

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DE PLASTIFICANTES ALTERNATIVOS EM
COMPOSIÇÕES DE BORRACHA**

DISSERTAÇÃO

ANDERSON AZEREDO SOUZA

Porto Alegre, Julho de 2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Anderson Azeredo Souza

**AVALIAÇÃO DE PLASTIFICANTES ALTERNATIVOS EM
COMPOSIÇÕES DE BORRACHA
DISSERTAÇÃO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof.^a Dr.^a Marly Antonia Maldaner Jacobi
Orientadora

Porto Alegre, Julho de 2011

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre março de 2009 e julho de 2011, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Marly Antonia Maldaner Jacobi. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Dimitrios Samios

Prof.^a Dr.^a Liane Lucy de Lucca Freitas

Prof.^a Dr.^a Tatiana L.A. de Campos Rocha

Prof.^a Dr.^a Marly A.M. Jacobi
Orientadora

Anderson Azeredo Souza

Dedico a presente obra àqueles que estão sempre comigo, tanto nos momentos de alegria quanto nos momentos de desequilíbrio: Mariele, meu amor incondicional, e os grandes amigos Jorginho, Tona, Guto e Nina. Também pelo esforço em me proporcionar a orientação e os recursos necessários em meus primeiros passos e, de forma não menos importante, pelo acompanhamento e apoio em boa parte da caminhada até aqui, fica também a dedicação deste trabalho aos meus pais Valdo e Gislaine e aos “sogros-pais” Jorge e Luiza.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente à Deus e àqueles que dedicam seus preciosos tempos a me proteger e guiar;

À Profa. Dra. Marly A. Maldaner Jacobi por creditar confiança em minhas idéias iniciais, por lapidar os conhecimentos que se transformaram na presente dissertação e por abrir as portas de seu laboratório, de seu gabinete e de sua casa para nossas conversas e avaliações;

Ao amigo André pela ajuda nas análises de processamento no reômetro de torque e pela sempre bem humorada receptividade em nossos encontros;

Ao professor Dr. Cesar Liberato Petzhold por fornecer gentilmente a primeira amostra testada de óleo vegetal (mamona);

Aos colegas Leandro Souza e Arlei Menegui por todas as análises que realizaram nos laboratórios da Bins;

Ao supervisor e amigo Jair Oliveira por ter me apoiado na decisão de um tema aplicado à realidade da Bins, assim como na concessão de autonomia suficiente para realização de boa parte do trabalho nos laboratórios da nossa empresa;

À Bins, representada por seus diretores superintendente e financeiro Sr. Ferandin e Sr. Eno, respectivamente, bem como pela pessoa do Sr. Edmundo Bins;

Ao colega de profissão Moutinho da empresa Lanxess por ter fornecido algumas amostras de plastificantes e trocado algumas informações valiosas;

À Petrobras, à Nynas e à Hall Star pelas informações técnicas fornecidas gentilmente;

À QuantiQ e à Azevedo pelas amostras e informações prestadas;

Aos caros Fernando Genova e Cléber da Parabor por facilitarem os trâmites na importação das amostras de plastificantes Hall Star;

Às professoras Dra. Liane Lucy de Lucca Freitas e Dra. Tatiana Rocha (banca no exame de qualificação e na defesa da dissertação) e ao professor Dr. Dimitrios Samios (banca na defesa da dissertação) pelas preciosas contribuições que tornaram possível a melhoria da qualidade técnica-científica do presente trabalho;

À minha família por entender minhas justificadas ausências;

À Akira por encher as nossas noites de alegria durante as maratonas de discussão de resultados;

E por fim, mas de modo algum menos importante, à minha companheira de todas as horas, química de formação, Mariele Velho Avila pela ajuda incansável em todos os aspectos.

TRABALHO GERADO A PARTIR DESTA DISSERTAÇÃO

- Apresentação do tema “*Application on rubber of ester reactive plasticizer, mineral oils and vegetal oils as an alternative to plasticizers of restrict use*” na Conferência Mundial da Indústria da Borracha – **International Rubber Conference (IRC)**, São Paulo-SP, Brasil, jun/2011.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1 <i>Composição de Borracha: Introdução e Breves Definições</i>	22
2.2 <i>Plastificantes: Funções EM Composições de Borracha, Classificação e Mecanismos de Atuação</i>	28
2.2.1 <i>Interação Borracha/Plastificante</i>	29
2.2.2 <i>Classificação dos Plastificantes</i>	30
2.2.3 <i>Mecanismos de Atuação dos Plastificantes</i>	38
3 OBJETIVOS.....	42
3.1 <i>OBJETIVO GERAL</i>	42
3.2 <i>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</i>	42
4. EXPERIMENTAL.....	43
4.1 <i>MATERIAIS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS</i>	43
4.1.1 <i>Equipamentos</i>	43
4.1.2 <i>Solventes e óleo padrão utilizados nos ensaios de extração, inchamento e imersão</i>	44
4.1.3 <i>Elastômeros</i>	44
4.1.4 <i>Óleos plastificantes</i>	45
4.1.5 <i>Demais ingredientes utilizados nas formulações</i>	45
4.1.6 <i>Formulações utilizadas</i>	46
4.2 <i>METODOLOGIA</i>	49
4.2.1 <i>Preparação das composições e corpos-de-prova</i>	49
4.2.2 <i>Reometria MDR</i>	50
4.2.3 <i>Viscosidade Mooney e relaxação de tensão</i>	51
4.2.4 <i>Dureza Shore A</i>	52
4.2.5 <i>Resistência à tração</i>	52
4.2.6 <i>Avaliação de processamento em reômetro de torque</i>	53
4.2.7 <i>Índice de dispersão</i>	53
4.2.8 <i>Densidade hidrostática</i>	54
4.2.9 <i>Resiliência</i>	54
4.2.10 <i>Deformação permanente à compressão - DPC</i>	55
4.2.11 <i>Flexibilidade à baixa temperatura</i>	55
4.2.12 <i>Fragilidade a baixa temperatura - <i>Brittlenesspoint</i></i>	55
4.2.13 <i>Envelhecimento térmico</i>	56
4.2.14 <i>Extração em acetona</i>	56

4.2.15	Inchamento em solvente.....	58
4.2.16	Determinação de viscosidade em copo Ford.....	58
4.2.17	Resistência ao rasgamento	60
4.2.18	Imersão em fluido – óleo IRM 903	60
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1	<i>Avaliação de Plastificantes do Tipo Éster e Óleos Vegetais em Borracha Nitrílica Hidrogenada (HNBR)</i>	61
5.1.1	Reometria MDR	61
5.1.2	Viscosidade Mooney e Relaxação de Tensão.....	64
5.1.3	Avaliação de Processamento em Reômetro de Torque.....	67
5.1.4	Resistência a tração e dureza.....	68
5.1.5	Índice de dispersão, densidade, resiliência e DPC.....	70
5.1.6	Envelhecimento Térmico	72
5.1.7	Flexibilidade à baixa temperatura	74
5.1.8	Fragilidade a baixa temperatura – <i>Brittlenesspoint</i>	75
5.1.9	Extração em acetona	76
5.1.10	Imersão em fluido - óleo IRM 903.....	77
5.1.11	Inchamento em solvente.....	79
5.1.12	Estudo da correção de peróxido: composições RP1020, Castor, Soybean e Linseed.....	80
5.1.13	Avaliação visual das composições curadas após armazenamento	85
5.1.14	Estudo simplificado da viabilidade técnica e econômica.....	86
5.2	<i>Avaliação de Plastificantes do Tipo Óleos Minerais e Óleos Vegetais em Borracha de poli(estireno-co-butadieno) - SBR</i>	88
5.2.1	Reometria MDR	89
5.2.2	Viscosidade Mooney e Relaxação de Tensão	91
5.2.3	Avaliação de Processamento em Reômetro de Torque.....	93
5.2.4	Resistência à tração e dureza.....	94
5.2.5	Índice de dispersão, densidade, resiliência, DPC e resistência ao rasgamento.....	96
5.2.6	Flexibilidade à baixa temperatura	97
5.2.7	Fragilidade a baixa temperatura – <i>Brittlenesspoint</i>	98
5.2.8	Envelhecimento Térmico	98
5.2.9	Avaliação visual das composições curadas após armazenamento	100
5.2.10	Estudo simplificado da viabilidade técnica e econômica.....	100
5.3	<i>Proposta de mecanismo para a reação de enxertia do plastificante óleo de mamona em hnbr e/ou formação de oligômeros^{175,176}</i>	103
6.	CONCLUSÃO.....	109
7.	REFERÊNCIAS	112
8.	ANEXOS	121
	<i>Anexo A – Exemplo de especificação* automotiva para diafragma de borracha SBR.</i>	<i>121</i>
	<i>Anexo B – Exemplo de especificação automotiva para válvula de borracha HNBR – ASTM D 2000 M2 DH 610 B16 EO36 Z1=67 ± 5 Shore A Z2 = Tg ≤ -25°C.....</i>	<i>122</i>

<i>Anexo C – Imagens obtidas das composições não curadas: avaliação visual de exsudação dos plastificantes óleos vegetais em HNBR e SBR.</i>	123
<i>Anexo D – Vista do aspecto físico (coloração) dos plastificantes utilizados no estudo. ...</i>	124
<i>Anexo E – Vista do aspecto das composições curadas de HNBR e SBR: avaliação da ausência de materiais na superfície das placas de 2 mm (exsudação de plastificante, mudança de coloração, crescimento de fungos etc.).....</i>	125

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Parâmetros obtidos no ensaio de reometria – características de cura de composições elastoméricas. Figura adaptada de Baarle ⁴⁸	24
Figura 2. Representação dos tipos de ligações químicas obtidas com os sistemas de cura sulfídicos e peroxídico. Figura adaptada de Baarle ⁴⁸	25
Figura 3. Representação da rede de ligações cruzadas obtida com os sistemas de cura sulfídicos ou peroxídico: no detalhe denominado “borracha reticulada”, os pontos mais escuros caracterizam as ligações cruzadas entre as macromoléculas do polímero. Figura adaptada de Zhao e colaboradores ⁵⁵	25
Figura 4. Estruturas moleculares genéricas dos plastificantes do tipo ftalatos (A), trimelitados (B) e poliméricos (C) ⁷⁹	33
Figura 5. Estruturas moleculares dos plastificantes do tipo epoxídicos (A), fosfatos (B) e lineares (C) ⁷⁹	34
Figura 6. Funcionalidade do éster reativo estudado por O’Rourke ¹⁴	35
Figura 7. Estrutura genérica dos óleos vegetais. Adaptada de Kundu e Sharma ⁹⁸	36
Figura 8. Fórmulas moleculares dos óleos vegetais soja (A), mamona (B) e linhaça (C) ⁹⁸	38
Figura 9. Estrutura molecular genérica dos triglicerídeos segundo Suarez e colaboradores ²⁶ . As letras a-g apontam os possíveis sítios reacionais da estrutura.....	38
Figura 10. Mecanismo de atuação dos plastificantes baseado na teoria do volume livre ¹¹⁵ . A: para um plastificante de tamanho menor que o volume livre do sistema; B: modelo onde ocorre a agregação das moléculas do plastificante.....	41
Figura 11. Ensaio de reometria MDR: esquema da cavidade do corpo-de-prova ¹¹⁹	51
Figura 12. Ensaio de viscosidade Mooney e relaxação de tensão: esquema da cavidade do corpo-de-prova ¹¹⁹	52
Figura 13. Sistema utilizado para o ensaio de extração em acetona. As dimensões do frasco (erlenmeyer), condensador e sifão de extração estão descritas de acordo com a norma ASTM D 297, item 19 ¹²⁵	57
Figura 14. Dimensões do Copo Ford133 (A) utilizado para avaliação das viscosidades relativas dos plastificantes estudados. Em (B) uma visão geral do dispositivo.	59
Figura 15. Curvas reométricas das composições de HNBR contendo os plastificantes DOP, P7016, RP1020, Castor, Soybean e Linseed. NTP: composição sem uso plastificante.....	62
Figura 16. Viscosidade Mooney (A) e região da relaxação da tensão (B) das composições de HNBR: NTP, DOP, P7016, RP1020, Castor, Soybean e Linseed.....	65
Figura 17. Avaliação de processamento em reômetro de torque para as composições, com plastificante, DOP, P7016, RP1020, Castor, Soybean e Linseed. Em (A) curvas do monitoramento de torque e em (B) curvas do monitoramento da evolução de temperatura....	67

Figura 18. Efeito dos plastificantes sobre o comportamento de tensão-deformação das composições de HNBR sem plastificante (NTP) e com os respectivos plastificantes.	69
Figura 19. Influência do envelhecimento térmico das composições NTP, DOP, P7046, RP1020, Castor, Soybean e Linseed (70 horas e 150°C) ^{12,85,130,151-153} sobre variação de dureza Shore A, variação de tensão de ruptura (TR), variação de alongamento na ruptura (AR) e variação de massa.	72
Figura 20. Dureza Shore A em função da temperatura – avaliação da flexibilidade à baixa temperatura.	74
Figura 21. Estruturas moleculares dos plastificantes DOP (A) e óleo vegetal de mamona usado na composição elastomérica Castor (B).	76
Figura 22. Curvas reométricas das composições Castor com 8,0 phr (conforme formulação original); 10,0 e 11,5 phr de peróxido.	80
Figura 23. Curvas reométricas das composições RP1020 (11,5); Castor (11,5); Soybean (11,5) e Linseed (11,5) nas quais utilizou-se a quantidade total de 11,5 phr de peróxido.	82
Figura 24. Gráfico tensão-deformação das composições RP1020 (11,5), Castor (11,5), Soybean (11,5) e Linseed (11,5).	83
Figura 25. Análise comparativa das composições com e sem correção de peróxido (de 8,0 para 11,5 phr). Resultados de dureza Shore A, tensão de ruptura (TR) e DPC para as composições RP1020 (A), Castor (B), Soybean (C) e Linseed (D).	85
Figura 26. Processo de exsudação do óleo vegetal de mamona (Castor) já nas primeiras 48 horas após preparação da composição elastomérica, caracterizando a incompatibilidade com SBR.	88
Figura 27. Comparativo entre a estrutura do plastificante óleo vegetal de mamona (A) e estruturas simplificadas dos elastômeros HNBR (B) e SBR (C) ^{32,98}	89
Figura 28. Resultados de reometria MDR para as composições de SBR contendo os plastificantes DAE, NBS 100, Euro, Nytex, Soybean e Linseed. NTP: composição sem uso de plastificante.	89
Figura 29. Viscosidade Mooney (A) e região da relaxação de tensão (B) das composições de SBR NTP, DAE, NBS100, Euro, Nytex, Castor, Soybean e Linseed.	91
Figura 30. Avaliação de processamento em reômetro de torque para as composições DAE, NBS100, Euro, Nytex, Soybean e Linseed. Em (A) curvas do monitoramento de torque e em (B) curvas do monitoramento da evolução de temperatura.	93
Figura 31. Efeito dos plastificantes sobre o comportamento de tensão-deformação das composições de SBR sem plastificante (NTP) e com os respectivos plastificantes.	94
Figura 32. Resultados de dureza Shore A em diferentes temperaturas – avaliação da flexibilidade à baixa temperatura para as composições de SBR sem plastificante (NTP) e com os respectivos plastificantes.	97
Figura 33. Envelhecimento térmico das composições de SBR NTP, DAE, NBS100, Euro, Nytex, Soybean e Linseed (70 horas e 100°C) sobre variação de dureza Shore A, variação de tensão de ruptura (TR), variação de alongamento na ruptura (AR) e variação de massa.	99
Figura 34. Estruturas químicas ^{174,175} do Coagente TAIC (trialil isocianurato) (A) e do peróxido 2,5-dimetil-2,5-bis(terc-butilperóxido)hexano (B).	103

Figura 35. Formação de espécies radicalares a partir do peróxido (A), do polímero (B) e do coagente TAIC (C). Mecanismos propostos com base em Grima ¹⁷⁴ e Naskar e colaboradores ¹⁷⁵	104
Figura 36. Estrutura do óleo vegetal de mamona em uma conformação aproximadamente “linear”	104
Figura 37. Mecanismo de formação de radical a partir da estrutura do óleo vegetal de mamona. Formação de radical por adição à ligação dupla (A) e por abstração de hidrogênio (B). Mecanismos propostos com base em Grima ¹⁷⁴ e Naskar e colaboradores ¹⁷⁵	105
Figura 38. Representação esquemática do processo de enxertia plastificante/polímero. Mecanismos propostos com base em Grima ¹⁷⁴ e Naskar e colaboradores ¹⁷⁵	106
Figura 39. Representação esquemática do processo de formação de oligômeros (entre espécies radicalares formadas a partir do óleo vegetal de mamona). Mecanismos propostos com base em Grima ¹⁷⁴ e Naskar e colaboradores ¹⁷⁵	107

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Classificação dos óleos minerais de acordo com valores de VGC ^{15,79,86}	31
Tabela II. Propriedades gerais dos óleos minerais. Adaptada de Hofmann ⁷⁹	31
Tabela III. Compatibilidade dos óleos minerais com diferentes tipos de borracha. Adaptada de Hofmann ⁷⁹	32
Tabela IV. Constituição de alguns óleos vegetais comuns quanto ao teor de ácidos graxos. Adaptada de Kundu e Sharma ⁹⁸	36
Tabela V. Características composicionais do óleo padrão IRM 903 segundo ASTM D 471 ¹¹⁶	44
Tabela VI. Plastificantes utilizados no estudo.....	45
Tabela VII. Formulações: avaliação dos plastificantes do tipo éster e óleos vegetais em HNBR.....	47
Tabela VIII. Formulações: avaliação dos plastificantes do tipo óleos minerais e vegetais em SBR.....	48
Tabela IX. Ordem de adição utilizada na preparação das composições de HNBR nos misturadores interno (tipo Banbury) e misturador aberto (cilindros).....	49
Tabela X. Ordem de adição utilizada na preparação das composições de SBR nos misturadores interno (tipo Banbury) e misturador aberto (cilindros).....	50
Tabela XI. Resultados de reometria MDR das composições de HNBR contendo os plastificantes DOP, P7016, RP1020, Castor, Soybean e Linseed. NTP: composição sem uso plastificante.....	62
Tabela XII. Resultados do teste de viscosidade em copo Ford. Diâmetro do orifício utilizado: 3,40 mm.....	65
Tabela XIII. Viscosidade Mooney e relaxação de tensão das composições de HNBR: NTP, DOP, P7016, RP1020, Castor, Soybean e Linseed.	66
Tabela XIV. Resistência à tração e dureza.....	69
Tabela XV. Grau de Dispersão de negro de fumo, Densidade Hidrostática, DPC e Resiliência para as composições NTP, DOP, P7046, RP1020, Castor, Soybean e Linseed.....	70
Tabela XVI. Influência do envelhecimento térmico das composições NTP, DOP, P7046, RP1020, Castor, Soybean e Linseed (70 horas e 150°C) ^{12,85,130,151-153} sobre variação de dureza Shore A, variação de tensão de ruptura (TR), variação de alongamento na ruptura (AR) e variação de massa.	73
Tabela XVII. Temperatura de fragilidade para as composições NTP, DOP, P7046, RP1020, Castor, Soybean e Linseed.....	75
Tabela XVIII. Resultados da extração em acetona P.A. por refluxo segundo ASTM D 297 item 19.....	77

Tabela XIX. Influência da imersão em fluido padrão IRM 903116 das composições NTP, DOP, P7046, RP1020, Castor, Soybean e Linseed (70 horas e 150°C) sobre variação de dureza Shore A, variação de tensão de ruptura (TR), variação de alongamento na ruptura (AR) e variação de volume.	78
Tabela XX. Inchamento em tolueno (% massa) a 23°C.	79
Tabela XXI. Resultados do ensaio de reometria das composições Castor com 8,0 phr (conforme formulação original); 10,0 e 11,5 phr de peróxido.	81
Tabela XXII. Resultados do ensaio de reometria das composições RP1020 (11,5); Castor (11,5); Soybean (11,5) e Linseed (11,5) nas quais utilizou-se a quantidade total de 11,5 phr de peróxido.	82
Tabela XXIII. Resultados do estudo da correção da quantidade de peróxido (de 8,0 para 11,5 phr) nas composições RP1020, Castor, Soybean e Linseed.	84
Tabela XXIV. Custos dos ingredientes utilizados nas composições de HNBR.	86
Tabela XXV. Custos calculados para as composições de HNBR.	87
Tabela XXVI. Resultados de reometria MDR para as composições de SBR contendo os plastificantes DAE, NBS 100, Euro, Nytex, Soybean e Linseed. NTP: composição sem uso de plastificante.	90
Tabela XXVII. Índices de acidez, teores de enxofre e constantes VGC dos plastificantes dos plastificantes estudados em SBR – conforme valores apresentados anteriormente na Tabela VI.	91
Tabela XXVIII. Resultados de Viscosidade Mooney e Relaxação de tensão das composições utilizadas para avaliação dos plastificantes do tipo óleos minerais e óleos vegetais em SBR.	92
Tabela XXIX. Resultados do teste de viscosidade em copo Ford. Diâmetro do orifício utilizado: 7,00 mm.	93
Tabela XXX. Resistência à tração e dureza.	95
Tabela XXXI. Dispersão de negro de fumo, Densidade Hidrostática, Deformação Permanente à Compressão e Resiliência para as composições NTP, DAE, NBS100 e Castor.	96
Tabela XXXII. Resultados dos ensaios de Brittlenesspoint para as composições NTP, DAE, NBS100, Euro, Nytex, Soybean e Linseed.	98
Tabela XXXIII. Envelhecimento térmico das composições de SBR NTP, DAE, NBS100, Euro, Nytex, Soybean e Linseed (70 horas e 100°C) sobre variação de dureza Shore A, variação de tensão de ruptura (TR), variação de alongamento na ruptura (AR) e variação de massa.	99
Tabela XXXIV. Custos dos ingredientes utilizados nas composições de SBR.	101
Tabela XXXV. Custos calculados para as composições de SBR.	102

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- A – Área sob a curva de relaxação de tensão (gráfico de decaimento da viscosidade em relação ao tempo - Mooney)
- a – Coeficiente angular do gráfico de decaimento da viscosidade em relação ao tempo (relaxação de tensão - Mooney)
- AM1 – *Austin Model 1*. Modelo utilizado em mecânica molecular
- A_R – Alongamento na ruptura
- ASTM – *American Society for Testing and Materials* (Sociedade Americana para testes e materiais)
- BR – Polibutadieno ou Borracha de butadieno
- CML – C: *compound* (composto); M: Mooney; L: *Large* (rotor grande)
- CR – Poli(2-cloro-butadieno)
- CSM - Poli(etileno-cloro-sulfonado)
- CV – Sistema de cura convencional
- DBP – Dibutil ftalato
- DIN – *Deutsches Institut für Normung* (Instituto Alemão de Normalização)
- DOP – Dioctil ftalato
- DOS – Dioctil sebacato
- DPC – Deformação Permanente à Compressão
- e – Espessura do corpo-de-prova
- E_f – Eficiência
- EPDM – Poli(etileno-co-propileno-co-dieno) ou Borracha EPDM
- EV – Sistema de cura eficiente
- F_R – Força na ruptura
- FTIR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier)
- GADSL – *Global Automotive Declarable Substance List* (lista global de substâncias declaráveis em aplicações automotivas)
- HN – *Heavy naphthenic* (óleo naftênico pesado) (Borracha butílica)
- HNBR – Poli(acrilonitrila-co-butadieno) hidrogenado ou Borracha nitrílica hidrogenada
- IIR – Poli(isopreno-co-isobutileno) ou Borracha butílica
- ISO – *International Organization for Standardization* (Organização Internacional para Padronização)
- K – Coeficiente linear do gráfico de decaimento da viscosidade em relação ao tempo (relaxação de tensão - Mooney)
- L – Llargura na região de ruptura do corpo-de-prova
- L_0 – Distância inicial entre as garras do extensômetro
- MDR – *Moving die rheometer* (reômetro de cavidade oscilante)
- M_H – Torque máximo

M_L – Torque mínimo
MU – *Mooney Units* (unidades Mooney)
NBR – Elastômero de poli(acrilonitrila-co-butadieno)
OVV – Óleos Vegetais Vulcanizados
P.A. – Para Análise
PAHs – *Polycyclic aromatic hydrocarbons* (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos)
phr – *Parts per hundred of rubber* (partes por cem de borracha)
 r – Coeficiente de correlação do gráfico de decaimento da viscosidade em relação ao tempo (relaxação de tensão - Mooney)
RPM – Rotação por minuto
SBR – Poli(estireno-co-butadieno) ou borracha estireno-butadieno
SEV – Sistema de cura semi-eficiente
 t_{90} – Tempo ótimo de vulcanização
TAIC – Triálilisocianurato
TBBS – N-terc-butilbenzotiazol-2-sulfenamida
TBzTD – Dissulfeto de tetrabenziltiuran
 T_g – Temperatura de transição vítrea
TOTM – Tri-2-etilexiltrimelitato
 T_R – Tensão de ruptura
 t_{s1} – Tempo de segurança (*scorch time*)
VDK – Constante Viscosidade-Densidade
VGC – Constante Viscosidade-Gravidade
VT – Viscosidade Saybolt a 98,9°C
ZMMBI – Sal de zinco de 4,5-dimetil-2-mercaptobenzimidazol
ZMTI – Sal de zinco de 4,5-metilmercaptoimidazol
 γ – Taxa de cisalhamento
 τ – Tensão de cisalhamento
 η – Viscosidade

RESUMO

Nos últimos anos muita atenção tem sido dada a produtos que apresentam em sua composição, substâncias com uso restrito por seu risco potencial ao meio ambiente ou à saúde. A União Européia, inserida ativamente neste contexto, regulamenta requisitos que os fabricantes devem atender para, por exemplo, exportarem seus produtos à Europa. Em artefatos de borracha as maiores restrições são relativas ao uso de óleos plastificantes aromáticos e tipo ésteres ftálicos. Os óleos plastificantes são amplamente utilizados na aditivação de borrachas com o objetivo de melhorar processabilidade, reduzir custos e aperfeiçoar propriedades dos materiais visando suas aplicações. Neste âmbito alguns plastificantes reativos a base de ésteres, alguns óleos minerais e vegetais (renováveis) têm se demonstrado alternativas viáveis aos plastificantes restritos para borracha. Assim, o presente trabalho objetivou a avaliação desses plastificantes (de baixo impacto ambiental e sem restrições à saúde), explorando-se a capacidade reativa, compatibilidade e efeitos nas propriedades da borracha nitrílica hidrogenada, HNBR, e borracha de estireno-butadieno, SBR. As características das composições de HNBR contendo 10 phr e as de SBR contendo 15 phr de plastificante frente à vulcanização foram determinadas a partir das curvas reométricas. Igualmente, determinou-se a viscosidade e a relaxação de tensão destas composições. Os vulcanizados foram caracterizados quanto a sua dureza, resistência à tração, índice de dispersão da carga, densidade, resiliência, deformação permanente à compressão, flexibilidade a baixas temperaturas, comportamento frente ao envelhecimento térmico e inchamento em solvente e óleo IRM 903. Todas as composições contendo os plastificantes foram comparadas a composição sem plastificante (NTP). Nos estudos, verificou-se que o óleo vegetal de mamona *in natura* é capaz de substituir o plastificante éster de ftalato (DOP) na aplicação em HNBR, observando-se boa compatibilidade com este último. Na SBR os plastificantes Fluibrax Euro 40 (Petrobras), Nytex 4700 (Ninas), Flex NBS 100 (Quantiq) assim como os óleos vegetais de soja e linhaça mostraram-se em condições de substituir os óleos aromáticos restritos. Também, observou-se equivalência de desempenho entre os plastificantes, óleo vegetal de mamona e óleo éster reativo RP1020 (Hall Star) em HNBR curada com peróxido indicando que ambos plastificantes passam por um mecanismo de enxertia com a borracha.

Palavras-chave: plastificantes restritos; óleos vegetais; óleos base éster; aditivação de borracha.

ABSTRACT

In recent years much attention has been given to products that contain substances with restricted use because of its potential risks to the environment and health. The European Union regulates strongly the requirements that manufacturers must meet, for example, to export their products to Europe. In rubber products, the major constraints are related to the use of aromatic oils and phthalates ester plasticizers as additives. The plasticizers are widely used in rubber in order to improve processability, to reduce costs and to improve properties of materials to their applications. In this context some reactive ester plasticizers, some mineral and vegetable oils (renewable) have demonstrated viable alternatives to the restricted plasticizers for rubber. Thus, this study aimed to evaluate these plasticizers (low environmental impact and no restrictions on health), exploiting its reactive capacity, rubber compatibility and effects on the properties of hydrogenated nitrile rubber, HNBR, and on styrene-butadiene rubber, SBR. The characteristics of the compositions of the HNBR and SBR containing 10 phr and 15 phr of plasticizer, respectively, related to the vulcanization were determined by rheometric analysis. The influence of the plasticizer on the viscosity and stress relaxation were also determined. The cured material were characterized as the hardness, strength, dispersion of the filler, density, rebound, compression set, flexibility at low temperature, brittleness point, heat ageing and swelling behavior in solvent and in IRM 903 oil. All the compositions with plasticizer were compared to the composition without plasticizer (NTP). In this work it was found that the castor vegetable oil *in natura* has been able to replace the phthalate ester plasticizer (DOP) in HNBR, maintaining good compatibility with the elastomer. In SBR, the plasticizers Fluibrax Euro 40 (Petrobras), Nytex 4700 (Ninas), Flex NBS 100 (QuantiQ), and the vegetables oils soybean and linseed could be properly applied as alternatives to restricted aromatic oils. It was observed very similar behavior between the compounds with the plasticizers RP1020 (reactive) and castor oil. The results of rheometry, acetone extraction and toluene swelling support the hypothesis of the grafting mechanism/oligomers formation for the RP1020 and castor plasticizers in HNBR cured with peroxide, indicating that both plasticizers undergo a mechanism of grafting with the rubber.

Keywords: restricted plasticizers; vegetable oils; ester base oils, rubber additives.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos muita atenção tem sido dada a produtos que apresentam em sua composição substâncias de uso restrito por seu risco potencial ao meio ambiente e/ou à saúde. Em particular, a União Européia está inserida de forma ativa através da emissão de documentos que regulamentam os requisitos que os fabricantes devem atender para, por exemplo, exportarem seus produtos à Europa.

Exemplos bastante emergentes deste processo são às restrições estabelecidas para o uso de óleos plastificantes aromáticos e dos tipos éster a base de ftalatos em produtos poliméricos, sobretudo em borrachas. A restrição quanto ao uso de plastificantes aromáticos está fundamentada na presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (*polycyclic aromatic hydrocarbons*, PAHs)¹⁻⁴, uma classe importante de substâncias potencialmente carcinogênicas. A União Européia estabeleceu através da diretiva 2005/69/EC de 16 de novembro de 2005, emenda 27 da diretiva 76/769/EEC⁵, restrições quanto o uso de plastificantes que contenham PAHs na fabricação de pneus. Os requisitos estabelecidos para os PAHs em produtos automotivos estão descritos na Lista Automotiva Global de Substâncias Declaráveis (GADSL, *Global Automotive Declarable Substance List*)⁵⁻⁹. Da mesma forma a diretiva 2005/84/EC¹⁰ estabelece restrições quanto ao uso de plastificantes do tipo éster de ftalatos na fabricação de brinquedos e outros produtos poliméricos destinados para crianças. No Brasil atualmente não existem legislações/normas em vigor que regulamentem, da mesma forma que a União Européia, as substâncias de uso restrito, sendo as indústrias brasileiras “afetadas” pelas diretivas mencionadas somente quando da exportação de produtos para a Europa¹¹.

Os óleos plastificantes são amplamente utilizados na aditivação de borrachas com o objetivo de melhorar processabilidade durante as diversas etapas produtivas, reduzir custos e aperfeiçoar propriedades dos materiais, sendo que sua escolha depende largamente da compatibilidade com o polímero¹². As propriedades alcançadas pelo uso de plastificantes nos produtos de borracha também dependem da natureza química destes, sendo que esta última é responsável, por exemplo, por alterações nas propriedades dinâmicas dos materiais e na flexibilidade a baixa temperatura (especialmente alcançada pelo uso de plastificantes de base éster). Os plastificantes podem também influenciar a eficiência de cura das composições de borracha dependendo do sistema utilizado – enxofre, peróxido etc.¹³

Especificamente no caso dos plastificantes para borracha, estudos têm sido realizados no intuito de evitar sua remoção, seja por temperatura ou por extração em fluidos. Neste âmbito alguns plastificantes reativos a base de ésteres se apresentam como uma alternativa em potencial, uma vez que a presença de sítios reativos, como insaturações, são capazes de se ligarem covalentemente com a borracha por enxertia nos sistemas de cura peroxídicos¹⁴.

Também, como uma alternativa renovável, óleos vegetais vêm sendo a muito estudados para aplicação como plastificantes em borrachas. Estes são capazes de reproduzir propriedades características de plastificantes usuais, destacando-se por aumento em alongamento e resiliência, bem como conferindo maior resistência ao rasgamento^{15,16}.

Desta forma, dada a importância tecnológica dos plastificantes na formulação de artefatos poliméricos, torna-se necessária a busca por materiais alternativos, de baixo impacto ambiental e sem restrições para a saúde (tanto no ambiente de trabalho durante a produção do artefato de borracha quanto na aplicação deste pelos usuários), que tenham boa compatibilidade e adequado efeito sobre as propriedades finais das borrachas. O entendimento das propriedades alcançadas com os plastificantes reativos a base de éster e com os óleos vegetais, bem como o conhecimento da possível reatividade destes últimos via cura peroxídica com o elastômero são importantes tecnologias a serem exploradas.

Como já mencionado, em uma composição elastomérica, os aditivos têm funções bastante específicas e importantes, destacando-se os óleos plastificantes que, juntamente com as cargas, constituem as matérias-primas mais utilizadas. Desta forma, o estudo do mecanismo de plastificantes alternativos, comercialmente disponíveis, e óleos vegetais, estes últimos, sendo alternativas inovadoras àqueles que atualmente vêm passando por restrições de cunho ambiental e de saúde, justifica-se plenamente.

Tendo em vista que o comportamento dos plastificantes deve ser dependente da sua interação com a matriz elastomérica, um estudo envolvendo os elastômeros poli(acrilonitrila-co-butadieno) hidrogenado (HNBR) e poli(estireno-co-butadieno) (SBR) contempla borrachas de diferentes polaridades relativas e, conseqüentemente, compatibilidades diferenciadas com os plastificantes.

O HNBR é aplicado em peças com elevadas exigências técnicas com destaque nas áreas automotiva e aeroespacial, em ambientes de temperatura bem acima da ambiente e na presença de fluidos apolares agressivos (graxas, óleos e combustíveis, por exemplo) enquanto o SBR, um polímero classificado como de uso geral, é aplicado em grande

massa em pneumáticos. Nesta área, tem-se as maiores movimentações de diretivas – com restrição e onde propriedades físico-mecânicas, bom processamento, adequada relação custo/benefício são exigidas. Entender o efeito dos plastificantes alternativos nestas borrachas atingiria grande parte das aplicações tecnológicas.

Neste contexto, o estudo dos óleos vegetais foi conduzido utilizando-se os óleos de mamona, soja e linhaça, todos disponíveis comercialmente em escala industrial, avaliando-se sua compatibilidade química e possíveis interações com os elastômeros HNBR e SBR, bem como seus efeitos sobre as propriedades das composições e a viabilidade econômica para aplicação destes materiais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 COMPOSIÇÕES DE BORRACHA: INTRODUÇÃO E BREVES DEFINIÇÕES

Atualmente é de conhecimento, não só da comunidade científica, mas da sociedade como um todo, que os materiais poliméricos exercem funcionalidades de extrema importância nas mais diversas aplicações. Materiais de engenharia dentro das grandes famílias dos plásticos, das borrachas e fibras vêm sendo aprimorados e modificados na busca incessante por desempenhos cada vez mais arrojados. O desenvolvimento, agora ainda mais acelerado, das versáteis borrachas termoplásticas¹⁷⁻¹⁹ substituindo, em algumas aplicações, as borrachas curadas; o desenvolvimento da nanotecnologia; o aprimoramento dos plásticos de engenharia são algumas das evoluções na ciência dos materiais²⁰.

