automotivo (coxim de motor), o composto 2S1,33 possui propriedades dinâmicas (K^* Ph e C) já otimizadas para uma boa performance em absorção de ruídos e vibrações do motor. Com relação ao composto referência, o 4S6 apresentou um pequeno aumento no valor de K^* e uma pequena diminuição nos valores de C e Ph, que não influenciam no requisito de conforto exigido pelo fabricante do veículo, uma vez que esta diferença está dentro da variação tolerada pelo fabricante do veículo.

A fadiga nos compostos de NR resultante do rompimento de ligações químicas do elastômero pode ser observada através da redução dos valores de K^* , E' e W_s relativos à componente elástica, e aumento dos valores de Ph, E'' e W_d relativos à componente viscosa, determinados através de ensaios dinâmico-mecânicos.

O corpo-de-prova proposto neste trabalho reproduziu deformações e o comportamento em função dos esforços verticais aplicados.

A correlação entre as principais propriedades permitiu verificar que a tensão e o alongamento na ruptura são determinantes para a resistência à fadiga dos compostos de NR investigados. Assim quanto maior a tensão e alongamento na ruptura maior a resistência à fadiga do material.

A geração de calor (HBU) dos compostos, que está associado à dissipação de energia sob a forma de calor pela componente viscosa, pode ser detectado através do aumento da temperatura no ensaio por DMA.

A T_g dos compostos, caracterizada por DMA é função da densidade de reticulação e apresentou coerência com o módulo elástico.

O composto de NR reticulado com peróxido apresentou, em média, baixos valores de dureza, módulo, tensão de ruptura e alongamento em comparação aos compostos reticulados por enxofre, o que mostra que este sistema de reticulação é menos eficiente e não gera produtos com boas propriedades mecânicas.

Quanto ao envelhecimento térmico o composto de cura peroxídica apresentou maior estabilidade térmica, devido à maior estabilidade térmica das ligações cruzadas, e portanto melhores resultados de alongamento e DPC.

A diminuição do teor de enxofre e o aumento da relação enxofre/acelerador favorece a deformação viscosa do material, o que pode ser relacionado ao conseqüente aumento da mobilidade molecular em virtude da diminuição da densidade de reticulação. Por outro lado, o aumento do teor de enxofre e a diminuição da razão enxofre/acelerador favorece a resposta elástica do material.

Os resultados de W_s e W_d nos ensaios de durabilidade foram bastantes diferenciados para a composição elastomérica com predominância de ligações cruzadas do tipo polissulfídicas (4S6) e para a composição PEROX (ligações cruzadas C-C) em relação à composição 2S1,33 com predominância de ligações cruzadas do tipo mono e dissulfídicas.

A propriedade de W_d/W_s foi a mais sensível no teste de fadiga, sendo que durante o teste de fadiga observou-se a oscilação do valor desta propriedade em função de reações de rompimento de cadeias e formação de pontos de reticulação.

7 TRABALHOS FUTUROS

Promover estudos de curvas $\sigma \times T$ (tensão versus ciclo até a ruptura) para os compostos de melhor performance em fadiga neste estudo (4S6) e o de referência (2S1,33), monitorando as propriedades dinâmico-mecânicas de interesse durante os ensaios de fadiga. Em paralelo, desenvolver estudo matemático (análise de elementos finitos) como acompanhamento teórico da fadiga dos compostos objetivando métodos de predição da falha.

Desenvolvimento de um novo corpo-de-prova constituído unicamente pelo composto de NR, eliminando a possibilidade de interferência do componente metálico nos resultados de fadiga.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MANO E. B. Introdução a Polímeros. 2º ed. Bucher, 2001.
- [2] GRISON, C.E.; HOINACKI, E.; BARCELLOS, J.A.M. Curso de Tecnologia da Borracha, 1984.
- [3] AGNES, F.M.; VISCONTE, L.Y.; NUNES, R.C.R. Propriedades Reológicas e Dinâmicas de Composições Não-Vulcanizadas de Borracha Natural com Celulose Regenerada. UFRJ: Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, 2002. v.12, p. 295-300.
- [4] JÚNIOR, D.L.H. Theory & Practice of Vulcanization. In: SEALS EASTERN INC., 1984, New Jersey. New Jersey: Publicação de Communication Chanel Inc., Red Bank 07701.
- [5] PERCY, Putz. História da Borracha – Processos e Aplicações. Elastic Plas Artefatos de Borracha Limitada. In: 11º CONGRESSO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DE BORRACHA, 2006, São Paulo, SP.
- [6] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Classificação Borracha Natural: ABNT-EB-1866. 1988.
- [7] CORAN, A.Y.; EIRICH, F.R. Science and Technology of Rubber. New York: Academic Press, 1978. p. 292.
- [8] JENSEN, W.B. Lewis Acid-Base Interactions and Adhesion Theory - Rubber Chemistry and Technology. 1982, v.55, p. 881-901.
- [9] OLIVEIRA, M.G.; SOARES, B.G. Influência do Sistema de Vulcanização nas Propriedades da Mistura NBR/EPDM. UFRJ: Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, 2002. v.12, no.1.
- [10] BIN CHUNG, H.R.,T.; MILLER, T. Cure System and Carbon Black Effects on NR Compound Performance in Truck Tires. In: Rubber Division Meeting, October 16-19, 2001.
- [11] DUCHACEK, V. J. Appl. Polymer Science. 1972. p.3245.

