

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

**Estudo do Sistema N-Ciclohexil-2-Benzotiazol-Sulfenamida (CBS) / Enxofre
na Vulcanização da Borracha Natural.**

**Enio César Machado Fagundes
Químico Industrial**

**Dissertação para obtenção do título de Mestre
em Engenharia**

**Porto Alegre
1999**

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

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

**Estudo do Sistema N-Ciclohexil-2-Benzotiazol-Sulfenamida (CBS) / Enxofre
na Vulcanização da Borracha Natural.**

**Enio César Machado Fagundes
Químico Industrial**

**Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação
em Engenharia de Minas Metalúrgica e dos Materiais-PPGEM, como parte
dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.
Área de concentração: Ciência dos Materiais**

**Porto Alegre
1999**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora.

Orientador: Prof. Dr Carlos Arthur Ferreira

Co-Orientadora: Profa. Dra Marly Maldaner Jacobi

Banca Examinadora:

Prof. César L. Petzhold
(Instituto de Química/UFRGS)

Prof. Liane L. de Lucca Freitas
(Instituto de Química/UFRGS)

Prof. Maria Madalena Camargo Forte
(Escola de Engenharia/UFRGS)

Dedico a meus pais Enio e Eli que sempre me incentivaram em todas as etapas de minha vida, aos quais devo minha formação e caráter

AGRADECIMENTOS

A professora Dra Marly Maldaner Jacobi pelo estímulo, dedicação e esforço pessoal proporcionado na realização deste trabalho.

Ao professor Dr Carlos Arthur Ferreira pelo apoio, confiança que depositou em mim para a realização deste trabalho.

A Professora Dra Liane Lucy de Lucca Freitas agradeço pela valiosa contribuição na obtenção das curvas de DMTA.

Ao Professor Dr Robert Schuster do DIK (Deutsches Institut für Kautschuktechnologie) Hanover, Alemanha, agradeço pelo interesse e sugestões apresentadas para a realização deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Polímeros K206 do Instituto de Química desta Universidade pela amizade e colaboração.

Aos colegas do SENAI-CETEPO pela realização das curvas reométricas e do corte dos corpos de prova que foram decisivos para a realização deste trabalho.

Aos colegas do CEFET-RS pela flexibilidade de horário que me foi proporcionada e pelo apoio na finalização deste trabalho.

Aos meus familiares e amigos pelo apoio.

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

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABELAS.....	XIII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XV
RESUMO.....	XIX
ABSTRACT.....	XX
I. INTRODUÇÃO.....	001
1.1. Considerações iniciais.....	002
1.2. Objetivo.....	006
II. REVISÃO DE LITERATURA.....	008
2. VULCANIZAÇÃO.....	009
2.1. Definição de vulcanização.....	009
2.2. Propriedades dos materiais elastoméricos vulcanizados.....	010
2.3. Controle dos parâmetros no processo de vulcanização.....	011
2.4. Vulcanização com enxofre.....	013
2.5. Classificação do sistema de vulcanização a base de enxofre.....	016
2.6. Vulcanização com enxofre na presença de aceleradores.....	018
2.7. Mecanismo de vulcanização utilizando enxofre na presença de aceleradores tipo sulfenamida.....	025
2.7.1. Esquema de vulcanização.....	025
2.7.2. Cinética da reação de vulcanização.....	030
2.8. Obtenção dos parâmetros cinéticos a partir da curva de vulcanização...	035

2.8.1.	Cálculo da constante de velocidade da reação, k_1	036
2.8.2	Cálculo da energia de ativação da reação.....	038
3.	TEORIA DA ELASTICIDADE DA BORRACHA.....	039
3.1	Termodinâmica da elasticidade da borracha.....	039
3.2	Termodinâmica estatística da elasticidade da borracha.....	042
4.	CARACTERIZAÇÃO DE RETICULADOS.....	047
4.1.	Grau de reticulação.....	047
4.1.1.	Teorias clássicas: Afim e Phantom.....	048
4.1.1.1	Teoria Afim.....	048
4.1.1.2	Teoria Phantom.....	048
4.1.2.	Determinação de M_c a partir do módulo de Young.....	050
4.1.3.	Tratamento matemático segundo a teoria de Mooney-Rivlin.....	051
4.1.4.	Determinação de M_c por medidas de inchamento.....	052
5.	PROPRIEDADES MECÂNICO-DINÂMICAS.....	056
5.1.	Aspectos Gerais	056
5.2.	Regiões do comportamento viscoelástico.....	058
5.3.	Experimentos dinâmicos.....	059
5.4.	Modelo de Maxwell.....	062
III.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	067
6.	PARTE EXPERIMENTAL.....	068
6.1.	Equipamentos utilizados.....	068
6.2.	Reagentes e solventes.....	068
6.3.	Composição das formulações.....	069
6.4.	Procedimento para a mistura.....	073
6.5.	Cálculo de parâmetros cinéticos.....	074

6.6.	Vulcanização das composições e obtenção dos corpos de prova.....	077
6.7.	Medidas mecânicas.....	078
6.8.	Caracterização dos reticulados.....	079
6.8.1	Cálculo de M_{cy} , módulo de Young.....	079
6.8.2.	Cálculo de M_c pela teoria de Mooney-Rivlin (M_{cMR})	080
6.8.3	Cálculo de M_c a partir das medidas de inchamento (M_{ci})	082
6.9.	Determinação da tensão de ruptura.....	083
IV.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	086
7.1.	Cinética da reação de vulcanização.....	087
7.2.	Influência da temperatura sobre a reticulação.....	092
7.3.	Influência da concentração de enxofre e acelerador sobre a densidade de reticulação.....	093
7.3.1.	Medidas de tensão-deformação - Determinação do módulo de Young.	094
7.3.2.	Determinação da densidade de reticulação pela relação de Mooney-Rivlin.....	097
7.3.3.	Determinação do grau de reticulação através de medidas de inchamento pelo uso da equação de Flory-Rehner.....	102
7.4.	Determinação das tensões de ruptura.....	107
7.5	Análise Térmica Mecânico-Dinâmica.....	108
V.	CONCLUSÕES.....	114
VI.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	116
VII.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	118

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1.	Representação esquemática da vulcanização. a) longas cadeias elastoméricas flexíveis. b) formação de uma estrutura reticulada tridimensional.....	009
Figura 2.2.	Comportamento das propriedades físicas de borrachas vulcanizadas em função da densidade de reticulação.....	010
Figura 2.3.	Representação esquemática de um reômetro de disco oscilante.....	011
Figura 2.4.	Representação de uma curva reométrica típica, com a variação do torque em função do tempo de vulcanização, a uma dada temperatura.....	012
Figura 2.5.	Mecanismo via radical livre da vulcanização por enxofre proposto por Farmer e Shipley.....	014
Figura 2.6.	Mecanismo iônico da vulcanização por enxofre proposto por Bateman, Moore e Porter.....	015
Figura 2.7.	Intermediários propostos no mecanismo de vulcanização via iônica.....	016
Figura 2.8.	Estrutura de um vulcanizado com enxofre (x, y, a, b = 1 a 9); X = fragmento do acelerador.....	017
Figura 2.9.	Estruturas químicas de cinco classes de aceleradores importantes comercialmente: 1) Guanidinas, 2) Ditiocarbamatos, 3) Tiurãs, 4) Mercaptobenzotiazóis, 5) Benzotiazilsulfenamidas.....	018
Figura 2.10.	Estruturas químicas dos aceleradores da classe das guanidinas DPG, DOTG, TPG.	019
Figura 2.11.	Estruturas químicas dos aceleradores da classe dos carbamatos ZDEC, ZDMD.....	020
Figura 2.12.	Estruturas químicas dos aceleradores da classe dos tiurãs TMTD e TMTM.....	021
Figura 2.13.	Estruturas químicas dos aceleradores da classe dos mercaptobenzotiazóis MBT e MBTS.....	021
Figura 2.14.	Estruturas químicas dos aceleradores da classe das benzotiazilsulfenamidas CBS e TBBS.....	022

Figura 2.15.	Curvas reométricas das diferentes classes de aceleradores, guanidina, ditiocarbamato, tiurã, mercaptobenzotiazol, e benzotiazilsulfenamida em relação ao enxofre puro na vulcanização da NR.....	023
Figura 2.16.	Conjunto de reações que ocorre com o acelerador até a formação da estrutura A.....	027
Figura 2.17.	Reação da estrutura A, que representa o acelerador com a molécula de borracha formando B, precursor para a reticulação.....	027
Figura 2.18.	Precursor de reticulação, B, formando o radical ativo B*.....	028
Figura 2.19.	Radical ativo, B*, formando a estrutura reticulada, Vu.....	028
Figura 2.20.	Reação de terminação a partir do acelerador com o radical ativo, B*, formando um polisulfeto monomérico e um resíduo de acelerador na forma de radical.....	029
Figura 2.21.	Reações de recuperação do radical oriundo do acelerador.....	029
Figura 3.1.	Curva da variação da força em função da temperatura, a deformação constante.....	041
Figura 3.2.	Representação esquemática de uma cadeia macromolecular com extremidade em um elemento de volume.....	043
Figura 4.1.	Gráfico da tensão reduzida em função do inverso da deformação mostrando o comportamento Afim, Phantom e pela teoria de Mooney-Rivlin.....	051
Figura 4.2.	Representação esquemática de um elastômero vulcanizado mostrando um reticulado simples, reticulados tipo “cluster”, M_c , entrelaçamentos permanentes e finais de cadeia.....	055
Figura 5.1.	Variação do módulo de armazenamento em função da temperatura ou tempo. Regiões do comportamento viscoelástico: a) região vítrea, b) zona de transição, c) região elástica, d) escoamento.....	058
Figura 5.2.	Relação entre a deformação senoidal aplicada a uma amostra e a tensão com uma defasagem δ	060
Figura 5.3.	Curvas tensão - deformação: a) mola de módulo E, b) amortecedor de viscosidade η	062
Figura 5.4.	Curva tensão-deformação do modelo mecânico de Maxwell.....	063
Figura 5.5.	Modelo de Maxwell estendido.....	065

Figura 6.1.	Curva torque versus tempo para uma formulação de NR, acelerador e enxofre, obtido em reômetro de torque (HAAKE) na temperatura de 70°C.	074
Figura 6.2.	Curvas reométricas obtidas em reômetro de disco oscilante para a amostra ASC 1010, nas temperaturas de: a) 150 °C, b) 170 °C, c) 190°C.....	075
Figura 6.3.	Gráfico $\ln (MH-ML/MH-Mt)$ versus tempo para a amostra ASC 1010: a) 150°C; b) 170°C; c) 190°C.....	076
Figura 6.4.	Gráfico $\ln k$ versus $1/T$ para a amostra ASC 1010 ($R = 8,314 \text{ J/mol K}$)	077
Figura 6.5.	Vista superior do modelo do cunho de corte para a confecção dos corpos de prova.....	078
Figura 6.6.	Gráfico tensão versus deformação (ϵ) para a amostra ASC 1010.....	078
Figura 6.7.	Região linear do gráfico tensão-deformação para a amostra ASC1010.	080
Figura 6.8.	Gráfico tensão reduzida versus o inverso de alfa para a amostra ASC 1010.....	081
Figura 7.1.	Energia de ativação em função da concentração de acelerador para as séries ASC e ASV.....	091
Figura 7.2.	Curvas de vulcanização da amostra ASV 1020 nas temperaturas de 150, 170, 190°C.....	093
Figura 7.3.	Curvas tensão-deformação para a série ASC.....	094
Figura 7.4.	Curvas tensão-deformação para a série ASV.....	095
Figura 7.5.	Módulo de Young para as séries ASC e ASV em função da concentração de CBS.....	096
Figura 7.6.	Curvas tensão versus alfa para a série ASC.....	097
Figura 7.7.	Curvas tensão versus alfa para a série ASV.....	098
Figura 7.8.	Curvas tensão reduzida versus o inverso de alfa para a série ASC.....	099
Figura 7.9.	Curva tensão reduzida versus o inverso de alfa para a série ASV.....	099
Figura 7.10.	Densidade da cadeia para a série ASC em função da concentração de enxofre.....	101
Figura 7.11.	Densidade da cadeia das amostras ASC e ASV em função da concentração de CBS.....	102

Figura 7.12.	Massas molares médias para as amostras da série ASC.....	105
Figura 7.13.	Massas molares médias para as amostras da série ASCZ.....	106
Figura 7.14.	Massas molares médias para as amostras da série ASV.....	106
Figura 7.15.	Relação entre as tensões de ruptura em função da concentração de CBS para as amostras ASC e ASV.....	108
Figura 7.16.	Curvas do log E' versus temperatura obtidas pelo DMTA para a série ASC.....	109
Figura 7.17.	Curvas do log E' versus temperatura obtidas pelo DMTA para a série ASV.....	110
Figura 7.18.	Curvas tan δ versus temperatura, obtidas no DMTA para a série ASC e para a NR sem reticulante.....	111
Figura 7.19.	Curvas tan δ versus temperatura obtidas no DMTA para a série ASV e para a NR sem reticulante.....	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1.	Classificação dos sistemas de vulcanização enxofre/acelerador.....	017
Tabela 2.2	Aceleradores capazes de gerar N-nitrosaminas (não seguros) e seus respectivos substitutos.....	024
Tabela 6.1.	Composição das formulações da série ASC (proporção de acelerador/enxofre constante) - série 1.....	069
Tabela 6.2.	Composição das formulações da série ASV (proporção de acelerador/enxofre variável) - série 2.....	071
Tabela 6.3.	Composição das formulações da série ASCZ (proporção de acelerador/enxofre constante com 3 phr de ZnO) - série 3.....	072
Tabela 6.4.	Especificações do PL-DMTA.....	085
Tabela 7.1.	Valores de MH e MH-ML para a série ASC a 190°C.....	088
Tabela 7.2.	Valores de MH e MH-ML para a série ASV a 190°C.....	089
Tabela 7.3.	Valores das constantes de velocidade e da energia de ativação para a série ASC.....	090
Tabela 7.4.	Valores das constantes de velocidade e da energia de ativação para a série ASV.....	091
Tabela 7.5.	Valores médios do módulo de Young para as amostras da série ASC.....	095
Tabela 7.6.	Valores médios do módulo de Young para as amostras da série ASV.....	096
Tabela 7.7.	Valores de $2C_1$ e v/V para as séries ASC e ASV.....	100
Tabela 7.8.	Massas molares médias das cadeias reticuladas, M_{cMR} (Mooney-Rivlin), M_{ci} (Flory-Rehner), M_{cy} (Young) das amostras ASC.....	103
Tabela 7.9.	Massas molares médias das cadeias reticuladas, M_{cMR} (Mooney-Rivlin), M_{ci} (Flory-Rehner), M_{cy} (Young) das amostras ASCZ.....	104
Tabela 7.10.	Massas molares médias das cadeias reticuladas, M_{cMR} (Mooney-Rivlin), M_{ci} (Flory-Rehner), M_{cy} (Young) das amostras ASV.....	104
Tabela 7.11.	Valores de tensão de ruptura para as séries ASC e ASV.....	107

Tabela 7.12.	Valores de pico de $\tan \delta$ para a série ASC e NR sem reticulante.....	111
Tabela 7.13.	Valores de Tg para a série ASC e para a NR sem reticulante.....	112
Tabela 7.14.	Valores de pico de $\tan \delta$ para a série ASV e NR sem reticulante.....	113
Tabela 7.15.	Valores de Tg para a série ASV e para a NR sem reticulante.....	113

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A	energia livre: de Helmholtz
A_0	área inicial da seção
A_ϕ	fator de estrutura
B	precursor para reticulação
B^*	forma ativa de B(radical)
C	concentração do reagente,
C_1 e C_2	constantes
CBS	N - ciclohexilbenzotiazol 2- sulfenamida
D	compliance
D'	compliance de armazenamento
D''	compliance de perda.
DCBS	N,N - dicitlohexilbenzotiazol - 2 sulfenamida
DIBS	N,N - diisopropilbenzotiazol - 2 sulfenamida
DOTG	di - orto - toluilguanidina
DPG	difenilguanidina
DTDM	4,4' - ditioldimorfolina
E	módulo de Young
E'	módulo de armazenamento
E''	módulo de perda
E^*	módulo complexo
$E(\tau)$	função de distribuição contínua,
E_a	energia de ativação (J/mol)
EV	vulcanização eficiente
f	força
$[f^*]$	tensão reduzida
G	módulo de cisalhamento.
$H(\tau)$	espectro de relaxação
l	comprimento
L	comprimento final
L_0	comprimento inicial
MBS	N - morfolilbenzotiazol - 2 sulfenamida

MBT	2 - mercaptobenzotiazol
MBTS	2,2' - ditiobisbenzotiazol
Mc	massa molar média das cadeias do reticulado
Mci	massa molar média das cadeias reticuladas segundo teoria de Flory - Rehner
$M_{C_{MR}}$	massa molar média das cadeias reticuladas segundo teoria de Mooney - Rivlin
Mcy	massa molar média das cadeias reticuladas segundo o módulo de Young
Me	massa molar média dos entrelaçamentos
ML	torque mínimo
MH	torque máximo
Mn	peso molecular numérico médio
Mt	torque no tempo t
n	ordem de reação em relação a concentração
N_A	número de Avogrado
Nc	número de cadeias reticuladas originados da reticulação química
Ne	número de cadeias reticuladas originados dos entrelaçamentos
NR	borracha natural
OTOS	N- oxidietilenotiocarbamil - N' - oxidietileno, sulfenamida
p	pressão
phr	partes por cem de borracha
q	calor
Q	grau de inchamento
R	constante universal dos gases ($8,314 \text{ J/mol.K}^{-1}$)
r	vetor que une os finais de cadeias poliméricas
S	entropia
T	temperatura
t	tempo
TBBS	N - tert - butilbenzotiazol -2 -sulfenamida
TBzTD	disulfeto de tetrabenzil tiuram
TETD	disulfeto de tetraetiltiuram
TMTD	disulfeto de tetrametiltiuram
TMTM	monosulfeto de tetrametiltiuram
TPG	trifenilguanidina
t90	tempo ideal de vulcanização

U	energia interna
V	volume
V_2	volume do polímero
V_1	volume do solvente
V_0	volume molar do solvente
V_r	fração volumétrica do polímero na amostra inchada
V_u	forma reticulada
x	fração de reagente transformada em produto no decorrer da reação
x_A, x_D, x_V	frações molares das substâncias A, D e V
ZBEC	butiletil carbamato de zinco
ZDBC	dibutilditiocarbamato de zinco
ZDEC	dietilditiocarbamato de zinco
ZDMC	dimetilditiocarbamato de zinco
k	constante de Boltzmann
k_1, k_2, k_3, k_4	constantes de velocidade de reação
W	trabalho
α	razão entre o comprimento final e o inicial
δ	ângulo de fase
ϵ	deformação em elongação uniaxial
ϵ_t	deformação em elongação uniaxial total
ϵ_{el}	deformação em elongação uniaxial relativa a porção elástica
ϵ_{visc}	deformação em elongação uniaxial relativa a porção viscosa
$\phi(T)$	função que relaciona a razão entre k_4 e k_3 na temperatura T.
ϕ	funcionalidade do retículo
γ	deformação no cisalhamento
η	coeficiente de viscosidade
η'	viscosidade de armazenamento
η''	viscosidade de perda
η^*	viscosidade complexa
μ/V	densidade de reticulação
v	número de cadeias do retículo
v/V	número de ligações cruzadas por unidade de volume

$\psi (T)$	função que relaciona a razão entre k_5 e k_3 na temperatura T .
ρ	densidade da borracha vulcanizada.
σ	tensão
χ	parâmetro de interação polímero-solvente na temperatura considerada.
ω	frequência
τ	tempo de relaxação

RESUMO

O comportamento elástico dos reticulados de borracha natural, NR, obtidos a partir da reação com enxofre e acelerador, CBS foi examinado. Estudou-se a cinética de reação através das curvas reométricas para amostras com diferentes razões de concentração acelerador/enxofre. Observou-se que a reação de vulcanização é de primeira ordem, enquanto a energia de ativação cresce com a quantidade de enxofre e se mantém praticamente constante com a quantidade de acelerador.

As amostras foram vulcanizadas sob calor e pressão e submetidas a medidas de tensão-deformação. Determinou-se a densidade de reticulação a partir do módulo de Young e pela teoria de Mooney-Rivlin. Paralelamente, a densidade de reticulação foi também obtida a partir de medidas de inchamento, aplicando-se a teoria de Flory - Rehner. Este estudo indicou que a densidade de reticulação é proporcional a concentração de acelerador e também de enxofre.

Nas amostras submetidas a análise mecânico-dinâmica, avaliou-se a tangente de delta, observando-se a mesma independente do grau de reticulação, na frequência avaliada, enquanto a T_g aumenta com o grau de reticulação.

ABSTRACT

The elastic behavior of natural rubber networks, NR, obtained by reaction with sulfur and accelerator, CBS, was investigated. The kinetics of the reaction was studied through the rheometric curves for samples with different ratios of accelerator/sulfur. It was observed that the vulcanisation showed first order kinetics, while the activation energy increase with the amount of sulfur and it stays constant with the increase of accelerator.

The samples were vulcanised under heat and pressure and submitted the stress-strain measurements. The crosslinking densities was determined by Young module and by Mooney - Rivlin theory. The crosslinking densities was also obtained from swell measurements, applying the Flory - Rehner theory. This study indicated that the crosslinking densities is proportional the accelerator and sulfur concentration.

Samples were submitted the dynamic mechanical analysis. The delta tangent was evaluated being observed that it independent of the crosslinking degree, in the appraised frequency, while Tg increases with the crosslinking degree.

INTRODUÇÃO

1.1. Considerações iniciais

O nome borracha e as propriedades deste material foram observados pelos espanhóis primeiramente, durante suas viagens pelas Américas. Por vários anos, a borracha natural (NR*) foi usada como material para confecção de bolas para jogos, na fabricação de roupas e calçados a prova de água. No entanto, não possuía ainda propriedades satisfatórias, sendo que no calor do verão fundia e no frio do inverno congelava. Cerca de 300 anos depois estes produtos se tornaram práticos e com aplicações diversificadas após a descoberta da vulcanização [1].

Em 1833, Charles Goodyear iniciava o comércio e o trabalho com a borracha natural, importando calçados da Índia para a América. Estes produtos, no entanto, apresentavam a inconveniência de fundir no verão, além de causarem muito odor, o que prejudicava os negócios.

Em 1838, Charles Goodyear familiarizou-se com a técnica desenvolvida por Nathaniel Hayward, em Massachusetts, a qual consistia em impregnar a borracha natural com enxofre e solventes, deixando agir sob os raios do sol. Apesar do processo a que era submetida a borracha, o odor e o endurecimento da mesma continuava dificultando sua utilização.

Goodyear continuou suas pesquisas e, em 1839, descobriu que a borracha podia ser modificada por aquecimento com enxofre, resultando em um material que não era mais grandemente afetado pelo calor, frio ou solventes. Ele descreveu uma formulação típica que consistia em 20 partes de enxofre, 28 partes de chumbo branco, por 100 partes de borracha (phr**). Goodyear, usualmente, dissolvia a borracha em aguarrás e acrescentava os demais produtos separadamente, à semelhança do que é feito nas tintas. Este material era espalhado em uma superfície plana para tomar a forma de uma lâmina, à medida que o solvente evaporava. A seguir a mistura era exposta a altas temperaturas. Esta mistura podia ser obtida também em cilindros aquecidos ou em calandra de rolos [1].

* NR - abreviação de "natural rubber".

** phr - abreviação de "parts per hundred parts of rubber".

Thomas Hancock, inglês, nesta mesma época, também investia esforços no sentido de melhorar as propriedades da borracha natural, e descobriu que, quando a mesma era imersa em enxofre fundido, se modificava de tal maneira a não sofrer mais alteração pelo frio. Ele também descobriu a ebonite e deu grandes contribuições à indústria da borracha inventando o mastigador (cilindros). Hancock foi o primeiro a vulcanizar borracha em moldes de aço e patenteou seu processo em 1843. No entanto, a palavra vulcanização foi introduzida por Blockadon e é derivada de “Vulcano”, deus da mitologia, conhecido por usar o enxofre e o calor [1].

Após as descobertas de Goodyear e Hancock, o processo de vulcanização foi sendo melhorado e o conhecimento do processo de reticulação das cadeias poliméricas, além do uso de aceleradores e outros ingredientes, trouxeram novos rumos e usos a esta matéria prima.

É através do processo de vulcanização, também chamado de reticulação, que a borracha natural, NR, transforma-se de material plástico e altamente pegajoso, a temperaturas elevadas, em um material elástico e consistente. A partir do desenvolvimento, em 1930, de novas borrachas sintéticas reticuláveis, pode-se dar a esses materiais aplicações de largo espectro, como na indústria automobilística. A borracha natural, em especial, é muito importantes e, algumas vezes, insubstituível em diferentes setores da indústria, como no ramo de pneus [2].

As propriedades físicas finais dos artefatos de borracha, são determinadas pela combinação de vários fatores. Destacam-se: a natureza química do polímero, o processo de reticulação, a densidade e a estrutura do reticulado, bem como o mecanismo de atuação das cargas [3].

Através do processo de reticulação, as cadeias poliméricas individuais são convertidas em moléculas gigantes, pela formação de interligações covalentes entre as mesmas, gerando pontos de reticulação químicos. Paralelamente, entrelaçamentos adicionais entre as cadeias ou pontos de reticulação físicos (“trapped entanglements”), podem ser formados. O percentual de reticulação física depende, principalmente, da massa molecular média da cadeia polimérica e da natureza química do polímero [4]. A reticulação, na sua grande parte, consiste na reação das cadeias poliméricas com enxofre, na presença de aceleradores. Além do sistema de reticulação

usando o enxofre, existem outros agentes de reticulação, tais como, peróxidos, fenóis, sistemas epóxidos, além do uso de radiação de alta energia (raios gama) [5,6].

O número de interligações químicas necessário para se obter uma estrutura tridimensional é relativamente pequeno. Por exemplo, em uma borracha de massa molecular média de 250000 g/mol, são necessárias cerca de 25 interligações químicas, para se obter um reticulado com boas propriedades mecânicas [7]. Isto corresponde a uma concentração de pontos de reticulação da ordem de 5×10^{-5} mols/cm³, resultando uma massa molecular média entre dois ponto de reticulação, M_c , de 10000 g/mol. Embora seja uma densidade de reticulação baixa é suficiente para se obter boas propriedades mecânicas e elásticas.

A existência de pontos de reticulação, químicos ou físicos, impede o deslizamento de uma cadeia polimérica sobre outra, quando submetidas a ação de força externa [1].

As propriedades físicas mensuráveis de um reticulado, tais como, tensão de ruptura, fadiga, módulo elástico, dureza, módulo dinâmico, deformação permanente, histerese, e outras, dependem, em grande parte, das densidades de reticulação [8]. Em função do espectro de propriedades desejáveis para o material, deve-se definir a densidade de reticulação adequada. Estas propriedades serão melhor apresentadas no capítulo 2.

Sendo usado o enxofre, ou substâncias doadoras de enxofre, tecnologicamente, utiliza-se o termo vulcanização ou cura para designar o processo de reticulação das cadeias. Na vulcanização dos elastômeros utilizam-se na maioria das vezes sistemas de formulação complexos com diferentes componentes. Estes componentes classificam-se em três grupos principais: agentes de reticulação, aceleradores e ativadores [9].

a) Agentes de reticulação.

Utiliza-se em grande parte o enxofre elementar. Paralelamente, utiliza-se também substâncias doadoras de enxofre, as quais são moléculas orgânicas que apresentam na sua estrutura ligações di ou polisulfídicas capazes de se romper, e liberarem o enxofre necessário à reticulação.

b) Aceleradores

São na sua maioria substâncias orgânicas capazes de aumentar a velocidade de vulcanização e, assim, utilizar o enxofre adicionado de modo mais eficiente. O acelerador influencia também o número dos pontos de reticulação formados e a estrutura do material vulcanizado e, conseqüentemente, o comportamento físico-químico do artefato resultante [1]. Quimicamente, são na sua grande maioria compostos orgânicos disulfídicos.

c) Ativadores

São substâncias capazes de acentuar o efeito do acelerador [10]. Os ativadores são óxidos metálicos (óxido de zinco), ácidos graxos (estearina) e substâncias de caráter básico contendo nitrogênio. Sua atuação é insignificante na ausência dos aceleradores.

Devido a sua importância e desenvolvimento em diferentes épocas, os aceleradores são classificados em cinco classes [9]:

1. Guanidinas
2. Ditiocarbamatos
3. Tiurãs
4. Mercaptobenzotiazóis
5. Benzotiazosulfenamidas.

O mecanismo de atuação dos aceleradores nos diferentes tipos de borracha ainda não está totalmente esclarecido. Desde os anos 60, alguns grupos de pesquisa vêm dedicando-se a este estudo. Resultados e observações experimentais, mostram que existe uma relação entre a estrutura química dos mesmos e sua ação na reticulação. No entanto, a relação entre a estrutura molecular e a morfologia final, ambas responsáveis pelas propriedades finais do artefato de borracha na otimização dos sistemas, é pouco conhecida [11,12]. Até o presente, os estudos restringem-se ao efeito dos aceleradores sobre os tempos de vulcanização.

Sabe-se que o tipo de estrutura de um reticulado obtido a partir da reação com enxofre, é um fator importante para a estabilidade mecânica e térmica do material resultante, sendo caracterizada pela densidade de reticulação do material (número de pontos por unidade de volume), pela massa molecular média das cadeias, M_c , tipos de ponte de enxofre, e sua distribuição. Todas estas grandezas são definidas pelas condições de vulcanização.

1.2. Objetivo

A vulcanização da borracha pode ser feita com sistemas a base de acelerador/enxofre. Do ponto de vista tecnológico, a borracha natural (NR tipo GEB 1) e o acelerador N-ciclohexilbenzotiazol 2-sulfenamida (CBS) são produtos de grande aplicação e importância.

A borracha natural, NR, insubstituível pelas suas propriedades elásticas singulares e aplicações, tais como pneus e coxins.

O reticulante enxofre tem comprovado, historicamente, sua aplicação eficiente e boa relação custo/benefício no processo de vulcanização.

O CBS confere segurança ao processamento, impedindo uma vulcanização prematura do composto, por apresentar longos tempos de “scorch”, além de apresentar uma rápida velocidade de vulcanização. Ainda, sua característica química de não liberar aminas que sejam precursoras de nitrosaminas carcinogênicas [13,14], justificam sua grande utilização na indústria.

