



Modificação de propriedades em função do modo de preparação da composição de borrachas natural (NR) e nitrílica (NBR)

Thiago Castro Lopes

Projeto Final de Curso

Orientadores

Prof.^a Leila Léa Yuan Visconte, D.Sc.

Prof.^a Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães, D.Sc.

Dezembro de 2021

MODIFICAÇÃO DE PROPRIEDADES EM FUNÇÃO DO MODO DE PREPARAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE BORRACHAS NATURAL (NR) E NITRÍLICA (NBR)

Thiago Castro Lopes

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção de grau de Químico Industrial.

Aprovado por:

Carla Reis de Araújo, D.Sc., EQ/UFRJ

Viviane Alves Escócio, D.Sc., IMA/UFRJ

Orientado por:

Leila Léa Yuan Visconte, D.Sc., IMA/UFRJ

Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães, D.Sc., EQ/UFRJ

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Dezembro de 2021

FICHA CATALOGRÁFICA

Lopes, Thiago Castro

Modificação de propriedades em função do modo de preparação da composição de borrachas natural (NR) e nitrílica (NBR) / Thiago Castro Lopes. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2021.

x., 47p.; il.

(Projeto Final) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2021.

Orientadores: Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães e Leila Léa Yuan Visconte.

1. Elastômeros. 2. Propriedades Mecânicas. 3. Propriedades Reológicas. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ) 5. Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães e Leila Léa Yuan Visconte. I. Título.

*“E hoje eu sou quem eu sou
Pois Sua mão me acompanhava
Mas eu sei, não é o fim, é só o começo da jornada
Eu abro o meu coração pra minha nova história”*

Só o Começo – Vocal Livre, Gui Brazil

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por tudo que me possibilitou, por toda luz, força, presença e amor incondicional fornecidos em cada passo que foi dado durante essa longa jornada. Sem Ele eu já teria ficado pelo caminho.

Agradeço aos meus pais, Mônica e Roberto, que devido a muitos de seus esforços, carinho e apoio tornaram essa caminhada e todas as conquistas ao longo do percurso possíveis.

Agradeço a minha irmã, Beatriz, que entre tapas e beijos sempre demonstrou muita amizade, companheirismo, amor e carinho que em muitos momentos ajudaram a tornar a vida mais descontraída.

Agradeço aos meus demais familiares que em diversos momentos contribuíram de forma direta ou indireta, seja pela amizade, carinho e conselhos ou até por situações de suporte e ajuda presenciais em certos problemas cotidianos.

Aos meus amigos da graduação Praxedes, William, Victor, Nogueira, Mafra, Mathias, Arca, Octávio, Luis, que muitas vezes tornaram os dias mais leves, principalmente durante as lendárias filas de bandeirão. Gratidão pela amizade de vocês.

À Prof^ª. Leila Visconte, orientadora na IC e coorientadora neste TCC, por todos os conhecimentos partilhados ao longo dos anos no IMA e pelo carinho, ajuda e suporte na minha formação e na elaboração das diversas pesquisas feitas até aqui e, principalmente, deste trabalho.

À Prof^ª. Regina Nunes por todo carinho, ensinamentos e ajuda que nunca foram negados quando solicitados.

À minha orientadora, Prof^ª. Maria José, por todo carinho, orientações, conselhos, paciência e tranquilidade passados no decorrer do desenvolvimento deste trabalho.

A todos os meus amigos e colegas do IMA que contribuíram e muito para a minha formação pessoal e profissional, além de todo carinho e companheirismo que me fizeram enxergar no IMA um verdadeiro lar. Foram longos anos e muitos amigos e colegas feitos durante toda caminhada.

A todos os meus amigos e colegas das caronas de São Gonçalo, por colaborarem a tornar mais agradáveis as demoradas (principalmente nas vésperas e retornos de feriado) idas e vindas do Fundão.

Aos funcionários, docentes, mentores, e todo o corpo acadêmico da UFRJ, em especial da EQ e do IMA, pelo apoio, pelos ensinamentos e por minha formação.

Ao CNPq pelo apoio financeiro neste projeto.

Modificação de propriedades em função do modo de preparação da composição de borrachas natural (NR) e nitrílica (NBR)

RESUMO

A busca, desenvolvimento e demanda por materiais poliméricos tem sido crescentes nas últimas décadas. Neste cenário, surgem as blendas poliméricas como ótima alternativa para o desenvolvimento de materiais com propriedades desejadas que não seriam encontradas a partir de um único componente polimérico. Dentre os principais métodos para a formação de blendas poliméricas, pode-se destacar: via solução em solventes comuns, via reticulados poliméricos interpenetrantes e via mistura mecânica. Devido a fatores econômicos e de produção, o método mecânico, em geral, é o mais empregado em um contexto industrial. Neste processo, o material é submetido a aquecimento e altas taxas de cisalhamento, de modo a facilitar a incorporação, dispersão e homogeneização dos diferentes materiais e aditivos entre si. Deste modo, o estudo para o desenvolvimento de misturas e blendas torna-se crucial no contexto atual, onde a busca por diferentes materiais para as diversas demandas de aplicações e desempenhos desejados tem sido crescente. Neste trabalho, foram desenvolvidas misturas de borracha natural (NR) e borracha nitrílica (NBR), através de método mecânico, na proporção 50:50, segundo 4 maneiras distintas de adição dos componentes da mistura. A mesma formulação foi utilizada para cada uma das borrachas, isoladamente, para fins comparativos. O objetivo principal do estudo foi avaliar a influência da ordem de adição dos componentes da formulação nas propriedades reométricas, reológicas, mecânicas, densidade relativa e densidade de ligações cruzadas dos materiais obtidos. Todos os métodos de processamento e ensaios de caracterização foram realizados de acordo com as respectivas normas ASTM. Os resultados indicaram que há influência do modo de preparo sobre as diferentes propriedades avaliadas nas composições elastoméricas propostas. Além disso, nas misturas NR-NBR, devido a presença de borracha nitrílica, foi observada uma ação protetora contra o efeito de degradação térmica sofrida pela borracha natural quando mantida durante aquecimento constante. Observou-se que melhores propriedades reológicas e mecânicas foram obtidas ao se incorporar os aditivos primeiramente a NBR. Ou seja, foi evidenciado a possibilidade de se obter diferentes propriedades alterando-se apenas a ordem de adição dos diferentes componentes da mistura sem a necessidade de modificar a composição da formulação utilizada.

Palavras-chave: *elastômeros, misturas elastoméricas, propriedades reométricas, propriedades mecânicas, propriedades reológicas, ligações cruzadas.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estruturas químicas do monômero (isopreno) formador da borracha natural e do polímero poliisopreno (borracha natural).

Figura 2: Representação estrutural da unidade repetitiva do copolímero de acrilonitrila (y) butadieno (x).

Figura 3: Processo de produção industrial de NBR.

Figura 4: Processo de formação de ligações cruzadas.

Figura 5: Diagrama das etapas envolvidas desde o processamento das composições cruas até os métodos de caracterização dos compostos vulcanizados.

Figura 6: Misturador aberto de cilindros Berstoff, utilizado no processamento das composições elastoméricas.

Figura 7: A) Analisador de processamento de borracha – RPA (Rubber Process Analyzer) e B) representação da câmara interna de análise.

Figura 8: Curva ilustrativa para representar uma curva reométrica padrão e os respectivos parâmetros referentes ao processo de vulcanização

Figura 9: Ilustração do fluxo do material no interior do molde durante a moldagem por compressão.

Figura 10: A) Prensa Hidráulica Carver com aquecimento elétrico; B e C) Moldes utilizados para vulcanização de placas elastoméricas a partir das quais são cortados corpos de prova para ensaios mecânicos padrão ASTM e DIN, respectivamente resistência a rasgamento e resistência a tração.

Figura 11: Prensa hidráulica Bovenau sem aquecimento.

Figura 12: Máquina Universal de Ensaios – EMIC DL3000.

Figura 13: Cunho e corpo de prova de rasgamento – ASTM D624.

Figura 14: Cunho e corpo de prova de tração – DIN 53504.

Figura 15: Durômetro para elastômeros em escala Shore A.

Figura 16: Curva reométrica de Torque x Tempo do processo de vulcanização das composições, a 160°C.

Figura 17: Curva de Tensão x Deformação das diferentes composições.

Figura 18: Dureza das diferentes composições.

Figura 19: Varredura de deformação – curva de Módulo elástico (G') x Deformação, antes da cura.

Figura 20: Varredura de deformação – curva de Módulo elástico (G') x Deformação, depois da cura.

Figura 21: Varredura de frequência - curva de Módulo elástico (G') x Frequência, depois da cura.

Figura 22: Varredura de frequência - curva de Viscosidade complexa (n^*) x Taxa de cisalhamento, depois da cura.

Figura 23: Gráfico de barras da densidade de ligações cruzadas das diferentes composições pelo método reométrico.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Relação enxofre-acelerador nos diferentes tipos de sistemas de vulcanização.

Tabela 2: Comparação entre diferentes classes de aceleradores e suas respectivas taxas no processo de vulcanização.

Tabela 3: Formulação utilizada para obtenção das composições elastoméricas.

Tabela 4: Densidade específica de alguns elastômeros.

Tabela 5: Parâmetros reométricos das composições vulcanizadas a 160C°.

Tabela 6: Densidade relativa das composições.

Tabela 7: Resistência a rasgamento das diferentes composições.

Tabela 8: Parâmetros obtidos da curva Tensão x Deformação para o ensaio de tração das diferentes composições.

Tabela 9: Relação dureza sensitiva e dureza shore A.

Sumário

1. Introdução e Objetivos.....	10
1.1. Introdução.....	10
1.2. Objetivos Geral e Específicos.....	11
2. Revisão Bibliográfica	12
2.1. Elastômeros.....	12
2.1.1. Borracha Natural (NR).....	12
2.1.2. Copolímero de Acrilonitrila-Butadieno (NBR)	13
2.1.3. Misturas de NR e NBR	14
2.2. Vulcanização	15
2.2.1. Sistemas de Vulcanização	16
2.2.2. Aceleradores	17
3. Materiais e Métodos.....	18
3.1. Materiais e Equipamentos	18
3.2. Métodos.....	19
3.2.1. Processamento das misturas	20
3.2.2. Análise reométrica e obtenção dos parâmetros de cura	22
3.2.3. Moldagem por compressão e obtenção dos corpos de prova	24
3.2.4. Densidade Relativa	25
3.2.5. Resistência ao rasgamento	26
3.2.6. Resistência à tração.....	28
3.2.7. Dureza.....	28
3.2.8. Varredura de Deformação.....	29
3.2.9. Varredura de Frequência	29
3.2.10. Densidade de ligações cruzadas via RPA....	30
4. Resultados e Discussão	31
4.1. Parâmetros reométricos	31
4.2. Densidade Relativa	33
4.3. Resistência ao rasgamento	33
4.4. Resistência à tração	34
4.5. Dureza.....	36
4.6. Varredura de deformação.....	37
4.7. Varredura de frequência	39
4.8. Densidade de ligações cruzadas.....	41
5. Considerações Finais	42
6. Referências Bibliográficas	44

1. Introdução e Objetivos

1.1. Introdução

O uso de blendas elastoméricas é tão antigo quanto a produção e uso de borrachas sintéticas. Essa alternativa, em geral, está associada à necessidade da combinação entre as melhores características, sejam do ponto de vista técnico ou comercial, de dois ou mais elastômeros (TINKER; JONES, 1998). Devido a isso, misturas elastoméricas têm sido de grande importância comercial, pois, possibilitam a obtenção de um novo material elastomérico a partir da mistura e vulcanização de dois ou mais elastômeros, com propriedades que não seriam possíveis a partir de um único elastômero isolado (MARK, et. al., 2005).

A possibilidade de se misturar diferentes elastômeros pode levar à obtenção de uma vasta variedade de propriedades. Diferenças intrínsecas dos constituintes ou diferenças na sua capacidade de reforço e vulcanização, associadas a esses diferentes elastômeros, podem ser responsáveis por mudanças nas propriedades (MARK, et. al., 2005). Em relação à combinação entre borracha natural e borracha nitrílica, vale ressaltar que o interesse principal nessa mistura seria para aplicações que exigissem boa resistência a óleos e bom amortecimento combinadas a boas propriedades físicas, ressaltando as propriedades principais de ambos os elastômeros (TINKER; JONES, 1998).

É de suma importância ressaltar que, apesar das boas possibilidades atreladas a misturas elastoméricas, existem diversos fatores que podem dificultar a obtenção de um produto final com boas propriedades. As borrachas existentes são, em geral, incompatíveis entre si, e fatores como diferença nos parâmetros de solubilidade podem gerar altas tensões interfaciais, dificultando, por exemplo, a obtenção de uma mistura homogênea entre os dois elastômeros e a formação de ligações cruzadas bem distribuída. Uma vez que tais cenários sejam minimizados, mesmo diante de sistemas bem heterogêneos, através da preservação de cada fase é possível se manter propriedades importantes, características das borrachas isoladas, na mistura (TINKER; JONES, 1998; COELHO et. al., 2011).

Segundo estudo realizado por Thongpin et. al. (2020) para blendas ternárias BR/NR/NBR, resultados evidenciaram que as etapas de adição dos componentes durante o processo de mistura das borrachas afetaram as propriedades das composições elastoméricas obtidas, assim como dos materiais vulcanizados a partir das mesmas. Neste estudo foram estudadas duas maneiras distintas de processamento, na primeira os elastômeros foram previamente mastigados e homogeneizados e os demais componentes foram então adicionados. No segundo método, cada borracha foi misturada com a devida quantidade dos demais componentes separadamente e, após tal etapa, foram misturadas entre si e homogeneizadas. Deste modo, foram realizados ensaios de microscopia de varredura eletrônica (MEV), resistência à tração e deformação permanente por compressão para caracterização das diferentes composições no estudo citado.