- [12] MAJERUS, J.N.; ROHM & HAAS Co. Tailoring the Engineering Properties of Polymeric Materials - Journal of Alabama Academy of Science. v. 39, April 1968.
- [13] OLIVEIRA, M.G.; SOARES, B.G. Influência do Sistema de Vulcanização nas Propriedades da Mistura NBR/EPDM. UFRJ: Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, 2002. v.12, no.1.
- [14] ESCÓCIO, V.A. Efeito do envelhecimento nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de borracha natural com mica. IMA, UFRJ. Polímeros v.1. São Carlos, jan/mar 2004.
- [15] MARS, W. V. Factors that affect the fatigue life of rubber: A literature survey. In: Rubber Division Meeting. Savannah, Georgia, April 29-May 1, 2002.
- [16] FUNKE, W.; HANS, G.E.; PETHRICK, R.A. Polymer Yearbook. New York: Harwood Academic Publishers, 1984. p. 102.
- [17] NIELSEN, L.E. Mechanical Properties of Polymers. ASTM D11.36, Geothermal Seals Task Group, Minneapolis, Minn., June 26, 1979.
- [18] SOUTHERN, E.; HEPBURN C.; REYNOLDS R.J.W. Elastomers: Criteria for Engineering Design. London: Elsevier Applied Science Publishers, 1979. Fig. 16.1, p. 287.
- [19] HERTZ, D.L.; JUNIOR and FARINELLA A.C. Shore A Durometer and Engineering Properties. In: Fall Technical Meeting of The New York Rubber Group Thursday, September 24, 1998.
- [20] AKIBA M.; HASHIM, A. S. Program Polymer Science. 1997. p.475.
- [21] KREJSA, M. R.; KÖENIG, J. L. Rubber Chemistry and Technology. 1993. p.376.
- [22] BATHIAS, C., LEGORJU, K. Fatigue Initiation and Propagation in Natural and Synthetic Rubbers. In: 2nd International Conference on Fatigue. Williamsburg, VA, June, 2000.
- [23] DICK, J. S.; PAWLOWSKI, H. Rubber World. January, 1997. p.21.

- [24] ROHN, C. L. Rheological Testing. In: Analytical Polymer Rheology – Structure- Processing-Property Relationships. New York: Hanser Publishers, cap.12, 1995.
- [25] DICK, J. S.; PAWLOWSKI, H. Rubber World. January, 1995. p.20.
- [26] AGNES, F.M.; VISCONTE, L.Y.; NUNES, R.C.R. Propriedades Reológicas e Dinâmicas de Composições Não-Vulcanizadas de Borracha Natural com Celulose Regenerada. UFRJ: Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, 2002. v.12, p. 295-300.
- [27] DINIS, L. Palestra Viscoelasticidade “Mecânica Não Linear. DEMEGI, FEUP - Universidade do Porto. 08 de Novembro de 2005.
- [28] RIVLIN, R.S.; THOMAS, A.G. Rupture of Rubber. I. Characteristic Energy for Tearing. Journal of Polymer Science. 1953. p. 291-318.
- [29] GREENSMITH, H.W. Rupture of Rubber. X. The change in Stored Energy on Making a Small Cut in a Test Piece Held in Simple Extension - Journal of Applied Polymer Science. 1963. p. 993-1002.
- [30] GENT, A.N.; LINDLEY, P.B.; THOMAS, A.G. Cut Growth and Fatigue of Rubbers. I. The Relationship Between Cut Growth and Fatigue. Journal of Applied Polymer Science. 1964. p. 455-466.
- [31] GENT, A.N.; LINDLEY, P.B. Cut Growth and Fatigue of Rubbers. II. Experiments on Noncyrstallizing Rubbers. Journal of Applied Polymer Science. 1964. p. 707-721.
- [32] LAKE, G.J.; LINDLEY, P.B. The Mechanical Fatigue Limit for Rubber. Journal of Applied Polymer Science. 1965. p. 1233-1251.
- [33] LAKE, G.J. Mechanical Fatigue of Rubber. Division of Rubber Chemistry, American Chemical Society, Cleveland, Ohio, October 12-15, 1971. p. 309-328.
- [34] LAKE, G.J. Aspects of Fatigue and Fracture of Rubber. Progress of Rubber Technology. 1983. p. 89-143.
- [35] YOUNG, D.G. Fatigue Crack Propagation in Elastomer Compounds: Effects of Strain Rate, Temperature, Strain Level and Oxidation. Rubber Division, American Chemical Society, New York, N.Y. April 8-11, 1986. p. 809-825.