Portanto este trabalho tem como objetivos:

- a) A obtenção de compostos a base de NR, com diferentes proporções de CBS/enxofre.
- b) O estudo da cinética de vulcanização destes compostos através das curvas reométricas.
- c) A determinação do grau de reticulação destes compostos, a partir do tratamento matemático das medidas de tensão-deformação, segundo as teorias clássicas (Afim, Phantom e Mooney-Rivlin) e das medidas de inchamento, com a aplicação da teoria de Flory-Rehner.

d) Avaliação do comportamento mecânico-dinâmico destes compostos, pela determinação do módulo de armazenamento, módulo de perda e tangente de delta em função do grau de reticulação.

REVISÃO DE LITERATURA

2. VULCANIZAÇÃO

2.1. Definição de vulcanização

É um processo pelo qual longas cadeias elastoméricas (flexíveis) são interligadas quimicamente, de tal forma a constituírem uma estrutura tridimensional. A interligação entre as cadeias pode ser feita por intermédio de átomos de enxofre, átomos de carbono (peróxidos) e íons metálicos polivalentes [15].

A vulcanização, consiste de uma reação intermolecular que aumenta a força retrativa e reduz a quantidade de deformação permanente após a remoção da força aplicada sobre o material, aumentando a elasticidade e diminuindo a plasticidade. Esquemáticamente o processo está representado na figura 2.1 [15,16,17].

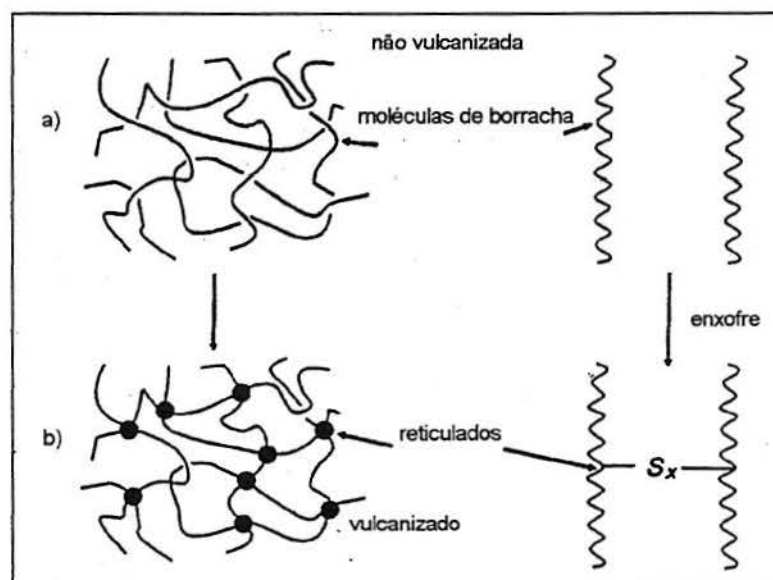


Figura 2.1. Representação esquemática da vulcanização [15].

- a) longas cadeias elastoméricas flexíveis.
- b) formação de uma estrutura reticulada tridimensional.

2.2. Propriedades dos materiais elastoméricos vulcanizados

As propriedades finais dos materiais vulcanizados diferem muito do material de partida, ou seja, do elastômero não vulcanizado. Estas propriedades variam com o número de pontos de interligação por unidade de volume, ou seja, com a densidade de reticulação, μ .

A figura 2.2 apresenta o comportamento de algumas propriedades da borracha vulcanizada e sua dependência com a densidade de reticulação.

Observa-se que a tensão necessária para uma determinada deformação e a dureza aumentam continuamente com a densidade de reticulação, enquanto a histerese diminui continuamente.

A tensão de ruptura, a resistência ao rasgo, fadiga e tenacidade crescem atingindo um máximo, e depois diminuem. Portanto, para atingir determinadas propriedades, exige-se um controle da densidade de reticulação.

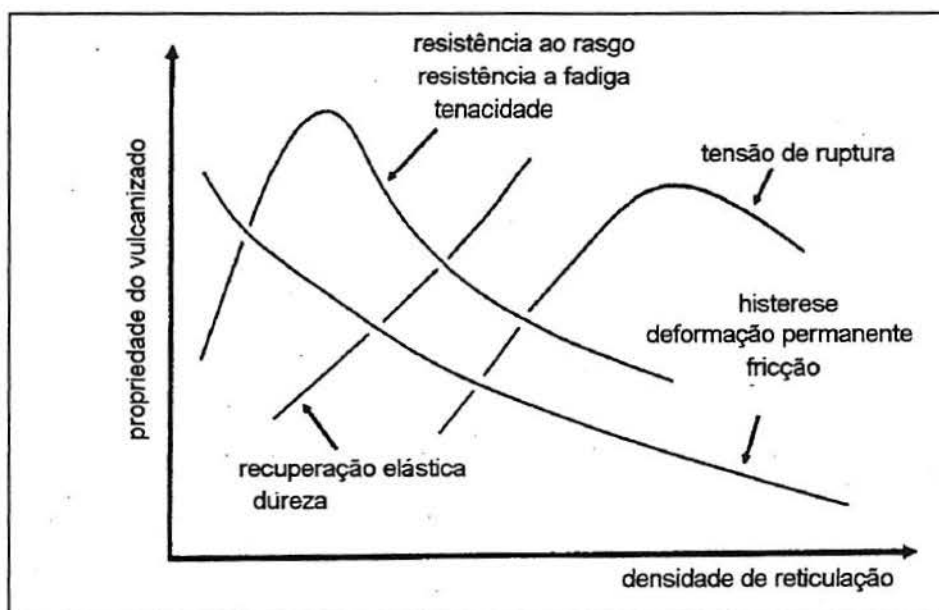


Figura 2.2. Comportamento das propriedades físicas de borrachas vulcanizadas em função da densidade de reticulação [15]

2.3. Controle dos parâmetros no processo de vulcanização [1,15,16,17]

O método mais comum para controlar as características de processamento e vulcanização de uma dada formulação de borracha utiliza a cura em reômetro de disco oscilante.

O reômetro de disco oscilante, cujo esquema é apresentado na figura 2.3, é um equipamento constituído de dois pratos, onde o inferior é fixo e o superior se movimenta verticalmente. A amostra é fechada entre os pratos, mantidos a uma determinada temperatura constante. Um disco bicônico executa um movimento de oscilação senoidal sobre a mesma, com uma determinada frequência. A amplitude de oscilação do disco também é pré-fixada. O sistema é munido de um sistema registrador do torque, exercido na amostra, em função do tempo de vulcanização.

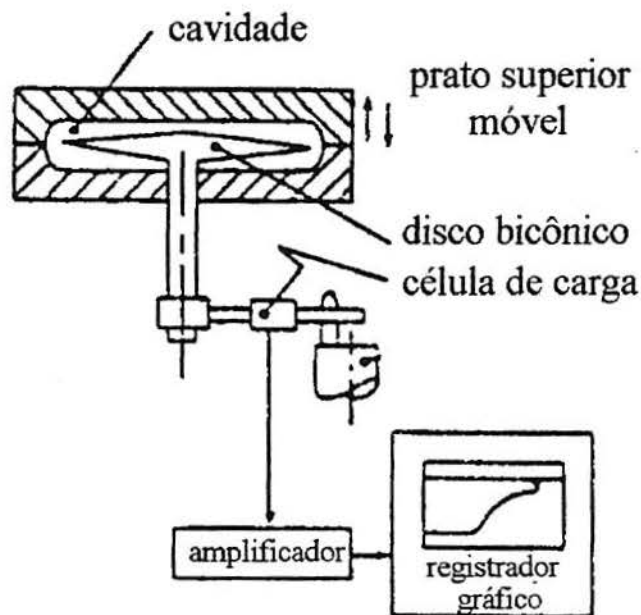


Figura 2.3. Representação esquemática de um reômetro de disco oscilante [15].

Uma amostra é colocada sobre o disco, de modo que quando o prato superior fechar encontrando o inferior, a cavidade existente entre eles seja preenchida pela amostra a ser vulcanizada. Um registro gráfico do torque em função do tempo, para uma dada temperatura, está representado na figura 2.4.

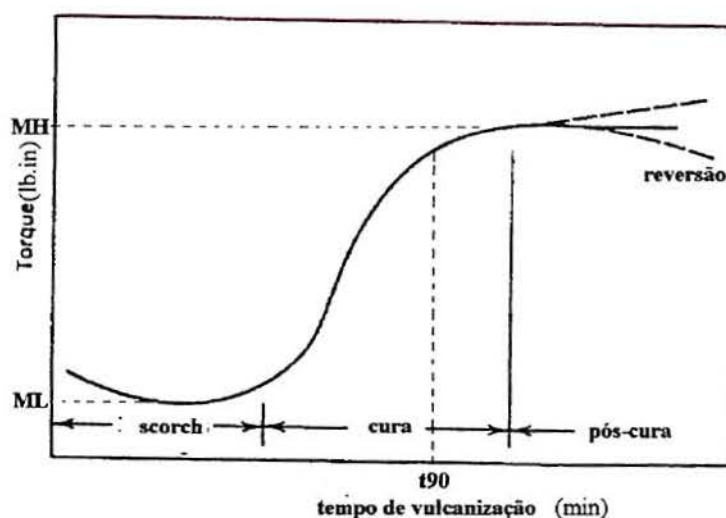


Figura 2.4. Representação de uma curva reométrica típica, com a variação do torque em função do tempo de vulcanização, a uma dada temperatura.

O torque, inicialmente, diminui até um valor mínimo, e após aumenta até um valor máximo, podendo permanecer constante ou novamente diminuir. No caso de diminuir, tem-se o que se chama de processo de reversão, observado normalmente na vulcanização da borracha natural.

Em um gráfico deste tipo, os seguintes parâmetros podem ser definidos:

- Tempo de pré-vulcanização, também chamado tempo de “scorch”- é o tempo necessário para se aumentar o torque mínimo de 2 lb.in, no caso de usar-se o arco +/-3 graus, ou 1 lb.in no caso de trabalhar-se com o arco +/-1 grau. O tempo de “scorch”, também conhecido como tempo de indução, garante que o material possa ser processado sem que ocorra vulcanização prematura (pré-vulcanização) do composto.
- Torque mínimo (ML) - é uma medida da viscosidade do composto antes da vulcanização.
- Torque máximo (MH) - fornece o módulo máximo atingido após a vulcanização.
- Tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) - é o tempo necessário para se atingir 90% do torque máximo e é definido por:

$$t_{90} = (MH - ML) \cdot 0,9 + ML$$

- Tempo de reversão- é o termo aplicado para designar o tempo a partir do qual o torque começa a diminuir. Durante a reversão inicia-se a perda de estruturas reticuladas, conhecida como envelhecimento térmico não oxidativo. Esta pode ocorrer devido a um tempo demasiado de vulcanização ou aquecimento.

2.4. Vulcanização com enxofre

Nas primeiras experiências de vulcanização da borracha natural com enxofre exigia-se uma grande quantidade de enxofre, longos tempos, e uma temperatura elevada para alcançar-se a reticulação. Mais precisamente cerca de 8 phr de enxofre para 100 phr de borracha e 140°C por cerca de 5 horas. Com a adição de ativadores de vulcanização e, posteriormente, dos aceleradores, este tempo pode ser reduzido significativamente. Atualmente, tem-se sistemas onde apenas 2 a 5 minutos são exigidos, representando grande vantagem comercial, além de melhorar as propriedades físicas, pois não ocorre degradação do polímero pelo calor [15,16,17,18].

O mecanismo de vulcanização da borracha na ausência de aceleradores ainda não está totalmente esclarecido. Alguns pesquisadores propõem mecanismos envolvendo radicais livres [19,20], enquanto outros propõem mecanismos iônicos [21].

A figura 2.5 representa esquematicamente o mecanismo da vulcanização por enxofre via radical livre proposto por Farmer e Shipley [19,20], onde pelo calor e forças de cisalhamento gerados no processo se originam radicais, $\cdot S_x \cdot$, os quais iniciam o processo de reticulação.

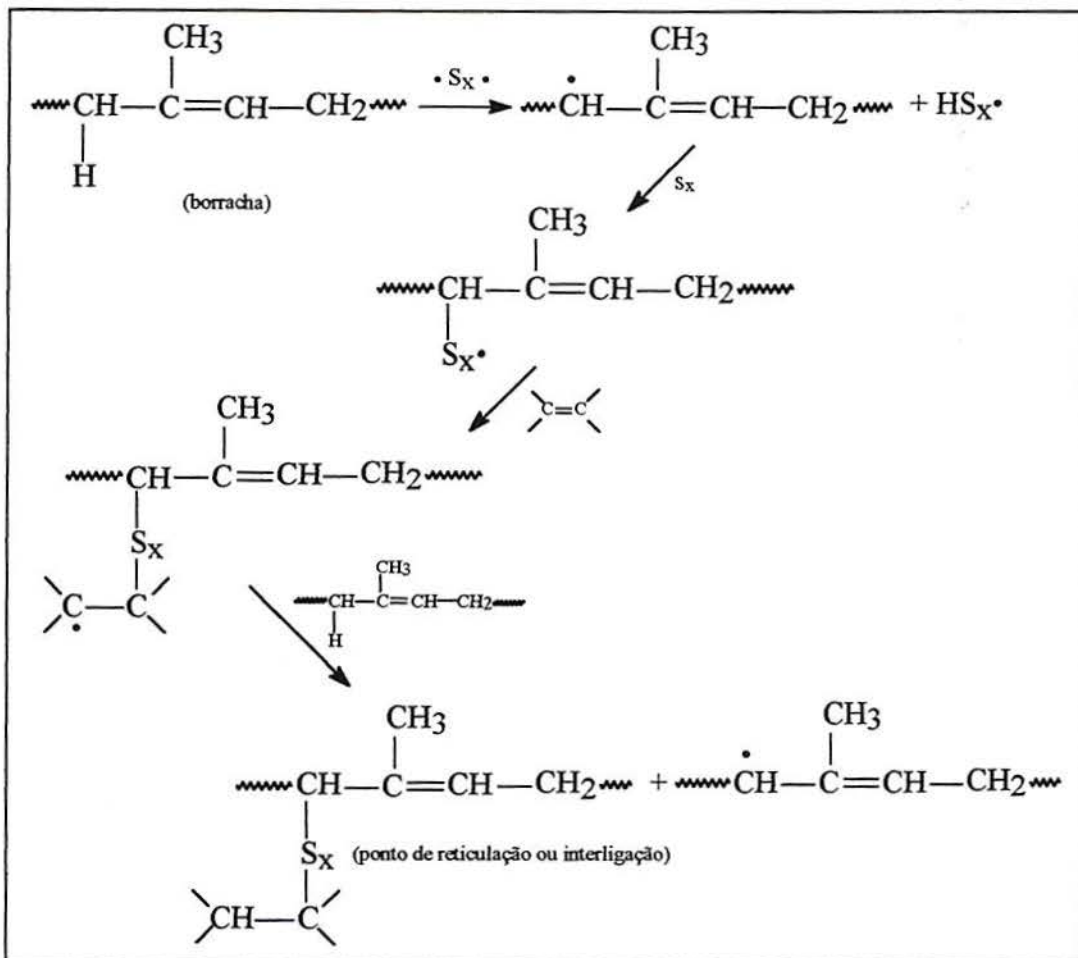


Figura 2.5. Mecanismo via radical livre da vulcanização por enxofre proposto por Farmer e Shipley [19,20].

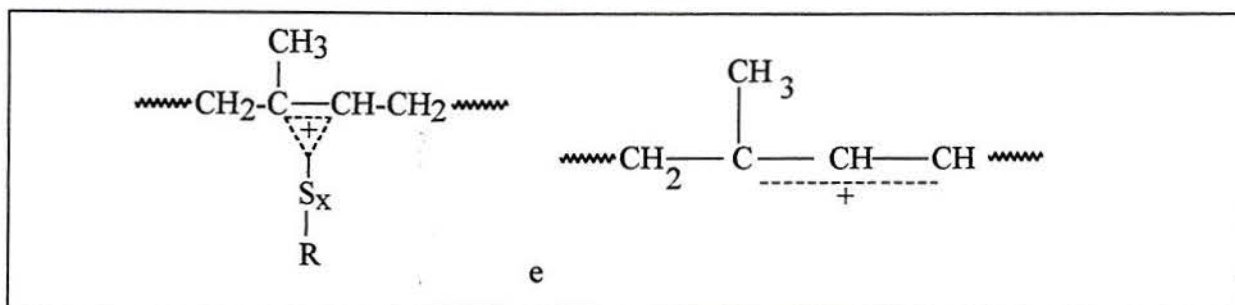


Figura 2.7. Intermediários propostos no mecanismo de vulcanização via iônica [21].

2.5. Classificação do sistema de vulcanização a base de enxofre

Com o desenvolvimento tecnológico exigindo cada vez mais uma redução dos tempos de vulcanização, houve a descoberta de um número muito grande de substâncias capazes de reduzir o tempo de vulcanização, os chamados aceleradores. O mecanismo de vulcanização na presença de aceleradores será demonstrado detalhadamente no item 2.7. Surgiu também a classificação para os sistemas de vulcanização eficiente ou EV (efficient vulcanization), semi-eficiente (semi-EV), e o sistema convencional. Os mesmos diferenciam-se nas quantidades absolutas de enxofre e acelerador, bem como nas quantidades relativas entre os mesmos. Os sistemas de cura sem enxofre ou com quantidades muito pequenas deste em relação a do acelerador, são denominados sistemas eficientes (EV), aqueles com pouco enxofre, mas com quantidades entre 1,0 a 2,0 phr do mesmo, são ditos semi-eficientes (semi-EV). Os sistemas semi EV, que utilizam aceleradores doadores de enxofre (tiurãs), são denominados desta maneira porque utilizam maior quantidade de acelerador que enxofre. Estes aceleradores são capazes de fornecer enxofre para formar ligações do tipo mono, disulfídicas, ou polisulfídicas, estáveis, química e termicamente. Tais sistemas fornecem alguma melhoria nas propriedades dos produtos vulcanizados, como resistência a reversão, resistência ao envelhecimento, em relação ao sistema convencional, que utiliza quantidades grandes de enxofre em relação a de acelerador [18]. A tabela 2.1 mostra a classificação do sistema e suas relações.

Tabela 2.1. Classificação dos sistemas de vulcanização enxofre/acelerador [18].

Classe	Enxofre (phr)	Acelerador.(phr)
EV	0,3-1,0	6,0-2,0
Semi EV	1,0-2,0	2,5-1,0
Convencional	2,0-3,5	1,0-0,5
Muito Ineficiente	3,5-10	0,5-0

Tem sido demonstrado que reticulados contendo ligações polisulfídicas resistem a tensões de ruptura maiores do que os que contém ligações monossulfídicas ou ligações Carbono-Carbono [18]. A classificação dada acima leva em consideração o número de ligações polisulfídicas para as denominações de eficiente(EV) e semi-eficiente, existindo a possibilidade de ocorrer desulfurização destas ligações como também a formação de pontes de enxofre. As ligações polisulfídicas podem sofrer modificações na cadeia durante o envelhecimento, perdendo átomos de enxofre, transformando-se em ligações monossulfídicas e outras ligações como sulfetos cíclicos, que contribuem para o processo oxidativo e cisão de cadeias, resultando em um empobrecimento das propriedades finais do vulcanizado.

Sabe-se, atualmente, que os vulcanizados diferenciam-se na sua densidade de reticulação (número de interligações) e no tipo de ligações de enxofre formadas, conforme estrutura demonstrada na figura 2.8. Os índices a, b, x, y, podem variar de 1 a 9, gerando desta forma pontes mono, di ou polisulfídicas.

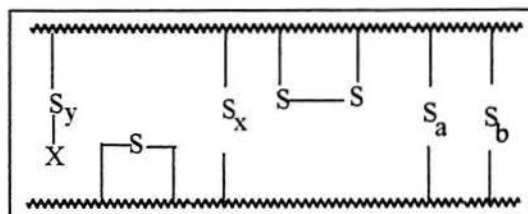


Figura 2.8. Estrutura de um vulcanizado com enxofre (x, y, a, b = 1 a 9); X = fragmento do acelerador [18].

Na figura 2.8 as ligações que fecham um ciclo não são elasticamente efetivas, bem como a ligação -S_y-X. Portanto, as propriedades de um reticulado não só depende do número de ligações de enxofre formadas, mas também da estrutura do nó gerado. Resultados constataram que um nó, ou uma ponte de enxofre, pode apresentar diferentes números de átomos de enxofre, sendo denominado de mono, di ou polisulfídicas. Bateman et al [22] alertam que a estrutura destas se modifica durante a reação. Enquanto, no início, são formadas ligações polisulfídicas, à medida que a reação avança, estas podem romper-se, devido ao processo térmico e formarem novas ligações (pontes de enxofre) com um número menor de átomos de enxofre, constituindo-se em uma ponte disulfídica. Estudos em NR mostram que a estrutura dos nós de enxofre, depende do tempo de reação, da temperatura, do tipo de acelerador e das quantidades relativas acelerador/ enxofre utilizadas nos processos de vulcanização [23].

2.6. Vulcanização com enxofre na presença de aceleradores [9]

Como já mencionado no item 1.1, existem diferentes tipos de aceleradores, classificados em cinco classes principais, de acordo com a sua estrutura química, cujas formas estruturais são apresentadas na figura 2.9.

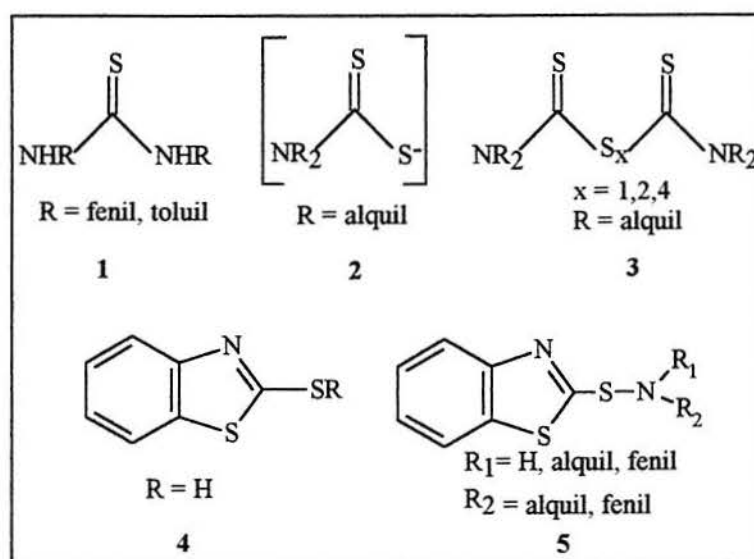


Figura 2.9 Estruturas químicas de cinco classes de aceleradores importantes comercialmente: 1) Guanidinas, 2) Ditiocarbamatos, 3) Tiurãs, 4) Mercaptobenzotiazóis, 5) Benzotiazilsulfenamidas [9].

A estrutura dos aceleradores e sua ação sobre a reticulação, até o presente momento está apenas parcialmente esclarecida. Sabe-se entretanto que estes exercem efeito sobre o tempo necessário para a reticulação, bem como sobre o tempo de indução (scorch).

Para estas classes de aceleradores, tem-se como principais características o seguinte:

a) Guanidinas

As guanidinas aumentam a velocidade de vulcanização quando comparada a reação somente com enxofre. São aceleradores de velocidade média. Seu efeito é significativamente inferior aos demais aceleradores, sendo por isto utilizadas como aceleradores secundários, de preferência com 2-mercaptobenzotiazóis [2]. Alguns produtos comerciais disponíveis, ilustrados na figura 2.10, são a difenilguanidina (“diphenylguanidine”, DPG), di-*o*-toluilguanidina (“di-*o*-tolylguanidine”, DOTG), e trifenilguanidina (“triphenylguanidine”, TPG).

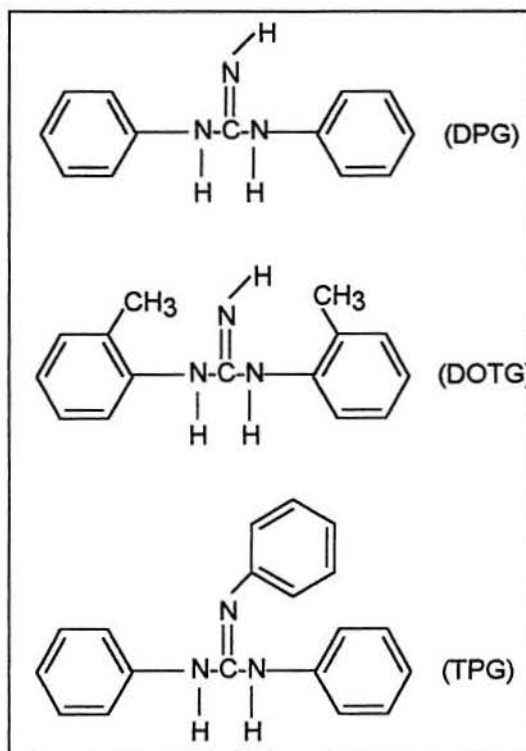


Figura 2.10. Estruturas químicas dos aceleradores da classe das guanidinas DPG, DOTG, TPG.

b) Ditiocarbamatos

Os ditiocarbamatos produzem uma vulcanização muito rápida e são chamados de ultra aceleradores, devido a seu efeito acentuado tanto no início da reação como durante a reação. São usados como aceleradores primários. Geram uma densidade de reticulação, μ , significativamente superior às guanidinas.

Alguns produtos comerciais importantes são: o dietilditiocarbamato de zinco (“zinc diethyldithiolcarbamate”, ZDEC) e dimetilditiocarbamato de zinco (“zinc dimethyldithiocarbamate”, ZDMD), cujas estruturas estão representadas na figura 2.11.

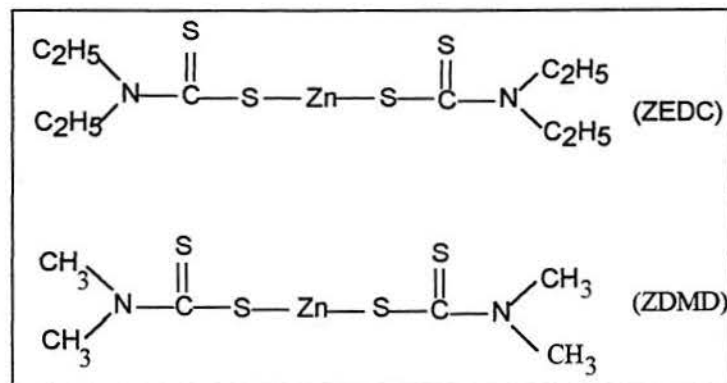


Figura 2.11. Estruturas químicas dos aceleradores da classe dos carbamatos ZDEC, ZDMD.

c) Tiurãs

Um início de vulcanização muito rápido conduz a problemas técnicos de moldagem e para superar este problema desenvolveram-se os aceleradores tiurãs.

Estes aceleradores também levam a vulcanização rápida, mas com o início mais lento que os ditiocarbamatos. O tempo de inibição é devido a necessidade de romper-se a molécula do tiurã em fragmentos de ditiocarbamatos.

Os principais produtos comerciais são, disulfeto de tetrametiltiurã (“tetramethylthiuram dissulfide”, TMTD), e o monossulfeto de tetrametiltiurã (“tetramethylthiuram monossulfide”, TMTM). As estruturas são dadas na figura 2.12.

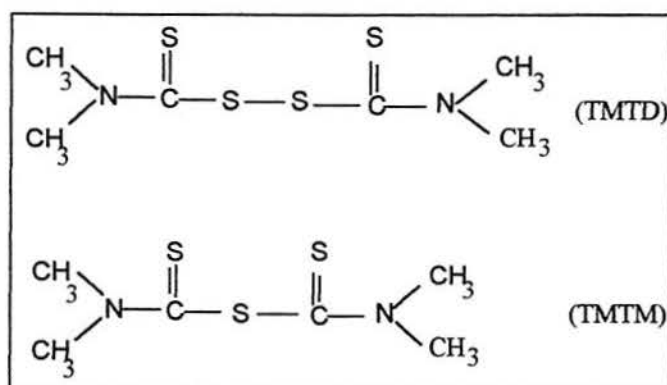


Figura 2.12. Estruturas químicas dos aceleradores da classe dos tiurãs TMTD e TMTM.

d) Mercaptobenzotiazóis

Os aceleradores da classe dos tiazóis são de longe os mais importantes na indústria da borracha, por oferecerem “scorch” elevado, rapidez na vulcanização e boas propriedades. O uso do 2-mercaptobenzotiazol (MBT) faz com que o tempo para iniciar-se a reação de vulcanização seja prolongado, facilitando desta forma a colocação no molde e a moldagem propriamente dita.

Alguns mercaptobenzotiazóis comercialmente importantes como o 2-mercaptobenzotiazol (“2-mercaptobenzothiazole”, MBT) e o 2,2’-ditiobisbenzotiazol (“2,2’-dithiobisbenzothiazole”, MBTS), estão representados na figura 2.13.

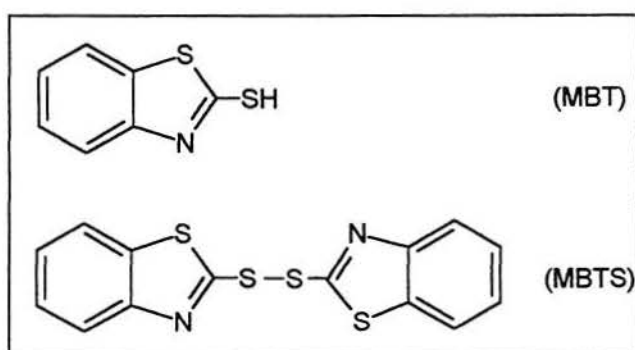


Figura 2.13. Estruturas químicas dos aceleradores da classe dos mercaptobenzotiazóis MBT e MBTS.

No entanto estes aceleradores geram uma densidade de reticulação inferior aos ditiocarbamatos. A melhoria deste efeito conduziu ao desenvolvimento das benzotiazilsulfenamidas.

e) Benzotiazilsulfenamidas

Estas combinam a ação de aceleração dos mercaptobenzotiazóis com o poder de ativação das aminas. Desta maneira aumentam o rendimento da reação de reticulação. A segurança no processamento torna-se maior (tempo de “scorch”), uma vez que o efeito das benzotiazilsulfenamidas apenas se faz sentir após a clivagem da molécula em amina e 2-mercaptobenzotiazol. A partir da variação da amina é possível controlar a reticulação inicial e o número de pontos de interligação com enxofre [1].