Neste trabalho buscou-se realizar duas composições das borrachas puras, para fins comparativos, e quatro misturas de borracha natural e borracha nitrílica, em proporção 1:1, alterando-se a ordem de adição dos componentes da formulação pré-estabelecida para se avaliar o efeito proporcionado sobre as propriedades reométricas, reológicas, mecânicas, densidade relativa e densidade das ligações cruzadas dos materiais obtidos.

1.2. Objetivos Geral e Específicos

O objetivo geral do trabalho foi avaliar se, considerando uma formulação em que estão presentes a borracha natural e a borracha nitrílica, cujas polaridades são bastante diferentes, a ordem em que os aditivos são adicionados à composição tem efeito sobre as propriedades reométricas, reológicas, mecânicas, densidade relativa e densidade de ligações cruzadas dos materiais obtidos.

Dentre os objetivos específicos, tem-se:

- Avaliar o efeito da incorporação da borracha nitrílica sobre a degradação térmica sofrida por composições de borracha natural quando mantidas sob pressão e elevada temperatura após atingir a vulcanização;
- Avaliar se há perda de propriedades, comparando-se com as composições puras, em virtude da mistura entre elastômeros de polaridade diferente e, possivelmente, a ocorrência de alguma incompatibilidade;
- Avaliar o efeito da presença da NBR sobre a vulcanização da NR e vice-versa;
- Avaliar que propriedades são afetadas pela mistura das duas borrachas;
- Avaliar se essas propriedades podem ser alteradas se a ordem de incorporação dos aditivos é modificada.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Elastômeros

Os materiais poliméricos podem ser classificados de diferentes maneiras em função dos critérios e aspectos escolhidos. Uma vez escolhido o comportamento mecânico como critério, estes materiais podem ser classificados em: borrachas, plásticos e fibras, podendo ser diferenciados quanto a parâmetros de elasticidade, fluidez, capacidade de moldagem e flexibilidade (MANO; MENDES, 2004). Os elastômeros são polímeros detentores de longas cadeias flexíveis possuindo baixa atração intermolecular entre elas, o que permite uma grande mobilidade e capacidade de alongamento de forma reversível. Essa reversibilidade que a borracha apresenta após ser estendida é possível graças à presença das ligações cruzadas que formam uma rede tridimensional durante o processo de reticulação, e evita assim o deslizamento permanente das cadeias (AKAY, 2015).

Os elastômeros possuem uma importante característica de permitir um grande alongamento e uma capacidade de quase total retração uma vez que vulcanizada. Este comportamento, observado inicialmente na borracha natural, ficou denominado como elasticidade. Isso ocorre em virtude da estrutura molecular dos elastômeros, que garante certa flexibilidade, atrelada a um impedimento de deformações permanentes impostas pela rede reticulada formada durante o processo de vulcanização. Mesmo diante de deformações muito superiores ao seu comprimento inicial as borrachas são capazes de retornar às suas dimensões iniciais uma vez que sejam aliviadas as tensões impostas, evitando, deste modo, uma deformação permanente. Em função disso, as borrachas têm um importante diferencial diante dos demais tipos de materiais poliméricos (MANO; MENDES, 2004; CANEVAROLO, 2006).

2.1.1. Borracha Natural (NR)

Como o próprio nome sugere, a borracha natural (NR) é um polímero natural, sendo o único elastômero oriundo de fonte perene, a seringueira *hevea brasiliensis*. Tal borracha é encontrada na seiva da árvore em forma de látex de borracha em água. Já as borrachas sintéticas, são obtidas a partir de derivados de petróleo (CANEVAROLO, 2020; GRISON et. al.,2010).

As principais aplicações industriais à base de borracha natural ficam por conta de pneus de grande porte, como de aviões e tratores, e peças que exigem boa elasticidade, como elásticos e luvas cirúrgicas. No entanto, em função de sua baixa resistência a óleos e certos solventes, seu uso torna-se inadequado

diante de líquidos e gases apolares (MANO; MENDES, 2004). As estruturas do monômero isopreno e do polímero polisopreno (NR) são mostradas na Figura 1.

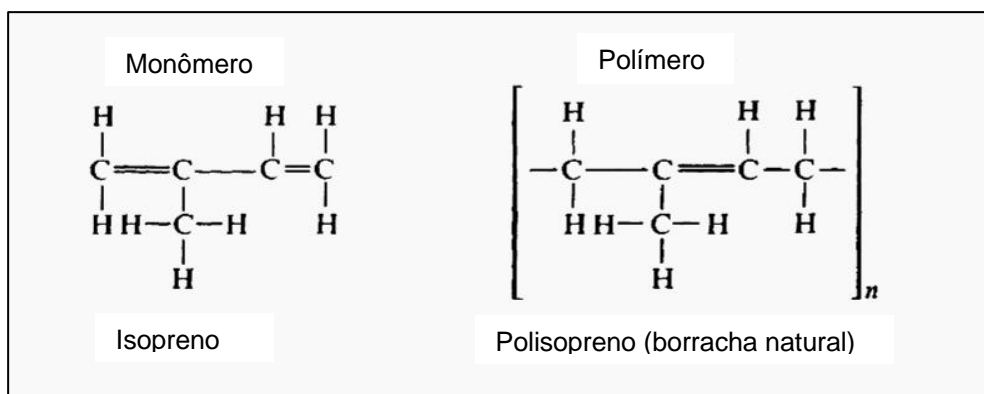


Figura 1: Estruturas químicas do monômero (isopreno) formador da borracha natural e do polímero polisopreno (borracha natural).
 Fonte: Adaptado de MORTON, 1999.

2.1.2. Copolímero de Acrilonitrila-Butadieno (NBR)

O copolímero de acrilonitrila e butadieno pode ser encontrado com outras nomenclaturas como borracha nitrílica, buna-N e borracha nitrílica butadieno (NBR). A composição deste copolímero pode variar em função das propriedades do produto final que se deseja, uma vez que o teor de acrilonitrila é responsável pela resistência a óleos e solventes, enquanto o teor de butadieno responde pela flexibilidade. Com isso, em função da possibilidade de variação na composição, estrutura dos monômeros e condições de polimerização, pode-se obter diferentes tipos de NBR como: NBR carboxilada (XNBR), sendo de baixo teor de acrilonitrila e com melhor resistência a abrasão; NBR hidrogenada (HNBR), possuindo boa resistência a temperaturas elevadas em torno de 150°C; NBR + PVC, possuindo diversas variações no mercado em função da boa compatibilidade entre a borracha nitrílica e o PVC (GRISON et.al., 2010; CARRAHER, 2017).

A NBR é produzida através da polimerização em emulsão, em sistema semelhante ao de produção do copolímero de estireno-butadieno (SBR). O sistema é composto pelos monômeros butadieno e acrilonitrila, ilustrados pela Figura 2, misturados em água deionizada e emulsificante, sendo ainda adicionados catalisadores e agentes de controle (agentes antioxidantes e/ou estabilizadores). A temperatura de polimerização pode variar entre 5 e 50°C. Uma vez alcançada uma faixa de conversão de 60 – 90%, a polimerização é interrompida com uso de hidroquinonas ou carbamatos, seguindo para uma remoção e recuperação dos monômeros não reagidos do látex com auxílio de aquecimento, redução de pressão e destilação a vapor. O látex é coagulado com agentes como cloreto de cálcio, sulfato de alumínio, cloreto de sódio com ácido sulfúrico ou outros coagulantes poliméricos, seguindo para filtragem, lavagem e secagem para obtenção de sua forma final. As polimerizações realizadas acima dos 25°C são consideradas “a quente” favorecendo propriedades finais como alta resistência à tração e coesão. Já as polimerizações abaixo dos 25°C, são consideradas “a frio”, favorecendo capacidade de processabilidade, mistura,

extrusão, calandragem, porém com propriedades físicas inferiores (BHOWMICH; STEPHENS, 2001). Uma das formas de produção industrial de NBR segue ilustrada na Figura 3.

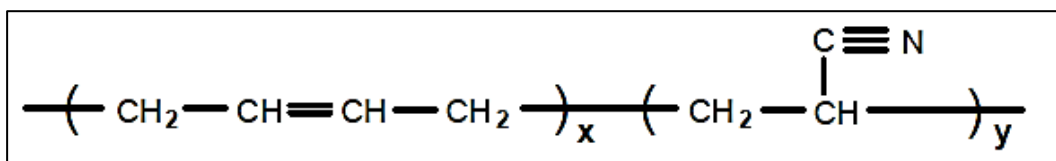


Figura 2: Representação estrutural da unidade repetitiva do copolímero de acrilonitrila (y) butadieno (x).

Fonte: (SIMPSON, 2002).

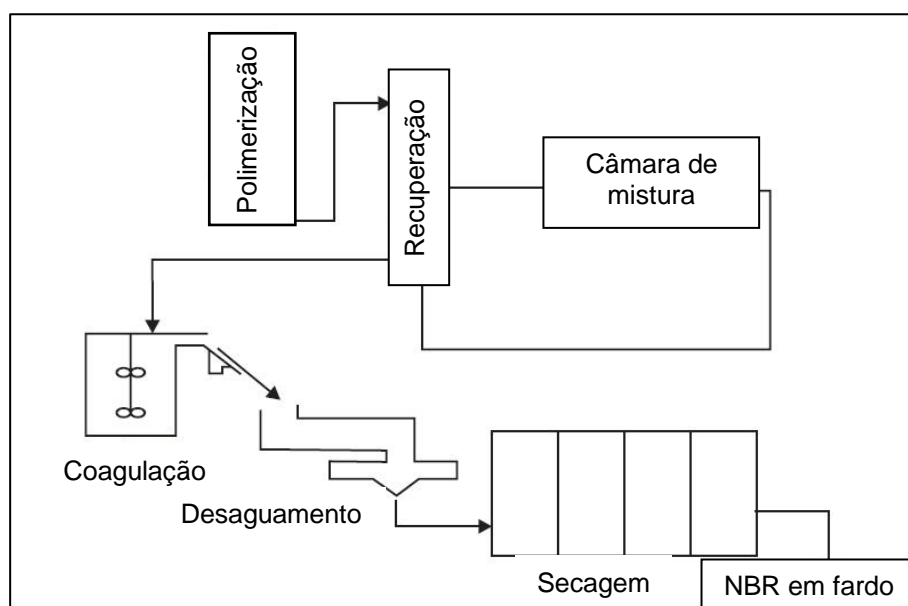


Figura 3: Processo de produção industrial de NBR.

Fonte: (BHATIA; GOEL, 2019).

Dentre as diversas aplicações da borracha nitrílica pode-se citar o seu uso na substituição do látex de borracha natural em produtos na área da saúde, em revestimento de correias transportadoras ou de transmissão automotiva, anéis de vedação (O'rings), juntas e revestimentos de mangueiras, em função, principalmente de sua boa resistência a óleos e solventes. Na área têxtil pode ser aplicada na produção de couros sintéticos e solas de sapato. Na forma de látex, pode ser utilizada como aglutinantes de adesivo ou no preparo de adesivos. Seus produtos destacam-se por uma série de características como: ótima flexibilidade, resistência ao vapor d'água, resistência a propriedades associadas à transmitância térmica, resistência a certos óleos e solventes, boa aderência superficial a adesivos e revestimentos, além de possuir ótima processabilidade (SIMPSON, 2002; BHATIA; GOEL, 2019).

2.1.3. Misturas de NR e NBR

Do ponto de vista industrial, um processo de mistura entre elastômeros tem como finalidade alcançar propriedades que não se poderia encontrar em um

único elastômero. Considerando sistemas poliméricos multifásicos, ao não se atingir um sistema em completo equilíbrio morfológico, pode-se acarretar, possivelmente, em propriedades ruins e dificuldades de reprodutibilidade. Entretanto, no caso específico de borrachas, muitas características físicas não são sensíveis a esta falta de homogeneidade, sendo os benefícios da mistura entre elastômeros diferentes sendo mensurados com base no desempenho final para uma dada aplicação desejada. Em geral, tais misturas podem ocorrer tanto no momento da síntese, misturando-se o látex ou em soluções, ou via processo mecânico, sendo esse o método mais amplamente utilizado (BHOWMICH; STEPHENS, 2012).

Sendo a borracha nitrílica de caráter polar, dentre borrachas não polares, é possível se obter misturas com boas propriedades ao se misturar a NBR com borracha natural (NR) ou borracha de polibutadieno (BR). Apesar de haver limitações, é comum o uso de pequenas quantidades dessas borrachas objetivando-se a melhorias sobre certos aspectos da NR, fazendo-se uso de NBR quando se desejar uma melhor aderência ou o uso de BR pra se aumentar a resistência a temperaturas mais baixas, redução da temperatura de fragilidade (BHATIA; GOEL, 2019). A partir de diferentes pesquisas, é observado na literatura uma tendência de maior preferência pela formação de ligações cruzadas na fase de NBR para blendas com borracha natural. Além desse fato, uma série de cuidados torna-se necessário já que, em função dos diferentes *grades* de NBR com composições variadas de seus monômeros, não podendo ser generalizadas sistemas de cura e soluções encontradas pra um determinado tipo de NBR (TINKER; JONES, 1998).

2.2. Vulcanização

A vulcanização foi descoberta em 1839 por Goodyear, inicialmente em experimentos com NR, com o propósito de torná-la um material mais útil, capaz de suportar as condições climáticas do inverno (frio) e verão (quente) que impactavam diretamente nas propriedades da borracha (IKEDA et. al., 2018). O processo de vulcanização tornou possível que propriedades como elasticidade e resistência pudessem ser melhoradas (BATHIA; GHOEL, 2019).