- [36] BATHIAS, C., LEGORJU, K. Fatigue Initiation and Propagation in Natural and Synthetic Rubbers. In: 2nd International Conference on Fatigue. Williamsburg, VA, June, 2000.
- [37] SHEN, Y.; GOLNARAGHI, M.F.; PLUMTREE, A. Compressive Cyclic Stress-Strain Behavior of Structural Foam. Submitted to the International Journal of Fatigue, NA 214, 2000.
- [38] LEFEBVRE, D.R.; DILLARD, D.A.; BRINSON, H.F. The Development of a Modified Double-Cantilever-Beam Specimen for Measuring the Fracture Energy of Rubber to Metal Bonds. *Experimental Mechanics*, 28, 1, 1988. p. 38-44.
- [39] SCHUBEL, P.M.; GDOUTOS, E.E.; DANIEL, I.M. Fatigue characterization of the rubber. Robert McCormick School of Engineering and Applied Science Northwestern University Evanston, IL 60208. 2004.
- [40] LAKE, G.J.; THOMAS, A.G. Proceeding from the Royal Society. 1967. p.108.
- [41] LAKE, G.J.; CLAPSON, B.E. Truck Tyre Groove Cracking Theory and Practice. *Rubber Journal*, December, 1970. p. 36-49.
- [42] LINDLEY, P.B. Energy for Crack Growth in Model Rubber Components. *Journal of Strain Analysis*, 1972. p. 132-140.
- [43] GENT, A.N.; MARTENY, P. Crack Velocities in Natural Rubber. *Journal of Materials Science*. p. 2955-2960.
- [44] RIVLIN, R.S.; THOMAS, A.G. The Effect of Stress Relaxation on the Tearing of Vulcanized Rubber. *Engineering Fracture Mechanics*. 1983. p. 389-401.
- [45] LEE, D.J.; DONOVAN, J.A. Critical J-Integral and Tearing Energies for Fracture of Reinforced Natural Rubber. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 1985. p. 137-147.
- [46] LEE, D.J.; DONOVAN, J.A. Mixed Mode I and II Fracture of Carbon Black Filled Natural Rubber. *Journal of Fracture*, 1987. p. 41-55.
- [47] DRAGONI, E.; MEDRI, G. Fracture Toughness Evaluation of Natural Rubber. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 1988. p. 79-83.

- [48] SUMNER, A.J.M.; KELBCH, S.A., EISELE, U.G.; BAYER, A.G. Crack Growth Performance of Tire Compounds. Rubber World, 1995. p. 38-45.
- [49] NEUMEISTER, L.A.; KOENIG, J.L. Crack Analysis of Unfilled Natural Rubber Using Infrared Microspectroscopy. PMSE: Polymeric Materials Science and Engineering, 1996. p. 266- 267.
- [50] GENT, A.N.; RAZZAGHI-KASHANI, M. Energy Release Rate for a Crack in a Tilted Block. In: Rubber Chemistry and Technology, 2000.
- [51] TRELOAR, L.R.G. The Physics of Rubber Elasticity. 2ed. Oxford: University Press, Oxford, 1958.
- [52] ABRAHAM, F.; ALSHUTH, T.; JERRAMS, S. The effect of minimum stress and stress amplitude on the fatigue life of non strain crystallising elastomers. Materials and Design, 2005. p. 239–245.
- [53] GARBARCZYK, M.; KUHN, W.; KLINOWSKI, J. & Jurga, S. Polymer. 2002. p.3169.
- [54] LUCAS, P. Polym. Degr. Stab. 2002. p.449.
- [55] BROWN, R. P. Rapra. 1999. p.3.
- [56] MATHEW, N. M. & DE, S. K. Polymer. 1983. p.1042.
- [57] SOMERS, A. E. Polym. Degr. Stab. 2000. p.31.
- [58] LUCAS, P.; BABA, M.; LACOSTE, J. & GARDETTE, J. L. Polym. Degr. Stab. 2002. p.449.
- [59] MICHAEL, M.; SIEBLER, T. W. Métodos para a redução de ruído e vibração nos automóveis utilizando um sistema apropriado de coxim de motor. In: III Congresso e Exposição Internacionais de Tecnologia da Mobilidade - SAE Brasil. Novembro de 1994.
- [60] BEIJERS, C.A.J.; BOER; A. Dynamic Behavior of Rubber Engine Mounts. University of Twente. Fifth Engineering Mechanics Symposium. Rolduc, Kerkrade, November 2002.
- [61] American Society for testing and Materials. Test Methods for Rubber Property – Heat Generation and Flexing Fatigue in Compression: ASTM D623, 1995.

