

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

METODOLOGIA PARA SIMULAÇÃO DE ELASTÔMEROS CONSIDERANDO
ESTRATIFICAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE CURA

por

André Weijh

Dissertação para obtenção do Título de
Mestre em Engenharia

Porto Alegre, março de 2018

METODOLOGIA PARA SIMULAÇÃO DE ELASTÔMEROS CONSIDERANDO
ESTRATIFICAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE CURA

por

André Weijh
Engenheiro Mecânico

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da
Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos
requisitos necessários para a obtenção do Título de

Mestre em Engenharia

Área de Concentração: Mecânica dos Sólidos

Orientador: Prof. Dr. José Rogério Marczak

Aprovada por:

Prof. Dr. Felipe T. Stumpf.....DEMEC/UFRGS

Prof. Dr. Jakson Manfredini Vassoler.....PROMECC/UFRGS

Prof. Dr. Jordão Gheller Junior.....SENAI RS

Prof. Dr. Jakson M. Vassoler
Coordenador do PROMEC

Porto Alegre, 5 de março de 2018

AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos.

Ao meu orientador Professor Rogério Marczak pelos anos de orientação e inspiração dentro da Engenharia Mecânica tanto na graduação quanto na pós-graduação.

Ao professor Jordão Gheller Junior pela estimada ajuda durante o desenvolvimento do trabalho na área de polímeros.

Ao Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros e à diretora Viviane Lovison pelo auxílio e disponibilização de equipamentos para o desenvolvimento desse trabalho e no desenvolvimento da ciência e tecnologia na área de Polímeros.

Aos demais professores membros da banca de avaliação dessa dissertação, pelo tempo cedido e dicas valiosas na correção desse trabalho.

A meu pai e minha mãe pela ajuda, dedicação e trabalho inestimáveis para que eu pudesse estudar por todos esses anos. Pelo apoio incondicional e pela inspiração que sempre deram pelo exemplo.

Às minhas irmãs Letícia, Raquel e Luciane pela amizade, carinho e incentivo.

À colega e amiga inseparável Daiane Pioli pelas conversas, ajudas e momentos compartilhados durante os mais de 8 anos de estudos juntos

Aos amigos que sempre estiveram presentes durante os mais diversos momentos, que compartilharam a alegria e o prazer que a vida proporciona. Aos irmãos que a vida nos fez escolher, meu muito obrigado.

RESUMO

Esse trabalho tem por objetivo desenvolver uma ferramenta para previsão das características da cura em borrachas, através da análise numérica de modelos fenomenológicos de vulcanização correlacionados às análises térmicas via método dos elementos finitos. A metodologia é baseada em simular o processo de vulcanização no molde, estimando-se a energia de ativação e simulando o histórico de temperaturas dentro do molde, estratificando o volume do componente por faixas de vulcanização. A partir da caracterização mecânica da borracha nos seus diversos estados de cura, as propriedades constitutivas são especificadas de forma segregada para cada diferente região do componente, que então é simulado em situação de operação. Desta forma, é possível analisar as consequências sobre o comportamento mecânico de componentes parcialmente curados ou melhorar o processo de moldagem a fim de minimizar as diferenças decorrentes do processo. Usam-se como objeto de estudo apoios elastoméricos de pontes não fretados, comparando alterações na resposta do componente perfeitamente curado com situações industriais onde isso não é possível. Como resultado, obtém-se uma estratificação de cura com erros de aproximadamente 2% para percentuais de cura superiores a 50% e diferenças consideráveis para o estado de tensões do modelo com cura homogênea e estratificada.

Palavras-chave: Elastômeros; vulcanização; cura; elementos finitos; propriedades mecânicas.

ABSTRACT

This work develops a tool to predict vulcanization properties in rubber, based on numerical analysis of phenomenological model correlated with the thermal history of rubber in mold vulcanization. This methodology simulates mold cure process by finite element method, estimating the activation energy and dividing the component into different cure regions. After the mechanical characterization of the rubber with different cure percentages, the constitutive properties are specified in a segregate form in each different cure region of the component, emulating the mechanical behavior of the component in operation. This way it is possible to analyze stresses and strains in components with 100% of cure and in components with incomplete cure. The methodology is applied to a thick rubber piece used to support the track in road bridges. As result, the mean error is about 2% for cure level above 50% and the stratified model present different state of stress in comparison with the homogeneous cure model.

Keywords: Elastomer; vulcanization; finite element method; mechanical properties.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Objetivos.....	4
2	TECNOLOGIA DOS ELASTÔMEROS.....	6
2.1	Formulação do Composto.....	6
2.1.1	Elastômeros para Produção de Peças Espessas	6
2.1.2	Sistema de Reforço.....	8
2.1.3	Sistema de Cura	9
2.1.4	Demais Ingredientes	10
2.2	Processamento	11
2.3	Propriedades de Cura	13
2.4	Vulcanização de Peças Espessas.....	15
3	MODELOS TEÓRICOS.....	17
3.1	Cinética Química	17
3.1.1	Modelo Isotérmico	18
3.1.2	Modelo Não Isotérmico	21
3.1.3	Modelo de Pós-Cura	24
3.1.4	Modelo de Cura Definido por Partes	27
3.2	Modelo Térmico Transiente	28
3.3	Modelo Hiperelástico.....	31
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	33
4.1	Formulação da Borracha.....	33
4.2	Processamento	34
4.3	Propriedades de Cura	38
4.4	Propriedades Térmicas.....	40
4.5	Propriedades Mecânicas	43
5	PROCEDIMENTO NUMÉRICO.....	49
5.1	Propriedades de Cura	49
5.2	Normalização das Propriedades de Cura	51
5.3	Propriedades de Cura Equacionadas por Parte	54
5.4	Avaliação do Erro na Previsão de Cura	59
5.5	Propriedades Térmicas.....	62
5.6	Propriedades Mecânicas	63
5.7	Modelos Hiperelásticos	71
6	RESULTADOS.....	74
6.1	Simulação Térmica Transiente	74
6.2	Estratificação do Estado de Cura	76
6.3	Estratificação das Propriedades Mecânicas	79
6.4	Efeitos da Estratificação das Propriedades Mecânicas em Análise Estática	82
7	CONCLUSÕES.....	86
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	86

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Principais tipos de borracha utilizados para fabricação de peças espessas. Adaptado de [Ciullo e Hewitt, 1999].....	7
Figura 2.2 – Misturador interno ou <i>Banbury</i> . Adaptado de [Ciesielski, 1999]......	12
Figura 2.3 – Moinho de rolos para o processamento de borracha. O cilindro de trás gira em maior velocidade, fazendo com que a borracha tenda a acompanhar o rolo frontal. Adaptado [Ciesielski, 1999]......	13
Figura 2.4 – Curva típica da parcela elástica (S') extraída de um reômetro de cavidade oscilante.....	14
Figura 3.1 – Ilustração do tempo equivalente para vulcanização em diferentes temperaturas.	23
Figura 3.2 – Região de reversão de cura compreendida entre o ponto P1 e P2, com nível de cura final equivalente a δ	25
Figura 3.3 – Cura por partes definida pela Equação (3.22)......	27
Figura 3.4 – Volume de controle para condução de calor [Szabó e Babuska, 2011]......	29
Figura 4.1 – Ingredientes do Composto 2 após a pesagem. Borracha natural (1), negro de fumo (2), agente de cura/enxofre (3), ativador de cura/óxido de zinco (4), antioxidante/6PPD (5), acelerador/MBTS (6), ativador de cura/ácido esteárico (7), antiozonante/TMQ (8).	35
Figura 4.2 – <i>HAAKE</i> da <i>Polylab System</i> utilizada para o processamento dos compostos.	36
Figura 4.3 – Câmara de mistura do <i>HAAKE</i> da <i>Polylab System</i> utilizada para o processamento dos compostos à esquerda e detalhe dos rotores do tipo tangencial à direita.	37
Figura 4.4 – Misturador aberto de cilindros <i>COPÉ</i>	37
Figura 4.5 - Processamento da borracha no misturador aberto.	38
Figura 4.6 – Reômetro <i>RPA2000</i> utilizado na medição das propriedades de vulcanização da borracha (esquerda). Detalhe do corpo de prova inserido na cavidade no momento do fechamento e início do ensaio (direita).....	39
Figura 4.7 – Corpo de prova para medição de propriedades reométricas não vulcanizado (esquerda) e vulcanizado (direita).	40
Figura 4.8 – Equipamento DSC (Differential Scanning Calorimeter) para medição de propriedades térmicas das borrachas.	41

Figura 4.9 – Corpos de prova para medição de propriedades térmicas da borracha (esquerda) e molde para vulcanização por compressão (direita).	42
Figura 4.10 – Prensa <i>Collin P500P</i> utilizada para vulcanização das placas para ensaio de tração.	44
Figura 4.11 – Corpos de prova do Composto 1 (abaixo) e Composto 2 (acima) com 60%, 80% e 100% de cura da esquerda para direita respectivamente. Detalhe para alteração de coloração no Composto 1, apresentando escurecimento com o aumento do percentual de cura.	45
Figura 4.12 – Corte dos corpos de prova para ensaio de tração e de dureza (esquerda) e faca de corte ASTM D412 tipo C [ASTM D412-15a, 2015].....	45
Figura 4.13 – Micrômetro para medição de espessura.	46
Figura 4.14 – Equipamento para medição de dureza Shore A.	47
Figura 4.15 – Corpos de prova para ensaio de tração [ASTM D412-15a, 2015]. Composto 1 (acima) e Composto 2 (abaixo) com 60%, 80% e 100% de cura respectivamente.	48
Figura 4.16 – Máquina universal de ensaios (esquerda) e corpo de prova posicionado para ensaio (direita).	48
Figura 5.1 – Curva de torque por tempo para as temperaturas de vulcanização de 140°C, 160°C e 180°C no Composto 1.	49
Figura 5.2 - Curva de torque por tempo para as temperaturas de vulcanização de 140°C, 160°C e 180°C no Composto 2.	50
Figura 5.3 – Nível de cura normalizado para o Composto 1.....	51
Figura 5.4 - Nível de cura normalizado para o Composto 2.	52
Figura 5.5 - Gráfico do tempo de indução pelo inverso da temperatura, onde a inclinação equivale à energia de ativação da reação (E_a) para o composto 1.	53
Figura 5.6 - Gráfico do tempo de indução pelo inverso da temperatura, onde a inclinação equivale à energia de ativação da reação (E_a) para o composto 2.	53
Figura 5.7 – Curva de cura experimental e modelo de cura equacionado por partes para o composto 1 na temperatura de 140°C.	54
Figura 5.8 - Curva de cura experimental e modelo de cura equacionado por partes para o composto 2 na temperatura de 140°C.	55
Figura 5.9 - Curva de cura experimental e modelo de cura equacionado por partes para o composto 1 na temperatura de 160°C.	56

Figura 5.10 - Curva de cura experimental e modelo de cura equacionado por partes para o composto 2 na temperatura de 160°C.	57
Figura 5.11 - Curva de cura experimental e modelo de cura equacionado por partes para o composto 1 na temperatura de 180°C.	58
Figura 5.12 - Curva de cura experimental e modelo de cura equacionado por partes para o composto 2 na temperatura de 180°C.	59
Figura 5.13 – Erro percentual entre modelo de cura completo e dados experimentais para as temperaturas de 140°C , 160°C e 180°C para o composto 1.....	60
Figura 5.14 – Erro percentual entre modelo de cura completo e dados experimentais para as temperaturas de 140°C , 160°C e 180°C para o composto 2.....	61
Figura 5.15 – Curvas de tensão por deformação para o composto 1 com 60% de reticulação.	64
Figura 5.16 – Curvas de tensão por deformação para o composto 1 com 80% de reticulação.	65
Figura 5.17 – Curvas de tensão por deformação para o composto 1 com 100% de reticulação.	66
Figura 5.18 – Curvas de tensão por deformação para o composto 2 com 60% de reticulação.	67
Figura 5.19 – Curvas de tensão por deformação para o composto 2 com 80% de reticulação.	68
Figura 5.20 – Curvas de tensão por deformação para o composto 2 com 100% de reticulação.	69
Figura 5.21 – Gráfico de tensão por deformação mediana dos diferentes percentuais de cura para a borracha sem carga de negro de fumo (composto 1).	70
Figura 5.22 – Gráfico de tensão por deformação mediana dos diferentes percentuais de cura para a borracha com carga de negro de fumo (composto 2).....	70
Figura 5.23 – Ajuste de curva de tração uniaxial do modelo hiperelástico de Yeoh para o composto 1 em diferentes percentuais de cura.	72
Figura 5.24 – Ajuste de curva de tração uniaxial do modelo hiperelástico de Yeoh para o composto 2 em diferentes percentuais de cura.	73
Figura 6.1 – Condições de contorno do apoio elastomérico de ponte em modelo de ¼ de cilindro, temperatura externa aplicada na superfície do molde (150°C) e isolamento aplicado nos eixos de simetria.	74
Figura 6.2 – Malha de elementos finitos com 80 elementos quadrados de 8 nós, utilizada para resolução do problema de transiente de condução de calor.....	75
Figura 6.3 – Simulação térmica transiente do composto 1 após 7200s de simulação.....	75

Figura 6.4 – Simulação térmica transiente do composto 2 após 4800s de simulação.....	76
Figura 6.5 - Simulação do estado de cura para cada parte da borracha. O sistema de cores equivale ao sistema de cores da simulação térmica transiente do composto 1 após 7200s de simulação.	77
Figura 6.6 – Simulação de cura do composto 1 após 7200s de simulação. Mínimo de cura entre 60% e 70% nas partes internas e externas, chegando à região intermediária do modelo de $\frac{1}{4}$ de cilindro com 100% de vulcanização.	77
Figura 6.7 – Simulação do estado de cura para cada parte da borracha. O sistema de cores equivale ao sistema de cores da simulação térmica transiente do composto 2 após 4800s de simulação.	78
Figura 6.8 – Simulação de cura do composto 2 após 4800s de simulação. Mínimo de cura entre 60% e 70% nas partes internas e externas, chegando à região intermediária do modelo de $\frac{1}{4}$ de cilindro com 100% de vulcanização.	78
Figura 6.9 – Modelo de cura homogênea com propriedades de corpo 100% curado (esquerda) e modelo discreto de cura por regiões (direita) para o composto 1 e vista em corte do modelo tridimensional de cura parcial (abaixo).	80
Figura 6.10 – Modelo de cura homogênea com propriedades de corpo 100% curado (esquerda) e modelo discreto de cura por regiões (direita) para o composto 2 e vista em corte do modelo tridimensional de cura parcial (abaixo).	81
Figura 6.11 – Malha de elementos finitos para o composto 1 (esquerda) e corte transversal mostrando as diferentes regiões de vulcanização (direita).	81
Figura 6.12 – Malha de elementos finitos para o composto 2 (esquerda) e corte transversal mostrando as diferentes regiões de vulcanização (direita).	82
Figura 6.13 – Condições de contorno compressão por deslocamento prescrito para o composto 1 e 2 e para a hipótese de um cilindro 100% vulcanizado e com cura estratificada.....	82
Figura 6.14 – Tensão equivalente de Von Mises para o composto totalmente curado (acima) e com cura estratificada (abaixo) para o composto 1 com 45mm de deslocamento prescrito de compressão.	83
Figura 6.15 – Deformação equivalente de Von Mises para o composto totalmente curado (acima) e com cura estratificada (abaixo) para o composto 1 com 45mm de deslocamento prescrito de compressão.....	83

Figura 6.16 – Tensão equivalente de Von Mises para o composto totalmente curado (acima) e com cura estratificada (abaixo) para o composto 2 com 45mm de deslocamento prescrito de compressão. 84

Figura 6.17 – Deformação equivalente de Von Mises para o composto totalmente curado (acima) e com cura estratificada (abaixo) para o composto 2 com 45mm de deslocamento prescrito de compressão..... 84

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Tabela dos tipos de negro de fumo e seus tamanhos. Adaptado de [Ciullo e Hewitt, 1999].	8
Tabela 2.2 – Tabela de aceleradores e suas características. Adaptado de [Gomes, 2017; Ciesielski, 1999; Ciullo e Hewitt, 1999].	10
Tabela 4.1 – Formulação base de composto desenvolvido para o estudo do comportamento mecânico de borrachas espessas com grau de cura heterogêneo.	33
Tabela 4.2 – Peso dos ingredientes (peso base) e peso total do composto de borracha com e sem adição de negro de fumo.	35
Tabela 4.3 – Parâmetros de entrada das amostras no reômetro com frequência de oscilação de 100cpm e deformação de 0,5°.	38
Tabela 4.4 – Tempo de cura a 140°C e percentuais de vulcanização escolhidos para a avaliação das propriedades mecânicas.	43
Tabela 5.1 – Tabela de dados reométricos para as diferentes temperaturas de vulcanização.	53
Tabela 5.2 – Dados de capacidade térmica aparente (C), capacidade térmica específica (Cp), condutividade térmica observada (ko) e condutividade térmica corrigida (k) para ambos os materiais na temperatura de 45°C.	62
Tabela 5.3 – Medidas de dureza para os diferentes graus de vulcanização das amostras com e sem negro de fumo.	63
Tabela 5.4 – Medidas de área, tensão máxima e alongamento máximo para o composto 1 com 60% de vulcanização.	64
Tabela 5.5 – Medidas de área, tensão máxima e alongamento máximo para o composto 1 com 80% de vulcanização.	65
Tabela 5.6 – Medidas de área, tensão máxima e alongamento máximo para o composto 1 com 100% de vulcanização.	66
Tabela 5.7 – Medidas de área, tensão máxima e alongamento máximo para o composto 2 com 60% de vulcanização.	67
Tabela 5.8 – Medidas de área, tensão máxima e alongamento máximo para o composto 2 com 80% de vulcanização.	68
Tabela 5.9 – Medidas de área, tensão máxima e alongamento máximo para o composto 2 com 100% de vulcanização.	69

Tabela 5.10 – Coeficientes hiperelásticos do modelo de Yeoh mediano para os compostos 1 e 2 em diferentes percentuais de vulcanização.....	71
--	----

LISTA DE SÍMBOLOS

S'_{MAX}	Máximo valor de torque medido na resposta elástica do ensaio reométrico, Nm
S'_{MIN}	Mínimo valor de torque medido na resposta elástica do ensaio reométrico, Nm
$t'1$	Tempo necessário para que o torque medido no reômetro atinja 1% do valor da diferença entre os torques máximo e mínimo, s
$t'10$	Tempo necessário para que o torque medido no reômetro atinja 10% do valor da diferença entre os torques máximo e mínimo, s
$t'50$	Tempo necessário para que o torque medido no reômetro atinja 50% do valor da diferença entre os torques máximo e mínimo, s
$t'90$	Tempo necessário para que o torque medido no reômetro atinja 90% do valor da diferença entre os torques máximo e mínimo, s
S'	Resposta elástica do torque medido no reômetro, Nm
S''	Resposta viscosa do torque medido no reômetro, Nm
α	Equivalente ao valor de cura do elastômero em percentual ou adimensional entre zero e a unidade
Q_t	Montante de calor acumulado até o instante de tempo t da reação, J
Q_T	Calor total envolvido na reação de cura, J
k	Função de Arrhenius para velocidade de reação de cura em temperatura homogênea
m	Parâmetro do material para modelo de cura de Piloyan
n	Parâmetro do material para modelo de cura de Piloyan, Kamal e Isayev
t	Tempo, s
E	Energia de ativação da reação, J
R	Constante universal dos gases ideais, J/mol K
T	Temperatura, K
α_{cor}	Valor da cura corrigida linearmente
t_{eq}	Tempo equivalente, s
T_{ref}	Temperatura de referência usada na vulcanização, K
Δt_i	Passo de tempo utilizado na integração do tempo em tempos equivalentes, s
C_1	Termo linear da correção da equação de cura
C_2	Termo independente da correção da equação de cura
k_r	Função de Arrhenius com dependência da temperatura para os modelos de reversão de cura

t_r	Tempo de reversão de cura, s
t_{max}	Tempo para atingir o máximo de cura, s
n_r	Ordem da reação de reversão de cura
δ	Cura mínima atingida na fase de degradação de cura
t_{eqr}	Tempo equivalente de reversão de cura, s
α_r	Valor de cura na fase de reversão
α_{rcor}	Correção linear da cura na fase da reversão
C_3	Termo linear da correção da equação de reversão de cura
C_4	Termo independente da correção da equação de reversão de cura
ρ	Densidade, kg/m ³
C_p	Calor específico, J/kgK
q_i	Fluxo de calor na direção i , W/m ²
\dot{Q}	Calor gerado por unidade de volume, W/m ³
k_{ij}	Condutividade térmica do material no plano perpendicular à direção i na direção j , W/mK
W	Função energia de deformação, J
C	Tensor de Cauchy-Green à direita
I_i	Invariantes de deformação
c_{i0}	Constantes hiperelásticas do material para o modelo de Yeoh, Pa
J	Determinante do tensor gradiente de deformações
F	Tensor gradiente de deformações
dk	Propriedade de incompressibilidade para o modelo de Yeoh
L	Altura da amostra de medição de condutividade térmica, m
m	Massa da amostra de condutividade térmica, kg
d	Diâmetro da amostra de medição de condutividade térmica, m
P	Período de medição, s
C	Capacidade térmica aparente, J/K
k_0	Condutividade térmica observada
D	Constante de calibração do equipamento para correção da condutividade térmica
k	Condutividade térmica calculada, W/mK
σ_{max}	Tensão de ruptura, Pa
ϵ_{max}	Deformação de ruptura, mm/mm

1 INTRODUÇÃO

A borracha passou a ser conhecida no velho mundo a partir da chegada do europeu na América do Sul, onde as expedições de Cristóvão Colombo revelaram um material novo, cujos nativos utilizavam em forma de bola para prática de seus jogos. Naquela época, a borracha padecia ainda de grandes utilizações industriais, sua obtenção era exclusiva da extração do látex da árvore *Hevea brasiliensis*, e seu uso era ainda restrito. Contudo, sua capacidade de deformar-se e sua característica de não molhabilidade chamaram atenção dos cientistas europeus da época. A borracha tinha características únicas como material, e um futuro promissor, porém ainda enfrentava dois grandes problemas em seu uso: se tornava mole e pegajosa quando submetida ao calor, bem como endurecia e tornava-se de difícil manipulação no rigor do inverno europeu [Bauman, 2008; S. John, 2003; White e De, 2001].

A superação de tais problemas deve-se principalmente a três cientistas: Nathaniel Hayward, Thomas Hancock e Charles Goodyear. O primeiro foi responsável pela invenção do processo de solarização, que consistia na adição de enxofre à borracha e exposição ao sol, fazendo com que a mesma endurecesse e perdesse sua superfície pegajosa, sendo um importante passo na direção da vulcanização. Goodyear e Hancock trabalhando no mesmo problema descobriram que aquecendo a borracha após a adição de enxofre fornecia a ela propriedades mecânicas superiores às originais, patenteando suas descobertas no ano de 1841, e publicando seus trabalhos em 1856 e 1857 respectivamente. [S. John, 2003; White e De, 2001; Pinheiro, 2001; Bauman, 2008].

A vulcanização da borracha tornou-se a etapa mais importante no processamento desses compostos. Na forma mais conhecida de cura, a adição de enxofre e aceleradores na mistura de borracha, a aplicação de pressão na mistura homogeneizada de elastômero dentro de um molde e a presença de calor gera uma reação exotérmica de reticulação, formando ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas e conferindo resistência mecânica e elasticidade a esse material, transformando as cadeias poliméricas lineares em macromoléculas tridimensionais [White e De, 2001].

Finalmente, no início do século XX, o material consagrou-se na forma em que é mais conhecido nos dias de hoje, com coloração negra e melhoramento significativo das propriedades, descobriu-se o uso de negro de fumo como carga reforçante em elastômeros,

desenvolvendo ainda mais esse material, sendo largamente utilizado na indústria de pneus e automotiva como material de engenharia [Bauman, 2008].

Após a invenção da vulcanização, muito se estudou para a definição do fenômeno de cura, suas propriedades e métodos para sua realização. O tema da cinética química nessa reação vem sendo abordado desde o século passado [Isayev e Deng, 1988; Kamal e Sourour, 1973]. Não por acaso, diversos equipamentos foram criados com o passar dos anos para possibilitar a previsão de cura em borrachas, sendo os reômetros instrumentos fundamentais até os dias de hoje nos estudos tecnológicos da borracha e na produção de artefatos de borracha na indústria.

Embora esses equipamentos tenham simplificado em muito as previsões de cura para borrachas finas, o mesmo não ocorre para borrachas espessas. Devido ao baixo coeficiente de condutividade térmica (k) apresentado pelos elastômeros, o processo de vulcanização de borrachas espessas torna-se lento e dispendioso em energia. Aliado ao alto calor específico (Cp), a borracha necessita de muito tempo para transferir calor por condução entre uma molécula e outra e depende de uma grande quantidade de energia fornecida para que aumente 1°C em sua temperatura.

A cura de materiais espessos leva como desafio a não homogeneidade de propriedades. Uma vez que as propriedades térmicas do material levam a um transiente lento em transferência de calor, o processamento de borrachas espessas torna-se de difícil controle, levando muitas vezes à modificação de moldes e de ingredientes da receita do elastômero na tentativa de melhoramento das propriedades de cura da peça final. Para tanto, são realizados inúmeros ensaios destrutivos para avaliação das propriedades de cura, em um processo iterativo de tentativa e erro, dispendioso em tempo e sem garantias de melhoramento do resultado.

Para itens espessos em serviço com altas solicitações, o processo de vulcanização torna-se ainda mais crítico. O fornecimento de energia insuficiente leva à cura incompleta da borracha, que faz com que a parte externa que recebeu calor esteja totalmente vulcanizada, enquanto a parte interna continua ausente de ligações entre as cadeias poliméricas e os átomos de enxofre, deixando a borracha muito aquém de suas propriedades mecânicas às quais foi projetada. O excesso de energia é tão maléfico quanto sua escassez. Para a vulcanização em demasia, tem-se o fenômeno de pós-cura que quebra as ligações químicas que já ocorreram, deixando o artefato em não conformidade com as especificações de projeto e com

propriedades mecânicas degradadas, além do prover custo energético excessivo ao processamento.

Durante o processo de reticulação, o gradiente térmico gera um gradiente de propriedades mecânicas como consequência, com dependência das faixas de vulcanização que se desenvolvem pelo volume do corpo. Mesmo com diversos trabalhos que abordam a simulação da vulcanização [Pinheiro, 2001; Leroy et al., 2013; Labban et al., 2007; Ghoreishy, 2016; Su et al., 2015; Ghoreishy e Naderi, 2005; Shigeru Nozu; Hiroaki Tsuji; Kenji Onishi, 2011; Sae-oui e Thepsuwan, 2002; Nozu et al., 2008; Ghoreishy, 2005; Labban et al., 2010; Ghoreishy et al., 2012; Rafei et al., 2009; Mackerle, 1999], o efeito das propriedades mecânicas não homogêneas ainda é pouco citado pela literatura, sendo uma simulação complexa que aborda efeitos térmicos, químicos e hiperelásticos, cujo efeito e importância de sua consideração ainda não são conhecidos.

Dado o problema técnico apresentado, desenvolveu-se uma ferramenta de simulação numérica para previsão do nível de cura de elastômeros utilizando processo de reticulação com enxofre. Para tanto, dividiu-se o texto em uma breve introdução, trazendo o histórico do uso de elastômeros, apresentação do problema técnico, objetivos do trabalho. Na sequência apresenta-se uma seção dedicada à tecnologia dos elastômeros, que inclui a formulação com ingredientes básicos, sistema de reforço, sistemas de cura, processamento, propriedades de cura e uma seção dedicada a borrachas espessas. São apresentados então modelos teóricos de cinética química, onde se desenvolveu um modelo completo para previsão de cura de borrachas em regime não isotérmico, seguido do equacionamento do modelo térmico e sua abordagem através do método dos elementos finitos, culminando associação do modelo químico e térmico para previsão de cura em borrachas espessas. Por fim, apresenta-se o modelo hiperelásticos utilizado para prever o comportamento mecânico de artefatos de borracha com cura incompleta. O quarto e quinto capítulos tratam do procedimento experimental e numérico para chegar ao modelo termo químico fenomenológico que possibilita a previsão de vulcanização em regime não isotérmico, passando desde a preparação da borracha e retirada de suas propriedades físicas e mecânicas até a comparação dos dados reométricos comparados ao modelo numérico desenvolvido com análise de erro do mesmo. Por fim, são apresentados resultados de previsão de cura de um aparelho elastoméricos de apoio de pontes, utilizado entre pilar e pista de rodagem. O artefato de borracha é analisado em relação a seu percentual de cura e posteriormente comparam-se os resultados do modelo

de cura homogênea com o modelo de cura estratificado nas diferentes regiões do corpo, apresentando as discussões de resultados sobre a importância ou não da consideração de propriedades mecânicas não homogêneas em artefatos espessos e apontando as conclusões e possibilidades de trabalhos futuros dentro do tema apresentado.