No processo de vulcanização, por meio de aquecimento da mistura elastomérica em presença de enxofre ou peróxido e outros aditivos, ocorre uma reação de reticulação, que forma uma rede tridimensional das moléculas ligando as cadeias por ligações covalentes (ponte de átomos entre as cadeias) com auxílio de enxofre ou peróxido. O material obtido torna-se então mais resistente a condições ambientais sendo mais forte, flexível e resistente ao calor (CANEVAROLO, 2006; AKAY, 2015; BATHIA; GHOEL, 2019).

Uma vez que parâmetros estruturais de polímeros, como ligações cruzadas no caso das borrachas, tem grande influência sobre o comportamento mecânico, a grande maioria de produtos elastoméricos fabricados no mundo é feita a partir de borrachas vulcanizadas, podendo ser natural ou sintética (CANEVAROLO, 2006; BATHIA; GHOEL, 2019). A Figura 4 ilustra a modificação

da estrutura química das cadeias, antes e após a formação das pontes de átomos de enxofre, em decorrência do processo de vulcanização.

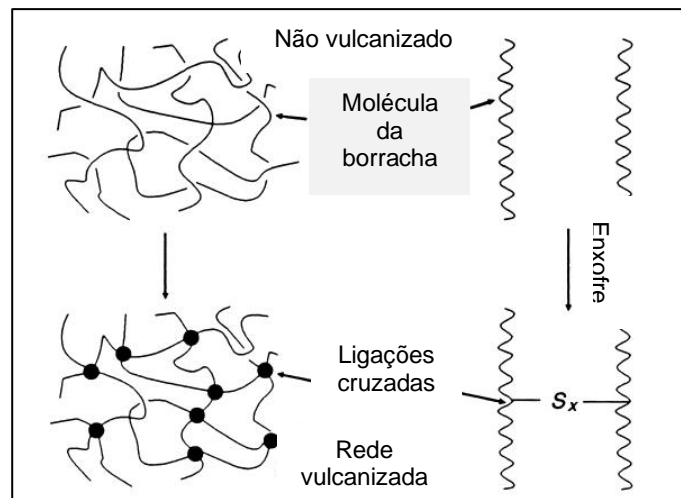


Figura 4: Processo de formação de ligações cruzadas.
Fonte: Adaptado de MARK et. al., 2005.

2.2.1. Sistemas de Vulcanização

Existem diferentes sistemas de cura, sendo divididos e classificados em categorias: sistemas de cura por enxofre, sistemas de cura por peróxido, sistemas de cura específicos (como sistemas com doadores de enxofre, sistemas de cura por óxidos metálicos, sistemas de cura com resina, etc.). Apesar da vulcanização por enxofre ser a mais comumente utilizada, outros tipos foram desenvolvidos uma vez que esta não se aplica a elastômeros saturados, que não possuem ligações duplas na cadeia principal que seriam os sítios para a formação das pontes sulfídicas (MORTON, 1999; DISHOVSKY; MIHAYLOV, 2017).

Na vulcanização via peróxido, são os radicais livres formados pela decomposição do peróxido que atacam as cadeias da borracha para a formação das ligações cruzadas do tipo carbono-carbono. Essas ligações apresentam uma ótima estabilidade térmica além de produzir materiais com boa resistência ao envelhecimento e baixa deformação permanente por compressão (GENT, 2012; DISHOVSKY; MIHAYLOV, 2017).

Existem sistemas de curas que são direcionados a borrachas específicas, que levam em conta especificidades e características estruturais. Dentre esses processos de vulcanização há aqueles via óxidos metálicos, onde se pode promover uma combinação entre óxidos de zinco e magnésio. O óxido de zinco apesar de mais eficiente, é abrasivo e o óxido de magnésio tem a capacidade de aumentar a resistência ao *scorch*, sendo necessária uma combinação entre ambos. Este caso é frequentemente usado em borracha de policloropreno (CR), na qual as ligações cruzadas ocorrem por meio de um mecanismo de rearranjo e ataque dos óxidos metálicos à cadeia polimérica (GENT, 2012; VISAKH, et. al., 2013).

Outros exemplos de sistemas específicos são vulcanização via resinas, aplicadas geralmente em borrachas butílicas (IIR), butílicas halogenadas (clorobutil: CIIR e bromobutil: BIIR) e terpolímero de etileno, propileno e dieno (borracha EPDM) utilizando fenol-formaldeído e alquil-formaldeído como agentes de cura. Esses sistemas de vulcanização formam uma rede reticulada que fornece aos artefatos elastoméricos uma boa resistência a altas temperaturas (GENT, 2012; VISAKH, et. al., 2013; DISHOVSKY; MIHAYLOV, 2017).

Em relação à vulcanização por enxofre, que é o sistema mais utilizado, foram desenvolvidos 3 tipos de sistemas: eficiente (EV), semi-eficiente (SEV) e convencional (CV), sendo classificados conforme a quantidade e razão de enxofre e aceleradores utilizados, conforme a Tabela 1. Nos sistemas EV e SEV, obtém-se ligações mono e bissulfídicas em sua maioria, conferindo uma estabilidade térmica maior à rede reticulada formada. Já no sistema convencional, no qual a maior parte das ligações cruzadas formadas são polisulfídicas, apesar de menor ganho em propriedades térmicas, tem-se, em geral, maior ganho de propriedades mecânicas (DISHOVSKY; MIHAYLOV, 2017).

Tabela 1: Relação enxofre-acelerador nos diferentes tipos de sistemas de vulcanização.
Fonte: Adaptado de DATTA, 2002.

Sistemas de Vulcanização: CV, SEV e EV			
Tipo	Enxofre (S, phr)	Acelerador (A, phr)	Razão A/S
Convencional	2,0 – 3,5	1,2 – 0,4	0,1 – 0,6
Semi-eficiente	1,0 – 1,7	2,4 – 1,2	0,7 – 2,5
Eficiente	0,4 – 0,8	5,0 – 2,0	2,5 - 12

2.2.2. Aceleradores

Os aceleradores de vulcanização são compostos adicionados em pequenas proporções nas formulações de borracha com a capacidade de acelerar a taxa de reticulação do processo de cura, a densidade de ligações cruzadas, promovendo melhoras nas propriedades físicas e de serviço, além de possibilitar uma redução na quantidade de enxofre utilizado na formulação dos artefatos a serem produzidos. O ganho de tempo com o uso dessas substâncias pode ser excelente, podendo ocorrer reduções de dias ou horas para minutos ou segundos, garantindo assim um maior volume de produção e considerável redução dos custos. Além do acelerador, a densidade de ligações cruzadas, assim como a taxa de vulcanização serão influenciadas pelo tipo de elastômero e sistema utilizado (MARK; et. al., 2005; BATHIA; GOEL, 2019).

Muito utilizado no processo de vulcanização de elastômeros como borracha natural (NR), copolímero de estireno-butadieno (SBR), borracha de butadieno (BR), borracha butílica (IIR), copolímero de acrilonitrila-butadieno (NBR), borracha de cloropreno (CR), borracha butílica halogenada (XIIR) e borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM), o método de vulcanização com enxofre com aceleradores é o mais comum e amplamente utilizado. Existe uma vasta gama de aceleradores, podendo ser utilizados tanto individualmente como em combinações buscando um efeito de sinergia. Além disso, existem diversas formas de se agrupar tais substâncias em classes, podendo ser por: orgânicos ou inorgânicos, ácidos ou básicos, estrutura química ou pela taxa de cura, sendo esta última classificação ilustrada na Tabela 2 (DATTA, 2002).

Tabela 2: Comparação entre diferentes classes de aceleradores e suas respectivas taxas no processo de vulcanização.
Fonte: Adaptado de DATTA, 2002.

Comparação entre diferentes classes de aceleradores	
Classe	Taxa de Vulcanização
Aldeído-aminas	Lenta
Guanidinas	Média
Tiazóis	Semirrápida
Sulfenamidas	Rápida com início retardado
Sulfenimidas	Rápida com início retardado
Ditiofosfatos	Rápida
Tiurames	Ultrarrápida
Ditiocarbamatos	Ultrarrápida

3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais e Equipamentos

Durante o estudo realizado, diferentes produtos químicos foram utilizados. Os elastômeros e demais aditivos incorporados de acordo com a formulação pré-estabelecida, assim como o solvente utilizado no ensaio de densidade relativa dos compostos vulcanizados seguem listados a seguir e foram usados como recebidos:

- Borracha natural (NR);
- Copolímero de acrilonitrila e butadieno (NBR) – *Nitriflex N-726*;
- Óxido de zinco P.A.- Teadit;
- Ácido esteárico P.A. - Teadit;
- Dietilditiocarbamato de zinco (ZDEC);
- Antioxidante Irganox 1010 - BASF;
- Enxofre elementar P.A. – Vetec;
- Álcool Etílico Absoluto 99,5%, P.A. – *Isifar*.

Os equipamentos utilizados para processamento das misturas elastoméricas e caracterização das composições obtidas também seguem listados a seguir:

- Balança Analítica JA31002, classe II, precisão de 2 casas decimais;
- Balança Analítica Bel M214Ai, classe I, precisão de 4 casas decimais;
- Misturador aberto de cilindros Berstorff 90-3-W0 1335/69;
- Analisador de Processamento de Borracha, Alpha Technologies, RPA 2000;
- Prensa hidráulica Carver Inc. 3851-0, com aquecimento elétrico;
- Prensa hidráulica Bovenau P15000, 15 ton;
- Cunhos de corte de corpos de prova – Parabor;
- Paquímetro Mitutoyo Dial Calipers, com sensibilidade de 0,01 mm;
- Micrômetro Peacock Upright Dial Gauge L-468, sensibilidade de 0,01mm.;
- Durômetro Shore, tipo A-2, The Shore Instrument and MFG Co. Inc.;
- Máquina Universal de Ensaio com célula de carga de 100 KgF, EMIC DL3000.

3.2. Métodos

A metodologia utilizada durante todo o estudo segue exemplificada resumidamente no diagrama apresentado na Figura 5, partindo desde o processamento para obtenção das diferentes composições não vulcanizadas, denominadas como “massas cruas” até os ensaios de caracterização das propriedades reométricas, reológicas, mecânicas, densidade relativa e densidade de ligações cruzadas dos materiais vulcanizados.

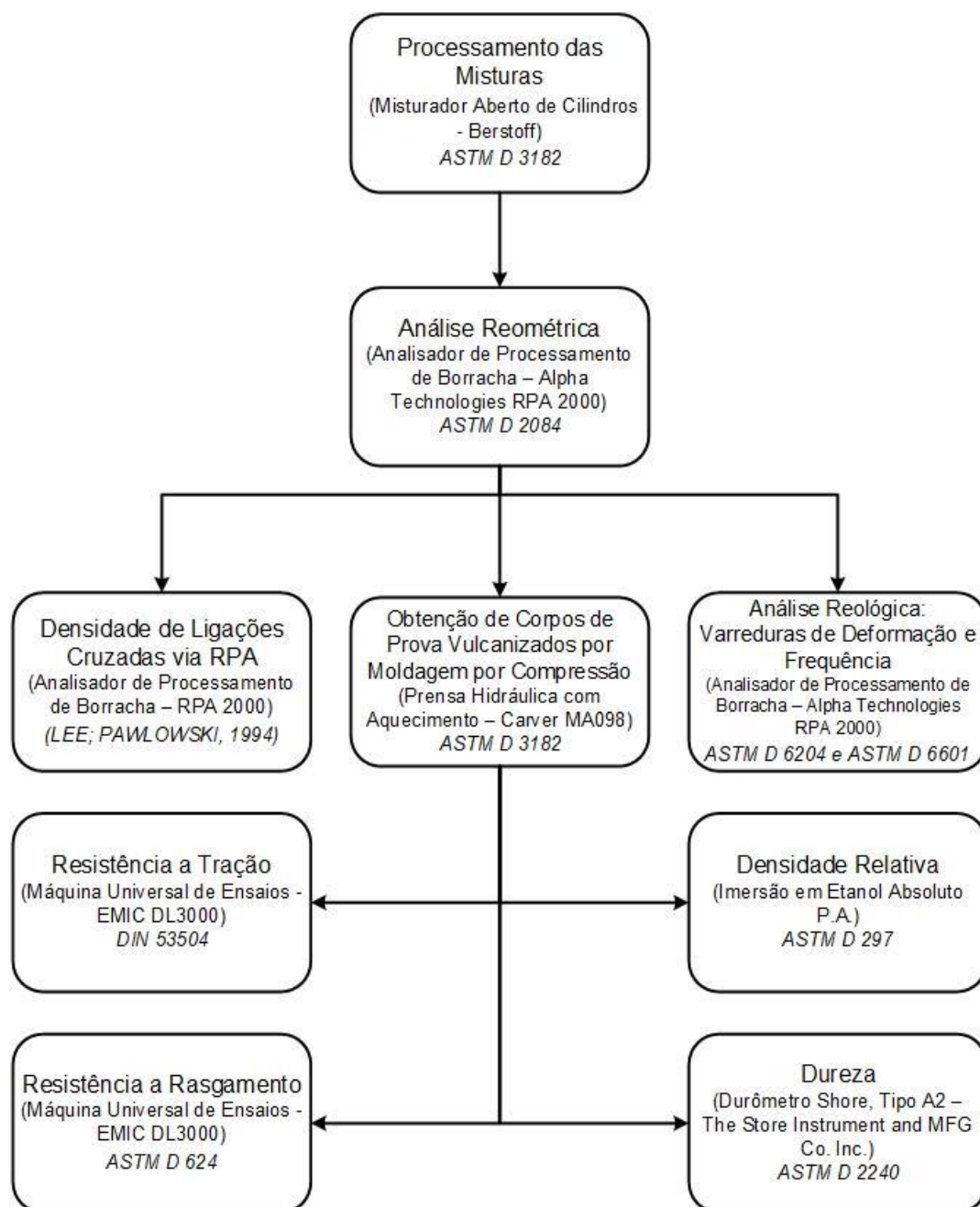


Figura 5: Diagrama das etapas envolvidas desde o processamento das composições cruas até os métodos de caracterização dos compostos vulcanizados.