Algumas sulfenamidas importantes são o N-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (“N-ciclohexylbenzothiazole 2-sulfenamide”, CBS) e o N-terc-butilbenzotiazol-2-sulfenamida (“N-t-butylbenzothiazole 2-sulfenamide”, TBBS), representados na figura 2.14.

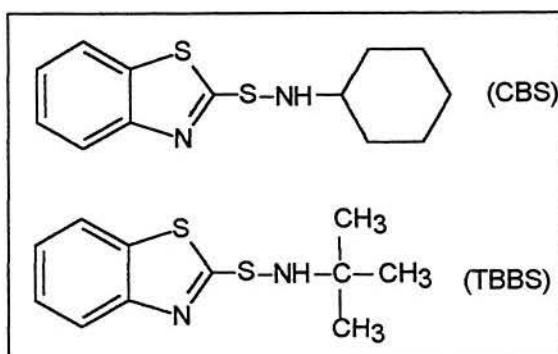


Figura 2.14. Estruturas químicas dos aceleradores da classe das benzotiazilsulfenamidas CBS e TBBS.

As benzotiazilsulfenamidas representam hoje o grupo de aceleradores mais utilizados em função das vantagens que apresentam, como elevado tempo de “scorch”, rápida velocidade de vulcanização e conferem boas propriedades físicas ao reticulado.

A figura 2.15 apresenta as curvas reométricas obtidas com as diferentes classes de aceleradores na vulcanização da NR.

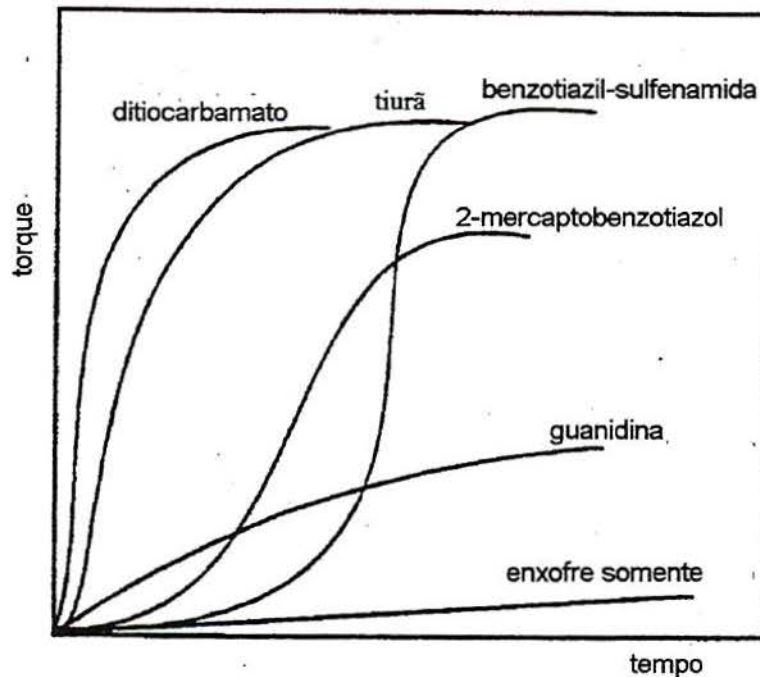


Figura 2.15. Curvas reométricas das diferentes classes de aceleradores, guanidina, ditiocarbamato, tiurã, mercaptobenzotiazol, e benzotiazilsulfenamida em relação ao enxofre puro na vulcanização da NR [9].

Atualmente, a escolha dos aceleradores não avalia somente as vantagens que os mesmos propiciam ao material, mas envolve também o aspecto toxicológico, tanto para o operador quanto para a questão do meio ambiente. A severidade da legislação, principalmente na Europa, tem fomentado estudos em relação aos tipos aceleradores capazes de gerar N-nitrosaminas [2]. Aceleradores que apresentam na sua estrutura grupos amínicos são capazes de formar N-nitrosaminas, na presença de óxidos de nitrogênio (NO_x). Nitrosaminas são substâncias altamente carcinogênicas.

O MBS gera uma N-nitrosamina estável e carcinogênica. Este acelerador foi substituído por CBS, que embora apresente grupo amínico, comprovadamente não gera uma N-nitrosamina estável, sendo considerado um acelerador seguro [24].

Na tabela 2.2 apresenta alguns aceleradores com grande potencial para a geração de N-nitrosaminas e alguns aceleradores sugeridos como substituintes. Estes dados são baseados em legislação Européia em especial a alemã [24].

Tabela 2.2 Aceleradores capazes de gerar N-nitrosaminas (não seguros) e seus respectivos substitutos[24].

Aceleradores não seguros	Aceleradores substitutos
Sulfenamidas	
MBS	CBS, TBBS , DCBS
DIBS	DCBS
OTOS	OTTBS
Ditiocarbamatos	
ZDMC	ZBEC
ZDEC	
ZDBC	
Ativadores	
TMTM	ZBEC
Thiurams	
TMTD	TBzTD
TETD	
Doador de enxofre	
DTDM	DTDC

A “Rubber Consultant” tem realizado seus estudos sobre nitrosaminas em látex, que envolvem os efeitos da presença de alguns aceleradores, a base de amins na geração de nitrosaminas, tanto em formulações pré e pós vulcanizadas. Evidenciou-se que o uso destes aceleradores comumente geravam altos níveis de nitrosaminas além de pré-vulcanização rápida a temperaturas moderadas [25].

Também existem estudos em relação a materiais elastoméricos em contato com alimentos, tais como apesuntados. A constatação da geração de nitrosaminas tem sido atribuída a presença de nitrito usado para a cura destes alimentos, em conjunto com aceleradores do tipo carbamatos (zinco dialquil ou dibenzilditiocarbamato) na formulação destes elastômeros [26]. Em função da presença de grupos amínicos nos carbamatos, aceleradores tipo difosfato tendem a substituí-los [2,13].

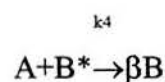
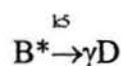
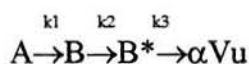
Durante a vulcanização com tiurãs, são formadas amins. Estas podem gerar nitrosaminas em condições ambientais, que são carcinogênicos humanos. O TMTM forma menor quantidade de amina que o TMTD [2,14].

O processo de vulcanização contínua em banhos líquidos desenvolvido pela Du Pont, consiste em vulcanizar a borracha em um líquido quente, sendo também um processo desvantajoso no que se refere a toxidez, pelo fato de poder gerar nitrosaminas com alguns tipos de aceleradores [2].

2.7. Mecanismo de vulcanização utilizando enxofre na presença de aceleradores tipo sulfenamida

2.7.1. Esquema de vulcanização [15,16,17,27]

O esquema apresentado foi proposto por Ding, Leonov, e Coran para vulcanização utilizando acelerador. Genericamente o esquema cinético é dado por:



onde:

A = acelerador e ou seus produtos de reação

B = precursor para reticulação

B* = forma ativa de B(radical)

Vu = forma reticulada

D = produto inativo

α , β , γ = coeficientes estequiométricos de ajuste.

A aproximação cinética tem algumas vantagens em relação a aproximação fenomenológica:

- é baseada no conhecimento sobre a química da vulcanização e, portanto, pode-se dar um sentido físico para os parâmetros do modelo;
- é útil para simular o processo de vulcanização;
- fornece um modo de relacionar melhor as condições de processo, estrutura de produtos e propriedades diretamente com a composição;
- pode ser incorporada na simulação de um processo reativo.

Somente para sistemas muito complexos, onde necessita-se o conhecimento químico, a aproximação fenomenológica é o melhor método para resolver o problema.

No caso da vulcanização de borrachas com enxofre e acelerador sulfenamida, a figura 2.16 representa o conjunto de reações pela qual passa o acelerador.

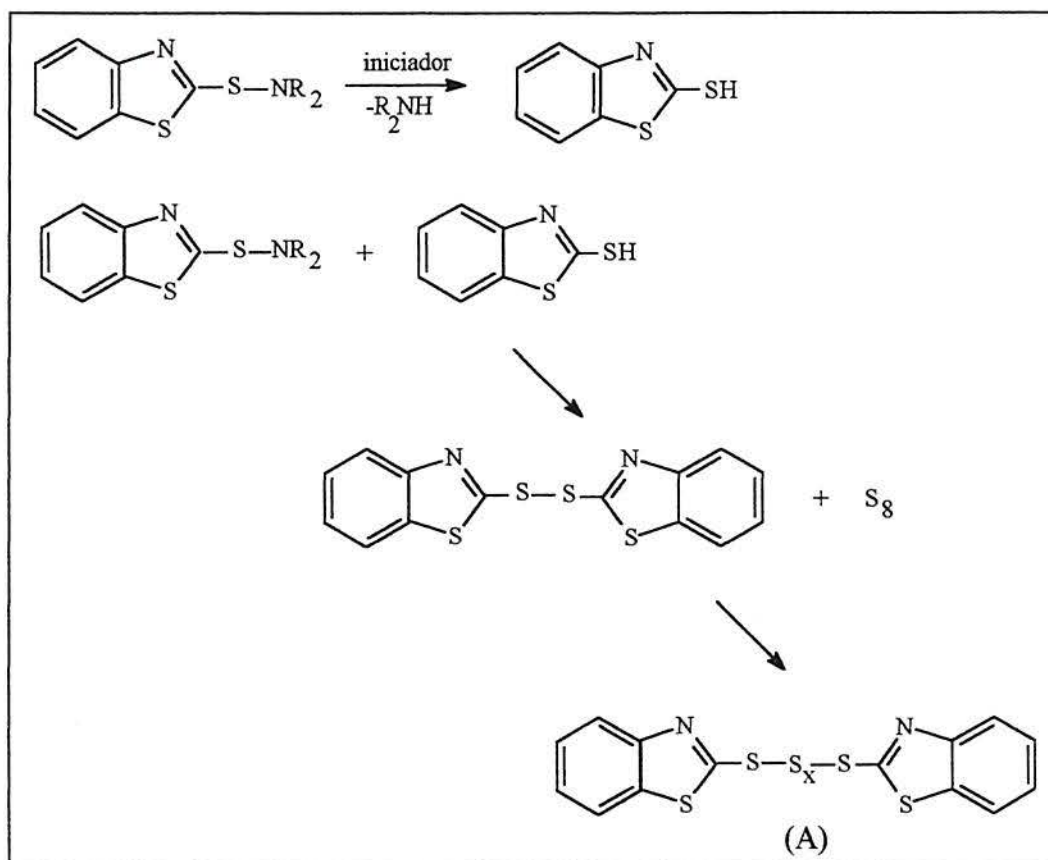


Figura 2.16. Conjunto de reações que ocorre com o acelerador até a formação da estrutura A [16].

Para efeito de simplificação, considera-se como A, apenas a última estrutura do conjunto, tem-se:

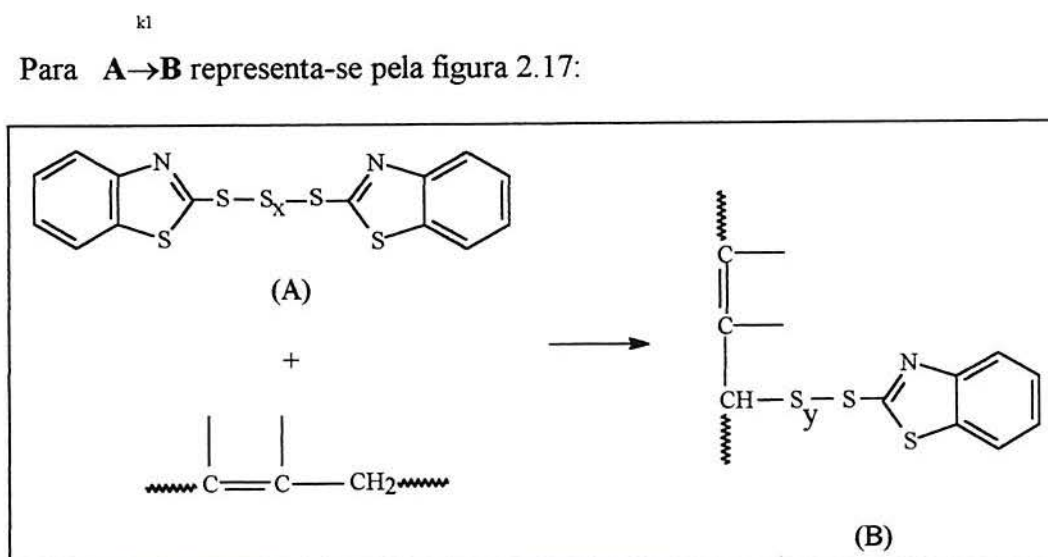


Figura 2.17. Reação da estrutura A, que representa o acelerador com a molécula de borracha formando B, precursor para a reticulação [16].

Para $B \xrightarrow{k_2} B^*$ (figura 2.18.)

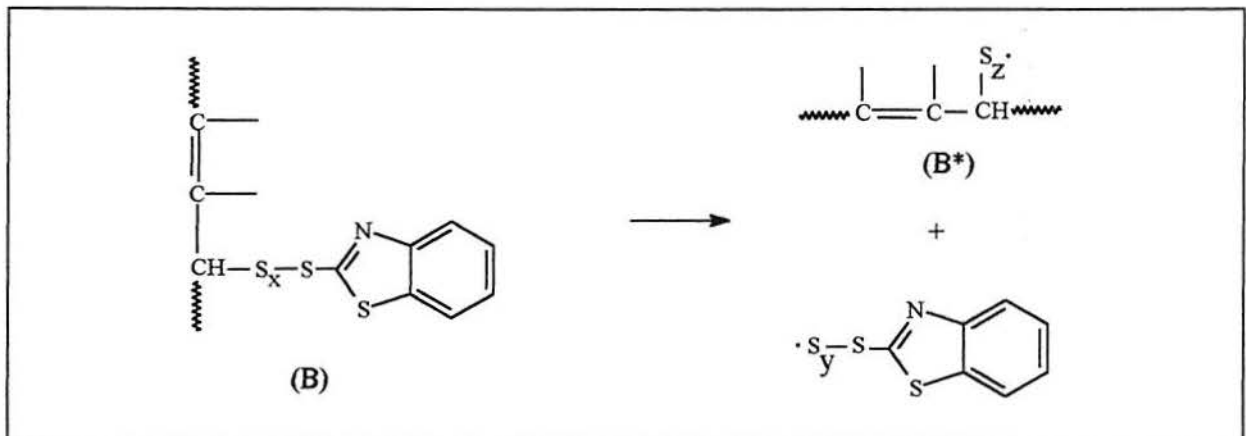


Figura 2.18. Precursor de reticulação, B, formando o radical ativo B* [16].

Para $B^* \xrightarrow{k_3} \alpha Vu$ (figura 2.19)

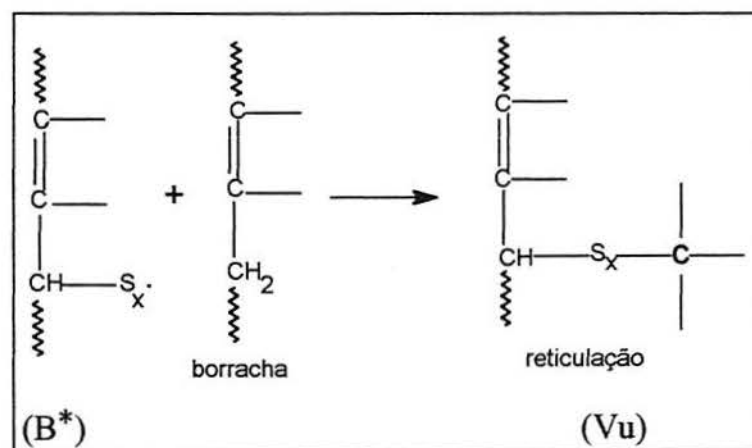


Figura 2.19. Radical ativo, B*, formando a estrutura reticulada, Vu [16].

Há ainda a possibilidade de ocorrer a terminação por um polissulfeto monomérico, segundo o esquema da figura 2.20:

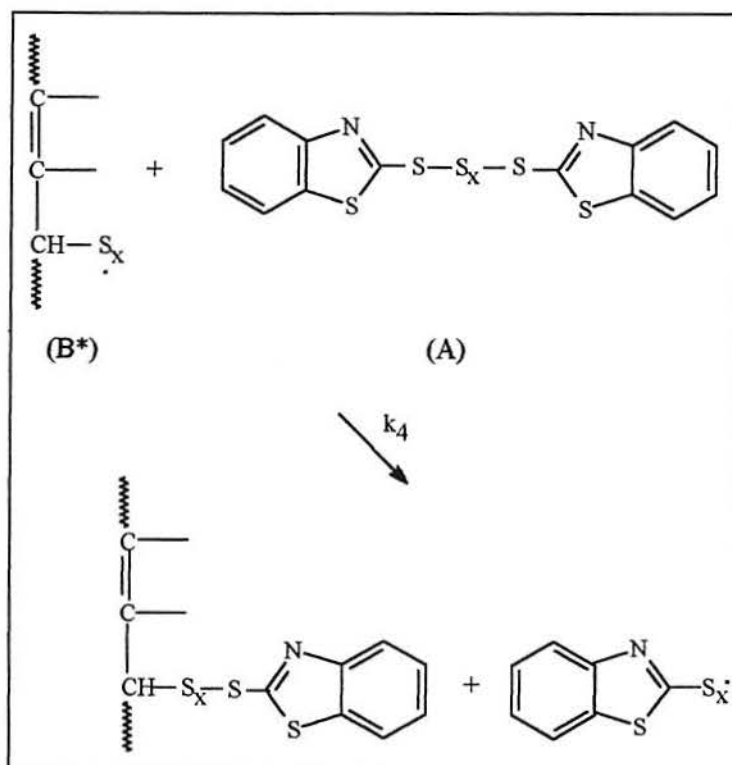
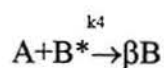


Figura 2.20. Reação de terminação a partir do acelerador com o radical ativo, B*, formando um polisulfeto monomérico e um resíduo de acelerador na forma de radical [16].

O último radical formado, pode também ser gerado na etapa 2, podendo ser reciclado por reações representadas na figura 2.21:

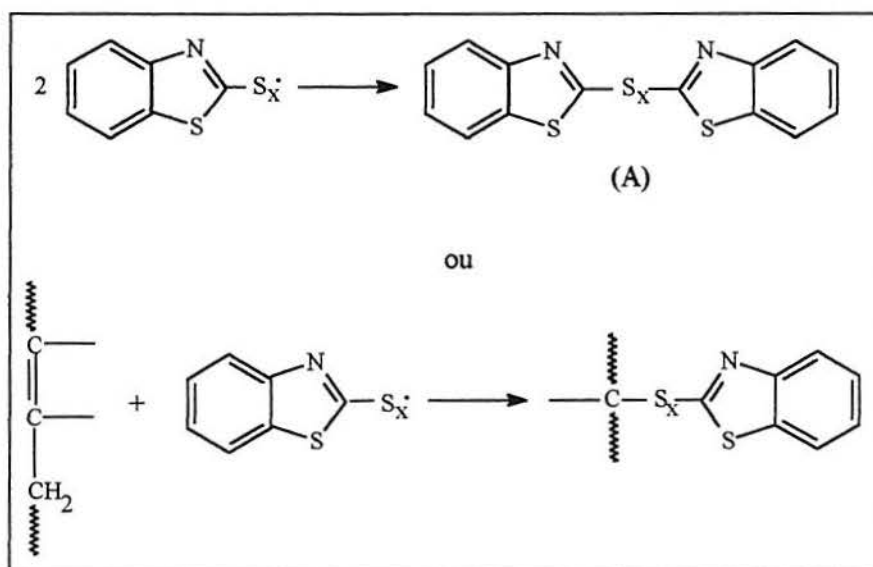


Figura 2.21. Reações de recuperação do radical oriundo do acelerador [16].

Estas reações geram novamente moléculas do tipo A ou B. Os parâmetros α , β , devem ser determinados ou conhecidos e servem para ajustar a estequiometria, devido a complexidade das reações.

Há ainda a possibilidade da formação de produtos inativos, designados por D [15,16,17].

2.7.2. Cinética da reação de vulcanização [16,27]

Segundo o mecanismo cinético apresentado no item 2.7.1, de maneira simplificada, pode-se escrever as seguintes relações matemáticas (2.1a-f):

$$\frac{dA}{dt} = -k_1 A - k_4 AB^* \quad (2.1a)$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1 A - k_2 B + k_4 \beta AB^* \quad (2.1b)$$

$$\frac{dB^*}{dt} = k_2 B - k_4 AB^* - (k_3 + k_5) B^* \quad (2.1c)$$

$$\frac{d(Vu/\alpha)}{dt} = k_3 B^* \quad (2.1d)$$

$$\frac{d(D/\gamma)}{dt} = k_5 B^* \quad (2.1e)$$

$$k_i = k_{i0} \exp(Ea/RT), (i=0,1,2,\dots,5) \quad (2.1f)$$

As condições iniciais são:

$$A(t=0) = A_0 ; B(t=0) = 0 ; Vu(t=0) = 0 ; D(t=0) = 0 \quad (2.2)$$

As equações da série (2.1) produzem o balanço de massa:

$$A + B + B^* + Vu/\alpha + D/\gamma = \text{CONSTANTE} \quad (2.3)$$

Combinando com (2.2)

$$A_0 = A + B + B^* + Vu/\alpha + D/\gamma \quad (2.4)$$

Fazendo-se uma aproximação como no estado estacionário para a formação de B* e combinando (2.1c) com (2.4)

$$\frac{dB^*}{dt} = 0 \quad (2.5)$$

$$k_2 B = k_4 A B^* - (k_3 + k_5) B^* \quad (2.6)$$

$$k_2 B = (k_3 + k_5 + k_4 A) B^* \quad (2.7)$$

$$B^* = A_0 - A - B - Vu/\alpha - D/\gamma \quad (2.8)$$

Substituindo em (2.7)

$$k_2 B = (k_3 + k_5 + k_4 A) [A_0 - A - B - Vu/\alpha - D/\gamma] \quad (2.9)$$

$$k_2 B + (k_3 + k_5 + k_4 A) B = [A_0 - A - Vu/\alpha - D/\gamma] (k_3 + k_5 + k_4 A) \quad (2.10)$$

$$B = \frac{(k_3 + k_5 + k_4 A) [A_0 - A - Vu/\alpha - D/\gamma]}{(k_2 + k_3 + k_5 + k_4 A)} \quad (2.11)$$

Substituindo (2.11) em (2.7)

$$(k_3 + k_5 + k_4 A) B^* = \frac{[A_0 - A - Vu/\alpha - D/\gamma] k_2 (k_3 + k_5 + k_4 A)}{k_2 + k_3 + k_5 + k_4 A} \quad (2.12)$$

$$B^* = k_2 \frac{[A_0 - A - Vu/\alpha - D/\gamma]}{k_2 + k_3 + k_5 + k_4 A} \quad (2.13)$$

Assumindo que:

$$k_2/k_3 \ll 1 \quad (2.14a)$$

$$\frac{k_4}{k_3} = \phi(T) \quad (2.14b)$$

$$\frac{k_5}{k_3} = \psi(T) \quad (2.14c)$$

Usando (2.11), (2.13), (2.1a), (2.1b), (2.1d), (2.1e) tem-se:

de (2.1a):

$$\frac{dA}{dt} = -k_1 A - \frac{k_4}{k_3} A k_2 \frac{[A_0 - A - Vu/\alpha - D/\gamma]}{(1/k_3)(k_2 + k_3 + k_5 + k_4 A)} \quad (2.15)$$

$$\frac{dA}{dt} = -k_1 A - \phi(T) A k_2 \frac{[A_0 - A - Vu/\alpha - D/\gamma]}{1 + \psi(T) + \phi(T) A} \quad (2.16)$$

de (2.1b):

$$\frac{dB}{dt} = k_1 A - k_2 \frac{(k_3 + k_5 + k_4 A)[A_0 - A - Vu/\alpha - D/\gamma]}{k_2 + k_3 + k_5 + k_4 A} + \frac{k_4 \beta A k_2 [A_0 - A - Vu/\alpha - D/\gamma]}{k_2 + k_3 + k_5 + k_4 A} \quad (2.17)$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1 A - k_2 \frac{(1 + \psi(T) + \phi(T) A)[A_0 - A - Vu/\alpha - D/\gamma]}{1 + \psi(T) + \phi(T) A} \quad (2.18)$$

de (2.1d)

$$\frac{d(Vu/\alpha)}{dt} = k_3 k_2 \frac{[A_0 - A - Vu/\alpha - D/\gamma]}{k_2 + k_3 + k_5 + k_4 A} \quad (2.19)$$

$$\frac{d(Vu/\alpha)}{dt} = k_2 \frac{[A_0 - A - Vu/\alpha - D/\gamma]}{1 + \psi(T) + \phi(T)A} \quad (2.20)$$

de (2.1e)

$$\frac{d(D/\gamma)}{dt} = k_5 k_2 \frac{[A_0 - A - Vu/\alpha - D/\gamma]}{(k_2 + k_3 + k_5 + k_4 A)} \quad (2.21)$$

$$\frac{d(D/\gamma)}{dt} = \psi(T) k_2 \frac{[A_0 - A - Vu/\alpha - D/\gamma]}{1 + \psi(T) + \phi(T)A} \quad (2.22)$$

Para normalizar as equações (2.16), (2.20), (2.22) introduz-se:

$$A = A_0(1 - x_A) \quad (2.23a)$$

$$Vu/\alpha = (Vu_\infty/\alpha)x_V \quad (2.23b)$$

$$D/\gamma = [A_0 - (Vu_\infty/\alpha)]x_D \quad (2.23c)$$

onde x_A , x_V , x_D , são as conversões de A, Vu, D

No caso isotérmico tem-se:

$$D_\infty/\gamma = k_5/k_3 (Vu_\infty/\alpha) \quad (2.24a)$$

$$D_\infty/\gamma = \psi(T)(Vu_\infty/\alpha) \quad (2.24b)$$

$$Vu_\infty/\alpha + D_\infty/\gamma = A_0 \quad (2.24c)$$

Em geral no caso não isotérmico, tomando-se a equação (2.23a), as equações (2.16), (2.20), (2.22), resultam em:

$$\frac{dA}{dt} = \frac{d[A_0(1-x_A)]}{dt} = -\frac{dA}{dt} \quad (2.25)$$

$$\frac{dx_A}{dt} = k_1(1-x_A) + \frac{\phi(T)k_2A_0(1-x_A)[(x_A-x_V)] + \psi(T)(x_A-x_D)}{(1+\psi(T)) + [1+\psi(T) + \phi(T)A_0(1-x_A)]} \quad (2.26)$$

$$\frac{dx_V}{dt} = \frac{d\psi(T)/dt}{1+\psi(T)} x_V + \frac{k_2[(x_A-x_V)] + \psi(T)(x_A-x_D)}{[1+\psi(T) + \phi(T)A_0(1-x_A)]} \quad (2.27)$$

$$\frac{dx_D}{dt} = -\frac{d\psi(T)/dt}{\psi(T)(1+\psi(T))} x_D + \frac{k_2[(x_A-x_V)] + \psi(T)(x_A-x_D)}{[1+\psi(T) + \phi(T)A_0(1-x_A)]} \quad (2.28)$$

Em condições isotérmicas e após o final do período de indução ou quando a concentração de A é essencialmente esgotada, tem-se:

$$x_A \rightarrow 1, \frac{d\psi(T)}{dt} = 0; x_V = x_D \quad (2.29)$$

Deste modo a equação (2.27) termina como uma reação de primeira ordem:

$$\frac{dx_V}{dt} \approx k_2(1-x_V) \quad (2.30)$$

$$dX_V/dt \approx k_2(1-X_V) \quad (2.31)$$

No final da reação de cura, uma reticulação tridimensional é formada. Neste caso pode-se usar a relação deduzida para a elasticidade da borracha:

$$E = 3(\nu/V)kT \quad (2.31)$$

onde:

E = módulo no equilíbrio

v/V = número de ligações cruzadas por unidade de volume

k = constante de Boltzmann

T=temperatura absoluta

A relação de Vu_{∞}/α com E é:

$$Vu_{\infty}/\alpha = \frac{\Delta E_{\infty}}{3kN_A T} \quad (2.32)$$

sendo N_A o número de Avogadro

$$\psi(T) = a \cdot \exp[-b/RT] \quad (2.33)$$

$$\psi = a \cdot \exp[-b/RT] \quad (2.34)$$

Combinando (2.24a) e (2.24b) com (2.33)

$$Vu_{\infty}/\alpha = \frac{A_0}{(1 + a \cdot \exp[-b/RT])} \quad (2.34)$$

onde a e b são parâmetros que precisam ser determinados através de uma curva $\ln [(A_0 \cdot \alpha / Vu_{\infty}) - 1]$ versus $1/T$.

A equação (2.34) mostra a dependência do produto final vulcanizado em relação a concentração inicial de acelerador e da temperatura do processo.

2.8. Obtenção dos parâmetros cinéticos a partir da curva de vulcanização [1,28,29]

O rigorismo matemático e as comprovações experimentais descritas são uma boa base para a descrição e comprovação da cinética da reação de vulcanização. Mostra-se aqui alguns dos resultados cinéticos obtidos a partir das curvas reométricas.

A cinética permite obter algumas conclusões, a partir da curva de vulcanização. Como a borracha está numa concentração muito alta, sua concentração pode ser considerada constante [16]. Genericamente a velocidade de uma reação química é dada por:

$$v = -\frac{dC}{dt} = k_n C^n \quad (2.35)$$

onde, C representa a concentração do reagente, neste caso o enxofre (agente de vulcanização). As demais variáveis, são o tempo, t, a ordem de reação, n, e a constante de velocidade da reação, k_n .

Admitindo que a reação seja de primeira ordem, tem-se, $n=1$, e a relação dada fica:

$$v = -\frac{dC}{dt} = k_1 C \quad (2.36)$$

ou ainda

$$k_1 = -\frac{dC}{C} \cdot \frac{1}{dt} \quad (2.37)$$

Logo, a partir da variação de concentração do reagente e do tempo, pode-se calcular a constante de velocidade da reação, k_1 .