Através das diversas abordagens que serão aqui apresentadas, pretende-se criar alternativas para o melhoramento do processo de vulcanização, oferecendo uma metodologia de previsão de cura anterior à construção do molde, baseada na análise numérica do problema específico de cada peça técnica. No cenário nacional ainda há grande espaço para esse desenvolvimento, visto o relativo baixo número de trabalhos nesse tema, provavelmente relacionado à multidisciplinaridade química e mecânica, pouco abordados em conjunto no sistema de ensino brasileiro. Regionalmente, o polo industrial de artigos de borracha, bem como grande demanda na região metropolitana de Porto Alegre dentro da indústria automotiva, de maquinário, agrícola e calçadista, torna necessário o desenvolvimento de estudos como o aqui apresentado.

1.1 Objetivos

Através de um modelo fenomenológico de cinética química de reação, o presente trabalho objetiva equacionar um modelo numérico computacional para a previsão do nível de cura de elastômeros, avaliando as influências do percentual de vulcanização no comportamento mecânico da borracha.

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Desenvolver o equacionamento para modelagem da predição de cura para artefatos de borracha;
- Predizer diferentes níveis de cura de uma peça de um determinado composto através de análise numérica, anteriormente à fabricação do molde;
- Estratificar em diferentes faixas de vulcanização uma peça de borracha;
- Controlar e dimensionar os níveis de cura esperados para cada região da peça;
- Possibilitar a discretização de propriedades mecânicas de uma peça através da correlação com seus níveis de vulcanização;
- Predizer os efeitos da cura não homogênea nos esforços mecânicos aos quais a peça é submetida;

- Avaliar a necessidade da modelagem de propriedades não homogêneas em análise numérica de esforços em peças de engenharia.

2 TECNOLOGIA DOS ELASTÔMEROS

Nesta seção é apresentada uma breve revisão sobre os materiais e métodos utilizados para obtenção da borracha vulcanizada. A sequência de passos desta seção é descrita de forma didática na mesma sequência utilizada no processo de fabricação de artigos de borracha na indústria. O processo convencional passa pela escolha e formulação da borracha, pesagem, processamento e mistura do composto, levantamento dos parâmetros reométricos para vulcanização, vulcanização, caracterização mecânica da borracha curada e não curada, e testes para verificação no nível de cura. No processo proposto neste trabalho, são inseridos dois passos anteriores à vulcanização, que são a medição de parâmetros térmicos do material, simulação do nível de cura do composto para posterior vulcanização e verificação do nível de reticulação.

Por fim, será feita ainda uma comparação do comportamento mecânico de borrachas com vulcanização completa e com discretização das propriedades mecânicas por faixa de vulcanização, que se torna possível através das discretização de diferentes faixas de cura.

2.1 Formulação do Composto

A formulação da borracha tem três principais ingredientes, o polímero base – que pode ser borracha natural ou sintética –, as cargas – que são adicionadas para alteração de propriedades do composto –, e o sistema de cura – responsável pela reticulação dos compostos –, normalmente sendo usados enxofre e aceleradores de reação. Nessa seção será apresentada uma breve revisão dos principais tipos de borracha e de cargas usados na formulação de compostos de borracha, com atenção especial às borrachas espessas e suas particularidades.

2.1.1 Elastômeros para Produção de Peças Espessas

Diversos são os tipos de borracha disponíveis no mercado, tendo como diferenças as propriedades mecânicas, químicas e de processamento, sendo apresentado nessa seção um breve resumo de borrachas utilizadas na produção de artefatos espessos e suas propriedades, compilando os dados disponíveis na literatura acerca de suas principais características [Ciullo

e Hewitt, 1999; Gupta et al., 2013; Ciesielski, 1999; Gent, 2012]. A Figura 2.1 apresenta a estrutura química dos tipos de borracha abordados.

Borracha Natural (NR): é a borracha extraída da árvore da seringueira. Devido à grande variação de composição, é comercializada em diversos níveis de pureza. Esse tipo de borracha é praticamente 100% cis-1,4-poliisopreno. Tem como propriedades de cristalização quando submetida a baixas temperaturas (-55°C) ou a deformações, levando a alta resistência à tração, ao corte, ao rasgamento e à abrasão. Tem alta resiliência, sendo boa para fadiga e aplicações dinâmicas como em pneus, além de ter grande adesão (*tack*) quando não curada.

Borracha de Butadieno Estireno (SBR): é uma borracha sintética mais largamente utilizada, sendo um copolímero de butadieno e de estireno, tipicamente contendo 23% de estireno. Tem melhor resistência ao envelhecimento e à temperatura, quando comparada à borracha natural. É usada como blenda juntamente com borracha natural em pneus. É de fácil processamento, apresenta menor porosidade e aceita maior adição de cargas e enchimentos. Com o aumento da porcentagem de estireno, essa borracha tem menores propriedades dinâmicas, porém apresenta maior dureza e maior resistência à tração. Em geral necessita maior adição de carga para atingir as mesmas propriedades da borracha natural (NR).

Borracha de Policloropreno (CR): É conhecida comercialmente como Neoprene, sendo subdividido em famílias G, W e T. Apresenta em geral boa resistência a intemperismos, ao envelhecimento, aos agentes químicos, ao inchamento por hidrocarbonetos e adesão a substratos polares, como metais. Baixa permeabilidade ao gás e boa resistência a baixas temperaturas. Tem alta tendência à cristalização.

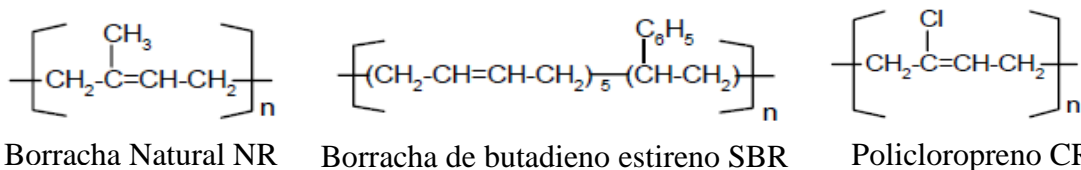


Figura 2.1 – Principais tipos de borracha utilizados para fabricação de peças espessas.

Adaptado de [Ciullo e Hewitt, 1999].

Para aplicações de borrachas espessas, utilizadas em pneus de implementos agrícolas, batentes de pontes e coxins de motor, por exemplo, as formulações limitam-se ao uso dessas três diferentes matrizes poliméricas para formulação do elastômero. Existem ainda diversos

outros tipos de goma de borracha disponíveis do mercado para aplicações de engenharia, que não entrarão nesse trabalho por não ser de larga utilização para o problema técnico abordado.

2.1.2 Sistema de Reforço

As principais cargas utilizadas na borracha são os negros de fumo, a sílica precipitada, a argila de caulim, o carbonato de cálcio. Há ainda outras cargas adicionadas à borracha que não serão citadas nesse trabalho, pois fogem do escopo do mesmo.

O sistema de reforço tem por finalidade melhorar propriedades mecânicas ao composto formulado. O negro de fumo ou negro de carbono é a mais utilizada carga reforçante no ambiente industrial, dando a coloração negra que conhecemos para a borracha. Sem a utilização das cargas, em geral, a borracha apresenta baixa resistência mecânica, baixa rigidez, perdendo seu potencial em diversas aplicações. Os reforços oferecidos pelas cargas na borracha vão desde um grande poder reforçante, quando adicionadas partículas nanométricas, como negro de fumo da ordem de 10nm até um pequeno aumento de propriedades com a adição de partículas grandes, na ordem de 300nm, como é o caso do carbonato de cálcio. Assim, geralmente o uso de cargas grandes tem viés de redução de custo, ou carga de enchimento, já o uso de partículas menores tem viés de carga reforçante [Ciesielski, 1999].

Tabela 2.1 – Tabela dos tipos de negro de fumo e seus tamanhos. Adaptado de [Ciullo e Hewitt, 1999].

Classificação ASTM	Tamanho médio [nm]
N100	11 a 19
N200	20 a 25
N300	26 a 30
N400	31 a 39
N500	40 a 48
N600	49 a 60
N700	61 a 100
N800	101 a 200
N900	201 a 500

O negro de fumo é feito através da combustão incompleta de óleo ou gás, fazendo com que esferas entre 10nm até 100nm formem agregados de não mais que 500nm [Bauman, 2008]. A codificação para os negros de fumo foi normatizada em 1968 [ASTM D1765-17, 2017], sendo a letra N significa cura normal, e a letra S cura lenta (*slow*). O primeiro número indica o tamanho médio da partícula, sendo que números menores indicam partículas menores. Os dois últimos números foram deixados para o desenvolvimento de produtos futuros, conforme houvesse seu surgimento. A Tabela 2.1 apresenta o tamanho médio e a nomenclatura para os diferentes negros de fumo [Ciullo e Hewitt, 1999].

2.1.3 Sistema de Cura

A vulcanização típica para as borrachas comuns contam com a adição de enxofre, um óxido metálico, um ácido graxo (que solubiliza o óxido metálico) e um ou mais aceleradores orgânicos. Mesmo usando apenas o enxofre, haverá vulcanização sem os outros ingredientes, desde que seja fornecido calor e tempo suficiente para que a reação ocorra [Ciullo e Hewitt, 1999].

O enxofre é o mais usado agente de reticulação para vulcanização de borrachas, tanto por seu baixo custo quanto pela baixa toxicidade, além de ter alta compatibilidade com os demais ingredientes. O enxofre pode ser encontrado em duas formas, amorfo e rômico. Na forma amorfa o enxofre é insolúvel na borracha, sendo na forma rômica formada por anéis de oito átomos, sendo solúvel na mistura e usado normalmente como agente de vulcanização [Bauman, 2008; Ciullo e Hewitt, 1999; Gupta et al., 2013].

A taxa com que o enxofre se liga com as cadeias poliméricas pode ser alterada com o uso de ativadores de cura, sendo usado para essa função um óxido metálico e um ácido graxo. Essa dupla é utilizada não para ativação do enxofre propriamente dito, mas sim para a ativação dos compostos orgânicos utilizados como aceleradores e sistema de cura [Ciullo e Hewitt, 1999]. Geralmente são utilizados para esse fim óxido de zinco e ácido esteárico, reduzindo a vulcanização de algumas horas para uma reação de alguns minutos [Ciesielski, 1999].

Os aceleradores de cura, como o nome já sugere, são utilizados para aumentar a taxa com que a reticulação da borracha ocorre. Alguns aceleradores são usados para aumentar o tempo de indução, onde nenhuma reação ocorre, como ocorre no caso do preenchimento

demorado de uma cavidade de molde, bem como outros são utilizados para que haja apenas um pequeno tempo de indução. Há também os conhecidos como doadores de enxofre, podendo suprir a necessidade de enxofre da mistura. A Tabela 2.2 apresenta os principais tipos de aceleradores, abreviaturas e suas características [Gomes, 2017; Ciesielski, 1999; Ciullo e Hewitt, 1999]. Os Agentes como peróxido e óxidos metálicos também podem ser usados como agentes de cura, porém fogem do escopo desse trabalho.

Tabela 2.2 – Tabela de aceleradores e suas características. Adaptado de [Gomes, 2017; Ciesielski, 1999; Ciullo e Hewitt, 1999].

Classe	Membro típico e abreviatura	Velocidade de vulcanização
Guanidinas	Difenilguanidina (DPG)	Vulcanização lenta. Moderado tempo de indução. Usada geralmente com outros aceleradores.
Ditiocarbamates	Dimetilditiocarbamato de zinco (ZDMC)	Muito rápida. Usada em baixas temperaturas (100°C). Tempo de indução mínimo.
Tiurames	Dissulfureto de tetrametilurame (TMTD)	Muito rápida. Na ausência de enxofre tem a função de doador de enxofre. Baixo tempo de indução.
Benzotiazóis	2-mercaptobenzotiazol (MBT)	Média taxa de vulcanização e médio tempo de indução de cura.
Benzotiazóis-sulfanamidas	N.ciclohexil-2-benzotiazol sulfonamida (CBS)	Rápida porém com alto tempo de indução. Boa para uso em borrachas com cargas negras que geram muito calor durante o processamento.

2.1.4 Demais Ingredientes

Nessa seção serão vistos os demais ingredientes de uma receita de borracha que englobam sistemas de proteção contra degradação e sistemas de melhoramento de processabilidade dos compostos.

Antidegradantes são ingredientes adicionados à mistura do composto para que o mesmo não tenha suas propriedades alteradas pela ação do oxigênio, ozônio e da luz, ou da combinação desses [Ciesielski, 1999; Ciullo e Hewitt, 1999].

O mais comum antidegradante utilizado na indústria é o p-fenilenodiamina (PPD), tendo também características antiozonantes. O oxigênio age de duas formas, podendo causar

cisão das cadeias poliméricas fazendo com que a borracha perca resistência e rigidez, ou reticulando cadeias poliméricas, podendo causar endurecimento e fragilização da borracha.

No caso do ozônio, ele age quebrando as ligações duplas entre as cadeias elastoméricas, causando trincas e sua propagação quando submetido à deformação, podendo levar ao total colapso da estrutura. Normalmente são usadas ceras extraídas de petróleo ou PPD para fins antiozonantes [Ciullo e Hewitt, 1999].

Dentro da receita de borracha ainda há diversos outros ingredientes que podem ser adicionados, como plastificantes, que são óleos adicionados à borracha que facilitam seu processamento, reduzem custos e incrementam algumas propriedades mecânicas como alongamento. São agentes plastificantes alguns óleos extraídos de petróleo e óleos vegetais. Ainda há os retardantes de chama, os *takcfiers* que dão aderência entre a borracha durante o processamento, os odorantes que mascaram possíveis maus odores de alguns compostos, colorantes, abrasivos, os agentes dispersantes para ajudar na dispersão das cargas e os agentes de expansão (*blowing agentes*) também são adicionados à formulação, modificando propriedades do composto ou apenas ajudando na sua processabilidade [Ciesielski, 1999; Ciullo e Hewitt, 1999].

Com isso, tem-se o conhecimento dos ingredientes mais comuns no desenvolvimento de um composto, sendo possível a formulação de uma receita para um uso específico. A formulação do composto será apresentada nos capítulos seguintes.

2.2 Processamento

A produção da borracha engloba dois principais processos: a mistura e a vulcanização. Através do processamento, ocorre a mistura dos ingredientes e a incorporação de cargas e aditivos ao composto de borracha [Ciullo e Hewitt, 1999].

Os principais equipamentos utilizados no processamento de borracha em laboratório, como no caso desse trabalho, são os moinhos de rolos e os misturadores internos, também conhecidos com *Banburys*. Os misturadores internos são compostos por um par de rotores girando em sentidos opostos, responsáveis por incorporar os ingredientes no composto. Os ingredientes são colocados na câmara interna de mistura através de uma porta superior que dá acesso aos rotores, que é fechada e aberta por um pistão, que é usado também para forçar o composto a passar pelos rotores. Por fim, há uma porta inferior para extração do composto

processado [Ciullo e Hewitt, 1999; Ciesielski, 1999]. Na Figura 2.2 pode-se ver as partes principais de um misturador interno.

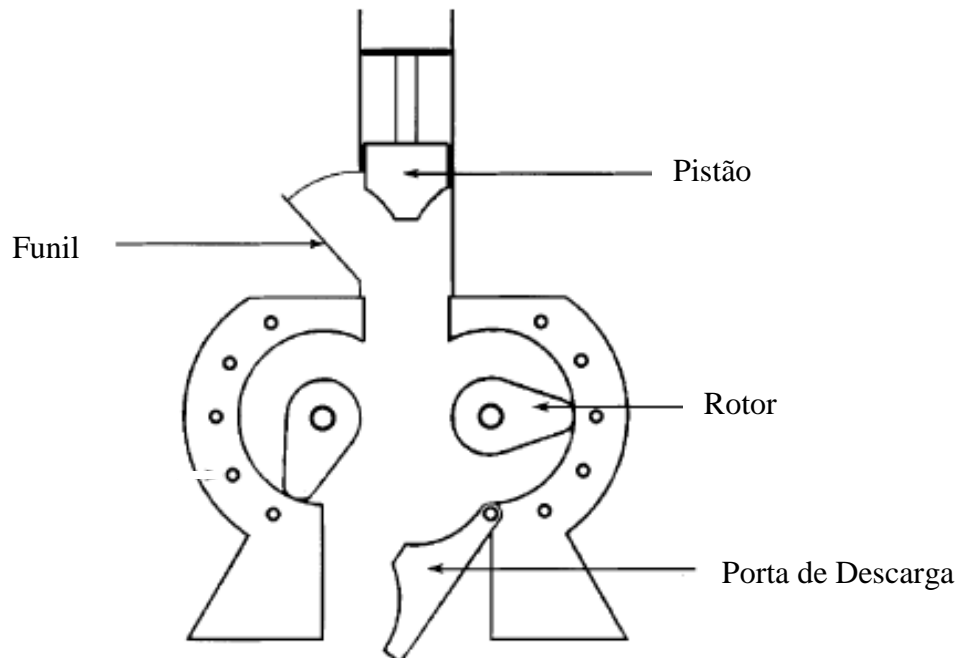


Figura 2.2 – Misturador interno ou *Banbury* . Adaptado de [Ciesielski, 1999].

O misturador aberto de cilindros é composto por dois cilindros girando em sentidos opostos, com velocidades diferentes. O processamento no misturador aberto de cilindros gera chapas de borracha contínuas sobre o rolo e que devem ser cortadas pelo operador com uma faca automática ou manual e dobradas sobre si mesmas, laminando e homogeneizando o composto, retirando ao final chapas contínuas de material homogêneo, podendo ser reprocessadas até que haja a homogeneização do composto, desde que não tenha sido incorporado o sistema de cura ainda. Para os casos de misturas com tempo de indução de cura excessivamente curto – tempo necessário para que o processo de reticulação se inicie após o fornecimento de temperatura e pressão necessárias para vulcanização – deve-se incorporar ao *masterbatch* durante o processamento final os agentes de cura e aceleradores, evitando que a vulcanização seja induzida ainda em processamento [Ciullo e Hewitt, 1999; Ciesielski, 1999]. Na Figura 2.3 tem-se o funcionamento básico de um moinho de cilindros.

Outros equipamentos disponíveis para o processamento da borracha também são observados, como é o caso de extrusoras e calandras utilizadas na etapa de conformação dos

compostos de borracha, porém não fazem parte dos equipamentos aqui utilizados para o processamento do elastômero escolhido.

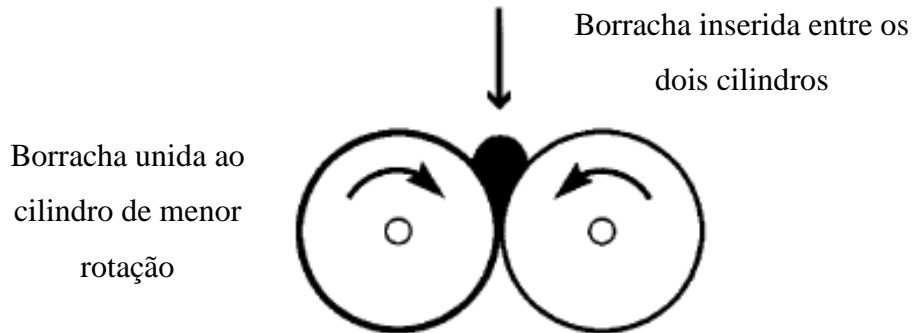


Figura 2.3 – Moinho de rolos para o processamento de borracha. O cilindro de trás gira em maior velocidade, fazendo com que a borracha tenda a acompanhar o rolo frontal. Adaptado [Ciesielski, 1999].

2.3 Propriedades de Cura

As propriedades reológicas têm um importante papel na indústria da borracha, pois são com base nessas informações que são escolhidos tempos e temperaturas de cura, oferecendo uma base de dados para o uso em processamento do elastômero.

As propriedades de cura são extraídas através de uma amostra inserida em uma matriz presa a um rotor que aplica uma deformação cíclica à borracha. A partir dessa deformação, o equipamento mede o torque necessário para exercer a deformação cíclica, medindo o percentual a cura através da variação do torque no rotor do equipamento para a mesma deformação.

Na Figura 2.4 é apresentada a curva típica de um reômetro apresentando a curva de resposta elástica S' dada pela variação do torque, em dNm, pelo tempo, em minutos. A resposta elástica pode ter um comportamento em platô, como apresentado na Figura 2.4, podendo também após o máximo crescer ou decrescer, sendo a degradação de propriedades o mais comum para borrachas espessas. A metodologia de avaliação das propriedades de cura é feita de acordo com as normas específicas [ASTM D5289, 2017].

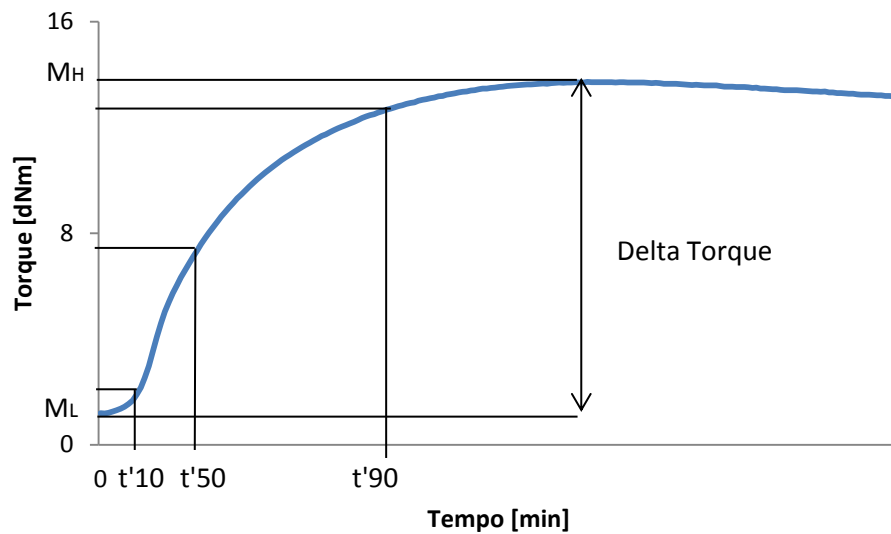


Figura 2.4 – Curva típica da parcela elástica (S') extraída de um reômetro de cavidade oscilante.

Dentre as propriedades medidas pelo o analisador de processamento de borracha (*rubber processing analyzer*, ou RPA) e também pelo reômetro de cavidade oscilante (*oscilant die rheometer*, ou ODR), estão a resposta elástica S' e viscosa S'' medidas em forma de torque [Ciesielski, 1999]. Outros parâmetros comuns aos outros reômetros são:

M_H – máximo valor de torque medido na resposta elástica S' ;

M_L – mínimo valor de torque medido na resposta elástica S' ;

$t'1$ – é considerado um tempo de indução para que a vulcanização atinja 1%;

$t'10$ – é utilizado como tempo de indução e equivale a vulcanização de 10%;

$t'50$ – é o tempo necessário para que a vulcanização atinja 50%;

$t'90$ – é o tempo necessário para que a vulcanização atinja 90%;

Máxima taxa de S' – é o valor de pico da derivada da resposta elástica, acontecendo geralmente logo após o tempo de indução.

Percebe-se na Figura 2.4 que a vulcanização é dividida em três etapas distintas. O início do processo, conhecido como tempo de indução ou tempo de segurança, onde o processo de reticulação ainda não teve início. Essa fase é delimitada pelo tempo necessário para que o torque atinja de 1% a 10% de sua variação total, sendo utilizado nesse trabalho o equivalente ao tempo $t'10$ (10% de cura). Assim, quanto maior o tempo de indução, maior será o tempo que o operador terá para processar o composto em um molde, por exemplo.

Após esse tempo, há o período de vulcanização, compreendido entre t'_{10} e tempo equivalente ao M_H (máximo torque), que é a fase onde ocorre a reticulação da borracha, tendo as cadeias poliméricas ligadas pelos agentes de cura. Por fim, após o máximo torque (M_H), inicia-se a fase de pós-cura ou sobrecura, onde pode haver estabilização do torque, conforme Figura 2.4, aumento lento ou ainda redução das propriedades do vulcanizado, com degradação das ligações químicas entre as cadeias poliméricas [Ciesielski, 1999; S. John, 2003].

Para o uso no equacionamento desse trabalho, fazendo uso no chamado sistema convencional de cura – ou seja, com sobra de enxofre –, há degradação de propriedades no período de pós-cura, devido ao rompimento de ligações polissulfídicas geradas, conforme será discutido na Seção 2.4. Assim, há expectativa de degradação de propriedades após o atingimento do máximo torque em M_H .

2.4 Vulcanização de Peças Espessas

O tipo e a distribuição das ligações cruzadas são fundamentais na determinação das propriedades da borracha curada. O processo de vulcanização com enxofre pode gerar três tipos principais de ligação: monossulfídicas, dissulfídicas e polissulfídicas. Essas ligações são classificadas de acordo com o número de átomos de enxofre que ligam duas cadeias carbônicas através de duas unidades de isopreno, tendo as cadeias monossulfídicas, dissulfídicas e polissulfídicas com um (-C-S-C-), dois (-C-S₂-C-) ou mais de dois (-C-S_x-C-), átomos de enxofre para ligação entre duas unidades de isopreno, respectivamente [Bateman, L.; Moore, C. G.; Porter, B.; Saville, 1963; Costa, H. M.; Visconte, L. L. Y.; Nunes, R. C. R.; Furtado, 2003; Carvalho, 2006; George, S.C.; Knorgen, M.; Thomasa, 1999].

As ligações polissulfídicas são as primeiras a degradar-se, e, portanto, dão grande capacidade ao rearranjo das ligações sob tensão, boas propriedades mecânicas e dinâmicas, tendo porém piores propriedades de resistência ao envelhecimento. Essas ligações são geralmente predominantes em sistemas de cura convencionais, contendo maiores teores de enxofre (2 a 3,5 phr – partes por cem partes da matriz polimérica de borracha) e menor teores de acelerador (0,5 a 1phr). Para ligações monossulfídicas e dissulfídicas tem-se uma maior resistência ao envelhecimento, pela maior estabilidade térmica e oxidativa dessas, reduzindo porém a capacidade de rearranjo das ligações, apresentando piores propriedades dinâmicas. Esse tipo de ligações são comuns em sistemas de vulcanização eficientes, com teores de

enxofre de 0,3 a 1phr e teor de acelerador de 2 a 6 phr. Os sistemas semi-eficientes usam de 1 a 2 phr de enxofre e 1 a 2,5 phr de aceleradores. Nesse trabalho terá enfoque na vulcanização de peças espessas e portanto utilizará o sistema convencional de cura [Bateman, L.; Moore, C. G.; Porter, B.; Saville, 1963; Costa, H. M.; Visconte, L. L. Y.; Nunes, R. C. R.; Furtado, 2003; Carvalho, 2006; George, S.C.; Knorgen, M.; Thomasa, 1999].

Para peças espessas, usa-se o sistema convencional de cura, onde são utilizados de 2phr a 3,5phr de enxofre e entre 0,5phr e 1phr de aceleradores de cura, gerando um grande número de ligações polissulfídicas, que conferem propriedades mecânicas superiores com menor resistência ao envelhecimento e maior nível de reversão de cura [Gomes, 2017; Datta, 2002].