3.2.1. Processamento das misturas

O processamento das misturas elastoméricas foi realizado em misturador aberto de cilindros (Figura 6), de acordo com a norma ASTM D3182-21A, em temperatura de 45°C (+/- 5°C) e velocidade dos rolos dianteiro e traseiro de 24 e 30 rpm, respectivamente, conferindo razão de fricção de 1,0:1,25. As diferentes composições foram formuladas e estão apresentadas na Tabela 3.

Ao todo foram feitas 6 composições, obtendo-se massas cruas (não vulcanizadas) diferenciadas da seguinte maneira:

- M-NR: 1 mistura com formulação base com matriz elastomérica 100% de borracha natural e os demais aditivos;
- M-NBR: 1 mistura com formulação base com matriz elastomérica 100% de borracha nitrílica e os demais aditivos;
- M-X (NR+NBR): 4 misturas com formulação base com matriz elastomérica composta por 50% em massa de borracha natural, 50% de borracha nitrílica e os demais aditivos.

Para as misturas M-X (sendo X um número variando de 1 a 4 para diferenciar e facilitar a identificação) foram realizados os seguintes procedimentos com diferentes ordens de adição e incorporação dos aditivos aos diferentes elastômeros da matriz elastomérica:

- M-1: inicialmente foi mastigada a NR, de modo a preparar uma massa elastomérica matriz para recebimento dos demais aditivos com exceção do acelerador. Após incorporação completa, a borracha nitrílica foi adicionada à massa obtida e então foi adicionado o acelerador;
- M-2: inicialmente foi mastigada a NBR, de modo a preparar uma massa elastomérica matriz para recebimento dos demais aditivos com exceção do acelerador. Após incorporação completa, a borracha natural foi adicionada à massa obtida e então foi adicionado o acelerador;
- M-3: neste método, com exceção do acelerador, foram incorporados, separadamente, metade das quantidades dos aditivos à NR e a outra metade ao NBR, obtendo-se duas massas distintas, cada uma contendo 50% de cada um dos aditivos. Essas massas foram misturadas e finalmente foi incorporado o acelerador;
- M-4: inicialmente foram mastigadas e misturadas NR e NBR, de modo a preparar uma massa elastomérica matriz para recebimento dos demais aditivos.



Figura 6: Misturador aberto de cilindros Berstoff, utilizado no processamento das composições elastoméricas.

Tabela 3: Formulação utilizada para obtenção das composições elastoméricas.
 Fonte: Adaptado de Abreu Junior, H. M. B. A. et al., 2010.

Componente	Quantidade (phr)		
Borracha Natural (NR)	100,0	0,0	50,0
Borracha Nitrílica (NBR)	0,0	100,0	50,0
Ácido Esteárico	2,0	2,0	2,0
Óxido de Zinco	3,0	3,0	3,0
Enxofre	1,5	1,5	1,5
Irganox 1010	2,5	2,5	2,5
Acelerador (ZDEC)	1,67	1,67	1,67

3.2.2. Análise reométrica e obtenção dos parâmetros de cura

Os reômetros de disco oscilatório, ou curômetros, são capazes de realizar testes de cura fixando-se a temperatura, frequência e deformação, sendo avaliados ao longo do tempo os torques elástico e viscoso e também os torques mínimo, máximo, tempo de scorch e tempo de vulcanização (SCHRAMM, 1994; GUERRA; et. al., 2014).

Nesta etapa, as diferentes massas cruas obtidas foram analisadas em um reômetro de disco oscilatório, o Analisador de Processamento de Borracha (RPA) (Figura 7 A e B), de modo a avaliar o perfil de cura do material e possibilitar a obtenção de diferentes parâmetros reométricos. A análise do processo de vulcanização seguiu a norma ASTM D2084-19A, com frequência constante de 1,7 Hz, temperatura de 160°C e ângulo de oscilação de 1°. Os principais parâmetros obtidos com base na curva reométrica, ilustrada na Figura 8, são:

- ts_1 – tempo de pré-cura: também conhecido como tempo de segurança ou *scorch*, é o tempo inicial no qual ainda não há uma formação significativa de ligações cruzadas entre as cadeias elastoméricas. É o tempo necessário para que se note o aumento de 1 dN*m em relação ao torque mínimo;
- t_{90} – tempo ótimo de cura: tempo ótimo de vulcanização, sendo o tempo necessário para que se tenha a formação de 90% das ligações cruzadas;
- M_L – torque mínimo: relaciona-se com a exigência mínima oferecida pelo material às oscilações promovidas pelo disco do reômetro. Pode-se associar, também, à viscosidade do material e facilidade de processamento dele;
- M_H – Torque máximo: relaciona-se à resistência máxima oferecida pelo material às oscilações do disco do reômetro, podendo auxiliar no entendimento da contribuição das ligações cruzadas na rigidez final do material vulcanizado;
- ΔM – variação de torque: é a diferença entre os valores de torque máximo e mínimo, em que se tem a formação máxima de ligações cruzadas. Logo, este parâmetro se relaciona com a quantidade/densidade de ligações cruzadas formadas;

- CRI – Índice de Velocidade de Cura – parâmetro relacionado à inclinação da curva de cura, permitindo avaliar a velocidade com a qual o processo de vulcanização ocorre.



Figura 7: A) Analisador de processamento de borracha – RPA (Rubber Process Analyzer) e B) representação da câmara interna de análise.
 Fonte: Adaptado de Alpha Technologies.

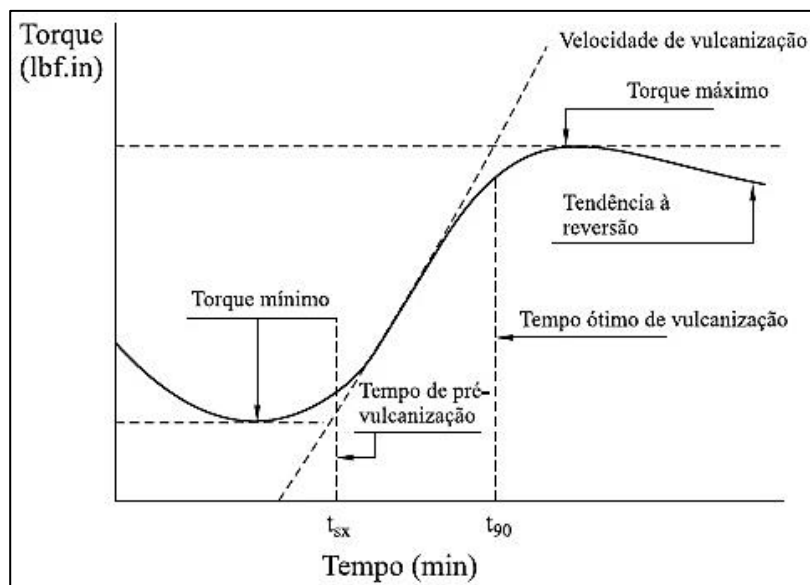


Figura 8: Curva ilustrativa para representar uma curva reométrica padrão e os respectivos parâmetros referentes ao processo de vulcanização.
 Fonte: (GUERRA; et. al., 2004).

3.2.3. Moldagem por compressão e obtenção dos corpos de prova

Considerada uma das técnicas mais antigas para a produção de artefatos poliméricos, a moldagem por compressão envolve a submissão de um material deformável a pressão e aquecimento entre duas partes de um molde, de modo a promover a cura em seu interior e se obter uma peça após a remoção. As temperaturas comumente utilizadas podem variar de 140 a 200°C, as pressões de 20 a 700 bar e os tempos de cura, para artefatos de borracha, variam principalmente em função da espessura da peça a se obter no molde. O processo consiste basicamente nas seguintes etapas: preparação do material, aquecimento prévio dos moldes, preenchimento da cavidade do molde com o material, cura no molde e remoção da peça, como pode ser visto na Figura 9 (MALKIN; ISAYEV, 2017).

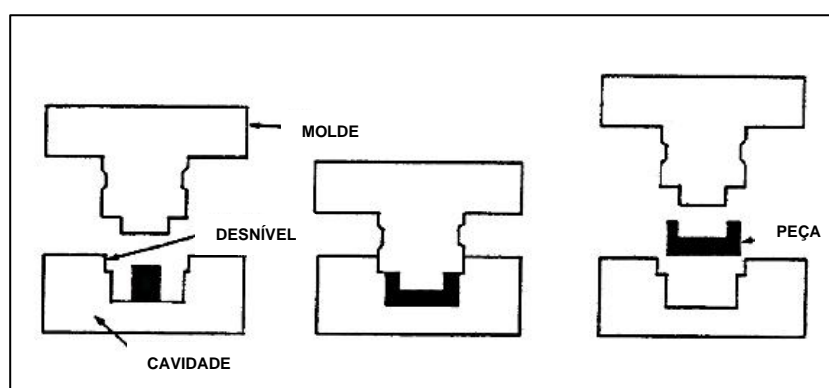


Figura 9: Ilustração do fluxo do material no interior do molde durante a moldagem por compressão.

Fonte: Adaptado de MALKIN; ISAYEV, 2017.

A vulcanização da borracha crua, obtida após processamento e incorporação dos componentes da formulação ao elastômero, foi realizada através da moldagem por compressão. Com auxílio de uma prensa hidráulica com aquecimento elétrico (Figura 10-A) e de moldes adequados (Figura 10-B e C), a borracha foi submetida a temperatura de 160 C° e pressão de 7 t durante o tempo ótimo de cura obtido na análise reométrica. Durante o procedimento, uma amostra da mistura crua é colocada na cavidade dos moldes e levada à prensa sob aquecimento e pressão constantes. Antes da contagem do tempo de vulcanização, é realizado um processo de degasagem com o objetivo principal de eliminar possíveis gases acumulados na mistura, evitando a formação de bolhas no interior da massa e garantindo a integridade do material vulcanizado obtido. Esse procedimento foi realizado em conformidade com a norma ASTM D3182-21A.

Para obtenção dos corpos de prova, as placas de borracha moldadas foram submetidas ao corte com auxílio de uma prensa hidráulica sem aquecimento (Figura 11) e com os respectivos cunhos de corte referentes aos modelos dos ensaios mecânicos a serem realizados. Uma vez de posse dos corpos de prova, estes tiveram suas dimensões mensuradas com auxílio de paquímetro digital e micrômetro.



Figura 10: A) Prensa Hidráulica Carver com aquecimento elétrico; B e C) Moldes utilizados para vulcanização de placas elastoméricas a partir das quais serão cortados corpos de prova para ensaios mecânicos padrão ASTM e DIN, respectivamente resistência a rasgamento e resistência a tração.



Figura 11: Prensa hidráulica Bovenau sem aquecimento.

3.2.4. Densidade Relativa

A densidade relativa é uma propriedade que associa a densidade de uma substância desejada com uma substância de referência (em geral, a água). Também é citada como gravidade específica, apesar de já ser um termo menos

utilizado e mais obsoleto. Neste método, é determinada a densidade relativa à outra substância, observando a ação das forças gravitacionais devido ao deslocamento do líquido de referência, expressando-se, por conveniência, em unidades de massa. É também um parâmetro útil para realizar a conversão de uma base de volume para uma base de peso (RODGERS, 2016; BROWN, 2018). Um exemplo de densidades específicas de diferentes elastômeros pode ser visto conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4: Densidade específica de alguns elastômeros.

Fonte: Adaptado de SIMPSON, 2002.

Elastômero	Gravidade específica
Borracha acrílica	1,10
Borracha butílica	0,91
Borrachas fluorcarbonada	1,41 – 1,86
Borracha natural	0,92 – 0,93
Borracha nitrílica	0,95 – 1,00
Borracha de polibutadieno	0,91 – 0,93
Borracha de estireno-butadieno	0,94

Com a finalidade de determinar a densidade das composições vulcanizadas obtidas, a norma ASTM D297-15R19 foi utilizada. Neste procedimento experimental busca-se determinar o peso de uma pequena amostra do vulcanizado tanto no ar como imersa em álcool etílico. Com auxílio da Equação 1 torna-se possível estimar o valor da densidade do material.

$$\rho = \frac{\rho_{ETANOL} \times m_{AR}}{m_{AR} - m_{ETANOL}} \quad \text{Equação (1)}$$

Onde:

- ρ – densidade relativa da amostra (g/cm³);
- ρ_{ETANOL} – densidade do etanol na temperatura do ensaio (g/cm³);
- m_{AR} – massa da amostra no ar (g);
- m_{ETANOL} – massa da amostra no etanol (g).

3.2.5. Resistência ao rasgamento

Em um ensaio de rasgo há uma aplicação de força de maneira não uniforme, sendo concentrada em uma falha deliberada ou descontinuidade acentuada do corpo de prova. A partir desta descontinuidade, esta força aplicada para promover o rasgamento irá variar de acordo com a geometria e natureza do corpo de prova. Em geral, as peças do teste de rasgo são presas em suas extremidades e esticadas até a ruptura de sua estrutura (BROWN, 2018).

Com base na norma ASTM D624-00R20, foi realizado o ensaio de resistência ao rasgamento dos materiais vulcanizados, previamente cortados e mensurados (utiliza-se a espessura do corpo de prova na região da ruptura), na máquina universal de ensaios (Figura 12). O cunho utilizado e o respectivo corpo de prova (modelo tipo C) obtido podem ser vistos na Figura 13. Neste ensaio, seguiu-se os parâmetros conforme a norma citada, célula de carga de 100 kgf e estiramento longitudinal, no sentido da orientação das cadeias elastoméricas ao serem retiradas do misturador. Foram utilizados 5 corpos de prova por composição e foi tomado o valor mediano como resultado.



Figura 12: Máquina Universal de Ensaio – EMIC DL3000.