Tomando-se como foco a tecnologia da borracha, sabe-se que o processo de criação de uma formulação e assim de uma composição de borracha, segundo Dick¹⁵, pode ser definido como a arte e ciência de seleção de vários ingredientes. Na tecnologia da borracha o termo “ingrediente” foi incorporado universalmente como definição para as matérias-primas – borracha(s) e aditivos – que constituem uma formulação e a quantificação destes para então misturá-los e produzir uma composição que seja processável, atinja as propriedades necessárias para o produto e que este último seja competitivo no mercado^{21,22}. Assim, podem ser definidos os “três Ps” que compõem o equilíbrio da tecnologia da borracha: Processamento, Preço e Propriedades^{15,23,24}.

No mercado global altamente competitivo o custo de cada ingrediente torna-se fundamental para a definição do preço da composição elastomérica e posteriormente o preço do produto de borracha. A avaliação do processamento também é fator primordial durante o desenvolvimento de uma composição elastomérica, uma vez que devem ser usualmente considerados os equipamentos disponíveis em determinada planta industrial e que o material (o termo “material” é utilizado universalmente na tecnologia da borracha para definir uma composição elastomérica¹² seja adequado a tal condição. Uma composição elastomérica pode alcançar elevado desempenho em propriedades, no entanto, se esta primeira não pode ser processada nos equipamentos disponíveis ter-se-ão, provavelmente, diversos problemas de qualidade, perdas de produtividade, incremento em rejeição e alta demanda de tempo para contornar essa deficiência^{15,24}.

As propriedades básicas dos componentes de borracha são altamente dependentes do elastômero (borracha) escolhido. Uma vez mal selecionado este último, poderão ser comprometidas diversas propriedades, especialmente a resistência química e térmica. Considerando a escolha correta da borracha, as propriedades podem ser modificadas pela utilização de ingredientes apropriados. Alguns são adicionados para ajuste do sistema de cura da composição elastomérica (aumento ou diminuição da taxa de cura, por exemplo), outros para melhorar propriedades específicas do produto de borracha e outros para otimizar o processamento da composição²⁵.

Como exemplo das modificações de propriedades pelo uso de aditivos²⁶, sabe-se que o aumento da quantidade de carga de reforço (e.g. negro de fumo) a um determinado nível leva à obtenção de uma composição com alto módulo e resistência à tração, mas com o sacrifício de propriedades dinâmicas (histerese e desenvolvimento de calor)^{15,27-32}. Dessa forma, o estado da “arte” da tecnologia surge no alcance do balanço ideal das propriedades, uma vez garantida a adequação do desempenho funcional do produto de borracha³³.

Ainda no contexto das cargas de reforço as sílicas precipitadas inserem-se de forma cada vez mais intensa à luz dos clássicos pneus verdes e, com as sílicas, a tecnologia dos silanos aparece como uma alternativa bastante interessante para otimização de propriedades importantes³⁴⁻⁴².

Contudo, as propriedades de uma composição de borracha, como resistência química e mecânica, por exemplo, somente são alcançadas depois de completada a reação de cura do polímero⁴³⁻⁴⁷ (o termo “cura” generaliza os termos “reticulação”, usado para caracterizar a cura por peróxido e “vulcanização” usado inicialmente para descrever a cura por enxofre e atualmente aceito como sinônimo para cura)^{15,25}. As características de cura das composições elastoméricas são determinadas através do ensaio de reometria, utilizando-se determinadas condições de temperatura, tempo, frequência e deformação. Os parâmetros típicos de análise podem ser descritos como: t_{s1} – tempo de segurança (*scorch*, do inglês) que caracteriza o início do processo de cura; t_{90} – tempo para alcance de 90% do torque da curva torque-tempo; M_L – torque mínimo que registra o valor mínimo de torque na curva; M_H – torque máximo ou o maior valor de torque da curva reométrica e taxa máxima de cura. A taxa de cura é determinada com base na inclinação da curva (reta tangente) tendo-se como limites os valores de M_L e M_H . Desta forma, a taxa de cura máxima representa o valor máximo de inclinação da reta tangente. A Figura 1 faz a representação dos principais parâmetros de uma denominada curva reométrica⁴⁸.

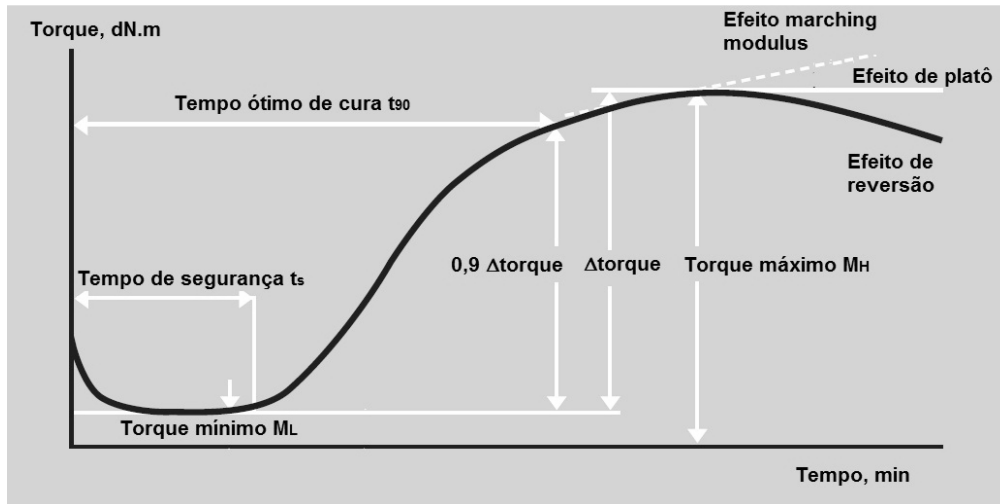


Figura 1. Parâmetros obtidos no ensaio de reometria – características de cura de composições elastoméricas. Figura adaptada de Baarle⁴⁸.

A reação de cura, de acordo com o sistema utilizado, proporcionada diferentes propriedades para as composições elastoméricas como resistência térmica, deformação permanente sob compressão, resistência à fadiga entre outras⁴⁹⁻⁵⁴. Considerando a flexibilidade dos materiais tanto a temperatura ambiente quanto a baixa temperatura, o sistema de cura empregado tem influência direta sobre a distância entre as macromoléculas do polímero, uma vez que ligações carbono-carbono obtidas com a cura peroxídica são menores que as ligações mono, di e polisulfídicas proporcionadas pela cura com enxofre (ou acelerador doador de enxofre). Ainda no caso da cura com enxofre, podem-se relacionar as ligações mono, di e polisulfídicas com os sistemas de cura eficiente, EV, (aceleradores em maior quantidade em relação ao enxofre), SEV (quantidade aproximadamente equivalentes de enxofre e aceleradores) e CV (enxofre em maior quantidade), respectivamente^{48,55-66}. A Figura 2 faz a representação esquemática de algumas ligações químicas possíveis de serem obtidas na cura das composições elastoméricas.

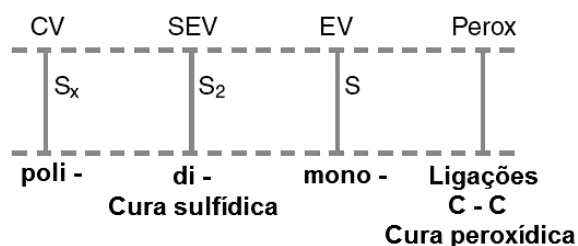


Figura 2. Representação dos tipos de ligações químicas obtidas com os sistemas de cura sulfídicos e peroxídico. Figura adaptada de Baarle⁴⁸.

As ligações químicas obtidas com os sistemas de cura sulfídicos e peroxídico ocorrem entre as macromoléculas do elastômero cujas conformações são caracterizadas como “novelas” de conformação aleatória⁶⁷⁻⁷². A Figura 3 detalha o esquema das ligações cruzadas ocorridas entre as macromoléculas do elastômero.

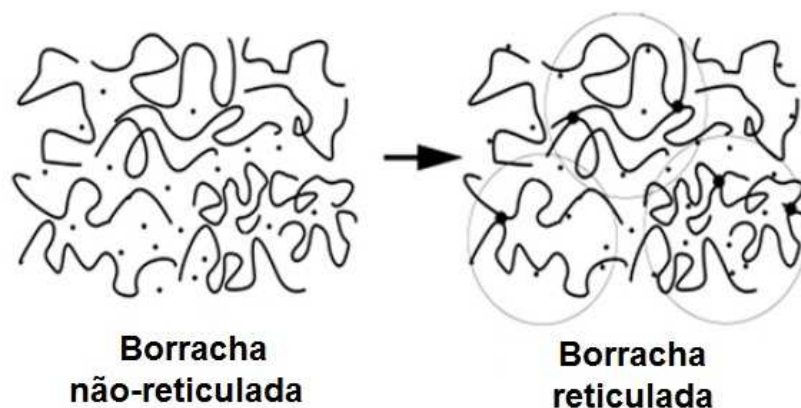


Figura 3. Representação da rede de ligações cruzadas obtida com os sistemas de cura sulfídicos ou peroxídico: no detalhe denominado “borracha reticulada”, os pontos mais escuros caracterizam as ligações cruzadas entre as macromoléculas do polímero. Figura adaptada de Zhao e colaboradores⁵⁵.

A ASTM D 5899⁷³ apresenta dezoito diferentes classificações para os ingredientes de composições de borracha considerando suas funções na composição. A saber:

- Aceleradores: Substâncias químicas orgânicas usadas para acelerar a cura, ou seja, reduzir o tempo de vulcanização/reticulação. Alguns exemplos incluem sulfenamidas, tiazóis, tiurans, ditilcarbamatos e guanidinas;
- Agentes antiestáticos: Compostos químicos usados para a redução do acúmulo eletrostático em produtos de borracha;
- Agentes de vulcanização e ativadores: Agentes de vulcanização são diretamente responsáveis pela formação das ligações cruzadas durante o

processo de cura da borracha. Exemplos desses agentes são enxofre, doadores orgânicos de enxofre e alguns peróxidos orgânicos. Ativadores são aditivos químicos que ativam o acelerador na cura e melhoram sua eficiência. O ácido esteárico e óxido de zinco juntos são os ativadores mais utilizados.

- Agentes expansores: Agentes usados na formulação da borracha expandida. Estes produtos químicos se decompõem na temperatura de cura para liberar gás no complexo e formar a estrutura celular. Esta classe inclui certos azodicarbonamidas, carbonatos e sulfonilhidrazinas;
- Agentes promotores de pegajosidade: promovem ou melhoram a pegajosidade (tack) borracha/borracha da composição elastomérica antes da cura. Os exemplos incluem resinas fenólicas resinas hidrocarbônicas e breus;
- Antidegradantes: Esta classe inclui antioxidantes, antiozonantes e ceras de proteção. Estes agentes retardam a deterioração das composições de borracha curadas expostas ao oxigênio, ozônio, calor, luminosidade e flexão mecânica. Alguns exemplos são p-fenilenodiaminas, fenóis substituídos e quinolinas;
- Auxiliares de processo: utilizados como redutores de viscosidade das composições elastoméricas. Seu uso melhora o comportamento no processamento das composições. Alguns exemplos incluem óleos minerais, parafínicos, naftênicos e aromáticos, vários plastificantes tipo éster e sabões;
- Borrachas: é o mais importante grupo de ingredientes da composição. Existem mais de vinte e quatro diferentes tipos de borracha;
- Cargas, extensores e agentes reforçantes: O material mais utilizado deste grupo é o negro de fumo. Argilas, carvão moído e resinas reforçantes também são usados. Duas categorias de cargas são muito importantes: as cargas reforçantes que contribuem para a melhoria de alguma propriedade e as cargas inertes ou de enchimento que não influenciam nas propriedades, mas são utilizadas para redução de custos ou melhorias no processamento das composições elastoméricas;
- Elastômeros termoplásticos: Podem ser processados de forma similar aos plásticos, a elevadas temperaturas, mas comportam-se como borracha curada a temperatura ambiente;
- Fungicidas: São muito utilizados em materiais com aplicação externa (intemperismo);

- Odorantes: Usados para neutralizar odores indesejados ou para produzir um odor específico nos produtos de borracha;
- Pigmentos e corantes: podem ser corantes inorgânicos como óxido de ferro ou dióxido de titânio ou corantes orgânicos;
- Promotores de adesão: Aditivos usados nas formulações para melhorar a aderência metal/borracha. Tais ingredientes incluem doadores de metileno, doadores de resorcinol e sais de cobalto;
- Promotores e agentes de acoplamento para cargas brancas (especialmente sílicas): Comumente utilizados para melhorar a compatibilidade de preenchimento e reforço de agentes e/ou dispersão no elastômero. Os agentes podem ser organosilanos, aminas e titanatos;
- Retardadores e inibidores: Proporcionam maior segurança de processo para a composição (*scorch*), permitindo reprocessamento desta sem ativar prematuramente a reação de cura (história térmica do material);
- Retardante de chama: Incluem doadores de halogênio, certos óxidos metálicos e hidratos.

Além dos “três Ps”, outro aspecto muito importante e atualmente bastante difundido e discutido é aquele que envolve a segurança, a saúde e os fatores ambientais relacionados ao uso de cada ingrediente da formulação e seus impactos no produto. Como exemplo, pode-se mencionar as discussões e legislações sobre as substâncias químicas voláteis N-nitrosaminas⁷⁴, que podem ser geradas durante a cura, e seus impactos na saúde (tanto no ambiente de trabalho quanto durante o uso dos produtos); o controle de monômeros residuais em polibutadieno (BR), poli(estireno-co-butadieno) (SBR), poli(acrilonitrila-co-butadieno) (NBR) e poli(2-cloro-butadieno) (CR)⁷⁵; ingredientes com metais pesados em suas composições (e.g. chumbo e cádmio como contaminantes); a restrição de óleos plastificantes a base de ésteres de ftalatos e óleos aromáticos (devido à presença de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, HPA, substâncias carcinogênicas)¹. De maneira a regulamentar a utilização de produtos que atendam esses requisitos restritivos, instituições governamentais estão constantemente atualizando as legislações pertinentes, tanto a nível regional como internacional^{11,15,76,77}.

2.2 PLASTIFICANTES: FUNÇÕES EM COMPOSIÇÕES DE BORRACHA, CLASSIFICAÇÃO E MECANISMOS DE ATUAÇÃO

Há muito se conhece e utilizam-se substâncias capazes de atuar como plastificantes em produtos de borracha. Óleos minerais, óleos vegetais e plastificantes sintéticos, entre outras funções, são utilizados para reduzir viscosidade (promovendo fluidez), melhorar a flexibilidade a baixas temperaturas e diminuir a dureza dos produtos de borracha. Muitos outros produtos têm sido utilizados como alternativas específicas para auxiliar no processamento de composições elastoméricas, entre os quais podem ser citados os Óleos Vegetais Vulcanizados (OVV) ou “factices” para a melhoria de processos de extrusão. Os efeitos benéficos desses auxiliares de processo, plastificantes e redutores de dureza podem ser observados, por exemplo, na redução dos ciclos de mistura, na otimização da dispersão de cargas, no menor consumo de energia durante o processamento das composições entre outros⁷⁸⁻⁸³. A ASTM define plastificante como:

[...] *Um aditivo utilizado para aumentar a deformabilidade da composição polimérica.* [...]

(Dick¹⁵)

Segundo Nakajima⁸⁰ a função dos plastificantes no processamento das composições elastoméricas é extremamente importante, especialmente durante a mistura dos ingredientes. Nesta etapa a interação do plastificante com a borracha torna-se crucial, pois esta define não só a solubilidade do primeiro na borracha, mas também, as propriedades mecânicas finais e depende em elevado grau da ordem de adição de cada ingrediente, sobretudo das cargas e do plastificante propriamente dito.

Desta forma, as razões para uso de plastificantes em composições elastoméricas, segundo Hofmann⁷⁹, podem ser assim resumidas:

- a) reduzir o custo do material pelo uso de altos teores de plastificantes e conseqüentemente altos níveis de cargas (reforçantes ou de enchimento) mantendo a dureza do produto de borracha;
- b) melhorar a fluidez das composições e desta forma reduzir a energia necessária para cada etapa de processo;
- c) otimizar a dispersão de cargas;
- d) melhorar o processamento e pegajosidade da composição elastomérica;

- e) alcançar propriedades físicas desejadas para os produtos de borracha, especialmente o alongamento, flexibilidade a baixas temperaturas, condutividade elétrica etc.

2.2.1 Interação Borracha/Plastificante

Podem ser diferenciados primeiramente dois grupos de plastificantes de acordo com a sua interação com a borracha: a) os plastificantes primários que se solubilizam na borracha, facilitando o movimento Browniano das cadeias do polímero e reduzindo a viscosidade e, conseqüentemente, aumentando o fluxo viscoso do material; b) os secundários que se solubilizam pouco ou praticamente não se solubilizam no elastômero, atuando como lubrificantes entre as macromoléculas e alterando assim a conformação molecular, sem apresentar, entretanto, apreciáveis efeitos sobre a viscosidade das composições. Estes últimos são solúveis na temperatura de processamento, mas podem exsudar mesmo se adicionados em baixos teores. O termo “exsudar”, do inglês *to exude*, é utilizado na tecnologia da borracha como sinônimo para “aflorar”, referindo-se ao processo de migração para a superfície. A eficiência dos plastificantes é dependente de suas estruturas químicas e propriedades físicas, assim como da natureza dos materiais nos quais foram empregados^{15,78,79,84}.

Para diferentes borrachas, diferentes plastificantes podem funcionar como plastificantes primários, como por exemplo, plastificantes polares em elastômeros polares e plastificantes apolares em elastômeros apolares. Ou seja, elastômeros de alta massa molecular e com características dipolares podem combinar-se com plastificantes polares (como ésteres) formando interações que causam redução dos campos de força e assim, produzem alta mobilidade dos segmentos de cadeia. Entretanto, como conseqüência tais plastificantes podem reduzir a resistência mecânica e a dureza dos vulcanizados/reticulados^{78;79;84}. Entre esses dois grupos de plastificantes (primários e secundários) muitas transições são possíveis sendo complexa uma exata divisão entre essas classes.

Os plastificantes podem ter influência sobre a velocidade de cura das composições elastoméricas de acordo com suas características químicas de serem ácidas ou básicas, uma vez que, como já é conhecido, substâncias ácidas retardam a reação de cura. Da mesma forma, plastificantes insaturados podem reagir quimicamente com o enxofre ou peróxido durante a cura da composição⁸⁵.

2.2.2 Classificação dos Plastificantes

A definição das classes dos plastificantes torna-se importante para a escolha adequada para uma determinada borracha, em função de compatibilidade, necessidade de flexibilidade a baixa temperatura, custo, extrabilidade por fluidos durante a aplicação, influência no sistema de cura (ex., interferência do óleo aromático na cura por peróxidos), entre outras⁸¹⁻⁸³.

2.2.2.1 Plastificantes: Óleos Minerais

Devido ao mais baixo custo e compatibilidade com diversos elastômeros, os óleos minerais são os plastificantes mais utilizados. Dentro dessa classe podem ser diferenciados três tipos de óleos: parafínicos, naftênicos e aromáticos. Várias propriedades físicas e químicas são determinadas para o controle de qualidade e uso adequado desses plastificantes nas composições de borracha, mas um método importante de classificação é a determinação da Constante Viscosidade-Gravidade – VGC (ou, do inglês, *Viscosity-Density Constant* – VDK)^{15,79,86}. A VGC é calculada utilizando-se a densidade e a viscosidade Saybolt, que por sua vez é determinada, por exemplo, pelo tempo necessário para a passagem de 60 mL de óleo plastificante através de um orifício de dimensões padronizadas na temperatura determinada, segundo método ASTM D 88. A equação 1^{15,86} apresenta o cálculo para a VGC.

$$VGC = \frac{D - 0,24 - 0,022 \log(Vt - 35,3)}{0,755} \quad \text{(Equação 1)}$$

Onde, $D = \frac{\text{densidade}_{\text{óleo}}}{\text{densidade}_{\text{água}}}$ (densidades a 15,6°C)

$Vt =$ viscosidade Saybolt a 98,9°C

Os valores das constantes VGC são determinados pelos fabricantes de cada óleo mineral. Esses valores caracterizam o tipo de óleo mineral de acordo com as respectivas aromaticidades.

A Tabela I apresenta a classificação^{15,79,86} segundo a faixa de valores VGC.

Tabela I. Classificação dos óleos minerais de acordo com valores de VGC^{15,79,86}.

Tipo de óleo mineral	Faixa VGC, adimensional	
Parafínico	0,791 a 0,820	–
Relativamente naftênico	0,821 a 0,850	–
Naftênico	0,851 a 0,900	–
Relativamente aromático	0,901 a 0,950	–
Aromático	0,951 a 1,000	–
Altamente aromático	1,001 a 1,050	–
Extremamente aromático	>1,050	–

Dessa forma, de acordo com o teor de aromáticos no óleo mineral, este possui diferentes propriedades que são importantes para a sua aplicação, conforme apresentado na Tabela II.

Tabela II. Propriedades gerais dos óleos minerais. Adaptada de Hofmann⁷⁹.

	Densidade	Estabilidade no armazenamento	Relação temperatura/viscosidade	Propriedades em baixas temperaturas	Coloração/descoloração	Cura por peróxido
Parafínico	<i>Baixa</i>	<i>Boa</i>	<i>Baixa</i>	<i>Boa</i>	<i>Baixa</i>	<i>Boa</i>
Relativamente Naftênico	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Naftênico	↓	↓	↓	↓	↓	↓
Relativamente Aromático	↓	↓	↓	↓	↓	↓
Aromático	↓	↓	↓	↓	↓	↓
Altamente Aromático	<i>Alta</i>	<i>Ruim</i>	<i>Alta</i>	<i>Ruim</i>	<i>Forte</i>	<i>Ruim</i>

As características químicas dos plastificantes minerais (estruturas) definem também a compatibilidade com os diferentes tipos de borracha como, por exemplo, a borracha natural (NR); SBR; BR; NBR; CR; borracha clorosulfonada (CSM); poli(etileno-co-propileno-co-dieno) (EPDM) e poli(isopreno-co-isobutileno) (IIR), segundo descrito na Tabela III.

Tabela III. Compatibilidade dos óleos minerais com diferentes tipos de borracha. Adaptada de Hofmann⁷⁹.

	NR	SBR	BR	NBR	CR	CSM	EPDM	IIR
Parafínico	+	+	+	-	-	-	+	+
Relativamente Naftênico	+	+	+	-	-	-	+	+
Naftênico	+	+	+	<i>O</i>	<i>O</i>	<i>O</i>	+	<i>O</i>
Relativamente Aromático	+	+	+	<i>O</i>	+	+	+	-
Aromático	+	+	+	+	+	+	<i>O</i>	-
Altamente Aromático	+	+	+	+	+	+	<i>O</i>	-

Legenda: + Boa compatibilidade, *O* compatibilidade média, - incompatível.

2.2.2.2 Plastificantes Sintéticos

Por motivos econômicos os plastificantes sintéticos são menos utilizados que os plastificantes minerais, no entanto estes plastificantes são especialmente importantes quando elastômeros relativamente polares (como NBR, HNBR e CR) são utilizados, devido a sua maior compatibilidade com estes últimos⁷⁹. Neste grupo estão inseridos os ésteres de ácidos policarboxílicos como o adípico, ftálico, sebácico e alcoóis com cadeias alifáticas longas ou fenóis (butanol, cresóis, cicloexanol e octanol). Dibutil ftalato (DBP), dioctil ftalato (DOP), dioctil sebacato (DOS) e tricresil fosfato são comumente os mais aplicados. Entre os plastificantes do tipo éter pode-se citar o dibenzil éter, poliéteres e poliéter-tioéteres^{12,87}.

Os mecanismos de reação para produção dos plastificantes do tipo éster variam de acordo com a estrutura química desses últimos. A polaridade destes plastificantes pode assim, ser estimada pelo número de heteroátomos e tamanho de cadeia, como por exemplo, em ordem crescente de polaridade⁸⁷:

(a) monoésteres são os resultados da reação de um ácido monobásico com um álcool (e.g. Butil oleato – 2 Oxigênios e 22 carbonos);

(b) diésteres podem ser formados através de duas rotas:

(b.1) ácidos dibásicos, metilésteres ou anidridos reagindo com alcoóis (e.g. DOA – 4 oxigênios e 22 carbonos);

(b.2) glicóis reagindo com ácidos monobásicos (e.g. trietilenoglicol – 6 oxigênios e 22 carbonos);

(c) triésteres podem ser formados por duas rotas:

(c.1) ácidos tribásicos reagindo com alcoóis, como o tri-2-etilhexil trimelitato (TOTM);

(c.2) glicerol reagindo com ácidos monocarboxílicos (e.g. linoleico);

(d) poliésteres poliméricos (plastificantes poliméricos) são obtidos por unidades alternadas de ácidos dibásicos e glicóis. Uma vez iniciada a reação as unidades de glicol e ácido adicionadas são alternadas até completa reação do reagente limitante ou até terminação por meio de um aditivo. A cadeia polimérica pode ter como final de cadeia uma hidroxila (glicol em excesso), uma carboxila (ácido dibásico em excesso) ou um hidrocarboneto (terminação com um ácido monobásico ou um álcool).

As Figuras 4 e 5 apresentam as estruturas genéricas para os plastificantes sintéticos, onde (A) representa um ftalato, (B) um trimelitato e (C) um plastificante polimérico. Os trimelitados diferem dos plastificantes ftalatos por um grupo éster (COOR''') a mais na estrutura deste primeiro, o que proporciona maior estabilidade térmica frente aos ftalatos. Os plastificantes poliméricos possuem massas moleculares da ordem de 800 a 6000 g/mol, sendo que quanto maior esta última menor a tendência de exsudação, menor volatilização, mas piores propriedades em baixas temperaturas^{79,88}.

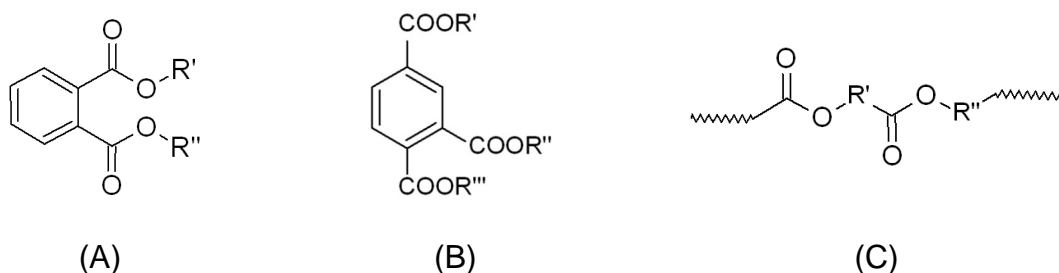


Figura 4. Estruturas moleculares genéricas dos plastificantes do tipo ftalatos (A), trimelitados (B) e poliméricos (C)⁷⁹.

Os plastificantes epoxídicos (Figura 5-A) são obtidos a partir da epoxidação de óleos vegetais com alto grau de insaturação (e.g. óleo de soja, girassol ou linhaça). Os fosfatos (Figura 5-B) destacam-se pela propriedade de retardação de chama, sendo os principais o tricloroetil fosfato, tri-2-etil-hexil fosfato e o 2-etil-hexil-difenil fosfato. Os plastificantes lineares (Figura 6-C) são especialmente aplicados quando objetiva-se flexibilidade a baixas temperaturas⁷⁹.

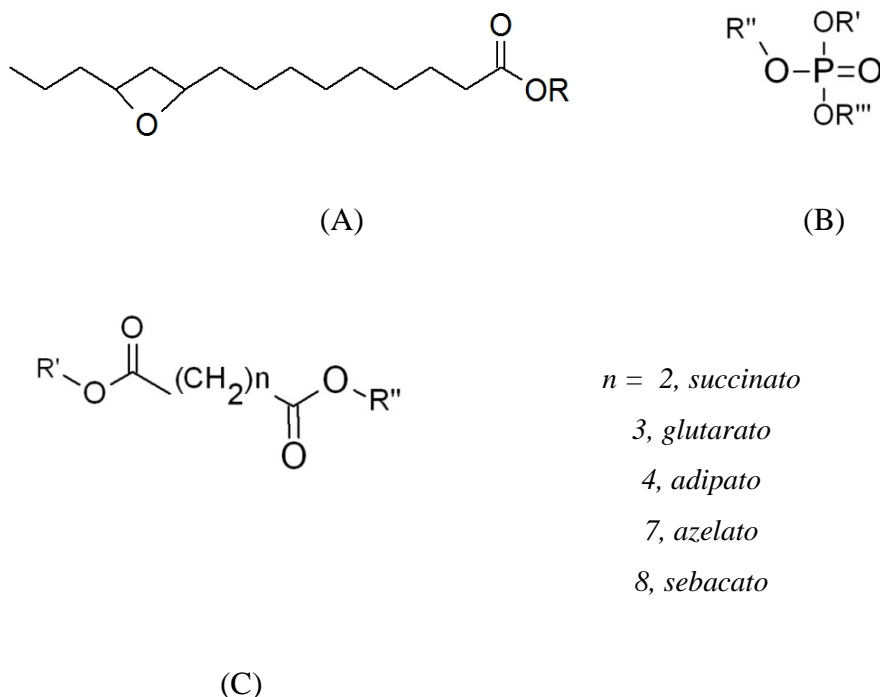


Figura 5. Estruturas moleculares dos plastificantes do tipo epoxídicos (A), fosfatos (B) e lineares (C)⁷⁹.

O'Rourke¹⁴ estudando plastificantes tipo éster explorou a reatividade de estruturas moleculares insaturadas adotando a idealidade de obtenção de ésteres reativos com baixa volatilidade e extractibilidade em fluidos e, ainda, bom desempenho a baixa temperatura. Realizou uma avaliação comparativa entre os plastificantes tipo éster reativo comercial RP-1020, cuja funcionalidade está detalhada na Figura 6, e o éster TOTM, usual na tecnologia dos elastômeros para aplicações em altas temperaturas. O trabalho foi realizado em borracha nitrílica hidrogenada (HNBR) com teor de insaturação residual máximo de 0,9%. Em seu estudo ele concluiu que cerca de 60 a 70% do óleo éster reativo ligou-se quimicamente ao elastômero HNBR, sendo que a escolha do tipo e quantidade de peróxido é crítica para a maximização da ligação borracha-plastificante.

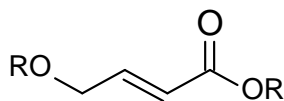


Figura 6. Funcionalidade do éster reativo estudado por O'Rourke¹⁴.

Demonstrou, ainda, que dentre os quatro peróxidos estudados di(*terc*-butilperoxiisopropil)benzeno, butil 4,4-di(*terc*-butilperóxido)valerato, 1,1-di(*terc*-butilperóxido)-3,3,5-trimetilciclohexano e 2,5-dimetil-2,5-di(*terc*-butilperóxido)hexano, com este último obteve-se os menores valores de perda de massa para o plastificante reativo RP-1020 no ensaio de envelhecimento térmico a 150°C. Desta forma, o estudo comparativo do presente trabalho foi seguido utilizando este peróxido como agente de cura. A formulação base utilizada por O'Rourke foi: borracha HNBR 100,00 phr; negro de fumo N990 40,00 phr; antioxidante Naugard 445 1,0 phr; auxiliar de processo cera de polietileno AC-617 1,00 phr; ativador ZnO Kadox 911C 3,00 phr; ativador MgO Maglite DE 3,00 phr; Antioxidante ZMTI 0,53 phr; coagente TAIC 1,5 phr; plastificante 10,00 phr e agente de cura peróxido 2,5-dimetil-2,5-di(*terc*-butilperóxido)hexano 8,00 phr.

2.2.2.3 Óleos vegetais

Nos últimos anos óleos de origem vegetal (óleos naturais) têm sido amplamente estudados em diversas aplicações como na preparação de resinas e materiais poliméricos para substituição dos similares de origem petroquímica, para produção de “factices” para borracha, tintas e vernizes, lubrificantes, produtos agroquímicos, preparação de nano compósitos⁸⁹ entre outros. Recentemente foi demonstrada a aplicação de óleos vegetais no tratamento de solos contaminados com hidrocarbonetos policíclicos aromáticos⁹⁰.

O uso dos óleos vegetais como plastificantes em polímeros tem sido explorado especialmente nos polímeros termoplásticos e em reações de síntese de polímeros, assim como em aplicações envolvendo modificações químicas desses óleos⁹¹⁻⁹⁷. No entanto, a utilização dos óleos vegetais como plastificantes em borracha, apesar da literatura relatar a possibilidade desta aplicação^{12,14}, é pouco estudada em nível de trabalhos técnicos. A maior aplicação de óleos vegetais em borracha detém-se na produção de factices, conforme já mencionado, como auxiliares de processo (especialmente para o processo de extrusão), o qual é obtido pela cura do óleo vegetal com enxofre ou peróxido (obtenção de factices de coloração clara)^{12,14}.

Óleos vegetais são ésteres de ácidos graxos denominados triglicerídeos, os quais possuem em sua estrutura química um centro de glicerol ligado a três moléculas de ácidos graxos⁹⁸. A Figura 7 apresenta a estrutura genérica dos óleos vegetais.

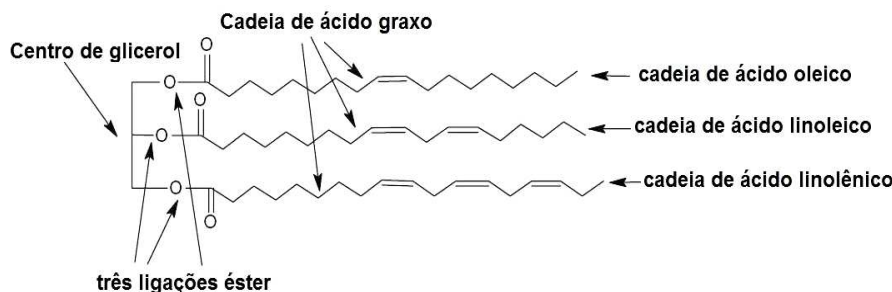


Figura 7. Estrutura genérica dos óleos vegetais. Adaptada de Kundu e Sharma⁹⁸.

A maioria dos óleos vegetais comuns contém ácidos graxos cuja estrutura molecular varia de 14 a 22 carbonos nas cadeias e uma a três ligações duplas (insaturações). A Tabela IV apresenta a constituição de vários óleos vegetais comuns quanto ao teor de ácido graxo. Alguns óleos possuem ácidos graxos com diferentes funcionalidades tais como grupos epóxi, hidroxilas, grupos cíclicos entre outros⁹⁸.

Tabela IV. Constituição de alguns óleos vegetais comuns quanto ao teor de ácidos graxos. Adaptada de Kundu e Sharma⁹⁸.

Ácido graxo	[#C: #DB*]	Óleo de canola	Óleo de milho	Óleo de algodão	Óleo de linhaça	Óleo de oliva	Óleo de soja	Óleo de tungue	Óleo de peixe
Palmítico	16:0	4,1	10,9	21,6	5,5	13,7	11,0	-	-
Estearico	18:0	1,8	2,0	2,6	3,5	2,5	4,0	4,0	-
Oléico	18:1	60,9	25,4	18,6	19,1	71,1	23,4	8,0	18,2
Linoléico	18:2	21,0	59,6	54,4	15,3	10,0	53,3	4,0	1,10
Linolênico	18:3	8,8	1,2	0,7	56,6	0,6	7,8	-	0,99
α-ácido Alaesteárico	-	-	-	-	-	-	-	84,0	-
Média #DB/triglicerídeos	-	3,9	4,5	3,9	6,6	2,8	4,6	7,5	3

* #C representa o número de átomos de carbono na cadeia e #DB o número de ligações duplas na cadeia.

Atualmente alguns óleos vegetais destacam-se a nível internacional quanto a sua disponibilidade e importância técnica como é o caso do óleo de mamona. Este óleo é obtido através de extração ou esmagamento da semente da planta a qual é conhecida pelo nome botânico *Ricinus Communis* da família *Eurphorbiacae*. O óleo de mamona, além da sua

ocorrência natural, pode ser facilmente cultivado em diferentes condições climáticas e solos, sendo que sua produção é de baixo custo e não causa danos ao meio ambiente⁹⁹.