2.8.1. Cálculo da constante de velocidade da reação, k_1

Partindo-se de um tempo inicial $t=0$, e sendo x, a fração de reagente transformada em produto no decorrer da reação. A concentração inicial é dada por, $a = 1$ e no decorrer do tempo, a concentração torna-se $(a-x)$.

A equação (2.36) para a velocidade de desaparecimento do reagente, será igual a:

$$v = -\frac{d(a-x)}{dt} = k_1(a-x) \quad (2.38)$$

ou em função da formação do produto, tem-se:

$$v = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) \quad (2.39)$$

aplicando-se logaritmo, tem-se:

$$\ln(a - x) = -k_1 t + \ln a \quad (2.40)$$

Aplicado-se esta equação a curva reométrica, mostrada na figura 2.4, considera-se:

- Concentração inicial = ML
- Concentração final = MH
- Concentração no tempo t = Mt

Isto é possível porque parte-se do pressuposto que o torque é proporcional a densidade de reticulação e esta ao endurecimento da borrachas [30].

Para, concentração inicial a=1, tem-se que:

$$x = \frac{Mt - ML}{MH - ML} \quad (2.41)$$

Para t = 0, Mt = ML, x = 0

Para o final da reação: Mt = MH, x = 1

Deste modo, pode-se rescrever a equação (2.41), na forma:

$$\ln\left(1 - \frac{Mt - ML}{MH - ML}\right) = -k_1 t \quad (2.42)$$

$$\ln\left(\frac{MH - Mt}{MH - ML}\right) = -k_1 t \quad (2.43)$$

$$\ln\left(\frac{MH - ML}{MH - Mt}\right) = k_1 t \quad (2.44)$$

Assim relacionando $\ln\left(\frac{MH - ML}{MH - Mt}\right)$ em função de t obtém-se o valor de k_1 . A linearidade da curva comprovará se a cinética é de primeira ordem. Utilizando-se t em segundos tem-se k em s^{-1} .

2.8.2. Cálculo da energia de ativação da reação

Para o cálculo da Energia de Ativação aplica-se a relação de Arrhenius. Tendo-se os valores de k_1 para três temperaturas diferentes de vulcanização obtém-se graficamente por $\ln k$ versus $1/T$ o valor de E_a :

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.45)$$

$$\ln k = \text{CONSTANTE} - \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.46)$$

onde

E_a =Energia de Ativação (J/mol)

R =Constante Universal dos Gases (8,314 J/mol.K)

T =Temperatura em K.

k_0 = fator pré-exponencial

Energia de ativação é a energia mínima necessária para ocorrer uma reação. Sabe-se que quanto maior esta, mais difícil que a reação ocorra.

3. TEORIA DA ELASTICIDADE DA BORRACHA

Para que um material apresente uma elasticidade reversível de alguns porcentos , três requisitos são necessários, a saber:

- a) O material deve ser constituído de longas cadeias poliméricas,
- b) as cadeias devem apresentar alto grau de flexibilidade,
- c) as cadeias devem estar interligadas em uma estrutura tridimensional.

3.1. Termodinâmica da elasticidade da borracha [31,32,33]

Para uma consideração termodinâmica do comportamento termoelástico de uma borracha é necessário considerar a relação entre a força, deformação e temperatura de um lado e as grandezas termodinâmicas como energia interna e entropia do outro.

Do primeiro princípio da termodinâmica segue:

$$dU = dq + dW \quad (3.1)$$

onde:

U=energia interna

q=calor

W=trabalho

Pelo segundo princípio tem-se que:

$$TdS = dq \quad (3.2)$$

onde:

dS=variação de entropia.

Para processos reversíveis (por exemplo deformação elástica) tem-se para a energia livre de Helmholtz, dada por A:

$$A = U - TS \quad (3.3)$$

ou na forma diferencial

$$dA = dU - TdS - SdT \quad (3.4)$$

para T constante

$$dA = dU - TdS \quad (3.5)$$

que combinado com a equação 3.2:

$$dA = dW \quad (3.6)$$

isto é, em uma deformação reversível e isotérmica, a variação da energia livre de Helmholtz é igual ao trabalho, realizado pelo sistema. O trabalho necessário, dW , é constituído de uma parte mecânica, $f \cdot dl$, e uma variação de volume, $-p \cdot dV$, onde f é a força necessária para provocar uma deformação dl .

Na deformação de um reticulado a variação de volume é desprezível e

$$dW = fdl \quad (3.7)$$

logo para a força elástica restauradora, f , à temperatura constante, T, vale:

$$f = (\partial W / \partial l)_T = (\partial A / \partial l)_T = (\partial U / \partial l)_T - T(\partial S / \partial l)_T \quad (3.8)$$

e pela relação anterior segue que

$$dA = fdl - SdT \quad (3.9)$$

por comparação, obtém-se que

$$(\partial A / \partial l)_T = f \quad \text{e} \quad (\partial A / \partial T)_l = -S \quad (3.10)$$

para a diferenciação parcial de uma diferencial completa, vale:

$$(\partial \mathcal{A} / \partial \mathcal{A})_T = -(\partial \mathcal{F} / \partial T)_l \quad (3.11)$$

Substituindo em (3.8) obtém-se:

$$(\partial U / \partial \mathcal{A})_T = f - T(\partial \mathcal{F} / \partial T)_l \quad (3.12)$$

Significa que ao relacionar a força necessária para uma determinada deformação em relação à temperatura, a inclinação em cada ponto é igual a $(\partial f / \partial T)_l$, enquanto a ordenada fornece a variação da energia interna por unidade de deslocamento (figura 3.1)

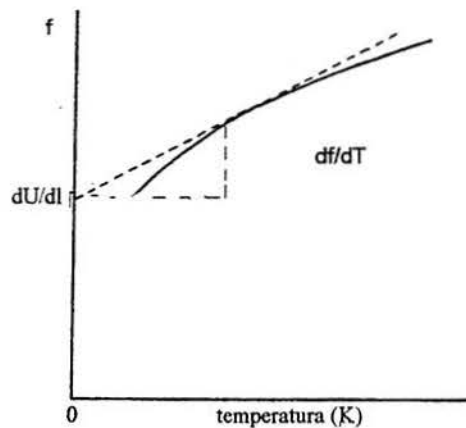


Figura 3.1. Curva da variação da força em função da temperatura, a deformação constante[33].

Experimentos fornecem uma relação linear da força com a temperatura. Para $T = 0$ K tem-se valores muito pequenos de variação de energia interna. No caso de uma borracha ideal, $dU = 0$, do ponto de vista molecular isto significará que todas as cadeias terão conformação com mesma energia interna, ou seja, não ocorre variação de energia interna pela variação das conformações das cadeias.

Isto significa também que a força elástica restauradora que ocorre nos elastômeros é um fenômeno meramente entrópico, deve-se portanto a uma diminuição da entropia que ocorre com a deformação.

Para dT igual a zero, tem-se:

$$f = -T(\partial S / \partial l)_T < 0 \quad (3.13)$$

3.2. Termodinâmica estatística da elasticidade da borracha [32,33,34,35]

Considerar-se-á uma cadeia constituída de segmentos sem restrição de ângulo de ligação e com livre rotação (sem restrição de ângulo de rotação), a chamada “freely jointed chain”. Quanto mais flexível for a cadeia, menor será o segmento. Para uma cadeia constituída de n segmentos de comprimento l, segue da estatística aleatória, que:

$$\langle r^2 \rangle = nl^2 \quad (3.14)$$

onde:

r = vetor que une os finais de cadeias poliméricas (“end to end distance”).

Para se descrever a estatística desta cadeia, assume-se que uma das extremidades da mesma esteja fixada na origem de um sistema de coordenadas, conforme a figura 3.2, enquanto a outra extremidade pode se movimentar livremente. Apesar da total liberdade de movimento nem todas as posições para A, são igualmente prováveis, ou seja, temos valores diferenciados para r, vetor que une a extremidade O com A. Cada posição de A de coordenadas x,y,z, terá uma probabilidade de encontrar-se A em um elemento de volume dV, (dx,dy,dz) próximo ao ponto P(x,y,z). Para determinar esta probabilidade precisa-se determinar o número de conformações ou configurações consistentes com esta posição.

A solução deste problema deve-se a Kuhn (1934-1936), Guth e Mark (1934) [32] e é dada por:

$$p(x,y,z)dx dy dz = (b^3 / \pi^{3/2}) \exp\{-b^2(x^2 + y^2 + z^2)\} dx dy dz \quad (3.15)$$

sendo:

$$b^2 = \frac{3}{2nl^2} \quad (3.16)$$

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \quad (3.17)$$

portanto:

$$p(x,y,z)dr = (b^3 / \pi^{3/2}) \exp\{-b^2 r^2\} dr \quad (3.18)$$

Esta expressão fornece a probabilidade de se encontrar um determinado vetor r com as coordenadas x,y,z no intervalo x e $x+dx$, y e $y+dy$, z e $z+dz$.

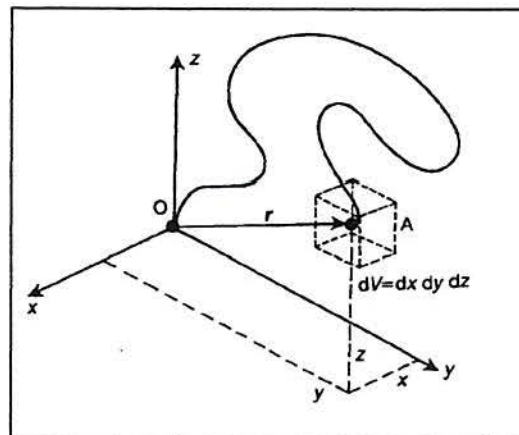


Figura 3.2. Representação esquemática de uma cadeia macromolecular com extremidade em um elemento de volume [35].

A probabilidade segue a função de Gauss, com a condição de que $r \ll nl$, onde nl representa o comprimento da cadeia totalmente estendida.

As teorias mais simples da elasticidade da borracha são baseadas numa função de distribuição Gaussiana para a separação dos finais de cadeia reticuladas.

$$p(r) = (b^3 / \pi^{3/2}) \exp(-b^2 r^2) \quad (3.19)$$

A entropia da cadeia é dada pela relação de Boltzmann:

$$S = k \{ \ln p(r) dV \} = C(T) - kb^2 r^2 \quad (3.20)$$

A energia livre de Helmholtz de tais cadeias é dada por uma variante simples da relação de Boltzmann

$$A = -kT \ln p(r) = C(T) + b^2 kTr^2 \quad (3.21)$$

Nas equações (3.20) e (3.21), $C(T)$, representa uma constante a uma temperatura absoluta específica e k , a constante de Boltzmann.

Considerando-se o processo de estiramento de uma cadeia reticulada de um estado aleatório não deformado, com componentes x , y , z , para o estado deformado, com componentes r , de $\alpha_x x$, $\alpha_y y$, $\alpha_z z$. Aqui α é a razão de deformação molecular em cada dimensão. A variação de energia livre para uma única cadeia reticulada de modo simplificado fica:

$$\Delta A = b^2 kT [(\alpha_x^2 x + \alpha_y^2 y + \alpha_z^2 z) - (x^2 + y^2 + z^2)] \quad (3.22)$$

Enquanto a resposta elástica é essencialmente intramolecular, a energia livre muda para v cadeias reticuladas, bastando multiplicar v pela equação acima.

$$\Delta A = vb^2 kT [(\alpha_x^2 - 1)\langle x^2 \rangle + (\alpha_y^2 - 1)\langle y^2 \rangle + (\alpha_z^2 - 1)\langle z^2 \rangle] \quad (3.23)$$

Onde os sinais $\langle x^2 \rangle$, $\langle y^2 \rangle$, $\langle z^2 \rangle$, denotam os valores médios de x , y , z . Assumindo que a deformação do reticulado é linear, as razões de deformação são obtidas diretamente da amostra no estado deformado (L_x , L_y , L_z) e não deformado (L_{xi} , L_{yi} , L_{zi}).

$$\alpha_x = \frac{L_x}{L_{xi}}, \alpha_y = \frac{L_y}{L_{yi}}, \alpha_z = \frac{L_z}{L_{zi}} \quad (3.24)$$

As dimensões das cadeias reticuladas, no estado não deformado, são dadas pelo teorema de Pitágoras:

$$\langle r^2 \rangle_i = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle \quad (3.25)$$

Considerando o comportamento isotrópico do estado não deformado, os valores médios de x^2 , y^2 , e z^2 , são os mesmos, logo:

$$\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle \quad (3.26)$$

Portanto as dimensões da cadeia são dadas por:

$$\langle r^2 \rangle_i = 3\langle x^2 \rangle = 3\langle y^2 \rangle = 3\langle z^2 \rangle \quad (3.27)$$

Enquanto a energia livre da deformação elástica fica:

$$\Delta A = \frac{vkT}{2} \left[\frac{\langle r^2 \rangle_i}{\langle r^2 \rangle_0} \right] (\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2 - 3) \quad (3.28)$$

De modo simplificado assume-se que $\langle r^2 \rangle_i$ é igual a $\langle r^2 \rangle_0$, ou seja assume-se que a reticulação da cadeia não muda significativamente as dimensões da cadeia em relação aos seus valores no estado não perturbado. A equação pode ser aproximada por:

$$\Delta A \approx \frac{vkT}{2} (\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2 - 3) \quad (3.29)$$

As equações (3.28) e (3.29) servem de base para as teorias moleculares da elasticidade da borracha e podem ser usadas para obter a equação elástica de estado para qualquer tipo de deformação, pois relacionam tensão, deformação, temperatura e densidade de reticulação. Sua aplicação é melhor ilustrada para alongação que é a forma de deformação mais utilizada nos experimentos. Esta deformação ocorre a volume constante e portanto o reticulado estirado por uma quantidade de $\alpha_x = \alpha$, pode-se ter suas dimensões perpendiculares compreendidas pelas quantidades $\alpha_y = \alpha_z = \alpha^{-1/2}$, sendo o produto $\alpha_x \alpha_y \alpha_z = 1$.

Para a alongação, obtém-se para a primeira parte da equação:

$$\Delta A = \frac{vkT}{2}(\alpha^2 + 2\alpha^{-1} - 3) = fdl \quad (3.30)$$

Da equação (3.6) e (3.7) que relacionam a energia de Helmholtz com trabalho e a força, obtém-se por diferenciação de (3.30).

$$f = \left(\frac{\partial \Delta A}{\partial d}\right)_{T,V} = \frac{vkT}{L_i}(\alpha - \alpha^{-2}) \quad (3.31)$$

Em termos de tensão pode-se tirar que:

$$\sigma = \frac{f}{A_0} = \frac{vkT}{V}(\alpha - \alpha^{-2}) \quad (3.32)$$

Onde A_0 , representa a área inicial da seção. A equação obtida é similar a equação de estado dos gases ideais, trocando-se a tensão pela pressão e v/V pelo número de moléculas de gás.

4. CARACTERIZAÇÃO DE RETICULADOS

4.1. Grau de reticulação

Conforme visto na figura 2.2 as propriedades físicas dos elastômeros são afetadas pelo grau de reticulação dos mesmos, sendo portanto esta uma característica importante e por isto o interesse em determiná-la [36,37].

O grau de reticulação é definido como o número de interligações entre as cadeias por unidade de volume, gerando uma estrutura tridimensional permanente, com propriedades elásticas reversíveis.

Há três formas amplamente usadas para se expressar o grau de reticulação:

- a) O número de cadeias do retículo, ν , onde uma cadeia reticulada é definida como o segmento que une dois pontos de reticulação consecutivos. Esta quantidade é usualmente expressa como a densidade da cadeia, ν/V , onde V é o volume do reticulado (não inchado).
- b) Densidade de reticulação, μ/V , que é diretamente proporcional a anterior. Tanto ν como μ dependem da funcionalidade do retículo ϕ . Funcionalidade é definido como o número de cadeias que emanam de um determinado ponto de reticulação. Os mais importantes tipos de reticulado são o tetrafuncional ($\phi=4$) e o trifuncional ($\phi=3$). Para reticulados tetrafuncionais $\mu/\nu=4/8=1/2$ e para os trifuncionais $\mu/\nu=4/6=2/3$, pois:

$$\mu = \left(\frac{2}{\phi}\right) \nu \quad (4.1)$$

- c) Massa molar média das cadeias entre dois pontos de reticulação, M_c . Depende de μ/V e ν/V , sendo inversamente proporcional as mesmas (equação 4.2).

$$M_c = \frac{\rho}{\nu/V} \quad (4.2)$$

onde, ρ = densidade da borracha vulcanizada.

4.1.1. Teorias clássicas: Afim e Phantom [34,37,38,39,40]

Várias teorias tem sido propostas para se descrever o comportamento de materiais elastoméricos reticulados frente a tensão-deformação, procurando-se sempre relacionar a tensão necessária para uma determinada deformação reversível.

Entre as teorias já propostas e descritas na literatura, destacam-se as clássicas e as modernas. Nesta discussão, far-se-á a interpretação dos resultados experimentais em função das teorias clássicas.

4.1.1.1 Teoria Afim

A teoria Afim parte do pressuposto que os pontos de reticulação estão fixos na rede tridimensional. Isto é, não flutuam com o tempo e só se deslocam quando lhes é aplicada uma força. Este deslocamento é linear com o deslocamento macroscópico, ou seja, “a deformação microscópica é *afim* à deformação macroscópica”.

4.1.1.2 Teoria Phantom

Na teoria Phantom, as cadeias de reticulado são consideradas como se não tivessem área transversal, podendo desta forma passar umas pelas outras livremente, como se fossem “fantasmas”, sem a possibilidade dos reticulados enrolarem-se. Cada cadeia move-se tão livremente como se apenas ela existisse no meio. Isto significa que desconsidera-se o volume das cadeias. Os pontos de reticulação podem flutuar no espaço. No estado deformado estas flutuações ocorrem de maneira assimétrica, sendo a deformação microscópica média menor que aquela imposta macroscopicamente. A deformação é marcadamente “não afim”. Devido a esta redução no deslocamento dos pontos de reticulação, existe um fator, representado por A_ϕ , que necessariamente é menor que 1.

Matematicamente tem-se:

$$\sigma = \frac{f}{A_0} = A_\phi \frac{\nu kT}{V} (\alpha - \alpha^{-2}) \quad (4.3)$$

onde:

σ = tensão

f = força

A_0 = área inicial da seção no estado não deformado

A_ϕ = fator de estrutura

k = constante de Boltzmann

T = temperatura absoluta

$\alpha = L/L_0$

L = comprimento final

L_0 = comprimento inicial

$(\alpha - \alpha^{-2})$ = função de deformação

ou ainda:

$$\frac{\sigma}{(\alpha - \alpha^{-2})} = [f^*] = A_\phi \frac{vkT}{V} = G \quad (4.4)$$

onde $[f^*]$ = tensão reduzida, dada por: $\sigma/(\alpha - \alpha^{-1})$

G = módulo de cisalhamento.

Segundo a teoria afim, $A_\phi = 1$, e segundo a teoria Phantom,

$$A_\phi = 1 - \frac{2}{\phi} \quad (4.5)$$

Para $\phi = 4$, como no caso de reticulados a base de enxofre, $A_\phi = A_4 = 1/2$, e portanto:

$$[f^*]_{Ph} = \left(\frac{1}{2}\right) \frac{vkT}{V} = \left(\frac{1}{2}\right) [f^*]_{afim} \quad (4.6)$$

Lembrando que $\frac{v}{V} = \frac{\text{massa}}{McV} = \frac{\rho}{Mc}$ e pela equação (4.4)

$$\frac{\sigma}{(\alpha - \alpha^{-2})} = \frac{\rho RT}{Mc} = [f^*] = G \quad (4.7)$$

4.1.2. Determinação de Mc a partir do módulo de Young

O módulo de Young é definido pela equação:

$$\sigma = E\varepsilon \quad (4.8)$$

como, $\varepsilon = (L - L_0)/L_0$, e $\sigma = f/A$, logo:

$$\frac{f}{A} = \frac{E(L - L_0)}{L_0} = E(\alpha - 1) \quad (4.9)$$

Se $\varepsilon = (L - L_0)/L_0$, então $\varepsilon = (\alpha - 1)$

$$\varepsilon = \alpha - 1 \quad (4.10)$$

$$\alpha = 1 + \varepsilon \quad (4.11)$$

$$\alpha^{-2} = (1 + \varepsilon)^{-2} = 1 - 2\varepsilon + 3\varepsilon^2 - 4\varepsilon^3 + 5\varepsilon^4 + \dots \quad (4.12)$$

Para pequenas deformações a equação (4.12) pode ser reduzida a:

$$\alpha^{-2} = 1 - 2\varepsilon \quad (4.13)$$

Substituindo as equações (4.2), (4.8), (4.10), e (4.13), na (4.7), têm-se:

$$Mc = \frac{3\rho RT}{E} \quad (4.14)$$

ou seja:

$$E = 3G \quad (4.15)$$

Onde, E, representa o módulo de Young. Este valor pode ser obtido da curva experimental tensão versus deformação, na sua região inicial linear.

A partir das medidas experimentais de tensão-deformação e o parâmetro matemático dos dados, calcula-se o valor de Mc.

4.1.3. Tratamento matemático segundo a teoria de Mooney - Rivlin [36,37,41,42,43,44]

Ao analisar-se a equação 4.3, observa-se que os modelos afim e Phantom, prevêm que a tensão reduzida seja constante ao longo de toda a deformação. Na prática isto não é observado e, portanto, a função deformação ($\alpha - \alpha^{-2}$) proposta não descreve adequadamente o comportamento dos elastômeros, ocorrendo desvios a médias e grandes deformações.

Como tentativa de melhorar este aspecto surgiu a teoria de Mooney-Rivlin, que considera válida a relação:

$$[f^*] = 2C_1 + 2C_2\alpha^{-1} \quad (4.16)$$

onde $2C_1$ e $2C_2$ são constantes. $2C_1$ está relacionada com a densidade de reticulação. Para $2C_2$ existem muitas controvérsias na interpretação, mas sabe-se que a mesma está relacionada com a estrutura do reticulado. A figura 4.1 representa graficamente a relação da tensão reduzida, $[f^*]$, em função do inverso da deformação, (α^{-1}), para as teorias Afim, Phantom e Mooney-Rivlin.

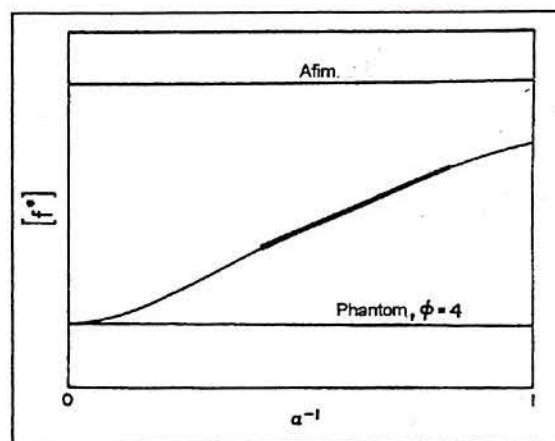


Figura 4.1. Gráfico da tensão reduzida em função do inverso da deformação mostrando o comportamento Afim, Phantom e pela teoria de Mooney - Rivlin [7].

A pequenas deformações, $\alpha \approx 1$, a tensão reduzida é igual a $2C_1+2C_2$, e aproxima-se a tensão do comportamento afim, com $A_\phi = 1$. A deformações infinitas, $1/\alpha = 0$, $[f^*] = 2C_1$, e ter-se-ia o comportamento Phantom. Como deformações infinitas são impossíveis, pois as cadeias rompem, a valores finitos de deformação, este valor é obtido por extrapolação.

Portanto, por um tratamento matemático adequado dos dados, obtém-se o valor de $2C_1$ o qual é considerado igual a:

$$2C_1 = A_\phi \frac{vRT}{V} \quad (4.17)$$

e a partir do mesmo calcula-se o valor da densidade de reticulação, v/V e M_c .

4.1.4. Determinação de M_c por medidas de inchamento

Polímeros reticulados são insolúveis em quaisquer solventes e a temperaturas nas quais não ocorra sua degradação. Quando um polímero reticulado é colocado em contato com um determinado solvente, que seja termodinamicamente bom, este absorve o solvente e, conseqüentemente o seu volume aumenta. Este inchamento prossegue até atingir o estado de equilíbrio, onde a quantidade de solvente absorvido não variará mais com o tempo, para uma determinada temperatura. A relação entre o volume do polímero inchado e a do polímero não inchado é o grau de inchamento Q . O grau de inchamento depende da densidade de enovelamento das cadeias do retículo. Quanto menor o número de nós, tanto maior será a cadeia do retículo (maior valor de M_c), tanto menor a densidade do novelo, maior o grau de inchamento [34,45,46,47].

O grau de inchamento Q é inversamente proporcional a fração volumétrica do polímero na amostra inchada

$$Q = \frac{1}{V_r} \quad (4.18)$$

onde, para o cálculo de V_r , admite-se uma adição dos volumes do polímero e do solvente.

Segundo a teoria de Flory-Rehner, M_c é definido pela relação:

$$M_c = \frac{V_0 \rho (V_r^{1/3} - V_r/2)}{-[\ln(1-V_r) + V_r + \chi V_r^2]} \quad (4.19)$$

onde:

M_c =massa molar média entre as cadeias reticuladas

V_r =fração volumétrica do polímero na amostra inchada

$$V_r = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \quad (4.20)$$

onde:

V_2 =volume do polímero

V_1 =volume do solvente

ρ =densidade do polímero

V_0 = volume molar do solvente

χ = parâmetro de interação polímero-solvente na temperatura considerada.

Além da reticulação química, deve-se ter em conta que polímeros de alto peso molecular formam entrelaçamentos (entanglements) entre as cadeias de moléculas formando uma complexa geometria. Estes entrelaçamentos são reticulações físicas, diferente das reticulações químicas [32]. Numa borracha reticulada muitos destes entrelaçamentos se tornam elasticamente efetivos pois ficam bloqueados entre os pontos reticulados [48,49]. O número efetivo de cadeias reticuladas por unidade de volume pode ser tomado pela soma dos termos N_e e N_c originados dos pontos de reticulação físicos (entrelaçamentos) e os químicos, respectivamente [15].

$$N_e = \frac{\rho N_A}{M_e} \quad (4.21)$$

$$N_c = \frac{\rho N_A}{M_c} \quad (4.22)$$

onde:

ρ =densidade do polímero

N_A =número de Avogadro

M_e =massa molar média dos entrelaçamentos

M_c =massa molar média entre os pontos de reticulação

A eficiência dos entrelaçamentos na contenção das cadeias não são muito bem definidas, particularmente para um baixo grau de reticulação, contribuindo com menor eficiência para a elasticidade [50,51]. Uma das maneiras de avaliá-los é pela relação dos valores de $2C_1$ com o percentual do agente de reticulação químico utilizado. Caso não tivesse contribuição dos entrelaçamentos o valor de $2C_1$ seria igual a zero, a uma concentração zero de agente de reticulação. Isto não é observado, pois existe um valor residual para o mesmo, o qual é atribuído a estes entrelaçamentos [52].

Mullins argumenta que os entrelaçamentos físicos contribuem para a elasticidade do reticulado somente se eles forem permanentes, ou seja aprisionados entre reticulados químicos adjacentes. O número efetivo de tais entrelaçamentos pode aumentar com o aumento do grau de reticulação. Portanto existiria uma correção a ser realizada. O número efetivo de reticulações seria dado pela reticulação química somado a reticulação física (entrelaçamentos) [32].

Na figura 4.2 pode ser observada a representação de um reticulado simples, de reticulados tipo “cluster” (grande número de pontos de reticulação numa mesma região), do M_c , de entrelaçamentos permanentes e finais de cadeia, na estrutura esquemática de um elastômero vulcanizado.

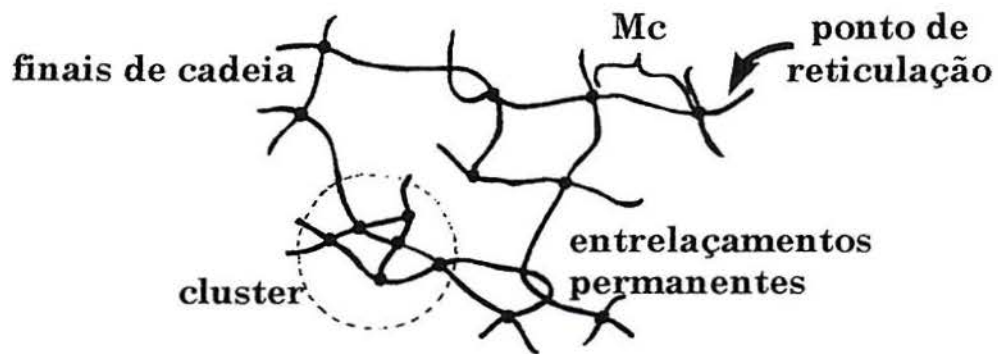


Figura 4.2. Representação esquemática de um elastômero vulcanizado mostrando um reticulado simples, reticulados tipo “cluster”, Mc, entrelaçamentos permanentes e finais de cadeia.

Na prática para determinar-se a parcela relativa aos entrelaçamentos relaciona-se μ/V com o percentual do agente de reticulação.

5. PROPRIEDADES MECÂNICO - DINÂMICAS

5.1. Aspectos Gerais

Em termos clássicos as propriedades mecânicas de sólidos elásticos podem ser descritas pela lei de Hooke, tensão elongacional (equação 5.1a) e tensão de cisalhamento (equação 5.1b), a qual estabelece que uma tensão aplicada é proporcional a deformação resultante, mas independente da velocidade de deformação, para deformações infinitesimais.