Figura 13: Cunho e corpo de prova (tipo C) de rasgamento – ASTM D624.

3.2.6. Resistência à tração

A resistência à tração é determinada aplicando-se às extremidades de um material um estiramento até que ocorra a ruptura do mesmo, sendo definida a resistência à tração como a força requerida para gerar essa quebra, dividida pela área da seção transversal deste material (CARRAHER, 2017).

De acordo com as especificações da norma DIN 53504, o ensaio de resistência à tração foi realizado também na máquina universal de ensaios. Os corpos de prova foram previamente cortados e mensurados, sendo necessárias as medidas de largura e espessura para cálculo da área da região de ruptura. O cunho utilizado, assim como o corpo de prova obtido, é representado pela Figura 14. Os parâmetros de ensaio utilizados foram velocidade de separação das garras de 200 mm/min, célula de carga de 100 kgf e estiramento longitudinal. De forma análoga ao ensaio de rasgamento, foram utilizados 5 corpos de prova e a mediana foi tomada para seleção do corpo de prova significativo para cada composição.



Figura 14: Cunho e corpo de prova de tração – DIN 53504.

3.2.7. Dureza

O termo dureza é relativo à resistência a deformação local sendo mensurada como a facilidade/dificuldade de um determinado material ser riscado, danificado, cortado, perfurado ou desgastado mediante contato com outro. Tal propriedade pode ainda estar relacionada a propriedades como resistência ao escoamento e o módulo elástico do material. Muito usado para medição de dureza, o durômetro shore é um instrumento simples e de fácil manuseio, mensurando a resistência de um material à perfuração de uma agulha arredondada (CARRAHER, 2017).

De acordo com a norma ASTM D2240-15R21, o ensaio de dureza foi realizado para todas as 6 composições elastoméricas. Corpos de prova foram empilhados de modo a se obter a espessura de 6,25mm pedida pela norma. Com isso, para cada composição foram aferidas 5 medidas de dureza, em diferentes pontos da amostra, com auxílio do durômetro (Figura 15) em escala shore A, alternando-se a ordem de empilhamento para se obter aferições das superfícies

de corpos de prova distintos. A mediana das medidas foi utilizada como resultado para a composição em análise.



Figura 15: Durômetro para elastômeros em escala Shore A.

3.2.8. Varredura de Deformação

Objetivando uma avaliação do comportamento reológico das composições, foram utilizadas as normas ASTM D6204-19A, para reologia de elastômeros não curados, e ASTM D6601-19, para reologia de elastômeros curados. Deste modo, foi realizada uma varredura de deformação de uma mostra da borracha crua obtida após o processamento, variando-se a deformação de 0,7 a 100%, a temperatura de 60°C e frequência constante de 1 Hz. Tal procedimento envolveu 3 etapas sendo uma varredura do material não curado nas condições citadas, um intervalo para cura do material na temperatura de 160°C durante o tempo ótimo de cura previamente obtido e seguindo para uma varredura do material vulcanizado.

3.2.9. Varredura de Frequência

De modo similar a varredura de deformação é baseada nas mesmas normas ASTM utilizadas na varredura de deformação, o comportamento reológico das composições foi avaliado por varredura de frequência. Neste ensaio variou-se a frequência de 0,03 a 33 Hz, sob deformação constante de 1° e temperatura de 60°C. De forma análoga, porém nas condições citadas, o ensaio foi realizado em 3 etapas: varredura do material não curado, cura e varredura do material curado.

3.2.10. Densidade de ligações cruzadas via RPA

Como alternativa ao ensaio de densidade de ligações cruzadas por inchamento em solvente, utilizou-se o método para avaliação da densidade de ligações cruzadas com uso do RPA. Tal método é descrito em trabalhos anteriores de Lee et. al. (1994), Chattaraj et. al. (1997) e Pechurai et. al. (2009), sendo os cálculos e considerações utilizados citados abaixo.

Para o método utilizado, considerou-se que o grau de reticulação final de um material vulcanizado (X_{TOT}) é equivalente a soma das contribuições provenientes da estrutura inicial do elastômero (X_{INI}), ou seja, ligações físicas estruturais relacionadas aos emaranhamentos e nós físicos e da contribuição química (X_{QUI}) associada diretamente à formação das ligações cruzadas após o processo de vulcanização. Com isso, tem-se a Equação 2:

$$X_{TOT} = X_{INI} + X_{QUI} \quad \text{Equação (2)}$$

Por meio das análises no RPA, é possível a obtenção dos módulos elásticos tanto do material curado como do material não curado. Com isso, conforme observado nos estudos citados e realizando uma associação com a equação de Flory, obtém-se o grau de reticulação total e o grau de reticulação inicial, conforme explicitado nas equações 3 e 4, respectivamente:

$$X_{TOT} = \frac{G'_{0,5Hz}}{2*RT} \quad \text{Equação (3)}$$

$$X_{INI} = \frac{G'_{5Hz}}{2*RT} \quad \text{Equação (4)}$$

Sendo, portanto, G' a 0,5 Hz o módulo elástico mensurado após a cura em uma baixa frequência de modo a conferir o módulo na região de platô ou equilíbrio, obtida após a formação da rede reticulada completa, e G' a 5Hz o módulo medido antes da realização da vulcanização, mensurado a uma frequência maior, em função da estrutura de emaranhamentos e nós físicos da estrutura desorganizada de um elastômero não vulcanizado, considerando uma região de platô de uma estrutura elastomérica precursora de uma rede reticulada.

Ao relacionar as Equações 2, 3 e 4, obtém-se a densidade de ligações cruzadas (X_{QUI}) que é justamente a contribuição química obtida através do processo de vulcanização, sendo o grau de reticulação total descontado do grau de reticulação inicial, conforme a Equação 5:

$$X_{QUI} = \frac{G'_{0,5Hz}}{2*RT} - \frac{G'_{5Hz}}{2*RT} \quad \text{Equação (5)}$$

Este método mostra-se interessante uma vez que não necessita da utilização de solventes apropriados como na técnica de determinação de densidade de ligações cruzadas por inchamento, evitando o manejo e gasto deles, além de ser uma técnica de fácil realização e obtenção relativamente rápida de resultados.

4. Resultados e Discussão

4.1. Parâmetros reométricos

Esta análise teve como principal objetivo avaliar a influência da ordem de incorporação de cada componente da formulação utilizada sobre a vulcanização, a 160°C, das diferentes composições de borracha natural e borracha nitrílica, tanto puras (M-NR e M-NBR) como nas misturas com 50% de NR e 50% de NBR em termos mássicos (M-X). Deste modo, todos os principais parâmetros de cura foram analisados sendo expressos pela curva reométrica na Figura 16 e pelos parâmetros reométricos na Tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros reométricos das composições vulcanizadas a 160°C.

Composição	t_{S1} (min)	t_{90} (min)	M_L (dN*m)	M_H (dN*m)	ΔM (dN*m)	CRI (1/min)
M-NR	1,04	1,64	0,41	7,42	7,01	166,67
M-NBR	1,56	4,89	1,15	14,33	13,18	30,03
M-1	1,04	1,92	0,53	8,67	8,14	113,64
M-2	1,01	2,70	0,85	10,20	9,36	59,17
M-3	1,02	1,87	0,48	8,45	7,97	117,65
M-4	1,01	1,85	0,69	9,79	9,10	119,05

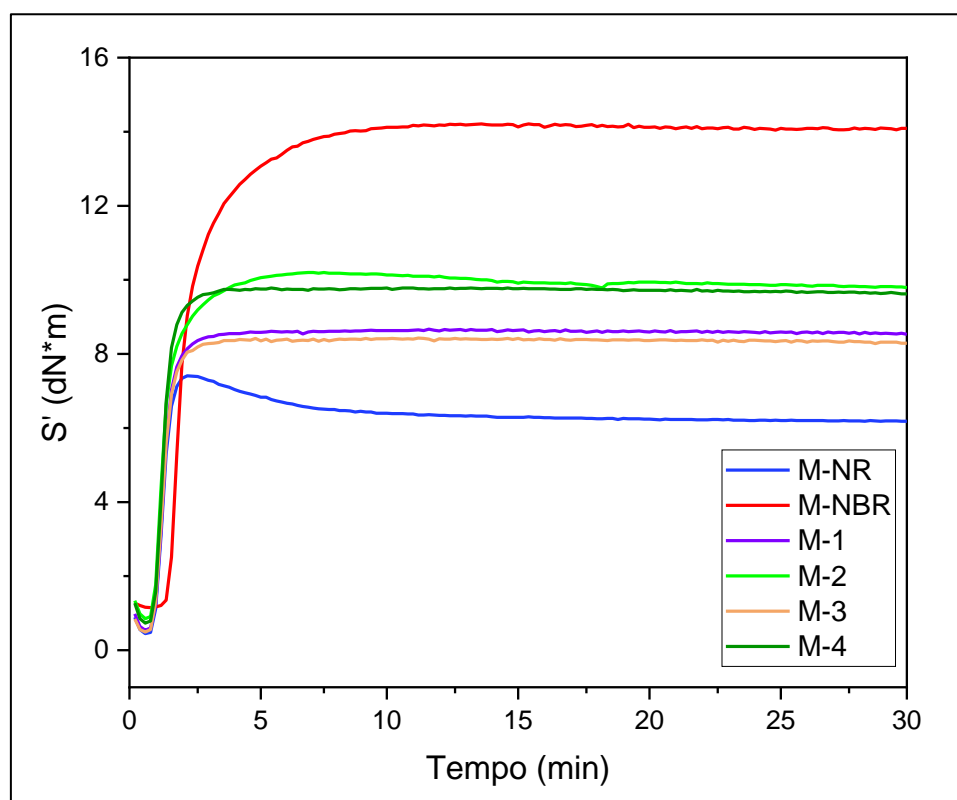


Figura 16: Curva reométrica de Torque x Tempo do processo de vulcanização das composições, a 160°C.

Quanto às composições puras notam-se valores mais elevados de torque máximo atingidos pela borracha nitrílica em comparação com a borracha natural.

Além disto, tem-se que após cura completa a NBR permanece em um estado de platô quanto a seu torque máximo, mesmo permanecendo sob aquecimento e deformação até o fim do ensaio de 30 min. O mesmo, não ocorre com a borracha natural na qual pode-se observar uma queda de torque após atingir a cura completa. Isto ocorre, pois a borracha natural sofre um efeito termo oxidativo, com início de degradação quando mantida sob temperaturas elevadas por tempo superior ao seu tempo ótimo de cura.

Pode-se observar também que após o início do aquecimento das amostras, a borracha natural tem uma redução mais acentuada do torque mínimo, ou seja, sofre uma maior redução na viscosidade, quando comparada à borracha nitrílica. Com base nos valores de torques mínimo e máximo, tem-se então um “*gap*” que representa o processo de formação de ligações cruzadas no qual é possível sugerir que a NBR possui uma maior tendência à formação de ligações cruzadas já que a variação de torque é maior que no caso da NR.

Ao se observar a reometria com base nos tempos de processo, o tempo necessário para iniciação da vulcanização é inferior na composição de NR pura quando comparada a NBR, como observado pelo menor valor de ts_1 . Nota-se também uma maior velocidade de cura para a composição de NR o que pode ser confirmado tanto pelo tempo ótimo de cura menor como pelo índice de velocidade de cura muito superior ao da composição de NBR. Isso se justifica pela grande quantidade de insaturações ao longo das cadeias da borracha natural, tornando-a muito mais reativa do que a borracha nitrílica.

Comparando as composições de M-X, observou-se que a composição M-2 (inicialmente foi mastigada a NBR, de modo a preparar uma massa elastomérica matriz para recebimento dos demais aditivos com exceção do acelerador. Após incorporação completa, a borracha natural foi adicionada à massa obtida e então foi adicionado o acelerador) apresentou maiores valores de torque mínimo, máximo e variação de torque, indicando que tal método estimulou a cura na fase de NBR, justificando tal comportamento nestes aspectos com base no comportamento da NBR pura.

A composição M-4 (inicialmente foram mastigadas e misturadas NR e NBR, de modo a preparar uma massa elastomérica matriz para recebimento dos demais aditivos) no entanto, mostrou comportamento similar ao M-2 em relação ao torque máximo e a variação do torque, indicando que em tal método há favorecimento da vulcanização na fração de NBR em virtude da diferença de polaridade entre as borrachas (NBR mais polar que a NR) e, conseqüentemente, maior afinidade do acelerador ZDEC, que é de caráter polar, pela borracha nitrílica.

Os métodos M-1 (inicialmente foi mastigada a NR, de modo a preparar uma massa elastomérica matriz para recebimento dos demais aditivos com exceção do acelerador. Após incorporação completa, a borracha nitrílica foi adicionada à massa obtida e então foi adicionado o acelerador) e M-3 (neste método, com exceção do acelerador, foram incorporados, separadamente, metade das quantidades dos aditivos à NR e a outra metade ao NBR, obtendo-se duas massas distintas, cada uma contendo 50% de cada um dos aditivos. Essas massas foram misturadas e finalmente foi incorporado o acelerador)

apresentaram menores valores de torque máximo em relação às outras misturas M-2 e M-4, indicando que a cura foi menos favorecida na fase da borracha nitrílica, apresentando uma tendência a valores mais próximos aos da borracha natural. É preciso destacar que a adição de 50% de NBR favoreceu um comportamento de estabilidade térmica pós-cura em todas as composições M-X, evitando o efeito de termo-degradação sofrido pela NR e não sendo influenciado pelo método de adição utilizado.