As características do óleo de mamona são viscosidade relativamente elevada, coloração amarelo pálida, ausência de voláteis e possui propriedades purgativas. Comparado com outros óleos vegetais, ele tem boa estabilidade durante o armazenamento e não se torna rançoso a menos que seja exposto a altas temperaturas. A Índia é o maior exportador mundial de óleo de mamona, sendo que o Brasil e a China estão entre os maiores produtores⁹⁹.

Existem diferentes espécies de sementes de mamona, mas em média elas contêm cerca de 46-55% de óleo em peso. A presença de ricina, ricinina e determinados alérgenos nas sementes de mamona tornam essa última tóxica para humanos e animais⁹⁹.

A química do óleo de mamona é centralizada no seu alto teor de ácido ricinoleico e nos três pontos de funcionalidade existentes na molécula. São eles: (i) o grupo carboxila o qual pode promover um grande número de esterificações; (ii) a insaturação que pode ser modificada por hidrogenação, epoxidação ou cura; (iii) o grupo hidroxila que pode ser acetilado ou alcoxilado, pode ser removido por desidratação aumentando assim a insaturação do composto e originando um óleo semi-secativo. O grupo hidroxila é bastante reativo e a molécula pode sofrer cisão através de pirólise a alta temperatura e por fusão cáustica para obtenção de produtos de menor tamanho de cadeia. A presença do grupo hidroxila no óleo de mamona proporciona uma estabilidade extra ao óleo e seus derivados devido a prevenção da formação de hidroperóxidos⁹⁹.

O ácido ricinoleico representa um teor acima de 89% dos ácidos graxos no óleo de mamona, sendo o restante composto pelos ácidos linoleico (4,2%), oleico (3,0%), esteárico (1,0%), palmítico (1,0%), ácido di-hidroxiesteárico (0,7%), ácido linolênico (0,3%) e ácido 12-hidróxi-9-octadecenóico (ácido ricinoleico) e a presença de ligações duplas tornam o óleo adequado para muitas reações e modificações químicas⁹⁹.

Os óleos vegetais mais estudados (*in natura* ou modificados), especialmente na síntese de polímeros, são óleo de soja, óleo de milho, óleo de tungue, óleo de linhaça e óleo de mamona^{98,99}. A Figura 8 apresenta as estruturas químicas dos óleos de soja, mamona e linhaça. A química do óleo de mamona é centralizada no seu alto teor de ácido ricinoleico e nos três pontos de funcionalidade existentes na molécula⁹⁹.

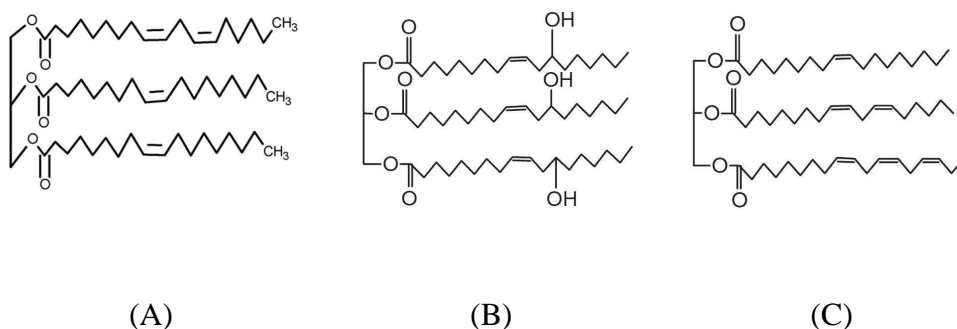


Figura 8. Fórmulas moleculares dos óleos vegetais soja (A), mamona (B) e linhaça (C)⁹⁸.

Os triglicerídeos apresentam diferentes funcionalidades em sua estrutura química exibindo uma grande versatilidade reacional. Este potencial reacional pode ser utilizado para preparação de vários materiais com inúmeras aplicações comerciais, sendo que muitos dos processos químicos de transformação dos triglicerídeos são decorridos na presença de espécies químicas em quantidades catalíticas e estas espécies, por não estarem associadas ao produto final, são consideradas como catalisadores. A Figura 9 apresenta a estrutura genérica dos triglicerídeos com possíveis sítios de reação em destaque (letras a-g)²⁶.

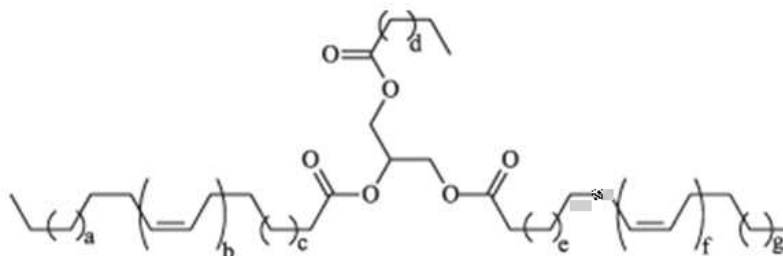


Figura 9. Estrutura molecular genérica dos triglicerídeos segundo Suarez e colaboradores²⁶. As letras a-g apontam os possíveis sítios reacionais da estrutura.

2.2.3 Mecanismos de Atuação dos Plastificantes

Schuster e colaboradores¹⁰⁰, estudando as relações entre estrutura e propriedade de plastificantes não polares lineares, ramificados e cíclicos (não aromáticos) em polidienos, demonstraram que o movimento das cadeias poliméricas é aumentado em função da concentração do plastificante ocorrendo uma diminuição da temperatura de transição vítrea (Tg) e da viscosidade do sistema. Observações empíricas evidenciaram que esses efeitos dependem: (i) da concentração, (ii) da temperatura de congelamento (*freezing temperature*) e (iii) da

viscosidade do plastificante.. A verificação da temperatura de transição vítrea na composição de borracha com plastificante pode ser realizada somente se este último é solúvel na borracha. Pode-se, desta forma, determinar a eficiência (E_f) de um dado plastificante considerando a influência deste sobre uma propriedade específica de acordo com a sua concentração. A Equação 2 apresenta o cálculo da eficiência do plastificante.

$$E_f = \frac{\Delta P}{\Delta C} \quad [\text{Equação 2}]$$

Onde, P é a propriedade avaliada (e.g. temperatura de transição vítrea, viscosidade etc.) e C é a concentração (preferencialmente em mol%)¹⁰⁰.

Foi verificado, através do uso de plastificantes com diferentes estruturas moleculares, que a eficiência dos plastificantes frente à flexibilidade a baixa temperatura diminui de acordo com estas estruturas na ordem¹⁰⁰:

linear > ramificada > cíclica

Os mecanismos pelos quais os plastificantes atuam ainda não são bem conhecidos, no entanto, acredita-se em três teorias principais: 1) a teoria da lubrificação, onde o movimento das macromoléculas é facilitado na presença de espécies moleculares capazes de reduzir a fricção intermolecular; 2) a teoria do gel que considera o efeito de “mascaramento” das interações intermoleculares entre grupos químicos (por exemplo, entre grupos polares) pelas moléculas do plastificante; 3) finalmente, a abordagem mais avançada descreve o propósito do plastificante como sendo de aumentar o volume livre no sistema, fazendo com que seja facilitado o movimento das cadeias poliméricas e assim diminuídas a temperatura de transição vítrea e a viscosidade do sistema em função da concentração do plastificante¹⁰⁰⁻¹⁰².

Schuster, Rosca e Giese¹⁰³, estudando a difusão de ftalatos em borracha NBR por espectroscopia de FTIR, reportaram que a difusão dos ftalatos diminui com o aumento da cadeia alquílica. Também foi observado que os grupos nitrila da borracha NBR têm influência sobre o processo de difusão. Isso devido às fortes interações intra e intermoleculares destes grupos, levando a uma redução da mobilidade das cadeias e do volume livre. Ainda, foi evidenciado que a densidade de ligações cruzadas quando aumentada causa uma redução do coeficiente de difusão devido a diminuição da mobilidade das cadeias da rede e dessas ligações cruzadas, as quais constituem regiões restritas dificultando o processo de transporte de substâncias de baixa massa molecular¹⁰³.

Considerando-se a propriedade de temperatura de transição vítrea (T_g), por exemplo, que pode ser caracterizada como a temperatura onde mudanças nos ângulos de torção de segmentos de cadeia são permitidas, pode-se mencionar que alguns parâmetros inerentes à composição elastomérica afetam a rotação das ligações desses segmentos¹⁰⁴⁻¹⁰⁶. A saber: i) Quanto menor o comprimento de cadeia de um polímero, maior é o número de terminações por unidade de volume. Como os finais de cadeia possuem maior mobilidade rotacional que os segmentos intermediários, maior é o volume livre total e menor o valor de T_g ¹⁰⁶⁻¹⁰⁹; ii) A flexibilidade a baixa temperatura (T_g) da composição elastomérica depende da presença e número de estruturas cíclicas nas cadeias moleculares do polímero, uma vez que, quanto maior o número dessas estruturas, maior a rigidez da composição elastomérica e maior a T_g ¹⁰⁵; iii) A presença de grupos laterais volumosos (como fenilas, por exemplo) aumentam o impedimento estérico e dificultam os movimentos de rotação das macromoléculas. Conseqüentemente o volume livre é reduzido e a T_g aumentada; iv) Os polímeros com maior número de ramificações possuem também mais terminações de cadeia, o que eleva o volume livre, diminuindo a T_g ; v) O grau de cura da composição elastomérica altera a distância entre as macromoléculas do polímero, modificando o volume livre total. Assim, quanto maior o grau de cura da composição, menor é a mobilidade molecular e, conseqüentemente, maior a T_g ; vi) Finalmente, como já mencionado, a presença de plastificante aumenta a distância entre as cadeias do polímero, aumentando desta forma o volume livre total. Este aumento de volume livre causa a redução da temperatura de transição vítrea (T_g)¹⁰⁷⁻¹¹⁴.

Itagaki e colaboradores¹¹⁵ estudando microambientes formados pela atuação de plastificantes em matrizes de poli(metilmetacrilato) observaram que a interação dos plastificantes com o polímero deve ocorrer segundo alguns mecanismos como:

- a) Os volumes livres são ocupados por moléculas de plastificante de acordo com o tamanho destas moléculas (em relação aos volumes livres) e natureza química dos plastificantes/polímero;
- b) Se o tamanho das moléculas do plastificante é menor que o volume livre da matriz polimérica, estas primeiras conseguem ocupar estes volumes existentes entre as cadeias do polímero aumentando ainda mais os mesmos (Figura 10-A);
- c) Se o tamanho das moléculas do plastificante é muito maior que o volume livre, ocorre a formação de uma segunda fase pela agregação das moléculas do plastificante em uma região distinta. A formação desta segunda fase eleva a

distância entre as cadeias moleculares do polímero, contribuindo, da mesma forma, para o aumento do volume livre (Figura 10-B).

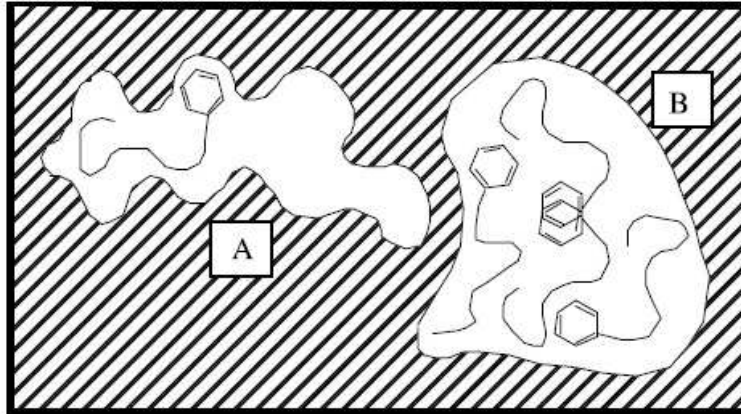


Figura 10. Mecanismo de atuação dos plastificantes baseado na teoria do volume livre¹¹⁵. A: para um plastificante de tamanho menor que o volume livre do sistema; B: modelo onde ocorre a agregação das moléculas do plastificante.

3 OBJETIVOS

No intuito de identificar e destacar as metas propostas por este trabalho segue abaixo o objetivo geral e os objetivos específicos da dissertação.

3.1 OBJETIVO GERAL

A presente dissertação tem como objetivo geral propor plastificantes alternativos aos plastificantes comerciais óleos aromáticos e/ou ésteres de base ftálica que possuem restrições de uso do ponto de vista ambiental e de saúde, sem perdas de propriedades das composições de borracha. A importância do estudo proposto torna-se ainda maior quando considera-se o fato de que grande parte dos resultados obtidos são informações pioneiras na área da borracha, dado o número reduzido de publicações sobre plastificantes alternativos aos materiais restritos além do pouco conhecimento disponível sobre os mecanismos envolvidos na atuação dos plastificantes reativos.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar plastificantes capazes de substituir óleos aromáticos e ésteres a base de ftalatos, atualmente de uso restrito imposto por diretrizes européias, quanto ao comportamento de cura, viscosidade do composto e processamento;

Comparar o efeito da reticulação peroxídica em plastificantes insaturados (sintéticos e óleos vegetais), avaliando o possível processo de enxertia no polímero e a influência nas propriedades das composições elastoméricas;

Traçar uma análise comparativa entre as propriedades das composições elastoméricas contendo os plastificantes alternativos e os de uso restrito;

Verificar a compatibilidade de plastificantes alternativos de origem vegetal, mineral e sintética com os elastômeros HNBR e SBR correlacionando a estruturas químicas desses plastificantes com a natureza do elastômero;

Avaliar a viabilidade técnica/econômica do uso dos plastificantes alternativos.

4. EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

As análises apresentadas no presente trabalho foram realizadas com equipamentos e recursos do próprio Instituto de Química da UFRGS e dos laboratórios de controle de qualidade e pesquisa e desenvolvimento da Bins Indústria de Artefatos de Borracha.

4.1.1 Equipamentos

- Misturador interno de laboratório Lab Mix 1600, Copé, com rotores de geometria tangencial (tipo Banbury) e câmara com capacidade de 1,6 L;
- Misturador aberto (de cilindros) de laboratório MRM 250, Mastermac, com capacidade de aproximadamente 500g;
- Prensa hidráulica de laboratório, FKL, com platôs de 400 x 400 mm;
- Reômetro de cavidade oscilante MDR (Sealed Rotorless Rheometer) SRCM 2000, Tecnologia Industrial;
- Viscosímetro Mooney VM 2004, Tecnologia Industrial, com cavidade de 25 cm³;
- Durômetro analógico Shore A, Bareiss;
- Máquina universal de ensaios DL 2000, Emic;
- Reômetro de torque modular Polylab OS, Haake, com módulo de misturas Rheomix 600 e rotores R600 com volume nominal da câmara, com rotores, de 69cm³;
- Microscópio de reflexão de luz Dispergrader +, Dynisco, com magnitude de 100 vezes;
- Balança analítica 1801-MP8, Sartorius, com precisão de 0,1 mg;
- Resiliômetro DIN 53512, Maqtest;
- Dispositivo para deformação permanente à compressão ASTM D 395, com superfícies cromadas;
- Câmara fria de laboratório SE30-60, Tefcold;
- Dispositivo Brittlenesspoint segundo ASTM D 2137;
- Estufa com circulação forçada de ar e renovação de ar Q314M, Quimis;

- Dispositivo de extração segundo item 19 da ASTM D 297;
- Frasco TDI, volume 100mL;
- Viscosímetro Copo Ford com orifícios de diâmetros 3,4 mm e 7,00 mm;

4.1.2 Solventes e óleo padrão utilizados nos ensaios de extração, inchamento e imersão

- Acetona P.A., Vetec;
- Tolueno P.A., Fmaia;
- Óleo padrão IRM 903. A Tabela V apresenta as características composicionais do óleo IRM 903.

Tabela V. Características composicionais do óleo padrão IRM 903 segundo ASTM D 471¹¹⁶.

Propriedades	Óleo padrão IRM 903
Ponto de anilina (ASTM D 611), °C	70 ± 1
Viscosidade cinemática a 38°C (ASTM D 445), (mm ² /s[cSt])	31,9 a 34,1
Constante VGC (ASTM D 2140)	0,875 a 0,885
Ponto de fulgor (ASTM D 92), °C	≥ 163
Carbono naftênico (ASTM D 2140), %	mínimo 40
Carbono parafínico (ASTM D 2140), %	máximo 45
Carbono aromático (ASTM D 2140), %	14
Índice de refração (ASTM D 1747)	1,5026

4.1.3 Elastômeros

- Elastômero poli(estireno-co-butadieno) – SBR – Buna SE 1502, fabricante Lanxess, viscosidade Mooney de 52 ML 1+4 (100°C) e teor de estireno combinado de 23,5% em massa.
- Elastômero poli(acrilonitrila-co-butadieno) hidrogenado – HNBR – Therban AT 3404, fabricante Lanxess, viscosidade Mooney de 39 ML 1+4 (100°C), teor de

acrilonitrila de 34% em massa e teor de insaturações residuais menor que 0,9% em massa.

4.1.4 Óleos plastificantes

Foram utilizados plastificantes comerciais de origem sintética, mineral e natural (óleos vegetais). A Tabela VI apresenta as características mais relevantes, para o estudo, de cada óleo plastificante, bem como no Anexo D são apresentadas as imagens dos mesmos.

Tabela VI. Plastificantes utilizados no estudo.

Nome comercial	Fabricante	Tipo	VR, min ^a	IA ^b , mg KOH/g de plastificante	S, % ^c	VGC ^d
DOP	Scandiflex	Éster	0,51 ^f	0,05	---	---
Plasthall P7046	Hall Star	poliéster glutarato	>10,00 ^f	1,00	---	---
Plasthall RP1020	Hall Star	Éster reativo ^e	0,57 ^f	0,10	---	---
Óleo de mamona	A. Azevedo	Óleo vegetal <i>in natura</i>	4,60 ^f	3,00	---	---
Óleo de soja	A. Azevedo	Óleo vegetal <i>in natura</i>	0,51 ^f 0,05 ^g	0,09	---	---
Óleo de linhaça	A. Azevedo	Óleo vegetal <i>in natura</i>	0,44 ^f 0,06 ^g	0,56	---	---
Extrato aromático destilado (DAE)	Petrobras	Óleo mineral aromático	2,60 ^g	0,50	5,2	0,970
Flex NBS 100	Quantiq	Óleo mineral naftênico pesado	0,50 ^g	0,02	0,8	0,843
Fluibrax Euro 40	Petrobras	Óleo mineral extrato aromático residual tratado	14,22 ^g	---	4,2	0,900
Nytex 4700	Nynas	Óleo global	0,89 ^g	0,60	0,4	0,866

^a VR: Viscosidade relativa medida indiretamente através de viscosímetro copo Ford. Valores, reportados como tempo de escoamento em minutos, determinados experimentalmente; ^b Índice de acidez em mg KOH/g de plastificante; ^c S: teor de enxofre em massa; ^d VGC: constante viscosidade-densidade; ^e Preservada a patente; ^f Determinado com orifício de diâmetro 3,40 mm; ^g Determinado com orifício de diâmetro 7,00 mm.

4.1.5 Demais ingredientes utilizados nas formulações

- Óxido de zinco, Votorantin;
- Óxido de magnésio, Buschle & Lepper;

- Ácido esteárico duplamente ventilado, Braswey;
- Antioxidante Octamine, Chemtura;
- Antioxidante Vulkanox ZMB2, Lanxess;
- Antioxidante Vulkanox HS, Lanxess;
- Agente de proteção Santoflex 6PPD, Flexsys;
- Negro de fumo N550, Cabot;
- Peróxido Luperox 101 XL, Arkema;
- Coagente TAIC, Sartomer;
- Agente de cura enxofre a 80%, Rheinchemie;
- Acelerador TBzTD a 70%, Rheinchemie;
- Acelerador TBBS a 80%, Rheinchemie.

4.1.6 Formulações utilizadas

4.1.6.1 Formulações utilizadas na Avaliação dos Plastificantes nas Borrachas Nitrílica Hidrogenada (HNBR) e Copoli(estireno-co-butadieno) – SBR

Composições a base de borracha HNBR com os plastificantes DOP, P7046, RP1020 e óleos vegetais *in natura* de mamona (identificado como Castor), de soja (identificado como Soybean) e de linhaça (identificado como Linseed) foram testadas. As composições a base de borracha SBR, por sua vez, foram testadas com as adições dos plastificantes DAE, óleo vegetal de mamona *in natura* (identificado como Castor), óleo vegetal de soja *in natura* (identificado como Soybean), óleo vegetal de linhaça *in natura* (identificado como Linseed), Flex NBS 100, Fluibrax Euro 40 e Nytex 4700. Todas essas composições foram comparadas com a composição não tratada com plastificante (NTP) do respectivo polímero. As composições de borracha (SBR e HNBR) foram preparadas utilizando-se matérias-primas usuais e formulações convencionais para aplicações automotivas, conforme as Tabelas VII e VIII. Nas formulações foi utilizado o negro de fumo como carga de reforço e os plastificantes variados conforme os objetivos do estudo e em quantidades também usuais na tecnologia da borracha. Os teores, em massa, dos plastificantes nas composições foram de 5,4% e 7,7% para as borrachas HNBR e SBR, respectivamente.

Tabela VII. Formulações: avaliação dos plastificantes do tipo éster e óleos vegetais em HNBR.

Ingredientes	HNBR	NTP ^j	DOP	P7046	RP1020	Castor	Soybean	Linseed
		phr	phr	Phr	phr	Phr	phr	phr
Elastômero Therban AT 3404		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
ZnO		2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
MgO		2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Octamine ^a		1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10
Vulkanox ZMB2 ^b		0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Negro de fumo N550		60,00	60,00	60,00	60,00	60,00	60,00	60,00
Diocetil ftalato (DOP)		-	10,00	-	-	-	-	-
Plastificante P7046 ^c		-	-	10,00	-	-	-	-
Plastificante RP1020 ^d		-	-	-	10,00	-	-	-
Óleo vegetal de mamona ^e	de	-	-	-	-	10,00	-	-
Óleo vegetal de soja ^f		-	-	-	-	-	10,00	-
Óleo vegetal de linhaça ^g		-	-	-	-	-	-	10,00
Luperox 101 XL ^h		8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
Coagente TAIC ⁱ		1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Total		175,00	185,00	185,00	185,00	185,00	185,00	185,00

^a difenilamina octilada; ^b sal de zinco de 4,5-dimethyl-2-mercaptobenzimidazol (ZMMBI); ^c poliéster glutarato – fabricante HallStar; ^d plastificante tipo éster reativo – fabricante HallStar; ^e plastificante vegetal óleo de mamona *in natura*; ^f plastificante vegetal óleo de soja *in natura*; ^g plastificante vegetal óleo de linhaça *in natura*; ^h 2,5-dimetil-2,5-bis(terc-butilperóxido)hexano; ⁱ trialil isocianurato; ^j composição não tratada com plastificante.

Tabela VIII. Formulações: avaliação dos plastificantes do tipo óleos minerais e vegetais em SBR.

Ingredientes	NTP^l	DAE	NBS100	Euro	Nytex	Castor	Soybean	Linseed
	phr	phr	Phr	phr	phr	phr	phr	phr
Elastômero SBR 1502	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
ZnO	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Ácido Esteárico	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Vulkanox HS (TMQ) ^a	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
6PPD ^b	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Negro de fumo N550	65,00	65,00	65,00	65,00	65,00	65,00	65,00	65,00
DAE ^c	-	15,00	-	-	-	-	-	-
Flex NBS 100 ^d	-	-	15,00	-	-	-	-	-
Fluibrax Euro 40 ^e	-	-	-	15,00	-	-	-	-
Nytex 4700 ^f	-	-	-	-	15,00	-	-	-
Óleo vegetal de mamona ^g	-	-	-	-	-	15,00	-	-
Óleo vegetal de soja ^h	-	-	-	-	-	-	15,00	-
Óleo vegetal de linhaça ⁱ	-	-	-	-	-	-	-	15,00
Enxofre 80%	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
TBzTD 70% ^j	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80
TBBS 80% ^k	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
Total	178,60	193,60	193,60	193,60	193,60	193,60	193,60	193,60

^a 2,2,4-trimetil-1,2-diidroquinolina polimerizada; ^b N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-*p*-fenilenodiamina; ^c extrato aromático tratado (DAE – *distilled aromatic extract*) – fabricante Petrobras; ^d óleo naftênico pesado (HN – *heavy naphthenic*) - fabricante Quantiq; ^e extrato aromático residual tratado Fluibrax Euro 40 – fabricante Petrobras; ^f óleo global Nytex 4700 – fabricante Nynas; ^g óleo vegetal de mamona *in natura* - fabricante A. Azevedo; ^h óleo vegetal de soja *in natura* - fabricante A. Azevedo; ⁱ óleo vegetal de linhaça *in natura* - fabricante A. Azevedo; ^j dissulfeto de tetrabenziltiuran; ^k N-terc-butil-2-benzotiazol sulfenamida; ^l composição não tratada com plastificante.

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Preparação das composições e corpos-de-prova

As composições elastoméricas foram preparadas, utilizando-se as formulações descritas no item 4.1.6 em duas etapas, sendo a primeira realizada em misturador interno de laboratório Lab Mix 1600. Para as misturas foi utilizada velocidade dos rotores de 77 RPM e considerado um fator de enchimento de 0,73 (ou seja, 73% da capacidade nominal da câmara do misturador). A segunda etapa foi feita em misturador aberto de laboratório MRM 250, utilizando-se metodologia de mistura baseada na norma ASTM D 3182¹¹⁷.

Como já esperado, houve variação no tempo de incorporação dos óleos plastificantes neste estágio de mistura. Isso é facilmente compreendido considerando as divergências em relação à compatibilidade de cada plastificante com a respectiva matriz elastomérica. As Tabelas IX e X apresentam os procedimentos de mistura adotados nas preparações das composições elastoméricas a base de HNBR e SBR, respectivamente.

Tabela IX. Ordem de adição utilizada na preparação das composições de HNBR nos misturadores interno (tipo Banbury) e misturador aberto (cilindros).

Etapa	Equipamento	Estágio de mistura	Tempo, s	Ingrediente(s)
1	Misturador interno (Banbury)	1	60	Therban AT 3404, ZnO, MgO, Octamine e Vulkanox ZMB2
		2	90	½ N550
		3	90	½ N550
		4	60	Homogeneização
2	Misturador aberto (de cilindros)	1	120	Luperox 101 XL e TAIC
		2	- ^a	Óleo Plastificante

^a O tempo de incorporação dos óleos plastificantes neste estágio de mistura foi diferente de acordo com cada plastificante. A saber, (composição – tempo): DOP - 720s; P7046 - 650s; RP1020 - 630s; Castor - 650; Soybean - 750; Linseed 730.

Tabela X. Ordem de adição utilizada na preparação das composições de SBR nos misturadores interno (tipo Banbury) e misturador aberto (cilindros).

Etapa	Equipamento	Estágio de mistura	Tempo, s	Ingrediente(s)
1	Misturador interno (Banbury)	1	50	Elastômero SBR 1502, ZnO, Ácido Esteárico, Vulkanox HS (TMQ), 6PPD
		2	90	½ N550
		3	90	½ N550
		4	60	Homogeneização
2	Misturador aberto (de cilindros)	1	90	Enxofre 80%, TBzTD 70%, TBBS 80%
		2	- ^a	Óleo Plastificante

^a O tempo de incorporação dos óleos plastificantes neste estágio de mistura foi diferente de acordo com cada plastificante. A saber, (composição – tempo): DAE - 720s; NBS100 - 690s; Euro – 750s; Nytex – 730s; Soybean – 750s ; Castor – 900s; Linseed - 740s.

Os corpos-de-prova para os ensaios em borracha curada foram obtidos em prensa de laboratório, utilizando-se a temperatura de 180°C no molde e tempos de acordo com os ensaios de reometria MDR (utilizado tempo ótimo de cura – t_{90}).

4.2.2 Reometria MDR

As curvas reométricas das composições de SBR e HNBR foram obtidas em reômetro de cavidade oscilante MDR, segundo a norma ASTM D 5289¹¹⁸. As condições de teste utilizadas foram: temperatura de 190°C; tempo de 5 min.; frequência de 100 cpm; deformação de $\pm 0,5^\circ$ arco. Parâmetros avaliados: t_{s1} – tempo de segurança; t_{90} – tempo ótimo de cura; M_L – torque mínimo; M_H – torque máximo e taxa máxima de cura. Todos os parâmetros do ensaio são calculados automaticamente pelo software do próprio equipamento. A Figura 11 apresenta o esquema da cavidade do corpo-de-prova no ensaio de reometria MDR¹¹⁹.

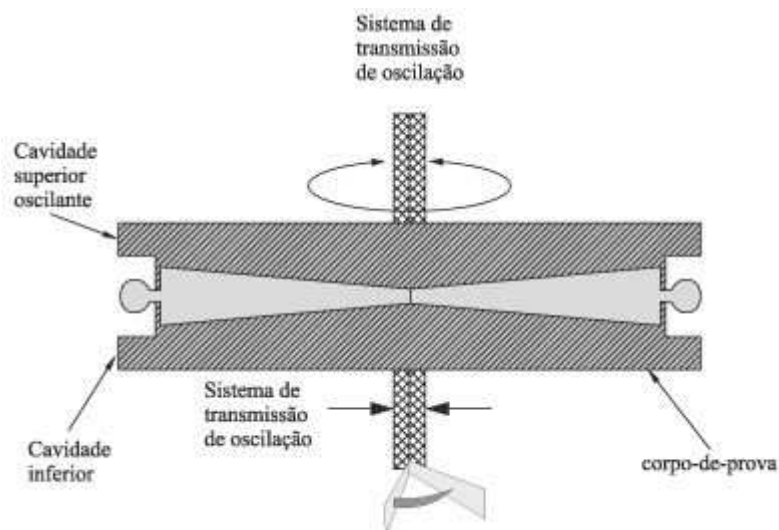


Figura 11. Ensaio de reometria MDR: esquema da cavidade do corpo-de-prova¹¹⁹.

4.2.3 Viscosidade Mooney e relaxação de tensão

A viscosidade pode ser definida como a resistência de um fluido, como a borracha, ao fluxo sob tensão. Matematicamente, viscosidade (η) é caracterizada pela razão entre a tensão de cisalhamento (τ) e a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), conforme definido pela Equação 3^{15;120}.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad \text{[Equação 3]}$$

A determinação da viscosidade Mooney e da relaxação de tensão, como propriedades reológicas das composições de HNBR e SBR, foi realizada em viscosímetro Mooney, de acordo com a norma ASTM D 1646¹²¹. Para a viscosidade foram utilizadas as condições: tempo de pré-aquecimento de 1 min.; tempo de ensaio (após partida do rotor) de 4 min.; temperatura de 100°C; rotor grande (L). A relaxação de tensão foi determinada consecutivamente à viscosidade, sendo utilizado o tempo de relaxação de 2 min. As medições foram realizadas em corpos-de-prova padronizados, segundo a norma ASTM D 1646. A Figura 12 apresenta o esquema da cavidade do corpo-de-prova¹¹⁹.

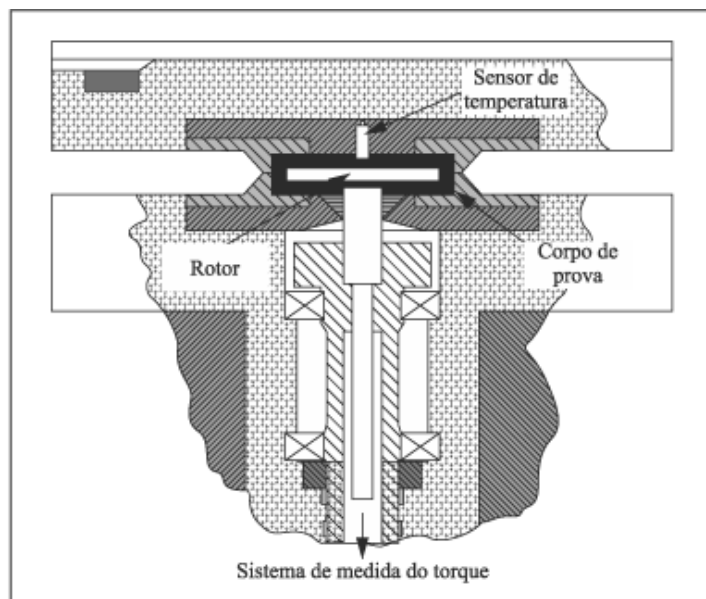


Figura 12. Ensaio de viscosidade Mooney e relaxação de tensão: esquema da cavidade do corpo-de-prova¹¹⁹.

4.2.4 Dureza Shore A

Os resultados de dureza das composições curadas foram obtidos através de durômetro Shore A segundo norma ASTM D 2240¹²², utilizando-se tempo de leitura de 1 segundo. As medições foram realizadas com o auxílio de suporte para durômetro em corpos-de-prova padrões com diâmetro de 40 mm e espessura de 6 mm.

4.2.5 Resistência à tração

A determinação da resistência à tração foi realizada em máquina universal de ensaios, utilizando-se célula de carga de 1 kN e com auxílio de extensômetro. Foram utilizados corpos-de-prova tipo C, conforme norma ASTM D 412¹²³, obtidos de placas padrões curadas de dimensões 150 x 150 x 2 mm. As avaliações foram realizadas observando-se os resultados de tensão de ruptura; alongamento na ruptura e módulos a 50, 100 e 300%. Foi utilizada a velocidade de ensaio de 500 mm/min. O equipamento calcula e registra os resultados de ensaio automaticamente utilizando as Equações 4 e 5 abaixo para cálculo de tensão de ruptura (TR) e alongamento na ruptura (AR). Os módulos são registrados como a tensão (em MPa) alcançada para determinado alongamento (e.g., em 100%, para módulo a 100%).

(Equação 4)

$$T_R = F_R/e.L \quad \text{onde,}$$

T_R : tensão de ruptura (MPa);

F_R : força na ruptura (N);

e : espessura do corpo-de-prova (mm);

L : largura na região de ruptura do corpo-de-prova (mm).

(Equação 5)

$$A_R = [(L-L_o)/L_o].100 \quad \text{onde,}$$

A_R : alongamento na ruptura (%);

L_o : distância inicial entre as garras do extensômetro (mm);

L : distância entre as garras do extensômetro na ruptura (mm).

4.2.6 Avaliação de processamento em reômetro de torque

Visando a avaliação do processamento de cada plastificante, bem como a verificação indireta da compatibilidade borracha/óleo plastificante, foi realizado o acompanhamento do torque e temperatura no processo de mistura, especialmente durante a adição de cada plastificante na respectiva matriz elastomérica (HNBR e SBR). Para melhor avaliação da compatibilidade e processamento dos plastificantes nos polímeros foram utilizadas formulações simplificadas constituídas somente pelo elastômero e plastificante, conforme quantidades em phr descritas no item 4.2.1 para cada borracha. O estudo foi realizado no módulo de misturas do reômetro de torque. Foram reportados os resultados de torque e temperatura monitorados durante o processamento de mistura. Os resultados foram tabulados e tratados com o auxílio do software comercial Origin versão 7.0.

4.2.7 Índice de dispersão

A avaliação da qualidade de dispersão dos ingredientes, especialmente das cargas, foi realizada em microscópio de reflexão de luz (Dispergrader). O equipamento utiliza o processamento de imagens digitais para determinar automaticamente o índice de dispersão e os tamanhos dos aglomerados de cargas. Para os testes foi utilizado índice médio de cinco leituras em corpos-de-prova com 6 mm de espessura. As imagens obtidas foram comparadas na escala E conforme norma ISO 11345¹²⁴.

4.2.8 Densidade hidrostática

O ensaio de densidade hidrostática foi realizado segundo norma ASTM D 297¹²⁵. O método utiliza como base o princípio de Arquimedes, onde a densidade de um corpo-de-prova de borracha vulcanizada é comparada com a densidade da água deionizada na temperatura do ensaio, obtendo-se a densidade absoluta desta amostra de borracha¹⁵. A Equação 6 apresenta o cálculo da densidade hidrostática.

$$d = \frac{m_1 D}{m_1 - (m_2 - m_3)} \quad \text{[Equação 6]}$$

Onde:

m_1 : massa do corpo-de-prova no ar (g)

m_2 : massa do corpo-de-prova + massa do fio de cobre, imersos em água (g)

m_3 : massa do fio de cobre imerso em água (g)

D : densidade da água, com aproximação de 0,0001 g/cm³ na temperatura da água no momento do ensaio.