- [62] GM Engineering Standards Europe. The Determination of Indentation Hardness by Means of a Durometer (Shore A and D): GME 60252, 1976.
- [63] GM Engineering Standards Europe. Accelerated Ageing Test for Elastomers: GME 60258 C3, 1976.
- [64] Deutsches Institut für Normung. Testing of Rubber – Shore A and Shore ASTMD Hardness Testing: DIN 53505, 2000.
- [65] American Society for testing and Materials. Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Rubbers and Thermoplastic elastomers – Tension: ASTM D412-92, 1995.
- [66] GM Engineering Standards Europe. Determination of Tensile stress-strain Properties: GME 60257, 1992.
- [67] Deutsches Institut für Normung. Testing of Rubber – Determination of tensile strength at break, tensile strength at yield, elongation at break and stress values in a tensile test: DIN 53504-S2, 1994.
- [68] GM Engineering Standards Europe. Determination of Compressiona Set: GME 60250-C, 1987.
- [69] American Society for testing and Materials. Test Methods for Rubber Property – Compression Set: ASTM D395-B, 1995.
- [70] GM Engineering Standards Europe. Determination of Dynamic stiffness and Loss Angle of Elastomeric Components: GME 60237, 1977.
- [71] Adam Opel AG TEZ Material Developing and Testing. Engineering Material Specification: QE 001215. 1992.

ANEXO I

Tabela 1-Desvio padrão do ensaio de dureza dos compostos de NR antes e após envelhecimento térmico (réplica de três amostras).

Composto	2S1,33	2S2	2S4	2S6	4S1,33	4S2	4S4	4S6	PEROX
Desvio Padrão (antes)	2	2	3	1	2	3	2	2	1
Desvio Padrão (após)	1	2	2	1	3	1	2	2	1

Tabela 2-Desvio padrão do ensaio de deformação permanente por compressão dos compostos de NR (réplica de três amostras).

Composto	2S1,33	2S2	2S4	2S6	4S1,33	4S2	4S4	4S6	PEROX
Desvio Padrão	3	2	1	2	4	3	2	3	1

Tabela 3-Desvio padrão do ensaio de tensão de ruptura dos compostos de NR antes e após envelhecimento térmico (réplica de cinco amostras).

Composto	2S1,33	2S2	2S4	2S6	4S1,33	4S2	4S4	4S6	PEROX
Desvio Padrão (antes)	1,65	1,4	1,8	1,3	1,71	2,2	1,16	1,75	0,9
Desvio Padrão (após)	0,4	0,6	0,3	0,4	0,6	0,3	0,7	0,2	0,7

Tabela 4-Desvio padrão para o alongamento na ruptura dos compostos de NR antes e após envelhecimento térmico (réplica de cinco amostras).

Composto	2S1,33	2S2	2S4	2S6	4S1,33	4S2	4S4	4S6	PEROX
Desvio Padrão (antes)	20	34	28	23	45	38	9,4	24	14
Desvio Padrão (após)	8	10	9	12	6	8	8	4	5

Tabela 5-Desvio padrão para os módulos a 100 e 300% de alongamento dos compostos de NR (réplica de cinco amostras).

Composto	2S1,33	2S2	2S4	2S6	4S1,33	4S2	4S4	4S6	PEROX
Desvio Padrão (100%)	0,6	0,4	0,7	0,6	0,7	1,0	0,8	1,0	0,5
Desvio Padrão (300%)	0,2	0,3	0,1	0,1	0,2	0,1	0,3	0,1	0,3

Tabela 6-Desvio padrão do ensaio de resistência à fadiga dos compostos de NR (réplica de cinco amostras).

Composto	2S1,33	2S2	2S4	2S6	4S1,33	4S2	4S4	4S6	PEROX
Desvio Padrão	1671	1717	1399	401	11	14	163	1400	73

Tabela 7-Desvio padrão da rigidez dinâmica dos compostos de NR antes e após teste de fadiga (réplica de cinco amostras).

Composto	2S1,33	2S2	2S4	2S6	4S1,33	4S2	4S4	4S6	PEROX
Desv. Pad. (antes)	15,81	19,36	17,38	7,94	14,53	14,01	15,20	10,23	12,70
Desv. Pad.(após)	13,51	14,60	19,88	9,40	12,14	10,10	13,24	8,38	14,50

Tabela 8-Desvio padrão do ângulo de fase dos compostos de NR antes e após teste de fadiga (réplica de cinco amostras).