Quanto aos parâmetros de tempo do processo de cura, todas as composições M-X apresentaram tempos de pré-vulcanização (t_{s1}) similares à NR pura. Todavia quanto ao tempo ótimo de cura e o índice de velocidade de cura, as misturas M-1, M-3 e M-4 apresentaram valores mais próximos aos da NR ao passo que a mistura M-2 apresentou um valor mais intermediário, tomando as misturas puras como referência. Logo, nota-se que apesar da alta reatividade da borracha natural, é possível promover uma competição nas reações de reticulação de modo a promover estímulos para que o sistema de cura reaja também na fase de borracha nitrílica quando misturadas, gerando influência direta nas propriedades reométricas.

4.2. Densidade Relativa

A partir dos resultados de densidade relativa, torna-se possível estabelecer uma relação entre os valores de massa e volume, permitindo assim precisar valores de custo e produção. Os valores referentes à densidade obtida para cada composição seguem descritos na Tabela 6. Nota-se que mesmo para as composições puras, a densidade tanto da NR como da NBR, para a formulação utilizada, apresenta valores muito próximos. O mesmo ocorre para as suas misturas M-X (M-1, M-2, M-3, M-4). O que era esperado, já que se trata de uma mesma formulação. A variação apenas do modo de processamento por meio de mudanças na ordem de incorporação dos componentes não gera influência nesta propriedade. Nota-se que os valores de densidade para as misturas M-X são intermediários às densidades das composições com as borrachas puras.

Tabela 6: Densidade relativa das composições.

	ρ_{RELATIVA} (g/mL)	Desv. Pad.
M-NR	0,9429	0,0004
M-NBR	0,9951	0,0003
M-1	0,9670	0,0020
M-2	0,9674	0,0031
M-3	0,9465	0,0083
M-4	0,9683	0,0010

4.3. Resistência ao rasgamento

Em relação à resistência ao rasgamento, pode-se observar na Tabela 7 que a borracha natural apresentou valor significativamente mais alto quando comparada à borracha nitrílica. Este ensaio é realizado mediante a submissão do corpo de prova a um estiramento longitudinal, com propagação do rasgo ocorrendo na região angular, perpendicularmente ao comprimento do corpo de

prova. Já para as misturas M-X, todos os resultados são intermediários aos das borrachas puras, podendo-se notar pouca variação entre os valores obtidos respeitando-se os valores de desvio padrão. Entretanto, tem-se uma tendência de melhores resultados para as misturas M-1 e M-2 que incorporam os componentes da formulação a uma das borrachas puras, NR na mistura M-1 e NBR na mistura M-2, antes de se misturar o segundo elastômero.

Tabela 7: Resistência a rasgamento das diferentes composições.

Composição	Força/Espessura (N/mm)
M-NR	23,50 ± 1,60
M-NBR	11,99 ± 2,41
M-1	17,93 ± 1,62
M-2	18,66 ± 1,63
M-3	15,91 ± 1,21
M-4	16,32 ± 1,39

Entre as 4 composições com mistura das duas borrachas, observa-se que o maior valor foi dado por M-2. Esta mistura foi feita com os aditivos, exceto o acelerador, sendo adicionados ao NBR antes da adição da outra borracha, NR. Dessa forma os agentes de vulcanização, enxofre, ácido esteárico e óxido de zinco, foram dispersos na matriz NBR facilitando a vulcanização desta fase.

4.4. Resistência à tração

Ao se analisar tanto a Tabela 8 como a curva de Tensão x Deformação na Figura 17, pode-se perceber de forma clara a diferença entre as propriedades da borracha natural e borracha nitrílica. A primeira apresentou mais alta capacidade de alongamento atingindo altos valores de tensão no momento da ruptura (resistência a tração). Ao analisar as misturas M-X, nota-se que as misturas M-2 e M-4 atingiram maiores valores de alongamento e tensão na ruptura, enquanto M-1 e M-3 apresentaram menores valores, porém superiores a M-NBR e de comportamento similar às demais misturas.

A borracha natural, em geral, demonstra grande capacidade de alongamento e bons valores de módulo elástico. Isso ocorre devido a estrutura desse elastômero ser extremamente regular, permitindo que em temperaturas muito baixas ou sob exigências mecânicas de estiramento no sentido de suas cadeias, haja um processo de cristalização que acarreta num enrijecimento estrutural e, conseqüentemente, dando uma maior resposta mecânica sob este tipo de deformação aplicada ao material. Uma vez que o estiramento não seja realizado de forma muito rápida, as moléculas conseguem se reorganizar e evitar a perda da capacidade elástica em virtude do enrijecimento gerado pela cristalização. É devido a este efeito que a borracha natural apresentou melhores propriedades de tração do que a NBR diferentemente das avaliações reométricas nas quais a deformação aplicada e condições de temperatura são diferentes, não promovendo o efeito da cristalização da NR e acarretando uma menor resposta para os parâmetros de torque.

Tabela 8: Parâmetros obtidos da curva tensão x deformação para o ensaio de tração das diferentes composições.

Composição	Módulo a 100% (MPa)	Módulo a 300% (MPa)	Tensão na Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Energia na Ruptura (MPa)
M-NR	0,60 ± 0,02	1,20 ± 0,05	12,06 ± 0,57	703 ± 15	3168 ± 130
M-NBR	1,00 ± 0,01	-	1,97 ± 0,17	281 ± 17	576 ± 70
M-1	0,80 ± 0,02	1,90 ± 0,04	9,46 ± 1,03	530 ± 9	2203 ± 181
M-2	0,80 ± 0,01	1,70 ± 0,03	11,44 ± 0,62	559 ± 13	2538 ± 142
M-3	0,70 ± 0,02	1,60 ± 0,04	7,94 ± 0,33	524 ± 8	1888 ± 67
M-4	0,90 ± 0,03	1,90 ± 0,09	11,29 ± 0,81	540 ± 10	2616 ± 104

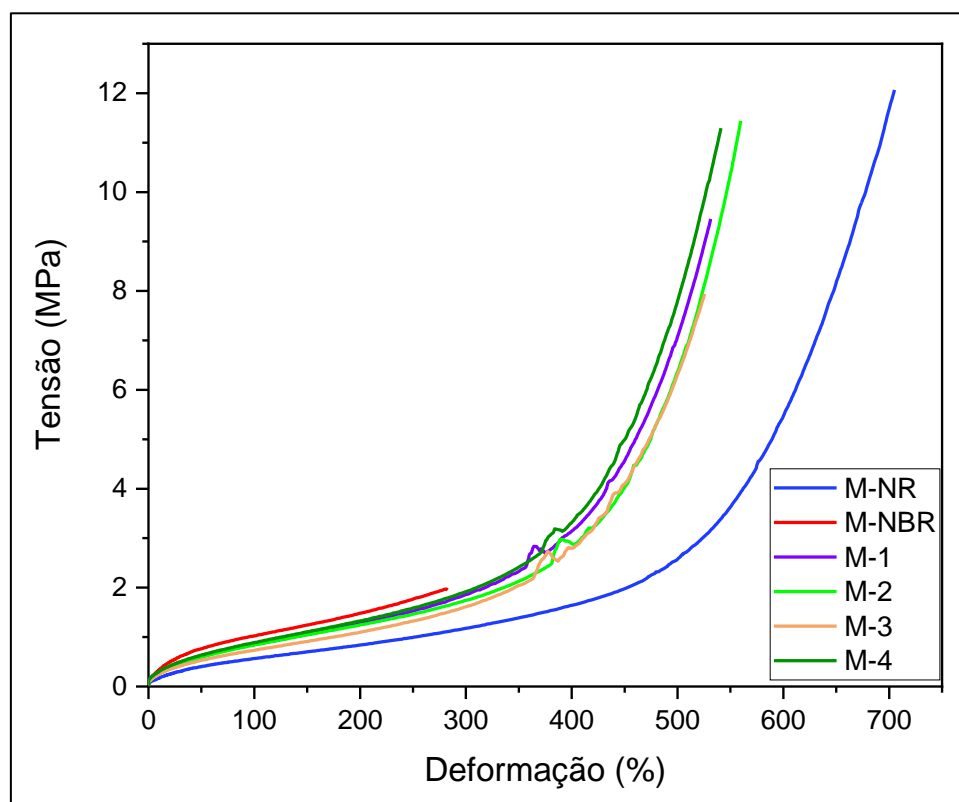


Figura 17: Curva de Tensão x Deformação das diferentes composições.

Uma vez que neste tipo de ensaio tem-se o foco voltado principalmente para a tensão e o alongamento no momento da ruptura, a composição M2 teve novamente um destaque quando comparada às demais, sendo a mistura que melhor conseguiu representar as ótimas propriedades do elastômero puro que teve melhor performance nesse ensaio, que foi a borracha natural.

4.5. Dureza

A dureza é uma propriedade mecânica que mede a resistência de um determinado material contra a penetração ou ao risco. A Tabela 9 associa a dureza no aspecto sensitivo com a escala Shore A, tornando possível a classificação do material. Conforme observado na Figura 18, nota-se que as composições puras de NR e NBR apresentam valores distintos de dureza, sendo a composição de NBR considerada como um material mais duro quando comparada à NR.

Tabela 9: Relação dureza sensitiva e dureza shore A.

Fonte: Adaptado de <https://www.ctborracha.com/>

Dureza (sensitiva)	Dureza (Shore A)
Muito macia	<40
Macia	40 – 60
Média	60 – 75
Dura	75 – 90
Muito dura	90 – 100

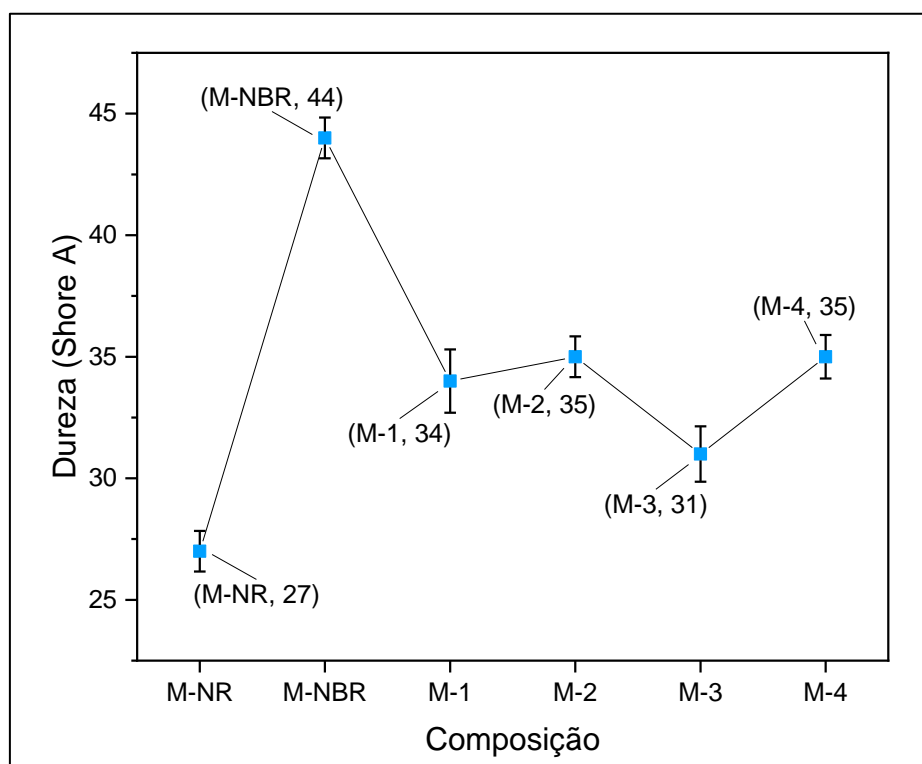


Figura 18: Dureza das diferentes composições.

Em relação às composições M-X, tem-se que valores intermediários em relação às composições puras foram obtidos. Com base nos valores apresentados e respectivos desvios padrão, não houve diferença significativa entre as composições, com exceção da composição M-3 que apresentou dureza inferior em relação à M1, M-2 e M-4. Logo, o modo de incorporação dos aditivos

ao longo do processo de mistura pouco influenciou sobre essa propriedade com base na composição da formulação empregada neste estudo, à exceção do modo utilizado em M-3.

Pode ser observado que as propriedades mecânicas se comportaram de maneira bem parecida. Os maiores valores para cada propriedade foram dados por M-2, sendo seguida de perto por M-4, e o menor valor foi apresentado por M-3. Pode-se imaginar que quando a vulcanização da NBR é estimulada, mais ligações cruzadas são formadas nesta fase, como pode ser visto pelo valor de ΔM (Tabela 5), fornecendo um incremento no valor da propriedade.

Observando novamente a Tabela 5, que mostra as propriedades reométricas, vê-se que a M-NR vulcaniza mais rápido ($t_{90} = 1,64$ min) que a M-NBR ($t_{90} = 4,89$ min). Dessa forma, considerando agora a mistura M-3, onde cada borracha recebe uma fração dos aditivos antes de serem misturadas, a fase formada por NR deve ter vulcanizado em um tempo bem menor que a fase NBR. Essa diferença em t_{90} teve uma influência negativa no comportamento da mistura pois quando a fase NBR começou a vulcanizar, a fase NR já estava vulcanizada e já começava a apresentar degradação, como pode ser visto na Figura 16. Como a NR possui propriedades superiores à NBR, sua degradação prejudica o comportamento final da mistura.

Pode-se notar que resultados que se associam a rigidez do material como módulo a 100%, dureza, torque máximo e diferença de torque (que se relaciona também com o grau de reticulação) corroboram-se entre si, refletindo a mesma tendência de resultados dentre as composições avaliadas. Ressaltando-se M-2 com os maiores valores obtidos e M-3 com os menores, sugerindo que o método utilizado em M-2 possivelmente foi mais eficiente na incorporação dos componentes, na distribuição das ligações cruzadas formadas e, conseqüentemente, impactando sobre as propriedades avaliadas.