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (5.1a)$$

$$\sigma = G \cdot \gamma \quad (5.1b)$$

onde:

σ =tensão

E = módulo em elongação uniaxial

G = módulo de cisalhamento

ε =deformação em elongação uniaxial

γ =deformação no cisalhamento

Para líquidos tem-se a conhecida lei de Newton, equação 5.2, cuja tensão agora é independente da deformação, mas proporcional à velocidade de deformação e também válida para deformações infinitesimais.

$$\sigma = \eta \cdot \left(\frac{d\gamma}{dt} \right) \quad (5.2)$$

onde:

σ = tensão de cisalhamento

η = viscosidade

γ = deformação no cisalhamento

Ambas as leis são consideradas leis limites, pois são válidas somente para pequenas deformações ou para pequenas velocidades de deformação [53]. Existem, portanto, desvios de comportamento, dos quais distingue-se dois tipos. O primeiro quando deformações finitas são impostas aos sólidos, em especial os flexíveis e as relações entre tensão e deformação são ditas não Hookeanas. Do mesmo modo muitos fluidos submetidos a velocidades finitas de deformação, em especial soluções poliméricas, exibem desvios da lei de Newton, e são chamados fluidos não Newtonianos [54]. O outro tipo de desvio, é aquele apresentado por materiais que, mesmo para deformações ou velocidades de deformação infinitesimais, exibem um comportamento que combina características de um líquido viscoso e de um sólido elástico [53,54]. Um sólido que não seja perfeitamente elástico, não manterá uma deformação constante sob tensão constante, mas continuará a deformar-se lentamente com o tempo (fluência). Quando este mesmo corpo é restringido a uma deformação constante, a tensão requerida para mantê-lo nesta posição diminui gradualmente (relaxação).

Um material que não se comporta como um líquido viscoso perfeito, quando flui sob tensão constante armazena parte da energia ao invés de dissipá-la como calor e pode recuperar parte da deformação quando esta tensão é removida. Quando estes corpos são submetidos a tensões oscilatórias senoidais, a deformação (ϵ) não estará exatamente em fase com a tensão (σ), como num sólido perfeitamente elástico, nem 90° fora de fase, como no caso de um líquido viscoso, mas numa situação intermediária. Parte da energia fornecida é armazenada e recuperada em cada ciclo e parte é dissipada como calor. Estes materiais são chamados viscoelásticos. Há um grande número de modos de deformação possíveis, sendo que os de tratamento matemático mais simples são a elongação uniaxial e o cisalhamento simples. Para cada modo pode-se considerar a tensão associada com uma unidade de deformação chamada módulo ($E = \sigma/\epsilon$) e a deformação associada a uma unidade de tensão chamada “compliance” ($D = \epsilon/\sigma$) [54,55].

Quando a deformação e velocidade de deformação forem infinitesimais, teremos um comportamento viscoelástico linear. Num dado experimento a razão tensão por deformação é somente função do tempo (ou da frequência) e não da magnitude da tensão. Estas relações são descritas por equações chamadas equações reológicas de estado.

5.2. Regiões do comportamento viscoelástico [15,41,55]

A natureza física dos polímeros está relacionada a extensão dos movimentos moleculares, que por sua vez, são governados pela mobilidade da cadeia e pela temperatura na qual o sistema se encontra. Examinando-se o comportamento mecânico destes materiais, em função da temperatura ou do tempo do experimento, pode-se distinguir quatro regiões diferentes nas quais um polímero amorfo linear pode existir. Estas regiões são observadas ao medir-se um parâmetro como, por exemplo, o módulo, numa faixa adequada de temperatura. Estas quatro regiões serão brevemente discutidas para fornecer um entendimento mais amplo da dependência das propriedades poliméricas com o tempo ou temperatura (figura 5.1).

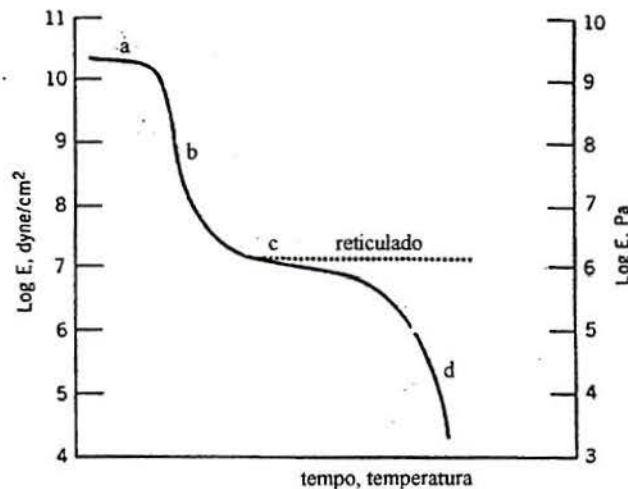


Figura 5.1. Variação do módulo de armazenamento em função da temperatura ou tempo. Regiões do comportamento viscoelástico: a) região vítrea, b) zona de transição, c) região elástica, d) escoamento [53].

a) Região Vítrea

Na região “a”, para tempos muito pequenos, o polímero está na sua forma vítrea. Os movimentos moleculares cooperativos ao longo da cadeia estão virtualmente congelados, restringindo-se a vibrações e rotações de curto alcance. O material é comparável ao vidro na temperatura ambiente. Este comportamento faz com que o material responda à tensão principalmente como um sólido elástico. O módulo dos polímeros amorfos abaixo da transição vítrea possui valores entre 10^9 e 10^{10} N/m², e este valor é praticamente o mesmo para todos os polímeros.

b) Zona de Transição

Nesta região, “b”, observada a tempos um pouco maiores, o valor do módulo diminui 3 ou 4 ordens de magnitude. Esta região é conhecida como transição vítrea. O material tem uma consistência semelhante a do couro.

c) Região Elástica

Na região “c”, o valor do módulo torna-se, novamente quase constante, com valores típicos de 10^5 a 10^6 N/m². Nesta região o polímero exibe uma elasticidade, comparável a elasticidade de um elastômero reticulado.

d) Escoamento

Nesta região, “d”, o módulo diminui rapidamente. Para tempos longos de observação o polímero apresenta escoamento viscoso.

5.3. Experimentos dinâmicos [56,57,58]

As propriedades mecânico-dinâmicas podem ser determinadas por vários instrumentos que medem a resposta dos polímeros quando submetidos a tensões ou deformações periódicas. A deformação periódica aplicada a um corpo viscoelástico resulta em uma resposta também periódica. Nos experimentos viscoelásticos de materiais poliméricos, o método de excitação e resposta senoidal é o mais utilizado. Neste caso, a deformação aplicada e a tensão resultante variam senoidalmente com o tempo. Para um comportamento viscoelástico linear, a tensão se alterna senoidalmente, porém fora de fase com a deformação. Esta defasagem, δ , é devido ao tempo necessário para que os rearranjos moleculares ocorram e está associada ao fenômeno da relaxação (figura 5.2).

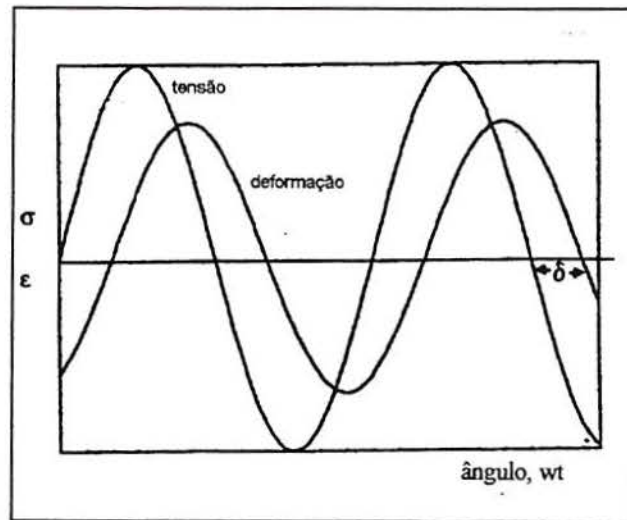


Figura 5.2. Relação entre a deformação senoidal aplicada a uma amostra e a tensão com uma defasagem δ [53].

Considerando que δ é a diferença de fase entre a tensão e a deformação, e ω é a frequência angular, a tensão e a deformação podem ser expressas:

$$\epsilon = \epsilon_0 \text{sen}(\omega t) \quad (5.3)$$

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (5.4)$$

A tensão resultante pode ser considerada como constituída de dois componentes, um em fase com a deformação aplicada e outro 90° fora de fase ($\cos \omega t$).

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t) \cdot \cos \delta + \sigma_0 \cos(\omega t) \cdot \text{sen} \delta \quad (5.5)$$

Comparando-se a equação 5.5 com a 5.3 observa-se que o primeiro termo está em fase com a deformação e o segundo 90° fora de fase e dois módulos são definidos:

$$E' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \cos \delta \quad (5.6)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \text{sen} \delta \quad (5.7)$$

Onde E' é o módulo de armazenamento, enquanto E'' é o módulo de perda, que corresponde à energia dissipada em cada ciclo de deformação.

$$\sigma = \varepsilon_0 E' \sin(\omega t) + \varepsilon_0 E'' \cos(\omega t) \quad (5.8)$$

$$\sigma = \varepsilon_0 (E' \sin(\omega t) + E'' \cos(\omega t)) \quad (5.9)$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (5.10)$$

Enquanto a $\tan \delta$ fornece a medida da contribuição relativa dos componentes fora de fase e em fase com a deformação, esta propriedade relaciona a energia dissipada e a máxima energia potencial armazenada em cada ciclo. Logo E'' e $\tan \delta$ medem a energia mecânica dissipada pela amostra.

Existem relações que permitem calcular, por exemplo, a compliance e a viscosidade a partir do módulo obtido experimentalmente. Para experimentos dinâmicos valem as relações:

$$D'(\omega) = \frac{E'(\omega)}{(E'(\omega)^2 + E''(\omega)^2)} \quad (5.11)$$

$$D''(\omega) = \frac{E''(\omega)}{(E'(\omega)^2 + E''(\omega)^2)} \quad (5.12)$$

e:

$$\eta'(\omega) = \frac{E'(\omega)}{\omega} \quad (5.13)$$

$$\eta''(\omega) = \frac{E''(\omega)}{\omega} \quad (5.14)$$

onde D representa a compliance, sendo D' a compliance de armazenamento e D'' a compliance de perda. A viscosidade é representada por η , sendo η' e η'' , correspondentes a viscosidade de armazenamento e perda, respectivamente.

5.4. Modelo de Maxwell [15,55,58]

Uma forma de descrever o comportamento viscoelástico de polímeros é através da utilização de modelos mecânicos. Estes modelos não se preocupam com a descrição do fenômeno a nível molecular, mas apenas com a descrição da resposta frente a uma excitação mecânica. O comportamento de um material perfeitamente elástico é descrito pela lei de Hooke e corresponde ao comportamento uma mola perfeita (figura 5.3a).

A aplicação de uma deformação de cisalhamento a um líquido viscoso para pequenos valores de deformação é descrito pela lei de Newton e pode ser representado por um amortecedor (figura 5.3b)

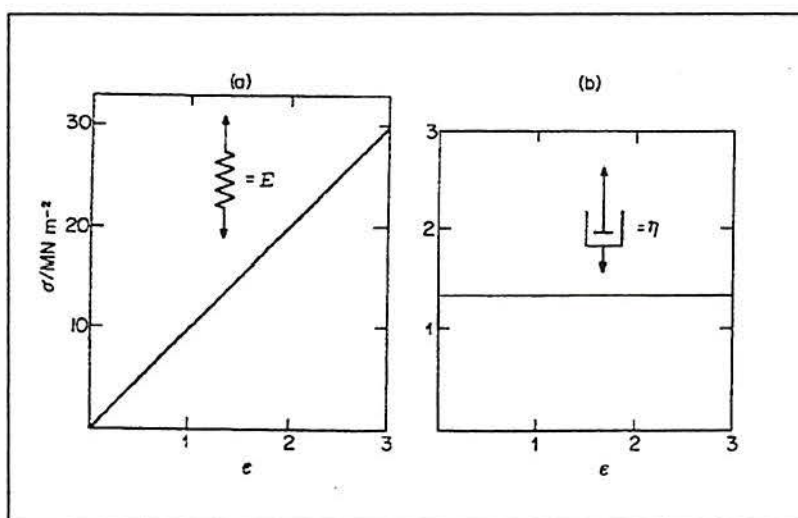


Figura 5.3. Curvas tensão - deformação: a) mola de módulo E , b) amortecedor de viscosidade η [53].

Comparando-se os sistemas, observa-se que a mola representa um sistema de armazenamento de energia, que é recuperável, e o amortecedor representa a dissipação de energia na forma de calor, pelo material viscoso sujeito a uma deformação.

Considere o arranjo da figura 5.4 em que uma mola e um pistão são colocados em série. Este arranjo é designado como elemento de Maxwell. As molas obedecem à lei de Hooke e são caracterizadas pelo módulo E^* . O amortecedor apresenta um comportamento Newtoniano com viscosidade η^* . Supondo que o modelo seja rapidamente deformado até uma posição cuja deformação corresponda a ϵ e mantido em tal posição, retendo a deformação inicial. Como o sistema possui capacidade de fluir, com o decorrer do tempo, menor força será

necessária para manter a deformação inicial do sistema. O objetivo do modelo é estabelecer a relação do módulo com o tempo.

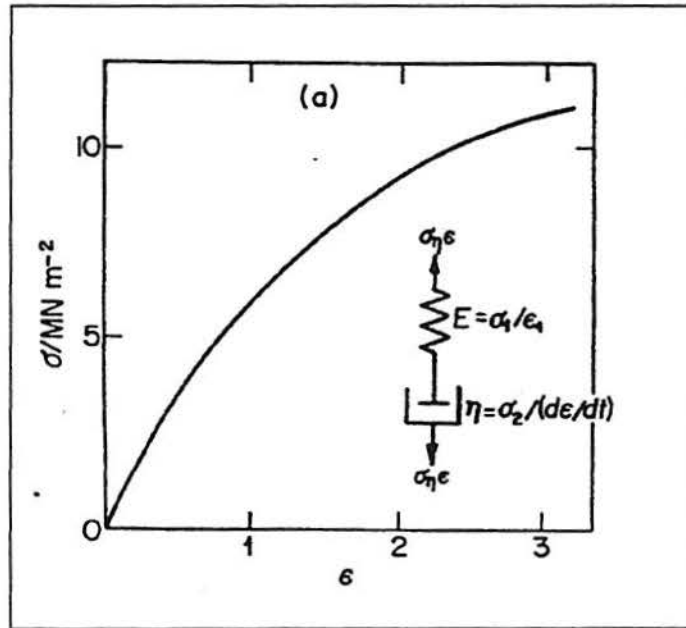


Figura 5.4. Curva tensão - deformação do modelo mecânico de Maxwell [53].

O modelo de Maxwell, em termos de alongação uniaxial será descrito matematicamente considerando que seus elementos estão conectados em série, e que portanto cada elemento sofrerá o efeito da tensão individualmente e a deformação elástica e a viscosa serão aditivas:

$$\varepsilon_T = \varepsilon_{el} + \varepsilon_{visc} \quad (5.15)$$

$$\frac{d\varepsilon_T}{dt} = \frac{d(\varepsilon_{el} + \varepsilon_{visc})}{dt} \quad (5.16)$$

De (5.1) tem-se:

$$\frac{d\varepsilon_{el}}{dt} = \frac{1}{E^*} \frac{d\sigma}{dt} \quad (5.17)$$

Da equação 6.2 tem-se:

$$\frac{d\varepsilon_{visc}}{dt} = \frac{\sigma}{\eta} \quad (5.18)$$

A deformação total é dada por:

$$\frac{d\varepsilon_T}{dt} = \frac{1}{E^*} \cdot \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta^*} \quad (5.19)$$

Considerando-se uma deformação dinâmica senoidal tem-se:

$$\omega\varepsilon_0 \cos(\omega t) = \frac{1}{E^*} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta^*} \quad (5.19a)$$

A solução desta equação diferencial fornece a descrição funcional do experimento dinâmico. Para uma equação diferencial do tipo:

$$\frac{dy}{dt} + Py = Q \quad (5.20)$$

tem-se como solução geral:

$$\sigma = B \cdot \cos(\omega t) + C \cdot \sin(\omega t) \quad (5.21)$$

O coeficiente das funções trigonométricas devem ser iguais em ambos os lados da equação 5.21, para que esta seja a solução da equação 5.19.

Da solução deste sistema de equações obtém-se as constantes B e C.

A relação entre η^*/E^* apresenta a unidade tempo e é identificado como o tempo característico de relaxação τ . Substituindo na equação 5.19a e dividindo-se por ε_0 , obtém-se:

$$E(\omega) = E^* \cdot \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \cdot \sin(\omega \tau) + E^* \cdot \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \cdot \cos(\omega \tau) \quad (5.22)$$

Na equação 5.22 as funções trigonométricas descrevem a oscilação. Os coeficientes da equação determinam o comportamento do sistema e por comparação com a equação 5.21 podem ser igualadas ao módulo de armazenamento e de perda respectivamente.

$$E'(\omega) = E^* \cdot \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (5.23)$$

$$E''(\omega) = E^* \cdot \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (5.24)$$

Materiais viscoelásticos reais não podem ser descritos pelo modelo de Maxwell, porém uma descrição através da colocação em paralelo de muitos elementos de Maxwell é viável. Os diferentes elementos são descritos pelos seus módulos e seus tempos de relaxação. Cada elemento contribui para o módulo total. Por outro lado, pode-se acoplar um elemento que independe do tempo (mola), para descrever o comportamento de elastômeros vulcanizados.

Na figura 5.5 esta representado o modelo, semelhante ao de Maxwell, porém com um maior número de arranjos e tendo como um primeiro elemento somente a mola (chamado de Maxwell estendido) [58]. As equações 5.25 e 5.26 fornecem os módulos de armazenamento e de perda para este modelo.

$$E'(\omega) = E_e^* + \sum_{i=1}^n E_i^*(\omega) = E_e^* + \sum_{i=1}^n E_i^* \cdot \frac{\omega^2 \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (5.25)$$

$$E''(\omega) = \sum_{i=1}^n E_i''(\omega) = \sum_{i=1}^n E_i^* \cdot \frac{\omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (5.26)$$

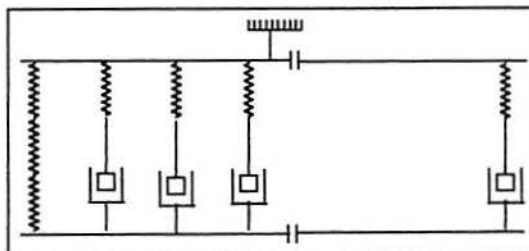


Figura 5.5. Modelo de Maxwell estendido [58].

Quando um número muito grande de elementos de relaxação são considerados, a soma pode ser substituída pela integral:

$$E'(\omega) = E_e^* + \int_0^{\infty} E(\tau) \frac{\omega^2 \cdot \tau_i^2}{1 + \omega^2 \cdot \tau_i^2} d\tau \quad (5.27)$$

$$E''(\omega) = \int_0^{\infty} E(\tau) \frac{\omega \cdot \tau_i}{1 + \omega^2 \cdot \tau_i^2} d\tau \quad (5.28)$$

onde $E(\tau)$ é uma função de distribuição contínua, que fornece a contribuição dos processos de relaxação com tempos entre τ e $\tau + d\tau$, para o processo total. Se $E(\tau)$ é conhecido para todo o intervalo de tempos de relaxação, o módulo pode ser calculado com exatidão.

As funções viscoelásticas são geralmente apresentadas na forma logarítmica, devido a sua variação em ampla faixa de tempo ou frequência. Para representar logaritmicamente a função de distribuição, os termos da direita das equações 5.24 e 5.25 são expandidos em τ .

$$E'(\omega) = E_e^* + \int_0^{\infty} H(\tau) \frac{\omega^2 \cdot \tau_i^2}{1 + \omega^2 \cdot \tau_i^2} d \ln \tau \quad (5.26)$$

$$E''(\omega) = \int_0^{\infty} H(\tau) \frac{\omega \cdot \tau_i}{1 + \omega^2 \cdot \tau_i^2} d \ln \tau \quad (5.27)$$

onde $H(\tau) = \tau \cdot E(\tau)$ corresponde ao espectro de relaxação, que fornece a distribuição dos tempos de relaxação característicos de uma amostra. $H(\tau)$ é independente do tipo de experimento. Qualquer função experimental pode ser calculada a partir do espectro de tempos de relaxação. Este espectro pode ser utilizado para calcular funções viscoelásticas não medidas.

MATERIAIS E MÉTODOS

6. PARTE EXPERIMENTAL

6.1 .Equipamentos utilizados

-Reômetro de torque HAAKE Polylab, com módulo misturador interno de capacidade total 69 cm³, acoplado a um microcomputador munido do Polylab Monitor Software em MS-Windows.

-Balança analítica Sartorius modelo 1801-MP8 com precisão de 0,0001g.

-Misturador aberto de dois rolos modelo COPE de laboratório.

-Reômetro de disco oscilante modelo MDR 2000 - Monsanto.

-Reômetro oscilante modelo H.P.EC-200.

-Máquina universal para ensaio de materiais Wolpert, tipo TZZ 771, equipada com célula de carga de 20N e 500N.

-Prensa Carver - modelo G 30 H - 12 - ASTM.

-Analisador térmico dinâmico mecânico, PL-DMTA. (Polymer Laboratories)

6.2. Reagentes e solventes

Borracha natural tipo GEB-1 (granulado escuro brasileiro), com viscosidade Mooney aproximadamente 50-60.

Enxofre ventilado (Flexys)

Acelerador de vulcanização CBS (N-Ciclohexil -2-Benzotiazol Sulfenamida) (BANAC).

Óxido de zinco comercial (UNIROYAL)

Benzeno p.a (Malincrodt)

6.3. Composição das formulações

Os componentes da mistura foram pesados nas proporções adequadas para um volume total da câmara de mistura de 69 cm³, porém utilizou-se um fator de enchimento da câmara de 60%, ocupando-se na realidade um volume de 41,4 cm³. Preparou-se três séries de formulações distintas, designadas por ASC (proporção acelerador/enxofre, constante), ASV (proporção acelerador /enxofre, variável) e a ASCZ (proporção acelerador/enxofre constante com adição de óxido de zinco). As tabelas 6.1, 6.2 e 6.3 mostram as formulações utilizadas neste trabalho.

Tabela 6.1. Composição das formulações da série ASC (proporção de acelerador/enxofre constante) - série 1.

ASC1010				
Componentes	phr	densidade do componente(g/ cm ³)	massa do componente (g)	volume do componente (cm ³)
NR(GEB 1)	100,0	0,92	37,65	40,93
CBS	1,0	1,30	0,38	0,29
Enxofre	1,0	2,07	0,38	0,18
TOTAIS	102,0	0,93	38,41	41,40
ASC1515				
Componentes	phr	densidade do componente(g/ cm ³)	massa do componente (g)	volume do componente (cm ³)
NR(GEB 1)	100,0	0,92	37,44	40,70
CBS	1,5	1,30	0,56	0,43
Enxofre	1,5	2,07	0,56	0,27
TOTAIS	103,0	0,93	38,56	41,40

continua...

... continuação da tabela 6.1

ASC2020				
Componentes	phr	densidade do componente(g/ cm ³)	massa do componente (g)	volume do componente (cm ³)
NR(GEB 1)	100,0	0,92	37,23	40,47
CBS	2,0	1,30	0,74	0,57
Enxofre	2,0	2,07	0,74	0,36
TOTAIS	104,0	0,93	38,71	41,40
ASC2525				
Componentes	phr	densidade do componente(g/ cm ³)	massa do componente (g)	volume do componente (cm ³)
NR(GEB 1)	100,0	0,92	37,02	40,24
CBS	2,5	1,30	0,93	0,71
Enxofre	2,5	2,07	0,93	0,45
TOTAIS	105,0	0,94	38,88	41,40
ASC3030				
Componentes	phr	densidade do componente(g/ cm ³)	massa do componente (g)	volume do componente (cm ³)
NR(GEB 1)	100,0	0,92	36,82	40,02
CBS	3,0	1,30	1,10	0,85
Enxofre	3,0	2,07	1,10	0,53
TOTAIS	106,0	0,94	39,02	41,40

Tabela 6.2. Composição das formulações da série ASV (proporção de acelerador/enxofre variável) - série 2.

ASV1020				
Componentes	phr	densidade do componente(g/ cm ³)	massa do componente (g)	volume do componente (cm ³)
NR(GEB 1)	100,0	0,92	37,49	40,75
CBS	1,0	1,30	0,37	0,29
Enxofre	2,0	2,07	0,75	0,36
TOTAIS	103,0	0,93	38,61	41,40
ASV1520				
Componentes	phr	densidade do componente(g/ cm ³)	massa do componente (g)	volume do componente (cm ³)
NR(GEB 1)	100,0	0,92	37,36	40,61
CBS	1,5	1,30	0,56	0,43
Enxofre	2,0	2,07	0,75	0,36
TOTAIS	103,5	0,93	38,67	41,40
ASV2520				
Componentes	phr	densidade do componente(g/ cm ³)	massa do componente (g)	volume do componente (cm ³)
NR(GEB 1)	100,0	0,92	37,10	40,32
CBS	2,5	1,30	0,93	0,71
Enxofre	2,0	2,07	0,75	0,37
TOTAIS	104,5	0,94	38,78	41,40

continua...

... continuação da tabela 6.2

ASV3020				
Componentes	phr	densidade do componente(g/ cm ³)	massa do componente (g)	volume do componente (cm ³)
NR(GEB 1)	100,0	0,92	36,97	40,19
CBS	3,0	1,30	1,11	0,85
Enxofre	2,0	2,07	0,74	0,36
TOTAIS	105,0	0,94	38,82	41,40
ASV3520				
Componentes	phr	densidade do componente(g/ cm ³)	massa do componente (g)	volume do componente (cm ³)
NR(GEB 1)	100,0	0,92	36,85	40,05
CBS	3,5	1,30	1,29	0,99
Enxofre	2,0	2,07	0,74	0,36
TOTAIS	105,0	0,94	38,88	41,40

Tabela 6.3. Composição das formulações da série ASCZ (proporção de acelerador/enxofre constante com 3 phr de ZnO) - série 3.

ASCZ1010				
Componentes	phr	densidade do componente(g/ cm ³)	massa do componente (g)	volume do componente (cm ³)
NR(GEB 1)	100,0	0,92	37,45	40,71
CBS	1,0	1,30	0,38	0,29
ZnO	3,0	5,00	1,12	0,22
Enxofre	1,0	2,07	0,37	0,18
TOTAIS	105,0	0,95	39,32	41,40

continua ...

continuação da tabela 6.3

ASCZ2020				
Componentes	phr	densidade do componente(g/ cm ³)	massa do componente (g)	volume do componente (cm ³)
NR(GEB 1)	100,0	0,92	37,05	40,26
CBS	2,0	1,30	0,74	0,56
ZnO	3,0	5,00	1,10	0,22
Enxofre	2,0	2,07	0,74	0,36
TOTAIS	107,0	0,96	39,63	41,40
ASCZ3030				
Componentes	phr	densidade do componente(g/ cm ³)	massa do componente (g)	volume do componente (cm ³)
NR(GEB 1)	100,0	0,92	36,62	39,80
CBS	3,0	1,30	1,10	0,85
ZnO	3,0	5,00	1,09	0,22
Enxofre	3,0	2,07	1,10	0,53
TOTAIS	109,0	0,96	39,91	41,40

6.4. Procedimento para a mistura

De forma a obter material suficiente para os ensaios, as composições foram feitas, em duplicata, no reômetro HAAKE (misturador) conforme as condições abaixo:

A temperatura da câmara foi fixada em 70°C. Após atingir-se a temperatura, no tempo zero iniciou-se a adição do polímero, NR, a uma rotação de 5 rotações por minuto (rpm) durante 2 minutos. No intervalo de tempo de 2 a 4 minutos a rotação é nula, para ambientação do material no interior da câmara. Reinicia-se o movimento dos rotores a uma velocidade de

85 rpm. No intervalo de tempo entre 4 a 5 minutos fez-se a adição do acelerador e do enxofre, e a rotação foi mantida até atingir-se o tempo final de 7 minutos. Observou-se que este era o tempo necessário para atingir-se um valor constante de torque.

Uma curva de torque x tempo, obtida na condição acima é apresentada na figura 6.1.

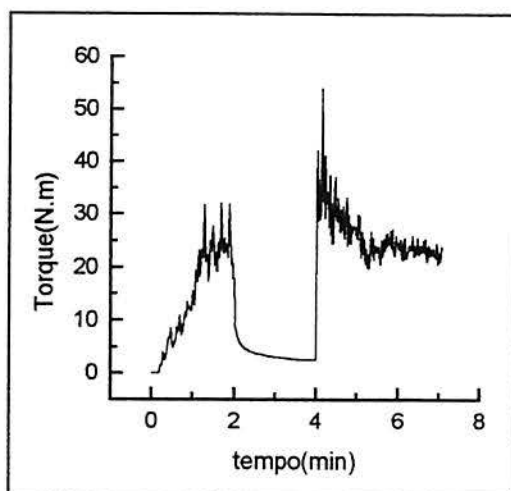


Figura 6.1. Curva torque versus tempo para uma formulação de NR, acelerador e enxofre, obtido em reômetro de torque (HAAKE) na temperatura de 70°C.

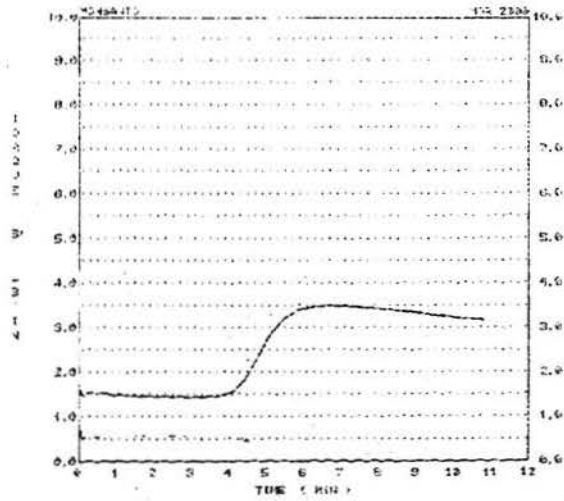
6.5. Cálculo de parâmetros cinéticos

Para cada mistura obtida no HAAKE, foram realizadas as curvas de vulcanização no reômetro de disco oscilante. As curvas foram feitas em três temperaturas diferentes: 150°C, 170°C, 190°C. A partir destas obteve-se os tempos de vulcanização e demais dados para cálculo cinético.