Composto	2S1,33	2S2	2S4	2S6	4S1,33	4S2	4S4	4S6	PEROX
Desv. Pad. (antes)	0,135	0,095	0,130	0,126	0,171	0,016	0,063	0,177	0,089
Desv. Pad. (após)	0,113	0,075	0,100	0,145	0,117	0,018	0,066	0,172	0,081

Tabela 9-Desvio padrão do coeficiente de amortecimento dos compostos de NR antes e após teste de fadiga (réplica de cinco amostras).

Composto	2S1,33	2S2	2S4	2S6	4S1,33	4S2	4S4	4S6	PEROX
Desv. Pad. (antes)	0,009	0,018	0,014	0,027	0,051	0,006	0,009	0,010	0,027
Desv. Pad. (após)	0,007	0,012	0,009	0,021	0,031	0,005	0,007	0,011	0,029

Tabela 10-Desvio padrão do módulo elástico dos compostos elastoméricos antes e após teste de fadiga (réplica de cinco amostras).

Composto	2S1,33	2S2	2S4	2S6	4S1,33	4S2	4S4	4S6	PEROX
Desv. Pad. (antes)	0,11	0,17	0,09	0,14	0,11	0,12	0,10	0,11	0,10
Desv. Pad. (após)	0,10	0,19	0,07	0,10	0,09	0,13	0,08	0,11	0,08

Tabela 11-Desvio padrão do módulo de perda dos compostos de NR antes e após teste de fadiga (réplica de cinco amostras).

Composto	2S1,33	2S2	2S4	2S6	4S1,33	4S2	4S4	4S6	PEROX
Desv. P. (antes)	0,009	0,015	0,004	0,0050	0,0038	0,0049	0,0014	0,0058	0,0034
Desv. P. (após)	0,009	0,012	0,002	0,0055	0,0034	0,0044	0,0012	0,0052	0,0031

Tabela 12-Desvio padrão da tangente de delta (Tan δ) dos compostos de NR antes e após teste de fadiga (réplica de cinco amostras).

Composto	2S1,33	2S2	2S4	2S6	4S1,33	4S2	4S4	4S6	PEROX
D. P.(antes)	0,0012	0,0011	0,0022	0,0021	0,0019	0,0003	0,0015	0,0011	0,0012
D. P. (após)	0,0010	0,0009	0,0012	0,0019	0,0021	0,0004	0,0016	0,0009	0,0011

Tabela 13-Desvio padrão da energia elástica armazenada por ciclo dos compostos de NR antes e após teste de fadiga (réplica de cinco amostras).

Composto	2S1,33	2S2	2S4	2S6	4S1,33	4S2	4S4	4S6	PEROX
Desv. P. (antes)	5,1E-04	4,0E-04	2,8E-05	4,2E-04	3,9E-04	9,6E-05	1,4E-03	3,0E-04	6,5E-04
Desv. P. (após)	4,9E-04	3,8E-04	2,2E-05	4,0E-04	4,1E-04	9,1E-05	1,0E-03	2,7E-04	6,1E-04

Tabela 14-Desvio padrão da energia dissipada dos compostos de NR antes e após teste de fadiga (réplica de cinco amostras).

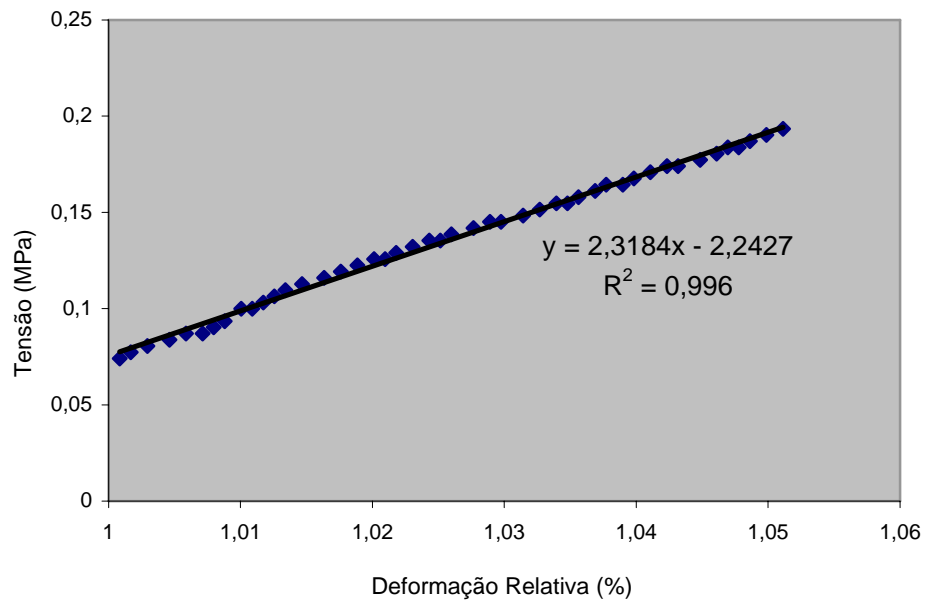
Composto	2S1,33	2S2	2S4	2S6	4S1,33	4S2	4S4	4S6	PEROX
Desv. P. (antes)	1,0E-04	1,1E-04	4,4E-05	1,0E-04	1,8E-04	2,4E-04	9,1E-04	8,1E-04	5,6E-04
Desv. P. (após)	1,1E-04	0,9E-04	4,5E-05	1,2E-04	1,4E-04	2,5E-04	9,0E-04	8,1E-04	5,2E-04