Para uma vulcanização homogênea e com tempos de cura aceitáveis, as propriedades térmicas dos compostos agem com grande influência. Para peças espessas, com maior massa que o amostrado para o reômetro, o calor demora em transferir-se do molde para o interior do objeto, tendo maiores dificuldades quanto mais isolante for a borracha [Ciesielski, 1999].

No caso de cargas condutoras, como acontece com as cargas de carbono - como negro de fumo, nanotubos de carbono e grafeno – há um aumento na condutividade térmica das mesmas, fazendo com que essas elevem sua capacidade de transferir calor, elevando a temperatura no centro da peça de elastômero com carga mais rapidamente que na ausência das mesmas [Han e Fina, 2011; Ciesielski, 1999].

A velocidade com que ocorre a transferência de calor e o aumento da temperatura influi no tipo de ligações que serão formadas e no nível de cura das diferentes partes da peça, podendo haver degradação por sobre-cura no exterior da peça e vulcanização insuficiente no interior da mesma, levando ao seu descarte. A forma com que a reação ocorre é apresentada na seção seguinte.

3 MODELOS TEÓRICOS

Os modelos teóricos tem a função de representar de forma matemática o comportamento físico dos diferentes fenômenos envolvidos na análise de vulcanização de peças espessas de borracha e na sua análise de esforços mecânicos. Inicialmente são desenvolvidos modelos teóricos para representação das propriedades de cura da borracha, simulando em diferentes temperaturas a evolução da curva de vulcanização em regimes isotérmicos e não isotérmicos com base nos dados experimentais levantados. Os modelos permitem a predição da cura em regime transiente, aliando a estratificação da cura a modelos térmicos e hiperelásticos. A representação das propriedades mecânicas da borracha subdivididas por nível de cura possibilita a previsão do comportamento satisfatório ou não de peças espessas em serviço. Os modelos aqui equacionados são divididos em modelos de cinética química, modelo térmico transiente e modelo hiperelástico.

3.1 Cinética Química

A cinética química na reação de reticulação da borracha é abordada desde o século passado, em artigos clássicos como de Kamal e Souror [Kamal e Sourour, 1973] e de Isayev e Deng [Isayev e Deng, 1988]. O primeiro aborda o método de previsão de cura isotérmica, que é utilizada para peças finas, através do equacionamento da cinética química da reação pelas equações de Arrhenius. Já o segundo aborda um equacionamento que possibilita o cálculo de tempos equivalentes e curas equivalentes a partir da cura isotérmica em uma determinada temperatura, a partir de dados experimentais de energia de ativação da reação, equacionando a cura e sua fase de indução.

Diversas técnicas de predição de cura em regime não isotérmico também são empregadas em outros trabalhos [Leroy et al., 2013; Arrillaga et al., 2007]. O modelo de cinética de reação que equaciona a indução, cura e pós-cura em um único modelo assume que durante a vulcanização podem se formar ligações cruzadas estáveis e não estáveis em reações de primeira ordem [Han et al., 1998], sendo que a subsequente degradação das ligações polissulfídicas se dão também em reações de primeira ordem, formando uma reação irreversível, onde o enxofre que é degradado não pode mais ser usado para outras ligações

cruzadas. O modelo proposto é baseado em cura isotérmica e pós-cura em altas temperaturas [Leroy et al., 2013].

A partir do modelo Kamal et al., 1973, surgem novos modelos de cinética, considerando que as reações são regidas por equações de segunda ordem auto catalíticas, precisando de 6 constantes para solucionar o problema encontradas através de ensaios reométricos à temperatura isotérmica para cura e pós-cura [Arrillaga et al., 2007].

Nesse trabalho será equacionado um modelo completo de cura para regime não isotérmico, considerando degradação de propriedades em pós-cura em uma equação definida por partes, dividida em quatro partes diferentes. Para tanto, serão apresentados os conceitos fundamentais por trás do equacionamento dos modelos isotérmico e não isotérmicos nas subseções seguintes.

3.1.1 Modelo Isotérmico

A reação de cura pode ser entendida através dos ensaios reométricos como uma razão entre os torques máximos e mínimos envolvidos no processo de reticulação do material, regidos pela Equação (3.1) [Pinheiro, 2001; Barnes et al., 1993; Arrillaga et al., 2007; Gatos e Karger-Kocsis, 2004].

$$\alpha(t) = \frac{S' - S'_{MIN}}{S'_{MAX} - S'_{MIN}} \quad (3.1)$$

onde S' [Nm] é o valor medido para a componente elástica do torque indicado no reômetro em um instante de tempo t [s], S'_{MAX} [Nm] e S'_{MIN} [Nm] equivalem respectivamente ao torque máximo e mínimo medidos na resposta elástica do comportamento de cura da borracha e α equivale ao nível de cura. Assim, o nível de cura (α) limita-se entre zero a um, sendo o nível zero a ausência de reticulação e o nível 1 a vulcanização completa, podendo também ser indicada de forma percentual (100%).

A cura é medida para uma determinada propriedade do material, podendo-se definir a mesma pela razão entre a quantidade de energia fornecida para a borracha sobre a quantidade total de energia que será consumida para a vulcanização total, podendo ser expressa pela Equação (3.2) [Arrillaga et al., 2007; Kamal e Sourour, 1973; Isayev e Deng, 1988;

Ghoreishy, 2016; Ghoreishy e Naderi, 2005; Rafei et al., 2009; Ghoreishy, 2005; Ghoreishy et al., 2012].

$$\alpha(t) = \frac{Q_t}{Q_T} \quad (3.2)$$

onde Q_T [J] é o calor total envolvido na reação de cura, e Q_t [J] é o montante de calor acumulado até o instante de tempo t [s] da reação. Dessa forma, torna-se simples a obtenção experimental do nível de vulcanização, uma vez que já se tenha a experimentalmente o comportamento de cura do composto elastoméricos dado pelo reômetro.

A modelagem mais completa, que acompanha o comportamento reométrico do fenômeno de cura faz-se através de modelos diferenciais de cinética química. Pode-se descrever a reação de cura por uma equação diferencial de primeira ordem, não linear, homogênea, como pode ser visto pela Equação (3.3) [Piloyan et al., 1966; Kamal e Sourour, 1973; Isayev e Deng, 1988].

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = k\alpha^m(1 - \alpha)^n \quad (3.3)$$

onde α indica o nível de cura, k é a velocidade de reação, função do tipo Arrhenius com dependência da temperatura e m e n são parâmetros do material. Esse modelo é base para diversos outros trabalhos na área de cinética química, sendo generalizado na Equação (3.4) [Kamal et al., 1973].

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (3.4)$$

onde k_1 e k_2 são funções do tipo Arrhenius com dependência da temperatura.

Muito devido à simplicidade em relação ao equacionamento anterior, um dos modelos mais utilizados ainda hoje é o de [Isayev e Deng, 1988], apresentando a cura como uma equação cinética de ordem n , representada por uma equação diferencial de primeira ordem, não linear e homogênea, conforme Equação (3.5) [Pinheiro, 2001; Arrillaga et al., 2007;

Ghoreishy, 2016; Ghoreishy e Naderi, 2005; Rafei et al., 2009; Ghoreishy, 2005; Ghoreishy et al., 2012].

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = k(1 - \alpha)^n \quad (3.5)$$

onde $t[s]$ é o tempo, n é uma propriedade de cura do material e k é a velocidade da reação com dependência da temperatura, conforme a Equação (3.6) [Isayev e Deng, 1988; Pinheiro, 2001; Arrillaga et al., 2007; Ghoreishy, 2016].

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.6)$$

onde k_0 é uma propriedade do material, independente da temperatura, $R[J/molK]$ é a constante dos gases ideais, $T[K]$ é a temperatura, $E_a[J]$ é a energia de ativação da reação e k é a velocidade com que a propriedade k_0 varia, sendo uma função de Arrhenius.

Resolvendo a equação diferencial, na forma integral a função de cura para o caso isotérmico em uma reação química de ordem n é representada pela Equação (3.7) [Arrillaga et al., 2007; Isayev e Deng, 1988; Ghoreishy e Naderi, 2005; Ghoreishy, 2005; Rafei et al., 2009; Ghoreishy, 2016; Kamal e Sourour, 1973].

$$\alpha(t) = \frac{kt^n}{1 + kt^n} \quad (3.7)$$

onde se assume que o tempo $t[s]$ é uma função de Arrhenius com dependência da temperatura, que leva em conta o tempo durante o processo em que não ocorrem reações químicas, conhecido também como tempo de indução de cura ou tempo de segurança, já explicado nas seções anteriores. Assim, o tempo é dado pela Equação (3.8) [Isayev e Deng, 1988]

$$t_i = t_0 e^{\frac{T_0}{T}} \quad (3.8)$$

onde $t_0[s]$ e $T_0[K]$ são constantes do material sem dependência da temperatura.

Assim, determinando-se as constantes do material k_0 , T_0 e t_0 , juntamente com a constante dos gases ideais R e determinando a energia de ativação da reação através do parâmetro E tem-se a equação de cura totalmente definida para o caso isotérmico, considerando os períodos de indução e de reticulação.

3.1.2 Modelo Não Isotérmico

Excluindo-se o caso de vulcanização no reômetro, que pode ser aproximado para um caso isotérmico, em geral a vulcanização ocorre de forma altamente não isotérmica, tendo o fenômeno de condução do calor uma função importante na evolução do nível de cura nas diferentes partes do composto. Para o modelamento não isotérmico, assume-se que o nível de cura α é função do tempo e da temperatura, e não mais apenas do tempo como ocorria no modelo isotérmico, nos levando a Equação (3.9) [Isayev e Deng, 1988].

$$\partial\alpha = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_t dT + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial t}\right)_T dt \quad (3.9)$$

Assumindo que o comportamento não isotérmico é dado pela Equação (3.9), e substituindo a forma integral da cura (Equação (3.7)), tem-se que a cura não isotérmica pode ser representada pela Equação (3.10).

$$\partial\alpha = \left(\frac{\partial\left(\frac{kt^n}{1+kt^n}\right)}{\partial T}\right)_t dT + \left(\frac{\partial\left(\frac{kt^n}{1+kt^n}\right)}{\partial t}\right)_T dt \quad (3.10)$$

Assim, substituindo a Equação (3.6) em (3.10) e derivando as expressões, temos que a cura não isotérmica é dada por:

$$\partial\alpha = \left(\frac{k_0 \frac{E_a}{RT^2} e^{-\frac{E_a}{RT}} t^n}{\left(1 + k_0 t^n e^{-\frac{E_a}{RT}}\right)^2}\right) dT + \left(\frac{k_0 n t^{n-1} e^{-\frac{E_a}{RT}}}{\left(1 + k_0 t^n e^{-\frac{E_a}{RT}}\right)^2}\right) dt \quad (3.11)$$

Integrando a Equação (3.11) temos o valor cumulativo de cura para o caso não isotérmico, dado pela Equação (3.12).

$$\alpha_i = \alpha_{i-1} + \int_{T_{i-1}}^{T_i} \left(\frac{k_0 t^n \frac{E_a}{RT^2} e^{-\frac{E_a}{RT}}}{\left(1 + k_0 t^n e^{-\frac{E_a}{RT}}\right)^2} \right) dT + \int_{t_{i-1}}^{t_i} \left(\frac{k_0 n t^{n-1} e^{-\frac{E_a}{RT}}}{\left(1 + k_0 t^n e^{-\frac{E_a}{RT}}\right)^2} \right) dt \quad (3.12)$$

onde α_i é o valor cumulativo de cura do tempo t_{i-1} [s] até o tempo t_i [s] sob a temperatura T_{i-1} [K] até a temperatura T_i [K], somados do total de cura acumulado até α_{i-1} .

De forma análoga, pode-se dizer que o valor cumulativo de cura total é dado por um somatório de curas discretas em diferentes intervalos de tempo em diferentes temperaturas. Como se torna inviável experimentalmente o conhecimento das propriedades de cura em quaisquer temperaturas, um modelo de tempos equivalentes torna-se útil para previsão numérica desses tempos. Assim, pode-se dizer que para cada temperatura de vulcanização diferente da ensaiada há um tempo equivalente de cura em relação à temperatura de referência experimental. Dessa forma, tem-se que o tempo equivalente de vulcanização para o regime não isotérmico é dado pela Equação (3.13) [Pinheiro, 2001].

$$t_{eq} = \int_0^t e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right)} dt \quad (3.13)$$

onde T_{ref} [K] é a temperatura de referência isotérmica, T [K] é a temperatura no instante t [s], R [J/molK] é a constante cinética universal dos gases ideais, E_a [J] é a energia de ativação da reação e t_{eq} é o tempo equivalente de vulcanização na temperatura T em relação à temperatura de referência.

Assim, tem-se que o nível de cura equivalente no tempo equivalente é igual ao nível de cura no tempo t , temos que a Equação (3.14) possibilita o cálculo de um nível de cura não isotérmico.

$$\alpha_{eq}(t_{eq}) = \alpha(t) \quad (3.14)$$

onde α_{eq} é o nível de cura equivalente.

Essa definição pode ser vista na Figura 3.1, onde o nível de cura α_1 foi escolhido em 50%, levando 5 minutos para vulcanização a 140°C, enquanto que o tempo equivalente para vulcanização a 160°C chega próximo de 2 minutos.

A integral do tempo equivalente t_{eq} pode ser calculado de forma numérica como um somatório de tempos finitos para temperaturas de referência discretas, transformando a integral em um somatório de J termos, conforme a Equação (3.13).

$$t_{eq} = \sum_{i=1}^j e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right)} \Delta t_i \quad (3.15)$$

onde j é o número de passos de tempo que se escolhe discretizar, Δt_i é o passo de tempo i .

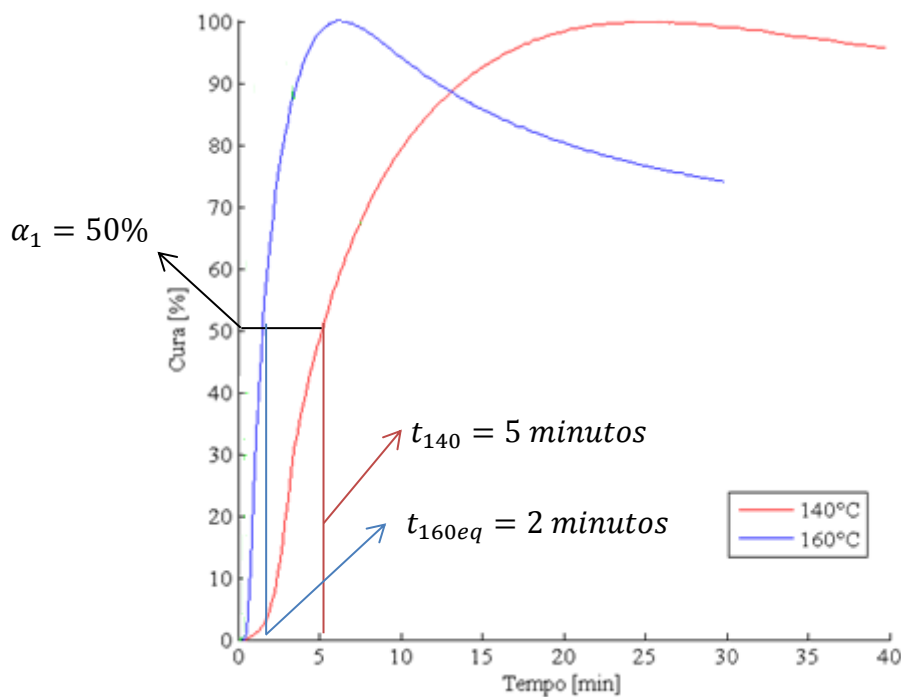


Figura 3.1 – Ilustração do tempo equivalente para vulcanização em diferentes temperaturas.

Assim, unindo as equações de tempo equivalente (3.15 com o modelo de cinética química de forma integral (3.7, pode-se representar a cura de forma não isotérmica.

$$\alpha(t) = \frac{kt_{eq}^n}{1 + kt_{eq}^n} \quad (3.16)$$

Dessa forma, tem-se um modelo que torna possível a previsão de cura em vulcanização não isotérmica, com o problema de ser uma função assintótica em 1 – que tende a unidade quando o tempo tende a infinito. Como forma de correção, faz-se a adição de um termo linear na equação de vulcanização, conforme citado por [Pinheiro, 2001]. Com o uso desse artifício, faz-se com que os valores de 100% de cura sejam coincidentes no modelo e nos dados experimentais. Assim, define-se a cura por partes, conforme a Equação (3.17).

$$\begin{aligned} \alpha(t) &= \frac{kt_{eq}^n}{1 + k * t_{eq}^n} & \alpha \leq 0,6 \\ \alpha_{cor}(t_{eq}) &= \alpha(t_{eq})C_1 + C_2 & \alpha \geq 0,6 \end{aligned} \quad (3.17)$$

onde C_1 corresponde à inclinação para correção linear e C_2 é o termo independente da correção, que corresponde a uma translação gráfica vertical.

Assim, conforme a Equação (3.17) corrige-se o valor de 100% de vulcanização do modelo cinético para o valor unitário a partir de 60% de vulcanização, uma vez que o valor assintótico em 1 nunca atingiria o grau de cura completo, encerrando assim o modelo de cura.

3.1.3 Modelo de Pós-Cura

Uma vez que o modelo apresentado de cura, a modelagem da pós-cura é feita seguindo as mesmas premissas, pois o comportamento da cinética química é equivalente ao comportamento anteriormente descrito, porém com sua função inversa e transladada no eixo das abcissas. Assim, tem-se que a função de reversão de cura tem o formato da Equação (3.18), representando a região da curva reométrica posterior ao máximo de cura, podendo ser vista na Figura 3.2.

$$\alpha_r(t) = 1 - \frac{k_r(t_{eq_r} - t_{max})^{n_r}}{1 + k_r(t_{eq_r} - t_{max})^{n_r}}(1 - \delta) \quad (3.18)$$

onde α_r é a função de reversão de cura, t_{max} é o tempo onde ocorre a reversão da cura (equivalente ao tempo do torque máximo), t_r é um instante de tempo qualquer durante a reação de reversão de vulcanização, k_r é uma função do tipo Arrhenius com dependência da temperatura, δ é o valor assintótico da reversão de cura e n_r é a ordem da reação de reversão.

Assim, a função de reversão de vulcanização é equivalente à Equação (3.7) com sinal trocado, espelhada sobre seu eixo centroidal, transladada verticalmente por uma unidade, transladada horizontalmente nos valores de máximo de cura e seu respectivo tempo de máxima vulcanização e finalmente limitada em δ para o máximo nível de reversão.

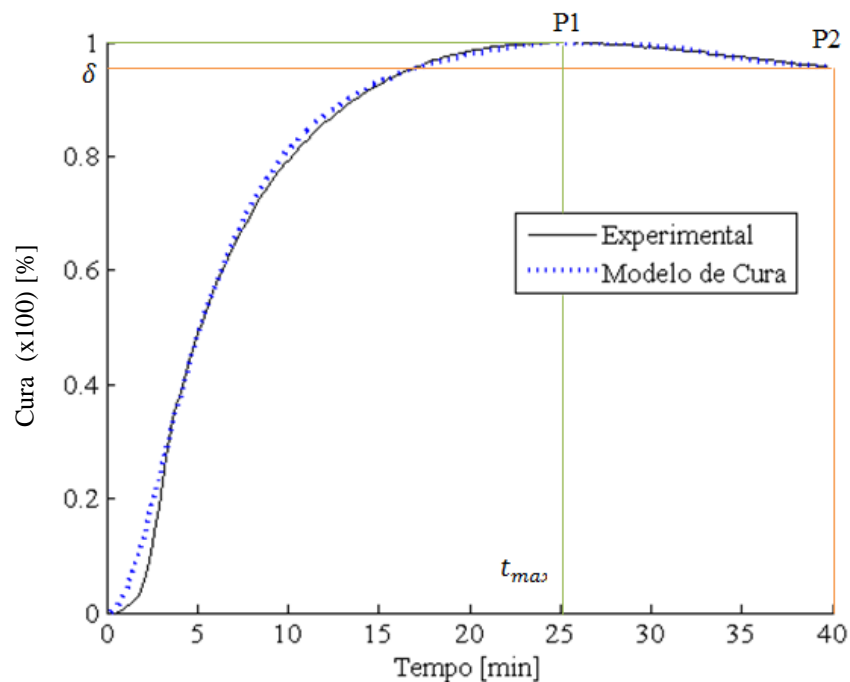


Figura 3.2 – Região de reversão de cura compreendida entre o ponto P1 e P2, com nível de cura final equivalente a δ .

Como parte-se da premissa de que a reversão ocorre em uma função da mesma família que a função de cura, todas as considerações feitas para a fase de cura repetem-se para pós cura, tendo a função k_r dada por:

$$k_r = k_{r0} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.19)$$

onde k_{r0} é uma constante do material independente da temperatura, E_a é a energia de ativação, R é a constante cinética universal dos gases ideais e T é a temperatura.

Da mesma forma, pode-se dizer que o tempo equivalente para reversão é dado pela Equação (3.20).

$$t_{eq_r} = \sum_{i=1}^j e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T_r} \right)} \Delta t_{ri} \quad (3.20)$$

onde t_{eq_r} é o tempo equivalente na reversão da cura, T_r é a temperatura de reversão no instante de tempo t_{ri} . Os demais parâmetros repetem-se da Equação (3.15) de tempo equivalente.

Assim como no caso da cura, a função de pós-cura dada pela Equação (3.18) é assintótica em δ , portanto faz-se uma correção linear a partir de 60% do valor de pós-cura, fazendo com que os valores de vulcanização finais sejam os mesmos que os experimentados. Assim, a equação definida por partes é dada pela Equação (3.21).

$$\alpha_r = 1 - \frac{k_r(t_{eq_r} - t_{max})^{n_r}}{1 + k_r(t_{eq_r} - t_{max})^{n_r}} (1 - \delta) \quad \alpha \geq 1 - 0,6(1 - \delta) \quad (3.21)$$

$$\alpha_{r_{cor}} = \alpha_r C_3 + C_4 \quad \alpha \leq 1 - 0,6(1 - \delta)$$

onde C_3 é o valor de inclinação da correção linear para a pós-cura, C_4 é o termo independente, equivalente à translação no eixo vertical do gráfico de vulcanização.

Dessa forma, pode-se finalmente definir completamente o modelo de cura com reversão, compilado na seção seguinte.

3.1.4 Modelo de Cura Definido por Partes

Dado o modelo equacionado nas seções anteriores, tem-se que a cura completa é dada por uma função definida por partes, compilada na Equação (3.22).

$$a(t) = \begin{cases} \frac{kt_{eq}^n}{1 + kt_{eq}^n}, & \alpha \leq 0,6 \\ \frac{kt_{eq}^n}{1 + kt_{eq}^n} C_1 + C_2, & \alpha \geq 0,6 \\ 1 - \frac{k_r(t_{eqr} - t_{max})^{n_r}}{1 + k_r(t_{eqr} - t_{max})^{n_r}} (1 - \delta), & \alpha_r \geq 1 - 0,6(1 - \delta) \\ \left(1 - \frac{k_r(t_{eqr} - t_{max})^{n_r}}{1 + k_r(t_{eqr} - t_{max})^{n_r}} (1 - \delta) \right) C_3 + C_4, & \alpha_r \leq 1 - 0,6(1 - \delta) \end{cases} \quad (3.22)$$

Como forma de visualização, a Figura 3.3 ilustra o comportamento da equação adotada para o sistema completo de cura.

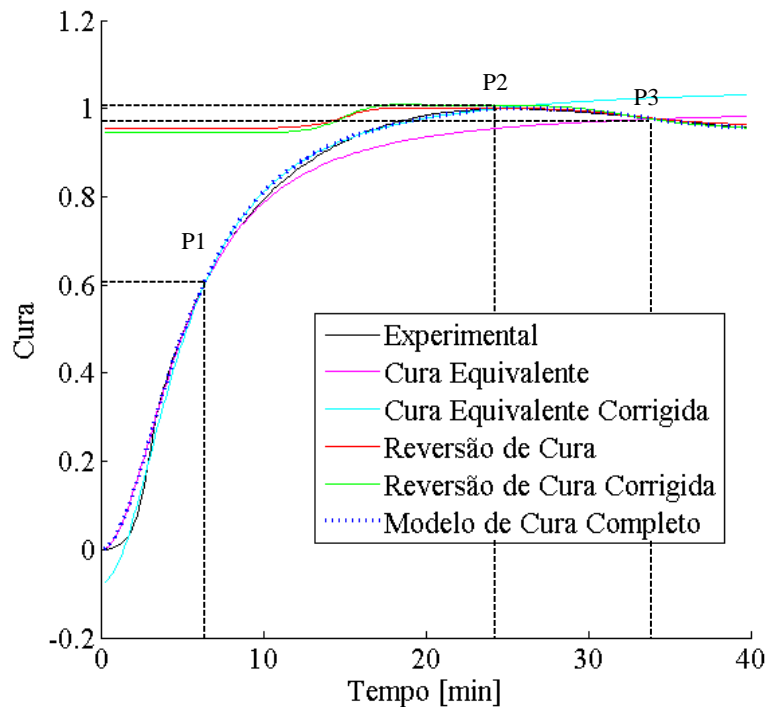


Figura 3.3 – Cura por partes definida pela Equação (3.22).

Portanto, conforme a Figura 3.3, a equação inicia na fase de cura onde o número de ligações cruzadas começa a formar-se, iniciando em zero até atingir um grau de cura de 60%, no ponto P1. Ao ultrapassar 60%, é feita uma correção linear que leva o valor de vulcanização máxima calculado a coincidir com o valor máximo do ensaio reométrico, atingindo o valor de vulcanização de 100% em P2. Imediatamente após esse valor inicia-se a degradação da borracha. Nessa fase o polímero assume comportamento contrário ao de cura, perdendo ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas e o enxofre, tendo a terceira parte da equação partindo do valor unitário, onde não há degradação, até o valor de 60% de degradação, definido entre os pontos P2 e P3. Por fim, de 60% ao final do processo de degradação, onde apenas sobram $\delta\%$ de ligações cruzadas, a Equação (3.22) é representada pelo trecho entre P3 e o final da curva.

Como forma de visualização, são plotadas todas as curvas do modelo definido por partes, onde o modelo completo de cura segue a curva 2 (Cura Equivalente) até 60% de cura (ponto P1), passando pela curva 3 (Cura Equivalente Corrigida) até atingir 100% de cura (ponto P2), entrando em fase de reversão pela curva 4 (Reversão de Cura) até 60% de degradação (ponto P3) e finalmente atingindo a curva 5 (Reversão de Cura Corrigida) onde termina o processo de vulcanização.

As primeiras duas partes da equação são retiradas do equacionamento equivalente apresentado por [4] adaptado do equacionamento clássico isotérmico de [Isayev e Deng, 1988]. A parte referente à reversão de cura e correção da mesma foi deduzida no presente trabalho utilizando os mesmos artifícios matemáticos utilizados pelos autores anteriormente citados.

3.2 Modelo Térmico Transiente

O problema de calor é definido por duas relações fundamentais, a lei de conservação de energia e a lei de Fourier. A primeira diz que o total de calor que entra em um volume é igual ao calor que sai mais o calor retido dentro desse volume. O calor retido é o que causa o aumento de temperatura, sendo proporcional ao calor específico e à densidade do material. Já o calor conduzido é regido pela constante de condutividade térmica [Szabó e Babuska, 2011].

A equação de conservação de energia é dada por:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial q_x}{\partial x} - \frac{\partial q_y}{\partial y} - \frac{\partial q_z}{\partial z} + \dot{Q} \quad (3.23)$$

onde ρ é a densidade do composto, C_p é o calor específico, q_i é o fluxo de calor na direção i , \dot{Q} é o calor gerado por unidade de volume, T é a temperatura, x , y e z formam o sistema de coordenadas e t é o tempo.