4.2.9 Resiliência

A definição de resiliência pode ser expressa como a relação percentual entre a energia utilizada na recuperação de uma deformação e a necessária para a produção desta deformação. Quando um elastômero é deformado, segundo o primeiro princípio da termodinâmica (fenômeno entrópico), absorve energia que, em parte, é recuperada quando ele retorna a forma original (gasto energético para a elasticidade), parte pode ser dissipada como calor e parte pode ficar armazenada. Logo, a resiliência está diretamente relacionada com a histerese, que pode ser definida como o percentual de energia perdida por ciclo de deformação ou, matematicamente, representada pela expressão¹⁵: histerese (%) = 100% - resiliência (%). A determinação da resiliência foi realizada através do método por impacto em resiliômetro segundo norma DIN 53512¹²⁶ onde um pêndulo com força peso determinada é liberado sobre o corpo-de-prova de borracha (circular com espessura de 12 a 13 mm) e medido o percentual de retorno deste pêndulo em uma escala de 0 a 100.

4.2.10 Deformação permanente à compressão - DPC

A deformação permanente à compressão refere-se ao grau de deformação residual que um material elastomérico apresenta após remoção da carga de compressão¹⁵. A DPC foi determinada através do método B da norma ASTM D 395¹²⁷, onde foram utilizados corpos-de-prova de área circular (diâmetro de 29,0 mm e espessura de 12,5 mm) e deformação de 25 % entre placas paralelas com superfícies lisas e cromadas. As amostras sob compressão foram envelhecidas por 22 horas à 100°C (amostras de SBR) e 150°C (amostras de HNBR), sendo determinada a DPC após envelhecimento, liberação da compressão dos corpos-de-prova e condicionamento à 23°C por 30 min.

4.2.11 Flexibilidade à baixa temperatura

Foi determinada a flexibilidade a baixa temperatura desde -55°C e -40°C, para SBR e HNBR, respectivamente, até 25°C, avaliando-se o comportamento da dureza Shore A. As amostras foram armazenadas em câmara fria e a dureza foi medida com o durômetro dentro da câmara.

4.2.12 Fragilidade a baixa temperatura - *Brittlenesspoint*

O ensaio de *Brittlenesspoint* foi realizado segundo norma ASTM D 2137¹²⁸. Os corpos-de-prova no momento do ensaio foram imersos em um banho de gelo seco com álcool etílico por 3 min e após este tempo foram golpeados com um pêndulo de dimensões e massa padronizados. O ensaio foi realizado em várias temperaturas (abaixo de 0°C) verificando-se a temperatura na qual os corpos-de-provas tornaram-se frágeis (na proximidade da Tg da composição elastomérica) e quebraram. Para cada temperatura foram testados cinco corpos-de-prova. A fragilidade a baixa temperatura *Brittlenesspoint* foi dada como a temperatura na qual nenhum dos corpos-de-prova apresentou quebra ou fissuras após o golpe com o pêndulo padrão.

4.2.13 Envelhecimento térmico

Foi avaliada a resistência ao envelhecimento acelerado em estufa de corpos-de-prova de borracha submetendo-se estes à temperatura de 100°C (amostras de SBR) e 150°C (amostras de HNBR) por 70 horas, na ausência de luz e em uma estufa com circulação forçada e renovação de ar, de acordo com a norma ASTM D 573¹²⁹. Este método utilizado permite a avaliação do envelhecimento das amostras de borracha causado por oxidação e temperatura¹³⁰. Foram testadas as propriedades de dureza Shore A, tensão de ruptura, alongamento na ruptura e perda de massa após envelhecimento térmico, sendo estas propriedades envelhecidas comparadas com as propriedades da borracha no estado original.

4.2.14 Extração em acetona

Foi avaliado o percentual em massa de extração em solvente das amostras de borracha de HNBR utilizando método baseado na norma ASTM D 297, item 19¹²⁵. Para o ensaio foram utilizados 2 g de amostra cortada em formato de pequenos cubos de aproximadamente 2 mm de aresta os quais foram acondicionados em cartuchos de papel filtro. Como solvente de extração foi utilizado 110 mL de acetona, sob refluxo correspondente a um tempo de 2,5 a 3,5 min. entre o enchimento e o escoamento total do sifão. A Figura 13 apresenta o detalhamento do sistema de extração utilizado.

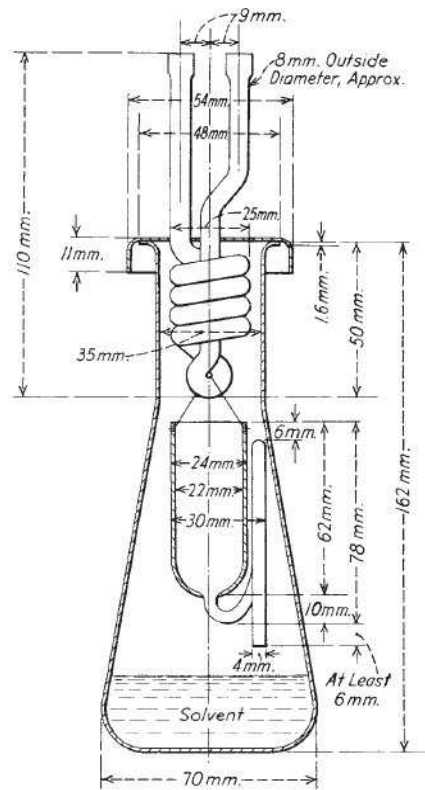


Figura 13. Sistema utilizado para o ensaio de extração em acetona. As dimensões do frasco (erlenmeyer), condensador e sifão de extração estão descritas de acordo com a norma ASTM D 297, item 19¹²⁵.

Após a extração o erlenmeyer, previamente pesado, contendo o material extraído da composição elastomérica vulcanizada, foi seco em estufa por 4 horas a 115°C e, após acondicionamento em dessecador por 2 horas, foi pesado. A Equação 7 apresenta o cálculo do teor de extrato em massa¹²⁵.

$$Ex = \left(\frac{m_{ex}}{m_{am}} \right) \cdot 100 \quad \text{[Equação 7]}$$

Onde:

Ex : percentual em massa de material extraído pelo solvente;

m_{am} : massa da amostra inicial antes da extração, em g;

m_{ex} : massa do material extraído pelo solvente e coletado no erlenmeyer, em g.

4.2.15 Inchamento em solvente

Utilizando-se a teoria de correlação entre o equilíbrio de inchamento e a densidade de reticulação da borracha proposta por Flory-Rehner, foi realizada a avaliação indireta do grau de cura das composições de HNBR estudadas por meio do inchamento em tolueno¹³¹. Aproximadamente 2 g de amostra de cada composição curada, obtida após extração em acetona (item 4.2.14) foi acondicionada em frasco TDI de 100 mL, hermeticamente fechado juntamente com 30 mL de tolueno. O sistema foi condicionado por um tempo total de 72 horas à 23°C. Para avaliação do inchamento as amostras de borracha inchadas foram retiradas do solvente nos intervalos de 12, 24, 48 e 72 horas e pesadas até peso constante. Este procedimento foi realizado em um curto intervalo de tempo para evitar a perda do solvente em cada medição. A Equação 8 apresenta o cálculo do inchamento em solvente.

$$Q = \left(\frac{m_f - m_i}{m_i} \right) \cdot 100 \quad \text{[Equação 8]}$$

Onde:

Q : inchamento percentual em massa da borracha no solvente;

m_i : massa da amostra não inchada, em g;

m_f : massa da amostra após inchamento em solvente, em g.

4.2.16 Determinação de viscosidade em copo Ford

Com o copo Ford infere-se a viscosidade do fluido a partir da medida do tempo gasto para esvaziar o reservatório (o “copo”). É um método simples, rápido e que requer um pequeno volume de amostra de fluido, sendo muito utilizado industrialmente. Apesar de medir somente a viscosidade do fluido à temperatura ambiente, ele é bastante adequado para fluidos que ‘sujam’ ou ‘aderem’ sobre as superfícies metálicas do dispositivo, como tintas, vernizes e óleos, dada a facilidade de limpeza^{114,132,133}. A Figura 14 apresenta as dimensões do copo Ford utilizado na determinação das viscosidades relativas dos plastificantes estudados.

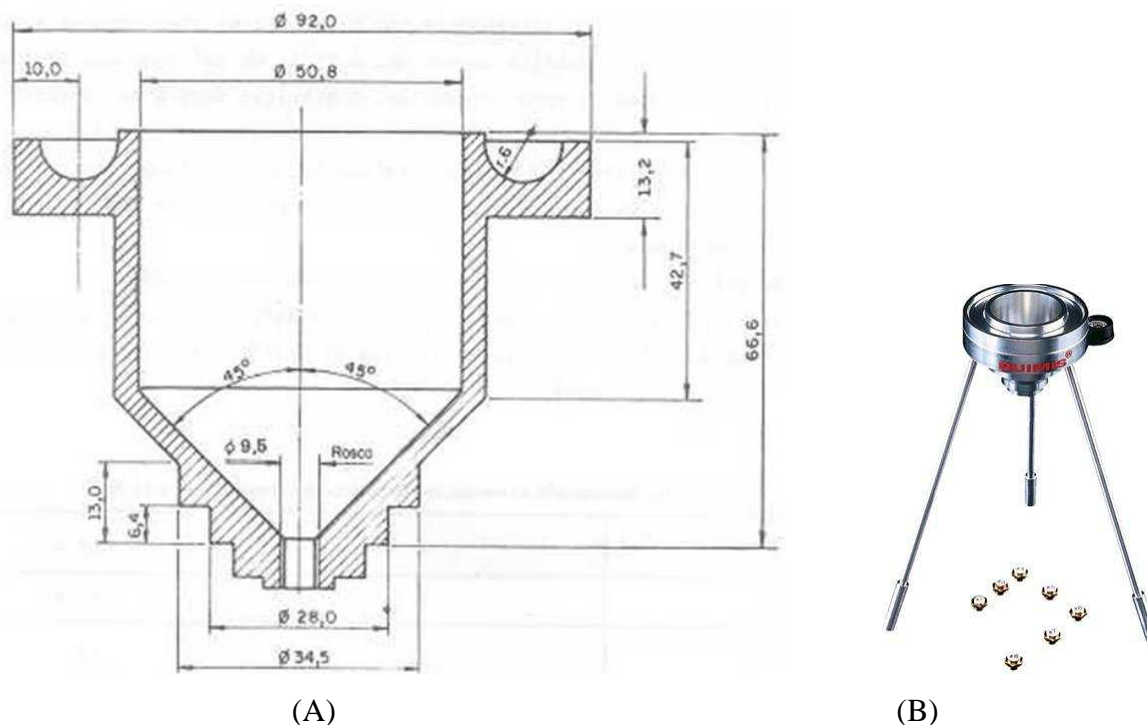


Figura 14. Dimensões do Copo Ford133 (A) utilizado para avaliação das viscosidades relativas dos plastificantes estudados. Em (B) uma visão geral do dispositivo.

Em primeira aproximação pode-se supor um regime de escoamento “quase-permanente” durante o esvaziamento do copo e ainda desprezar qualquer perda no copo. Assim, somente as perdas no escoamento através do orifício, onde o tempo de escoamento é menor, são consideradas^{114,132,133}. O procedimento consiste em, utilizando-se um orifício com diâmetro padrão, fechar a saída deste (parte inferior do copo) com o dedo, encher o copo com o plastificante de interesse, retirar o excesso com auxílio de bastão de vidro e logo após deixar o fluido escoar determinando-se o tempo até escoamento total deste. Como o objetivo da avaliação é a determinação comparativa da resistência ao fluxo dos plastificantes (medida indireta da viscosidade), foram utilizados somente os valores de tempo de escoamento (em minutos) para cada plastificante.

Os orifícios utilizados foram: 3,40 mm para avaliação dos plastificantes utilizados em HNBR e 7,00 mm para o estudo em SBR (uma vez considerada a viscosidade elevada dos plastificantes estudados em SBR e, portanto, a elevada demanda de tempo para escoamento destes quando usados os orifícios padrões de 2,50 mm, 3,40 mm e 4,11 mm, foi confeccionado o orifício de 7,00 mm, possibilitando-se, assim, a avaliação).

4.2.17 Resistência ao rasgamento

A determinação da resistência ao rasgamento foi realizada em máquina universal de ensaios, utilizando-se célula de carga de 1 kN. Foram utilizados corpos-de-prova tipo C, conforme norma ASTM D 624¹³⁴, obtidos de placas padrões curadas de dimensões 150 x 150 x 2 mm. As avaliações foram realizadas utilizando-se o resultado de resistência ao rasgamento em N/mm.

4.2.18 Imersão em fluido – óleo IRM 903

Para o estudo dos plastificantes nas composições de HNBR foi realizado o teste de imersão em óleo IRM 903, um fluido padrão internacional muito utilizado para verificação da qualidade de composições elastoméricas que são indicadas, pela natureza química, para artefatos que trabalham em ambientes com contato com óleos, solventes e combustíveis (como é o caso do elastômero HNBR). A avaliação foi conduzida através de metodologia descrita na norma ASTM D 471¹¹⁶, sendo avaliadas as propriedades: variação de dureza Shore A; variação de tensão de ruptura; variação de alongamento na ruptura e variação de volume. Os testes foram realizados em estufa com circulação forçada e renovação de ar na temperatura de 150°C por 70 horas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram utilizadas no estudo as borrachas de HNBR, com elevada polaridade relativa, e SBR, de baixa polaridade. Os estudos foram conduzidos observando-se as propriedades de composições formuladas utilizando estas borrachas como polímero base e os respectivos plastificantes. De acordo com os objetivos do trabalho, foram traçadas avaliações comparativas com as composições de HNBR e SBR com os plastificantes restritos DOP e DAE, respectivamente.

As propriedades das composições elastoméricas avaliadas e discutidas nos itens a seguir foram escolhidas por serem as mais importantes nas aplicações em artefatos técnicos de borracha. Visando a adoção de parâmetros comparativos para avaliação da qualidade dos resultados obtidos, nos Anexos A e B encontram-se especificações usuais na indústria automotiva para diafragma de borracha de alta pressão e válvula de borracha para contato com combustíveis, cujas composições elastoméricas indicadas são à base de SBR e HNBR, respectivamente. Em itens pertinentes da discussão dos resultados (para ambos os estudos – HNBR e SBR) foram utilizados estes parâmetros de especificação para se avaliar a qualidade desses resultados. Salienta-se que o objetivo principal do presente estudo não foi atender aos valores especificados para os produtos de borracha acima descritos, e sim, como já mencionado, traçar uma análise comparativa entre as propriedades alcançadas com os plastificantes alternativos e restritos a serem substituídos. No presente trabalho será utilizada principalmente a teoria do volume livre^{101,102,115,135-141} como base para explicar os efeitos dos plastificantes sobre as matrizes poliméricas nas respectivas composições elastoméricas.

5.1 AVALIAÇÃO DE PLASTIFICANTES DO TIPO ÉSTER E ÓLEOS VEGETAIS EM BORRACHA NITRÍLICA HIDROGENADA (HNBR)

5.1.1 Reometria MDR

A Figura 15 e a Tabela XI apresentam os resultados das reometrias para as composições de borracha HNBR sem plastificantes e com os respectivos plastificantes: DOP, P7046, RP1020, óleo de mamona (Castor), óleo de soja (Soybean) e óleo de linhaça (Linseed) nas formulações indicadas no item 4.2.1.

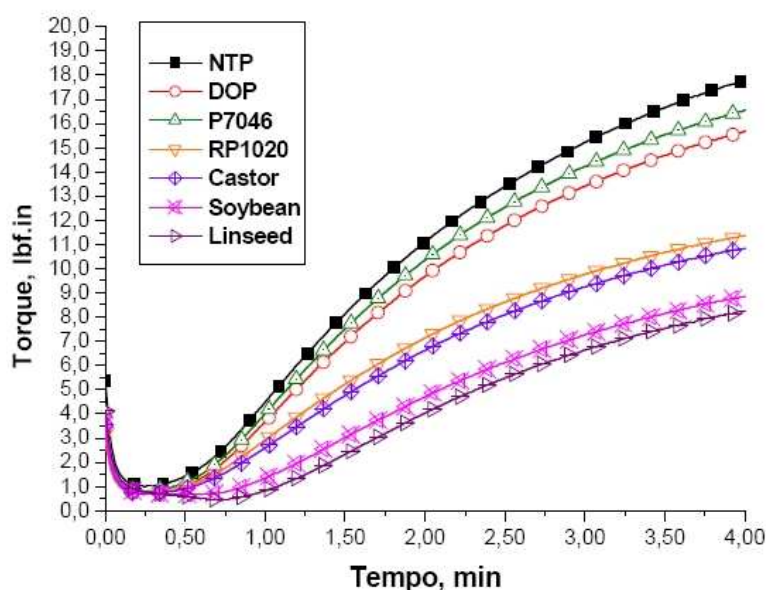


Figura 15. Curvas reométricas das composições de HNBR contendo os plastificantes DOP, P7016, RP1020, Castor, Soybean e Linseed. NTP: composição sem uso plastificante.

Tabela XI. Resultados de reometria MDR das composições de HNBR contendo os plastificantes DOP, P7016, RP1020, Castor, Soybean e Linseed. NTP: composição sem uso plastificante.

Parâmetros	NTP	DOP	P7046	RP1020	Castor	Soybean	Linseed
t_{s1} , min	0,65	0,68	0,67	0,74	0,79	1,11	0,85
t_{90} , min	3,91	3,88	3,87	3,88	3,92	4,08	4,11
M_L , lbf.in	1,01	0,68	0,80	0,71	0,70	0,67	0,46
M_H , lbf.in	19,38	17,01	17,93	12,34	11,82	9,83	9,23
Δ torque, lbf.in	18,37	16,33	17,13	11,63	11,12	9,16	8,77
Taxa de cura máxima, lbf.in/min	18,19	15,46	15,50	10,69	11,27	8,53	8,67

O M_{90} , calculado conforme a Equação 9, foi assumido como 90% da amplitude do torque total, sendo o tempo necessário para atingir este torque definido como t_{90} .

$$M_{90} = M_L + 0,90 (M_H - M_L) \quad \text{[Equação 9]}$$

Através das curvas reométricas verificam-se três grupos bem definidos de comportamento (“altura” das curvas): Soybean e Linseed; RP1020 e Castor; DOP e P7046, com valores de Δ torque baixos, médios e altos, respectivamente. Excetuando-se a composição P7046,

as demais com plastificantes tiveram resultados ligeiramente distintos da composição de referência DOP. Observa-se o maior valor de torque máximo (M_H) para a composição sem plastificante, NTP. Com a adição de plastificante verifica-se a redução do M_H para todas as composições, sendo o efeito mais acentuado para as composições RP1020, Castor, Soybean e Linseed. As composições com DOP e P7046 apresentam uma redução moderada. De forma geral, a diminuição do torque máximo é atribuída ao efeito do aumento do volume livre entre as cadeias das macromoléculas do elastômero (ou mais precisamente, entre as estruturas formadas pelas interações elastômero-carga) causado pelo plastificante. O aumento do volume livre eleva o número de graus de liberdade permitidos para as diferentes conformações da estrutura molecular da composição elastomérica, o que diminui a resistência à fluidez do material não curado (abaixamento da viscosidade) e diminui a “rigidez” do material curado (diminuição da amplitude do torque - M_H)¹⁴²⁻¹⁴⁸.

O torque final da curva reométrica é proporcional à rigidez do material elastomérico que por sua vez está diretamente relacionado ao teor de cura, teor de ligações cruzadas, resultado da reação do agente de cura com o polímero, a uma determinada temperatura. O termo ligações cruzadas, tradução do inglês “*crosslinking*”, será utilizado no presente trabalho para caracterizar as ligações entre duas ou mais macromoléculas do elastômero ou, ainda, destas últimas com uma ou mais moléculas do plastificante, obtidas por efeito do peróxido ou enxofre – este último atuando somente na formação de ligações entre moléculas do elastômero.

Observa-se que os valores de taxa de cura e Δ torque ($M_H - M_L$) das composições RP1020, Castor, Soybean e Linseed, assim como os valores de M_H já discutidos, diminuíram mais do que os das outras composições. Este fato pode ser atribuído ao consumo de peróxido para o fenômeno de enxertia dos plastificantes no elastômero, ou ainda para a formação de ligações químicas entre as moléculas de cada respectivo plastificante, formando dímeros, trímeros etc.

Os valores mais baixos de torque mínimo (M_L) de todas as composições com plastificante comparadas com a NTP também evidenciam o efeito do aumento do volume livre já mencionado. A adição dos plastificantes não afetou significativamente o tempo de segurança (t_{s1}) das composições, exceto para a Soybean que teve um efeito de retardação mais pronunciado. Os valores de t_{90} foram equivalentes para todas as composições.

Verifica-se que a taxa de cura da composição NTP (sem plastificante) é mais elevada que as taxas de cura das composições com plastificantes. Esse fator pode ser explicado pelo fato dos plastificantes atuarem como “isolantes” no processo de transferência de calor

durante a reação de cura^{15,79,33}. As cargas, por exemplo, facilitam o processo de transferência de calor na matriz de borracha e, com isso, a temperatura ao longo do artefato sendo curado é elevada mais rapidamente, fazendo com que a cinética de cura seja favorecida e a taxa de cura aumente. Isso não ocorre no caso dos plastificantes, pois os mesmos assim como as borrachas, não apresentam boa condutividade térmica quando comparados com as cargas, o que normalmente diminui a taxa de cura proporcionalmente ao teor de plastificantes^{15,79,33}.

Sabe-se que a acidez e basicidade de substâncias, neste caso das matérias-primas, utilizadas nas composições elastoméricas influenciam nas cinéticas das reações de cura destas composições, sendo que substâncias com maior acidez relativa atuam retardando estas reações^{15;102}.

Observando-se os índices de acidez para os plastificantes testados, Tabela V, evidencia-se que existe correspondência entre os maiores valores de acidez e as mais baixas taxas de cura. Por exemplo, a menor taxa de cura foi alcançada para a composição Soybean que possui o plastificante com maior índice de acidez – 1,11 mg de KOH/g. Para a composição P7046, que possui o plastificante P7046 com o menor índice de acidez – 0,67 mg de KOH/g, observa-se a maior taxa de cura das composições (com plastificantes). Assim, provavelmente dois fatores influenciaram preponderantemente sobre a cinética de cura das reações: índice de acidez dos plastificantes e efeito da concentração de reagente (ou seja, a menor quantidade de peróxido disponível para a reação de cura borracha-borracha em virtude do consumo deste primeiro para a enxertia nas composições RP1020, Castor, Soybean e Linseed).

5.1.2 Viscosidade Mooney e Relaxação de Tensão

O efeito do aumento do volume livre, descrito também por Schuster e colaboradores¹⁰⁰, causado pelos plastificantes, diminui as viscosidades das composições. Esta viscosidade final depende do tamanho das cadeias moleculares do plastificante utilizado e, conseqüentemente, da viscosidade deste. A Tabela XII apresenta os valores de tempo de escoamento, determinados pelo método do copo Ford, para os plastificantes utilizados.

Tabela XII. Resultados do teste de viscosidade em copo Ford. Diâmetro do orifício utilizado: 3,40 mm.

Parâmetros	DOP	P7046	RP1020	Mamona (Castor)	Soja (Soybean)	Linhaça (Linseed)
Tempo de escoamento, min	0,51	> 10,00	0,57	4,60	0,51	0,44

Observa-se que a viscosidade do plastificante depende da massa molecular deste e influencia na viscosidade final da composição à qual o plastificante foi adicionado. Dentre os plastificantes testados, o P7046 possui a maior viscosidade o que explica o maior valor de viscosidade Mooney da composição com este plastificante, conforme resultados apresentados na Figura 16 e Tabela XIII. Também são apresentados os resultados de relaxação de tensão obtidos para as composições analisadas.

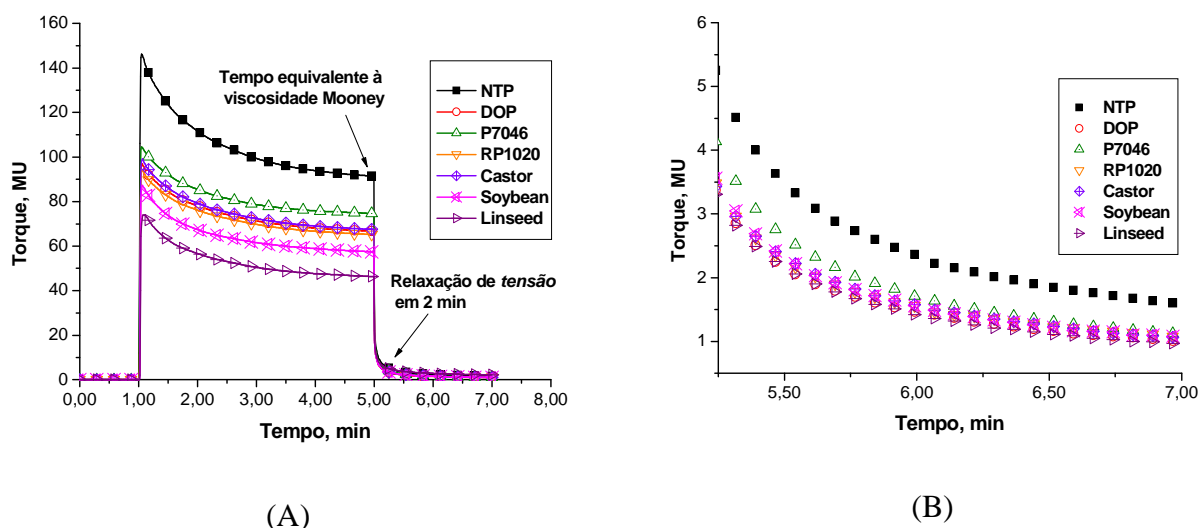


Figura 16. Viscosidade Mooney (A) e região da relaxação da tensão (B) das composições de HNBR: NTP, DOP, P7016, RP1020, Castor, Soybean e Linseed.

Os símbolos K , a , r e A , referem-se respectivamente ao coeficiente linear, coeficiente angular, coeficiente de correlação e área sob a curva (valor da integral) do gráfico do decaimento de viscosidade em relação ao tempo, sendo estes valores calculados e obtidos automaticamente via o software do próprio equipamento¹²¹.

Tabela XIII. Viscosidade Mooney e relaxação de tensão das composições de HNBR: NTP, DOP, P7016, RP1020, Castor, Soybean e Linseed.

Parâmetros	NTP	DOP	P7046	RP1020	Castor	Soybean	Linseed
Viscosidade CML 1+4 (100°C), UM	91,4	66,8	74,7	65,2	67,5	57,4	55,9
K, UM	22,0	16,7	20,6	18,2	16,9	16,4	17,3
A	-0,5408	-0,6006	-0,6008	-0,6146	-0,5855	-0,5718	-0,6091
R	0,974	0,940	0,958	0,942	0,949	0,952	0,939
A, MU.s	383,8	241,2	297,3	251,6	255,8	259,2	243,3

No caso dos óleos vegetais, o óleo de mamona apresenta o maior valor de tempo de escoamento, justificando a maior viscosidade da composição Castor quando comparada às composições Soybean e Linseed.

Apesar de não haver uma relação direta e bem definida entre os parâmetros M_L (reometria) e a viscosidade Mooney, na prática observa-se que, comparativamente, menores valores de M_L correspondem a menores valores de viscosidade. De acordo com essa última observação, verifica-se que houve uma boa concordância entre os valores de viscosidade e M_L para as amostras estudadas, evidenciando mais uma vez o efeito do aumento do volume livre que o plastificante proporciona na matriz polimérica.

Os resultados de relaxação de tensão relacionam-se à capacidade de relaxação das macromoléculas após alívio da tensão de cisalhamento imposta pelo movimento do rotor do viscosímetro Mooney. Observando-se os valores dos coeficientes angulares (a) das curvas torque-tempo, verifica-se que houve um aumento, em módulo, destes primeiros para as composições com plastificante quando comparados à NTP. Isto reforça o efeito do aumento do volume livre e a conseqüente maior mobilidade molecular, o que leva a menores tempos de relaxação das macromoléculas. Este fato pode também ser verificado pelos valores das integrais das curvas torque-tempo (Tabela XIII), uma vez que valores menores para a integral estão relacionados a menores tempos de relaxação de tensão. Os valores das integrais ainda permitem a confirmação do menor efeito sobre o volume livre por parte do plastificante P7046 quando comparado aos demais plastificantes.

De forma geral os resultados de viscosidade Mooney e relaxação de tensão, aliados aos resultados de reometria MDR, revelam maior similaridade no desempenho dos plastificantes RP1020 e óleo de mamona (composição Castor) em aumentar o volume livre das composições.

5.1.3 Avaliação de Processamento em Reômetro de Torque

Visando verificar a compatibilidade dos plastificantes com o elastômero HNBR foram preparadas composições somente com elastômero e plastificante no reômetro de torque, segundo proporções indicadas no item 4.2.1. As Figuras 17-A e 17-B apresentam, respectivamente, a evolução do torque e da temperatura com o tempo para as misturas de HNBR com os diferentes plastificantes.

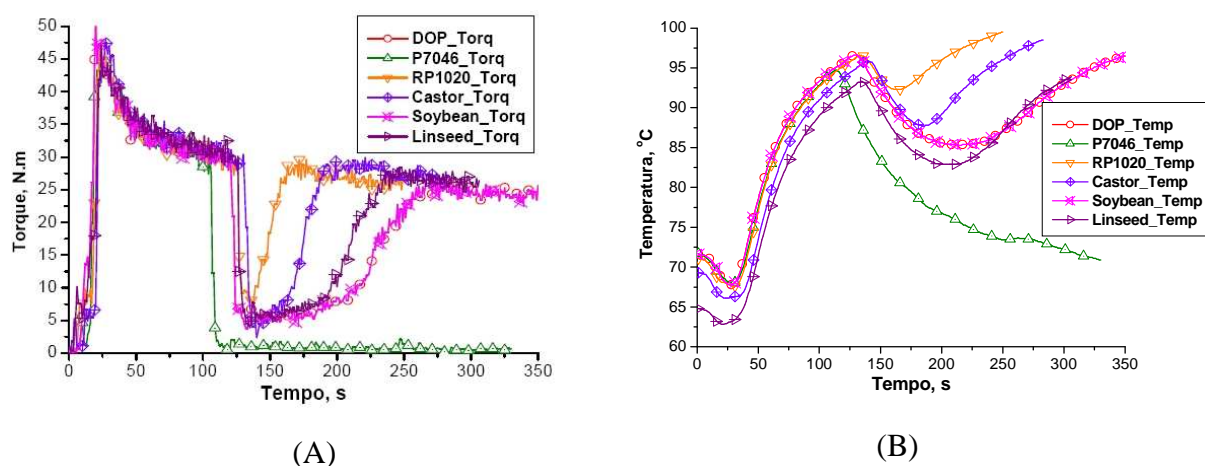


Figura 17. Avaliação de processamento em reômetro de torque para as composições, com plastificante, DOP, P7016, RP1020, Castor, Soybean e Linseed. Em (A) curvas do monitoramento de torque e em (B) curvas do monitoramento da evolução de temperatura.

Na faixa de 100 até 175 s observam-se os tempos de incorporação dos plastificantes detectando-se um comportamento diferenciado para o plastificante P7046 cujo torque caiu a zero após a sua adição. Este comportamento deve ser consequência de uma não compatibilidade deste com a matriz polimérica atribuído à diferença de polaridade entre os mesmos. Este fenômeno não foi detectado quando a mistura foi realizada em Banbury, pois a mesma continha, na sua composição, a carga negro-de-fumo, o que necessariamente gera maiores forças de cisalhamento capazes de auxiliar o processo de mistura com um todo.

Os demais plastificantes apresentaram compatibilidades adequadas com o elastômero, sendo que para as composições com óleos vegetais, a Castor teve melhor desempenho avaliado pelo menor tempo de incorporação. A composição com o plastificante de referência DOP apresentou comportamento similar à composição com o óleo vegetal de soja (Soybean).

Durante o processamento de mistura de composições elastoméricas é sabido que há aumento de temperatura devido às denominadas forças de cisalhamento que atuam sobre as composições. Nos misturadores internos, como é o caso do Banbury, essas forças são impostas pelos dois rotores que giram em velocidades diferentes criando zonas de tensão nas regiões entre os rotores e também nas paredes e pistão da câmara de mistura^{12,80}. Como já esperado, a adição de cada plastificante (em aproximadamente 100s) ocasionou a diminuição da temperatura de mistura devido à diferença entre as temperaturas de mistura no momento da adição e do óleo plastificante (temperatura ambiente). Sabe-se também que a presença do plastificante na composição elastomérica faz com que o volume livre entre as macromoléculas do elastômero aumente assim como o número de graus de liberdade para as conformações das cadeias, minimizando com isso o número de choques entre as macromoléculas e a energia cinética do sistema. Esse fenômeno faz com que, relativamente, a evolução da temperatura não seja muito pronunciada.

No decorrer do processamento, a temperatura voltou a subir pelo efeito do cisalhamento, já discutido anteriormente, para todas as composições com plastificante, exceto para a P7046 que não processou adequadamente devido à baixa compatibilidade.

5.1.4 Resistência a tração e dureza

A Figura 18 apresenta os resultados de tração de todas as composições sob análise. A Tabela XIV registra os parâmetros coletados a partir da curva de tensão-deformação assim como os valores de dureza destas composições avaliadas na escala Shore A.

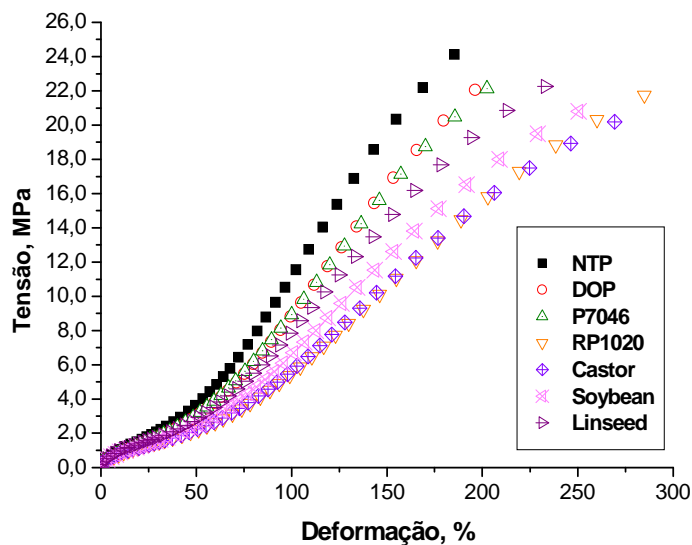


Figura 18. Efeito dos plastificantes sobre o comportamento de tensão-deformação das composições de HNBR sem plastificante (NTP) e com os respectivos plastificantes.

Tabela XIV. Resistência à tração e dureza.

Parâmetro de ensaio	NTP	DOP	P7046	RP1020	Castor	Soybean	Linseed
Dureza, Shore A	75	72	72	70	69	68	68
Módulo a 50 %, MPa	3,7	3,0	3,1	2,2	2,2	2,5	2,8
Módulo a 100 %, MPa	11,1	8,9	8,9	5,5	5,7	6,6	8,0
Tensão de Ruptura, MPa	24,6	22,4	23,2	22,5	20,3	20,9	22,4
Alongamento na Ruptura, %	190	200	214	301	272	252	235

Verifica-se que, conforme esperado, houve redução de dureza de todas as amostras após adição dos respectivos plastificantes. Observando-se os resultados das propriedades físico-mecânicas de tensão de ruptura, alongamento na ruptura e módulos a 50% e 100% de deformação, evidenciam-se pequenas reduções nos valores de tensão de ruptura e módulos com aumento de alongamento (em relação à NTP), especialmente para RP1020 e Castor. Isso pode ser atribuído ao efeito do “mascaramento” das interações entre as macromoléculas do elastômero, efeito este denominado de teoria do gel^{12,15}, aliado ao consumo de peróxido para: a) formação de ligações borracha-plastificante (enxertia) ou; b) formação de oligômeros. A teoria do gel tem por base o fato de que as moléculas do plastificante, ao localizarem-se entre as macromoléculas do elastômero e, portanto afastando-as, diminuem as

interações polímero-polímero e conseqüentemente a resistência mecânica da composição curada^{12,15}.

O conceito de módulo pode ser aproximado ao conceito de rigidez do material polimérico, sendo que quanto maior o valor do módulo maior a tensão necessária para levar o material a uma deformação específica, ou seja, maior a “rigidez” da composição elastomérica^{12,15,101,102,135,149}. Desta forma, a rigidez da composição de HNBR torna-se substancialmente menor com a adição dos plastificantes, especialmente quando utilizados os óleos RP1020 e Castor.