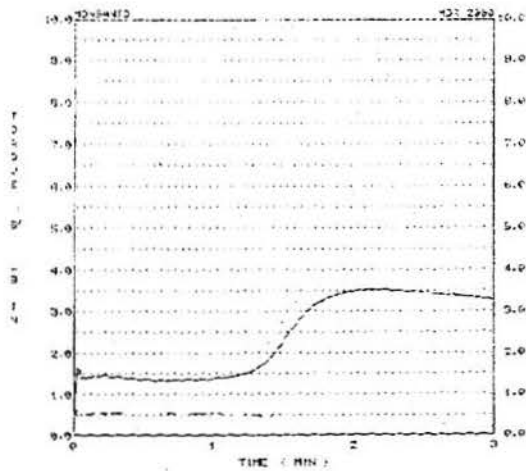
Segue abaixo um exemplo de cálculo da constante de velocidade da reação, k_1 e da Energia de Ativação, E_a , segundo teoria já discutida no capítulo 2, item 2.8.

Através das curvas reométricas (figura 6.2) e pela equação (2.44), calcula-se as constantes de velocidade da reação de vulcanização, k_1 para as diferentes temperaturas, 150, 170, e 190 °C.

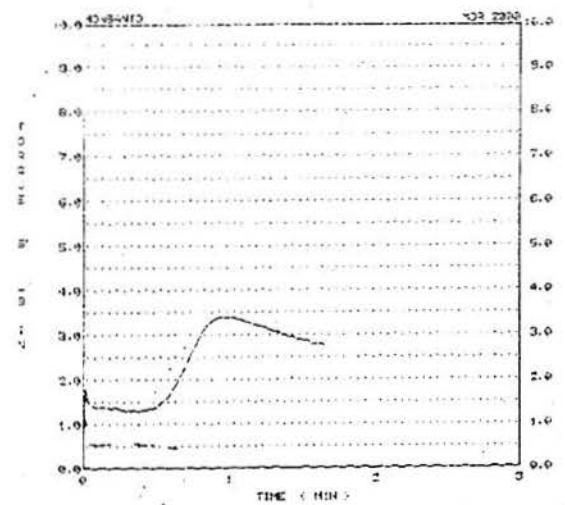
$$\ln \frac{(MH - ML)}{(MH - Mt)} = k_1 t \quad (2.44)$$



(a)



(b)



(c)

Figura 6.2. Curvas reométricas obtidas em reômetro de disco oscilante para a amostra ASC 1010, nas temperaturas de: a) 150 °C, b) 170 °C, c) 190 °C.

A inclinação da região de cura das curvas (figura 6.3) fornece os valores de k_1 , para as temperaturas citadas. Os valores de tempo e torque (MH, ML, Mt) foram obtidos a partir do registro gráfico do reômetro de disco oscilante (figura 6.2).

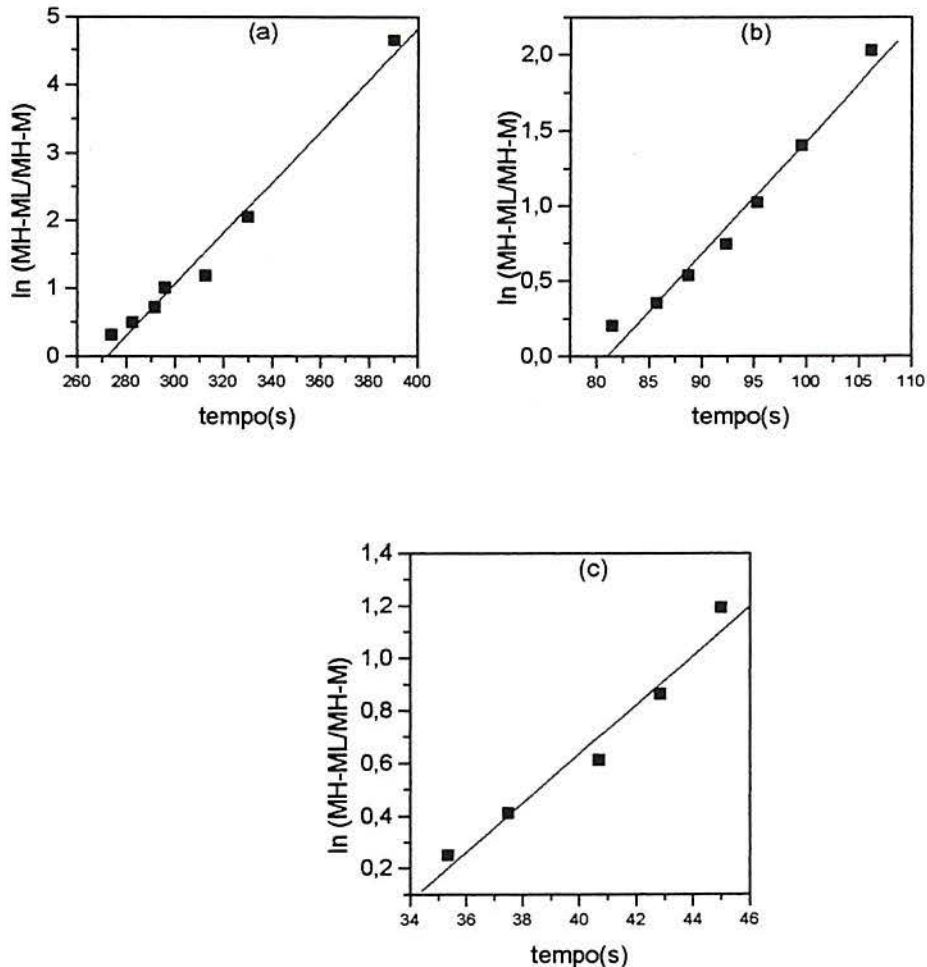


Figura 6.3. Gráfico $\ln(MH-ML/MH-Mt)$ versus tempo para a amostra ASC 1010: a) 150°C; b) 170°C; c) 190°C

A energia de ativação, E_a , foi determinada para cada amostra, através do gráfico $\ln k$ versus $1/T$ (figura 6.4). Segundo a equação 2.46, a inclinação das curvas ($-E_a/R$) fornece os valores.

$$\ln k = const - \frac{E_a}{RT} \quad (2.46)$$

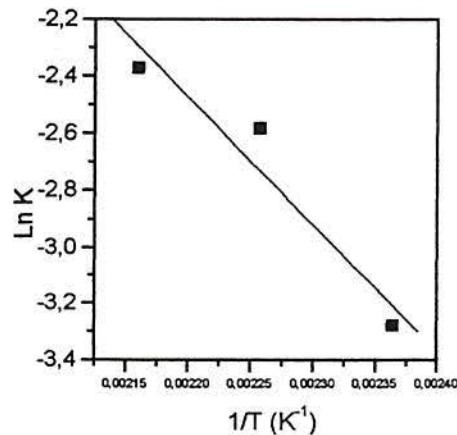


Figura 6.4 Gráfico $\ln k$ versus $1/T$ para a amostra ASC 1010 ($R = 8,314 \text{ J/mol K}$).

6.6. Vulcanização das composições e obtenção dos corpos de prova

A vulcanização realizou-se em uma prensa hidráulica, a uma temperatura de 167°C (temperatura usual na indústria). O tempo de vulcanização foi calculado a partir da curva a 190°C , e aplicando-se a relação de Vant'Hoff para temperatura dada em Fahrenheit($^{\circ}\text{F}$) [1].

$$t_2 = \frac{t_1}{1,5^{\frac{T_2 - T_1}{10}}}$$

onde T_1 e T_2 são as temperaturas de vulcanização, $T_2 > T_1$; e t_1 é o tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) obtido a partir da curva reométrica (no reômetro de disco oscilante). Enquanto t_2 corresponde ao tempo ótimo de vulcanização calculado para a temperatura correspondente, pela equação de Vant'Hoff. Os tempos de vulcanização ficaram em torno de 5 minutos.

Pela colocação das misturas em um molde, a uma pressão de 200 kgf/cm^2 para o tempo t_2 calculado, foram obtidas as placas vulcanizadas, com espessura de aproximadamente 2 mm, definida pelo molde.

Os corpos de prova foram obtidos a partir do corte das placas com um cunho de corte confeccionado segundo a norma ASTM D [59], conforme a figura 6.5.

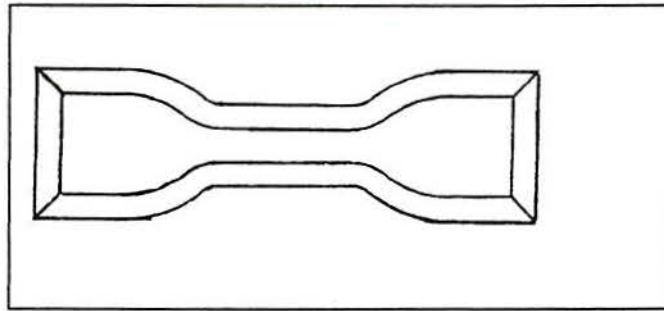


Figura 6.5. Vista superior do modelo do cunho de corte para a confecção dos corpos de prova [59].

6.7. Medidas mecânicas

Realizou-se os os ensaios de tensão-deformação. Os corpos de prova foram submetidos aos ensaios a uma temperatura de 295 K e a uma velocidade de deformação de 10 mm/min, utilizando se células de carga de 20 N.

A figura 6.6 apresenta uma curva tensão - deformação típica, obtida para a amostra ASC 1010.

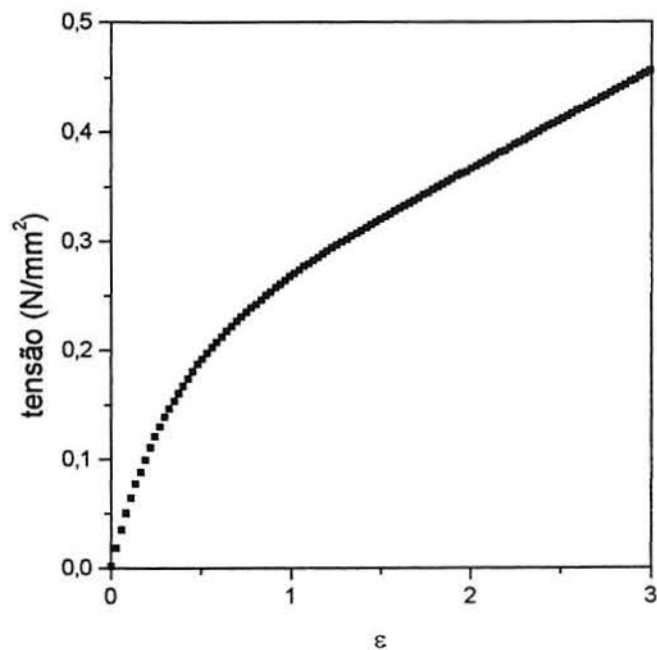


Figura 6.6. Gráfico tensão versus deformação (ϵ) para a amostra ASC 1010.

6.8. Caracterização dos reticulados

Segundo já discutido no capítulo 4, os reticulados são caracterizados pela sua densidade de reticulação, que pode ser expressa pelo número de pontos de interligação por volume, μ/V , pelo número de cadeias por volume, ν/V , ou pelo valor da massa molar média das cadeias, M_c .

O valor de M_c pode ser obtido, a partir do módulo de Young, M_{cy} , segundo a equação 4.14, segundo a equação de Mooney - Rivlin, M_{cMR} (equação 4.17), e determinado a partir do inchamento (M_{ci}) da fração volumétrica do polímero gel, V_r (equação 4.19).

Apresenta-se a seguir um exemplo de cálculo de cada um destes, a partir de dados experimentais.

6.8.1 Cálculo de M_{cy} , módulo de Young

Pela equação 4.14, tem-se:

$$E = \frac{3\rho RT}{M_c}$$

onde:

E = módulo de Young

R = constante molar dos gases (8,314 J/mol.K)

T = temperatura absoluta do ensaio (295 K)

ρ = densidade da NR (0,92 g/cm³)

O valor de E , corresponde a inclinação (parte linear) da curva tensão - deformação, (figura 6.6). A deformação dada por: $\varepsilon = \Delta L/L_0$.

Um exemplo de cálculo para a amostra ASC 1010 segue abaixo. A figura 6.7 apresenta a região linear da curva da figura 6.6.

Como as medidas de tensão - deformação são muito sensíveis a diferentes fatores experimentais (defeitos na prensagem, corte, etc), realizaram-se no mínimo 5 medidas e destas

calculou-se o M_c médio. As unidades utilizadas para a velocidade de deformação do ensaio foi, mm/s e para a força, Newton (N).

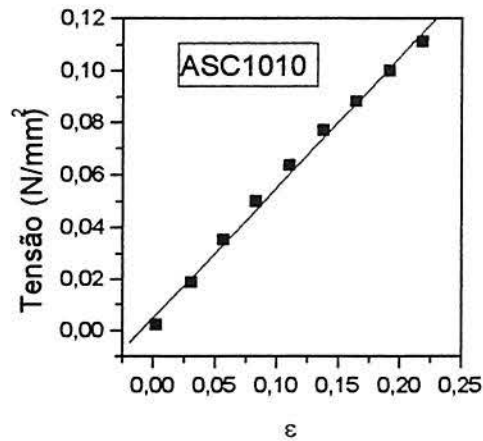


Figura 6.7. Região linear do gráfico tensão - deformação para a amostra ASC1010.

Substituindo os dados na equação e sabendo que E corresponde no gráfico a inclinação, tem-se:

$$M_c = \frac{3\rho RT}{E}$$

$$E = 0,502 \text{ N/mm}^2 \text{ (obtido graficamente)}$$

$$M_c = 3.8,314.295.0,92 / 0,502$$

$$M_c = 13480 \text{ g/mol.}$$

6.8.2. Cálculo de M_c pela teoria de Mooney - Rivlin (M_{cMR})

A partir do tratamento matemático dos dados de tensão-deformação, aplicado a relação de Mooney-Rivlin, obtém-se o M_{cMR} .

Modelo de cálculo do M_c pela Equação de Mooney-Rivlin:

Da equação 4.17 discutida no capítulo 4, item 4.13, tem-se:

$$\frac{v}{V} = \frac{2C_1}{A_\phi RT}$$

v/V = densidade de reticulação da cadeia (cadeias/ mm^3)

A_ϕ = fator de estrutura, dado por $1-2/\phi$

T = temperatura absoluta do experimento (295 K)

$2C_1$ = constante (parâmetro linear da curva tensão reduzida versus $1/\alpha$)

$[f^*]_\infty$ = módulo ou tensão reduzida

No limite para grandes deformações, quando $\alpha^{-1} \rightarrow 0$ tem-se, $[f^*]_\infty = 2C_1$ (parâmetro linear da curva tensão reduzida versus $1/\alpha$). Uma curva está representada na figura 6.8.

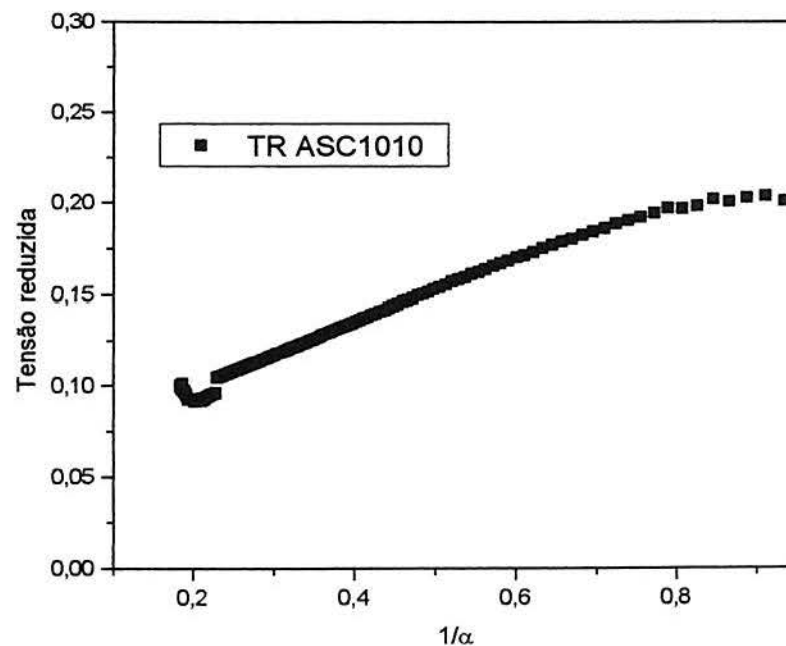


Figura 6.8. Gráfico tensão reduzida versus o inverso de alfa para a amostra ASC 1010.

Para a amostra ASC 1010 resulta, pela linearização no intervalo 0,2 a 0,8 e extrapolando para $\alpha^{-1}=0$, o valor de 0,0674 para $2C_1$.

$$v/V = 0,0674 / (0,5 \cdot 1,381 \times 10^{-20} \cdot 295)$$

$$v/V = 3,308 \times 10^{16} \text{ cadeias /mm}^3$$

Dividindo este valor pelo número de Avogadro, $6,02 \times 10^{23}$, obtém-se a densidade de reticulação, em mol, igual a:

$$v/V = 5,50 \times 10^{-8} \text{ mols de cadeias /mm}^3$$

e segundo a equação (4.2):

$$Mc = \frac{\rho}{v/V} \quad (4.2)$$

onde:

Mc=massa molar média entre as cadeias reticuladas

$\rho = 0,92 \text{ g/cm}^3 = 9,2 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^3$, resulta:

$$Mc = 9,22 \times 10^{-4} / 5,50 \times 10^{-8}$$

Mc=16740 g/mol de cadeias.

6.8.3 Cálculo de Mc a partir das medidas de inchamento (Mci)

Para a obtenção deste resultado aplica-se o modelo de Flory-Rehner, que relaciona V_r , fração volumétrica do polímero no gel e, χ , parâmetro de interação polímero-solvente e, pode-se calcular o valor de Mc pela expressão:

$$Mc = \frac{(V_0 \rho (V_r^{1/3} - V_r/2))}{-[\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2]} \quad (4.19)$$

onde V_r foi determinada, a 50°C e χ_{50} para o benzeno igual a 0,19, para a esta temperatura [60].

$$V_r = \frac{V_2}{V_1 + V_2} = \frac{(m_2/\rho_2)}{(m_1/\rho_1 + m_2/\rho_2)}$$

onde:

V_2 =volume do polímero seco.

V_1 =volume do solvente absorvido pelo gel no equilíbrio.

ρ =densidade do polímero seco ($\rho = 0,914 \text{ g/cm}^3$)

V_o =volume molar do solvente, neste caso benzeno e igual a $89,116 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

χ =parâmetro de interação polímero-solvente na temperatura considerada

Para a amostra ASC1010 tem-se, no equilíbrio, $V_r = 0,0709$ e:

$$M_c = 89,116 \cdot 0,914 \cdot [(0,0709)^{1/3} - (0,0709/2)] / [-\ln(1-0,0709) + 0,0709 + 0,19 \cdot (0,0709)^2]$$

$M_{ci} = 18310 \text{ g/mol}$ de cadeias (denota-se por M_{ci} na tabela geral).

Para a determinação de V_r , 3 porções da amostra são imersas em benzeno, termostaticado a 50°C , permanecendo até o equilíbrio, ou seja até que o máximo de solvente seja absorvido, o que normalmente é atingido em 3 dias.

6.9. Determinação da tensão de ruptura

As amostras foram submetidas a tração até a ruptura na máquina de ensaios para materiais. O ensaio foi feito em amostras cortadas segundo o formato padrão ASTM D [59] (gravatinhas). O valor da tensão de ruptura é uma medida de pelo menos 5 medidas, tomando-se como valor a mediana. As seguintes condições foram utilizadas:

Célula de carga = 500N

Velocidade de deformação da amostra = 20mm/min

Temperatura ambiente = 295 K

6.10 Análise Térmica Mecânico - Dinâmica (DMTA) [54,61,62]

Avalia-se com esta técnica as propriedades dinâmicas em particular os módulos dinâmicos, módulos de armazenamento e módulo de perda e a tangente de delta. Esta técnica possui grande sensibilidade e permite determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) e a ocorrência de transições moleculares secundárias.

Os experimentos foram realizados em um Analisador Térmico Mecânico- Dinâmico, PL-DMTA, da Polymer Laboratories, que possibilita ensaios nos modos flexão, alongação e cisalhamento. Os critérios para a escolha do modo dependem do intervalo de módulo esperado e da geometria da amostra. Dentro do modo flexão dispõe-se das geometrias “single” e “dual

cantilever” cuja escolha depende da tendência da amostra em sofrer alterações nas suas dimensões durante o experimento, como contração ou expansão. Quando ocorrem estas alterações é aconselhável utilizar o modo “single cantilever”, de modo que tem-se menores distorções de geometria.

Um grande intervalo de frequências, faixa de temperatura e taxas de aquecimento são disponibilizados pelo equipamento. Estes intervalos são dadas na tabela 6.4. Para a escolha da frequência pode-se levar em conta que o analisador gera dados a uma velocidade máxima, cerca de um valor a cada 4 segundos, ou um ponto por ciclo, dependendo qual for o maior. Portanto para uma frequência de 0,01 Hz teremos no mínimo 100 segundos necessários para a coleta de um valor. Este tempo pode chegar a 300 segundos devido a ajustes de correntes ocasionando a perda de um valor. Também os dados coletados a frequências baixas resultam de apenas um ciclo, enquanto que os correspondentes a frequências altas resultam de uma média de muitos ciclos. A frequência de ressonância do cabeçote mecânico está em torno de 45 Hz. Quando uma amostra é fixada no cabeçote, a frequência de vibração do sistema aumenta, podendo, ser menor que a frequência da medida quando seleciona-se altas frequências. Quando espera-se a ocorrência de múltiplas transições, a escolha de frequências baixas favorecem a resolução, pois elas aparecem separadas por intervalos de temperaturas maiores.

A faixa de temperatura do experimento depende da amostra em análise, de acordo com os movimentos moleculares que se deseja investigar. Quanto a velocidade com que a temperatura poderá ser varrida ou alterada, o usuário poderá selecionar. A velocidade máxima será determinada pela defasagem de temperatura entre a amostra e o dispositivo que determina a temperatura do sistema e pelo tempo de aquisição dos dados. Em geral usam-se taxas de 2 a 4 °C/min. Caso a velocidade de aquecimento seja muito alta, relativamente as frequências escolhidas, a densidade dos pontos adquiridos, principalmente durante as transições, será significativamente reduzida.

Para medidas neste trabalho utilizou-se o modo flexão, “single cantilever”, na frequência de 1 Hz. A velocidade de aquecimento foi de 2°C/min em um intervalo de temperatura de -150°C a 150°C.

Tabela 6.4..Especificações do PL-DMTA [62].

Frequências	0,01;0,02;0,03;0,1;0,2;0,3;1;2;3;5;10;20;30; 50;100;200 Hz
Varição de Módulo	Flexão: 10^5 a 10^{11} Pa Cisalhamento: 10^3 a 10^8 Pa Tensão: 10^5 a 10^{11} Pa
Varição tan δ	0,0001 - 9,999 (resolução 0,0001)
Dimensões Amostras	Flexão: comprimento 1,4 - 4,6 cm espessura 0,1 - 5,0 mm altura máxima 1,8 cm Cisalhamento: área transversal $0,01 \text{ cm}^2$ comprimento 1 cm Tensão: comprimento 1 cm área transversal $0,01 \text{ cm}^2$
Faixa de Temperatura	-150 °C a 300 °C (opção a 500 °C)
Taxas de Aquecimento	aquecimento 0,1 °C/min a 20 °C/min resfriamento 0,1 °C/min a 15 °C/min (resolução 0,1 °C)

**RESULTADOS
E
DISCUSSÃO**

7.1. Cinética da reação de vulcanização

A cinética de uma reação é importante por estar ligada diretamente ao processo reativo da vulcanização. A vulcanização de borrachas insaturadas, como a borracha natural, com enxofre e acelerador ocorre através de um mecanismo radicalar, resultando na formação de pontes mono, di ou polisulfídicas, podendo também ocorrer intraciclização do enxofre com as moléculas do polímero (figura 2.8) [63].

A aproximação fenomenológica, que estuda o fenômeno sem se preocupar o conhecimento completo da reação é um método prático e foi empregada neste trabalho devido a complexidade da reação de vulcanização [30].

A vulcanização iniciada por acelerador, ocorre via radical livre, a partir de uma ligação -S-N-, cuja energia de dissociação é de 35 Kcal/mol. Esta energia pode ser facilmente obtida pelo calor do processo de vulcanização. A energia de dissociação da ligação S-S é 54Kcal/mol, sendo mais fraca que as ligações C-C presentes na cadeia da borracha. Desta forma, os radicais -S \cdot e -N \cdot , formados na primeira etapa, atacam o enxofre elementar, gerando um radical de enxofre, -S \cdot . O radical de enxofre, por sua vez, ataca o hidrogênio alílico na borracha, cuja energia de dissociação é 77 Kcal/mol, gerando a reticulação (figura 2.5) [16,63]. Sendo a energia de dissociação do enxofre elementar menor, torna-se mais fácil a cisão desta ligação e inicia-se primeiro a formação de radicais de enxofre e depois a reação com as moléculas de borracha. No caso de existirem hidrogênios benzílicos, cuja energia de dissociação é 77,5Kcal/mol (na SBR, por exemplo), a reatividade é muito semelhante àquela do hidrogênio alílico, sendo que o mesmo raciocínio é válido [63]. No caso de não se utilizar acelerador muitas das substituições não serão alílicas, sugerindo que a presença do acelerador possibilita uma substituição nas posições alílicas de forma eficiente [16].

O estudo cinético da vulcanização da NR com o sistema CBS/enxofre foi feito a partir das curvas de vulcanização das amostras da série ASC e ASV. Considerando as relações obtidas no item 2.8, e conforme o exemplo apresentado no item 6.5. Todas as amostras apresentaram uma correlação linear muito boa, comprovando uma cinética de primeira ordem.

A primeira parte da curva reométrica (figura 2.4) descreve o período de indução da reação de vulcanização e os pontos nessa região não possuem uma boa precisão [28]. A segunda parte da curva descreve a cura ou vulcanização propriamente dita e caracteriza a reação como de primeira ordem. Na terceira etapa, chamada de pós-cura, dependendo do composto e do tipo de elastômero, ocorre o equilíbrio do torque máximo ou o seu aumento, ou ainda, para o caso da borracha natural, a diminuição do mesmo (processo de reversão) [15,27,30]. As curvas obtidas apresentaram reversão conforme observa-se na figura 6.2.

A tabela 7.1 apresenta como exemplo, os valores de MH e MH-ML para a série ASC na temperatura de 190°C.

Tabela 7.1. Valores de MH e MH-ML para a série ASC a 190°C.

T=190°C	ASC1010	ASC1515	ASC2020	ASC2525	ASC3030
MH	3,39	4,04	4,57	4,94	5,12
MH-ML	2,10	2,78	3,31	3,73	3,92

A partir dos valores de torque máximo (MH), onde a vulcanização está completa, é possível observar, para esta série, que o valor de MH aumenta com o aumento da concentração de enxofre, numa mesma temperatura. De modo a eliminar os efeitos ocasionados pelo trabalho mecânico inicial (mastigação), que origina viscosidades iniciais diferentes em cada amostra (ML), pode-se utilizar a diferença de MH-ML para visualizar a influência da concentração de enxofre na vulcanização. Como resultado tem-se que, uma concentração maior de enxofre irá promover um maior grau de reticulação no composto, que corresponderá a um enrijecimento do mesmo, ou seja, um maior módulo.

A tabela 7.2 apresenta os valores de MH e MH-ML para a série ASV na temperatura de 190 °C.

Tabela 7.2 Valores de MH e MH-ML para a série ASV a 190°C.

T=190°C	ASV1020	ASV1520	ASV2520	ASV3020	ASV3520
MH	13,90	13,40	13,90	15,40	15,20
MH-ML	10,50	8,60	10,30	11,70	11,80

Nesta série, o crescimento do valor de MH-ML não é mantido e nas amostras finais, ASV3020 e ASV3520, nota-se valores aproximadamente constantes. Uma vez que as concentrações de enxofre não mudaram, entende-se que neste caso atingiu-se um limite para o módulo, para esta quantidade de enxofre, ou seja, um aumento na concentração de acelerador não altera mais o valor do módulo.

A cinética da vulcanização e as considerações que a definem como uma reação de primeira ordem [27,30], permitem obter graficamente os valores da constante de reação, k_1 , pela relação do $\ln (MH-ML/MH-Mt)$ versus tempo, t (equação 2.44). A partir destes valores de k_1 calcula-se as energias de ativação, E_a , através da equação 2.46.

A tabela 7.3 apresenta os valores das constantes de velocidade e da energia de ativação para a série ASC.

Tabela 7.3 Valores das constantes de velocidade e da energia de ativação para a série ASC

Amostra	Ea (kJ/mol)	k (s ⁻¹)		
		150 °C	170 °C	190 °C
ASC 1010	37,2	0,0377	0,0755	0,0935
ASC 1515	49,6	0,0354	0,0694	0,1197
ASC 2020	64,3	0,0402	0,1131	0,1937
ASC 2525	72,3	0,0344	0,1223	0,2033
ASC 3030	77,1	0,0402	0,1400	0,2650

A constante de velocidade, k_1 , aumenta com a elevação da temperatura. Nas amostras ASC as concentrações de acelerador são iguais as concentrações de enxofre. A variação da energia de ativação, em relação a concentração do acelerador, neste caso, apresenta uma grande variação. Isto pode ser observado na figura 7.1, que apresenta a variação da energia de ativação, para as séries ASC e ASV, em função da concentração de acelerador. Demonstra-se, assim, uma grande influência da concentração do reticulante (enxofre) na energia necessária para o desencadeamento da reação de vulcanização.

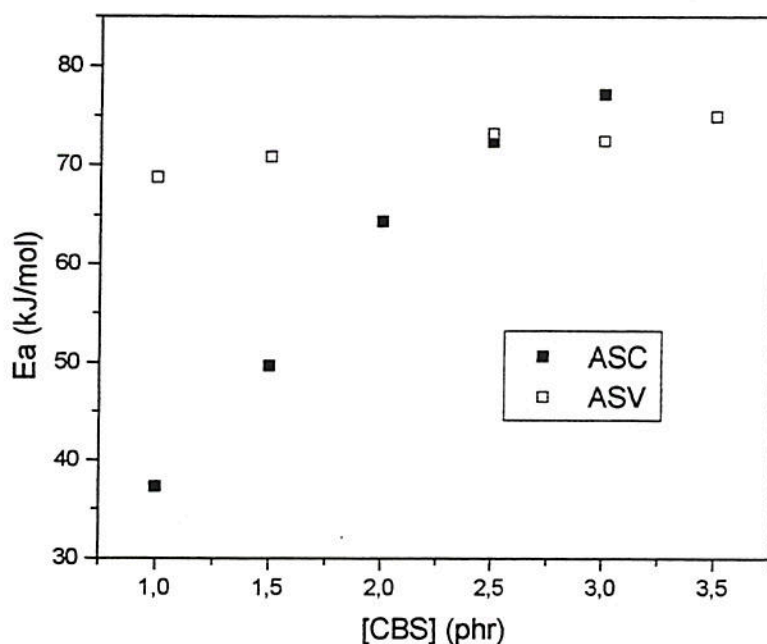


Figura 7.1. Energia de ativação em função da concentração de acelerador para as séries ASC e ASV.