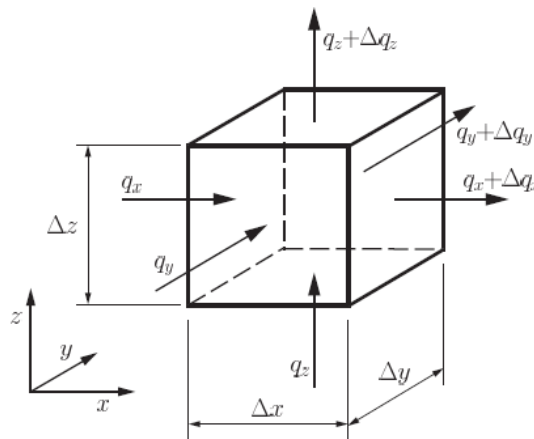


Figura 3.4 – Volume de controle para condução de calor [Szabó e Babuska, 2011].

Assim, a borracha em vulcanização terá um fluxo de calor passando q entrando do molde para o artefato, retendo calor e aumentando sua temperatura interna. Ao mesmo tempo, internamente as ligações entre as cadeias poliméricas e os átomos de enxofre geram calor, em uma reação exotérmica, aumentando também a temperatura interna da peça em vulcanização.

Assim, o fluxo de calor no interior da peça é regido pela lei de Fourier, que relaciona o fluxo q com o gradiente de temperaturas da seguinte forma [Szabó e Babuska, 2011].

$$\begin{aligned} -q_x &= \left(k_{xx} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \left(k_{xy} \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \left(k_{xz} \frac{\partial T}{\partial z} \right) \\ -q_y &= \left(k_{yx} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \left(k_{yy} \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \left(k_{yz} \frac{\partial T}{\partial z} \right) \\ -q_z &= \left(k_{zx} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \left(k_{zy} \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \left(k_{zz} \frac{\partial T}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (3.24)$$

Para que ocorra a vulcanização da borracha, deve-se fornecer calor ao material para que haja ativação do processo de reticulação, passando por um problema de troca de calor, que acontece de maneira não isotérmica, regida pela condução de calor dentro da borracha. Esse fenômeno pode é descrito pela equação geral da condução de calor, conforme a Equação (3.25), onde se substitui a Equação (3.28) na Equação (3.27) [Reddy, 2010].

$$\begin{aligned} \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = & \frac{\partial}{\partial x} \left(\left(k_{xx} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \left(k_{xy} \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \left(k_{xz} \frac{\partial T}{\partial z} \right) \right) \\ & + \frac{\partial}{\partial y} \left(\left(k_{yx} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \left(k_{yy} \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \left(k_{yz} \frac{\partial T}{\partial z} \right) \right) \\ & + \frac{\partial}{\partial z} \left(\left(k_{zx} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \left(k_{zy} \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \left(k_{zz} \frac{\partial T}{\partial z} \right) \right) + \dot{Q} \end{aligned} \quad (3.25)$$

onde k_{ij} é a condutividade térmica do material no plano perpendicular à direção i na direção j . Como se trata de um material isotrópico, a constante de condutividade térmica pode ser simplificada unicamente para letra k , dada por um valor constante em todas as direções.

O termo de geração de calor pode ser desconsiderado para o modelo de vulcanização da borracha, uma vez que a reação de reticulação do enxofre com as cadeias poliméricas necessita calor para acontecer, sendo portanto uma reação endotérmica. Nesse caso, faz-se suficiente a resolução do problema de calor com $\dot{Q} = 0$.

Assim, a equação final a ser resolvida pelo problema de transferência de calor isotérmico sem geração de calor é dada pela Equação (3.26).

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (3.26)$$

Assim, o problema de condução de calor no molde de vulcanização da borracha é resolvido através do fornecimento das condições de contorno essenciais – ou seja, de temperatura –, no contorno do molde aquecido, tendo a borracha um fluxo positivo de calor recebido das regiões quentes do molde, aumentando sua temperatura interna até o limite da temperatura do interior do molde.

A solução desse problema pelo método de elementos finitos possibilita a correlação das temperaturas no interior da borracha com os modelos químicos já apresentados anteriormente na Seção 3.1. Conseqüentemente, essa correlação possibilita a previsão do percentual de cura da borracha através de seu histórico de temperaturas internas.

3.3 Modelo Hiperelástico

Esse capítulo trata do equacionamento do modelo hiperelástico utilizado para modelar o comportamento mecânico das borrachas com diferentes percentuais de cura. O ajuste das curvas de ensaio de tração é feito para o modelo de Yeoh de terceira ordem, apresentado no capítulo de Propriedades Mecânicas.

O modelo de Yeoh é equacionado com base na função energia de deformação, representado pela letra W . A partir dessa função, a borracha é tratada como um material elástico, isotrópico e compressível. Considerado um material elástico, considera-se que existe uma dada função W que represente o acúmulo de energia no corpo durante sua deformação, onde a forma geral dessa função é dada pela Equação (3.27) [Reddy, 2010; Spencer, 1980].

$$W = \bar{W}(I_1, I_2) + U(J) \quad (3.27)$$

onde W é a função energia de deformação, I_1 e I_2 são invariantes de deformação e $U(J)$ é a parcela de compressibilidade do modelo.

Para o modelo de Yeoh, tem-se que a energia de deformação é dada pela função:

$$\bar{W} = \sum_{i=1}^N c_{i0} (\bar{I}_1 - 3)^i + \sum_{k=1}^N \frac{1}{d_k} (J - 1)^{2k} \quad (3.28)$$

onde J é o determinante do tensor gradiente de deformações F , d_k e c_{i0} são propriedades do material e \bar{I}_1 é o primeiro invariante de deformações na forma desviadora. Para o modelo, escolheu-se N igual a 3, que sugere a ordem do modelo de Yeoh, escolhido como de terceira ordem [SAP IP, 2014].

Assim, é possível ajustar curvas de tensão por deformação para os diferentes percentuais de cura ensaiados, possibilitando o estudo da influência do nível de vulcanização da peça em serviço, como será demonstrado nos capítulos seguintes.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nessa seção serão apresentados os procedimentos experimentais realizados, métodos e equipamentos utilizados para o desenvolvimento da parte experimental desse trabalho. O processamento e os diversos ensaios realizados têm seus resultados apresentados nas seções do Capítulo 5, após tratamento computacional dos dados.

4.1 Formulação da Borracha

Conforme o problema proposto, explicitado no Capítulo 1, escolheu-se a formulação de compostos usados em aparelhos de apoios elastoméricos utilizados em pontes, com pequenas diferenças na formulação, tomando-se por base o composto de borracha natural para apoios de ponte apresentado em [Ciullo e Hewitt, 1999].

Para formulação proposta, utilizaram-se os ingredientes usuais disponíveis no laboratório de processamento do Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros, misturando elastômero, ativadores de cura, antioxidante, antiozonante, acelerador de cura, agente de cura e carga de negro de fumo. A formulação do composto final pode ser vista na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Formulação base de composto desenvolvido para o estudo do comportamento mecânico de borrachas espessas com grau de cura heterogêneo.

Ingredientes	Quantidades [phr] – C1	Quantidades [phr] – C2
Borracha natural (NR)	100	100
Ativador (Óxido de Zinco)	3	3
Ativador (Ácido Esteárico)	2	2
Antioxidante (TMQ)	1,5	1,5
Antidegradante (6PPD)	1,5	1,5
Negro de Fumo (HAF ou N330)	-	40
Acelerador (MBTS)	1,25	1,25
Agente de cura (Enxofre)	2,5	2,5
Total	111,75	151,75

Para fins de comparação com compostos mais e menos condutivos, o estudo foi realizado com uma mistura de referência e uma mistura com adição de 40phr (partes por cem partes de borracha) de negro de fumo, chamado doravante de Composto 1 e Composto 2 respectivamente.

A escolha da formulação do composto de um aparelho elastoméricos de apoio de pontes é justificada pelo fato de ser uma peça espessa, com solicitação mecânica bem definida e formulada com goma de borracha natural. Essas características levam à provável grande heterogeneidade de cura e de propriedades mecânicas, além da característica reversão de cura, provida pela matriz de borracha natural, tornando-se um caso prático de estudo de grau de vulcanização e suas influências na peça em serviço.

4.2 Processamento

O processamento dos compostos foi realizado em três etapas diferentes, começando pela pesagem dos ingredientes, mistura em câmara de mistura fechada e laminação em misturador aberto.

Para pesagem dos ingredientes do composto foi utilizada uma balança laboratorial modelo Micronal B2000, com faixa de utilização de 2g – 2kg e incerteza de medição de $\pm 0,02g$. A pesagem foi executada conforme norma de preparação, misturação e vulcanização de borrachas [ABNT 2393, 2010]. A Tabela 4.2 apresenta os pesos dos ingredientes e o peso final dos compostos formulados conforme apresentado na Tabela 4.1.

A partir dos componentes previamente pesados, as misturas foram elaboradas em câmara de mistura fechada *HAAKE* fabricado pela *Polylab System*, com volume livre da câmara de $379cm^3$. A Figura 4.2 apresenta o equipamento utilizado.

Utilizaram-se rotores do tipo tangencial com rotação de 60rpm para a mistura, tendo a temperatura inicial do composto em $60^{\circ}C$, elevando-se até $129^{\circ}C$ ao final do processamento. Para evitar que se perdesse o tempo de segurança ou de indução de vulcanização da borracha, fez-se a adição dos aceleradores e agentes de cura apenas no misturador aberto de cilindros. Na Figura 4.3 pode-se ver os rotores do tipo tangencial e o detalhe da câmara de mistura do equipamento.

Tabela 4.2 – Peso dos ingredientes (peso base) e peso total do composto de borracha com e sem adição de negro de fumo.

Ingredientes	Densidade [g/cm ³]	Composto 1	Composto 1	Composto 2	Composto 2
		base [g]	[g]	base [g]	[g]
NR	0,92	244,30	244,72	205,12	205,12
Óxido de zinco	5,57	7,33	7,34	6,15	6,16
Ácido esteárico	0,85	4,89	4,89	4,10	4,10
TMQ	1,2	3,66	3,68	3,08	3,08
6PPD	1,1	3,66	3,69	3,08	3,07
N-330	1,8	-	-	82,05	82,06
MBTS	1,3	3,05	3,05	2,56	2,55
Enxofre	2,1	6,11	6,12	5,13	5,14
Total	1,095	273,01	273,49	311,27	311,27

Nas Figura 4.1 vê-se os ingredientes do Composto 2 separados após a pesagem, anteriormente ao processamento em misturador de câmara fechada.



Figura 4.1 – Ingredientes do Composto 2 após a pesagem. Borracha natural (1), negro de fumo (2), agente de cura/enxofre (3), ativador de cura/óxido de zinco (4), antioxidante/6PPD (5), acelerador/MBTS (6), ativador de cura/ácido esteárico (7), antiozonante/TMQ (8).

A adição dos agentes de cura e dos aceleradores foi feita em misturador aberto de cilindros da marca *COPÉ*, dando pré-forma de chapas para os compostos não vulcanizados e evitando a cura precoce da borracha. O equipamento utilizado pode ser visto na Figura 4.4. O processamento da borracha pode ser visto na Figura 4.5. Nessa etapa o composto é laminado com distância entre cilindros de aproximadamente 2mm e dobrado sobre si para homogeneização final da mistura com os agentes de cura e aceleradores.

Após a etapa de homogeneização, a mistura está pronta para ser prensada e vulcanizada, ganhando forma e propriedades mecânicas de elasticidade já conhecidas da borracha. Para tanto, faz-se necessário a retirada das propriedades de cura do composto, para que se possam prever os tempos e temperaturas para vulcanização do artefato de borracha.



Figura 4.2 – *HAAKE* da *Polylab System* utilizada para o processamento dos compostos.



Figura 4.3 – Câmara de mistura do *HAAKE* da *Polylab System* utilizada para o processamento dos compostos à esquerda e detalhe dos rotores do tipo tangencial à direita.



Figura 4.4 – Misturador aberto de cilindros *COPÉ* .



Figura 4.5 - Processamento da borracha no misturador aberto.

4.3 Propriedades de Cura

Para determinação das propriedades de cura, foi utilizado o reômetro RPA2000 fabricado pela *Alpha Technologies* localizado no Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros. Optou-se pela análise de amostras em três diferentes temperaturas, mantendo os dados de deformação e de frequência de oscilação constantes em $0,5^\circ$ e 100cpm (ciclos por minuto), respectivamente. Tabela 4.3 apresenta as temperaturas e parâmetros do equipamento além do tempo de vulcanização para cada amostra.

Tabela 4.3 – Parâmetros de entrada das amostras no reômetro com frequência de oscilação de 100cpm e deformação de $0,5^\circ$.

Parâmetro	Temperatura [°C]	Tempo [min]
Composto 1	140	40
	160	30
	180	20
Composto 2	140	40
	160	30
	180	20

A opção de temperaturas entre 140°C e 180°C foi feita por serem valores usuais na indústria para vulcanização de borrachas espessas, apresentando também sinais de reversão de cura e degradação de propriedades, críticos para esse processo. A realização de ensaios em mais de uma temperatura fez-se necessária para o cálculo de energia de ativação, que possibilita o cálculo de previsão de cura não isotérmica.

Os corpos de prova foram cortados em tamanho padrão com espessura mínima de 6mm e máxima de 16mm com volume máximo de 4,8cm³, conforme especificado pelo fabricante do equipamento. O diâmetro do corpo de prova é fixo, determinado pela faca do equipamento *Cutter 2000R* fabricado pela *Alpha Technologies*.

Após o corte dos corpos de prova, os mesmos foram colocados no reômetro para medição das propriedades de cura dos compostos. Os ensaios são realizados nos parâmetros dados pela Tabela 4.3, com procedimentos normatizados [ASTM D5289, 2017]. As imagens do equipamento e dos corpos de prova podem ser vistas na Figura 4.6. Os corpos de prova antes e depois da vulcanização podem ser vistos na Figura 4.7.

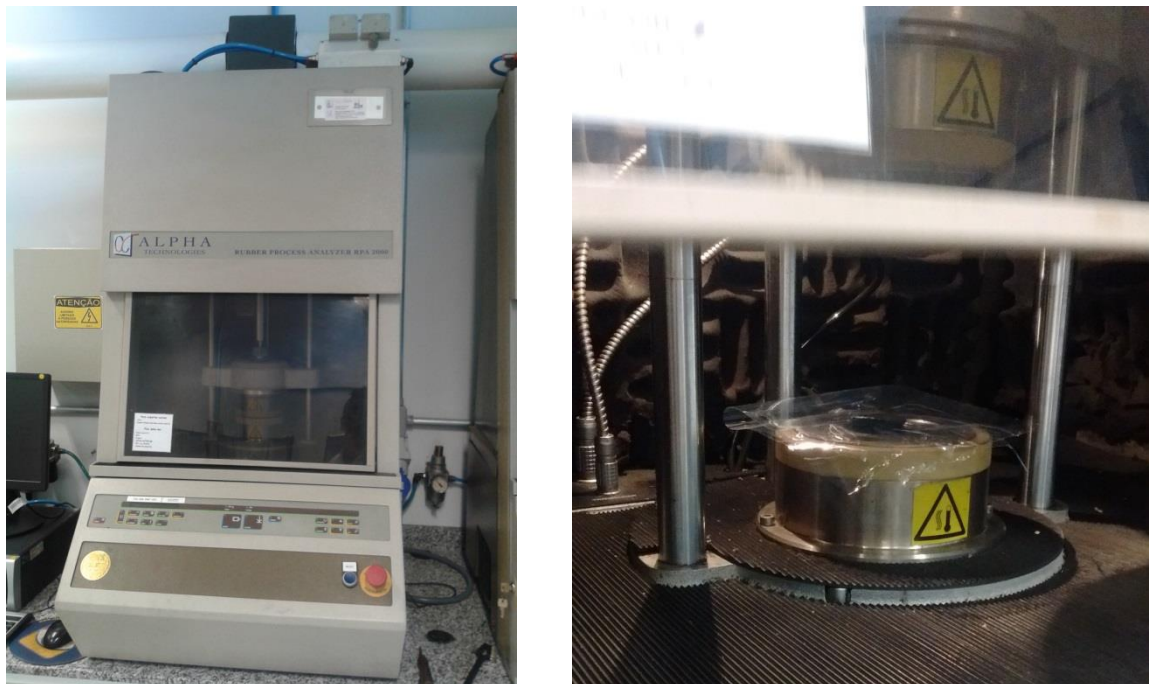


Figura 4.6 – Reômetro *RPA2000* utilizado na medição das propriedades de vulcanização da borracha (esquerda). Detalhe do corpo de prova inserido na cavidade no momento do fechamento e início do ensaio (direita).



Figura 4.7 – Corpo de prova para medição de propriedades reométricas não vulcanizado (esquerda) e vulcanizado (direita).

Os resultados das vulcanizações nas diferentes temperaturas são apresentados na Seção 5.1, após tratamento computacional do resultado para ambos os compostos.

4.4 Propriedades Térmicas

As propriedades térmicas do material foram medidas para possibilitar a simulação térmica transiente pelo método dos elementos finitos, que tem como parâmetros de entrada os valores de capacidade térmica (C_p) e coeficiente de condutividade térmica (k). Essas medições viabilizam a previsão do histórico de temperaturas do elastômero dentro do molde, tornando possível prever o percentual de cura em cada região da borracha.

As medições dos parâmetros térmicos foram feitas através do equipamento DSC (*Differential Scanning Calorimeter*) fabricado pela *TA Instruments*, localizado no laboratório do Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros. O equipamento pode ser visto na Figura 4.8.

O equipamento teve previamente calibrado sua temperatura usando como referência o ponto de fusão do índio e corrigindo sua temperatura de fusão com a temperatura medida, em taxa de aquecimento controlada de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Para calibração da capacidade foi realizada a medição de um corpo de prova de safira calibrado, na temperatura de interesse de 45°C com amplitude de $\pm 0,5^\circ\text{C}$, período de 80 segundos e frequência de $12,5\text{mHz}$. Os procedimentos de calibração do equipamento, de ensaio e de cálculo das propriedades térmicas seguem a respectiva norma [ASTM E1952, 2011].



Figura 4.8 – Equipamento DSC (Differential Scanning Calorimeter) para medição de propriedades térmicas das borrachas.

Para o cálculo da capacidade térmica do material (C_p) e da condutividade térmica (k), após a calibração da temperatura e da capacidade térmica, foram calculadas as constantes de calibração do equipamento através de padrões de poliestireno (PS) e acrílico (PMMA) com valores conhecidos de massa, dimensões, condutividade térmica e capacidade térmica. Utilizaram-se dois corpos de prova diferentes de cada material, um de 3,5mm, chamado doravante de corpo de prova espesso e um de 0,4mm, denominado corpo de prova fino. Assim, determina-se a condutividade térmica observada através da Equação (4.1):

$$k_0 = \frac{8LC^2}{C_p m d^2 P} \quad (4.1)$$

Onde L é a altura da amostra, C é a capacidade térmica aparente medida pelo equipamento, C_p é a capacidade térmica da amostra, m é a massa da amostra espessa, d é o diâmetro da amostra espessa, e P é o período de medição do equipamento.

O cálculo da constante de calibração (D) do equipamento é dado pela Equação (4.2).

$$D = (k_0 k_r)^2 - k_r \quad (4.2)$$

Onde k_r é o valor de referência da condutividade térmica para o padrão testado. Assim, a constante de calibração é utilizada para corrigir os valores medidos em outros polímeros através da calibração utilizada para o poliestireno. Com isso, pode-se calcular o valor de condutividade térmica para as amostras de PMMA, comparando com o padrão e avaliando o percentual de erro. A condutividade térmica é calculada pela equação:

$$k = \frac{(k_0 - 2D + (k_0^2 - 4Dk_0))}{2} \quad (4.3)$$

Onde k é a condutividade térmica calculada. Como critério de performance é sugerido que o erro seja menor de 10% para os valores de condutividade térmica medidos para o padrão de PMMA para o método utilizado ser aceito [ASTM E1952, 2011].

Após a calibração completa foram feitas as medições de k e C_p para os corpos de prova de borracha. Os corpos de prova são previamente vulcanizados à temperatura de 140°C, prensados em molde à 10bar, utilizando um molde de compressão com dimensões padrão dos corpos de prova de 6,3mm de diâmetro, 0,4mm de espessura para as amostras finas e 3,5mm de espessura para as amostras espessas. O tempo utilizado para vulcanização é equivalente ao $t_{90} + 2\text{min}$ (tempo em que o torque atinge 90% do torque máximo + 2 minutos), para garantir que o corpo de prova esteja próximo do ótimo de vulcanização. Por fim, resfriaram-se as amostras em água com gelo para que o processo de vulcanização fosse interrompido instantaneamente, não havendo cura na fase de resfriamento do corpo de prova. O molde de vulcanização e os corpos de prova podem ser vistos na Figura 4.9.

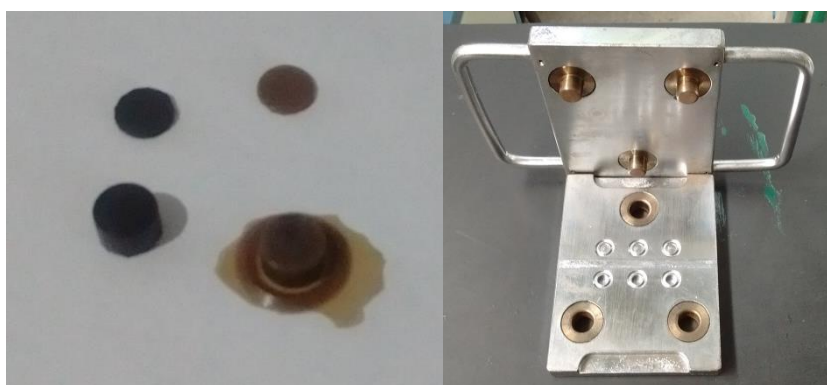


Figura 4.9 – Corpos de prova para medição de propriedades térmicas da borracha (esquerda) e molde para vulcanização por compressão (direita).

Os resultados da medição e calibração das propriedades térmicas são apresentados na Seção 5.5 Propriedades Térmicas, após tratamento numérico das mesmas.

4.5 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas foram determinadas para o estudo dos esforços em serviço sofridos por peças espessas mal vulcanizadas. Com isso, escolheram-se percentuais de cura a partir de 60% para possibilitar a discretização das propriedades mecânicas em três diferentes percentuais. Com esse experimento, fez-se possível a divisão dos percentuais de cura diferentes em regiões com propriedades mecânicas coerentes com seu grau de cura, podendo assim estudar seus efeitos em peças de engenharia.

A determinação das propriedades mecânicas dos compostos foi feita conforme norma [ASTM D412-15a, 2015], com corpos de prova do tipo C, retirados de placas vulcanizadas com espessura de $2,0 \pm 0,2$ mm, condicionados em sala climatizada por 24h, na temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $50 \pm 5\%$.

As placas para determinação das propriedades mecânicas foram vulcanizadas conforme norma [ASTM D3182-15a, 2015] em uma prensa com aquecimento do modelo *Collin P500P*. Para determinação das propriedades dos compostos com diferentes percentuais de vulcanização, calculou-se conforme os dados reométricos de cada borracha o tempo necessário para cada percentual de vulcanização. A Tabela 4.4 apresenta os tempos e percentuais de cura para cada composto vulcanizado a 140°C .

Tabela 4.4 – Tempo de cura a 140°C e percentuais de vulcanização escolhidos para a avaliação das propriedades mecânicas.

Cura [%]	Tempo [s]	Tempo [s]
	Composto 1	Composto 2
60	369	347
80	519	570
100	1084	1345

Após o tempo pré-selecionado, a pressão é retirada e as placas são rapidamente colocadas em um recipiente de água com gelo, para que cesse o processo de reticulação. Para

garantir as condições de temperatura de vulcanização, os moldes são deixados por 30 minutos em aquecimento na prensa até que atinjam condição isotérmica a 140°C para então inserir o elastômero e efetuar a vulcanização. A vulcanização ocorre com pressão de 20bar aplicada sobre o molde. O equipamento utilizado para cura das placas pode ser visto na Figura 4.10.



Figura 4.10 – Prensa *Collin P500P* utilizada para vulcanização das placas para ensaio de tração.

A Figura 4.11 apresenta as placas vulcanizadas com diferentes percentuais de cura, apresentando escurecimento nas placas sem adição de negro de fumo, caracterizando os compostos com maior percentual de cura pela coloração mais escura para o mesmo composto.

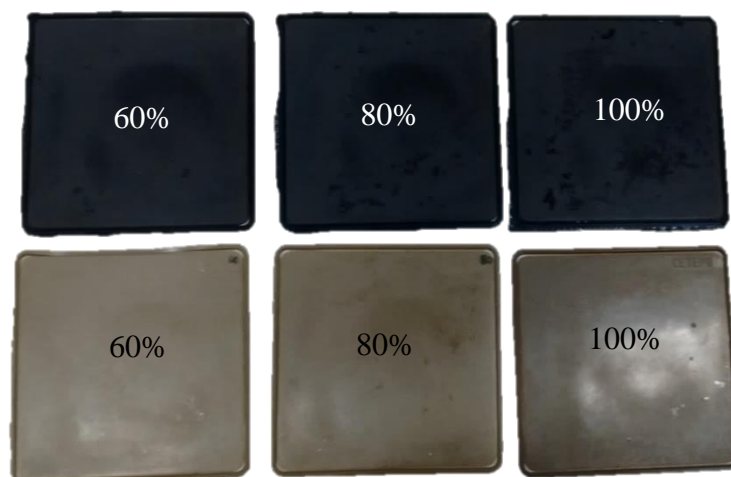


Figura 4.11 – Corpos de prova do Composto 1 (abaixo) e Composto 2 (acima) com 60%, 80% e 100% de cura da esquerda para direita respectivamente. Detalhe para alteração de coloração no Composto 1, apresentando escurecimento com o aumento do percentual de cura.

Os corpos de prova foram cortados em uma prensa pneumática com faca de corte na forma dos corpos de prova tipo C [ASTM D412-15a, 2015], disponível do laboratório físico do Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros. O equipamento utilizado pode ser visto na Figura 4.12.

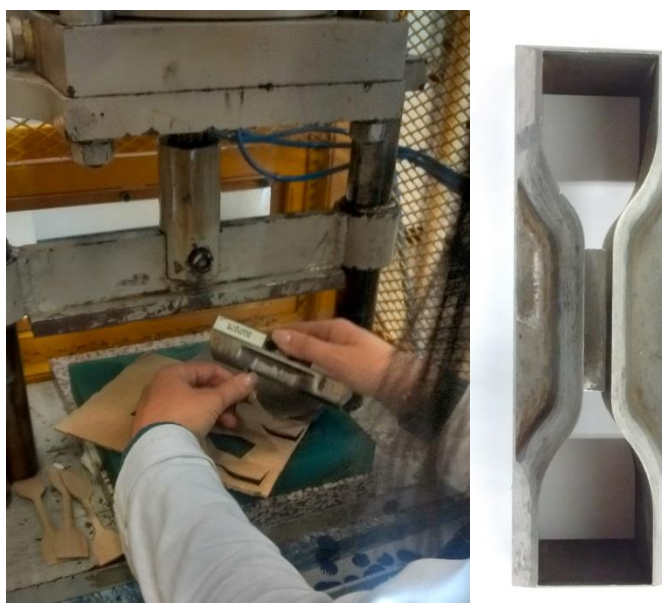


Figura 4.12 – Corte dos corpos de prova para ensaio de tração e de dureza (esquerda) e faca de corte ASTM D412 tipo C [ASTM D412-15a, 2015].

Os ensaios de dureza foram realizados conforme norma [ASTM D2240-15, 2015], fazendo uso da região fora da área útil para o ensaio de tração. O ensaio é realizado para medição de dureza Shore A, com tempo de medição de 1s por ponto, em cinco diferentes pontos na área de agarre dos corpos de prova para ensaio de tração, com espessura mínima de 6mm. Para tanto, foram empilhadas 3 camadas de corpos de prova para atingir a espessura necessária, sendo feita a medição de espessura conforme a Figura 4.13, com micrômetro *Tesa*, modelo *Digico 10*, medido em base plana fabricada pela *Mitutoyo*.



Figura 4.13 – Micrômetro para medição de espessura.

O ensaio de dureza foi realizado em durômetro *Bareiss*, modelo *BS6III*, cujo aparato de medição é apresentado na Figura 4.14.