A resistência mecânica dos materiais representada, neste caso, pelas características das propriedades tensão-deformação, depende, até certo nível, do grau de cura da borracha, sendo que existe um valor ótimo para obtenção das melhores propriedades como já discutido na presente dissertação. As ligações químicas importantes para a resistência mecânica ocorrem entre as cadeias das macromoléculas do polímero (ligações cruzadas), assim, as ligações ocorridas para a enxertia do plastificante não contribuem para o grau de cura do polímero e, conseqüentemente, para as propriedades de tração. Esse efeito é facilmente observado para as composições Castor e RP1020.

Levando-se em consideração o Anexo B da presente dissertação, observa-se que todas as composições atenderiam as exigências especificadas para composições de HNBR para válvula (contato com combustíveis). Somente a composição de referência DOP ficaria no limite de especificação para alongamento na ruptura.

5.1.5 Índice de dispersão, densidade, resiliência e DPC

A Tabela XV apresenta os resultados de dispersão, densidade, DPC e resiliência.

Tabela XV. Grau de Dispersão de negro de fumo, Densidade Hidrostática, DPC e Resiliência para as composições NTP, DOP, P7046, RP1020, Castor, Soybean e Linseed.

Parâmetro de ensaio	NTP	DOP	P7046	RP1020	Castor	Soybean	Linseed
Índice de Dispersão, escala Philips	7,85	7,66	7,92	7,96	7,64	7,65	7,70
Densidade Hidrostática, g/cm ³	1,179	1,172	1,180	1,167	1,171	1,174	1,168
Resiliência, %	34	37	35	37	39	39	38
DPC, %	16	17	18	20	23	36	37

Avaliando-se os resultados de índice de dispersão da carga negro de fumo nas composições com plastificantes, verificam-se valores muito próximos, concluindo-se que os plastificantes, no teor utilizado, não interferiram na dispersão desta carga.

Os valores de densidade hidrostática dependem das densidades de cada plastificante e foram reportados somente em caráter informativo para avaliação dos custos relativos de cada composição quando comparados à NTP (influência no custo relativo em volume, e.g. R\$/L)¹⁵. Na avaliação verifica-se o valor de densidade ligeiramente maior para a composição P7046, o que pode ser facilmente explicado pela maior densidade do plastificante utilizado.

A resiliência está relacionada com a elasticidade do material e, portanto, com a energia recuperada durante uma rápida deformação originada pelo impacto do pêndulo do resiliômetro em uma amostra de dimensões padronizadas^{79,150,151}. Assim, para todas as amostras com plastificante foram obtidos resultados de resiliência ligeiramente mais elevados que a NTP, indicando ligeiro aumento na elasticidade da composição elastomérica e, conseqüentemente, menor histerese (perda de energia na forma de calor). A resiliência também é uma propriedade influenciada pelo efeito do aumento do volume livre da composição pelo plastificante, pois o maior número de graus de liberdade permitidos para as configurações das macromoléculas ocasiona maior elasticidade para a composição.

A deformação permanente à compressão foi determinada com o objetivo de avaliar a deformação residual após remoção da carga de compressão^{79,150,151}. Os resultados de DPC mais elevados para os plastificantes RP1020, Castor, Soybean e Linseed podem ser atribuídos ao consumo de peróxido durante a reação de cura proveniente das insaturações destes plastificantes. Por ser uma propriedade avaliada sob envelhecimento térmico, a DPC depende da resistência ao calor do respectivo plastificante, uma vez que quanto maior a volatilidade deste, maiores são os valores de DPC esperados. Desta forma, este fenômeno pode ter contribuído para os piores resultados de DPC das composições Soybean e Linseed, uma vez que os respectivos plastificantes possuem maior volatilidade na temperatura de teste (conforme resultados de envelhecimento térmico – item 5.1.6 a seguir). Das composições elastoméricas estudadas somente a Soybean e a Linseed não atenderiam a DPC especificada para o artefato válvula de HNBR (proposta no Anexo B).

5.1.6 Envelhecimento Térmico

O teste de envelhecimento térmico acelerado em estufa foi realizado visando estimar variações que poderiam ocorrer nas propriedades das amostras de borracha em um período relativamente longo na temperatura ambiente. Para os testes foi utilizada a temperatura de 150°C que é usual para as condições de serviço da borracha HNBR^{12,85,130,151-153}. A Figura 19 e a Tabela XVI registram os valores de variação de dureza, variação percentual da tensão de ruptura (TR), variação percentual do alongamento na ruptura (AR) e variação percentual de massa, calculados a partir da relação:

$$\text{Variação da propriedade} = (\text{Valor inicial} - \text{Valor final}) / \text{Valor inicial}$$

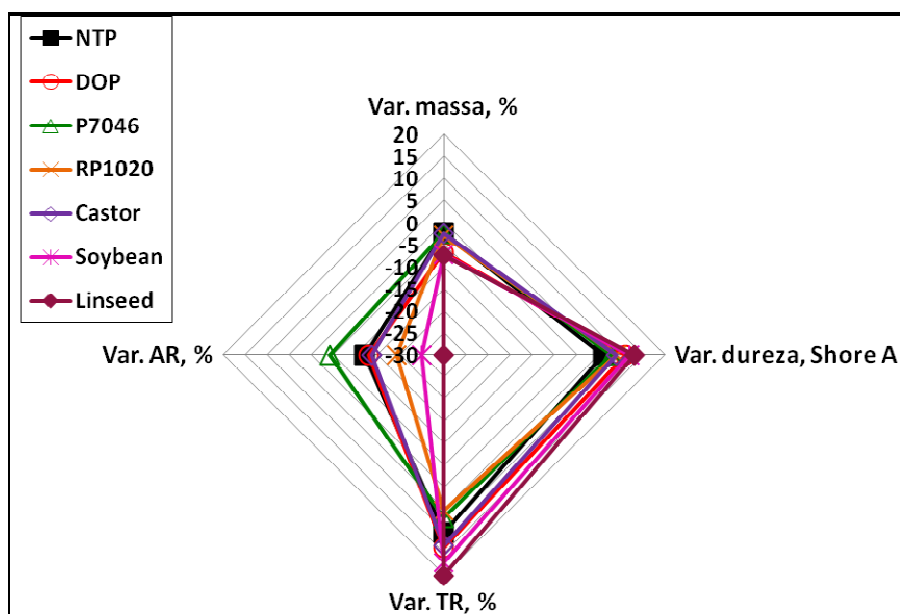


Figura 19. Influência do envelhecimento térmico das composições NTP, DOP, P7046, RP1020, Castor, Soybean e Linseed (70 horas e 150°C)^{12,85,130,151-153} sobre variação de dureza Shore A, variação de tensão de ruptura (TR), variação de alongamento na ruptura (AR) e variação de massa.

Tabela XVI. Influência do envelhecimento térmico das composições NTP, DOP, P7046, RP1020, Castor, Soybean e Linseed (70 horas e 150°C)^{12,85,130,151-153} sobre variação de dureza Shore A, variação de tensão de ruptura (TR), variação de alongamento na ruptura (AR) e variação de massa.

Parâmetro de ensaio	NTP	DOP	P7046	RP1020	Castor	Soybean	Linseed
<i>Variação de Massa, %</i>	-2,6	-6,7	-2,6	-3,0	-2,5	-7,3	-7,6
<i>Variação de Massa descontando NTP, %</i>	---	-4,1	-0,1	-0,5	0	-4,7	-5,0
<i>Variação de Dureza, Shore A</i>	+6	+11	+8	+9	+9	+12	+13
<i>Variação de Tensão de Ruptura, %</i>	+10,2	+13,8	+6,9	+5,3	+13,3	+17,0	+20,0
<i>Variação de Alongamento na Ruptura, %</i>	-12,1	-13,0	-4,2	-19,3	-13,6	-25,0	-30,0

Os valores plotados próximos a linha do valor zero indicam menor variação na propriedade após envelhecimento térmico. Observa-se que o plastificante de origem vegetal Castor apresentou desempenho similar aos plastificantes especiais tipo éster P7046 e RP1020 (reativo)¹⁵⁴ especialmente nas variações de massa e dureza. O DOP não possui estabilidade equivalente aos plastificantes P7046 e RP1020 (adequados para temperaturas elevadas) na temperatura de teste, uma vez que este primeiro não é indicado para trabalho em temperaturas relativamente elevadas. O DOP foi utilizado como parâmetro comparativo para avaliação dos plastificantes de origem vegetal Castor, Soybean e Linseed, sendo uma referência de baixa resistência térmica.

Assim como o DOP, os plastificantes Soybean e Linseed apresentaram baixa resistência térmica (alta volatilidade relativa) para a temperatura testada. Isto pode ser observado através dos resultados de variação de massa e dureza, pois a perda de plastificante (volatilidade) ocasiona o aumento de dureza durante o aquecimento. Outra propriedade também sensível à perda do plastificante é o alongamento, cuja variação (em relação ao estado original) foi mais evidente para as composições Soybean e Linseed. Outro fenômeno que pode ser associado é a provável menor mobilidade molecular como resultado do envelhecimento térmico devido à continuação da formação de ligações cruzadas (peróxido residual)^{155,156}.

Os resultados de envelhecimento térmico confirmam os piores valores de DPC encontrados para as composições Soybean e Linseed, confirmando a influência da volatilidade destes plastificantes sobre estas propriedades.

Houve aumento da tensão de ruptura após envelhecimento para todas as composições testadas, inclusive para a NTP. Isso pode ser atribuído ao fenômeno de pós-cura, reticulação adicional ocasionada por peróxido residual, não decomposto durante o processo de cura. A volatilidade do plastificante e o aumento da densidade de reticulação contribuem para uma diminuição no alongamento. A composição com o plastificante P7046 teve a mais baixa variação de alongamento, o que pode ser atribuído à maior massa molecular deste e, conseqüentemente, menor volatilidade.

Pela análise comparativa dos resultados obtidos com os valores especificados no Anexo B, no envelhecimento térmico, todas as composições atenderiam as exigências.

5.1.7 Flexibilidade à baixa temperatura

Visando a avaliação do desempenho a baixa temperatura das composições elastoméricas, foi monitorada a dureza Shore A em diferentes temperaturas desde a ambiente até a temperatura próxima a transição vítrea do polímero (Figura 20)^{157,158}.

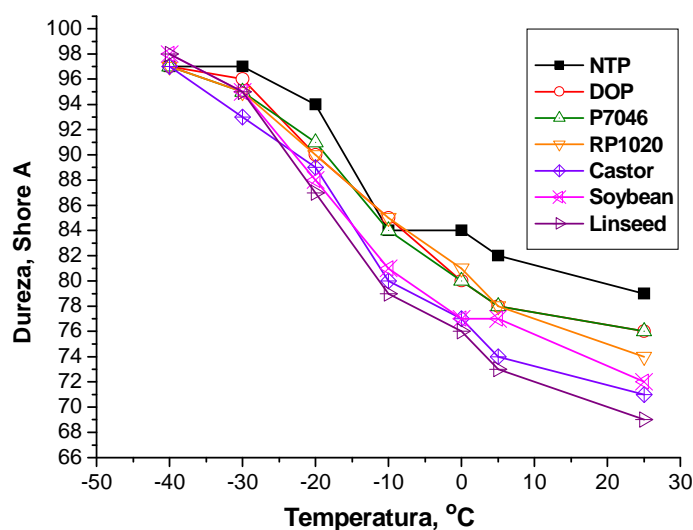


Figura 20. Dureza Shore A em função da temperatura – avaliação da flexibilidade à baixa temperatura.

Verifica-se que todas as composições com plastificantes apresentaram menores valores de dureza Shore A em relação à composição não tratada com plastificante (NTP) mesmo em temperaturas subambiente, o que indica maior flexibilidade à baixa temperatura. Desta

forma, verifica-se que as composições com os óleos vegetais (Castor, Soybean e Linseed) apresentam maior flexibilidade em temperaturas subambiente mesmo próximo a Tg do elastômero HNBR^{159,160} (-30°C). Na temperatura de -40°C todas as composições com plastificante apresentaram valores de dureza equivalentes à NTP. Isso pode ser atribuído à possível redução da sensibilidade do método de medição da dureza nesta condição de temperatura.

5.1.8 Fragilidade a baixa temperatura – *Brittlenesspoint*

A Tabela XVII apresenta os resultados de temperatura de fragilidade (*Brittlenesspoint*) de todas as composições sob análise.

Tabela XVII. Temperatura de fragilidade para as composições NTP, DOP, P7046, RP1020, Castor, Soybean e Linseed.

Parâmetro de ensaio	NTP	DOP	P7046	RP1020	Castor	Soybean	Linseed
Temperatura de fragilidade, °C	-40	-47	-44	-46	-49	-48	-48

Os resultados confirmam as observações discutidas no ensaio de flexibilidade à baixa temperatura, ou seja, a adição de plastificante diminuiu a fragilidade a baixa temperatura, desempenho já esperado como característica dos plastificantes^{78,83}.

Dos plastificantes testados, os óleos vegetais tiveram os menores valores de temperatura de fragilidade, indicando o melhor desempenho destes plastificantes frente a esta propriedade avaliada.

Conforme já mencionado a eficiência do plastificante, em melhorar o desempenho a baixa temperatura, depende da estrutura molecular deste¹³. As Figuras 21-A e 21-B apresentam as estruturas moleculares do DOP e do óleo de mamona.

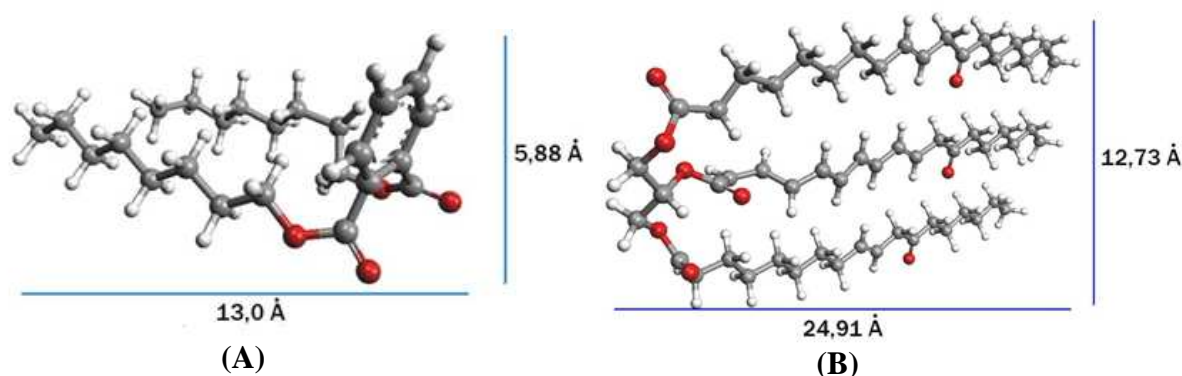


Figura 21. Estruturas moleculares dos plastificantes DOP (A) e óleo vegetal de mamona usado na composição elastomérica Castor (B).

Analisando-se as imagens das estruturas calculadas por método de mecânica quântica semi-empírico AM1 (programa Arguslab 4.0.1), verifica-se que o plastificante DOP (Figura 21-A) possui uma estrutura mais compacta e “rígida” devido à presença do anel aromático (carbonos com configuração sp^2 - estrutura planar).

Já o plastificante óleo vegetal de mamona (composição Castor - Figura 21-B), possui uma estrutura que pode assumir um número elevado de configurações proporcionadas pelos três carbonos sp^3 presentes na unidade de glicerol. Por exemplo, através da rotação (em 180°) de uma cadeia molecular (proveniente de ácido graxo) da estrutura do óleo de mamona pode-se chegar a uma nova estrutura relativamente linear. Essa maior mobilidade das cadeias do óleo de mamona também se reflete na mobilidade das macromoléculas presentes na composição elastomérica. De outra forma, conforme a teoria do volume livre, devido ao seu maior volume, a estrutura molecular do plastificante óleo vegetal de mamona ao interagir com as macromoléculas do polímero, faz com que estas últimas afastem-se mais umas das outras. Isso gera um volume livre maior e contribui para maior mobilidade a baixa temperatura da composição devido ao maior grau de liberdade que as macromoléculas do elastômero passam a ter.

A análise comparativa com a especificação proposta no Anexo B revela que todas as composições atenderiam facilmente os requisitos de fragilidade a baixa temperatura, mesmo a composição sem plastificante (NTP).

5.1.9 Extração em acetona

A Tabela XVIII registra os resultados de extração em acetona para todas as composições sob análise.

Tabela XVIII. Resultados da extração em acetona P.A. por refluxo segundo ASTM D 297 item 19.

Parâmetro de ensaio	NTP	DOP	P7046	RP1020	Castor	Soybean	Linseed
Extração, %	-2,76	-8,00	-5,96	-5,87	-7,01	-7,87	-7,78
Extração descontando NTP, %	---	-5,24	-3,20	-3,11	-4,25	-5,11	-5,02

Foram reportados os resultados descontando a extração da composição NTP para que sejam comparados somente os valores de extração dos plastificantes. Esses resultados demonstram os menores valores de extrato para as composições P7046, RP1020 e Castor quando comparadas com as composições DOP, Soybean e Linseed. Como já mencionado, o teor teórico de plastificantes nas formulações é de 5,4% em massa.

Esses resultados podem ser um indicativo de uma incorporação química dos plastificantes RP1020 (éster reativo) e óleo vegetal de mamona (Castor) na borracha através de ligações de enxertia ou formação de oligômeros (ligações entre as moléculas dos plastificantes). Os resultados apontam para o maior grau de enxertia e/ou formação de oligômeros do plastificante RP1020 comparado ao óleo de mamona. Já para a composição com o plastificante P7046 o baixo valor de extração pode ser atribuído à maior massa molecular relativa deste, o que dificulta a interação com o solvente e, conseqüentemente, a extração¹³¹.

5.1.10 Imersão em fluido - óleo IRM 903

A resistência dos materiais, quando em contato com os fluidos, é avaliada pela variação nas propriedades das composições elastoméricas curadas. Depende e envolve a complexidade da existência de um equilíbrio entre a penetração do fluido de teste na matriz da composição (inchamento) e a extração de substâncias de baixo peso molecular presente na composição. Entre essas últimas estão resinas, antioxidantes, ácido esteárico e o plastificante, entre outras. A extração do plastificante, por exemplo, pode provocar uma redução do volume da composição e aumento da dureza, ao passo que o a entrada do óleo de teste na matriz da composição elastomérica provoca aumento de volume (inchamento) e redução da dureza.

Observando-se os resultados, nota-se que todas as composições sofreram inchamento pelo óleo IRM 903¹¹⁶. Como já mencionado, este fator pode ser atribuído a penetração do plastificante na estrutura formada principalmente pelas macromoléculas do

elastômero e os aglomerados de negro-de-fumo. Esta penetração está relacionada com dois fenômenos:

- a) o fenômeno do inchamento, que implica a absorção de óleo pela rede elastomérica e depende da afinidade da composição pelo óleo, do parâmetro de solubilidade, do grau de reticulação portanto do tamanho médio das cadeias do reticulado;
- b) o poder que o óleo apresenta de extrair os ingredientes da composição ou mesmo trocar parcialmente o plastificante pelo óleo (ou seja, ocupar o lugar de um plastificante que já “incha” parcialmente a composição).
- c) Analisando-se as composições com os óleos vegetais, as composições Linseed e Soybean apresentaram maior variação positiva de volume do que a composição Castor (Tabela XIX), a qual segundo as curvas reométricas apresentou maior densidade de cura, maior valor de Δ torque.
- d) A amostra NTP, apesar de apresentar alto grau de cura, absorveu muito óleo porque a mesma foi preparada sem plastificante. Esta composição, portanto, absorveu até o seu equilíbrio (entropia de diluição = entropia elástica).
- e) Os resultados da avaliação das composições elastoméricas em imersão no óleo IRM 903, comparando-se com os requisitos descritos no Anexo B, demonstram que, todas as composições atenderiam aos requisitos solicitados na especificação.

Tabela XIX. Influência da imersão em fluido padrão IRM 903116 das composições NTP, DOP, P7046, RP1020, Castor, Soybean e Linseed (70 horas e 150°C) sobre variação de dureza Shore A, variação de tensão de ruptura (TR), variação de alongamento na ruptura (AR) e variação de volume.

Parâmetro de ensaio	NTP	DOP	P7046	RP1020	Castor	Soybean	Linseed
<i>Variação de volume, %</i>	+21,2	+13,9	+16,6	+19,9	+17,0	+21,9	+21,5
<i>Variação de Dureza, Shore A</i>	-9	-7	-7	-10	-7	-11	-12
<i>Variação de Tensão de Ruptura, %</i>	-12,0	+2,4	-6,5	-2,7	-15,8	-19,4	-13,5
<i>Variação de Alongamento na Ruptura, %</i>	-5,1	-3,3	-9,4	-17,9	-7,3	-7,4	-10,8

5.1.11 Inchamento em solvente

Flory e Rehner^{131,161,162} estabeleceram uma correlação entre o equilíbrio de inchamento e a densidade de reticulação da borracha, sendo que quanto maior o grau de reticulação menor o inchamento desta última^{79,131}. Para avaliação de inchamento foi escolhido tolueno uma vez que este é um solvente termodinamicamente compatível com a natureza do polímero HNBR (polaridade) e, portanto, considerado tecnologicamente um solvente “agressivo”. Foram utilizadas as amostras oriundas dos testes de extração em acetona (item 5.1.9). Os resultados estão apresentados na Tabela XX.

Tabela XX. Inchamento em tolueno (% massa) a 23°C.

Parâmetro de ensaio	NTP	DOP	P7046	RP1020	Castor	Soybean	Linseed
<i>Inchamento em 12 horas, %</i>	189	206	207	230	243	270	271
<i>Inchamento em 48 horas, %</i>	190	206	207	231	244	270	272

Os inchamentos das amostras que continham plastificantes foram mais elevados do que para a composição NTP. Isso pode ser explicado pela teoria mencionada por Schuster¹⁰⁰ na qual a presença do plastificante aumenta o volume livre no sistema e facilita o movimento das macromoléculas do elastômero. Assim, apesar da extração dos plastificantes pela acetona, sugere-se que os volumes livres nas amostras tratadas com os plastificantes permaneceram superiores ao da composição sem plastificante (NTP), ocorrendo assim maior preenchimento destes volumes livres pelo tolueno e o conseqüente maior inchamento destas amostras. Observam-se também maiores valores de inchamento para as amostras com os plastificantes RP1020 e os óleos vegetais de mamona (Castor), soja (Soybean) e linhaça (Linseed). Esses valores confirmam o efeito do menor grau de cura alcançado por essas composições devido ao provável consumo de peróxido na formação de ligações cruzadas borracha-plastificante (enxertia) nos sítios das insaturações destes plastificantes^{14,163-168}.

Os valores de inchamento que, conforme já mencionado é um indicativo indireto do grau de cura das composições elastoméricas, concordam com os resultados obtidos no ensaio de reometria MDR, uma vez que menores valores de Δ torque ($M_H - M_L$) correspondem a valores mais elevados de inchamento.

Visando avaliar a hipótese de compensação do menor grau de cura evidenciado para as composições RP1020, Castor, Soybean e Linseed foi realizada a denominada correção da quantidade de peróxido para estas composições, ou seja, aumentadas as mesmas visando a obtenção de um grau de cura mais elevado. O estudo foi conduzido conforme descrito no item a seguir.

5.1.12 Estudo da correção de peróxido: composições RP1020, Castor, Soybean e Linseed

Inicialmente, utilizando-se a composição Castor como referência para um estudo preliminar, foram comparadas as quantidades de peróxido: 8,0 phr; 10,0 phr e 11,5 phr, utilizando-se a mesma formulação base indicada no item 4.2.1.

A Figura 22 e Tabela XXI apresentam os resultados de reometria MDR para as composições estudadas, segundo as quantidades de peróxido anteriormente mencionadas, e denominadas: Castor (8,0); Castor (10,0) e Castor (11,5). Os valores das composições NTP e DOP foram apresentados para caráter comparativo.

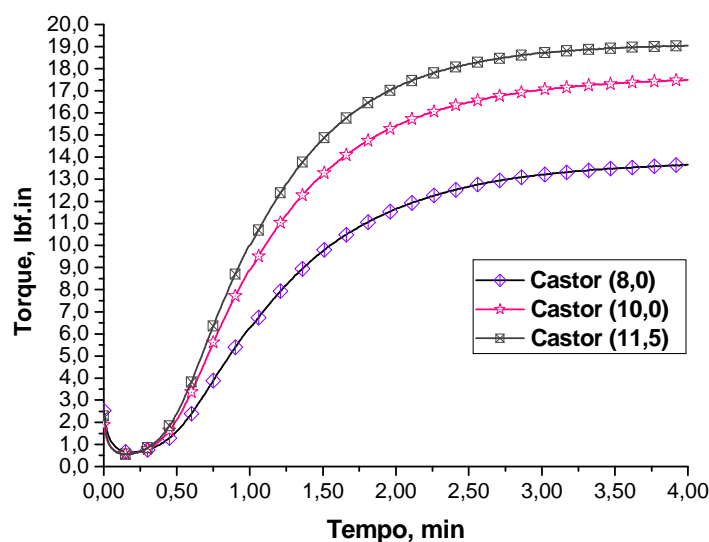


Figura 22. Curvas reométricas das composições Castor com 8,0 phr (conforme formulação original); 10,0 e 11,5 phr de peróxido.

Tabela XXI. Resultados do ensaio de reometria das composições Castor com 8,0 phr (conforme formulação original); 10,0 e 11,5 phr de peróxido.

Parâmetro de ensaio	NTP (8,0)	DOP (8,0)	Castor (8,0)	Castor (10,0)	Castor (11,5)
t_{s1} , min	0,65	0,68	0,50	0,44	0,42
t_{90} , min	3,91	3,88	2,30	2,14	2,02
M_L , lbf.in	1,01	0,68	0,63	0,56	0,55
M_H , lbf.in	19,38	17,01	13,67	17,49	19,05
Δ torque, lbf.in	18,37	16,33	13,04	16,93	18,50
Taxa de cura máxima, lbf.in/min	18,19	15,46	10,34	15,15	17,03

Através da Figura 22 e Tabela XXI acima, verifica-se que houve aumento do torque M_H e Δ torque quando utilizadas as quantidades de 10,0 e 11,5 phr em relação a quantidade inicial de peróxido (8,0 phr). Assim, para avaliação da influência da correção de peróxido nas propriedades foi escolhida a quantidade de 11,5 phr, com a qual atingiu-se valor de Δ torque ($M_H - M_L$) próximo às composições NTP e DOP (referência). Desta forma, foram corrigidas todas as quatro composições (RP1020, Castor, Soybean e Linseed) para esta quantidade. Para adequada interpretação em uma análise comparativa, as composições foram identificadas como RP1020 (11,5), Castor (11,5), Soybean (11,5) e Linseed (11,5).

Com base no estudo anterior, avaliaram-se as propriedades mais impactadas pelo caracterizado “consumo de peróxido para enxertia/formação de oligômeros do plastificante”. A saber: reometria MDR; dureza Shore A; tensão-deformação e DPC. A Figura 23 e Tabela XXII apresentam os resultados de reometria.

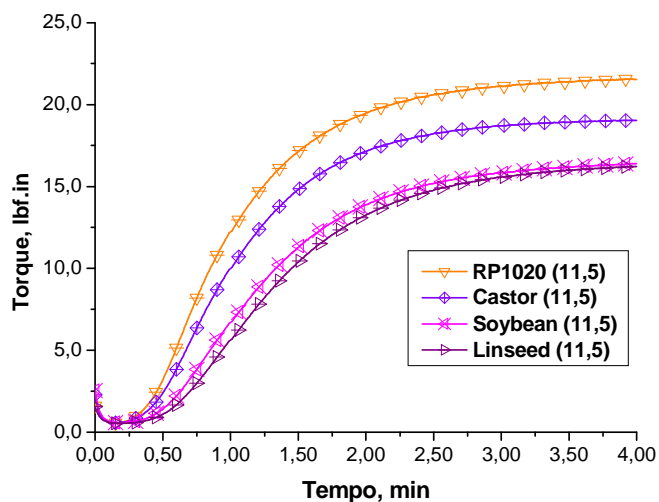


Figura 23. Curvas reométricas das composições RP1020 (11,5); Castor (11,5); Soybean (11,5) e Linseed (11,5) nas quais utilizou-se a quantidade total de 11,5 phr de peróxido.

Tabela XXII. Resultados do ensaio de reometria das composições RP1020 (11,5); Castor (11,5); Soybean (11,5) e Linseed (11,5) nas quais utilizou-se a quantidade total de 11,5 phr de peróxido.

Parâmetro de ensaio	RP1020 (11,5)	Castor (11,5)	Soybean (11,5)	Linseed (11,5)
t_{s1} , min	0,37	0,42	0,52	0,57
t_{90} , min	2,00	2,02	2,32	2,45
M_L , lbf.in	0,55	0,55	0,56	0,52
M_H , lbf.in	21,58	19,05	16,40	16,22
Δ torque, lbf.in	21,03	18,50	15,84	15,70
Taxa de cura máxima, lbf.in/min	20,79	17,03	11,89	11,08

Observando-se os resultados de reometria MDR apresentados na Figura 23 e Tabela XXII e comparando-se estes primeiros com os resultados das composições com 8,0 phr de peróxido (RP1020, Castor, Soybean e Linseed) pode-se concluir que:

- Houve aumento significativo do grau de cura para todas as composições, sendo aumentadas também as taxas de cura e, conseqüentemente, diminuídos os tempos de segurança (t_{s1}) e ótimo de cura (t_{90});
- Os maiores graus de cura podem ser evidenciados, principalmente, pelos maiores valores de Δ torque das composições com 11,5 phr de peróxido.

- c) Do mesmo modo como foi observado já para as composições Castor e RP1020, as composições Castor (11,5) e RP1020 (11,5) tiveram desempenho muito similar no ensaio de reometria para todos os parâmetros avaliados;
- d) Fazendo-se uma análise comparativa com a composição NTP (com 8,0 phr de peróxido) evidencia-se que as composições Castor (11,5) e RP1020 (11,5) atingiram graus e taxas de cura muito próximos à NTP, mantendo uma viscosidade mais baixa (valores de M_L). Este fato torna-se importante uma vez que, como já discutido, a viscosidade é parâmetro primordial para as características de processamento.
- e) As composições Soybean (11,5) e Linseed (11,5) tiveram, da mesma forma, aumento na taxa e grau de cura, assim como diminuição dos valores de t_{s1} e t_{90} quando comparadas às respectivas composições com 8,0 phr de peróxido. No entanto, os desempenhos destas composições (nos parâmetros de reometria) ficaram aquém das composições Castor (11,5) e RP1020 (11,5).

A Figura 24 apresenta os resultados de tração e a Tabela XXIII detalha os resultados de dureza, tração e DPC para as composições RP1020 (11,5), Castor (11,5), Soybean (11,5) e Linseed (11,5) as quais correspondem às correções de peróxido para 11,5 phr.

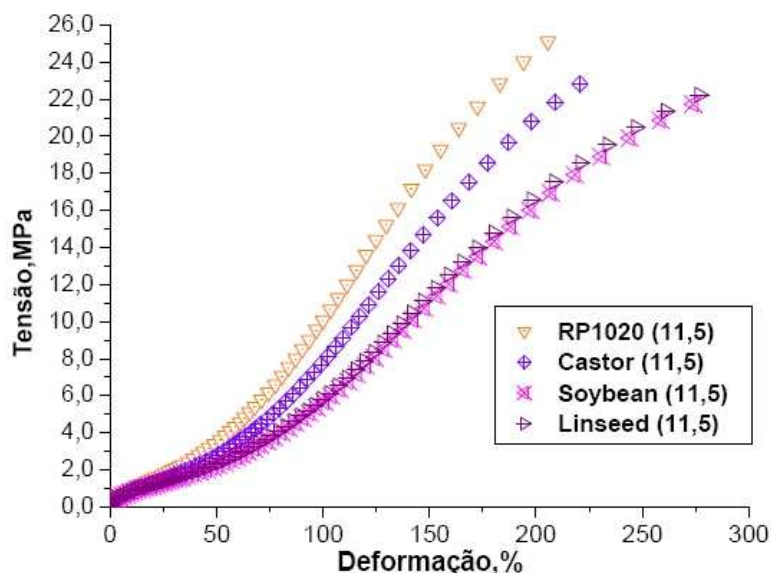


Figura 24. Gráfico tensão-deformação das composições RP1020 (11,5), Castor (11,5), Soybean (11,5) e Linseed (11,5).

Tabela XXIII. Resultados do estudo da correção da quantidade de peróxido (de 8,0 para 11,5 phr) nas composições RP1020, Castor, Soybean e Linseed.

Parâmetro de ensaio	RP1020 (11,5)	Castor (11,5)	Soybean (11,5)	Linseed (11,5)
<i>Dureza, Shore A</i>	74	73	74	75
<i>Módulo a 50 %, MPa</i>	3,2	2,8	2,2	2,4
<i>Módulo a 100 %, MPa</i>	9,3	8,1	5,4	6,2
<i>Tensão de Ruptura, MPa</i>	23,9	22,0	21,9	22,4
<i>Alongamento na Ruptura, %</i>	214	228	280	291
<i>DPC, %</i>	15	18	21	22

Observando-se os resultados da Figura 24, Tabela XXIII e as análises comparativas com as composições com 8,0 phr de peróxido (Figuras 25-A a 25-D), verifica-se que a utilização da quantidade de 11,5 phr de peróxido ao invés de 8,0 phr (correção de peróxido) proporcionou a otimização de propriedades importantes, especialmente a tensão de ruptura e DPC, para todas as composições. Com exceção da tensão de ruptura da composição Linseed, para as demais composições o aumento na quantidade de peróxido proporcionou aumento de dureza, aumento de tensão de ruptura e diminuição da DPC. Isto evidencia o fato de que, compensando-se a quantidade de peróxido consumida pelo plastificante (enxertia) pode-se atingir um grau de cura mais elevado, ou seja, aumentar as ligações cruzadas entre as macromoléculas do polímero e conseqüentemente melhorar as propriedades físico-mecânicas das composições com estes plastificantes.

A comparação dos resultados obtidos no estudo da correção de peróxido com os requisitos exigidos na especificação proposta no Anexo B demonstra que é possível uma melhoria dos valores de tração e DPC das composições. No entanto, uma correção das durezas tornar-se-ia necessária, sendo utilizada para isso, por exemplo, maior quantidade de óleo plastificante em cada composição (para redução de dureza).