Tabela 15-Desvio padrão da perda de energia elástica armazenada por ciclo dos compostos de NR antes e após teste de fadiga (réplica de cinco amostras).

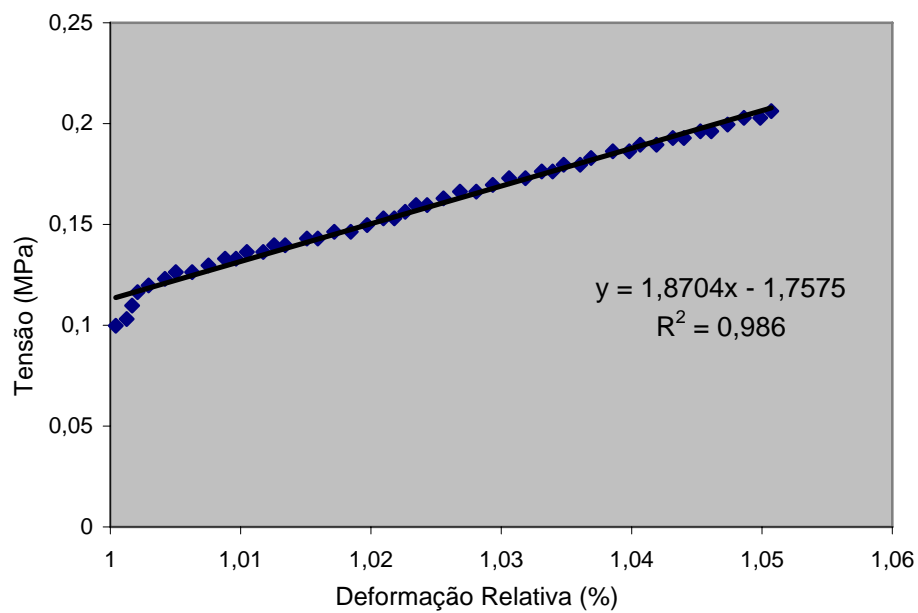
Composto	2S1,33	2S2	2S4	2S6	4S1,33	4S2	4S4	4S6	PEROX
Desv. P. (antes)	0,097	0,101	0,139	0,099	0,012	0,015	0,015	0,083	0,014
Desv. P. (após)	0,090	0,110	0,118	0,053	0,017	0,009	0,019	0,043	0,017

ANEXO II

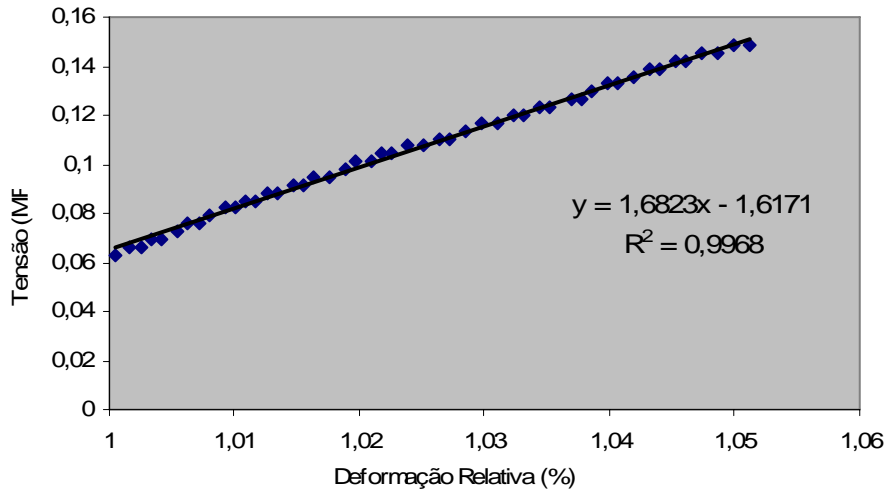
Região linear das curvas de tensão vs deformação dos compostos de NR com a equação da reta para cálculo do módulo de Young. a) 2S1,33; b) 2S2; c) 2S4; d) 2S6; e) 4S1.33; f) 4S2; g) 4S4; h) 4S6; i) PEROX.