4.6. Varredura de deformação

As Figuras 19 e 20 correspondem ao comportamento do módulo elástico em função do aumento da deformação aplicada às amostras de cada composição antes e após a cura, respectivamente. Nas regiões de menor deformação, pode-se dizer que o módulo elástico tende a ser maior conforme mais fortes forem as interações entre a matriz elastomérica e a organização da rede reticulada (após a cura), quando comparadas as diferentes composições.

Nota-se que há uma grande diferença entre as duas composições puras tanto antes como após a cura, com a NBR apresentando maior resposta do módulo elástico, sugerindo que a interação entre as cadeias e a formação de ligações cruzadas após a cura conferem uma maior resistência à ação de torção promovida pelos discos oscilatórios e sob aquecimento constante quando comparada a composição de NR pura.

Para as misturas de ambas as borrachas se observou que antes da cura (Figura 19), há diferenças entre os valores de G' em regiões de baixa e moderada deformação, tendendo a um comportamento mais similar à M-NR (composição de borracha natural pura) quando comparadas sob alta

deformação. As composições M-2 e M-4, apresentaram maiores valores de G' sugerindo que nestas composições houve uma maior interação das cadeias, apresentando um comportamento similar ao longo de toda faixa de deformação. As misturas M-1 e M-3 apresentaram menor G' diferenciando-se entre si principalmente a baixas deformações.

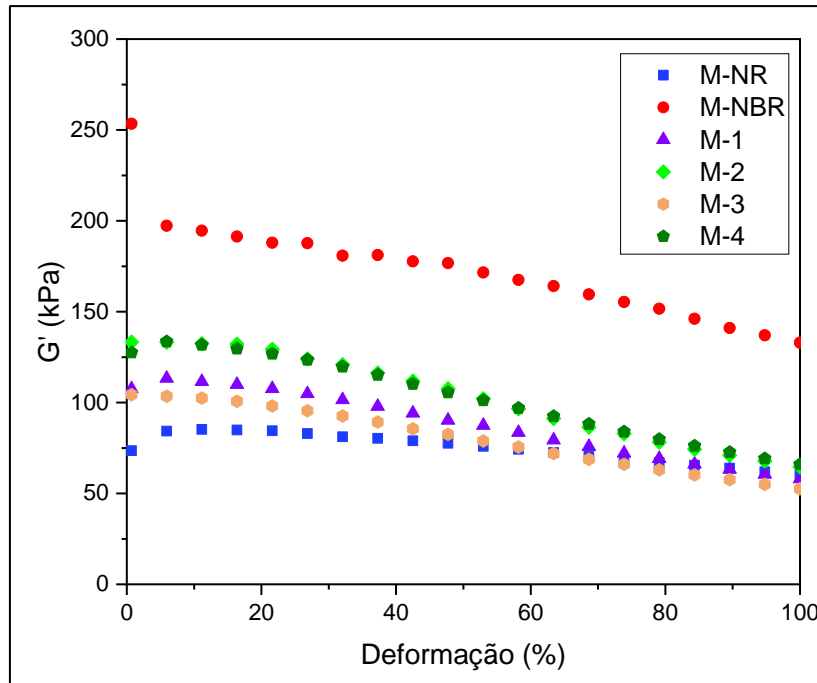


Figura 19: Varredura de deformação – curva de Módulo elástico (G') x Deformação, antes da cura.

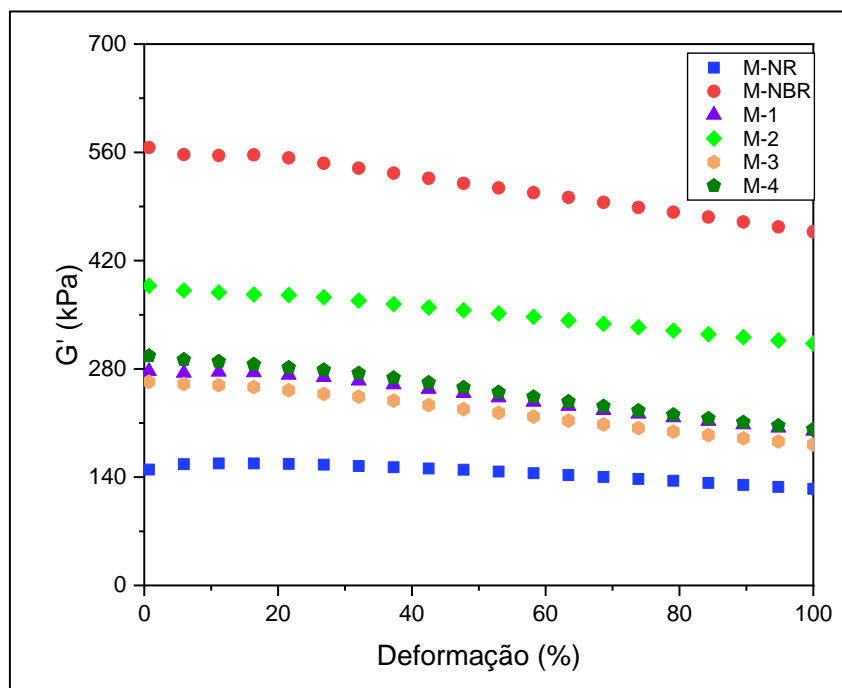


Figura 20: Varredura de deformação – curva de Módulo elástico (G') x Deformação, depois da cura.

Após a cura (Figura 20), notou-se que a composição M-2 destacou-se quanto ao módulo elástico em todas as faixas de deformação quando comparada às

demais misturas, que demonstraram comportamento similar entre si. Esta diferença sugere que na composição M-2 houve um favorecimento do sistema de cura utilizado, garantindo melhor formação de ligações cruzadas. Os métodos M-1 e M-4 apresentaram diferenças entre si também, mas principalmente a baixas deformações. Em regiões de médias pra altas deformações pode-se notar que a diferença entre seus módulos tende a cair ao ponto de ser pouco significativa, tendendo a apresentar a mesma resposta à solicitação de deformação. A composição M-3 apresentou o menor módulo em todas as regiões, desde baixas a altas deformações, sugerindo que provavelmente tenha sido o método que menos otimizou a formação de ligações cruzadas para a obtenção de maiores respostas à deformação empregada.

Logo, ao avaliar as diferentes composições por varredura de deformação, pode-se deduzir que o método de incorporação dos componentes da formulação proposta foi influente a ponto de haver diferenças significativas entre as propriedades, sendo notada principalmente uma maior influência sobre o processo de vulcanização e formação de ligações cruzadas.

4.7. Varredura de frequência

Na Figura 21, tem-se o gráfico da variação do módulo elástico em função do aumento da frequência da deformação promovida pelos discos oscilatórios do reômetro para cada uma das composições. Pode-se observar que os valores do módulo elástico (G') tendem a ser inferiores a baixas frequências, quando comparados a maiores frequências. Isso ocorre pois, com o aumento da frequência de aplicação da deformação, o tempo de relaxação das cadeias da rede reticulada é cada vez menor, proporcionando um módulo cada vez maior.

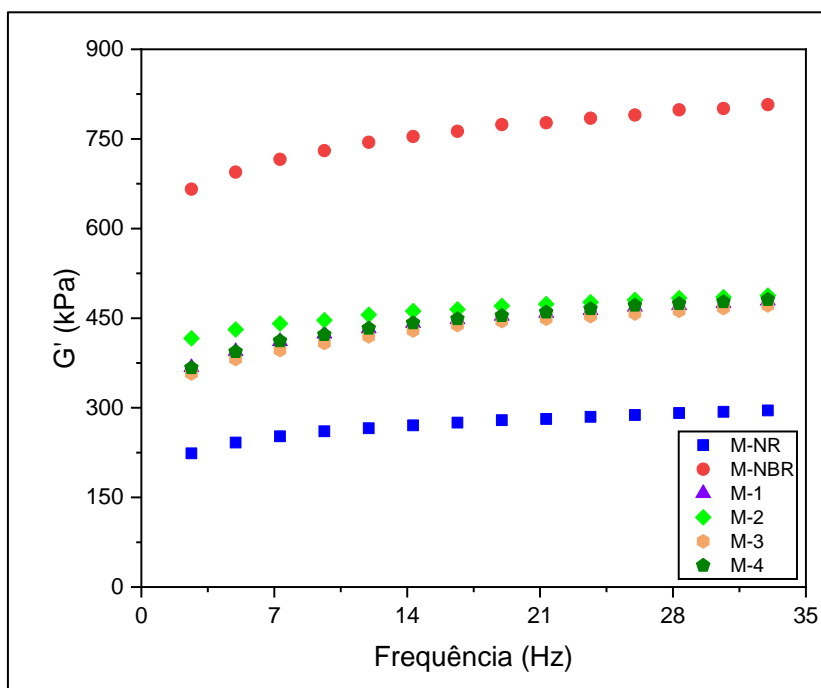


Figura 21: Varredura de frequência - curva de Módulo elástico (G') x Frequência, depois da cura.

Observa-se que as composições das borrachas puras (M-NR e M-NBR) apresentam valores bem distintos quanto a seus módulos, sendo a M-NBR a de

maior módulo. As misturas destas duas borrachas apresentaram, no entanto, valores intermediários para o módulo elástico. Não sugerindo, portanto, uma clara preferência do sistema de cura por uma fase específica. Entretanto, pode-se observar que ao se misturar os componentes do sistema de cura inicialmente apenas na borracha nitrílica (procedimento da mistura M-2), obteve-se, no comparativo direto apenas das misturas, maiores valores de módulo elástico muito provavelmente, por induzir o processo de cura na fase da NBR que possui maior valor de módulo em sua composição pura.

Nota-se também que, a diferença de módulo entre as misturas é menor quando se olha para maiores frequências. Ou seja, para maiores frequências, não há grande influência do método de incorporação empregado durante as misturas, enquanto para baixas frequências há relativamente maior influência. Vale ressaltar que maiores valores de módulo elástico podem sugerir uma melhor interação entre as matrizes elastoméricas e boa formação da rede de ligações cruzadas formada durante o processo de vulcanização.

Na Figura 22, observa-se o comportamento da viscosidade complexa em função da taxa de cisalhamento. Quanto à viscosidade, nota-se que a composição de borracha nitrílica pura apresentou maiores valores quando comparada à composição de borracha natural pura, a baixas taxas de cisalhamento, ao passo que a altas taxas, essa diferença foi reduzida. Nas misturas de ambas as borrachas, no entanto, o modo de incorporação dos componentes do sistema de cura não influenciou de forma significativa nesta propriedade mesmo a baixas taxas de cisalhamento.

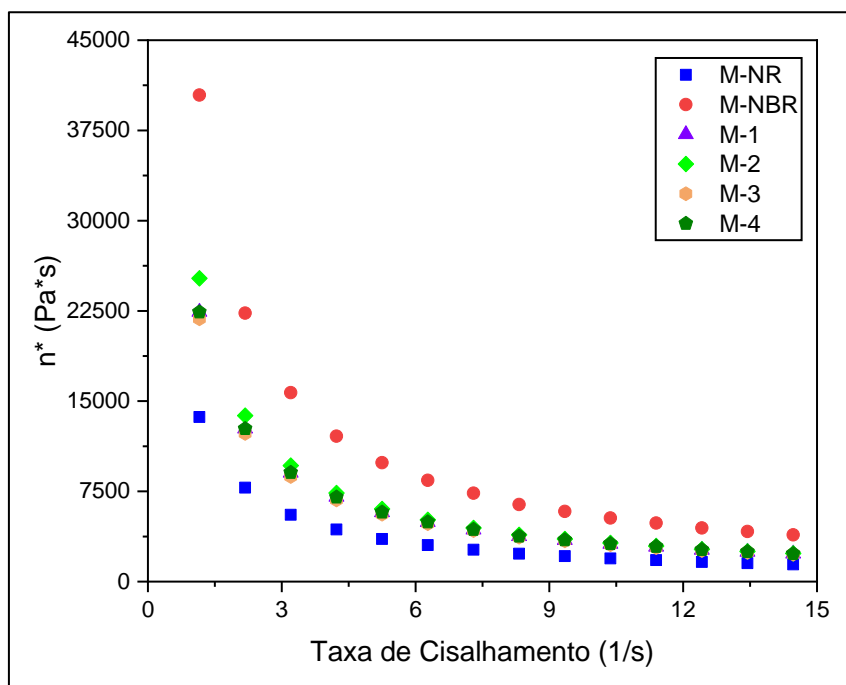


Figura 22: Varredura de frequência - curva de Viscosidade complexa (n^*) x Taxa de cisalhamento, depois da cura.

4.8. Densidade de ligações cruzadas

Através de análise reométrica, foi determinada a densidade de ligações cruzadas de cada uma das composições e o resultado pode ser observado na Figura 23. Nota-se uma grande diferença entre a densidade de ligações cruzadas de NBR e NR em composições puras, destacando-se a NBR com um maior grau de reticulação do que a NR. Ao se observar as composições M-X, com 50 % de cada borracha, NBR e NR, foi possível perceber a influência do modo de mistura sobre a capacidade de reticulação. Os valores encontrados foram superiores ao da NR, porém ainda inferiores aos da NBR. A composição M-2 mostrou maior grau de reticulação dos que as demais composições M-X, indicando, provavelmente que tal método influenciou e induziu melhor a formação de ligações cruzadas em ambas as fases da mistura com a formulação utilizada.