Figura 4.14 – Equipamento para medição de dureza Shore A.

Por fim, para os ensaios de tração, efetuou-se a medição das espessuras dos corpos de prova com o mesmo equipamento apresentado na Figura 4.13, medindo-se a espessura no início, meio e fim da área útil, sendo utilizada a mediana das espessuras para o cálculo de tensão durante o ensaio. Os corpos de prova cortados e identificados são apresentados na Figura 4.15.

Os ensaios de tração foram executados em uma máquina universal de ensaios *EMIC*, linha *DL*, utilizando célula de carga de 1kN disponível do laboratório físico do Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros. O equipamento de ensaio pode ser visto na Figura 4.16. Os ensaios são efetuados para ambas as borrachas, com percentuais de cura de 60%, 80% e 100%, com 5 corpos de prova de cada percentual para cada composto. Os resultados e dados do material sobre os ensaios apresentados são comentados na Seção 5.6.

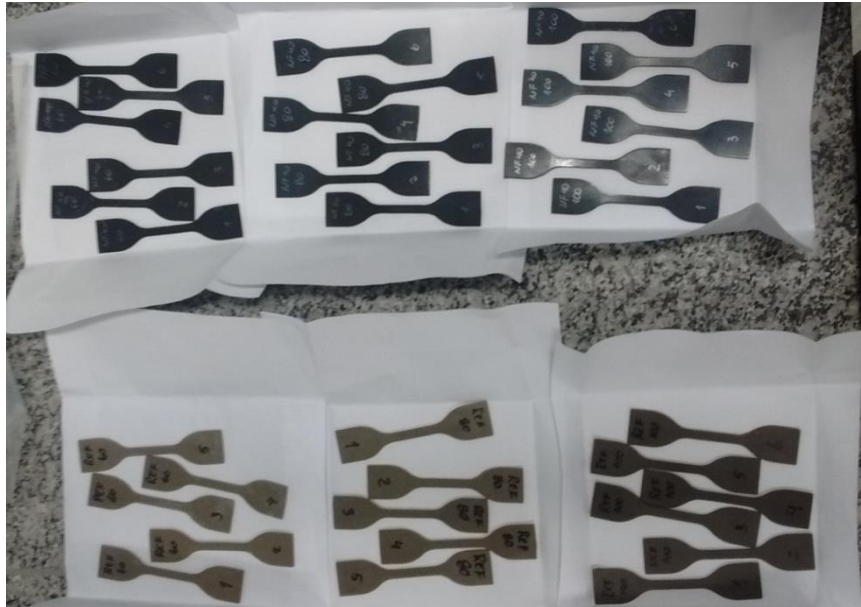


Figura 4.15 – Corpos de prova para ensaio de tração [ASTM D412-15a, 2015]. Composto 1 (acima) e Composto 2 (abaixo) com 60%, 80% e 100% de cura respectivamente.

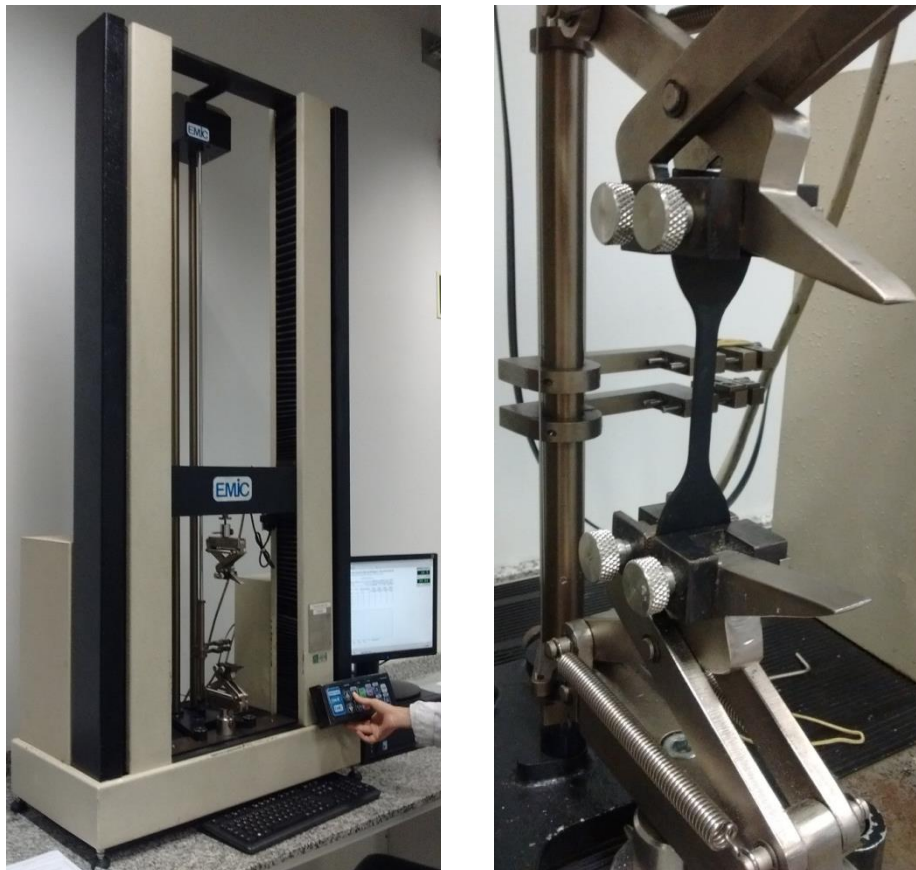


Figura 4.16 – Máquina universal de ensaios (esquerda) e corpo de prova posicionado para ensaio (direita).

5 PROCEDIMENTO NUMÉRICO

5.1 Propriedades de Cura

Através do método experimental apresentado na Seção 4.3, foi feita a avaliação das propriedades de cura dos dois compostos já apresentados previamente. Nesse capítulo são apresentados os resultados do procedimento experimental após tratamento numérico.

Cada composto apresenta uma curva reométrica para cada temperatura e tempo de vulcanização pré-estabelecido na Tabela 4.3. A Figura 5.1 e Figura 5.2 apresentam as curvas de cura por tempo do Composto 1 e do Composto 2 respectivamente.

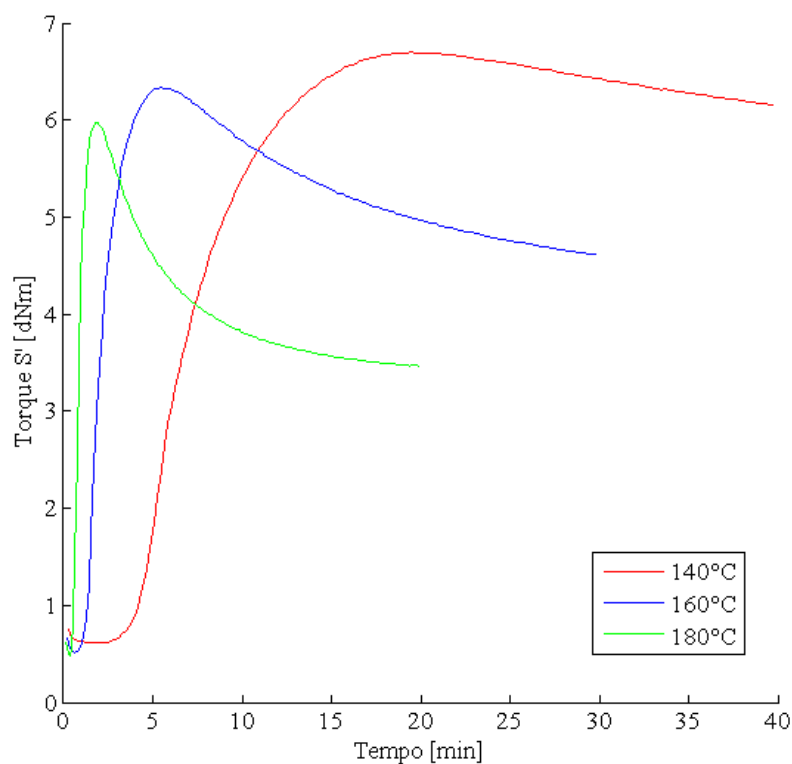


Figura 5.1 – Curva de torque por tempo para as temperaturas de vulcanização de 140°C, 160°C e 180°C no Composto 1.

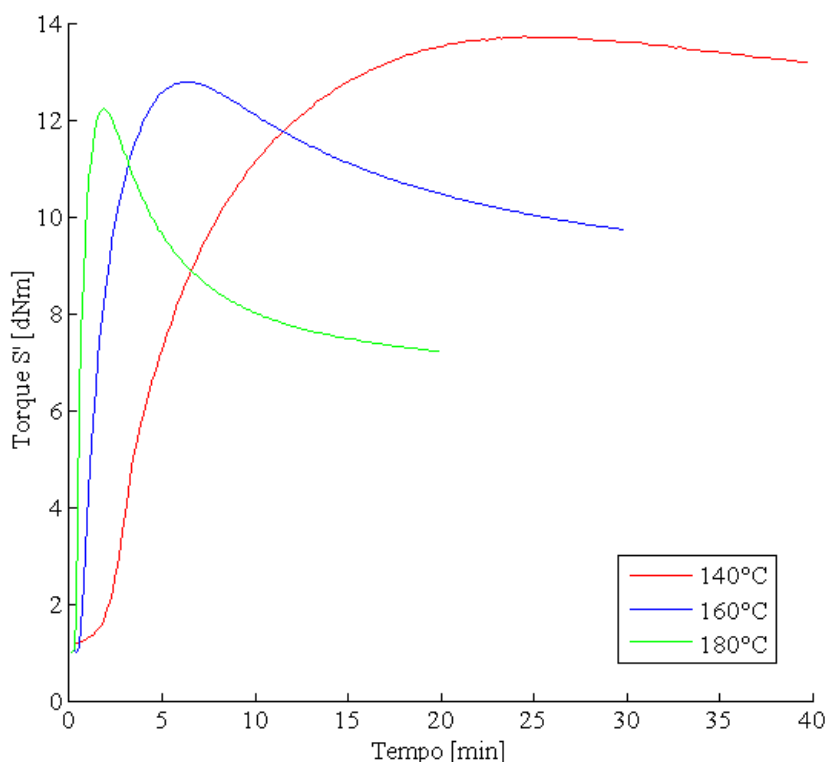


Figura 5.2 - Curva de torque por tempo para as temperaturas de vulcanização de 140°C, 160°C e 180°C no Composto 2.

Percebe-se, como esperado, que há uma taxa de cura muito maior nas amostras com maior temperatura de vulcanização, fazendo com que a reticulação ocorra de forma mais rápida nesses casos. Há também uma correlação direta da temperatura de cura com o nível de reversão que ocorre durante a pós-cura, evidenciando que quanto mais rápida ocorre a reticulação, maior será a degradação de propriedades para a pós-cura. Esse fato explica-se pela maior formação de ligações polissulfídicas, que são as mais suscetíveis à degradação, enquanto a vulcanização em temperaturas mais baixas forma um número maior de ligações mono e dissulfídicas, que sofrem menos degradação pela temperatura. Dessa forma, tem-se que para relativas baixas temperaturas, consegue-se atingir bons níveis de cura sem grandes reversões, porém com custo energético alto, uma vez que o tempo de vulcanização é consideravelmente maior.

Por fim, a retirada de propriedades de cura em diferentes temperaturas possibilita a retirada de dados de energia de ativação, que viabilizam a previsão de cura não isotérmica.

Para isso, torna-se necessário a análise das curvas de cura normalizadas, nesse caso uma escala percentual, que será vista na próxima seção.

5.2 Normalização das Propriedades de Cura

Para uma melhor visualização dos níveis de cura, e comparação de propriedades em diferentes temperaturas, normalizou-se o nível de vulcanização pela Equação (3.1), sendo o nível zero correspondente à borracha não vulcanizada, e o nível 1 à borracha totalmente curada. As curvas de cura normalizadas são apresentadas nas Figura 5.3 e Figura 5.4.

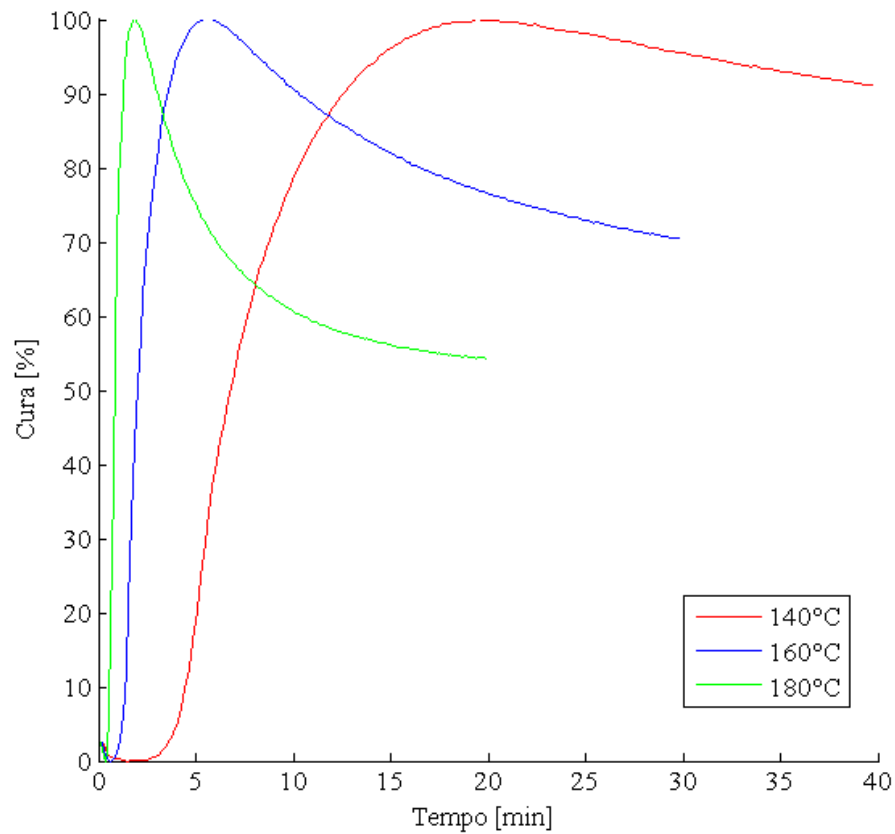


Figura 5.3 – Nível de cura normalizado para o Composto 1.

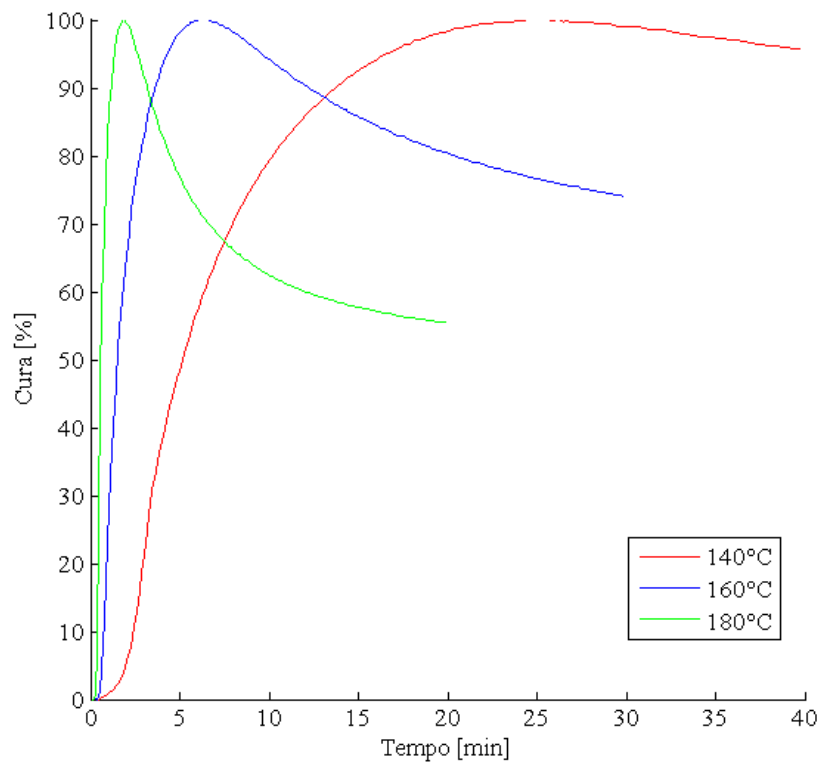


Figura 5.4 - Nível de cura normalizado para o Composto 2.

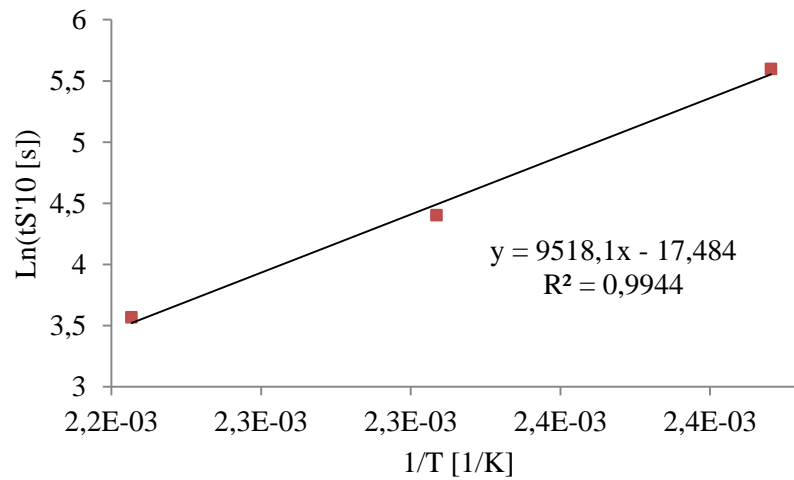
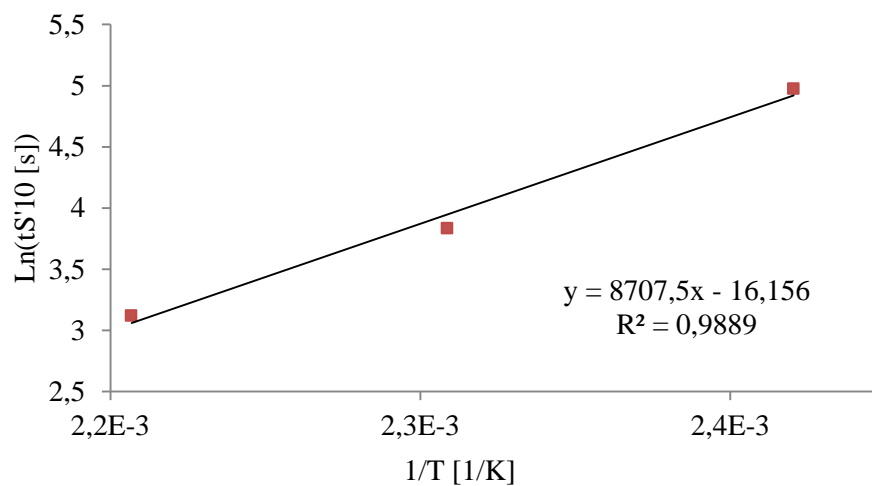
A partir do nível de cura normalizado, usando-se a teoria apresentada na Seção 3.1 de Cinética Química, tem-se que a energia de ativação é dada pelo logaritmo natural do tempo de indução de cura pela inverso da temperatura, onde a inclinação dessa reta equivale à energia de ativação (E_a).

Experimentalmente, pode-se definir o tempo de indução como o tempo necessário para que se atinja 1%, 2% ou 10% de vulcanização, variando de autor para autor [Ciullo e Hewitt, 1999; Ciesielski, 1999]. Neste trabalho escolheu-se usar o tempo de indução como o tempo necessário para que se atinja 10% de cura, logo, a Tabela 5.1 apresenta os dados de vulcanização. O gráfico da energia de ativação é dado pela Figura 5.5 e Figura 5.6.

Definida a energia de ativação, faz-se possível a previsão da cura em temperaturas diferentes das temperaturas medidas, possibilitando a previsão de cura em regime não isotérmico.

Tabela 5.1 – Tabela de dados reométricos para as diferentes temperaturas de vulcanização.

	Temperatura [°C]	S' min [dNm]	S' max [dNm]	t(S'10) [min]	t(S'90) [min]
Composto 1	140	0,61	6,702	4,49	12,58
	160	0,51	6,339	1,36	3,53
	180	0,485	5,977	1,035	5,428
Composto 2	140	1,172	13,72	2,41	13,71
	160	1,005	12,78	0,77	3,6
	180	0,971	12,23	0,377	1,14

Figura 5.5 - Gráfico do tempo de indução pelo inverso da temperatura, onde a inclinação equivale à energia de ativação da reação (E_a) para o composto 1.Figura 5.6 - Gráfico do tempo de indução pelo inverso da temperatura, onde a inclinação equivale à energia de ativação da reação (E_a) para o composto 2.

Logo, a energia de ativação (E_a) para os compostos 1 e 2 é equivalente à derivada das funções apresentadas na Figura 5.5 e Figura 5.6, sendo 9518,1 [J/mol] e 8707,5 [J/mol], respectivamente. Esses dados podem ser retirados de vulcanizações em apenas duas temperaturas, porém escolheu-se a verificação para três temperaturas, verificando o nível de correlação entre as diferentes temperaturas, demonstrando que nesse intervalo as energias de ativação são bem representadas por uma reta com essa inclinação, para esses compostos. A partir disso, é possível representar o nível de cura em diferentes temperaturas a partir de uma temperatura padrão.

5.3 Propriedades de Cura Equacionadas por Parte

O nível de cura do modelo proposto, equacionado por partes conforme Equação (3.22) é dado pela Figura 5.7 até Figura 5.12, nas temperaturas de 140°C, 160°C e 180°C respectivamente, para ambos os compostos.

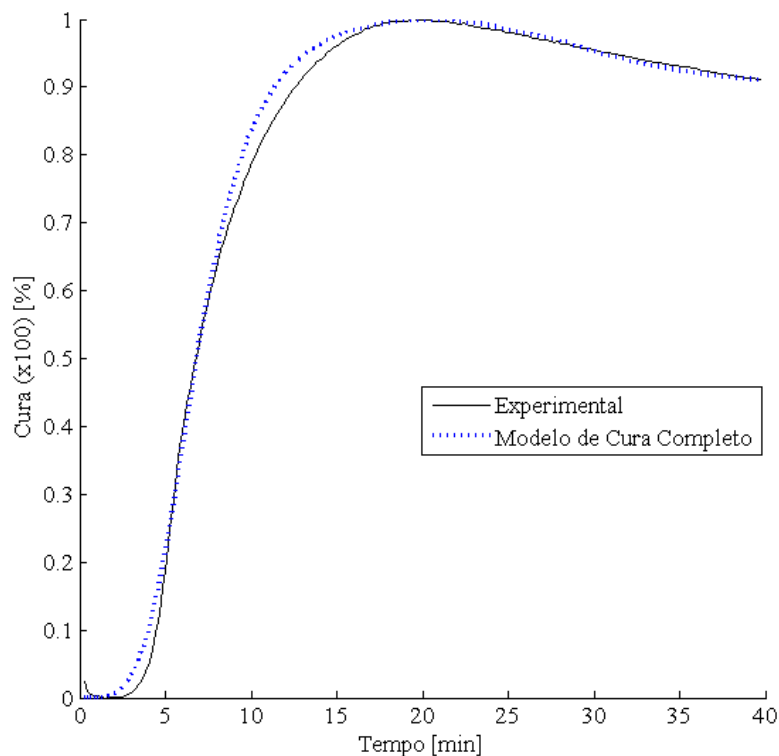


Figura 5.7 – Curva de cura experimental e modelo de cura equacionado por partes para o composto 1 na temperatura de 140°C.

Como forma de visualização, são plotadas as curvas do modelo definido por partes, onde o modelo completo de cura segue a curva 2 (Cura Equivalente) até 60% de cura, passando pela curva 3 (Cura Equivalente Corrigida) até atingir 100% de cura, entrando em fase de reversão pela curva 4 (Reversão de Cura) até 30% de degradação e finalmente atingindo a curva 5 (Reversão de Cura Corrigida) onde termina o processo de vulcanização.

O composto 1, através da Figura 5.7, apresenta uma correlação boa entre o modelo de cura completo definido por partes e os dados medidos experimentalmente. É observada uma pequena diferença até cerca de 20% de cura, voltando a oferecer uma diferença gráfica entre 80% e 90% do total de cura. Após atingir seu máximo de cura e entrar no campo de reversão a degradação da cura é muito próxima da experimental, não apresentando discrepâncias para isoterma a 140°C.

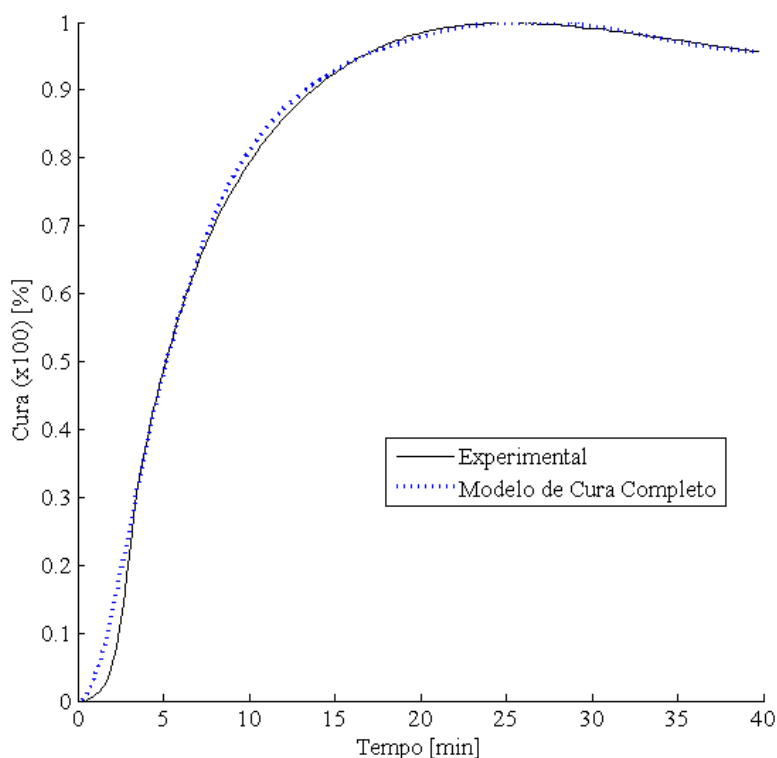


Figura 5.8 - Curva de cura experimental e modelo de cura equacionado por partes para o composto 2 na temperatura de 140°C.

O composto 2, através da Figura 5.8, apresenta uma correlação melhor que a borracha sem negro de fumo, exceto na fase inicial, até cerca de 20% de reticulação. O restante do

equacionamento apresenta-se muito próximo aos dados experimentais, tanto na fase de cura quanto na pós-cura para a temperatura isotérmica de 140°C.

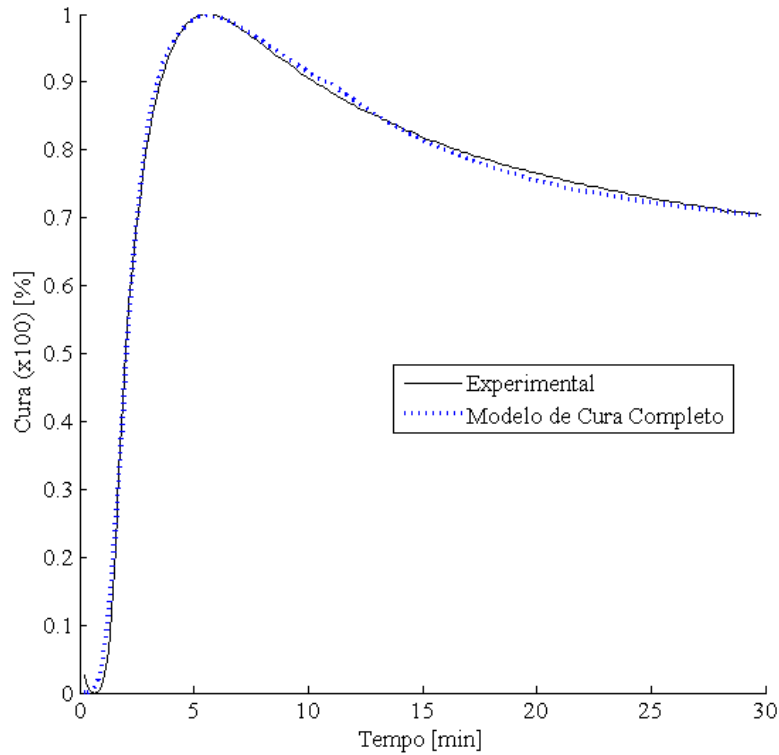


Figura 5.9 - Curva de cura experimental e modelo de cura equacionado por partes para o composto 1 na temperatura de 160°C.