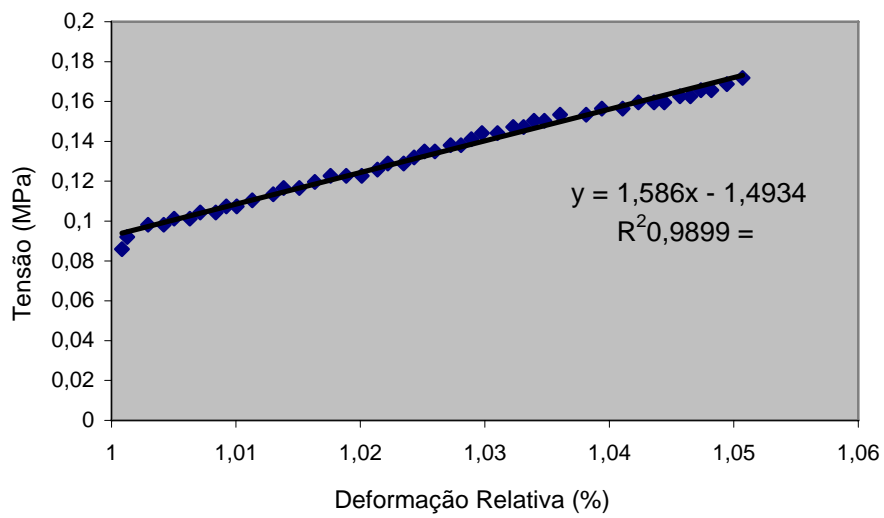
a) 2S1,33



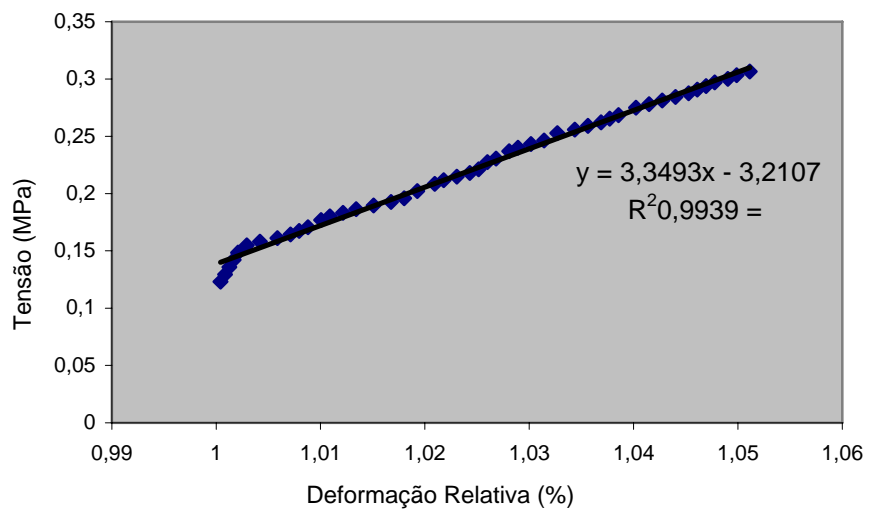
b) 2S2



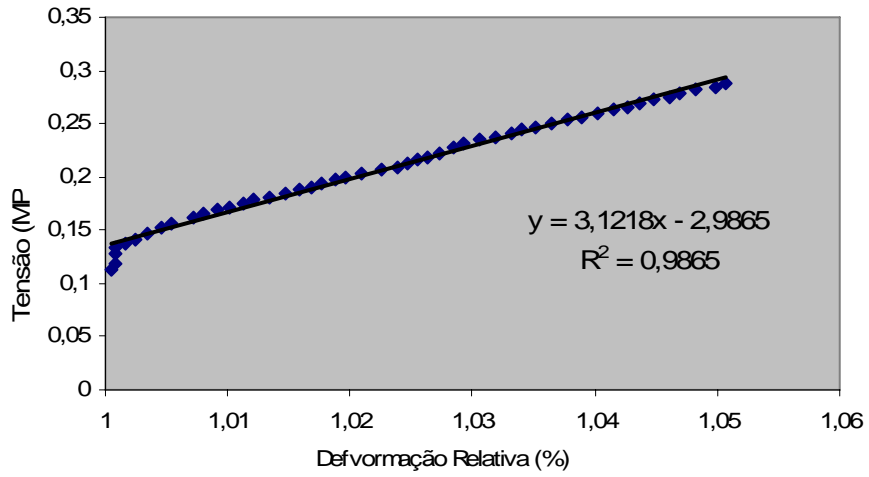
c) 2S4