A tabela 7.4 apresenta os valores das constantes de velocidade e da energia de ativação para a série ASV.

Tabela 7.4 Valores das constantes de velocidade e da energia de ativação para a série ASV

Amostra	Ea (kJ/mol)	k (s ⁻¹)		
		150 °C	170 °C	190 °C
ASV 1020	68,7	0,0278	0,0549	0,15107
ASV 1520	70,8	0,02713	0,06921	0,15436
ASV 2520	73,1	0,02899	0,06304	0,16831
ASV 3020	72,4	0,02383	0,06416	0,13623
ASV 3520	74,9	0,02483	0,06864	0,15043

Nesta série, conforme a figura 7.1, observa-se que a energia de ativação pouco varia com a concentração de acelerador.

Nas amostras ASV, a concentração de acelerador está variando, sendo que a concentração de enxofre é sempre a mesma. Conclui-se que, a energia de ativação depende, em maior grau, da concentração de enxofre, do que da concentração de acelerador.

Em termos cinéticos pode-se admitir que os principais reatantes envolvidos na reação de vulcanização são o enxofre e a borracha. A borracha como está numa concentração muito grande pode ser considerada como constante, no decorrer da reação, enquanto o enxofre estando em menor proporção seria o reatante da qual a reação depende, mostrando a dependência da energia de ativação em relação a sua concentração.

Na série ASC, comparando os valores de k das diferentes amostras, para temperaturas diferentes (tabela 7.3), observa-se que para temperaturas mais altas, como 170°C e 190°C, estes valores apresentam uma grande variação.

Para a série ASV, fazendo a mesma comparação (tabela 7.4), observa-se que os valores de k_1 apresentam uma variação muito pequena, se comparada com a série ASC, o que demonstra, novamente, que a velocidade da reação tem uma dependência maior da concentração de enxofre do que da concentração de acelerador. Desta forma, pode-se concluir que, para uma determinada formulação, o uso demasiado de acelerador não resultará em aumento significativo na velocidade de reação.

7.2. Influência da temperatura sobre a reticulação

O processo de reticulação com enxofre e acelerador ocorre a partir de um mecanismo via radical, conforme apresentado no item 2.7.1. Cada etapa do mecanismo, apresenta sua cinética e energia de ativação específicas, de tal maneira que a temperatura de reticulação pode influenciar de maneira diferenciada estas etapas.

Como pode ser visto na figura 7.2, que apresenta as curvas isotérmicas de vulcanização da amostra ASV1020, a reação de reticulação depende da temperatura.

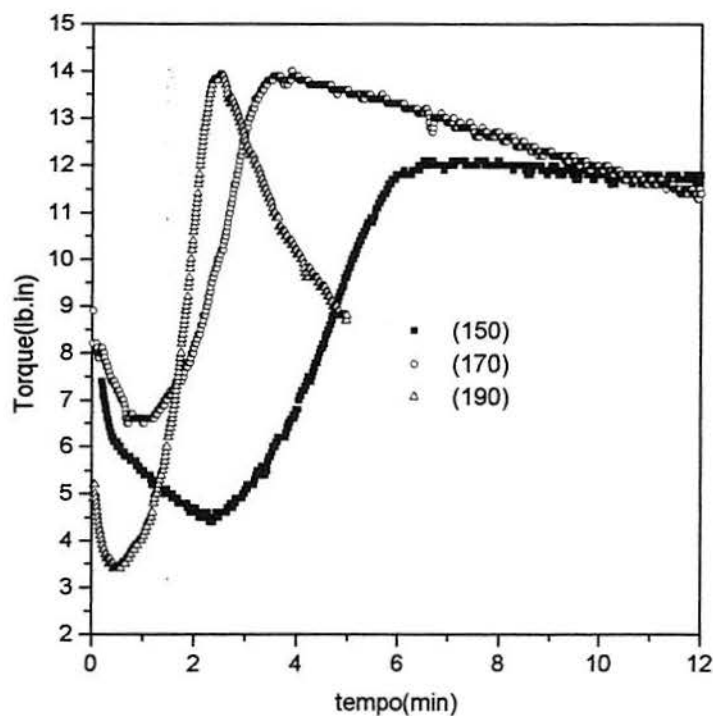


Figura 7.2. Curvas de vulcanização da amostra ASV 1020 nas temperaturas de 150, 170, 190°C

Uma elevação da temperatura diminui o tempo de indução (tempo de scorch) e resulta em um tempo menor para atingir-se um ótimo de cura (t_{90}).

As propriedades físicas de elastômeros obtidos em temperaturas mais elevadas são piores que aquelas apresentadas pelos correspondentes obtidos em temperaturas mais baixas [1]. Este efeito é creditado a uma diminuição da densidade de reticulação. Isto pode ser observado na figura 7.2, comparando-se a curva a 150°C e a 190°C, onde na região de pós-cura o processo de reversão aumenta e o torque máximo diminui. Nota-se uma queda de maneira mais pronunciada, a 190°C, do que a 150°C.

7.3. Influência da concentração de enxofre e acelerador sobre a densidade de reticulação

A densidade de reticulação é proporcional a concentração de enxofre e a eficiência da reticulação está relacionada com a quantidade de acelerador. A relação acelerador/ enxofre

influencia a estrutura dos reticulados e esta, por sua vez, as propriedades finais dos mesmos [23].

Com a finalidade de avaliar o efeito da concentração de enxofre e acelerador, bem como o efeito da relação entre ambos na densidade de reticulação, as amostras preparadas conforme o item 6.6, vulcanizadas a 167 °C, foram submetidas a avaliação mecânica por medidas de tensão-deformação. A partir destas medidas foram determinados os valores dos parâmetros pelos quais são caracterizadas as densidades de reticulação.

7.3.1. Medidas de tensão-deformação - Determinação do módulo de Young

Através das curvas tensão versus deformação obteve-se o módulo de Young, pela inclinação da curva a pequenas elongações, onde existe um comportamento linear segundo a lei de Hooke, conforme descrito no item 6.8.1.

Os gráficos de tensão-deformação, a partir dos quais foi determinado o módulo de Young, para a série ASC, estão apresentados na figura 7.3.

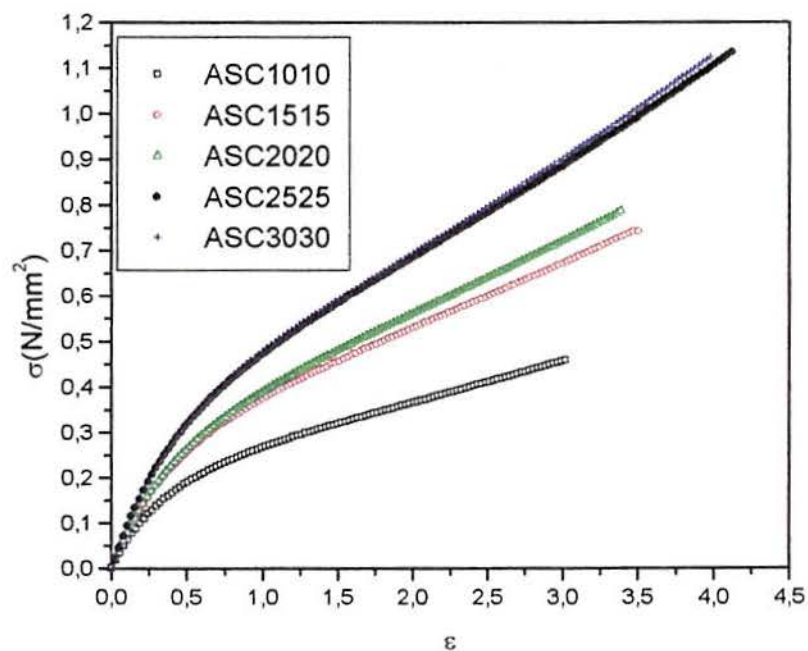


Figura 7.3. Curvas tensão-deformação para a série ASC.

A tabela 7.5 apresenta os valores obtidos para o módulo de Young, referentes as amostras da série ASC.

Tabela 7.5. Valores médios do módulo de Young para as amostras da série ASC.

Amostra	ASC1010	ASC1515	ASC2020	ASC2525	ASC3030
E (N/mm ²)	0,50	0,66	0,69	0,80	0,82

Os valores apresentam um crescimento do módulo em função do aumento da concentração de enxofre.

Os gráficos de tensão-deformação, a partir dos quais foi determinado o módulo de Young, para a série ASV, estão apresentados na figura 7.4.

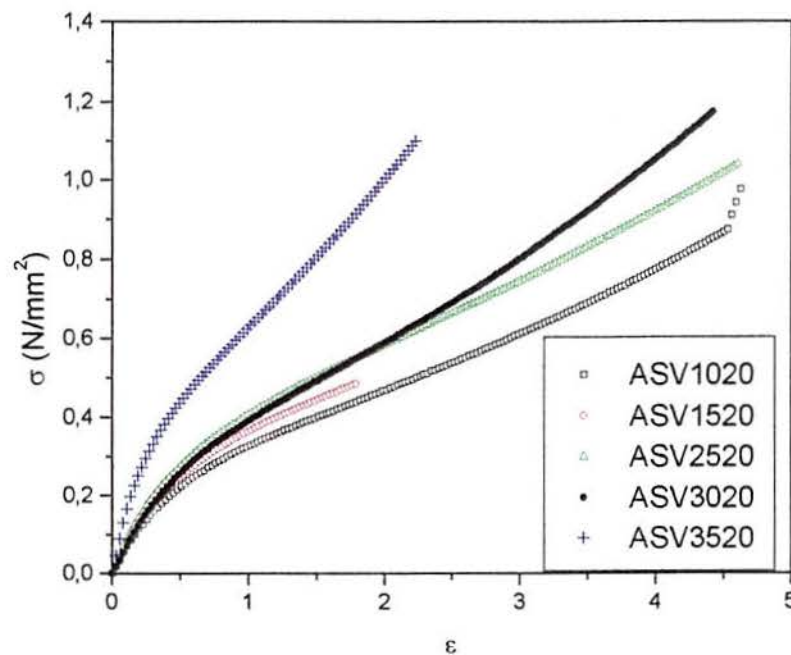


Figura 7.4. Curvas tensão - deformação para a série ASV.

A tabela 7.6 apresenta os valores obtidos para o módulo de Young, referentes as amostras da série ASV.

Tabela 7.6. Valores médios do módulo de Young para as amostras da série ASV.

Amostra	ASV1020	ASV1520	ASV2520	ASV3020	ASV3520
E (N/mm ²)	0,59	0,65	0,64	0,76	1.37

Os valores apresentam uma certa constância nas amostras iniciais e um aumento acentuado nas amostras ASV3020 e ASV 3520, que possuem maior concentração de acelerador.

A figura 7.5 apresenta graficamente os valores do módulo de Young, em função da concentração de CBS, para as séries ASC e ASV.

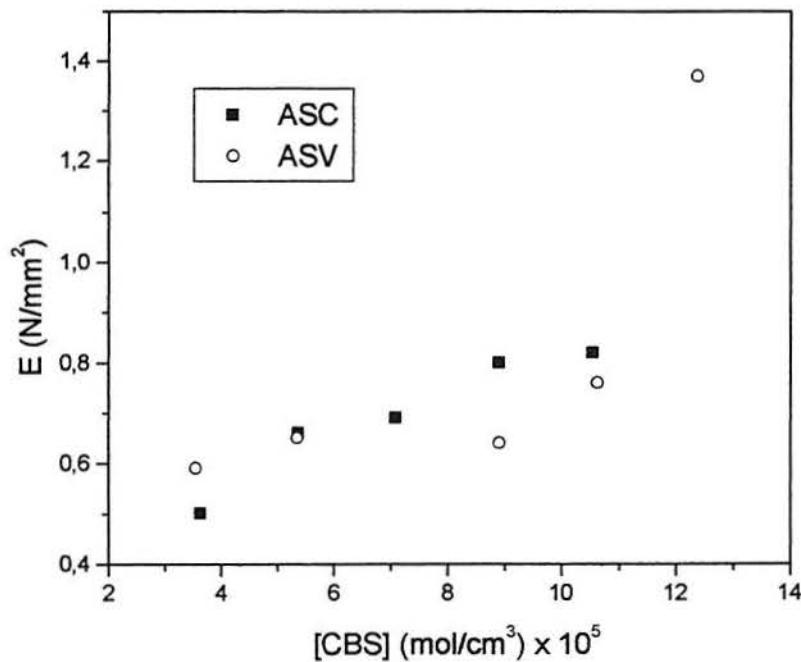


Figura 7.5. Módulo de Young para as séries ASC e ASV em função da concentração de CBS

Observa-se um crescimento gradual do módulo na série ASC e um crescimento acentuado nas duas últimas amostras da série ASV, demonstrando que o aumento da concentração de acelerador aumenta significativamente o módulo de Young.

7.3.2. Determinação da densidade de reticulação pela relação de Mooney-Rivlin

Segundo discutido no item 4.1.3, a densidade da cadeia, ou número de cadeias elasticamente efetivas por unidade de volume (ν/V), pode ser calculada a partir dos valores de $2C_1$, conforme item 6.8.2.

As figuras 7.6 e 7.7 apresentam os perfis das curvas tensão versus alfa ($\alpha=L/L_0$) para as séries ASC e ASV, respectivamente.

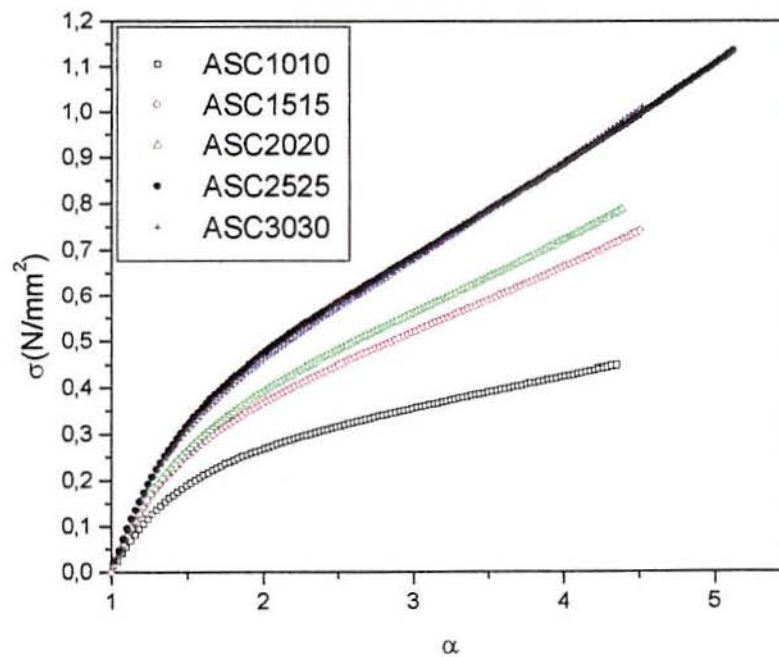


Figura 7.6. Curvas tensão versus alfa para a série ASC.

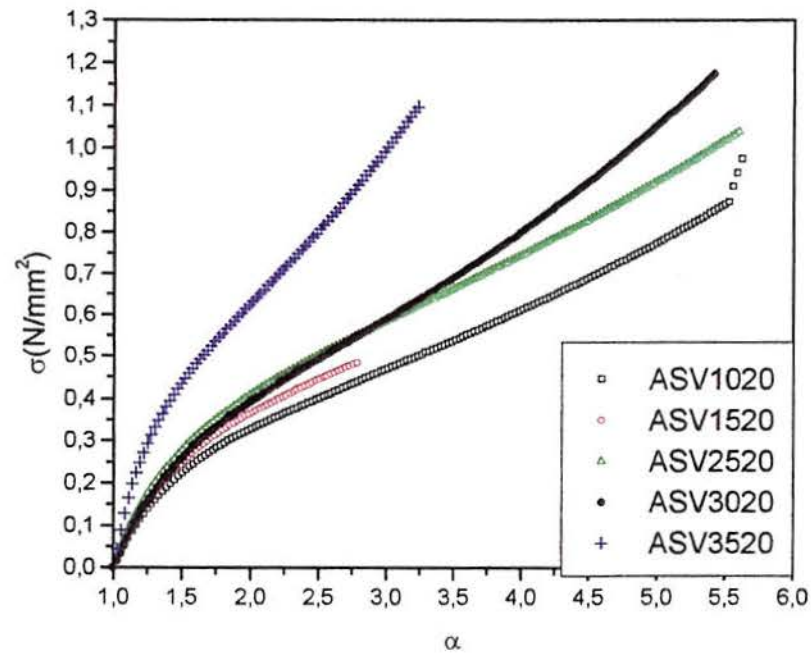


Figura 7.7. Curvas tensão versus alfa para a série ASV.

As figuras 7.8 e 7.9 apresentam os perfis das curvas tensão em função do inverso de alfa (segundo a teoria de Mooney-Rivlin) para as séries ASC e ASV, respectivamente.

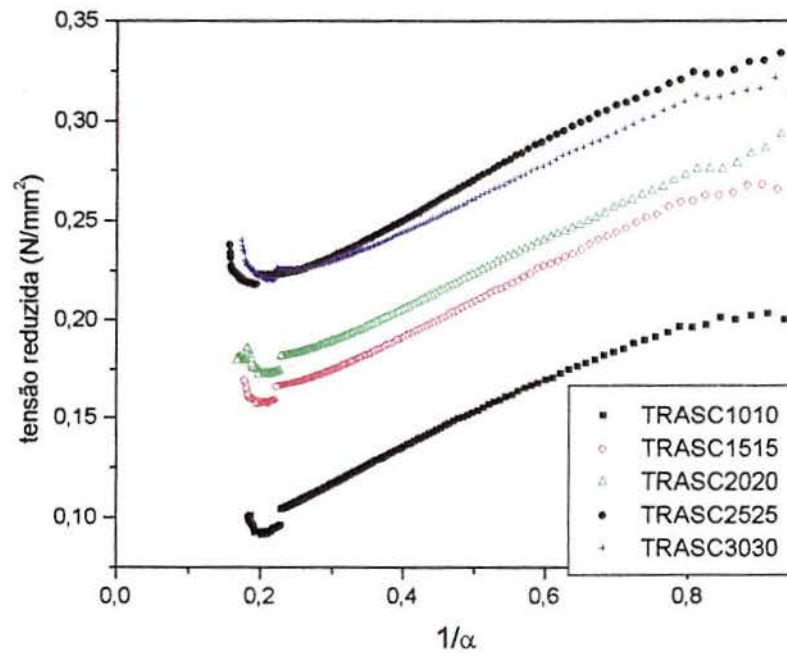


Figura 7.8. Curvas tensão reduzida versus o inverso de alfa para a série ASC.

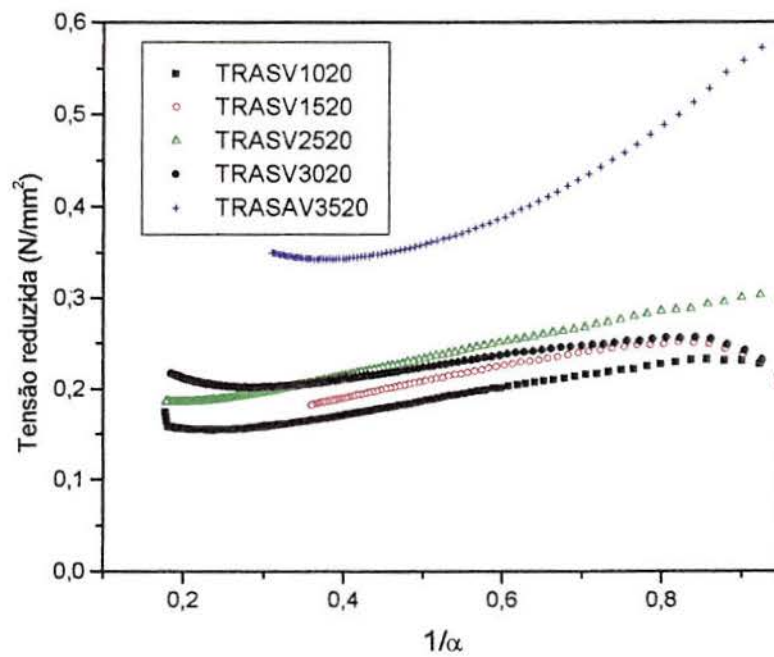


Figura 7.9. Curva tensão reduzida versus o inverso de alfa para a série ASV.

Os valores de $2C_1$ e v/V , determinados por extrapolação para as séries ASC e ASV, a partir das figuras 7.8 e 7.9, estão apresentados na tabela 7.7.

Tabela 7.7. Valores de $2C_1$ e v/V para as séries ASC e ASV.

SÉRIE ASC		
Amostra	$2C_1$	v/V (mol/cm ³)
ASC1010	0,0674	$0,55 \times 10^{-4}$
ASC1515	0,121	$0,99 \times 10^{-4}$
ASC2020	0,137	$1,12 \times 10^{-4}$
ASC2525	0,174	$1,42 \times 10^{-4}$
ASC3030	0,178	$1,47 \times 10^{-4}$
SÉRIE ASV		
ASV1020	0,114	$0,90 \times 10^{-4}$
ASV1520	0,126	$1,06 \times 10^{-4}$
ASV2520	0,142	$1,14 \times 10^{-4}$
ASV3020	0,164	$1,30 \times 10^{-4}$
ASV3520	0,171	$1,39 \times 10^{-4}$

Observa-se que para ambas as séries, os valores de $2C_1$ são crescentes. A partir da equação 4.17, a medida que aumenta $2C_1$, há um aumento da relação v/V .

$$2C_1 = A_\phi \frac{vRT}{V} \quad (4.17)$$

Desta maneira, pode-se concluir que a densidade da cadeia cresce tanto com o aumento da concentração de enxofre (série ASC), como com o aumento da concentração de acelerador (série ASV).

A figura 7.10 apresenta a densidade da cadeia em função da concentração de enxofre, para a série ASC.

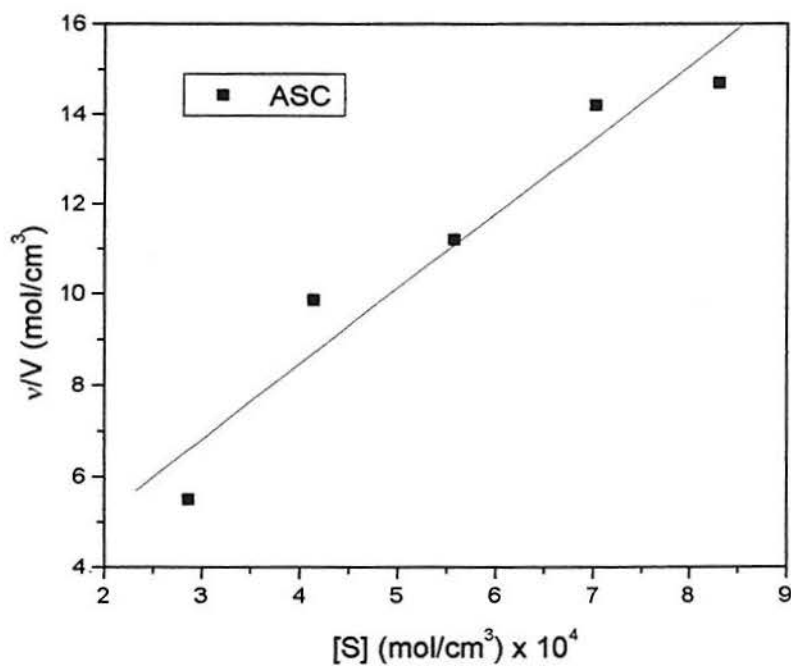


Figura 7.10. Densidade da cadeia para a série ASC em função da concentração de enxofre.

A figura 7.11 apresenta a densidade da cadeia para as séries ASC e ASV, em função da concentração de CBS.

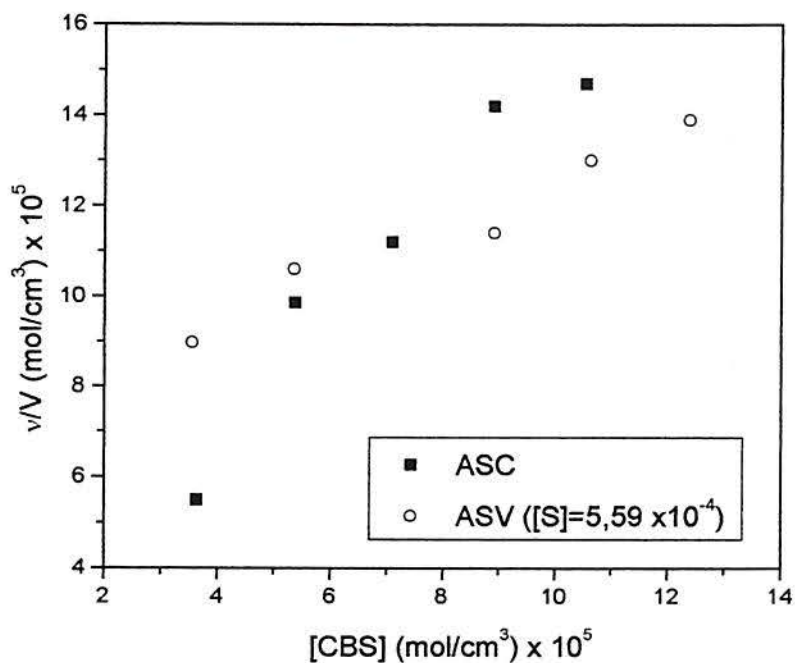


Figura 7.11. Densidade da cadeia das amostras ASC e ASV em função da concentração de CBS

As relações das densidades da cadeia em função da concentração de CBS são lineares, para as séries ASC e ASV. A série ASC apresenta uma maior inclinação, indicando uma maior dependência de v/V com o aumento da concentração de enxofre, que em relação a concentração do CBS.

7.3.3. Determinação do grau de reticulação através de medidas de inchamento pelo uso da equação de Flory - Rehner

Os resultados das medidas de inchamento, obtidas pela aplicação da equação de Flory-Rehner, conforme mostrado no item 6.8.3, são apresentados em conjunto com os valores de M_c obtidos pelas demais teorias utilizadas para sua determinação.

Os valores de M_c , para as amostras ASC, estão apresentados na tabela 7.8.

Tabela 7.8. Massas molares médias das cadeias reticuladas, M_{cMR} (Mooney-Rivlin), M_{ci} (Flory-Rehner), M_{cy} (Young) das amostras ASC

amostra	M_{cMR}	M_{ci}	M_{cy}
ASC1010	16760	18310	13480
ASC1515	9330	9360	10310
ASC2020	8200	8700	9860
ASC2525	6480	5970	8440
ASC3030	6340	8370	8280
ASC3030-20	7040	8920	8900

Observa-se que os valores de M_c (M_{cMR} , M_{ci} , e M_{cy}), na série ASC, diminuem com o aumento da concentração de enxofre. Isto se deve ao maior grau de reticulação destas amostras e, portanto, a massa molar compreendida entre dois pontos de reticulação deve diminuir.

Comparando a amostra ASC3030 com a amostra ASC3030-20, cuja diferença é o tempo de mistura no reômetro HAAKE (7 e 20 min, respectivamente), pode-se observar um aumento do valor de M_c , indicando uma diminuição da densidade da cadeia. Isto pode ser explicado devido a processos de cisão das cadeias da NR, originado pelo trabalho mecânico excessivo (mastigação).

Os valores de M_c , para as amostras ASCZ, estão apresentados na tabela 7.9.

Tabela 7.9. Massas molares médias das cadeias reticuladas, M_{cMR} (Mooney-Rivlin), M_{ci} (Flory-Rehner), M_{cy} (Young) das amostras ASCZ

amostra	M_{cMR}	M_{ci}	M_{cy}
ASCZ1010	4610	3095	6880
ASCZ2020	3300	1980	5765
ASCZ3030	2120	1540	4230

Os valores de M_c para as amostras em que adicionou-se ZnO (ASCZ) apresentam uma diminuição mais acentuada, do que suas correspondentes na série ASC (tabela 7.8). Isto se deve a uma efetiva ação do ZnO, promovendo um maior grau de reticulação, conforme previsto pela literatura e pela prática na tecnologia da borracha [15].

Os valores de M_c , para as amostras ASV, estão apresentados na tabela 7.10.

Tabela 7.10. Massas molares médias das cadeias reticuladas, M_{cMR} (Mooney-Rivlin), M_{ci} (Flory-Rehner), M_{cy} (Young) das amostras ASV

amostra	M_{cMR}	M_{ci}	M_{cy}
ASV1020	9860	13915	11370
ASV1520	8930	11410	10350
ASV2520	7930	9960	10470
ASV3020	6860	8025	8810
ASV3520	6610	6850	4890

Observa-se que os valores de M_c (M_{cMR} , M_{ci} , e M_{cy}), na série ASV, diminuem com o aumento da concentração de CBS. De certo modo, este aumento de concentração tende a promover uma maior reticulação, mas não se estudou o quanto este aumento beneficiaria o produto, no que se refere as suas propriedades físicas, nem quanto ao custo relacionado ao uso de maior quantidade de CBS.

Pelos diversos métodos foram obtidos valores de M_c diferentes, por tratarem-se de diferentes teorias. Isto pode ser observado pelas figuras 7.12, 7.13 e 7.14, que relacionam, graficamente, o comportamento dos valores de M_c , destas teorias diferentes, para as séries ASC, ASCZ e ASV, respectivamente. No entanto, estes diferentes valores obtidos, apresentam a mesma tendência em cada série estudada.