O composto 1 na temperatura de 160°C apresenta uma proximidade com os dados experimentais em aproximadamente todo o modelo (Figura 5.9). Quando comparado à vulcanização à 140°C (Figura 5.7) apresenta menores discrepâncias nas regiões iniciais e finais de cura, apresentando pequenas diferenças no modelo de pós-cura, não visualizáveis no modelo anterior.

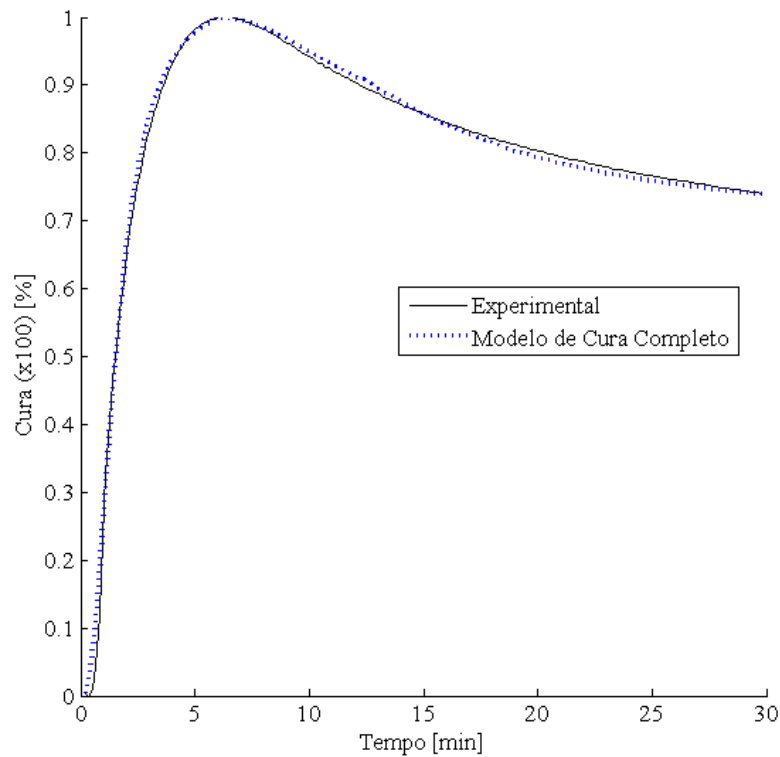


Figura 5.10 - Curva de cura experimental e modelo de cura equacionado por partes para o composto 2 na temperatura de 160°C.

O composto 2 na temperatura de 160°C apresenta uma proximidade com os dados experimentais em aproximadamente todo o modelo (Figura 5.10), com um melhor ajuste de curva que na temperatura de 140°C. Quando comparado à borracha sem negro de fumo, vulcanizada também a 160°C (Figura 5.9) apresenta um ajuste muito próximo e com poucas diferenças entre modelo e experimento.

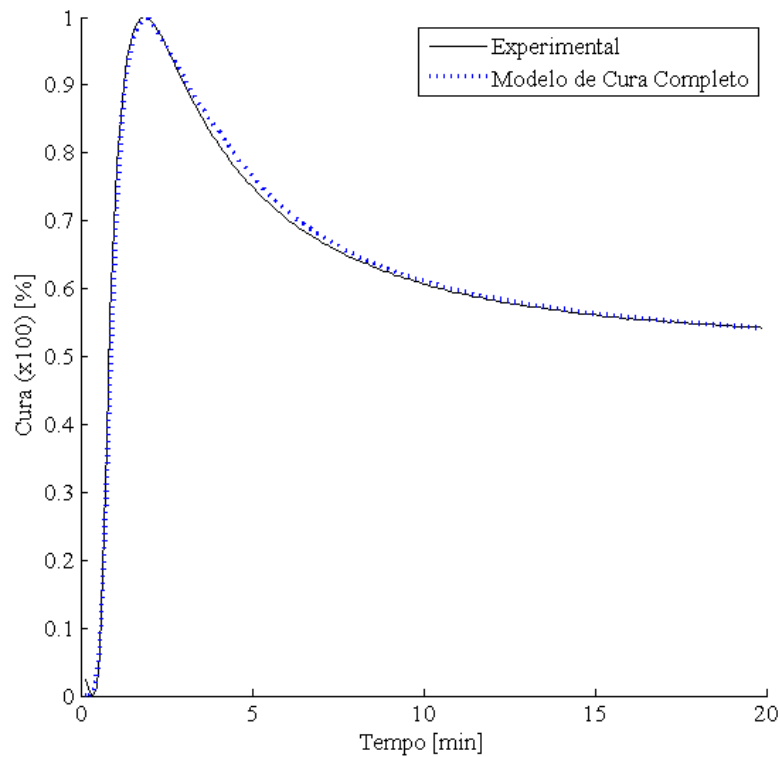


Figura 5.11 - Curva de cura experimental e modelo de cura equacionado por partes para o composto 1 na temperatura de 180°C.

Na temperatura de 180°C, o composto 1 apresenta o modelo de cura próximo ao experimental, diferindo levemente no modelo de pós-cura, como pode ser visto na Figura 5.11. Quando comparado às curvas para 140°C e 160°C, Figura 5.7 e Figura 5.9, apresentam melhores resultados em cura e uma leve discrepância em pós-cura, sendo todos os resultados comparáveis entre si e visualmente próximos.

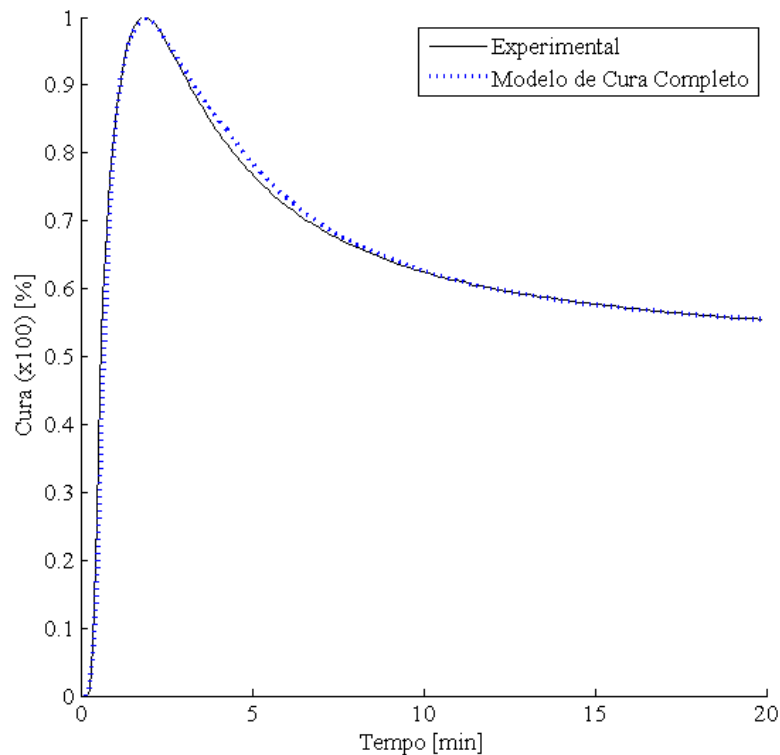


Figura 5.12 - Curva de cura experimental e modelo de cura equacionado por partes para o composto 2 na temperatura de 180°C.

Na temperatura de 180°C, o composto 2 apresenta o modelo de cura próximo ao experimental, diferindo levemente no modelo de pós-cura, como pode ser visto na Figura 5.12. Quando comparado às curvas para 140°C e 160°C, Figura 5.8 e Figura 5.10, apresentam resultados em cura e uma leve discrepância em pós-cura, sendo os resultados comparáveis entre si.

Dessa forma, é possível fazer a previsão de cura em diferentes temperaturas, com baixos erros envolvidos na análise, que serão mostrados na próxima seção.

5.4 Avaliação do Erro na Previsão de Cura

Extraindo-se o erro entre o modelo proposto e os dados experimentais, definido como o módulo do percentual de cura no modelo proposto diminuído do percentual de cura obtido experimentalmente, tem-se que o erro para o composto 1 e 2 são dados pela Figura 5.13 e Figura 5.14, respectivamente.

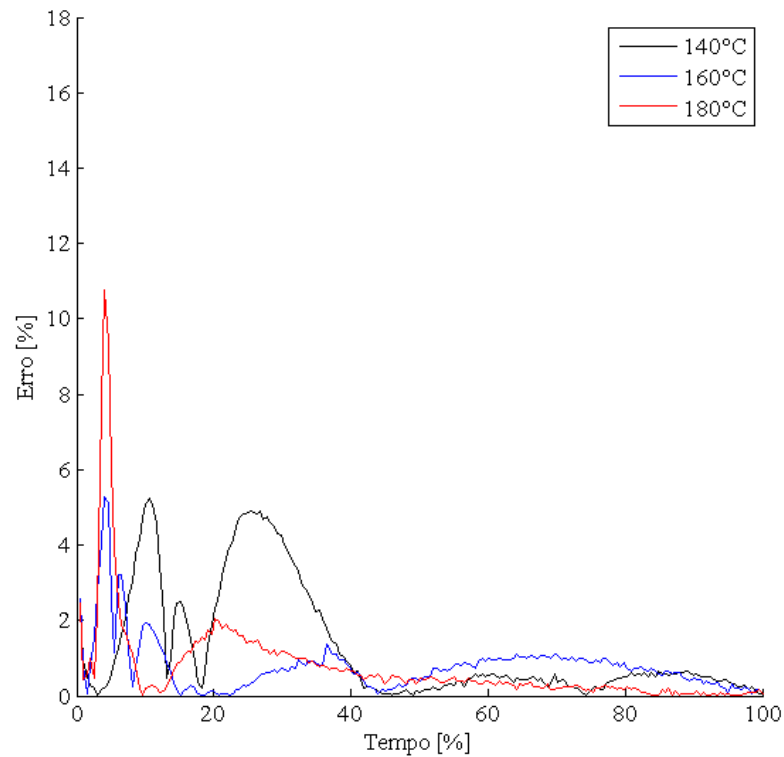


Figura 5.13 – Erro percentual entre modelo de cura completo e dados experimentais para as temperaturas de 140°C , 160°C e 180°C para o composto 1.

Através do cálculo percentual de erro, percebe-se que o composto 1 apresenta menores erros máximos que o composto 2, em torno de 10% e 17% respectivamente. Os máximos erros ocorrem em todos os casos nos momentos iniciais de cura, até 10% do tempo, mantendo-se abaixo de 6% até a metade da vulcanização e reduzindo-se a menos de 2% do meio ao final do processo para o composto 1. Para o composto 2, o início do processo apresenta erros de até 17% para aproximadamente 10% do tempo, reduzindo-se para menos de 2% no restante da vulcanização. Pode-se observar que na fase de pós cura os erros são menores que 2% para ambas as borrachas, diferindo-se do fenômeno de cura pelo fato de não haver período de indução, reduzindo as fontes de erro para o modelo.

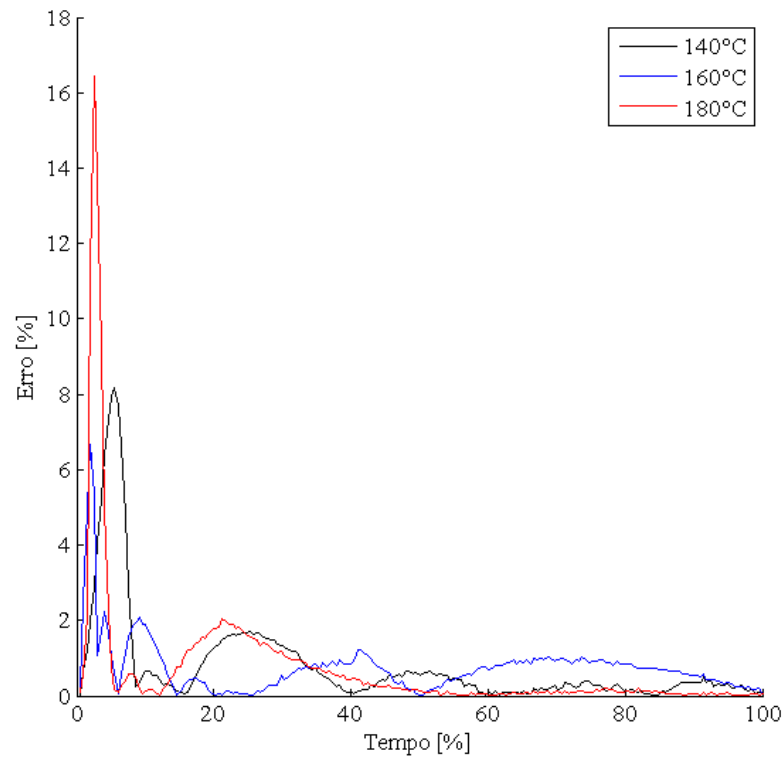


Figura 5.14 – Erro percentual entre modelo de cura completo e dados experimentais para as temperaturas de 140°C , 160°C e 180°C para o composto 2.

Para as fases de indução de cura, os maiores gradientes apresentados pelas temperaturas mais altas tendem a maiores valores de erro. Pode-se perceber que para ambos os casos, a temperatura de 180°C apresentou os maiores erros, porém para o composto 2 a temperatura de 140°C apresentou seu máximo erro levemente superior ao da temperatura de 160°C.

Assim, o modelo apresenta erros menores de 17% para a temperatura de 180°C, e menores de 9% para temperaturas de 160°C e 140°C para ambas as borrachas estudadas, apresentando em geral menores erros para o composto sem negro de fumo. Dessa forma, pode-se partir para o uso dos modelos não isotérmicos utilizando-se do conceito de divisão de modelos em um conjunto finito de modelos isotérmicos para prever ponto a ponto a cura gradual de peças espessas, como apresentado nas seções anteriores.

5.5 Propriedades Térmicas

As propriedades térmicas de ambas as borrachas foram medidas conforme os procedimentos apresentados na Seção 4.4. As propriedades foram medidas para uma temperatura de 45°C, utilizando período de medição de 80s. A calibração conforme a norma ASTM E1952 [ASTM E1952-17, 2017] foi feita utilizando um padrão de poliestireno (PS) e um padrão de acrílico (PMMA). Os erros calculados para medição de condutividade térmica foram de 3,63%, enquanto os erros referentes ao calor específico ficaram em torno de 0,66% para o padrão de PS e PMMA. Utilizando-se da constante de calibração definida para os padrões de PS e PMMA, pode-se calcular o calor específico (C_p) e a condutividade térmica (k) de ambas as borrachas, sendo apresentado na Tabela 5.2 os dados do ensaio.

Tabela 5.2 – Dados de capacidade térmica aparente (C), capacidade térmica específica (C_p), condutividade térmica observada (k_o) e condutividade térmica corrigida (k) para ambos os materiais na temperatura de 45°C.

	C [mJ/K]	C_p [J/gK]	k_o [W/mK]	k [W/mK]
Composto 1	55,87	1,929	0,140	0,121
Composto 2	70,44	1,649	0,221	0,202

Conforme o esperado, o composto 2 apresentou maior condutividade térmica, uma vez que esse possui carga de negro de fumo, que adiciona propriedades de condutividade térmica maiores que a borracha sozinha. Com isso, têm-se os dados necessários para a inserção do material fabricado na simulação térmica transiente de elementos finitos.

Por simplificação e pelo fato de ser um ensaio mais custoso que os demais, resolveu-se manter as propriedades de C_p e k constantes para toda faixa de temperatura. O método, porém, não limita-se ao uso de condutividade térmica e calor específico constantes, podendo ser também utilizado com esses parâmetros variáveis com a temperatura, visto que esse é um recurso presente em diversos softwares de elementos finitos.

Dessa forma, pode-se fazer a previsão do campo de temperaturas pelo método de elementos finitos para cada composto, além de avaliar a influência do negro de fumo no histórico de temperaturas.

5.6 Propriedades Mecânicas

A fim de caracterizar o material, foram realizados ensaios de dureza e de tração nos corpos de prova com diferentes percentuais de cura, seguindo os procedimentos citados na Seção 4.5. As medições dos ensaios de dureza podem ser vistas a partir da Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Medidas de dureza para os diferentes graus de vulcanização das amostras com e sem negro de fumo.

Shore A	C1-60	C1-80	C1-100	C2-60	C2-80	C2-100
1	28,6	34,0	38,1	53,1	57,1	61,6
2	28,9	33,5	38,3	53,4	57,4	61,3
3	29,2	34,2	38,0	52,4	56,7	61,3
4	28,7	33,5	37,6	52,9	58,1	61,1
5	29,5	33,3	37,9	53,1	57,5	61,4
Média	29,0	33,7	38,0	53,0	57,4	61,3
Mediana	28,9	33,5	38,0	53,1	57,4	61,3
Desvio Padrão	0,4	0,4	0,3	0,4	0,5	0,2

A Tabela 5.3 apresenta os dados de dureza para o composto 1 (C1) e os compostos 2 (C2) nas faixas de vulcanização medidas de 60%, 80% e 100% de vulcanização. Pode-se perceber que há um acréscimo médio de cerca de 4 a 5 pontos em dureza Shore A quando o nível de vulcanização cresce de 60% para 80% e de 80% para 100% em ambos os materiais. A diferença nos valores de dureza é mantida, porém percentualmente o aumento é menos significativo no composto 2, onde o negro de fumo deixa o material com maior dureza.

Os ensaios de tração foram realizados em ao menos cinco corpos de prova de cada composto para cada nível de vulcanização. As curvas dos ensaios de tração podem ser vistas da Figura 5.15 até a Figura 5.20. A Tabela 5.4 até Tabela 5.9 apresentam os valores estatísticos de cada amostra, com a tensão máxima e alongamento máximo registrados no ensaio, bem como área da seção transversal do corpo de prova, módulos de elasticidade a 100% e 300% de deformação, média e desvios padrão para cada dado analisado. As medidas estatísticas são baseadas em uma distribuição t-Student com nível de confiança de 95%. Os dados de desvio padrão, média e mediana são calculados com os valores espúrios já excluídos.

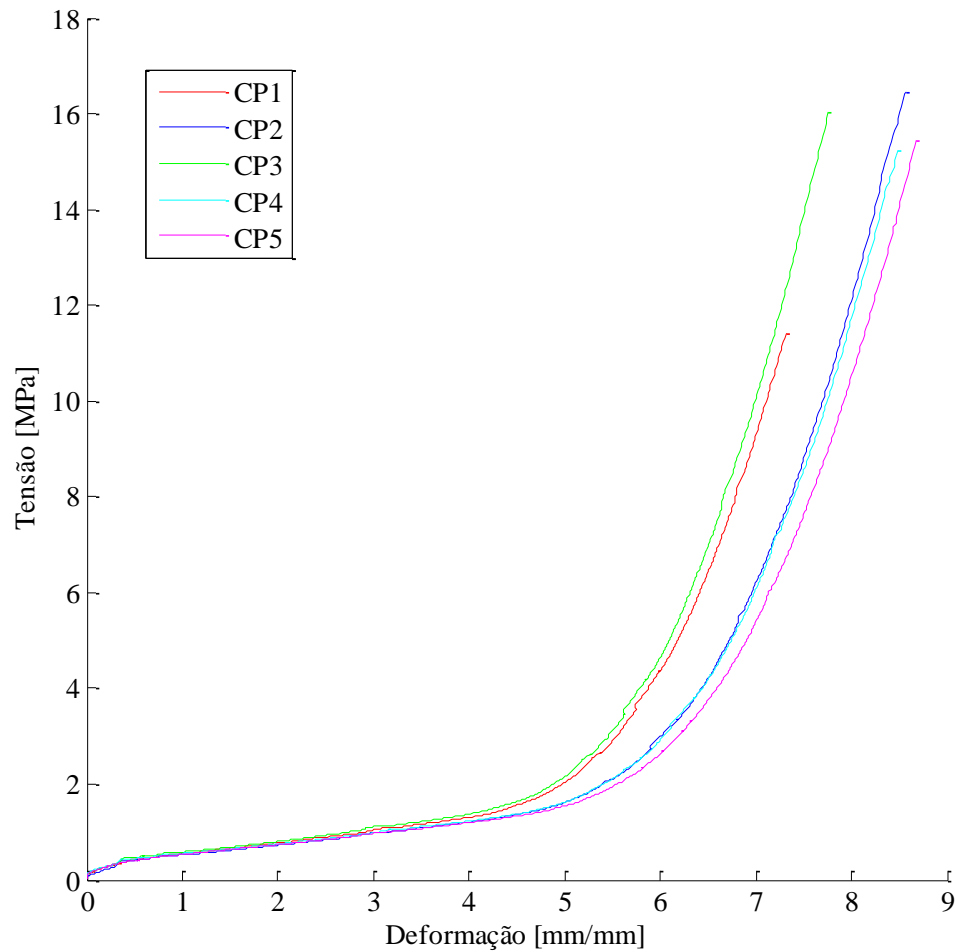


Figura 5.15 – Curvas de tensão por deformação para o composto 1 com 60% de reticulação.

Tabela 5.4 – Medidas de área, tensão máxima e alongamento máximo para o composto 1 com 60% de vulcanização.

	σ_{\max} [MPa]	ϵ_{\max} [%]	E(100%) [MPa]	E(300%) [MPa]
CP1	11,41	731,14	0,56	1,04
CP2	16,45	857,01	0,53	1,00
CP3	16,02	775,94	0,58	1,11
CP4	15,24	848,39	0,55	0,98
CP5	17,01	867,09	0,53	0,98
Mediana	16,24	847,00	0,54	0,99
Média	16,18	835,00	0,55	1,02
Desvio Padrão	0,74	40,11	0,02	0,06

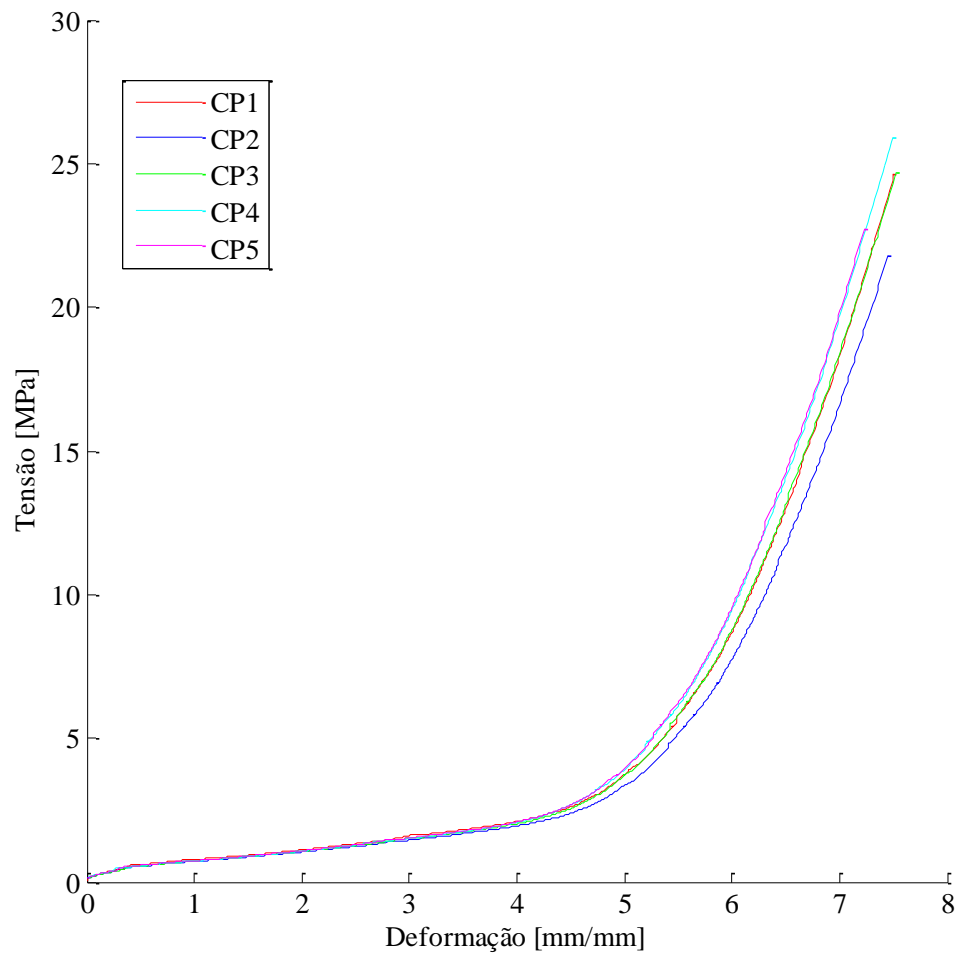


Figura 5.16 – Curvas de tensão por deformação para o composto 1 com 80% de reticulação.

Tabela 5.5 – Medidas de área, tensão máxima e alongamento máximo para o composto 1 com 80% de vulcanização.

	σ_{\max} [MPa]	ϵ_{\max} [%]	E(100%) [MPa]	E(300%) [MPa]
CP1	24,62	749,0	0,78	1,61
CP2	21,78	744,0	0,72	1,46
CP3	24,70	753,0	0,73	1,52
CP4	25,93	748,0	0,72	1,51
CP5	22,74	722,0	0,74	1,54
Mediana	24,62	748,00	0,73	1,52
Média	23,95	743,20	0,74	1,53
Desvio Padrão	1,67	12,28	0,02	0,05

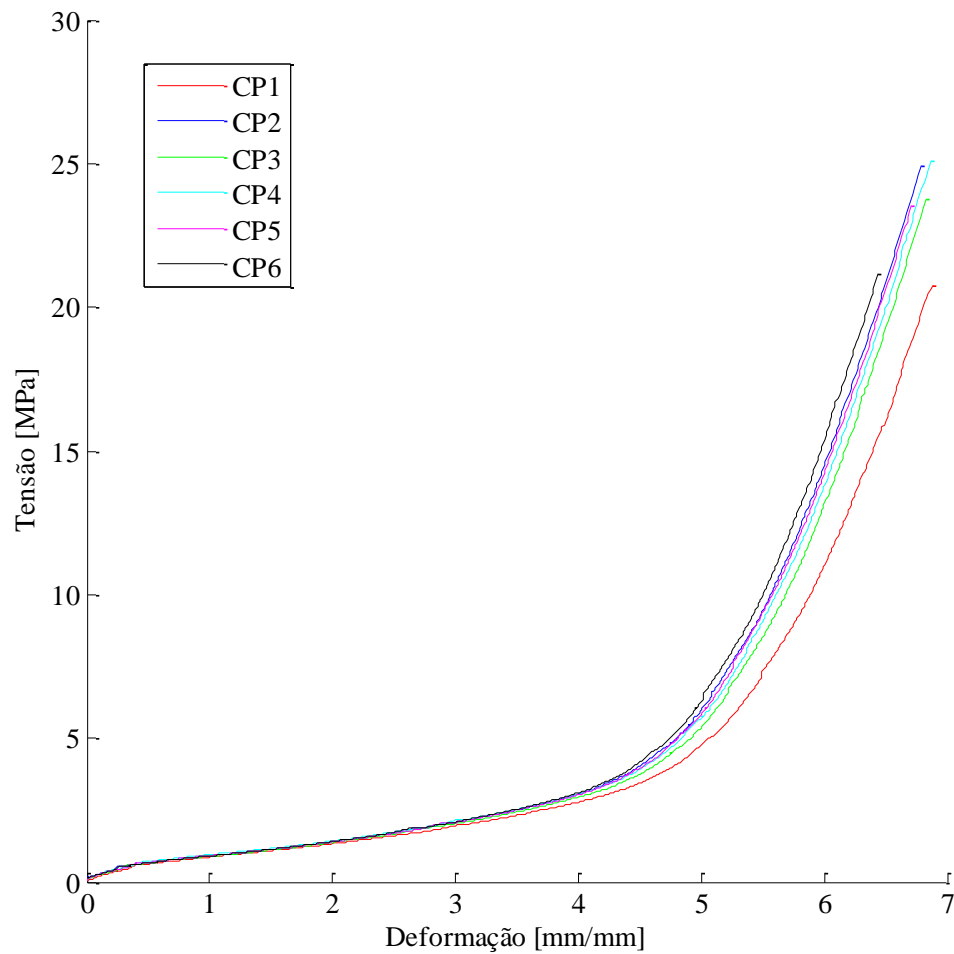


Figura 5.17 – Curvas de tensão por deformação para o composto 1 com 100% de reticulação.