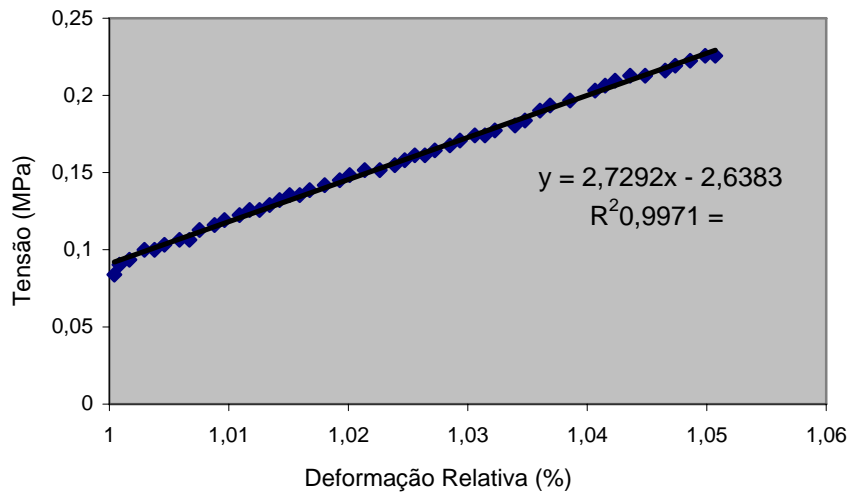
d) 2S6



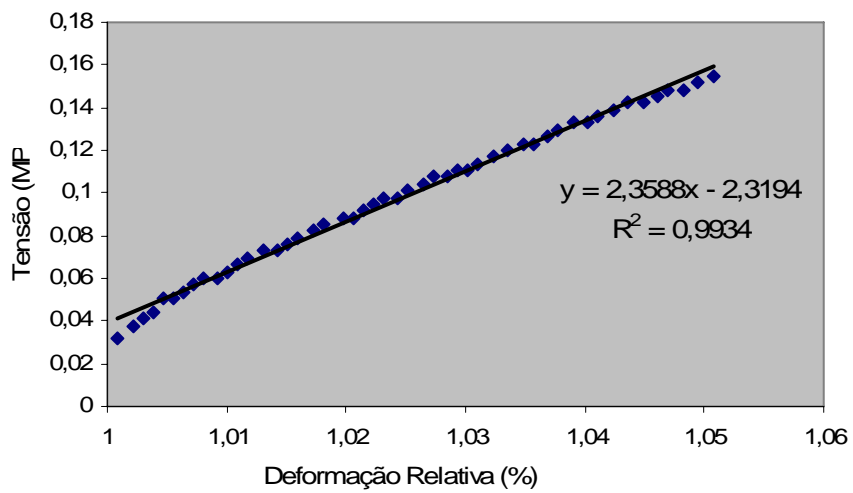
e) 4S1,33



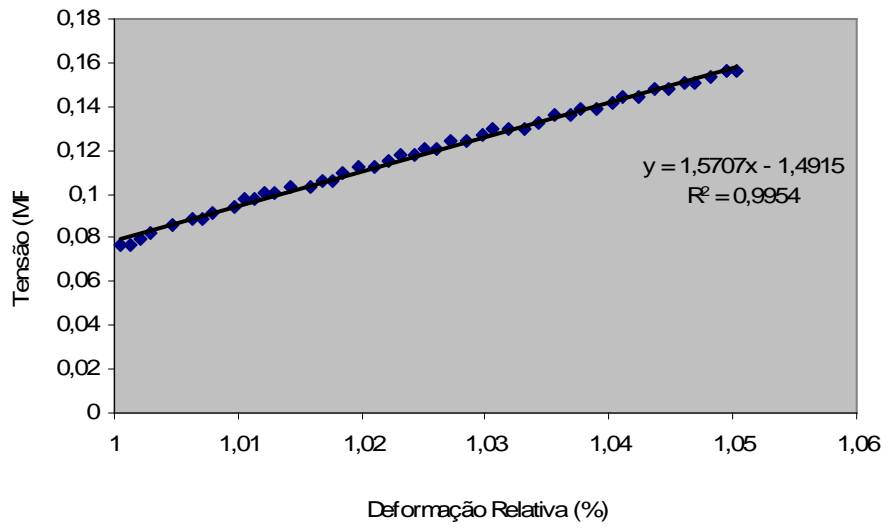
f) 4S2



g) 4S4



h) 4S6



i) PEROX