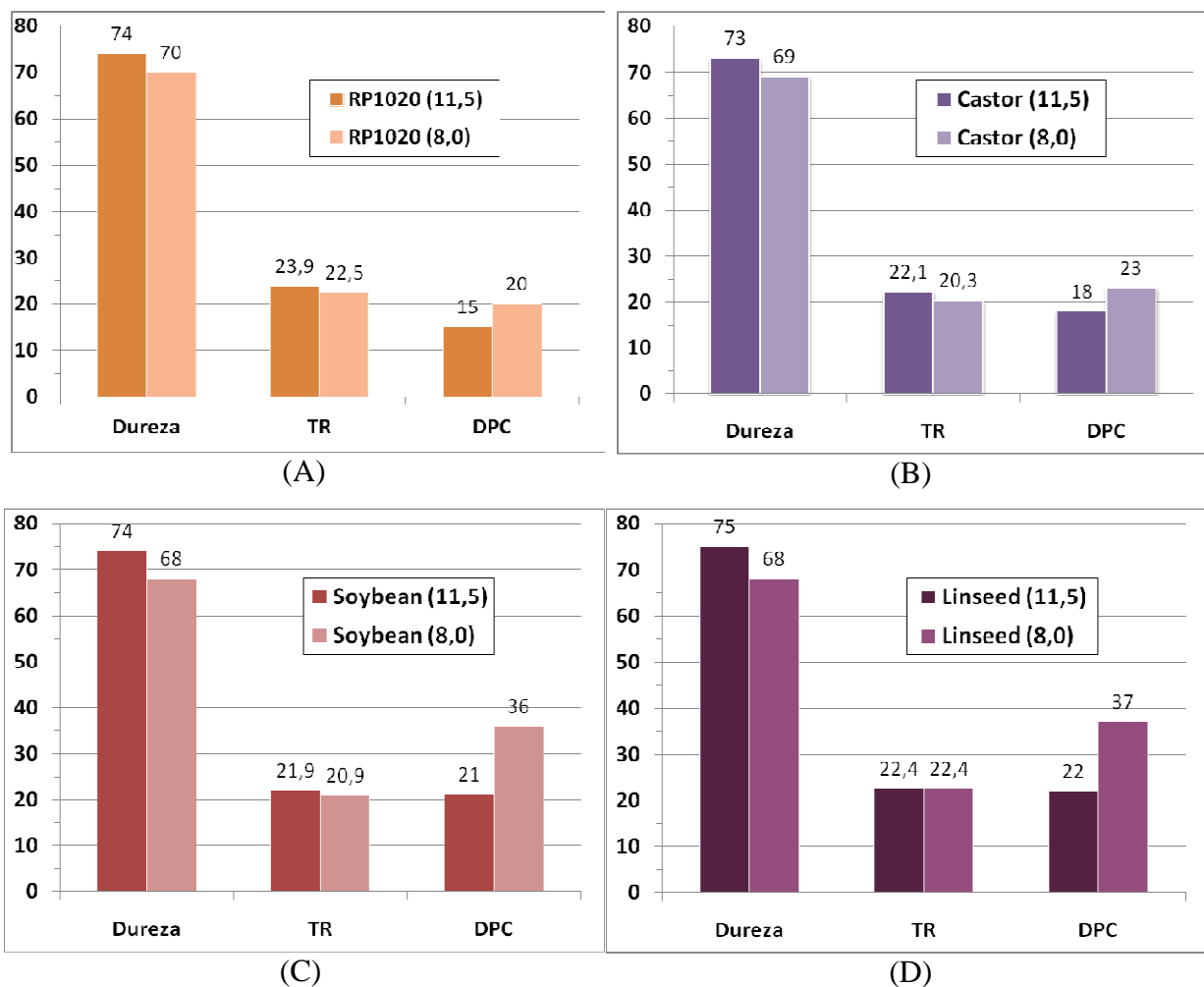


Figura 25. Análise comparativa das composições com e sem correção de peróxido (de 8,0 para 11,5 phr). Resultados de dureza Shore A, tensão de ruptura (TR) e DPC para as composições RP1020 (A), Castor (B), Soybean (C) e Linseed (D).

5.1.13 Avaliação visual das composições curadas após armazenamento

Para verificação da ausência de migração dos plastificantes, mudança de coloração ou quaisquer outras alterações na aparência física das composições de HNBR curadas, foram observadas amostras de placas de 2 mm no decorrer do tempo. As placas foram armazenadas sobre bancada de laboratório sob temperatura ambiente (sem condicionamento) e expostas ao ar. O Anexo E apresenta as imagens obtidas após um período de 10 meses de armazenamento. Durante o armazenamento as temperaturas mínima e máxima do ambiente alcançaram os valores de 11,0°C e 30,0°C (em relação às médias mensais), respectivamente. A temperatura média neste período foi de 20,5°C. A umidade relativa do ar atingiu picos mensais entre 69 e 83%, sendo a média de todo o período de armazenamento igual a 74,9%. Como se

pode evidenciar, não foram observadas alterações visuais em nenhuma das composições, com e sem plastificante, estudadas.

5.1.14 Estudo simplificado da viabilidade técnica e econômica

Sabe-se que a precificação dos materiais é dinâmica e obedece a oscilações normais de mercado, no entanto, os valores utilizados para cálculo dos custos das composições foram analisados sob as mesmas condições, sendo que o objetivo da avaliação é a análise comparativa de viabilidade. A Tabela XXIV apresenta os custos dos ingredientes utilizados nas composições elastoméricas estudadas.

Tabela XXIV. Custos dos ingredientes utilizados nas composições de HNBR.

Ingredientes	NTP		Custo		Subtotal,
	phr		unitário,		R\$
			R\$/kg	=	R\$
HNBR	100,00	X	55,65	=	5565,00
ZnO	2,00	X	4,91	=	9,82
MgO	2,00	X	5,56	=	11,12
Octamine ^a	1,10	X	12,23	=	13,45
Vulkanox ZMB2 ^b	0,40	X	24,84	=	9,94
Negro de fumo N550	60,00	X	3,32	=	199,2
Plastificante	---	X	---	=	---
Luperox 101 XL	8,00	X	54,86	=	438,88
Coagente TAIC	1,50	X	68,54	=	102,81
Total, phr	175,00		Total, R\$		6350,22

Utilizando-se os valores dos totais em phr e em R\$ calculados e reportados na Tabela XXIV, calculou-se o custo por kg da composição sem plastificante (NTP) através da Equação 9¹⁵.

$$R\$/kg_{NTP} = 6350,22/175,00 \rightarrow R\$ 36,29/kg \quad (\text{Equação 9})$$

Para cálculos dos custos em R\$/kg de cada uma das composições com plastificante, somou-se o produto “custo R\$/kg de cada plastificante x 10,00 phr (plastificante)”

ao custo total de R\$ 6350,22 da NTP e dividiu-se o valor resultante pelo total em phr (175,00 + 10,00 phr do plastificante). Os resultados foram reportados na Tabela XXV, abaixo.

Tabela XXV. Custos calculados para as composições de HNBR.

Parâmetro avaliado	NTP	DOP	P7046	RP1020	Castor	Soybean	Linseed
<i>Custo do plastificante, R\$/kg</i>	---	5,28	15,42	22,43	4,19	3,35	5,48
<i>Densidade do plastificante, g/cm³</i>	---	0,986	1,106	0,920	0,960	0,917	0,930
<i>Custo do composto, R\$/kg</i>	36,29	34,61	35,16	35,54	34,55	34,51	34,62
<i>Densidade do composto, g/cm³</i>	1,179	1,172	1,180	1,167	1,171	1,174	1,168
<i>Custo do composto, R\$/L</i>	42,79	40,56	41,49	41,48	40,46	40,51	40,44

A estimativa do custo relativo ao volume da matéria-prima torna-se muito importante, uma vez que a variação da densidade tem influência na quantidade da composição elastomérica necessária, em massa, para obtenção do produto (que possui determinado volume fixo) e conseqüentemente no seu custo final. O custo por volume (R\$/L) descrito na Tabela XXV foi obtido através da Equação 10¹⁵.

$$\text{Custo em R\$/L} = \text{custo R\$/kg} \times \text{densidade (em g/cm}^3\text{, que equivale a kg/L)} \quad (\text{Equação 10})$$

Como pode-se observar, todas as composições com plastificante apresentaram menores valores tanto de custo por massa (kg) quanto de custo por volume (R\$/L) que a composição sem plastificante (NTP). Isto porque, os custos relativos de todos os plastificantes são inferiores ao custo da composição NTP. O custo por volume ainda foi influenciado pelos menores valores de densidade dos plastificantes frente à NTP (exceto para a composição P7046, cujo plastificante possui densidade equivalente à composição NTP).

Para a quantidade utilizada de plastificante nas composições, não observa-se diferenças significativas entre os custos destas últimas. No entanto, para quantidades maiores de plastificante, os óleos vegetais assumiriam vantagem econômica em relação aos demais plastificantes, especialmente sobre os plastificantes importados RP1020 e P7046.

5.2 AVALIAÇÃO DE PLASTIFICANTES DO TIPO ÓLEOS MINERAIS E ÓLEOS VEGETAIS EM BORRACHA DE POLI(ESTIRENO-CO-BUTADIENO) - SBR

A partir do item 5.2.1 serão apresentados os resultados das composições elastoméricas NTP, DAE, NBS100, Euro, Nytex, Soybean e Linseed. Os resultados da composição Castor não foram descritos devido à incompatibilidade observada do plastificante óleo vegetal de mamona (composição Castor) com o elastômero SBR, verificada logo após a preparação da respectiva composição. A Figura 26 apresenta a imagem do processo de exsudação do plastificante Castor da composição de SBR após 48 horas, evidenciando a incompatibilidade borracha-plastificante. No anexo C são apresentadas as imagens de todas as composições estudadas (nas duas matrizes elastoméricas, HNBR e SBR) demonstrando a ausência de exsudação nas demais composições.



Figura 26. Processo de exsudação do óleo vegetal de mamona (Castor) já nas primeiras 48 horas após preparação da composição elastomérica, caracterizando a incompatibilidade com SBR.

Observando-se a Figura 27, verifica-se que a estrutura molecular do plastificante óleo de mamona apresenta hidroxilas e grupos ésteres que conferem polaridade relativa à molécula⁹⁸. Fazendo-se uma análise comparativa com as estruturas das macromoléculas dos elastômeros HNBR e SBR, evidencia-se a maior polaridade relativa do HNBR frente ao SBR. Isto pode ser facilmente compreendido pelo fato do HNBR apresentar o heteroátomo de nitrogênio na cadeia principal, o que confere a maior polaridade relativa a este polímero. Desta forma, a interação entre o óleo vegetal de mamona e o elastômero de HNBR é mais favorável, inclusive com a formação de ligações de hidrogênio (entre outras interações) entre os átomos de nitrogênio do HNBR (grupos nitrila) e os hidrogênios das hidroxilas do óleo de mamona¹⁷¹⁻¹⁷².

Como já é conhecido, a compatibilidade depende da natureza química das substâncias (semelhança química entre estruturas) e da polaridade relativa^{12;79}. No caso do SBR, além de não haver similaridade em polaridade em relação ao óleo de mamona, também não há

semelhança química entre as estruturas moleculares destes, tornando, assim, o plastificante incompatível com o SBR.

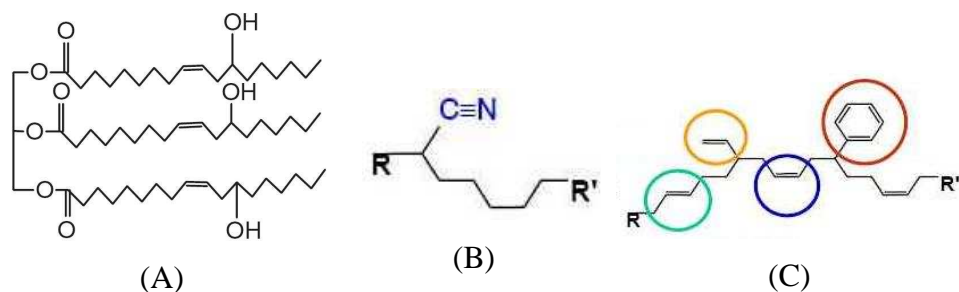


Figura 27. Comparativo entre a estrutura do plastificante óleo vegetal de mamona (A) e estruturas simplificadas dos elastômeros HNBR (B) e SBR (C)^{32;98}.

5.2.1 Reometria MDR

A Figura 28 e Tabela XXVI apresentam os resultados de reometria MDR para as composições de SBR curadas com enxofre.

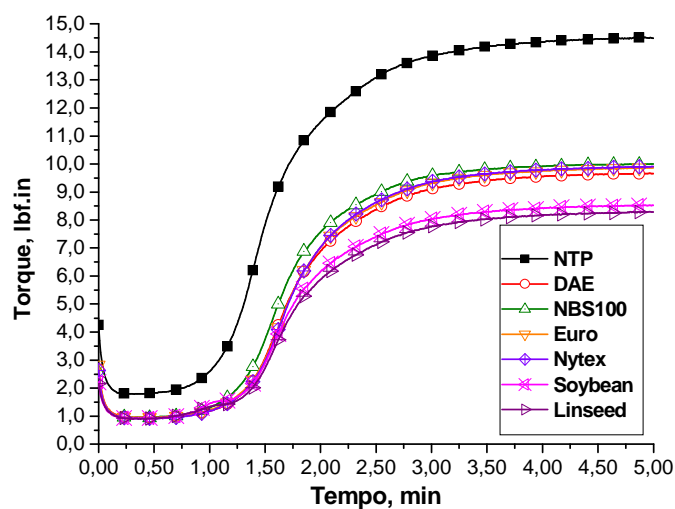


Figura 28. Resultados de reometria MDR para as composições de SBR contendo os plastificantes DAE, NBS 100, Euro, Nytex, Soybean e Linseed. NTP: composição sem uso de plastificante.

Tabela XXVI. Resultados de reometria MDR para as composições de SBR contendo os plastificantes DAE, NBS 100, Euro, Nytex, Soybean e Linseed. NTP: composição sem uso de plastificante.

Parâmetros	NTP	DAE	NBS100	Euro	Nytex	Soybean	Linseed
t_{s1} , min	1,04	1,32	1,24	1,31	1,32	1,33	1,36
t_{90} , min	1,99	2,28	2,17	2,28	2,28	2,24	2,27
M_L , lbf.in	1,78	0,94	0,94	0,94	0,91	0,91	0,90
M_H , lbf.in	14,52	9,67	10,00	9,87	9,91	8,53	8,29
Δ torque, lbf.in	12,74	8,73	9,06	8,93	9,00	7,62	7,39
Taxa de cura máxima, lbf.in/min	14,79	10,59	10,75	10,48	10,69	9,01	8,72

Através dos resultados observa-se que a adição de plastificante causou a redução do M_H , M_L e, conseqüentemente, do Δ torque ($M_H - M_L$) para todas as composições. Isto pode também ser explicado pelo aumento do volume livre, com a inserção do plastificante entre as macromoléculas do polímero, elevando assim a mobilidade molecular (menor viscosidade – menor resistência às forças de cisalhamento). Os valores de tempo de segurança (t_{s1}) e tempo ótimo de cura (t_{90}) das composições com plastificante são ligeiramente mais elevados que os valores da composição não tratada com plastificante (NTP), indicando um efeito retardador na reação de cura. O efeito de retardação é reforçado pelos resultados de taxa de cura, uma vez que os valores são menores para todas as composições com plastificantes, quando comparadas à composição NTP.

Observa-se que as composições NBS 100, Euro e Nytex apresentaram taxas e graus de cura equivalente à composição DAE (com plastificante restrito alvo a ser substituído). Também não houve diferenças significativas entre os valores de t_{s1} e t_{90} para estas composições. Já as composições dos óleos vegetais (Soybean e Linseed) apresentaram as taxas e graus de cura mais baixos das composições testadas.

Da mesma forma que no estudo de HNBR, razões já discutidas anteriormente, observou-se que a taxa de cura para a composição sem plastificante (NTP) foi maior que as taxas de cura das composições com plastificantes.

De forma complementar à interpretação dos resultados de reometria MDR para as composições de SBR, foram apresentadas na Tabela XXVII, algumas propriedades dos plastificantes estudados. Essas informações foram transcritas das especificações dos plastificantes detalhadas na Tabela VI.

Tabela XXVII. Índices de acidez, teores de enxofre e constantes VGC dos plastificantes dos plastificantes estudados em SBR – conforme valores apresentados anteriormente na Tabela VI.

Parâmetros	DAE	NBS100	Euro	Nytex	Soja (Soybean)	Linhaça (Linseed)
Índice de acidez, mg KOH/g de plastificante	0,50	0,02	---	0,60	0,09	0,56
Teor de enxofre em massa, %	5,2	0,8	4,2	0,4	0	0
Constante VGC	0,970	0,843	0,900	0,866	---	---

Observa-se que o enxofre residual presente nos plastificantes minerais, especialmente DAE e Euro, não influenciou significativamente nos valores de Δ torque das composições. Da mesma forma, os teores de acidez ligeiramente mais pronunciados dos plastificantes DAE, Nytex e Linhaça não corresponderam às mais baixas taxas de cura das composições.

5.2.2 Viscosidade Mooney e Relaxação de Tensão

A Figura 29 e a Tabela XXVIII apresentam os resultados de viscosidade Mooney e relaxação de tensão para as composições de SBR sob análise.

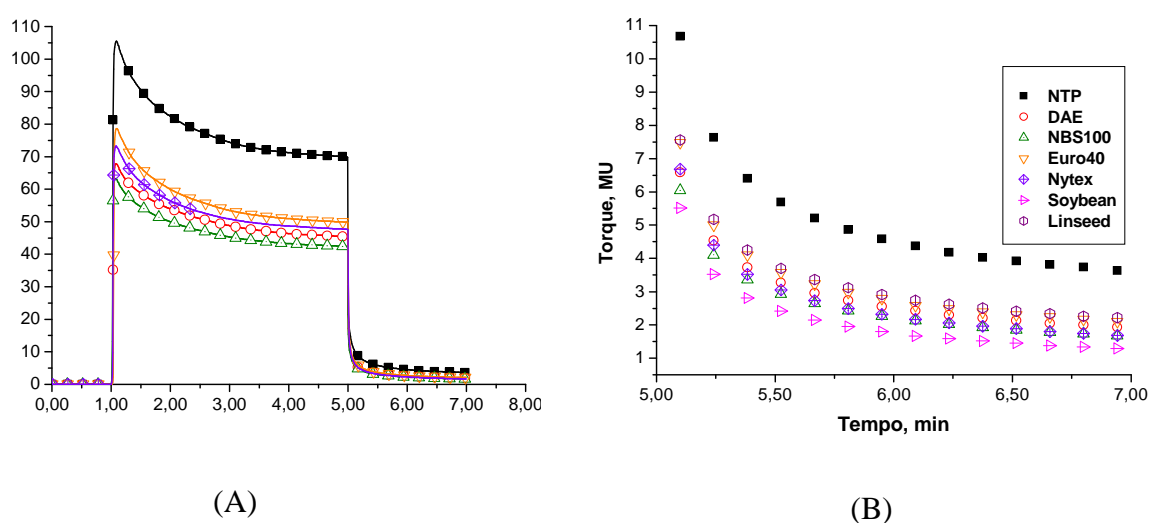


Figura 29. Viscosidade Mooney (A) e região da relaxação de tensão (B) das composições de SBR NTP, DAE, NBS100, Euro, Nytex, Castor, Soybean e Linseed.

Como já mencionado anteriormente, os símbolos K , a , r e A relacionados na tabela abaixo, referem-se respectivamente ao coeficiente linear, coeficiente angular, coeficiente de correlação e área sob a curva (valor da integral) do gráfico de decaimento da viscosidade em relação ao tempo, sendo estes valores calculados e obtidos automaticamente via o software do próprio equipamento¹²¹.

Tabela XXVIII. Resultados de Viscosidade Mooney e Relaxação de tensão das composições utilizadas para avaliação dos plastificantes do tipo óleos minerais e óleos vegetais em SBR.

Parâmetros	NTP	DAE	NBS100	Euro	Nytex	Soybean	Linseed
Viscosidade CML 1+4 (100°C), MU	70,0	45,4	42,4	49,9	47,7	40,2	46,4
K , UM	21,6	17,2	15,4	17,1	16,0	14,6	17,8
a	-0,3878	-0,4860	-0,4845	-0,4578	-0,4847	-0,5277	-0,4598
r	0,987	0,975	0,973	0,979	0,974	0,960	0,979
A , MU.s	626,1	358,5	322,6	391,3	334,9	265,7	404,6

Por meio dos resultados de viscosidade e relaxação de tensão verifica-se que todas as composições com plastificantes apresentaram menores valores de viscosidade Mooney. Os valores dos coeficientes angulares (a) são mais elevados, em módulo, para as composições com plastificante, evidenciando, como já mencionado, o efeito de aumento do volume livre entre as macromoléculas do elastômero causado pelo plastificante. Isso é reforçado pelos valores das integrais (A), uma vez que, como já discutido, quanto menor o valor da integral (área sob a curva) menor o tempo de relaxação de tensão. De forma geral, os resultados de viscosidade Mooney e relaxação de tensão revelam similaridade entre os plastificantes no desempenho de aumento do volume livre entre as macromoléculas do elastômero^{120,173}.

Com já discutido, a viscosidade do plastificante causa influência sobre a viscosidade final da composição elastomérica. Assim, como complemento às discussões, a Tabela XXIX apresenta os resultados da avaliação de viscosidade em copo Ford dos plastificantes.

Tabela XXIX. Resultados do teste de viscosidade em copo Ford. Diâmetro do orifício utilizado: 7,00 mm.

Parâmetros	DAE	NBS100	Euro	Nytex	Soja (Soybean)	Linhaça (Linseed)
Tempo de escoamento, min	2,60	0,50	14,22	0,89	0,05	0,06

Os valores de tempo de escoamento, que remetem às respectivas viscosidades relativas dos plastificantes, explicam as diferenças significativas entre os valores de viscosidade Mooney das composições Soybean e Euro. O maior valor de viscosidade da composição Euro está relacionado à maior viscosidade do respectivo plastificante, assim como o menor valor de viscosidade Mooney observado para a composição Soybean está relacionado à menor viscosidade relativa do óleo de soja.

5.2.3 Avaliação de Processamento em Reômetro de Torque

A Figura 30 apresenta os resultados da avaliação em reômetro de torque das composições de SBR.

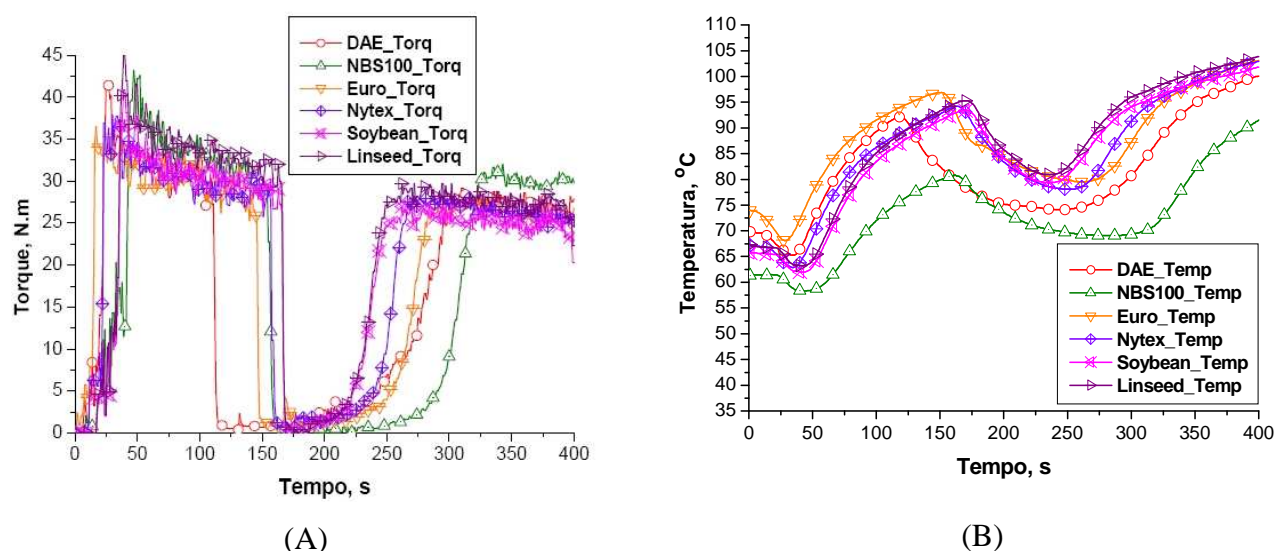


Figura 30. Avaliação de processamento em reômetro de torque para as composições DAE, NBS100, Euro, Nytex, Soybean e Linseed. Em (A) curvas do monitoramento de torque e em (B) curvas do monitoramento da evolução de temperatura.

Visando confirmar a compatibilidade dos plastificantes com o elastômero SBR, prepararam-se composições somente com os respectivos elastômeros e plastificantes, segundo proporções indicadas no item 4.1.6. Os processamentos destes foram avaliados em reômetro de torque¹¹⁹. No processamento da composição Castor houve lubrificação excessiva dos rotores impedindo a incorporação deste (incompatibilidade com o SBR). Somente foram reportados os perfis de processamento para as composições DAE, NBS100, Euro, Nytex, Soybean e Linseed. Na faixa de 110 até 325s observam-se os tempos de incorporação dos plastificantes e, a partir destes, verifica-se que o plastificante de referência DAE apresentou o tempo de incorporação mais elevado em relação às demais composições. Os plastificantes Nytex, Soybean e Linseed tiveram os melhores desempenhos na avaliação (menor tempo para incorporação), mas com exceção do óleo de mamona (composição Castor) todos os plastificantes avaliados apresentaram boa compatibilidade com o elastômero SBR.

Da mesma forma como já discutido para as composições de HNBR, a adição de cada plastificante ocasionou a diminuição da temperatura de mistura pelo efeito de maior mobilidade molecular (maior volume livre), sendo que, com a evolução do processamento, a temperatura voltou a subir pelo efeito de cisalhamento também já discutido (Figura 29-B).

5.2.4 Resistência à tração e dureza

A Figura 31 apresenta os resultados de tração e a Tabela XXX apresenta os resultados de dureza Shore A e os valores obtidos das curvas tensão-deformação.

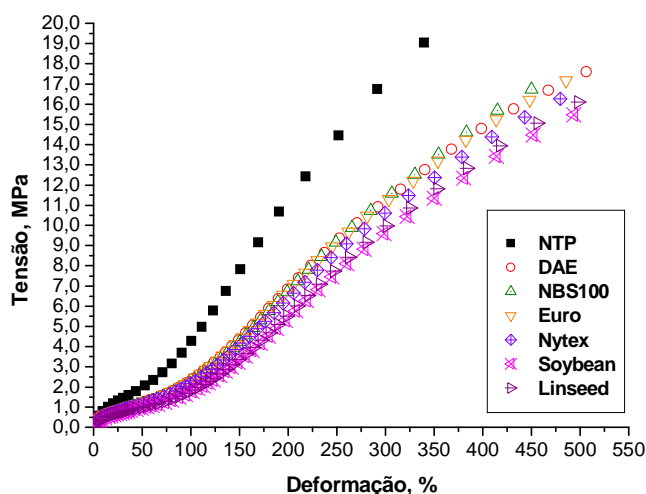


Figura 31. Efeito dos plastificantes sobre o comportamento de tensão-deformação das composições de SBR sem plastificante (NTP) e com os respectivos plastificantes.

Tabela XXX. Resistência à tração e dureza.

Parâmetro de ensaio	NTP	DAE	NBS100	Euro	Nytex	Soybean	Linseed
<i>Dureza, Shore A</i>	68	58	57	58	58	55	55
<i>Módulo a 100%, MPa</i>	4,2	2,3	2,2	2,3	2,2	1,7	1,8
<i>Módulo a 300%, MPa</i>	17,3	11,3	11,3	11,2	10,6	9,7	9,9
<i>Tensão de Ruptura, MPa</i>	19,3	17,9	17,6	17,5	16,9	15,7	16,3
<i>Alongamento na Ruptura, %</i>	345	523	483	501	507	502	507

Verifica-se que, conforme esperado, houve redução de dureza em todas as composições após adição dos respectivos plastificantes. Os valores de dureza das composições com plastificantes alternativos são equivalentes ao valor de dureza da composição de referência DAE.

Observando-se os resultados de tensão de ruptura, alongamento na ruptura e módulos, evidenciam-se pequenas reduções de tensão de ruptura e módulos a 100 e 300% e valores mais elevados de alongamento (Figura 30). Esta constatação já era esperada como consequência do efeito de aumento do volume livre por parte de cada um dos respectivos plastificantes^{12,15} e segue o comportamento já descrito para as composições de HNBR.

Considerando-se as composições com plastificantes, NBS100, Euro e Nytex apresentaram valores de tensão de ruptura similares à composição DAE. As composições com os óleos vegetais (Soybean e Linseed) demonstraram os menores valores de tensão de ruptura e dureza.

Fazendo-se uma análise comparativa com a especificação proposta no Anexo A para diafragma de SBR, verifica-se que as composições Soybean e Linseed não atenderiam o valor especificado para módulo a 100%. No entanto, pequenos ajustes em dureza, por exemplo, mudando-se o tipo de negro de fumo e/ou modificando o sistema de cura da formulação poderiam corrigir os valores desta propriedade, principalmente porque as durezas destas duas composições estão no mínimo da especificação.

5.2.5 Índice de dispersão, densidade, resiliência, DPC e resistência ao rasgamento

A Tabela XXXI apresenta os resultados de dispersão, densidade, resiliência, DPC e resistência ao rasgamento.

Tabela XXXI. Dispersão de negro de fumo, Densidade Hidrostática, Deformação Permanente à Compressão e Resiliência para as composições NTP, DAE, NBS100 e Castor.

Parâmetro de ensaio	NTP	DAE	NBS100	Euro	Nytex	Soybean	Linseed
<i>Índice de Dispersão, escala Philips</i>	7,43	7,27	7,34	7,30	7,29	7,31	7,32
<i>Densidade Hidrostática, g/cm³</i>	1,182	1,165	1,159	1,163	1,156	1,155	1,157
<i>Resiliência, %</i>	40	41	42	42	43	42	42
<i>DPC, %</i>	13	19	18	17	17	21	22
<i>Resistência ao rasgamento, N/mm</i>	40,0	47,8	42,6	41,1	47,4	31,4	25,3

Observam-se resultados de dispersões equivalentes para todas as composições estudadas, evidenciando que os plastificantes não influenciaram significativamente às dispersões do negro de fumo em cada composição. Como já esperado, os valores de densidade das composições com plastificantes foram menores que a densidade da composição NTP, pois as densidades dos plastificantes, que são menores que a densidade da composição NTP influenciam na densidade final de cada composição. As menores densidades das composições com plastificantes são evidências do aumento do volume livre de cada sistema, pois, como já se sabe, a densidade é inversamente proporcional ao volume e um aumento neste último causa redução na primeira.

Observa-se que a presença de cada plastificante, na formulação base utilizada, não teve influência significativa sobre a resiliência, uma vez que os resultados de todas as composições foram similares. Os valores de DPC para as composições com plastificantes são mais elevados que a NTP. Isto porque a inserção do plastificante no sistema da composição elastomérica faz com que o número de pontos de reticulação por unidade de volume seja menor. Desta forma, diminuindo a força necessária para provocar uma mesma deformação. Isso também é evidenciado pela diminuição dos valores de Δ torque no ensaio de reometria MDR, que são

menores para as composições com plastificantes. Os valores de DPC para as composições NBS100, Euro e Nytex são equivalentes à DAE.

Considerando-se ainda a especificação descrita no Anexo A, verifica-se que para a propriedade resistência ao rasgamento, somente a composição Linseed não atenderia o valor especificado (≥ 30 N/mm). Já no caso da DPC nenhuma composição com plastificante atenderia à especificação (≤ 16). Seriam necessários ajustes nas formulações das composições para corrigir esta deficiência de propriedade, principalmente no sistema de cura, visto que um grau de cura mais elevado melhora em muito a DPC dos produtos de borracha.

5.2.6 Flexibilidade à baixa temperatura

Os resultados de dureza em temperaturas subambiente são apresentados na Figura 32.

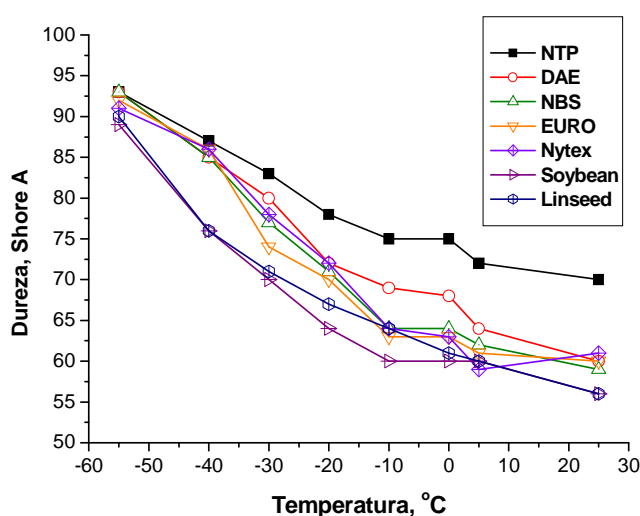


Figura 32. Resultados de dureza Shore A em diferentes temperaturas – avaliação da flexibilidade à baixa temperatura para as composições de SBR sem plastificante (NTP) e com os respectivos plastificantes.

Os resultados confirmam a maior mobilidade das macromoléculas do elastômero (proporcionada pelo plastificante), uma vez que todas as composições com plastificantes apresentaram menores valores de dureza (maior flexibilidade a baixa temperatura) que a composição NTP. As composições com os plastificantes óleos vegetais (Soybean e Linseed) apresentaram os melhores desempenhos em temperaturas mesmo próximas a T_g do

elastômero (aproximadamente -50°C)^{158,159}, o que indica às maiores flexibilidades a baixa temperatura dessas composições. As composições NBS100, Euro e Nytex tiveram desempenho ligeiramente melhor que a DAE, especialmente na temperatura de -30°C .

5.2.7 Fragilidade a baixa temperatura – *Brittlenesspoint*

Os resultados de *Brittlenesspoint* para todas as composições de SBR são apresentados na Tabela XXXII.

Tabela XXXII. Resultados dos ensaios de *Brittlenesspoint* para as composições NTP, DAE, NBS100, Euro, Nytex, Soybean e Linseed.

Parâmetro de ensaio	NTP	DAE	NBS100	Euro	Nytex	Soybean	Linseed
Temperatura de fragilidade, $^{\circ}\text{C}$	-50	-51	-52	-53	-52	-56	-55

Os resultados confirmam a equivalência nos desempenhos a baixas temperaturas entre as composições NBS100, Euro, Nytex e DAE. Da mesma forma que na avaliação da flexibilidade a baixa temperatura por dureza, as composições com os óleos vegetais demonstraram-se mais flexíveis no teste de *Brittlenesspoint*. Para todas as composições com plastificantes observaram-se valores de fragilidade a baixa temperatura ligeiramente menores que a NTP (sem plastificante).

Os resultados do estudo de fragilidade a baixa temperatura ainda apontam que todas as composições atenderiam o requisito descrito na especificação do Anexo A para baixa temperatura (material deve manter-se flexível na temperatura de -40°C).

5.2.8 Envelhecimento Térmico

Os resultados de envelhecimento térmico estão descritos na Figura 33 e Tabela XXXIII.

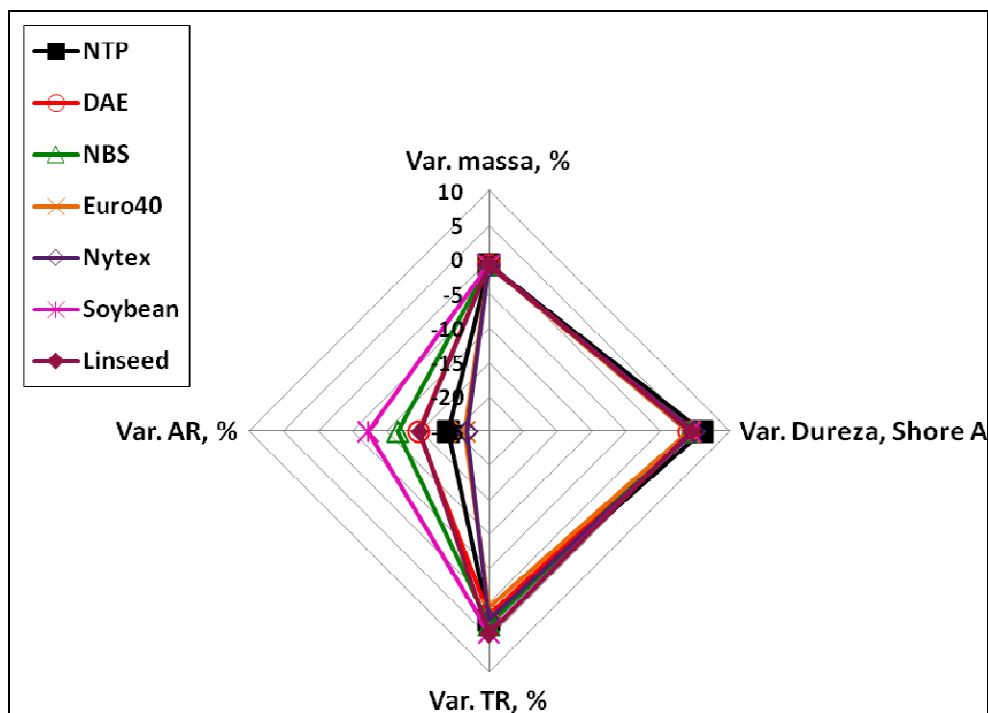


Figura 33. Envelhecimento térmico das composições de SBR NTP, DAE, NBS100, Euro, Nytex, Soybean e Linseed (70 horas e 100°C) sobre variação de dureza Shore A, variação de tensão de ruptura (TR), variação de alongamento na ruptura (AR) e variação de massa.