Tabela 5.6 – Medidas de área, tensão máxima e alongamento máximo para o composto 1 com 100% de vulcanização.

	σ_{\max} [MPa]	ϵ_{\max} [%]	E(100%) [MPa]	E(300%) [MPa]
CP1	20,78	750,0	0,87	1,96
CP2	24,96	679,0	0,90	2,07
CP3	23,78	753,0	0,89	2,03
CP4	25,13	687,0	0,95	2,15
CP5	23,53	671,0	0,91	2,07
CP6	21,15	643,0	0,90	2,09
Mediana	23,66	683,00	0,90	2,07
Média	23,22	697,17	0,90	2,06
Desvio Padrão	1,86	44,63	0,03	0,06

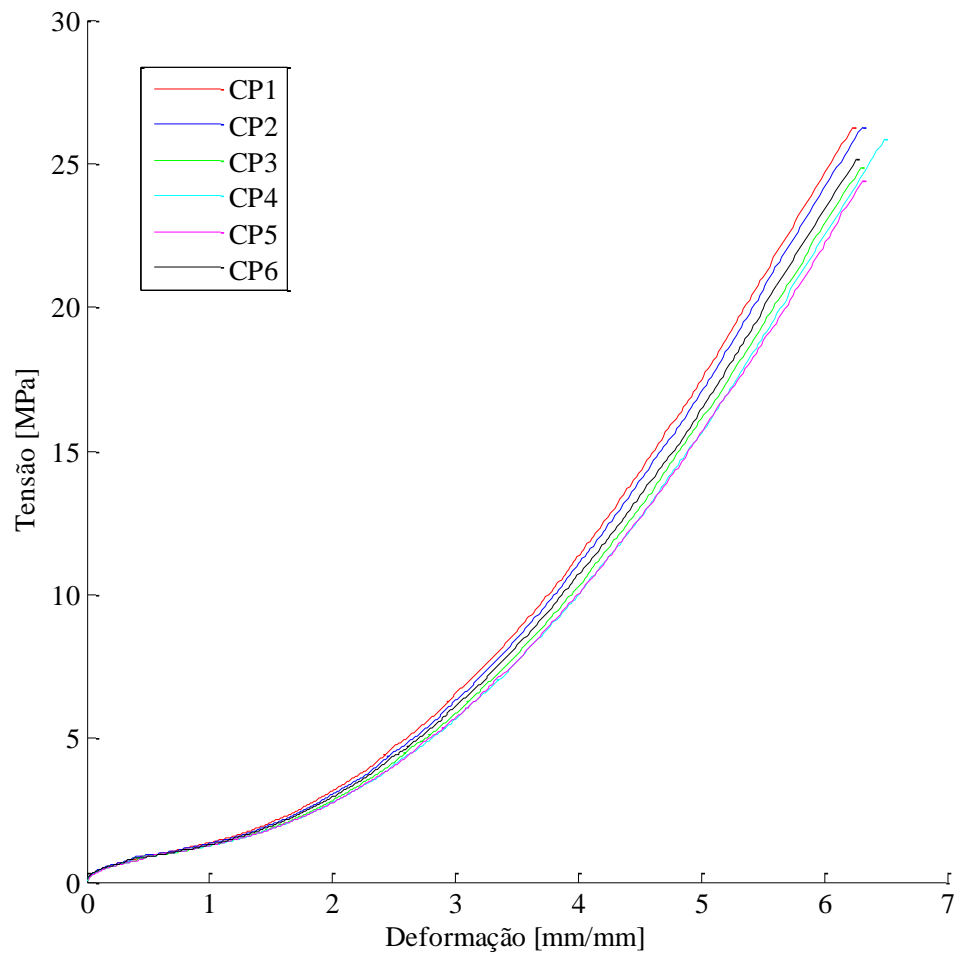


Figura 5.18 – Curvas de tensão por deformação para o composto 2 com 60% de reticulação.

Tabela 5.7 – Medidas de área, tensão máxima e alongamento máximo para o composto 2 com 60% de vulcanização.

	σ_{\max} [MPa]	ϵ_{\max} [%]	E(100%) [MPa]	E(300%) [MPa]
CP1	26,29	621,0	0,92	6,53
CP2	26,27	628,0	0,93	6,31
CP3	24,87	627,0	0,88	5,85
CP4	25,84	646,0	0,89	5,66
CP5	24,43	629,0	0,90	5,71
CP6	25,15	623,0	0,87	6,11
Mediana	25,50	627,50	0,90	5,98
Média	25,48	629,00	0,90	6,03
Desvio Padrão	0,77	8,88	0,02	0,35

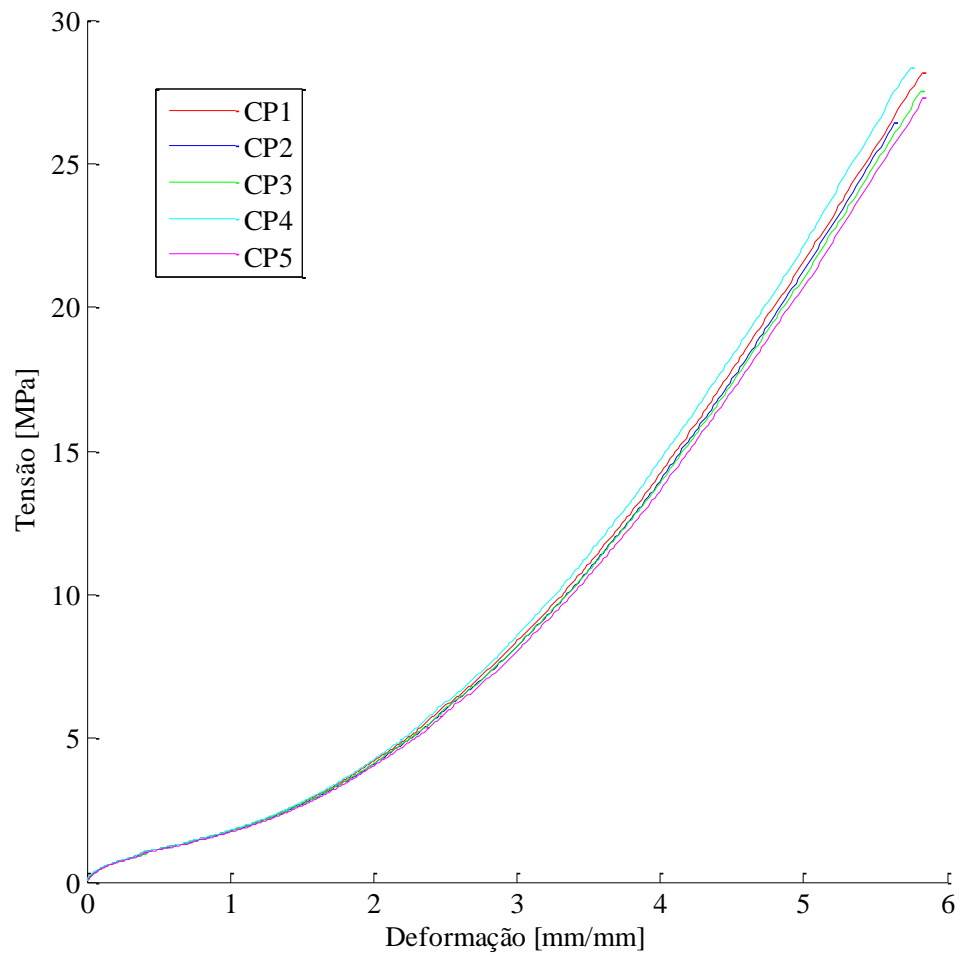


Figura 5.19 – Curvas de tensão por deformação para o composto 2 com 80% de reticulação.

Tabela 5.8 – Medidas de área, tensão máxima e alongamento máximo para o composto 2 com 80% de vulcanização.

	σ_{\max} [MPa]	ϵ_{\max} [%]	E(100%) [MPa]	E(300%) [MPa]
CP1	28,19	580,0	1,79	8,38
CP2	26,42	561,0	1,76	8,19
CP3	27,54	579,0	1,77	8,18
CP4	28,32	575,0	1,79	8,57
CP5	27,31	581,0	1,73	8,02
Mediana	27,54	579,00	1,77	8,19
Média	27,56	575,20	1,77	8,27
Desvio Padrão	0,76	8,26	0,02	0,21

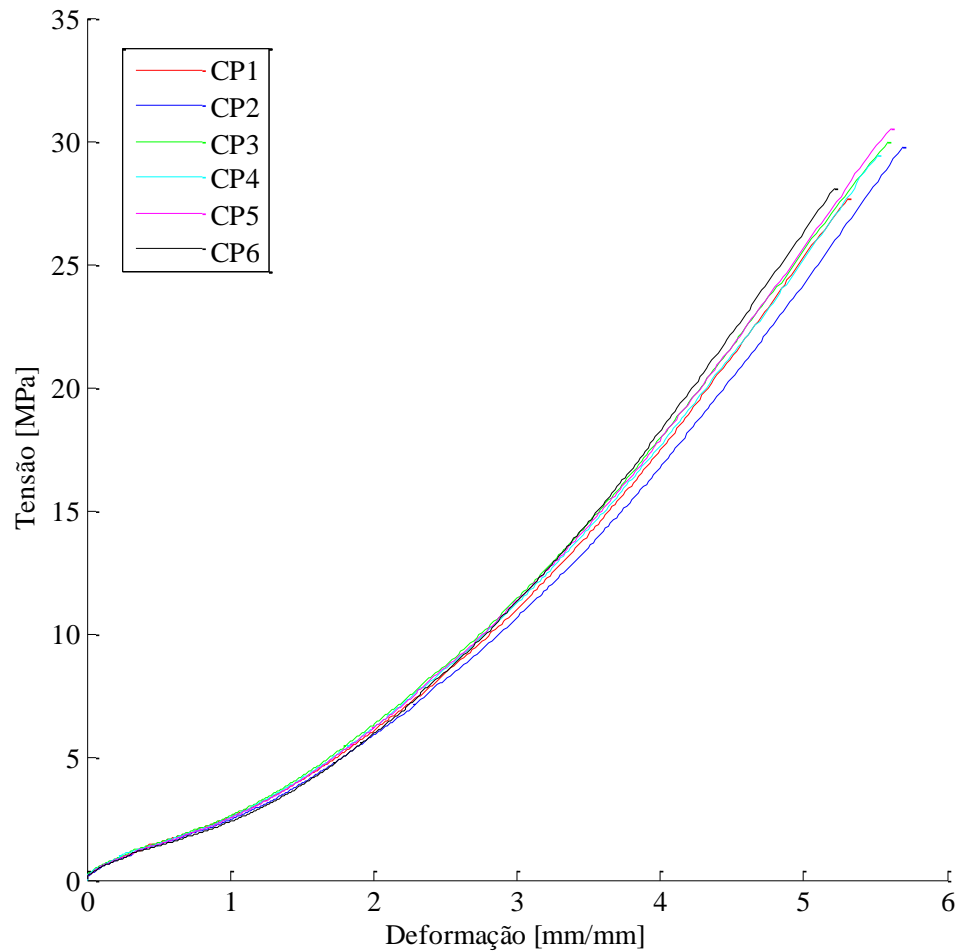


Figura 5.20 – Curvas de tensão por deformação para o composto 2 com 100% de reticulação.

Tabela 5.9 – Medidas de área, tensão máxima e alongamento máximo para o composto 2 com 100% de vulcanização.

	σ_{\max} [MPa]	ϵ_{\max} [%]	E(100%) [MPa]	E(300%) [MPa]
CP1	22,68	531,0	2,56	10,99
CP2	29,74	569,0	2,44	10,67
CP3	30,00	556,0	2,60	11,44
CP4	29,44	549,0	2,53	11,23
CP5	30,52	557,0	2,51	11,34
CP6	28,06	518,0	2,36	11,31
Mediana	29,74	556,00	2,51	11,31
Média	29,55	549,80	2,49	11,20
Desvio Padrão	0,92	19,18	0,09	0,30

A Figura 5.21 e Figura 5.22 apresentam o comportamento mediano das borrachas com diferentes percentuais de cura, para o composto 1 e 2, respectivamente.

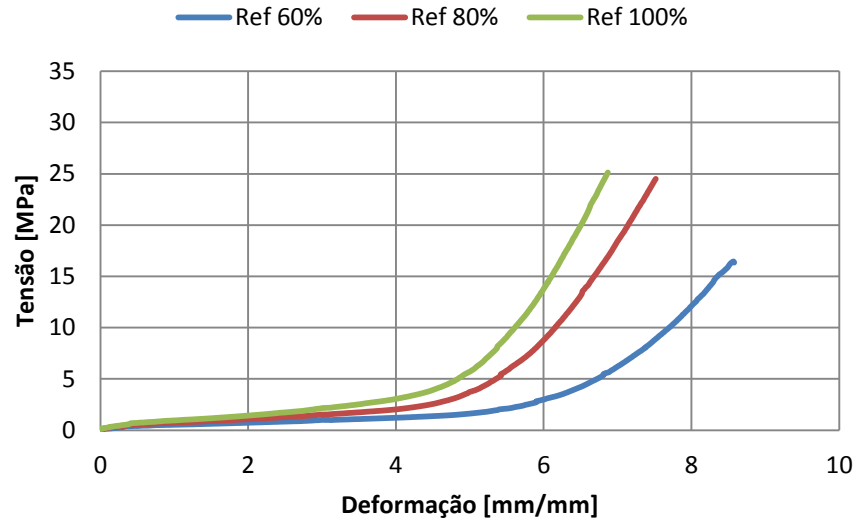


Figura 5.21 – Gráfico de tensão por deformação mediana dos diferentes percentuais de cura para a borracha sem carga de negro de fumo (composto 1).

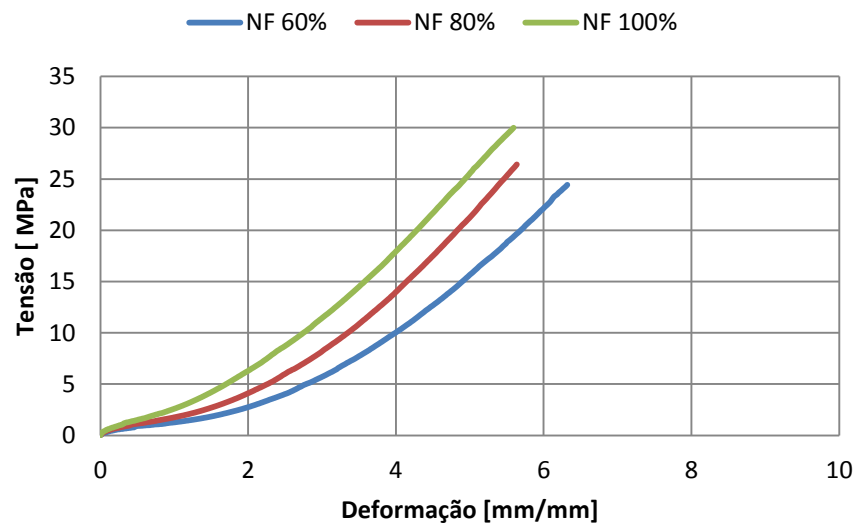


Figura 5.22 – Gráfico de tensão por deformação mediana dos diferentes percentuais de cura para a borracha com carga de negro de fumo (composto 2).

Pode-se perceber um aumento gradual da tensão máxima ensaiada, bem como uma redução no alongamento máximo, conforme aumenta o nível de cura dos compostos. Em todos os ensaios os dados gerados não apresentam grande discrepância, tendo baixo desvio padrão e valores bem estabelecidos em torno das médias. Para os casos com variabilidade um pouco maior, fez-se tratamento estatístico após o processamento das curvas teóricas para simulação, retirando-se dados discrepantes. Dentre as borrachas sem e com negro de fumo, a primeira apresenta maior alongamento e menores tensões, como já era previsto, dado que o negro de fumo age como carga reforçante, enrijecendo o movimento relativo entre as cadeias poliméricas, aumentando a tensão de ruptura e reduzindo o alongamento máximo. No composto 1 tem-se uma maior diferença para o caso com menor vulcanização, podendo resultar em maiores diferenças no comportamento mecânico da peça.

5.7 Modelos Hiperelásticos

Foram feitos ajustes para o modelo de Yeoh de 3ª ordem com os dados experimentais equivalentes à mediana do ensaio uniaxial de tração apresentados na seção anterior. A Tabela 5.10 apresenta os coeficientes utilizados para o modelo de Yeoh para os modelos hiperelásticos.

Tabela 5.10 – Coeficientes hiperelásticos do modelo de Yeoh mediano para os compostos 1 e 2 em diferentes percentuais de vulcanização.

	Yeoh C10 [Pa]	Yeoh C20 [Pa]	Yeoh C30 [Pa]
COMPOSTO 1 - 60%	1,86E+05	-3698,90	57,97
COMPOSTO 1 – 80%	2,90E+05	-7319,70	156,18
COMPOSTO 1 – 100%	3,47E+05	-8476,7	217,63
COMPOSTO 2 – 60%	4,20E+05	7275,70	134,09
COMPOSTO 2 – 80%	5,58E+05	9827,40	199,42
COMPOSTO 2 – 100%	7,47E+05	21756,00	-1,69

Assim, os modelos hiperelásticos equivalentes à mediana dos corpos de prova ensaiados para cada composto e para cada um dos percentuais de reticulação podem ser vistos na Figura 5.23 e Figura 5.24. Os respectivos coeficientes finais para cada um dos modelos de cada percentual de cura são retirados da Tabela 5.10.

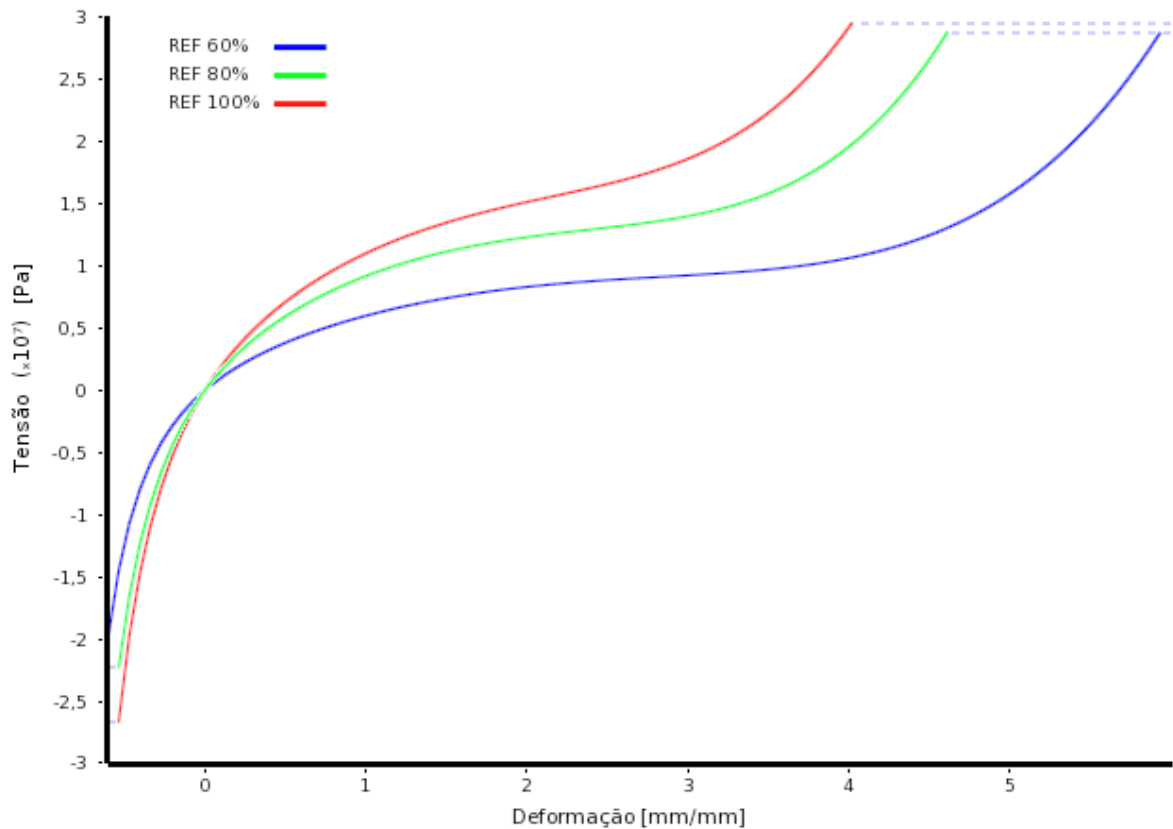


Figura 5.23 – Ajuste de curva de tração uniaxial do modelo hiperelástico de Yeoh para o composto 1em diferentes percentuais de cura.

Conforme a Figura 5.23 e Figura 5.24, os materiais apresentam maiores deformações quando menos curados, com tensões reduzidas, para ambos os compostos. Esse comportamento está de acordo com os dados experimentais demonstrados na seção anterior pelas figuras Figura 5.21 e Figura 5.22.

Para a previsão do comportamento em compressão de ambos os compostos, tem-se o gráfico com deformações até a casa de 60%. Essa previsão demonstra que o modelo de Yeoh de terceira ordem é capaz de representar bem o comportamento em compressão dos compostos, com tensões dentro de limites aceitáveis para compressão uniaxial de até 60%.

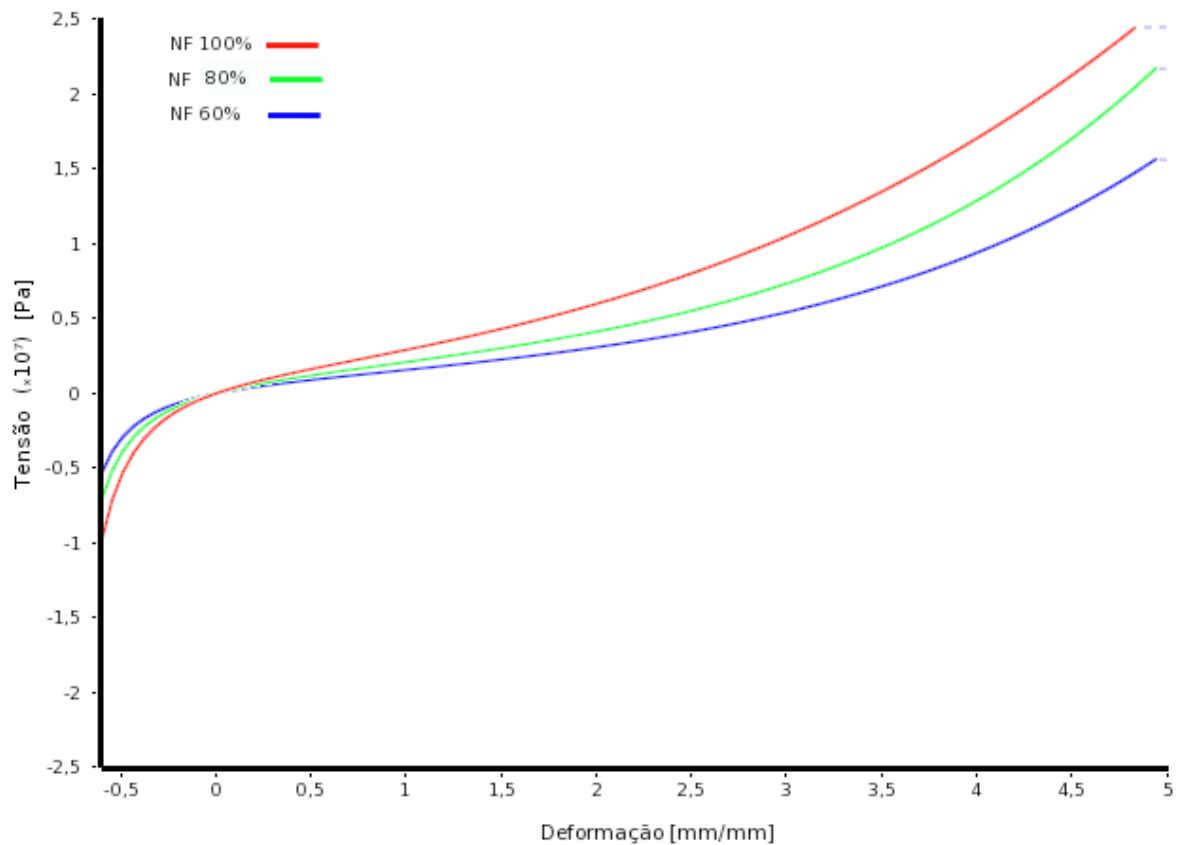


Figura 5.24 – Ajuste de curva de tração uniaxial do modelo hiperelástico de Yeoh para o composto 2 em diferentes percentuais de cura.

Ajustadas as curvas dos modelos hiperelásticos a partir do modelo de Yeoh de terceira ordem, pode-se finalmente dividir os diferentes percentuais de cura em diferentes propriedades mecânicas para simulação do comportamento de uma peça espessa mal curada em serviço, conforme será demonstrado no Capítulo 6. Essa divisão torna possível a avaliação da importância ou não da modelagem de peças espessas com diferentes propriedades mecânicas ao longo de sua espessura, dado que não é encontrado na literatura. O estudo será feito em casos onde predominam efeitos de tensões trativas e compressivas, conforme os dados experimentais levantados.

6 RESULTADOS

6.1 Simulação Térmica Transiente

Para as simulações térmicas transientes, simulou-se o modelo de $\frac{1}{4}$ de cilindro com molde a 150°C e temperatura ambiente de 22°C . As condições de contorno são apresentadas na Figura 6.1.

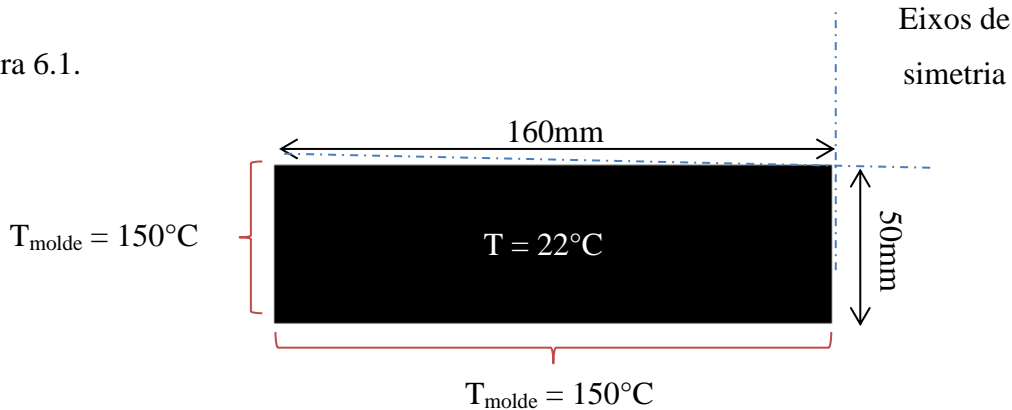


Figura 6.1 – Condições de contorno do apoio elastomérico de ponte em modelo de $\frac{1}{4}$ de cilindro, temperatura externa aplicada na superfície do molde (150°C) e isolamento aplicado nos eixos de simetria.