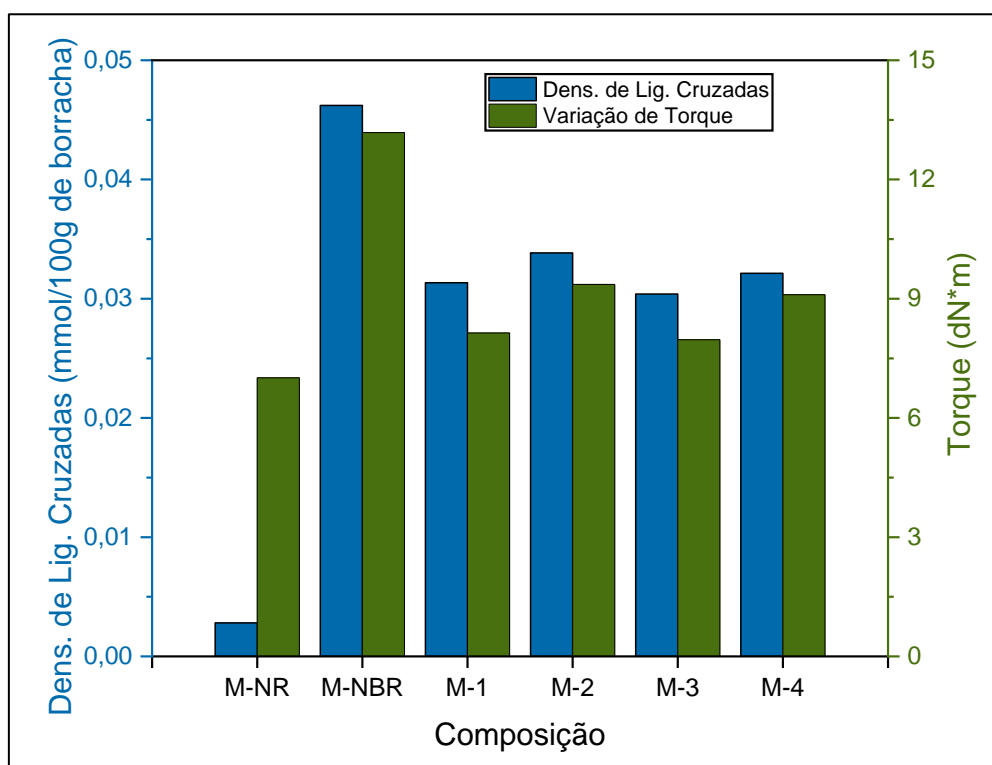


Figura 23: Gráfico de barras da densidade de ligações cruzadas das diferentes composições pelo método reométrico.

Sabe-se que a variação de torque é um importante parâmetro reométrico já que considera a diferença entre os torques mínimo e máximo obtidos a partir da curva reométrica e está relacionada ao grau de ligações cruzadas produzidas durante o processo de vulcanização. O torque mínimo representa o ponto de partida da vulcanização e o torque máximo o ponto final, ou seja, o aumento de torque nessa região é uma resposta direta à formação de ligações cruzadas. Com isso, pode-se relacionar tal valor com o grau de reticulação de um material. Portanto, nota-se que a densidade de ligações cruzadas mensurada é corroborada pelos valores de variação de torque obtidos inicialmente na análise reométrica.

5. Considerações Finais

A partir dos resultados obtidos e discussões realizadas no capítulo anterior foi possível chegar às seguintes conclusões:

- A redução dos torques mínimos nas misturas M-X (1:1 NR e NBR) sugerem melhor processabilidade adquirida devido à presença de NR, promovendo valores inferiores aos obtidos pela NBR pura;
- As composições M-X não apresentaram reversão como na composição da NR pura, sinalizando um efeito protetor em função da presença de NBR, que não sofre este efeito de termo degradação;
- A composição M-2 (inicialmente foi mastigada a NBR, de modo a preparar uma massa elastomérica matriz para recebimento dos demais aditivos, com exceção do acelerador; após incorporação completa, a borracha natural foi então adicionada à mistura e finalmente foi adicionado o acelerador) apresentou uma melhor segurança de processo referente aos tempos associados à vulcanização pois apresentou um maior valor no tempo de pré-cura diferentemente das outras misturas cujos valores deste parâmetro tendem a ser curtos devido à alta reatividade da NR;
- A propriedade física densidade relativa não foi influenciada em função do modo de preparo das misturas, sendo os valores das misturas M-X intermediários aos das composições puras, tendo a composição M-3 (com exceção do acelerador, foram incorporados, separadamente, metade das quantidades dos aditivos à NR e a outra metade ao NBR, obtendo-se duas massas distintas, cada uma contendo 50% de cada um dos aditivos; essas massas foram misturadas e finalmente foi incorporado o acelerador) apresentado valor levemente diferente, porém com maior desvio padrão, muito provavelmente em virtude de uma má distribuição dos aditivos ao longo das fases elastoméricas;
- Quanto às propriedades mecânicas, as misturas M-X, em relação a NR pura, apresentaram valores inferiores em resistência ao rasgamento, tensão na ruptura e alongamento, e valores superiores em módulos a 100 e 300% e dureza;
- Em comparação a NBR pura, em relação às propriedades mecânicas, as composições M-X apresentaram valores superiores em todos os parâmetros com exceção de módulo a 100% e dureza;
- Dentre as composições M-X, a composição M-2 apresentou os maiores valores em todos os aspectos mecânicos avaliados;
- Nas análises reológicas, as misturas M-X apresentaram resultados superiores à borracha natural pura e inferiores a NBR pura, provavelmente em função do efeito protetor da presença de NBR nas composições, preservando a NR mesmo em um ensaio sob aquecimento constante. Dentre todas as misturas, M-2 apresentou maiores resultados principalmente sob baixas taxas de deformação, frequência ou cisalhamento, tendendo a valores similares às demais composições M-X sob maiores taxas;
- A densidade de ligações cruzadas foi mais acentuada nas misturas M-X quando comparadas a NR pura e inferiores ao valor de NBR pura. A discrepância dos valores entre as composições puras deve-se, provavelmente, a fatores como a sensibilidade da NR à ação prolongada

do aquecimento constante (60°C) e a deformação promovida não ser um estiramento, que induz uma cristalização da estrutura da NR e possibilita uma otimização dos seus resultados (que é observado nos ensaios mecânicos de tração e rasgamento). No entanto, mais uma vez observa-se nas misturas, que a presença da fase NBR de algum modo oferece proteção à NR contra degradação;

- O modo de preparo apresentou grande influência sobre diferentes propriedades das composições propostas, mostrando-se a possibilidade de se adequar determinadas propriedades requisitadas sem alterar a formulação a ser utilizada. Ou seja, a fase na qual os diferentes componentes se distribuem ou são induzidos a serem incorporados tem forte ligação com os diferentes valores obtidos nas propriedades avaliadas;
- Ficou evidenciado na curva reométrica através da estabilidade do torque das composições M-X após a cura que a presença de NBR teve ação protetora sobre a fase NR, contra o efeito de reversão sofrido pela borracha natural sob aquecimento;
- A composição M-2 apresentou valores superiores na maioria dos resultados, sugerindo que a indução da cura na fase de NBR (devido a adição prévia dos aditivos na borracha nitrílica) favoreceu a vulcanização desta fase, além de garantir uma ação protetora da fase NR, sem impedir uma ótima vulcanização nesta fase também, causando uma sinergia e obtenção de ótimos resultados.

6. Referências Bibliográficas

Abreu Junior, H. M. B.; NUNES, R. C. R.; VISCONTE, L. L. Y. Misturas NR/SBR: influência da composição e do modo de preparação sobre propriedades mecânicas e reométricas. *Polímeros* [online]. v. 20, n. 1, 2010. p. 1 - 5. <Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282010005000008>>.

AKAY, M. *Introduction to polymer science and technology*. Bookboon, 2015. p.124

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 2084-19A: Standard test methods for rubber properties: Vulcanization using oscillation disk cure meter, West Conshohocken, 2019.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 3182-21A: Standard practice for rubber — Materials, equipments and procedures for mixing standard compounds and preparing standard vulcanized sheets., West Conshohocken, 2021.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 6204-19A: Standard test method for rubber properties – measurement of unvulcanized rheological properties using a rotorless shear rheometer. West Conshohocken, 2019.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 624-00R20: Standard test method for rubber property — Tear resistance. West Conshohocken, 2020.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 6601-19: Standard test method for rubber properties – measurement of cure and after-cure dynamic properties using a rotorless shear rheometer. West Conshohocken, 2019.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D 2240 – 15R21: Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness, West Conshohocken, 2021.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D 297-15R19: Standard methods for rubber products – Chemical analysis, West Conshohocken, 2019.

BATHIA, S.C.; GOEL, A. *Rubber Technology*. Vol. 1 e 2. Woodhead Publishing India PVT Limited, 2019. p. 158 – 250.

BHOWMICK, A. K.; STEPHENS, H. L. *Handbook of Elastomers*. 2ªed. New York: Dekker, 2001. p. 206

BROWN, R. *Physical test methods for elastomers*. Cham: Springer, 2018, p. 167 – 171. <Disponível em <https://doi.org/10.1007/978-3-319-66727-0>>

CANEVAROLO Jr, S. V. *Ciência dos polímeros*. 2ª ed. São Paulo: Artiliber editora Ltda., 2006. p. 199 - 222

CARRAHER, C. E. Carraher's polymer chemistry. 10^aed. Boca Raton: CRC press, 2017. p. 278 – 670

CHATTARAJ, P.P.; MUKHOPADHYAY, R.; TRIPATHY, D.K. Effect of *trans*-Polyoctenylene on Crosslink structure of NR and SBR using solid state ¹³C NMR spectroscopy and RPA 2000. *Rubber Chemistry and Technology*, 1997; p. 90–105. <Disponível em doi: <https://doi.org/10.5254/1.3538421>>

COELHO, D. B.; MARIANO, M.R.; ZINE, G.L.C.; NUNES, R.C.R.; VISCONTE, L.L.Y. Misturas NR/SBR: influência da ordem de adição dos aditivos da mistura e do tipo de carga sobre propriedades mecânicas. *Polímeros [online]*., v. 21, n. 3. 2011. p. 204 – 208. <Disponível em <https://doi.org/10.1590/S0104-14282011005000040>>

DATTA, R. N. Rubber curing systems. iSmithers Rapra Publishing, 2002. P. 5 – 12.

DEUTSCHES INSTITUT FUR NORMUNG. DIN 53504:2009-10: Testing of rubber - determination of tensile strength at break, tensile stress at yield, elongation at break and stress values in a tensile test, Berlim, 2009.

DISHOVSKY, N.; MIHAYLOV, M. Elastomer-based composite materials: mechanical, dynamic and microwave properties, and engineering applications; Oakville: Apple Academic Press, 2018. p. 11 – 13.

GENT, A. N. Engineering with rubber: how to design rubber components. 3^aed. Munique: Hanser, 2012. P. 23. <Disponível em <https://doi.org/10.3139/9783446428713>>

GRISON, E.C. Borrachas e seus aditivos: componentes, influências e segredos. Porto Alegre: Suliani Letra & Vida, 2010. p. 22 - 32

GUERRA, B. B.; FURTADO, C. R. G.; COUTINHO, F. M. B. Avaliação reológica de elastômeros e suas composições. *Polímeros [online]*. v. 14, n. 4, pp. 289-294, 2004. <Disponível em <https://doi.org/10.1590/S0104-14282004000400017>>

IKEDA, Y.; KATO, A.; KOHJJIYA, S.; NAKAJIMA, Y. Rubber science: a modern approach; Berlin/Heidelberg: Springer, 2018. p. 26 – 29. <Disponível em <https://doi.org/10.1007/978-981-10-2938-7>>

LEE, S.; PAWLOWSKI, H.; CORAN, A.Y. Method for estimating the chemical crosslink densities of cured natural rubber and styrene-butadiene rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, [S.l.], v.67, n.5, p.854-858, 1994. <Disponível em <https://doi.org/10.5254/1.3538716>>

MALKIN, A. Y.; ISAYEV, A. I. Rheology Concepts, Methods, and Applications, 3^a ed. Ontario: Chem Tec Publishing, 2017, p. 423-425.

MANO, E.B.; MENDES, L.C. Introdução a polímeros. 2^a ed. São Paulo: Edgar Blücher Ltda. 2004. p. 13 - 85

MARK, E.J.; BURAK, E.; EIRICH, F.R. Science and Technology of Rubber. 3^a ed. Oxford: Elsevier, 2005. p. 437 – 529. <Disponível em <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-464786-2.X5000-7>>

MORTON, M. Rubber Technology. 3^aed. Dordrecht: Springer, 1999. p. 30 – 32. <Disponível em <https://doi.org/10.1007/978-94-017-2925-3>>.

PECHURAI, W.; SAHAKARO, K.; NAKASON, C. Influence of phenolic curative on crosslink density and other related properties of dynamically cured NR/HDPE blends. Journal of Applied Polymer Science, [S.l], v. 113, p. 1232-1240, 2009. <Disponível em <https://doi.org/10.1002/app.30036>>.

RODGERS, B. Rubber Compounding: Chemistry and Applications. 2^aed. Boca Raton: CRC Press, 2016, p. 372.

SCHRAMM, G. A Practical Approach to Rheology and Rheometry. 2^aed. Karlsruhe: Gebrueder HAAKE, 1994. p.13.

SIMPSON, R. B. Rubber Basics. Rapra Technology Ltda., 2002. p. 74 – 82.

THONGPIN, C.; JUMPATHONG, K.; JAROENJAI, R., BUNWANNA, W.; JAREANTA, J. Effect of composition ratios and mixing steps on properties of BR/NR/NBR blends and blends foam. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 773, 012043. 2020. <Disponível em [doi:10.1088/1757-899x/773/1/012043](https://doi.org/10.1088/1757-899x/773/1/012043)>

TINKER, A.J.; JONES, K.P. Blends of natural rubber: novel techniques for blending with speciality polymers. 1^a ed. Dordrecht: Springer, 1998. p. 2 – 53 <Disponível em <https://doi.org/10.1007/978-94-011-4922-8>>

VISAKH, P. M.; THOMAS, S.; CHANDRA, A. K.; MATHEW, A. P. Advances in Elastomers I: Blends & Interpenetrating Networks. Berlim: Springer, 2013. p. 86 – 97. <Disponível em <https://doi.org/10.1007/978-3-642-20925-3>>