Tabela XXXIII. Envelhecimento térmico das composições de SBR NTP, DAE, NBS100, Euro, Nytex, Soybean e Linseed (70 horas e 100°C) sobre variação de dureza Shore A, variação de tensão de ruptura (TR), variação de alongamento na ruptura (AR) e variação de massa.

Parâmetro de ensaio	NTP	DAE	NBS100	Euro	Nytex	Soybean	Linseed
Variação de Massa, %	-0,70	-0,76	-0,80	-0,83	-0,84	-0,75	-0,77
Variação de Massa descontando NTP, %	---	-0,06	-0,10	-0,13	-0,14	-0,05	-0,07
Variação de Dureza, Shore A	+6	+4	+4	+4	+5	+4	+4
Variação de Tensão de Ruptura, %	+2,6	+1,8	+3,2	+0,7	+2,4	+4,4	+4,4
Variação de Alongamento na Ruptura, %	-19,1	-14,7	-11,7	-21,4	-21,8	-7,3	-14,8

Avaliando-se as variações de tensão de ruptura, verifica-se que houve aumento desta propriedade para todas as composições. Este fator é explicado pelas quantidades residuais de agente de cura e aceleradores (neste caso o doador TBzTD) presentes nas composições (quantidades residuais das reações de cura) e que ainda possibilitaram as formações de algumas ligações cruzadas no polímero durante o envelhecimento térmico^{12,155}.

Para todas as composições estudadas ocorreram diminuições de alongamento na ruptura e aumentos de dureza com o envelhecimento térmico. Este comportamento é normal e esperado, uma vez que a perda de substâncias voláteis das composições, como é o caso dos plastificantes, e o aumento do grau de cura ocasionam essas variações observadas. Comparando-se os resultados de envelhecimento térmico das composições com os valores especificados no Anexo A, verifica-se que todas as composições atenderiam os requisitos para aplicação em diafragma de borracha para o setor automotivo.

5.2.9 Avaliação visual das composições curadas após armazenamento

Da mesma forma como já discutido para o estudo em HNBR, para verificação da ausência de migração dos plastificantes, mudança de coloração ou quaisquer outras alterações na aparência física das composições curadas, foram observadas amostras de placas de 2 mm das composições de SBR no decorrer do tempo. As placas foram armazenadas no mesmo ambiente já discutido para as amostras de HNBR. O Anexo E apresenta as imagens obtidas após um período de 10 meses de armazenamento. Verificou-se que não ocorreram alterações visuais em nenhuma das composições, com e sem plastificante, estudadas.

5.2.10 Estudo simplificado da viabilidade técnica e econômica

Conforme já mencionado, os valores utilizados para cálculo dos custos das composições foram analisados sob as mesmas condições, mantendo-se o objetivo da avaliação comparativa de viabilidade. A Tabela XXXIV apresenta os custos dos ingredientes utilizados nas composições elastoméricas estudadas.

Tabela XXXIV. Custos dos ingredientes utilizados nas composições de SBR.

Ingredientes	NTP		Custo		Subtotal,
	phr		unitário,		R\$
			R\$/kg		
Elastômero SBR 1502	100,00	X	6,82	=	682,00
ZnO	5,00	X	4,91	=	24,55
Ácido Esteárico	1,00	X	3,65	=	3,65
Vulkanox HS (TMQ) ^a	1,00	X	5,67	=	5,67
6PPD ^b	2,00	X	9,60	=	19,20
Negro de fumo N550	65,00	X	3,32	=	215,80
Plastificante	---		---		---
Enxofre 80%	0,80	X	4,59	=	3,67
TBzTD 70% ^j	1,80	X	108,50	=	195,30
TBBS 80% ^k	2,50	X	17,69	=	44,23
Total, phr	179,1		Total, R\$		1194,07

Utilizando-se os valores dos totais em phr e em R\$, calculados e reportados na Tabela XXXIV, calculou-se o custo por kg da composição sem plastificante (NTP) através da Equação 11¹⁵.

$$R\$/kg_{NTP} = 1194,07/179,10 \rightarrow R\$ 6,67/kg \quad (\text{Equação 11})$$

Para cálculos dos custos em R\$/kg de cada uma das composições com plastificante, somou-se o produto “custo R\$/kg de cada plastificante x 15,00 phr (plastificante)” ao custo total de R\$ 1194,07 da NTP e dividiu-se o valor resultante pelo total em phr (179,10 + 15,00 phr do plastificante). Os resultados foram reportados na Tabela XXXV, abaixo.

Tabela XXXV. Custos calculados para as composições de SBR.

Parâmetro avaliado	NTP	DAE	NBS100	Euro	Nytex	Soybean	Linseed
<i>Custo do plastificante, R\$/kg</i>	---	2,10	2,92	---	3,31	3,35	5,48
<i>Densidade do plastificante, g/cm³</i>	---	0,980	0,918	0,967	0,940	0,917	0,930
<i>Custo do composto, R\$/kg</i>	6,67	6,31	6,38	---	6,41	6,41	6,58
<i>Densidade do composto, g/cm³</i>	1,182	1,165	1,159	1,163	1,156	1,155	1,157
<i>Custo do composto, R\$/L</i>	7,88	7,36	7,39	---	7,41	7,40	7,61

A estimativa do custo relativo ao volume da matéria-prima torna-se muito importante, uma vez que a variação da densidade tem influência na quantidade da composição elastomérica necessária, em massa, para obtenção do produto (que possui determinado volume fixo) e conseqüentemente no seu custo final. O custo por volume (R\$/L) descrito na Tabela XXXV acima foi obtido através da Equação 10¹⁵ mencionada anteriormente.

Como pode-se observar, todas as composições com plastificante apresentaram menores valores tanto de custo por massa (kg) quanto de custo por volume (R\$/L) que a composição sem plastificante (NTP). Isto porque, os custos relativos de todos os plastificantes são inferiores ao custo da composição NTP. O custo por volume ainda foi influenciado pelos menores valores de densidade dos plastificantes frente à NTP.

Comparando-se os custos relativos por volume (R\$/L) em relação ao plastificante de referência DAE (a ser substituído), verifica-se que, com exceção do Linseed as demais composições apresentaram custos equivalentes à DAE.

Não foi possível a determinação dos custos relativos à composição Euro porque o respectivo plastificante ainda não está sendo comercializado no mercado de transformação de elastômeros. No entanto, esta alternativa torna-se interessante porque, conforme informação pessoal com a divisão de borrachas da Lanxess (usuária dos plastificantes Nytex, Euro e NBS 100 como extensores para elastômeros – durante polimerização), o plastificante Euro é o que apresenta menor custo relativo dos três (Nytex, Euro e NBS 100).

5.3 PROPOSTA DE MECANISMO PARA A REAÇÃO DE ENXERTIA DO PLASTIFICANTE ÓLEO DE MAMONA EM HNBR E/OU FORMAÇÃO DE OLIGÔMEROS^{174,175}

No sistema de cura escolhido foram utilizados o peróxido 2,5-dimetil-2,5-bis(terc-butilperóxido)hexano e o coagente trialil isocianurato (TAIC). A Figura 34 apresenta as estruturas químicas destas substâncias.

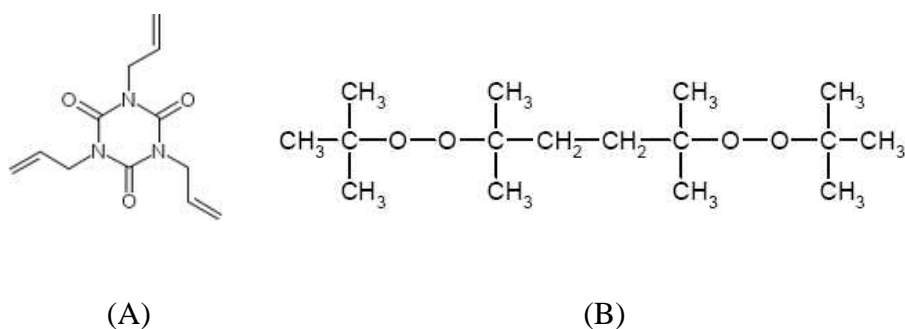
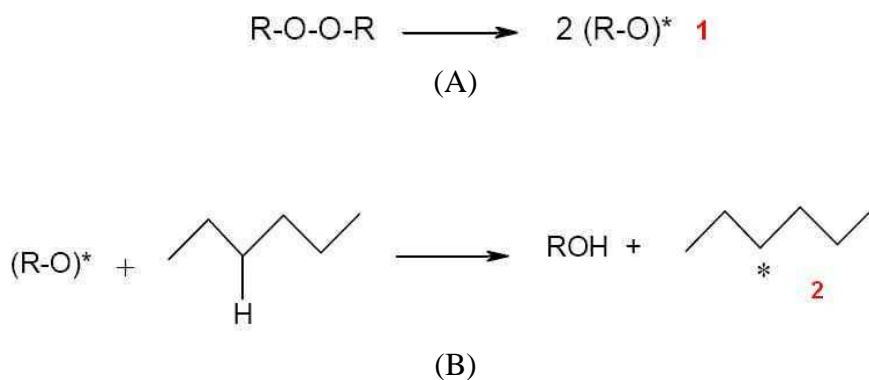


Figura 34. Estruturas químicas^{174,175} do Coagente TAIC (trialil isocianurato) (A) e do peróxido 2,5-dimetil-2,5-bis(terc-butilperóxido)hexano (B).

Durante a reação de cura tem-se inicialmente a formação de radicais livres, que, por sua vez, devem apresentar estabilidade nas condições de cura. A Figura 35 apresenta os mecanismos de formação das espécies radicalares.



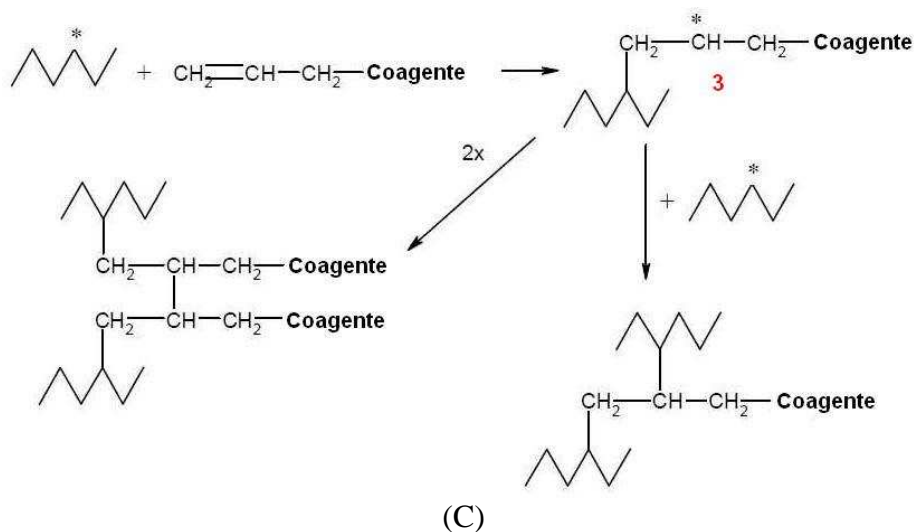


Figura 35. Formação de espécies radicares a partir do peróxido (A), do polímero (B) e do coagente TAIC (C). Mecanismos propostos com base em Grima¹⁷⁴ e Naskar e colaboradores¹⁷⁵.

A decomposição do peróxido na temperatura de cura forma espécies radicares do tipo alcóxido, espécie “1” na Figura 35-A. O radical alcóxido “1” pode abstrair um hidrogênio da cadeia polimérica formando o radical “2” (Figura 35-B). O coagente TAIC por sua vez, também pode reagir com o radical polimérico “2” formando a espécie radicalar “3” representada na Figura 35-C. Após a formação dos radicais “1”, “2” e “3”, várias reações paralelas podem ocorrer, entre elas as ligações entre as moléculas do polímero, representadas pelos dois mecanismos da Figura 35-C.

Uma vez formadas as espécies “1”, “2” e “3”, Figura 35, na presença do plastificante óleo vegetal de mamona outras reações radicares podem competir com as reações descritas acima. A Figura 36 apresenta a estrutura molecular do óleo vegetal de mamona vista em uma conformação aproximadamente linear.

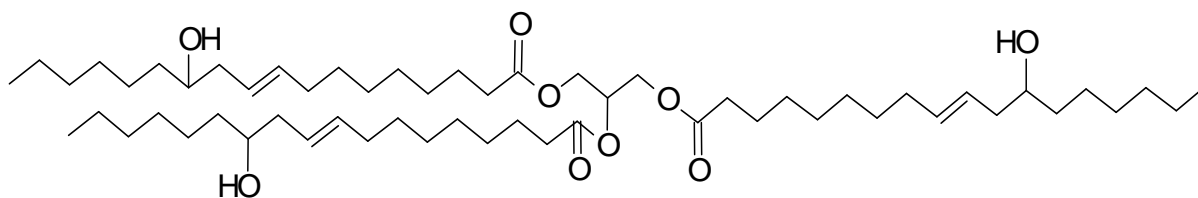


Figura 36. Estrutura do óleo vegetal de mamona em uma conformação aproximadamente “linear”.

Qualquer uma das espécies radiculares “1”, “2” e “3”, pode reagir com o óleo de mamona através de dois mecanismos de reação (A e B), conforme proposto na Figura 37 de maneira simplificada com apenas um dos três sítios reacionais.

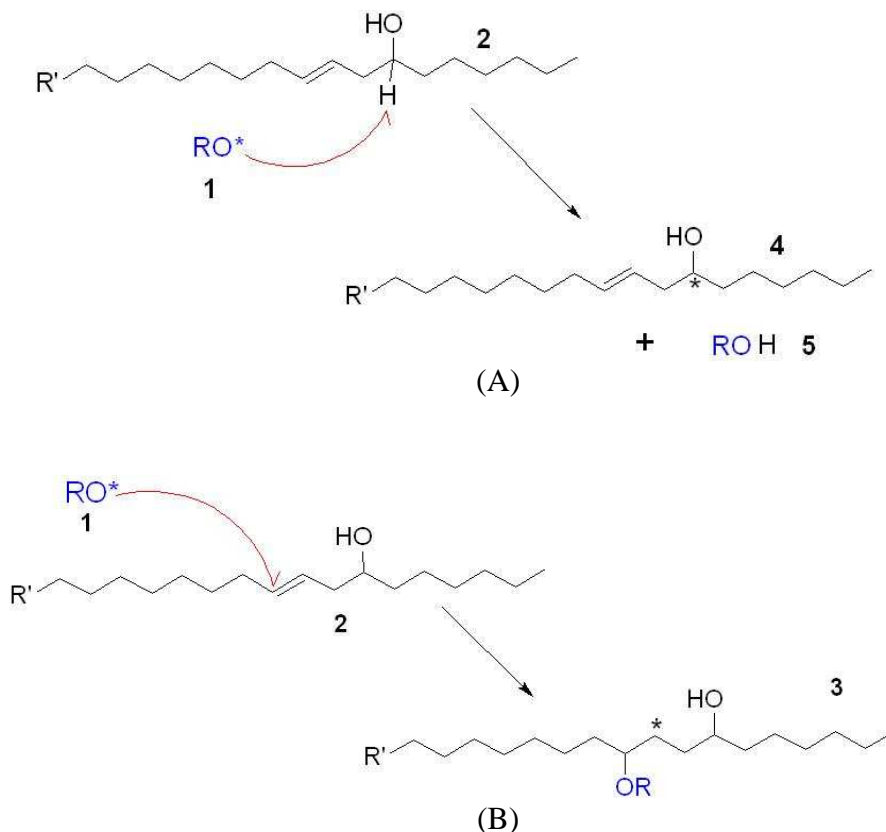


Figura 37. Mecanismo de formação de radical a partir da estrutura do óleo vegetal de mamona. Formação de radical por adição à ligação dupla (A) e por abstração de hidrogênio (B). Mecanismos propostos com base em Grima¹⁷⁴ e Naskar e colaboradores¹⁷⁵.

Ainda na Figura 37, está representado o radical gerado pela decomposição do peróxido (RO^*). Este pode adicionar-se à insaturação da cadeia molecular do óleo de mamona formando o radical do plastificante “3” ou, ainda, pode abstrair um átomo de hidrogênio formando o radical do plastificante “4” e o álcool “5”. Os radicais “3” e “4” do plastificante por sua vez podem reagir com radicais poliméricos resultando no processo de enxertia do plastificante no polímero (Figura 38).

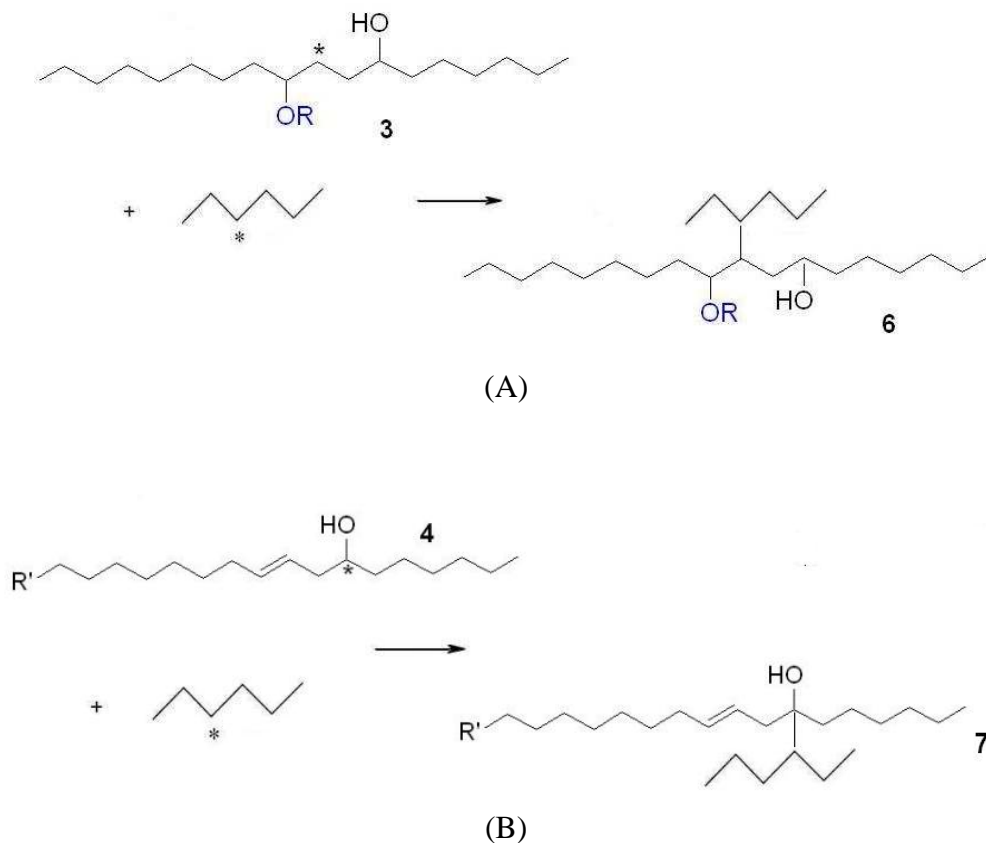


Figura 38. Representação esquemática do processo de enxertia plastificante/polímero. Mecanismos propostos com base em Grima¹⁷⁴ e Naskar e colaboradores¹⁷⁵.

As estruturas “6” e “7” demonstram as ligações covalentes que podem ocorrer entre moléculas do plastificante e macromoléculas do polímero, caracterizando o fenômeno de enxertia. Através de reações radiculares concorrentes, pode também ocorrer o processo de formação de oligômeros entre os radicais formados a partir das moléculas do plastificante óleo vegetal de mamona. A Figura 39 apresenta propostas para os mecanismos envolvidos no processo de formação de oligômeros.

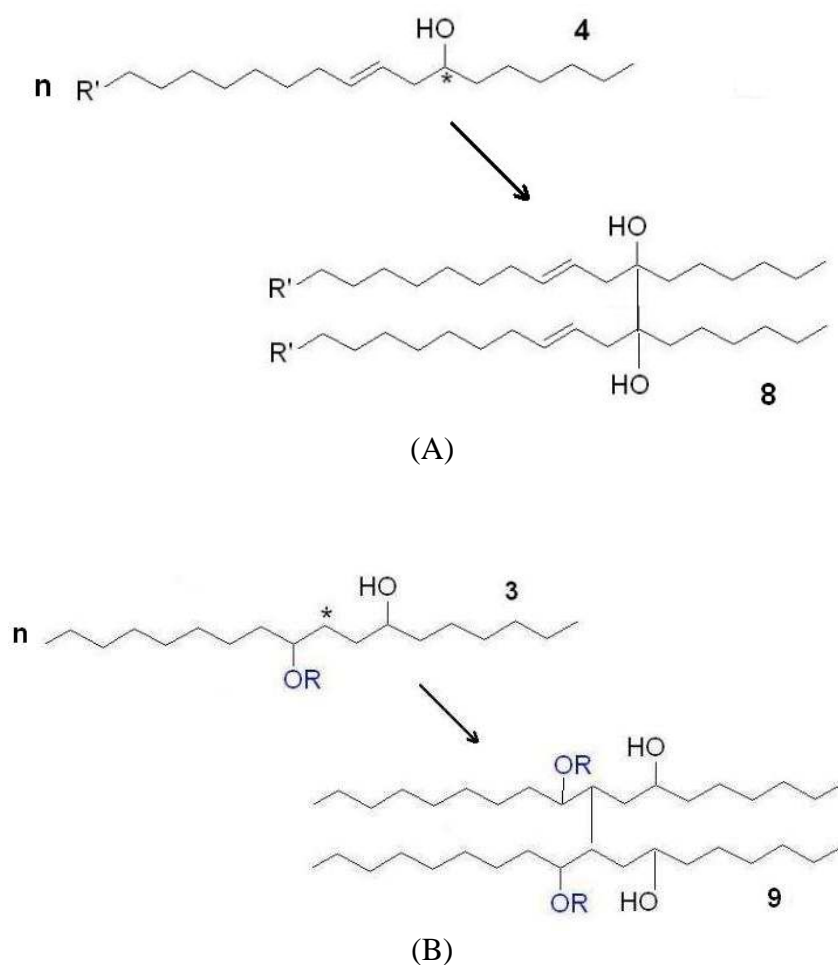


Figura 39. Representação esquemática do processo de formação de oligômeros (entre espécies radicalares formadas a partir do óleo vegetal de mamona). Mecanismos propostos com base em Grima¹⁷⁴ e Naskar e colaboradores¹⁷⁵.

A reação entre repetidas moléculas dos radicais “3” ou “4” ocasiona o aumento da cadeia molecular do plastificante originando os possíveis oligômeros “8” ou “9”. Ligações entre as moléculas 3 e 4 também são possíveis originando, da mesma forma, oligômeros.

A enxertia e a formação de oligômeros ocorrem provavelmente de forma concorrente, no entanto, ambos os processos levam, por exemplo, em uma extração por solvente, à maior “permanência” do plastificante na matriz da composição elastomérica. Como já mencionado anteriormente, em aplicações ditas de alta exigência técnica, como é o caso das peças técnicas automotivas de borracha, a permanência do plastificante na matriz da composição elastomérica não só contribuirá para a manutenção das propriedades funcionais do artefato, como evitará ou minimizará a “contaminação” de um componente automotivo pela reduzida extração do plastificante da composição para o fluido do ambiente. Como exemplo claro de tal importância, pode-se imaginar a contaminação de um fluido de freio pela extração do

plastificante da composição elastomérica levando à, por exemplo, mudança de viscosidade do fluido e comprometimento da funcionalidade do componente.

Contudo, esses resultados permitem um dimensionamento da importância do conhecimento dos mecanismos envolvidos no uso de óleos plastificantes em composições elastoméricas e suas influências em propriedades macroscópicas dos artefatos de borracha, sobretudo em peças técnicas automotivas.

6. CONCLUSÃO

Considerando as restrições que vêm ocorrendo para os plastificantes ésteres de ftalatos (e.g. DOP) e óleos minerais aromáticos (DAE), assim como outros produtos para borracha^{9,176-181}, o plastificante óleo vegetal de mamona *in natura*^{89,90,182-187} (composição identificada como Castor) mostrou-se uma alternativa interessante e viável tecnicamente para substituição do plastificante DOP em borracha HNBR. Já no caso dos óleos aromáticos, devido à baixa polaridade relativa do elastômero de SBR estudado, o óleo de mamona *in natura* não apresentou compatibilidade adequada com este elastômero, impossibilitando o uso nesse último. O presente estudo demonstrou que no caso do plastificante aromático restrito DAE os plastificantes Flex NBS100 (Quantiq), Fluibrax Euro 40 (Petrobras) e Nytex 4700 (Nynas) podem substituí-lo de forma adequada, mantendo as propriedades do produto de borracha. Os óleos vegetais, *in natura*, de soja (composição Soybean) e linhaça (composição Linseed) mostraram-se alternativas viáveis técnica e economicamente para composições de SBR, no entanto, com desempenhos em propriedades ligeiramente inferiores que os plastificantes minerais (Flex NBS 100, Fluibrax Euro 40 e Nytex 4700). No caso do elastômero HNBR, a aplicação dos óleos vegetais de soja e linhaça pode torna-se tecnicamente viável fazendo-se uma correção na quantidade de agente de cura (peróxido) utilizado, visando à otimização de propriedades importantes como resistência à tração e deformação permanente à compressão (DPC).

Considerando o estudo simplificado de viabilidade econômica, nas composições de HNBR, para a quantidade utilizada de plastificante, não se observam diferenças significativas entre os custos destas primeiras. No entanto, para quantidades maiores de plastificante, os óleos vegetais assumiriam vantagem econômica em relação aos demais plastificantes, especialmente sobre os plastificantes importados RP1020 e P7046.

No caso das composições de SBR, comparando-se os custos relativos por volume (R\$/L) das composições em relação à composição DAE (com o plastificante de referência a ser substituído), verifica-se que, com exceção da composição Linseed (com óleo vegetal de linhaça) as demais composições apresentaram custos equivalentes à DAE. Apesar de não terem sido apresentados os custos relativos à composição Euro, uma vez que o plastificante Fluibrax Euro 40 ainda não está sendo comercializado para o mercado de transformação de elastômeros, perspectivas indicam que o custo deste plastificante será bastante competitivo, o

que torna-o uma alternativa bastante interessante junto ao Flex NBS 100, Nytex 4700 e óleos vegetais de soja e linhaça.

Dada a compatibilidade adequada do plastificante óleo vegetal de mamona com o elastômero HNBR (polaridades relativas semelhantes), os resultados demonstraram a equivalência de propriedades entre os plastificantes óleo de mamona e óleo éster reativo RP1020 (Hall Star)⁴. Essa constatação indica que o óleo de mamona, em cura peroxídica, passa por um mecanismo de ligações cruzadas borracha-plastificante semelhante ao plastificante reativo RP1020. Ligações químicas entre as moléculas dos plastificantes para formação de oligômeros também são possíveis como um mecanismo concorrente à enxertia. Esses fenômenos são devido à presença de insaturações na estrutura molecular do óleo vegetal de mamona, através das quais provavelmente ocorrem essas ligações químicas de caráter covalente.

A análise comparativa realizada com base em especificação técnica de uma válvula de borracha para contato com combustíveis demonstrou que todas as composições teriam bom desempenho para esta aplicação, atendendo aos valores especificados. As composições Soybean e Linseed não atenderiam a DPC se utilizada a quantidade de agente de cura (peróxido) inicialmente proposta, no entanto, o estudo de correção de peróxido evidenciou melhoria significativa desta propriedade para ambas as composições. Para atendimento completo da especificação (descrita no Anexo B), nas composições Soybean e Linseed necessitar-se-ia de correção de peróxido e, com isso, da dureza pela adição de mais plastificante e/ou diminuição da quantidade de carga, por exemplo, ajustes normais e usuais na tecnologia dos elastômeros. Desta forma, com os devidos ajustes nas formulações que utilizam os óleos vegetais de soja (Soybean) e linhaça (Linseed), todas as composições teriam potencial de aplicação.

No caso do estudo de SBR, a avaliação comparativa dos resultados obtidos com os valores especificados para a peça diafragma, foi verificado que as composições Soybean e Linseed não atenderiam o módulo a 100%, no entanto, como os valores obtidos não estão muito distantes da especificação, um pequeno ajuste na dureza (que está no limite mínimo da especificação) poderia facilmente corrigir os valores de módulo. Também o composto Linseed não atenderia a propriedade especificada de resistência ao rasgamento, tornando este material não indicado para tal aplicação. Através dos ensaios de DPC evidenciou-se que nenhum das composições com plastificantes atenderiam a especificação para esta propriedade, mas pequenos ajustes no sistema de cura poderiam melhorar o desempenho destas composições, alcançando-se os valores de propriedades desejadas/especificadas. Assim, somente o plastificante Linseed não seria indicado para esta aplicação em SBR.

A aplicação de óleos vegetais, como alternativas aos plastificantes de uso restrito, é bastante promissora, uma vez observada a natureza química de cada plastificante no que se refere à polaridade e presença de insaturações¹⁸⁸⁻¹⁹⁵. Essas insaturações são sítios potenciais a serem explorados na cura peroxídica de elastômeros, alcançando-se maior resistência química à solventes/combustíveis, uma vez que o plastificante, neste caso, liga-se à borracha por enxertia. A disponibilidade comercial dos óleos vegetais de mamona, soja e linhaça em níveis industriais viabiliza economicamente a aplicação destes, sobretudo no caso de polímeros de alto custo relativo, como a borracha nitrílica hidrogenada (HNBR).

Contudo, demonstrou-se através do presente trabalho que é possível fazer o uso de plastificantes alternativos aos ftalatos e óleos aromáticos restritos¹⁹⁶⁻²⁰⁰ nas composições de artefatos técnicos de borracha²⁰¹. Tanto os plastificantes minerais e sintéticos (tipo éster) quanto os óleos vegetais de mamona, soja e linhaça podem ser aplicados, de acordo com as características químicas dos polímeros, sendo técnica e economicamente viáveis.

Em perspectiva, fica a possibilidade de estudos dos plastificantes óleos vegetais de mamona, soja e linhaça em outras matrizes poliméricas, observando-se a natureza química dos materiais (borracha e plastificante) no que se refere à compatibilidade.

7. REFERÊNCIAS

1. Norma ISO 18287, *International Organization for Standardization*.
2. Borm, P.J., Cakmak, G., Jermann, E., Weishaupt, C., Kempers, P., van Schooten, FJ., Oberdorster, G., Schins, R.P.; *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **2004**, 157-67.
3. Kepley, C.L.; Lauer, F.T.; Oliver, J.M.; Burchiel, S.W.; *Clin Immunol*, **2003**, 107.
4. Trapido, M.; Veldre, I.; *Hydrobiologia*, **1996**, 388, 185-190.
5. Divulgação no Jornal Oficial da União Européia; *Official Journal of the European Union* L323/51; dez, **2005**.
6. Fracasso, M.E.; Franceschetti, P.; Mossini, E.; Tieghi, S.; Perbellini, N.; Romeo, L.; *Mutation Research*; **1999**, 441, 43-51.
7. Null, V.; *Kautschuk Gummi Kunststoffe*; **1999**, 52, 799-805.
8. Ravindra, K.; Sokhi, R.; Grieken, V.R.; *Atmospheric Environment*; **2008**, 42, 2895-2921.
9. GADSL - *Global Automotive Declarable Substance List* <<http://www.gadsl.org>> Acesso em: 12/06/11.
10. Divulgação no Jornal Oficial da União Européia; *Official Journal of the European Union* L344/40; dez, **2005**.
11. Regulamentação da Comunidade Européia sobre substâncias químicas – REACH; *European Community Regulation on chemicals (EC 1907/2006)*.
12. White, J.R.; De, S.K.; *Rubber Technologist's Handbook*; RAPRA Technology Limited: UK, **2001**.
13. Schuster, R.H.; Geisler, H.; *KGK*; **2002**, 55, 653-659.
14. O'Rourke, S.; *Rubber World*; **2008**.
15. Dick, J.; *Rubber Technology Compounding and Testing for Performance*; Hanser: USA, **2001**.
16. Kundu, P.P.; *Journal of Applied Polymer Science*; **2000**, 75, 735-855.
17. Freitas, L.D.; Jacobi, M.A.M.; Schneider, L.K.A.; Schuster, R.H., *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **2006**, 49-54.
18. Freitas, L.D.; Krump, M.U.; *Polymer Engineering and Science*, **2004**, 44, 838-852.
19. Rocha, T.L.A.C.; Nicolini, A.; Jacobi, M.A.M., *Journal of Elastomers and Plastics*, **2009**, 41, 433-446.
20. Ashby, M.; Johnson, K.; *Materials Today*, **2003**, 24-35.

21. Bohm, G. A.; Tomaszewski, W.; Cole, W.; Hogan, T.; *Polymer*, **2010**, 51, 2057-2068.
22. Stöckelhuber, K. W.; Das, A.; Jurk, R.; Heinrich, G.; *Polymer*, **2010**, 51, 1954-1963
23. Morton, M.; *Rubber Technology*; Netherlands, **1995**.
24. White, J.L.; *Rubber Processing: Technology, materials, principles*; Hanser: Germany, **1995**.
25. Ciullo, P.A.; Hewitt, N.; *The Rubber Formulary*; Plastics Design Library: USA, **1999**.
26. Castro, D. F.; Martins, A. F.; Suarez, J. C. M.; Nunes, R. C.; Visconte, L. L.Y.; *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **2003**, 56.
27. Wang, M.J.; *Rubber Chemistry and Technology.*, **1997**, 71, 520.
28. Coran, A.; Donnet, J.B.; *Rubber Chemistry and Technology.*, **1992**, 65, 1016.
29. Wolff, S.; Wang, M.J.; *Rubber Chemistry and Technology.*, **1992**, 65, 329.
30. Leblanc, J. L.; *Prog. Polym. Sci.*, **2002**, 27, 627-687.
31. Fröhlich, J. et al.; *Composites: Part A*, **2005**, 36, 449-460.
32. Rocha, T.L.A.C.; Jacobi, M.A.M.; Schuster, R.H. ; Samios, D., *Polímeros*, **2006**, 16, 111-115.
33. Eirich, F.R.; *Science and Technology of Rubber*; Academic: New York, 1978.
34. Dierkes, W.; Tese de PhD, *Universidade de Twente*, Netherlands, **2005**.
35. Hunsche, A.; Görl, U.; Mueller, A.; Knaack, M.; Goebel, T.; *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **1997**, 50, 881.
36. Hunsche, A.; Görl, U.; Koban, H.G.; Lehmann, T.; *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **1998**, 51, 525.
37. Görl, U.; Parkhouse, A.; *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **1999**, 52, 493.
38. Görl, U.; Münzenberg, J.; Luginsland, D.; Müller, A.; *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **1999**, 52, 588.
39. Noordermeer, J. W. M. et al.; *Composites Science and Technology*, **2003**, 63, 1165-1174.
40. Bokobza, L. et al.; *Rubber Chemistry and Technology*, **2001**, 74, 842-870.
41. Choi, S.; *Polymer Testing*, **2001**, 21, 201-208.
42. Rocha, T.L.A.C.; Shuster, R.H.; Jacobi, M.A.M.; Samios, D., *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **2004**, 57, 656-661.
43. Labbana, A. e.; Mousseaub, P.; Bailleulc, J. L.; Deterreb, R.; *Problems in Science and Engineering*, **2010**, 18, 313 – 340.
44. Vergnaud, J. M.; Rosca, I. D.; *CRC Press*, **2009**, 41–81.
45. Vilgis, T. A.; Heinrich, G.; *Macromol. Theory Simul.*, **1994**, 3, 271.
46. Bandeira, M. A; Dissertação de mestrado, *Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS – PPGQUI*, **1995**.