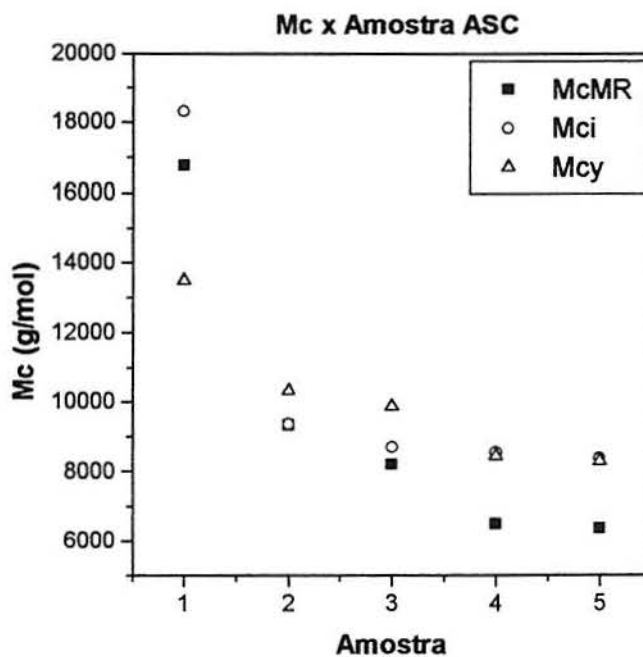


Figura 7.12. Massas molares médias para as amostras da série ASC.

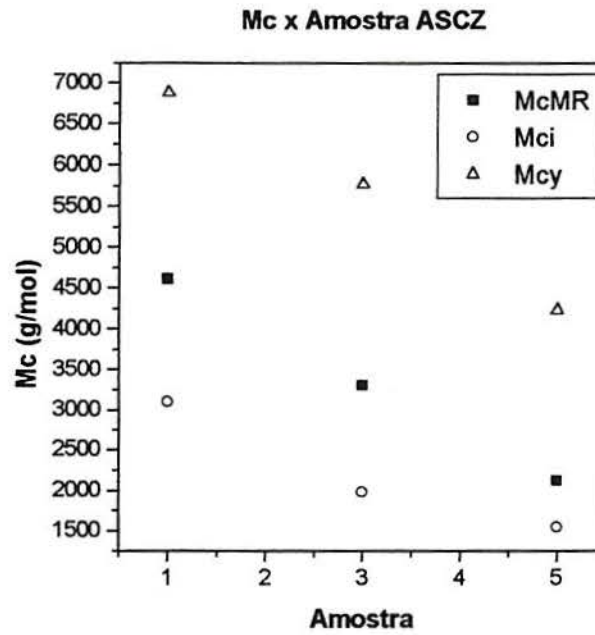


Figura 7.13. Massas molares médias para as amostras da série ASCZ

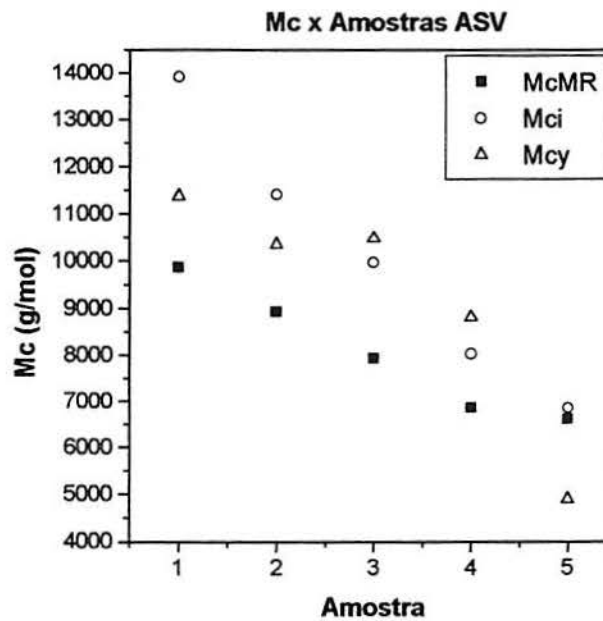


Figura 7.14. Massas molares médias para as amostras da série ASV.

7.4. Determinação das tensões de ruptura

Os valores obtidos para as tensões de ruptura para a série ASC, onde a razão CBS/enxofre é constante e para a série ASV, onde a razão CBS/enxofre é variável, são apresentados na tabela 7.11.

Tabela 7.11. Valores de tensão de ruptura para as séries ASC e ASV.

Amostra	tensão de ruptura [N/mm ²]	Amostra	tensão de ruptura [N/mm ²]
ASC1010	1,58	ASV1020	6,17
ASC1515	14,28	ASV1520	6,36
ASC2020	15,09	ASV2520	*
ASC2525	19,95	ASV3020	10,74
ASC3030	17,12	ASV3520	12,86

* Não foi obtido um valor devido a problemas com as amostras.

Observa-se que os valores de tensão de ruptura aumentam com o aumento da concentração de acelerador, em ambas as séries. Na série ASC ocorre um aumento da tensão de ruptura, atingindo um máximo numa determinada concentração de acelerador (entre 8 e 9×10^{-5} mol/cm³) e o decaimento desta propriedade a partir deste ponto, conforme ilustra a figura 7.15, comprovando previsões teóricas da dependência da tensão de ruptura com a densidade de reticulação (figura 2.2).

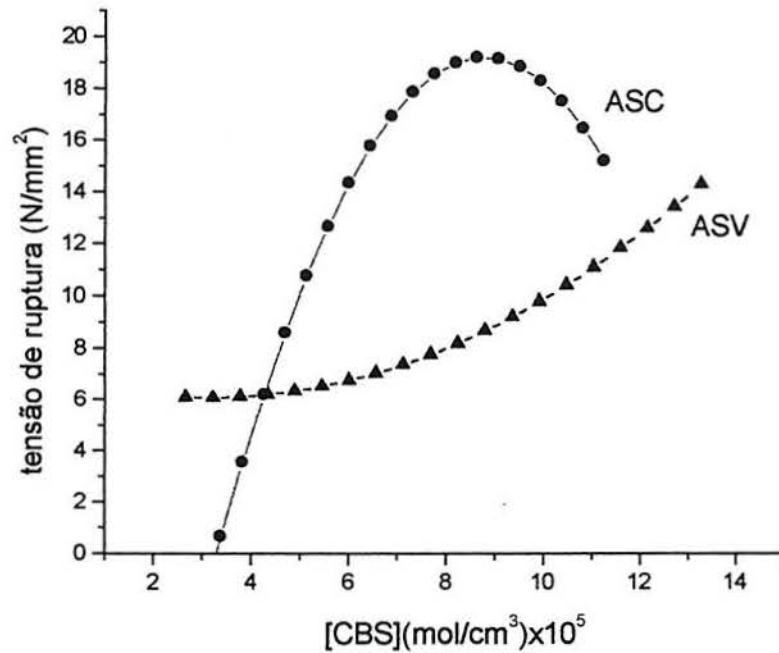


Figura 7.15. Relação entre as tensões de ruptura em função da concentração de CBS para as amostras ASC e ASV.

Para a série ASV não atingiu-se um valor máximo nas concentrações estudadas.

7.5. Análise Térmica Mecânico-Dinâmica

a) Módulo de Armazenamento

A figura 7.16 apresenta o módulo de armazenamento como função da temperatura para as amostras da série ASC.

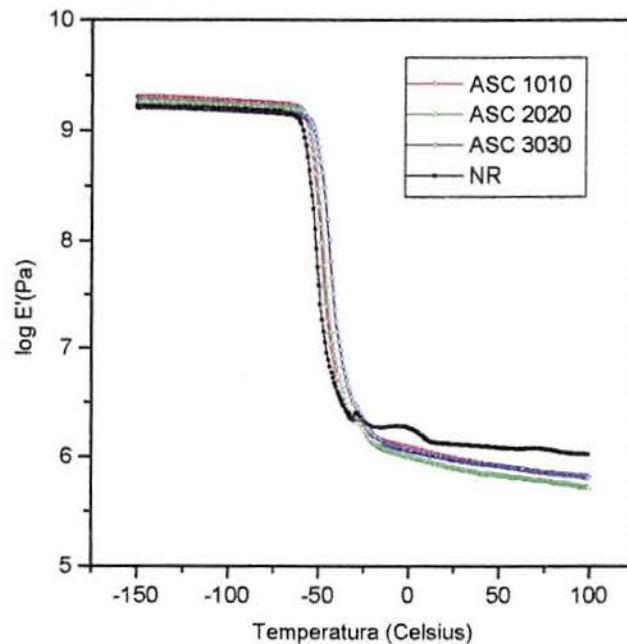


Figura 7.16. Curvas do $\log E'$ versus temperatura obtidas pelo DMTA para a série ASC.

Observa-se na região vítrea que a amostra de NR (borracha pura não vulcanizada) possui um módulo um pouco inferior àquele apresentado pelas amostras vulcanizadas. Este comportamento pode ser entendido como uma menor rigidez da cadeia de NR em relação as demais amostras. Observa-se que a diferença entre os módulos apresentados pelas amostras vulcanizadas é mínima, sendo quase coincidentes.

Na região do platô elástico observou-se que a NR apresenta um módulo superior as demais amostras, contrariando o comportamento esperado. Esta inversão de resultado pode ter ocorrido pela dificuldade de fixar as amostras no “cantilever”, devido a grande elasticidade das mesmas. Nesta região esperava-se que os maiores módulos fossem apresentados pelas amostras mais reticuladas e, ainda, que os mesmos decrescessem à medida que o grau de reticulação diminuísse. Os valores do módulo de armazenamento das amostras reticuladas permanecem muito próximos entre si.

A figura 7.17 apresenta o módulo de armazenamento como função da temperatura para as amostras da série ASV.

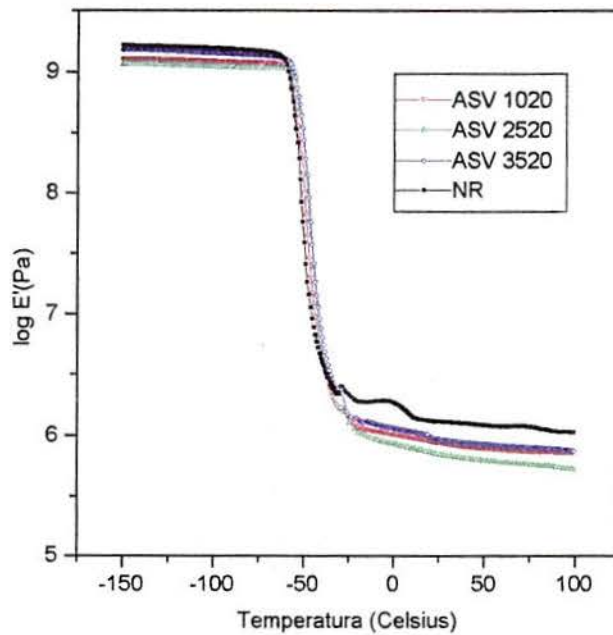


Figura 7.17. Curvas do $\log E'$ versus temperatura obtidas pelo DMTA para a série ASV.

A curva obtida para a NR, tanto na região vítrea como na região de platô elástico apresentou módulos superiores àqueles apresentados pelas demais amostras, contrariando o comportamento esperado. Da mesma maneira, esta inversão de resultados pode ser explicada pela dificuldade de fixar as amostras no “cantilever”. Semelhante ao comportamento das amostras da série ASC, observa-se que a diferença entre os módulos das amostras vulcanizadas, tanto na região vítrea como do platô elástico, é mínima.

b) Tangente de delta ($\tan \delta$).

A relação entre o valor do pico de $\tan \delta$ e a temperatura para a série ASC, conforme descrito no item 6.10, é apresentado na figura 7.18.

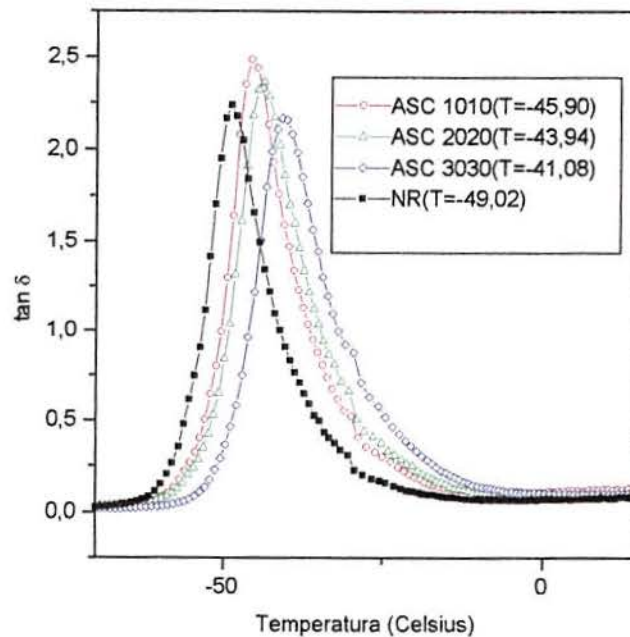


Figura 7.18. Curvas $\tan \delta$ versus temperatura, obtidas no DMTA para a série ASC e para a NR sem reticulante.

O valor máximo de $\tan \delta$ refere-se a transição do material do estado vítreo para o borrachoso, sendo apresentado na tabela 7.12 para a série ASC.

Tabela 7.12. Valores de pico de $\tan \delta$ para a série ASC e NR sem reticulante.

	NR	ASC1010	ASC2020	ASC3030
Pico $\tan \delta$	2,24	2,49	2,36	2,16

Maiores valores de pico de $\tan \delta$ caracterizam maior perda de energia, enquanto valores menores demonstram um melhor poder de recuperação elástica. Percebe-se que os valores decrescem com o grau de reticulação. É interessante observar que a amostra NR apresenta um valor intermediário entre ASC3030 e ASC2020 o que permite dizer que o polímero puro possui boa recuperação elástica.

A partir dos valores de pico de $\tan \delta$ determina-se os valores da Tg. A figura 7.18 permite visualiza-los enquanto a tabela 7.13 registra estes mesmos valores numéricos.

Tabela 7.13. Valores de Tg para a série ASC e para a NR sem reticulante.

	NR	ASC1010	ASC2020	ASC3030
Tg (°C)	-49,02	-45,90	-43,94	-41,08

Estes valores mostram que a Tg aumenta com a concentração de enxofre ou com o grau de reticulação. A amostra não reticulada, NR apresenta o menor valor, o que demonstra a maior flexibilidade de suas cadeias em comparação as demais amostras. Este resultado pode ser confirmado na figura 7.16, que relaciona o módulo de armazenamento com a temperatura na região de transição vítrea. A curva que representa a NR apresenta-se mais abaixo e tomando-se o valor médio de temperatura, observa-se que este é inferior as demais amostras.

Para as amostras ASV, a figura 7.19 (tabela 7.14), observa-se que os valores de pico de $\tan \delta$ aumentam com a concentração de acelerador e com o grau de reticulação. A série apresenta uma característica menos elástica para as amostras de maior valor de pico de $\tan \delta$. Pode-se sugerir que o sistema mais reticulado não seja o mais eficiente nesta série. Em outras palavras pode-se dizer que a relação [CBS]/[enxofre] pode não ser a mais adequada para estes sistemas com maior grau de reticulação. Observa-se que a amostra ASV1020 possui o valor mais baixo da série e sua relação de concentração é de 1phr de acelerador para 2 phr de enxofre, que são valores bastante utilizados em formulações de uso mais geral.

De qualquer modo para ambas as séries estes valores de pico de $\tan \delta$ são bastante próximos entre si servindo como uma especulação qualitativa para este trabalho.

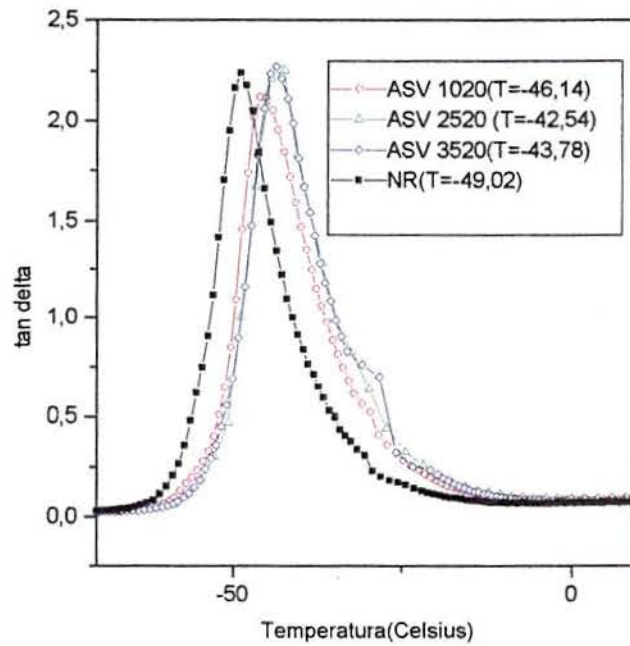


Figura 7.19. Curvas $\tan \delta$ versus temperatura obtidas no DMTA para a série ASV e para a NR sem reticulante.

Tabela 7.14. Valores de pico de $\tan \delta$ para a série ASV e NR sem reticulante

	NR	ASV1020	ASV2520	ASV3520
Pico $\tan \delta$	2,24	2,12	2,25	2,27

Os valores de T_g (tabela 7.15) mostram que a amostra ASV2520 apresenta maior valor de T_g que a amostra ASV 3520. Esta diferença entretanto é muito pequena e está dentro dos limites de precisão do equipamento.

Tabela 7.15. Valores de T_g para a série ASV e para a NR sem reticulante.

	NR	ASV1020	ASV2520	ASV3520
T_g (°C)	-49,02	-46,14	-42,54	-43,78

CONCLUSÕES

8. CONCLUSÕES

O estudo da cinética da vulcanização da borracha natural, feito através das curvas de vulcanização, forneceram uma linearidade muito boa nas curvas que relacionam o logaritmo da variação da concentração do enxofre em relação ao tempo de vulcanização. Para as diferentes razões de concentração CBS/enxofre estudadas pode-se concluir que a reação de vulcanização segue uma cinética de primeira ordem em relação a concentração de enxofre.

Os experimentos demonstraram que a energia de ativação permanece praticamente constante com o aumento da concentração de CBS e cresce com o aumento da concentração de enxofre sendo, portanto, dependente desta última.

A partir das curvas reométricas observa-se o processo de reversão nas amostras vulcanizadas, na região de pós cura, sendo mais pronunciado em temperaturas mais elevadas.

O grau de reticulação, avaliado pelo valor da massa molar média das cadeias reticuladas, M_c (determinado pelos métodos do módulo de Young, Mooney-Rivlin e Flory Rehner), cresce tanto com o aumento da concentração de enxofre, como com o aumento da concentração de CBS. As amostras que possuem ZnO na formulação apresentam maior grau de reticulação, se comparadas as amostras sem este ativador.

Os valores de tensão de ruptura crescem com o aumento da concentração de enxofre e de acelerador, mostrando a dependência desta propriedade com o grau de reticulação.

Nas curvas de vulcanização os valores de torque máximo, que correspondem ao módulo do material completamente vulcanizado, apresentam-se maiores para as amostras mais reticuladas. Através do módulo de Young também foi possível observar este comportamento.

A temperatura de transição vítrea, avaliada pela análises mecânico-dinâmicas, aumenta à medida que o grau de reticulação cresce, mostrando a maior rigidez das cadeias com o aumento do grau de reticulação.

As medidas de $\tan \delta$ feitas na frequência de 1Hz, demonstram que diferentes graus de reticulação resultam pequena variação entre as borrachas vulcanizadas e a borracha natural pura, comprovando a boa característica elástica deste material.

**SUGESTÕES PARA
TRABALHOS
FUTUROS**

9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da análise dos resultados e das conclusões obtidas neste trabalho, faz-se as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Estudar outras faixas de concentração para o reticulante e o acelerador;
- estudar outros sistemas de vulcanização, modificando o reticulante, o acelerador, o ativador ou seja o sistema de vulcanização;
- estudar o comportamento de outros tipos de elastômeros com estes diferentes sistemas de vulcanização;
- estudar o comportamento mecânico- dinâmico destes sistemas para diferentes frequências de deformação.
- otimizar cada um dos sistemas anteriormente citados, em termos de propriedades mecânico-dinâmicas;

**REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS**

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Alliger, G.; Sjothun, I. J. "Vulcanization of Elastomers." Robert E. Krieger Publishing Company (1978).
2. Hoffmann, W. "Rubber Technology Handbook." Hanser Publishers (1994).
3. Lal, J. "Effect of crosslink structure on properties of natural rubber." Rubber Chemistry and Technology, 43(3), 664 -86 (1970).
4. Flory, P. J. "Principles of Polymer Chemistry." Cornell University Press, Ithaca, N. Y. 8^a.ed (1971).
5. Hofmann, W. "Vulkanisation & Vulkanisationshilfsmittel." Bayer AG, Leverkusen (1965).
6. Kempermann, T. "Sulfur-free vulcanisation systems for diene rubber". Rubber Chemistry and Technology, 61, 422-77 (1987).
7. Mullins, L. "Determination of degree of crosslinking in natural rubber vulcanizates". Part 3. J. Appl. Polym. Sci.,2,1 (1959).
8. Hertz, D. L. Jr. "Curing rubber." Chemtech, 444 (1986).
9. Bührig. J. "Netzbogendichte und Netzknotenstruktur von N-cyclohexyl-2-benzothiazylsulfenamid / Schwefel Vernetzten Poly (dien)." Tese de Doutorado. Universidade de Hanover. Alemanha (1996).
10. Rachner, M. "Vulcanization, vulcanization acelerators, activators, antiscorching agents, and rubber poisons." Kautschuk Gummi. 2, 156-7, 189-90, 222-3 (1949).
11. Scheele, W.; Cep, E. "Vulcanization of higly-elastic polymers (LXVI) formation and degradation of polysulfidic bond S during peroxide vulcanization of natural rubber and cis-1,4 polybutadiene." Kautschuk Gummi. 20, 401-6 (1967).
12. Bateman, L.; Glazebrook, R. W.; Moore, C. G. "The reaction of sulphur and sulphur compounds with olefinic substances." Part 8. J. Chem. Soc., 2846 (1958).
13. Lohwasser, H. "Nitrosamine in der Gummiindustrie."; GAK, 39, 385 - 391(1986)
14. Kelm, J; Vogel, L; Groß, D. "Untershung der Aminbildung bei der Thiuram Vulkanisation mit Hilfe der Fluor - NMR Spektrometrie." NGK 36, 274 (1983)
15. Eirich, F. R; Mark,J.E; Erman.B. "Science and Technology of Rubber." Academic Press Inc 2^a ed.(1994).
16. Coran, A. Y. "The art of sulfur vulcanization." Chemtech, 106-116 (1983).
17. Coran, A.Y. "Vulcanization: Conventional and dynamic." Rubber Chemistry and Technology, 68, 351-75 (1995).

18. Chapman, A. V. Porter, M; "*Natural Rubber Science and Technology.*", A. D. Roberts Oxford Science Publications (1967).
19. Farmer, E. H; Shipley, F. W. J. "*Modern views on the chemistry of vulcanization changes. Part I. Nature of the reaction between sulfur and olefins*" Polym. Sci I, 293 (1946).
20. Skinner, T. D. "*The CBS - accelerated sulfuration of natural rubber and cis - 1,4 - polybutadiene.*" Rubber Chemistry and Technology, 45, 182 (1972).
21. Bateman, L; Moore, C. G; Porter, M. "*The reaction of sulphur and sulphur compounds with olefinic substances. Part II. The mechanism of interaction of sulfur with mono-olefins and 1,5 dienes*". J. Chem. Soc. 2866 (1958).
22. Bateman, L.; Moore, C. G; Porter, M.; Saville, B. "*The Chemistry and Physics of Rubber - Like Substances.*" John Willey & Sons, New York, (1963).
23. Porter, M. "*The Chemistry of Sulfides.*" Interscience Publisher, New York (1968).
24. Kleiner, T. "*Prospects for accelerators based on safe amines.*" Kautschuk Gummi Kunststoffe, 50 Jahrgang, NR. 1, 43-7 (1997).
25. Tidd, B. K. "*Latex vulcanizate nitrosamine study available.*" Rubber Developments, 46(1/2), 27 (1993).
26. Fiddler, W; Pensabene, J. W; Gates, R. A; Custer, C; Yoffe, A; Phillip, T. "*N-nitrosodibenzylamine in boneless hams processed in elastic rubber nettings.*" Jornal AOAC International, 80(2), 353-58 (1997).
27. Ding, R; Leonov, A. I; Coran, A. Y. "*A study of the vulcanization kinetics of an accelerated - sulfur SBR compound.*" Rubber Chemistry and Technology, 69, 81-91 (1995).
28. Apostila preparada pela Ecole Superieure des Industries du Caoutchouc "*Calcul de la constante de réaction et de l'énergie d'activation de la réaction de vulcanisation à l'aide du rhéogramme.*" Décembre (1993)
29. González, L; Rodrigues, A; Marcos, A; Chamorro, C. "*Crosslink reaction mechanisms of diene rubber with dicumyl peroxide.*" Rubber Chemistry and Technology, 69, 203-14 (1996).
30. Ding, R.; Leonov, A. I. "*A kinetic model for sulfur accelerated vulcanization of natural rubber compound.*" Journal of Applied Polymer Science, 61,455-463 (1996).
31. Terrel, L. H. "*Termodinamics for Chemists and Biologists.*" Addison - Wesley Publishing Company (1968).
32. Treloar, L. R. G. "*The Physics of Rubber Elasticity.*" Clarendon Press - Oxford, 3^a.ed.(1975).

33. Jacobi, M. A. M. "*Untersuchung des Orientierungsverhaltens von Netzketten und Sondenmolekülen in Elastomernetzwerken.*" Tese de Doutorado da Faculdade de Química e Farmácia Albert -Ludwigs- Universidade de Freiburg - Alemanha (1989).
34. Bandeira, M. A. M. "*Síntese e Caracterização de Reticulados Heterogêneos Tridimensionais.*" Dissertação de Mestrado - I. Q, UFRGS (1995).
35. Mc Crum, N. G; Buckley, C. P; Bucknall, C. B. "*Principles of Polymer Engineering.*" Oxford Science Publications (1995).
36. Mark, J. E. "*Experimental determinations of crosslink densities.*" Rubber Chemistry and Technology, 55, 762-68 (1981).
37. Mark, J. E; Eisenberg, A; Graessley, W. W; Mandelkern, L; Samulski, E. T; Koenig, J. L; Wignall, G. D. "*Physical Properties of Polymers.*" ACS Professional Reference Book - American Chemical Society (1993).
38. Mark, J. E. "*Molecular aspects of rubberlike elasticity.*" Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 202-203, 1 (1992).
39. Erman, B; Mark, J. E. "*Rubberlike Elasticity - A Molecular Primer.*" John Willey & Sons, Inc, USA (1988).
40. Petzhold, C. L. "*Influência de Ligações de Hidrogênio Sobre as Propriedades de Elastômeros e Ligas Elastoméricas.*" Dissertação de Mestrado, I. Q - UFRGS (1989).
41. Sperling, L. H. "*Introduction to Physical Polymer Science.*" John Willey & Sons (1986).
42. Mooney, M. J. "*A theory of large deformation.*" Appl. Phys., 11, 582 (1940).
43. Mooney, M. "*Thermodynamics of a strained elastomer. I. General analysis.*" J. Appl. Phys., 19, 434-44 (1948).
44. Rivlin, R. S. "*Some applications of elasticity theory to rubber engineering.*" Brit. Rubber Producers' Research Assoc., Welwyn Garden City. Proc.2nd Rubber Technol. Conf.; London, 204-12 (1948).
45. Jacobi, M. M. "*Reticulados Deuterados-Síntese Caracterização e Estudo de seu Mecanismo de Deformação via H-RMN.*" Dissertação de Mestrado - PPGEEMM, UFRGS (1983).
46. Tangpakdee, J; Tanaka, Y. "*Characterization of sol and gel in Hevea natural rubber.*" Rubber Chemistry and Technology, 70(5), 707-13 nov/dez (1997).
47. Allen, P. W; Bristow, G. M. "*The gel phase in natural rubber.*" J.Appl. Polym. Sci. 7, 603-15 (1963)
48. Bueche, F. "*Physical Properties of Polymers.*" Interscience, New York (1962).

49. Moore, C. G; Watson, W. F. "Determination of degree of crosslinking in natural rubber vulcanizates." J. Polym. Sci. 19, 237-254 (1956).
50. Mullins, L; Thomas, A. G. "Determination of degree of cross-linking in natural rubber vulcanizates. V. Effect of network flaws due to free chain ends." J. Polym. Sci. 43, 13-21 (1960).
51. Flory, P. J. "Molecular interpretation of rubber elasticity." Rubber Chemistry and Technology; Stanford Univ. Stanford Calif., 41(4), 641-48 (1968).
52. Subramanian, V; Ganapathy, S; Seshadri, K. R. "Role of Mooney - Rivlin constants in seal formulations under non - equilibrium conditions." Rubber World, 217(2), 28-33 nov (1997).
53. Cowie, J. M. G. "Polymers: Chemistry and Physics of Modern Material." Published by International Textbook Company Limited (1973).
54. Giugno, I. C. R. "Estudo do Envelhecimento Físico de Sistemas Epoxidílicos Estequiométricos DGEBA/DDM Através de Análise Térmica." Dissertação de Mestrado - IQ - UFRGS (1997).
55. Hiemenz, P. C. "Polymer Chemistry." Marcel Decker (1984).
56. Murayama, T. "Dynamic Mechanical Analysis of Polymer Materials." Elsevier (1978).
57. Smith, L. P. "The Language of Rubber." Butterworth - Heinemann (1993).
58. Freitas, L. L. "Reversible Verknüpfung von Elastomeren durch Wassertoffbrückendungen." Tese de Doutorado da Faculdade de Química e Farmácia Albert - Ludwigs - Universidade de Freiburg - Alemanha (1989).
59. ASTM D 412. "Ensaio de Tensão.de Ruptura."
60. Peterseim, V. "Quantitative Betrachtung der Verträglichkeit von Kautschuken und Untersuchungen zur Rußdistribution und Dispersion." Tese de Doutorado. Universidade de Hanover - Alemanha (1995).
61. Manual do Equipamento PL - DMTA.
62. Catálogo Polymer Laboratories Inc., Thermal Science Division - PL - DMTA MkII - Dynamical Mechanical Thermal Analyser.
63. Chough, S. H; Chang, D. H. "Kinetics of sulfur vulcanization of NR, BR, SBR, and their blends using a rheometer and DSC." Journal of Applied Polymer Science, 61, 449-454 (1996).