47. Mark, J.E; *Rubber Chemistry and Technology.*, **1982**, 55, 762.
48. Baarle, B.V.; *Natuur Rubber*, 40, **2005**.
49. Klei, B.; Koenig, J. L.; *Rubber Chem. Technol.*, **1997**, 70, 231.
50. Kumar, S. R.; Nijasure, A. M.; *Resonance*, **1997**.
51. Rochettea, B.; Sadra, A.; Abdula, M.; Vergnauda, J. M.; *Thermochimica Acta*, **1985**, 85, 419-433.
52. Alias, N.; Darwis, R.; Yaacob, N.; Othman, M.; Abdullah, N.; Ying. Y. T.; *Journal of Fundamental Sciences*, **2009**, 5, 55-62.
53. Koester, D.; Porta, P.; *Proceedings 20th European Conference on Modelling and Simulation*, **2006**.
54. Alias, N.; Darwis R.; Satam, N.; Othman, M.; *Parallel Computing Technologies*, **2010**.
55. Zhao, F.; Zhang, P.; Yuan, Y.; Shi, X.; Zhao, S.; *Polymer*, **2010**, 51, 257–263.
56. Wriggers, A.P.; *International Journal of Solids and Structures*, **2005**, 42, 16-17.
57. Labban, A. E.; Mousseau, P.; Deterre, R.; Bailleul, J. L.; Sarda, A.; *Article Measurement*, **2009**, 916-926.
58. Aprem, A. S.; Joseph, K.; Mathew, T.; Altstaedt, V.; Thomas, S.; *European Polymer Journal*, **2003**, 39, 1451-1460.
59. Lin, X.; Liu, Q.; Chen, Z.; Wang, D.; *Journal of Rare Earths*, **2007**, 25, 396-400.
60. Marzocca1, A. J.; Goyanes, S.; *Journal of Applied Polymer Science*, **2004**, 2601–2609.
61. Chapman, A. V.; Tinker, A. J.; *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **2003**, 56.
62. Karaaga, B.; Kocaeli, D. V.; *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **2010**, 489.
63. Posadas, P.; Fernández-Torres A.; Valentín, J. L.; Rodríguez, A.; González, L.; *Polymer Science*, **2010**, 692–701.
64. Fan, R. L.; Zhang, Y.; Huang, C.; Gong, P.; Zhang, Y.; *Rubber Chem. Technol.*, **2002**, 75, 287.
65. Han, I.; Han, S.; Chung, C.; Chung, B.; Lee, J.; Lee, W.; *Rubber Chem. Technol.*, **2000**, 73, 101.
66. Likozar, B.; Krajnc, M.; *Polymer Engineering & Science*, **2011**, 542–549.
67. Flory, P.J.; *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, John Wiley, **1969** (reimpresso por Hanser Publishers, 1989).
68. Flory, P.J.; *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press, Ithaca, NY, **1953**.
69. Avramova, N.; *Polymer*, **1993**, 34, 1904-1907.
70. Arrighi, V.; Higgins, L.; Abis, L.; Weiss, R.A.; *Polymer*, **1996**, 37, 141-148.
71. Kausch, H. H.; Plummer, C. J. G.; *Polymer*, **1994**, 35, 3848-3857.

72. Michel, E.; Goëritz, D.; Kreitmeier, S.; *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **2002**, 55.
73. Norma ASTM D 5899, *American Society for Testing and Materials*.
74. Incavo, J.A.; Schafer, M.A.; *Analytica Chimica Acta*; **2006**, 557, 256-261.
75. Kemmere, M.; Cleven, M.; Schilt, V.M.; Keurentjes, J.; *Chemical Engineering Science*; **2002**, 57, 3929-3927.
76. Divulgação no Jornal Oficial da Comunidade Européia – Diretiva 67/548/EEC de 27 de junho de 1967; *Official Journal of the European Communities*.
77. Lista de aditivos usados em contato indireto com alimentos. *Food and Drug Administration – FDA 177.2600*.
78. R.T. Vanderbilt Company. *Specialty Synthetic Rubbers: Vanderbilt Handbook*. 14^a Ed. Norwalk, CT, **2003**.
79. Hofmann, W.; *Rubber Technology Handbook*; Hanser: Germany, **1994**.
80. Nakajima, N.; *Science and Practice of Rubber Mixing*; Rapra: United Kingdom, **2000**.
81. Rodgers, B.; *Rubber Compounding: Chemistry and Applications*; Marcel Dekker, Inc.: New York, **2004**.
82. Johnson, P.S.; *Rubber Processing: an Introduction*; Hanser: Munich, **2001**.
83. Grossman, R.F.; *The Mixing of Rubber*; Chapman & Hall: London, **1997**.
84. Baranwal, K.C.; & Stephens, H.L.; *American Chemical Society, Rubber Division*; **2003**.
85. Dick, J.S.; *How to Improve Rubber Compounds: 1500 Experimental Ideas for Problem Solving*; Hanser: Munich, **2004**.
86. Trimbach, J.; Apresentado na conferência German Rubber Conference – DKT. Alemanha, **2006**.
87. Brazel, C.; Rahman, M.; *Progress in Polymer Science*; **2004**, 29, 1223-1248.
88. Rabello, M.; *Aditivação de Polímeros*; Artliber: São Paulo, **2000**.
89. Liu, Z.; Erhan, S.Z.; Xu, J.; *Polymer*; **2005**, 46, 10119-10127.
90. Gan, S.; Yap, C.L.; Ng, H.K.; *Journal of Hazardous Materials*; **2010**, 177, 28-41.
91. Ashraf, S.M.; Ahmad, S.; Ahmad, S.A.; Vashist, A.; Riaz, U.; *Biomass and Bioenergy*; **2010**, 34, 396-401.
92. Karmalm, P.; Hjertberg, T.; Jansson, A.; Dahl, R.; *Polymer Degradation and Stability*; **2009**, 94, 2275-2281.
93. Tan, S.; Abraham, T.; Ference, D.; Macosko, C. W.; *Polymer*, **2011**, 52, 2840-2846.
94. Veronese, V. B. ; Menger, R.K.; Camargo, M. M.; Petzhold, C. L.; *Journal of Applied Polymer Science*, **2011**, 120, 530-537.

95. Petzhold, C.L.; Monteavaro, L.L.; Costa, A.P.O.; da Silva, E.O.; Gerbase, A.E.; Samios, D. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **2005**, 82, 365-375.
96. Petzhold, C.L.; Monteavaro, L.L.; Lemos, L.; Riegel, I.C.; SAMIOS, D.; *Polímeros*, **2005**, 15, 128-132.
97. Petzhold, C.L.; Monteavaro, L.L.; Costa, A.P.O.; Costa; Gerbase, A.E. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, , **2002**, 79, 797-802.
98. Kundu, P.P.; Sharma, V.; *Prog. Polym. Sci.*; **2006**, 31, 983-1008.
99. Ogunniyi, D.S.; *Bioresourse Technology*; **2006**, 97, 1086-1091.
100. Schuster, R.H.; Geisler, H.; Lemförde, H.; Lemförde, G.S.; *Kautschuk Gummi Kunststoffe*; **2002**, 55, 653-659.
101. Chung, T.C.M.; Petchsuk, A.; *Encyclopedia of Physical Science and Technology – Polymers*; Academic Press, **2002**.
102. Mark, J.; Erman, B.; Eirich, F.R.; *Science and Technology of Rubber*; Elsevier Academic Press: USA, **2005**.
103. Schuster, R.H.; Geisler, H.; Rosca, C.; *KGK*; **2006**, 86-92.
104. Mark, J.; Eisenberg, A.; Graessley, W.; Mandelkern, L.; Samulski, E.; Koenig, J.; Wignall, G.; *ACS Professional Reference Book – American Chemistry Society*, **1993**.
105. Harper, C.A.; *Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites*; McGraw-Hill: New York, **2004**.
106. Odian, G.; *Principles of Polymerization*; John Wiley & Sons: New York, **1991**.
107. Munch, E.; Pelletier, J.M.; Sixou, B.; Vigier, G.; *Polymer*, **2006**, 47, 3477–3485.
108. Marzocca, A.J.; Quasso, F.; Rubiolo, G.H.; Lopez, C.C.; Goyanes, S.; *European Polymer Journal*, **2008**, 44, 1525–1534.
109. Ismail, H.; Hao, T.; Hashim, A.S.; *Polymer Testing*, **2001**, 20, 539–544.
110. Fan, R.L.; Zhang, Y.; Li, F.; Zhang, Y.X.; Sun, K.; Zhong, F.; *Polymer Testing*, **2001**, 20, 925–936.
111. Pire, M.; Norvez, S.; Iliopoulos, I.; Rossignol, B.; Leibler, L.; *Polymer*, **2010**, 51, 5903-5909.
112. Mandal, U.K.; Tripathy, D.K.; De, S.K.; *Polymer*, **1996**, 37, 3437- 3440.
113. Silva, M.A.; Vieira, M.G.A.; Maçumoto, A.C.G.; Beppu, M.M.; *Polymer Testing*, **2011**, 30, 478–484.
114. Kraus, G.; Gruver, J.T.; *Rubber Chemistry and Technology*, **1968**, 41, 1256.
115. Itagaki, H.; Ochiai, A.; Nakamori, T.; *European Polymer journal*, **2006**, 42, 1939-1952.
116. Norma ASTM D 471, *American Society for Testing and Materials*.

117. Norma ASTM D 3182, *American Society for Testing and Materials*.
118. Norma ASTM D 5289, *American Society for Testing and Materials*.
119. Rocha, E. C.; Lovison, V.M.H.; Pierozan, N.J. *Tecnologia de Transformação dos Elastômeros*, SENAI - CETEPO, São Leopoldo, **2003**.
120. Brettas, R.E.S.; D'avila, M.A.; *Reologia de Polímeros Fundidos*; Edufscar: São Carlos, **2005**.
121. Norma ASTM D 1646, *American Society for Testing and Materials*.
122. Norma ASTM D 2240, *American Society for Testing and Materials*.
123. Norma ASTM D 412, *American Society for Testing and Materials*.
124. Norma ISO 11345, *American Society for Testing and Materials*.
125. Norma ASTM D 297, *American Society for Testing and Materials*.
126. Norma DIN 53512, *American Society for Testing and Materials*.
127. Norma ASTM D 395, *American Society for Testing and Materials*.
128. Norma ASTM D 2137, *American Society for Testing and Materials*.
129. Norma ASTM D 573, *American Society for Testing and Materials*.
130. Kutz, M. *Handbook of Environmental Degradation of Materials*. William Andrew Publishing, USA, **2005**.
131. Kleemann, W.; Weber, K.; *Elastomer Processsing*; Hanser: Munich, **1998**.
132. Barbosa, A.P.; Rodrigues, R.C.; Apresentado no IV Congresso Latino-Americano de Metrologia; **2004**.
133. Norma ABNT NBR 5849, *Associação Brasileira de Normas Técnicas*.
134. Norma ASTM D 624, *American Society for Testing and Materials*.
135. Ciesielski, A.; *An Introduction to Rubber Technology*; Rapra Technology Limited: UK, **1999**.
136. Rezac, M.E.; John, T. *Polymer*; **1997**, 39, 599-603.
137. Arnold, J.C.; *European Polymer journal*, **2010**, 46, 1141-1150.
138. Mattice, W.L.; Lee, S.; *Computational and theoretical polymer science*, **1999**, 9, 57-61.
139. Dredán, j.; Zelkó, R.; Dávid, A.Z.; Antal, I.; *International Journal Pharmaceutics*, **2006**, 310, 25-30.
140. Lipatov, Y. S.; *Russian Chemical Reviews*, **1978**, 47, 2.
141. Roth, R.; *The Journal of Chemical Physics*, **2005**, 122.
142. Gotthard, P.; Gruger, A.; Brion, H.G.; Plaetschke, R.; Kirchheim, R.; *Macromolecules*, **1997**, 30, 8058-8065.
143. Bohlen, J.; Kirchheim, R.; *Macromolecules*, **2001**, 34, 4210-5.

144. Higuchi, H.; Jamieson, A. M.; Simha, R. J.; *Polym Sci B Polym Phys*, **1996**, 34, 1423-1426.
145. Hristov, H.A.; Bolan, B.; Yee, A.F.; Xie, L.; Gidley, D.W.; *Macromolecules*, **1996**, 29, 8507-8516.
146. Kamaruddin, H.D.; Koros, W.j.; *Polym Sci B Polym Phys*, **2000**, 38, 2254-2267.
147. Wang, Z.F.; Wang, B.; Qi, N.; Zhang, H.F.; Zhang, L.Q.; *Polymer*, **2005**, 3, 719-724.
148. Zelkó, R.; Orbán, Á.; Süvegh, K.; Riedl, Z.; Rácz, I.; *International Journal of Pharmaceutics*, **2002**, 244, 81-86.
149. Crompton, T.R.; *Polymer Reference Book*; Rapra Technology Limited: UK, **2006**.
150. Gent, A.N.; *Engineering With Rubber – How to Design Rubber Components*; Hanser Publishers: Munich, **2001**.
151. Brown, R.; *Physical Testing of Rubber*; Springer: USA, **2006**.
152. Achten, D.; *KGK*; **2005**, 58, 298-303.
153. Bender, H.; Campomizzi, E.; *KGK*; **2001**, 54, 14-21.
154. Cook, W.D.; Liang, G.G.; Sautereau, H.J.; Tcharkhtchi, A.; *Polymer*; **2009**, 50, 2655-2663.
155. Akiba, M.; Hashim, S.; *Prog. Polym. Sci.*; **1997**, 22, 475-521.
156. Zhao, S.; Zhang, P.; Zhao, F.; Yuan, Y.; Shi, X.; *Polymer*; **2010**, 51, 257-263.
157. Feldstein, M.M.; Shandryuk, G.A.; Platé, N.A.; *Polymer*; **2000**, 42, 971-979.
158. Nakagawa, T.; Hayashi, S.; Sakakida, H.; Oyama, M.; *Rubber Chemistry and Technology*; **1991**, 64, 534-544.
159. Yang, X.; Giese, U.; Schuster, R.H.; Apresentado na DKG, Alemanha, **2008**.
160. Parg, R.; *KGK*; **2005**, 109-114.
161. Schuster, R.H.; Issel, H.M.; Peterseim, V.; Apresentado no encontro da Rubber Division; Cleveland, **1996**.
162. Thielen, G.; *Kautschuk Gummi Kunststoffe*; **2007**, 389-392.
163. Dasgupta, S.; Agrawal, S.L.; Bandyopadhyay, S.; Chakraborty, S.; Mukhopadhyay, R.; Malkani, R.K.; Ameta, S.C.; *Polymer Testing*; **2007**, 26, 489-500.
164. Le, H. H.; Ilisch, S.; Heidenreich, D. Osswald, K.; Radusch, H. J.; *Rubber Chem. Technol.*, **2011**, 84.
165. Misra, R.D.; Murthy, M.R.; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; **2010**.
166. Nag, A.; Haldar, S.K.; *KGK*; **2006**, 322-327.
167. Ramadhas, A.S.; Jayaraj, S.; Muraleedharan, C.; *Renewable Energy*; **2004**, 29, 727-742.
168. Stachowiak, G.W.; Fox, N.J.; *Tribology International*; **2007**, 40, 1035-1046.
169. Baltanás, M.A.; Baldessari, A.; Rustoy, E.; Campanella, A.; *Bioresource Technology*; **2010**, 101, 245-254.

170. Blayo, A.; Gandini, A.; Nest, J.F.; *Industrial Crops and Products*; **2001**, 14, 155-167.
171. Costa, H.M.; Abrantes, T.A.S.; Nunes, R.C.R.; Visconte, L.L.Y.; Furtado, C.R.G.; *Polymer Testing*; **2003**, 22, 769-777.
172. Espadafor, F.J.; García, M.T.; Villanueva, J.B.; Gutiérrez, J.M.; *Transportation Research*; **2009**, 14, 461-469.
173. Datta, R.N.; *Kautschuk Gummi Kunststoffe*; **2004**, 57, 310-312.
174. Grima, M.M.A; Tese de doutorado - *Universidade de Twente*; Holanda, **2007**.
175. Naskar, K.; Babu, R.R.; Singha, N.K.; *Express Polymer Letters*, **2008**, 2, 226–236.
176. Monarca, S.; Feretti, D.; Zanardini, A.; Moretti, M.; Villarini, M.; Spiegelhalter, B.; Zerbini, I.; Gelatti, U.; Lebollo, E.; *Mutation Research*; **2001**, 490, 159-169.
177. Vocht, F.; Sobala, W.; Wilczynska, U.; Kromhout, H.; Szeszenia-Dabrowska, N.; Peplonska, B.; *Cancer Epidemiology*; **2009**, 33, 94-102.
178. Hajdasz, D.; *Rubber World*; **1992**.
179. Jablonowski, T.L.; *Rubber World*; **1992**.
180. Llyod, D.G.; Gergely, A.; *Rubber World*; **1994**.
181. Noordermeer, J.W.M.; Heideman, G.; Datta, R.N.; *KGK*; **2006**, 178-183.
182. Rajendran, G.; Kuriacose, A.P.; *Eur. Polym. J.*; **1995**, 31, 595-602.
183. Wiedemeier, M.; *Rubber World*; **2009**.
184. Yagci, Y.; Güner, S.F.; Erciyas, A.T.; *Prog. Polym. Sci.*; **2006**, 31, 633- 670.
185. Kundu, P.P.; Sharma, V.; *Progress in Polymer Science*; **2008**, 33, 1199-1215.
186. Lee, S.; Yoo, S.; Lee, S.H.; Kim, D.N.; Kim, J.; *Food Chemistry*; **2010**, 118, 398-402.
187. Espinosa, L.M.; Meier, M.A.R.; *European Polymer Journal*, **2011**, 47, 837-852.
188. Koberstein, J. T.; *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **2004**, 42, 2942-2956.
189. Silva, M.A.; Vieira, M.G.A.; Maçumoto, A.C.G.; Beppu, M.M.; *Polymer Testing*, **2011**, 30, 478-484.
190. Vieira, M.G.A.; Silva, M.A.; Santos, L.O.; Beppu, M.M.; *European Polymer Journal*, **2011**, 47, 254-263.
191. Sokolova, L.V.; Volgin, V.A.; Gavrilyuk, B.K.; *Polymer Science*, **1988**, 30, 462-469.
192. Menon, A.R.R.; Pillai, C.K.S.; Nando, G.B.; *European Polymer Journal*, **1998**, 34, 923-929.
193. Calò, E.; Greco, A.; Maffezzoli, A.; *Polymer Degradation and Stability*, **2011**, 96, 784-789.
194. Greco, A.; Brunetti, D.; Renna, G.; Mele, G.; Maffezzoli, A.; *Polymer Degradation and Stability*, **2010**, 95, 2169-2174.

195. Scott, M.P.; Rahman, M.; Brazel, C.S.; *Ionic Liquids in Polymer Systems*, **2005**, 7, 103–118.
196. Lorenzo, J.M.; Purriños, L.; Bermudez, R.; Cobas, N.; Figueiredo, M.; Fontán, M.C.G.; *Meat Science*, **2011**, 89, 105-109.
197. Williams, P.T.; Nazzal, J.M.; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **1995**, 35, 181-197.
198. Liu, L.; Liu, Y.; Lin, J.; Tang, N.; Hayakawa, K.; Maeda, T.; *Journal of Environmental Sciences*, **2007**, 19, 1-11.
199. Kaminsky, W.; Mennerich, C.; Andersson, J.T.; Götting, S.; *Polymer Degradations and Stability*, **2000**, 71, 39-51.
200. Hamm, S.; Frey, T.; Weinand, W.; Moninot, G.; Petiniot, N.; *Rubber Chem. Technol.*, **2009**, 82, 214.
201. Mangaraj, D.; *Rubber Chem. Technol.*, **2002**, 75, 365-427.

8. ANEXOS

ANEXO A – EXEMPLO DE ESPECIFICAÇÃO* AUTOMOTIVA PARA DIAFRAGMA DE BORRACHA SBR.

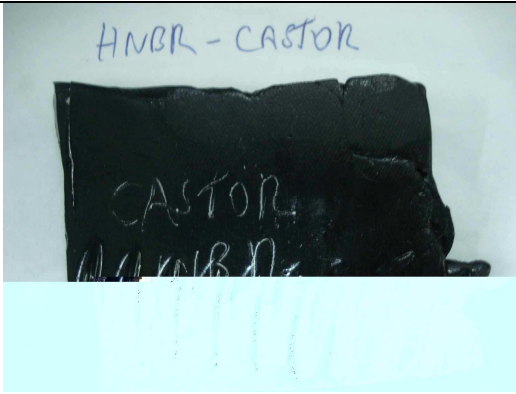
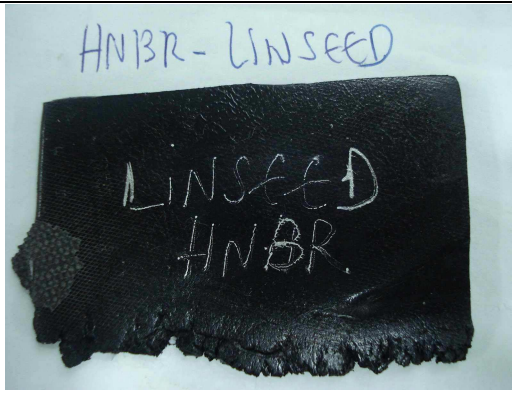
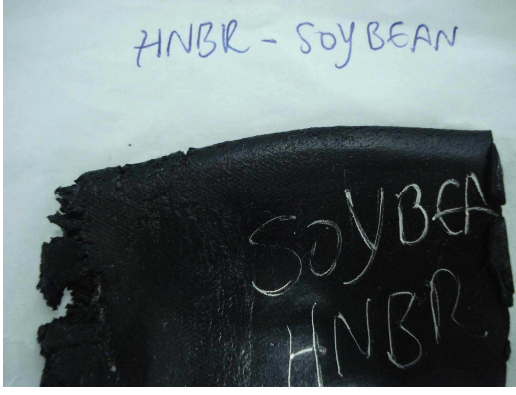
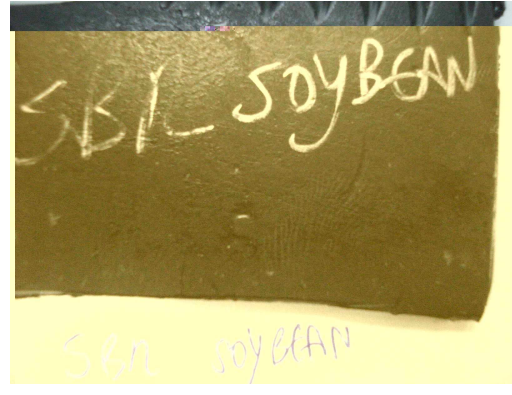
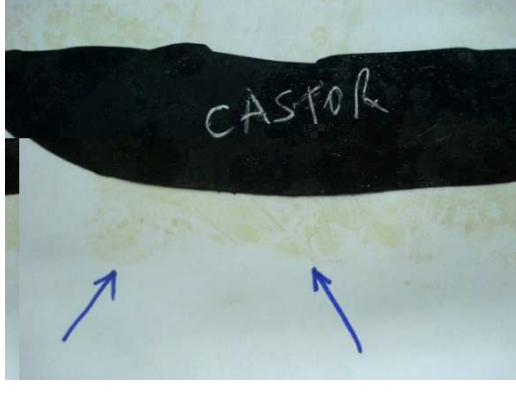
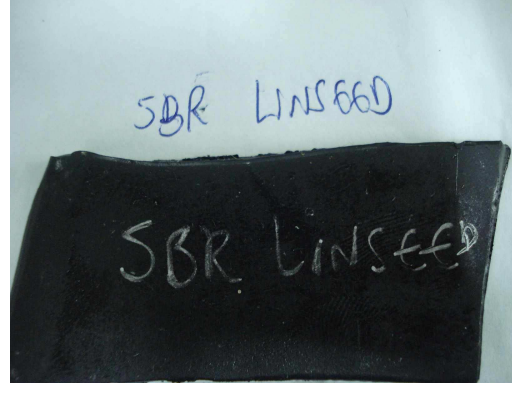
<i>Item</i>	<i>Propriedade</i>	<i>Método</i>	<i>Valor especificado</i>
1	Dureza, Shore A	ASTM D 2240	60 ± 5
2.1	Tensão de ruptura, MPa	ASTM D 412 C	≥ 15
2.2	Alongamento na ruptura, %	ASTM D 412 C	≥ 300
2.3	Módulo a 100%, MPa	ASTM D 412 C	≥ 2,1
3	Resistência ao rasgamento, N/mm	ASTM D 624 C	≥ 30
4	DPC a 25% de deformação (22 horas a 100°C), %	ASTM D 395 B	≤ 16
5.1	Envelhecimento térmico, 70 horas a 100°C – Δ dureza, Shore A	ASTM D 573	≤ +7
5.2	Envelhecimento térmico, 70 horas a 100°C – Δ tensão de ruptura, %	ASTM D 573	≤ -20
5.3	Envelhecimento térmico, 70 horas a 100°C – Δ alongamento na ruptura, %	ASTM D 573	≤ -40
6	Flexibilidade a baixa temperatura (- 40°C)	-	Flexível após 5 horas na temperatura indicada

* Por motivo de contrato de sigilo com empresa sistemista (empresa que fornece para montadoras), não foi citada a fonte dos valores descritos na especificação.

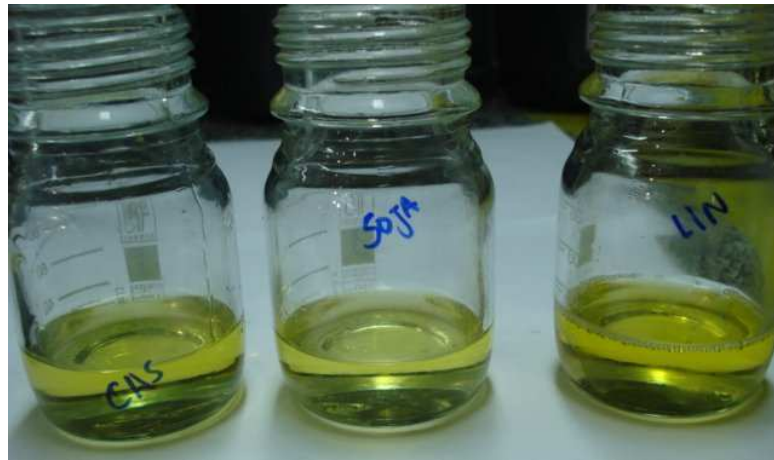
ANEXO B – EXEMPLO DE ESPECIFICAÇÃO AUTOMOTIVA PARA VÁLVULA DE BORRACHA HNBR – ASTM D 2000 M2 DH 610 B16 EO36 Z1=67 ± 5 SHORE A Z2 = Tg ≤ -25°C.

<i>Item</i>	<i>Propriedade</i>	<i>Método</i>	<i>Valor especificado</i>
1	Dureza, Shore A	ASTM D 2240	67 ± 5
2.1	Tensão de ruptura, MPa	ASTM D 412 C	≥ 10
2.2	Alongamento na ruptura, %	ASTM D 412 C	≥ 200
3	DPC a 25% de deformação (22 horas a 150°C), %	ASTM D 395 B	≤ 30
4.1	Envelhecimento térmico, 70 horas a 150°C – Δ dureza, Shore A	ASTM D 573	± 15
4.2	Envelhecimento térmico, 70 horas a 150°C – Δ tensão de ruptura, %	ASTM D 573	± 30
4.3	Envelhecimento térmico, 70 horas a 150°C – Δ alongamento na ruptura, %	ASTM D 573	≤ -50
5	Temperatura de transição vítrea (Tg), °C	ASTM D 2137	≤ - 25
6.1	Resistência a óleo IRM 903, 70 horas a 150°C - Δ dureza, Shore A	ASTM D 471	≤ -15
6.2	Resistência a óleo IRM 903, 70 horas a 150°C - Δ tensão de ruptura, %	ASTM D 471	≤ -40
6.3	Resistência a óleo IRM 903, 70 horas a 150°C - Δ alongamento na ruptura, %	ASTM D 471	≤ -40
6.4	Resistência a óleo IRM 903, 70 horas a 150°C - Δ volume, %	ASTM D 471	≤ + 25

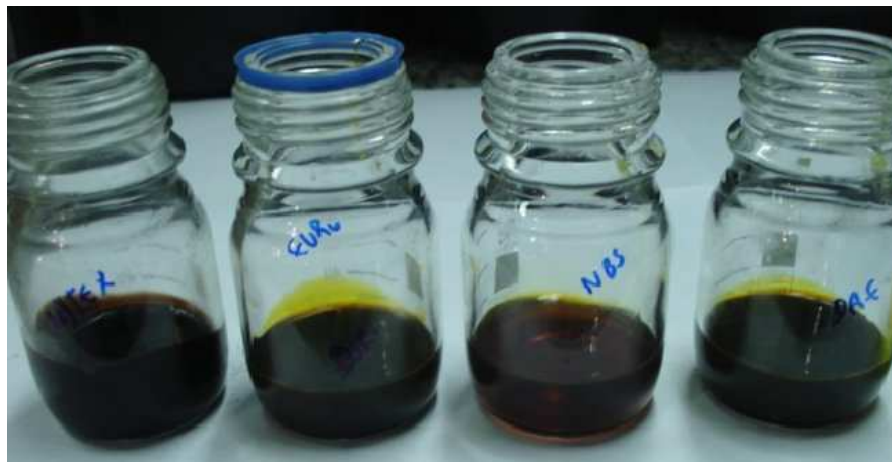
ANEXO C – IMAGENS OBTIDAS DAS COMPOSIÇÕES NÃO CURADAS: AVALIAÇÃO VISUAL DE EXSUDAÇÃO DOS PLASTIFICANTES ÓLEOS VEGETAIS EM HNBR E SBR.

 <p>HNBR - CASTOR</p> <p>CASTOR HNBR</p>	 <p>HNBR - LINSEED</p> <p>LINSEED HNBR</p>
<p>HNBR – Castor</p>	<p>HNBR – Linseed</p>
 <p>HNBR - SOYBEAN</p> <p>SOYBEAN HNBR</p>	 <p>SBR - SOYBEAN</p> <p>SBR SOYBEAN</p>
<p>HNBR – Soybean</p>	<p>SBR – Soybean</p>
 <p>CASTOR</p> <p>↑ ↑</p>	 <p>SBR LINSEED</p> <p>SBR LINSEED</p>
<p>SBR – Castor (exsudação)</p>	<p>SBR – Linseed</p>

ANEXO D – VISTA DO ASPECTO FÍSICO (COLORAÇÃO) DOS PLASTIFICANTES UTILIZADOS NO ESTUDO.

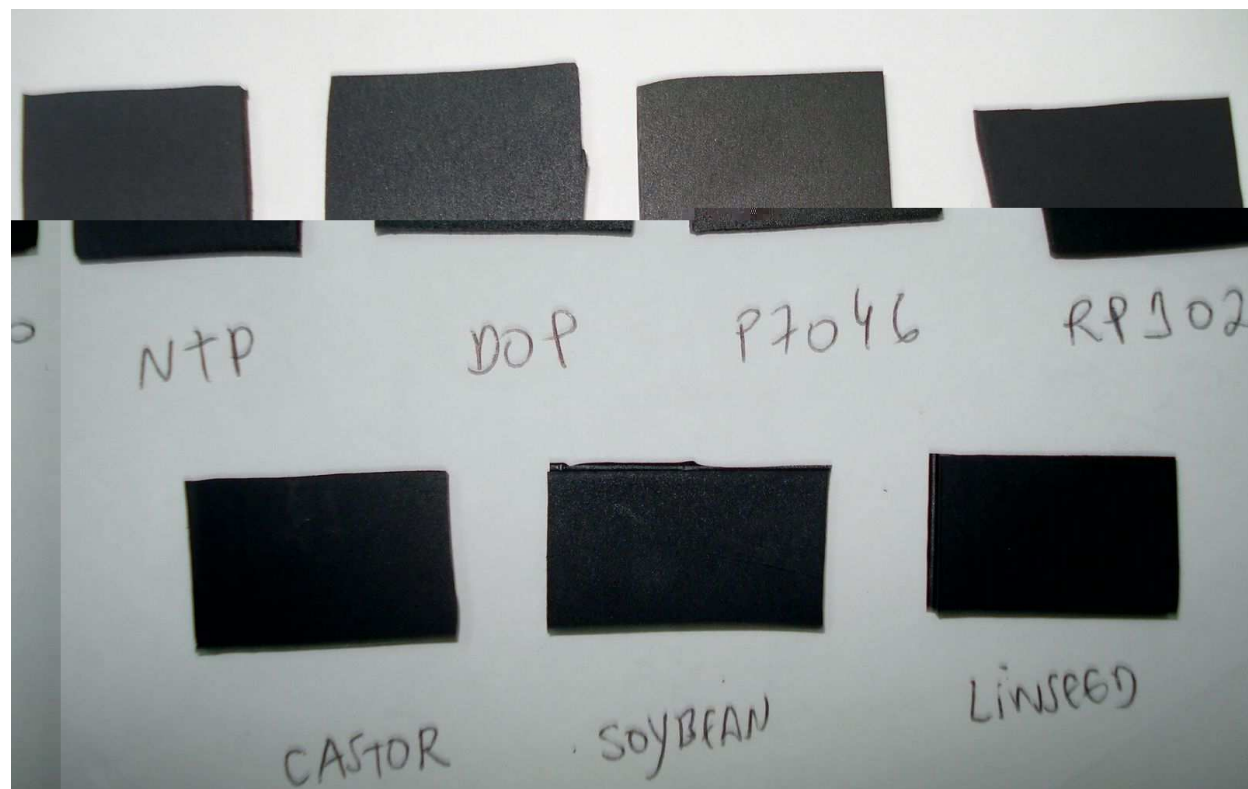


Plastificantes óleos vegetais. Da esquerda para a direita: mamona, soja e linhaça.

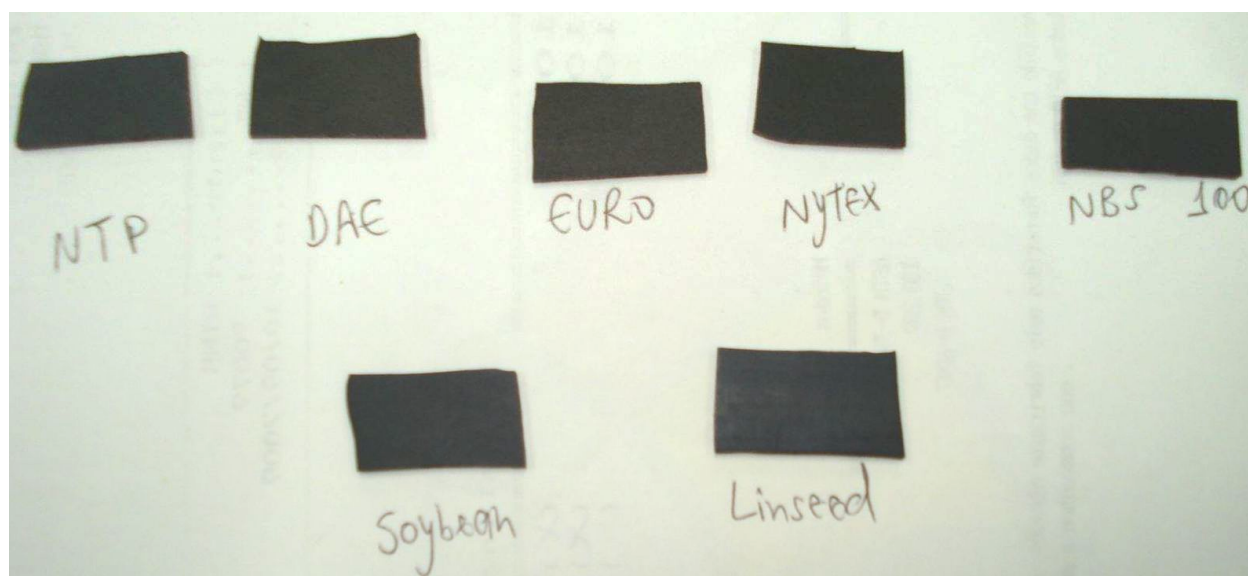


Plastificantes utilizados no estudo em SBR. Da esquerda para a direita: Nytex 4700, Fluibrax Euro 40, Flex NBS 100 e DAE.

ANEXO E – VISTA DO ASPECTO DAS COMPOSIÇÕES CURADAS DE HNBR E SBR: AVALIAÇÃO DA AUSÊNCIA DE MATERIAIS NA SUPERFÍCIE DAS PLACAS DE 2 MM (EXSUDAÇÃO DE PLASTIFICANTE, MUDANÇA DE COLORAÇÃO, CRESCIMENTO DE FUNGOS ETC.).



Composições de HNBR – da esquerda para direita e de cima para baixo: NTP, DOP, P7046, RP1020, Castor, Soybean e Linseed.



Composições de SBR – da esquerda para direita e de cima para baixo: NTP, DAE, Euro, Nytex, NBS100, Soybean e Linseed.