A malha de elementos finitos é composta por elementos quadrangulares de 8 nós, com interpolação bi-quadrática em cada aresta do elemento. A análise de convergência da malha resultou em temperaturas idênticas para malha com refino dez vezes o tamanho do elemento, resultando em uma malha de 80 elementos com aresta de 5mm em média, suficiente para possibilitar a posterior divisão da geometria para estratificação das propriedades mecânicas das partes mais e menos curadas. Como o transiente para transferência de calor em borracha é lento, pode-se utilizar um tempo de integração relativamente longo, que aqui foi escolhido em 120 segundos, com a borracha variando sua temperatura mínima menos de 5°C a cada passo de tempo e o resultado final diferindo menos de 1°C em relação ao passo de tempo 10 vezes menor que o escolhido. A malha de elementos finitos pode ser vista na Figura 6.2

2	105	17	133	16	131	15	129	14	127	13	125	12	123	11	121	10	119	9	117	8	115	7	113	6	111	5	109	4	107	3	103	1			
106	135	134	132	130	128	126	124	122	120	118	116	114	112	110	108	104																			
42	182	82	266	81	264	80	263	79	262	78	261	77	260	76	259	75	258	74	257	73	255	72	256	100	254	71	252	70	251	69	144	22			
180	267	242	265	239	238	236	234	232	230	228	226	224	221	253	249	142																			
41	181	83	243	85	244	102	240	84	237	83	235	82	233	81	231	80	229	79	227	78	225	77	223	76	220	75	222	101	250	68	143	21			
178	268	241	195	191	185	188	197	200	203	206	209	212	215	219	247	140																			
40	179	84	245	86	193	86	190	85	184	83	183	84	187	87	196	88	199	89	202	90	205	91	208	92	211	93	214	94	217	87	141	20			
176	269	246	194	192	186	189	198	201	204	207	210	213	216	218	248	138																			
39	177	85	270	86	271	87	272	88	273	89	274	90	275	91	276	92	277	93	278	94	279	95	280	96	281	97	282	98	283	99	139	19			
146	175	174	172	170	168	166	164	162	160	158	156	154	152	150	148	136																			
23	145	98	173	97	171	96	169	95	167	94	165	93	163	92	161	91	159	90	157	89	155	88	153	87	151	86	149	85	147	84	137	18			

Figura 6.2 – Malha de elementos finitos com 80 elementos quadrados de 8 nós, utilizada para resolução do problema de transiente de condução de calor.

Foram simulados os compostos 1 e 2 até o tempo necessário para a parte interna dos cilindro atingir um percentual de cura de 60%. Para isso, o composto 1, com menor coeficiente de condutividade térmica, foi simulado em 7200 segundos, enquanto o composto 2 atingiu o mesmo percentual no interior com apenas 4800 segundos. As distribuições de temperatura podem ser vistas na Figura 6.3 e Figura 6.4.

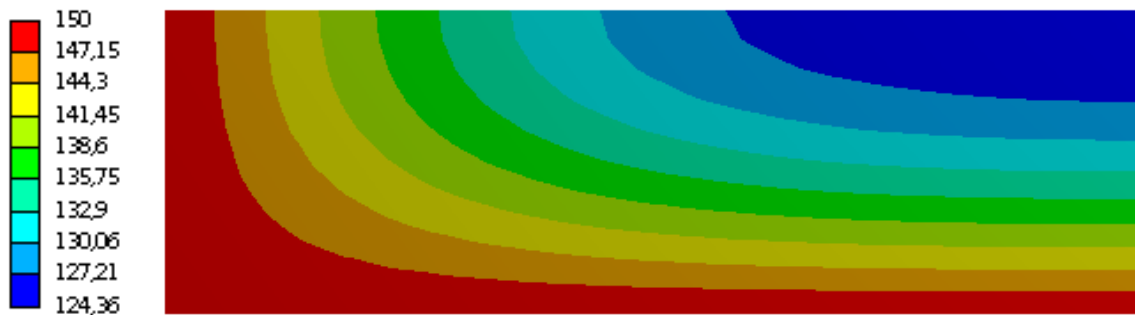


Figura 6.3 – Simulação térmica transiente do composto 1 após 7200s de simulação.

Conforme previsto, o calor no composto 1 se propaga mais lentamente, devido ao menor coeficiente de condutividade térmica apresentado pela mesma. Essa propriedade do material está diretamente ligada à ausência de negro de fumo, estando a borracha do composto 1 com as propriedades essencialmente referentes à goma base de borracha natural. Já o composto 2 apresenta uma melhor condução de calor, levando apenas 66% do tempo para atingir 60% de cura em seu interior, em relação ao composto 1. O resultado indica que além de aumento de propriedades mecânicas causados pela inclusão de carga reforçante na

borracha, o reforço de carbono auxilia também no melhoramento das propriedades térmicas da borracha. Assim, os compostos 1 e 2 atingiram 124°C e 130°C após 7200 e 4800 segundos respectivamente.

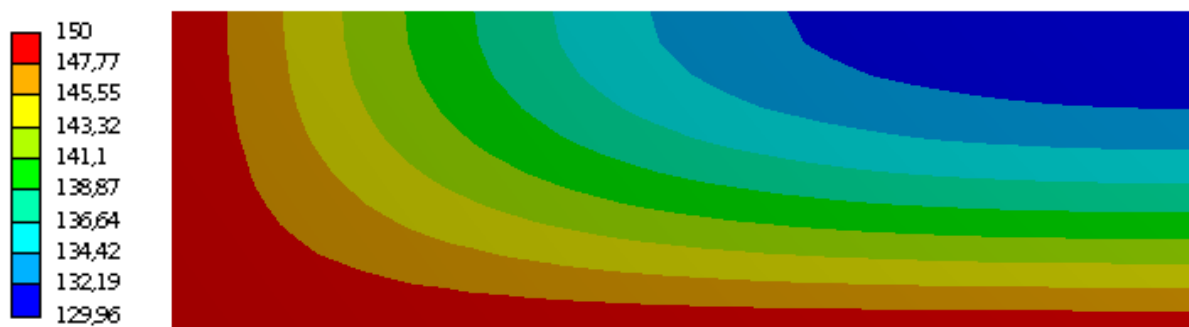


Figura 6.4 – Simulação térmica transiente do composto 2 após 4800s de simulação.

Dado o gradiente de temperaturas, faz-se possível a simulação do modelo de cinética química para avaliação da predição de vulcanização para o modelo completo de borracha espessa.

6.2 Estratificação do Estado de Cura

Dado o histórico térmico transiente dos compostos 1 e 2, dados pela Figura 6.3 e pela Figura 6.4, pode-se retirar o percentual de cura para cada região da borracha, através da Equação (3.22).

O composto 1 tem seu nível de cura avaliado nas Figura 6.5 e Figura 6.6

Pode-se perceber na Figura 6.5 que a reversão de cura para o composto 1 se limita quando atinge aproximadamente 60% de cura em seu máximo de degradação. Enquanto as camadas mais externas tem sua vulcanização completa em aproximadamente 10 minutos, a camada mais interna do modelo de $\frac{1}{4}$ de cilindro apenas atinge 60% de cura em aproximadamente 120 minutos, devido ao baixíssimo coeficiente de condutividade térmico apresentado pelo composto sem negro de fumo. Graças à lenta transmissão de calor por condução, tem-se uma camada já degradada na parte exterior do modelo, uma parte intermediária com 80% a 100% de cura e o núcleo da borracha ainda em fase de cura, tendo recém passado da metade de sua vulcanização, conforme pode ser visto na Figura 6.6.

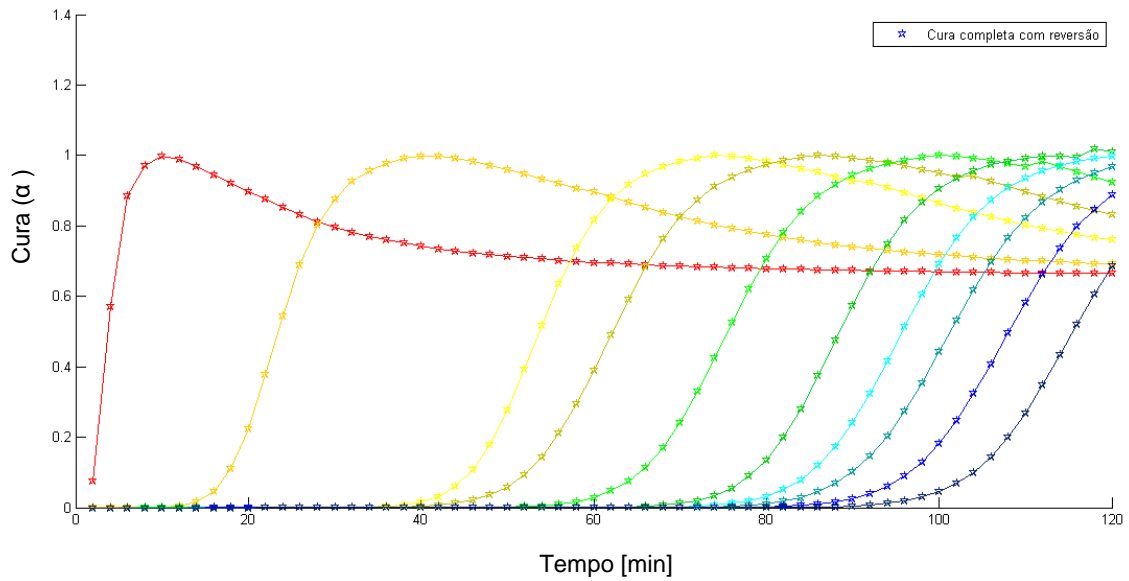


Figura 6.5 - Simulação do estado de cura para cada parte da borracha. O sistema de cores equivale ao sistema de cores da simulação térmica transiente do composto 1 após 7200s de simulação.

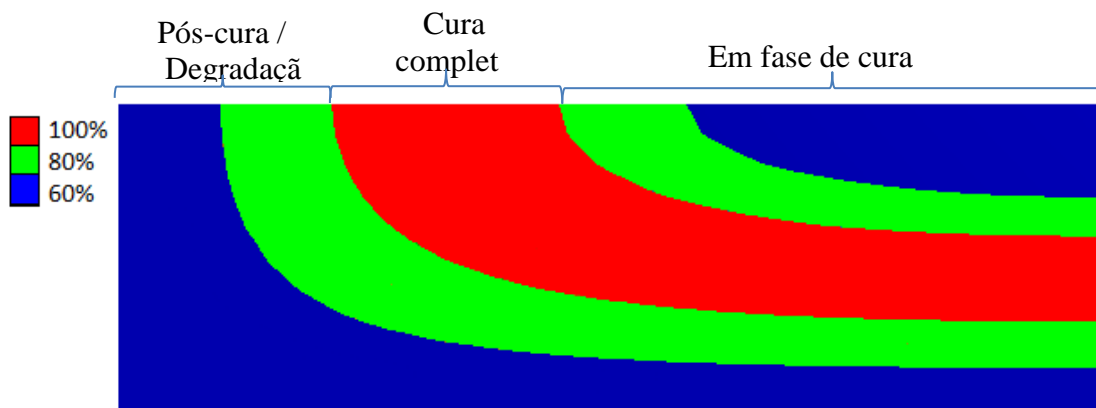


Figura 6.6 – Simulação de cura do composto 1 após 7200s de simulação. Mínimo de cura entre 60% e 70% nas partes internas e externas, chegando à região intermediária do modelo de $\frac{1}{4}$ de cilindro com 100% de vulcanização.

Para o composto 2, o nível de cura é avaliado nas Figura 6.7 e Figura 6.8.

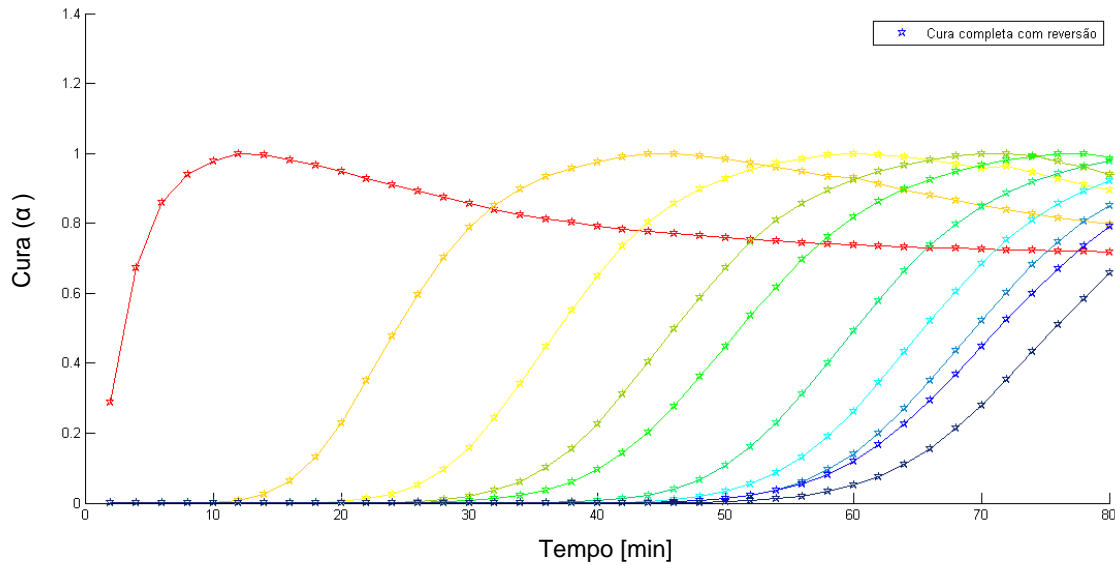


Figura 6.7 – Simulação do estado de cura para cada parte da borracha. O sistema de cores equivale ao sistema de cores da simulação térmica transiente do composto 2 após 4800s de simulação.

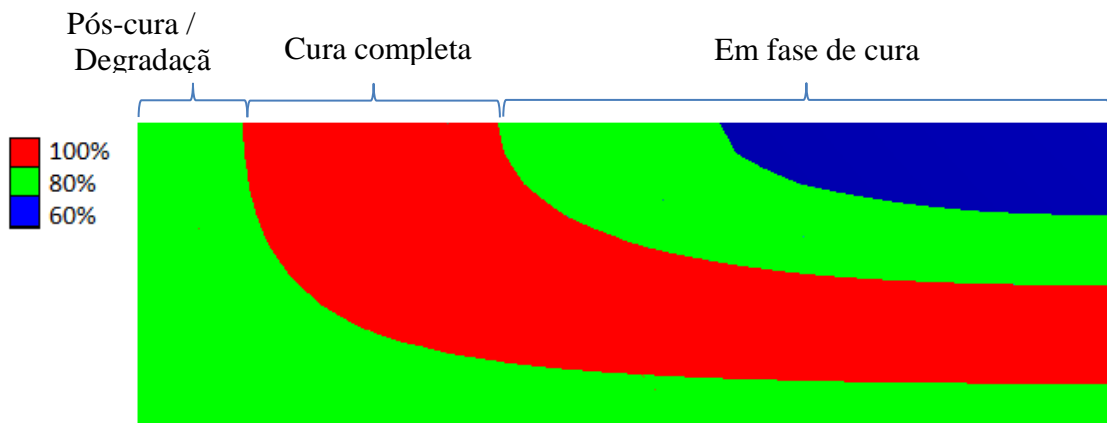


Figura 6.8 – Simulação de cura do composto 2 após 4800s de simulação. Mínimo de cura entre 60% e 70% nas partes internas e externas, chegando à região intermediária do modelo de $\frac{1}{4}$ de cilindro com 100% de vulcanização.

Pode-se perceber pelas Figura 6.7 e Figura 6.8 que o modelo chegou em 100% de cura na região intermediária do modelo de $\frac{1}{4}$ de cilindro. Percebe-se também, através da Figura 6.7 que houve reversão em alguns locais e cura incompleta em outros.

Assim, pode-se perceber que externamente, após ocorrer a cura completa, houve reversão de cura, ou seja, após fornecimento de calor por tempo excessivo, iniciou-se o processo de degradação das ligações químicas, resultando em um percentual de 60 a 80% de

vulcanização externamente. Na região intermediária houve cura completa, onde o calor foi fornecido por tempo suficiente para que houvesse cura completa, dentro das hipóteses assumidas para esse trabalho. Por fim, na parte mais interna do cilindro, não houve ocorrência de vulcanização completa, tendo as partes mais internas atingido cerca de 60% de cura. Com isso, pode-se dizer que a peça atingiu valores de cura entre 60% e 100%. Com o maior fornecimento de calor o estado de cura passaria pela degradação das partes mais externas e continuação do processo de vulcanização na parte mais interna do cilindro, passando por um estado de degradação de todas as regiões caso seguisse com fornecimento de calor.

Por fim, percebe-se que o problema é dominado pelo coeficiente de condutividade térmica (k) e pelo calor específico (C_p) de cada borracha, uma vez que a borracha reforçada com negro de fumo (composto 2) também apresenta melhor condutividade, levando o interior da peça aos 60% de cura em tempos 33% menores que os apresentados para o composto 1.

Com isso, pode-se estratificar as propriedades mecânicas dos compostos conforme a Figura 6.6 para o composto 1 e conforme a Figura 6.8 para o composto 2, como será visto no capítulo seguinte.

6.3 Estratificação das Propriedades Mecânicas

Como resultado das análises de percentual de cura, faz-se possível modelar mecanicamente dois diferentes modelos para cada borracha, um com propriedades hiperelásticas homogêneas em todo o corpo, como normalmente é modelado esse tipo de material e outro com diferentes propriedades do material distribuídas no corpo, ou seja, com propriedades hiperelásticas discretas para cada região de cura, baseado em seu percentual de vulcanização entre 60% e 100%, conforme a Figura 6.6 e Figura 6.8.

Assim, pode-se ver as diferentes regiões da borracha para cura de 60% a 100%, onde as cores azul, verde e vermelho correspondem respectivamente à 60%, 80% e 100% de vulcanização nas Figura 6.9 e Figura 6.10.

As diferentes regiões de cura são modeladas como diferentes corpos, sendo unidas em análise de elementos finitos por contatos do tipo cola (*bonded*). Dessa forma aplicam-se diferentes propriedades hiperelásticas para cada corpo, garantindo que haja continuidade entre as regiões coladas. Para a análise com propriedades homogêneas apenas são aplicadas

propriedades mecânicas de um corpo totalmente curado. Em ambas as análises são seguidos os ajustes de curva apresentadas no capítulo 5.6 Propriedades Mecânicas.

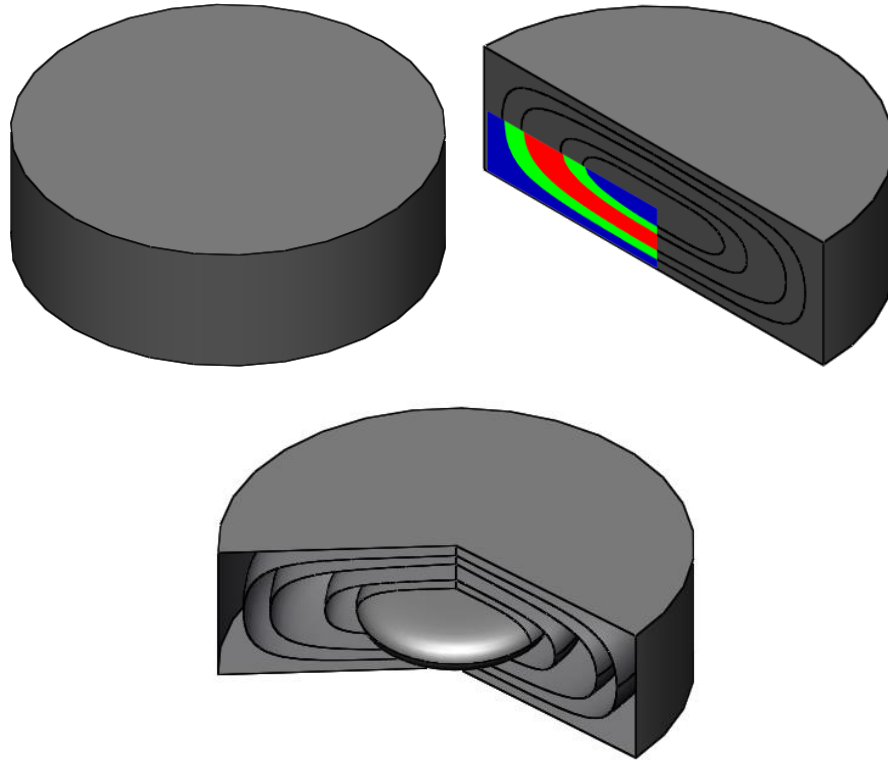


Figura 6.9 – Modelo de cura homogênea com propriedades de corpo 100% curado (esquerda) e modelo discreto de cura por regiões (direita) para o composto 1 e vista em corte do modelo tridimensional de cura parcial (abaixo).

A malha de elementos finitos é composta por elementos tetraédricos de 4 e 10 nós, com interpolação linear e quadrática respectivamente. O número total de elementos é variável, sendo aplicada uma malha adaptativa que é refeita para o caso de deformações onde o elemento tende a degenerar-se, tendo tamanho médio de elemento de 8mm para ambos os compostos. A malha de elementos finitos ser verificada na Figura 6.11 e na Figura 6.12 para o composto 1 e 2 respectivamente. Na hipótese de composto 100% curado com propriedades homogêneas usa-se uma malha com características comparáveis, também por volta de 100mil elementos e adaptatividade de malha.

Como condições de contorno para análise é aplicada uma condição de compressão com deslocamento prescrito de 45mm. A simulação foi analisada para os compostos 1 e 2 e

para a hipótese de vulcanização completa com propriedades homogêneas e para cura estratificada. As condições de contorno do problema podem ser vistas na Figura 6.13.

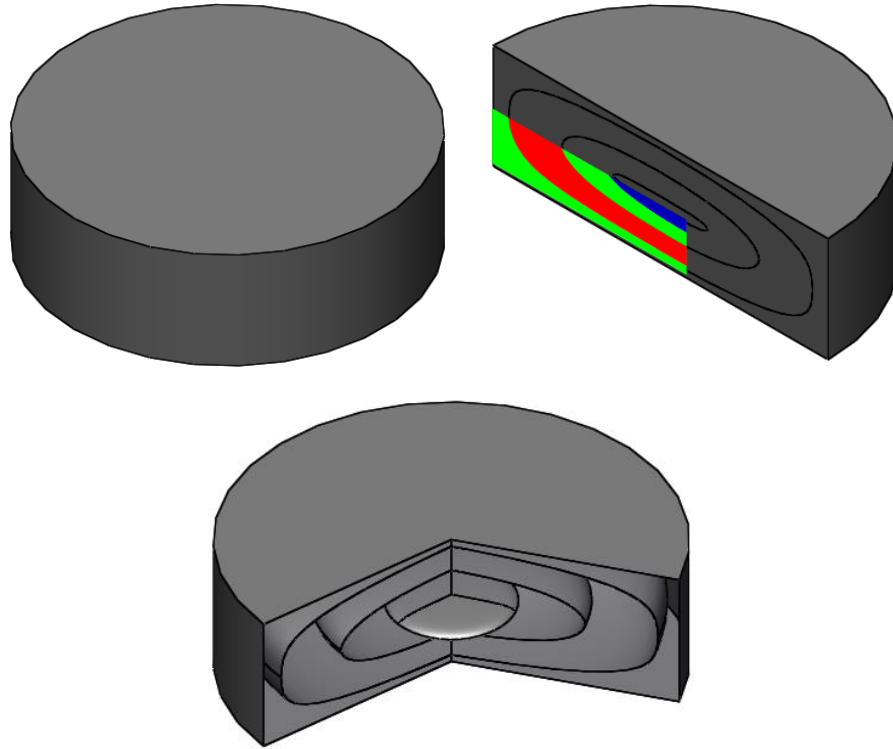


Figura 6.10 – Modelo de cura homogênea com propriedades de corpo 100% curado (esquerda) e modelo discreto de cura por regiões (direita) para o composto 2 e vista em corte do modelo tridimensional de cura parcial (abaixo).

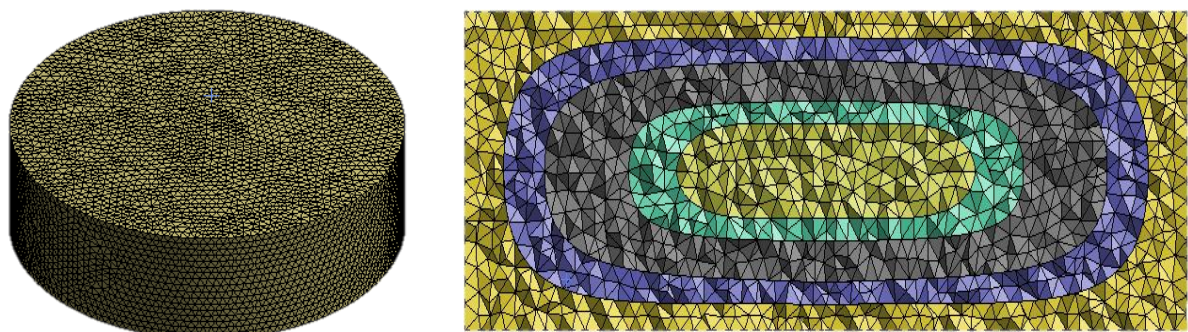


Figura 6.11 – Malha de elementos finitos para o composto 1 (esquerda) e corte transversal mostrando as diferentes regiões de vulcanização (direita).

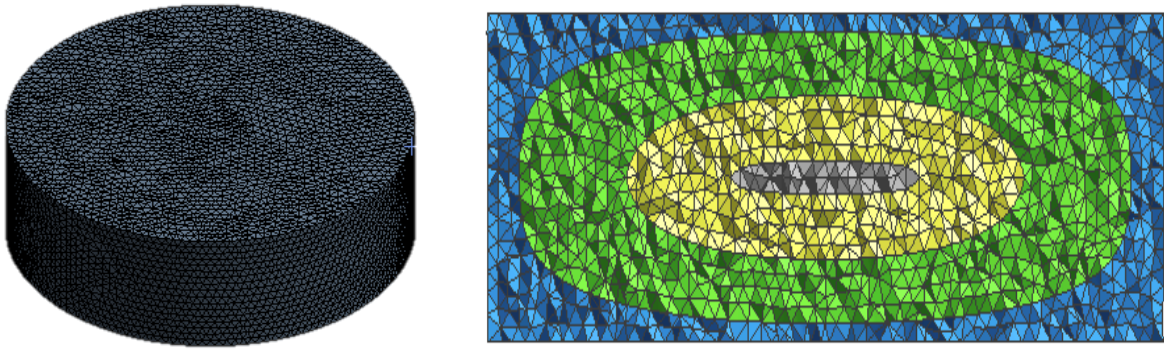


Figura 6.12 – Malha de elementos finitos para o composto 2 (esquerda) e corte transversal mostrando as diferentes regiões de vulcanização (direita).

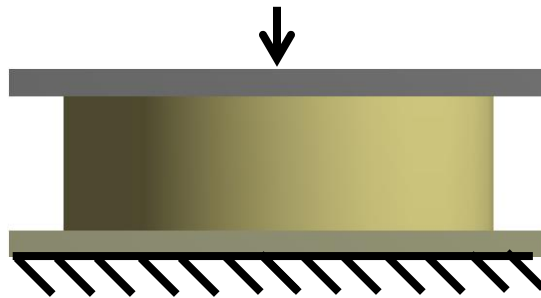


Figura 6.13 – Condições de contorno compressão por deslocamento prescrito para o composto 1 e 2 e para a hipótese de um cilindro 100% vulcanizado e com cura estratificada.

6.4 Efeitos da Estratificação das Propriedades Mecânicas em Análise Estática

Para fim de análise da diferença entre esforços mecânicos em borrachas espessas com vulcanização completa ou não, foram realizadas análises numéricas pelo método dos elementos finitos para os esforços de compressão que são sofridos pela peça em questão. Para comparação, são colocados lado a lado o composto curado parcialmente e o totalmente curado para os compostos com e sem negro de fumo. São analisados os efeitos em tensão e deformação para compressão corresponde a um deslocamento prescrito de 45mm na vertical .

Inicialmente, compara-se os esforços em compressão para o composto 1, com tensão e deformação, respectivamente, em relação a seu composto totalmente curado, conforme Figura 6.14 e Figura 6.15.

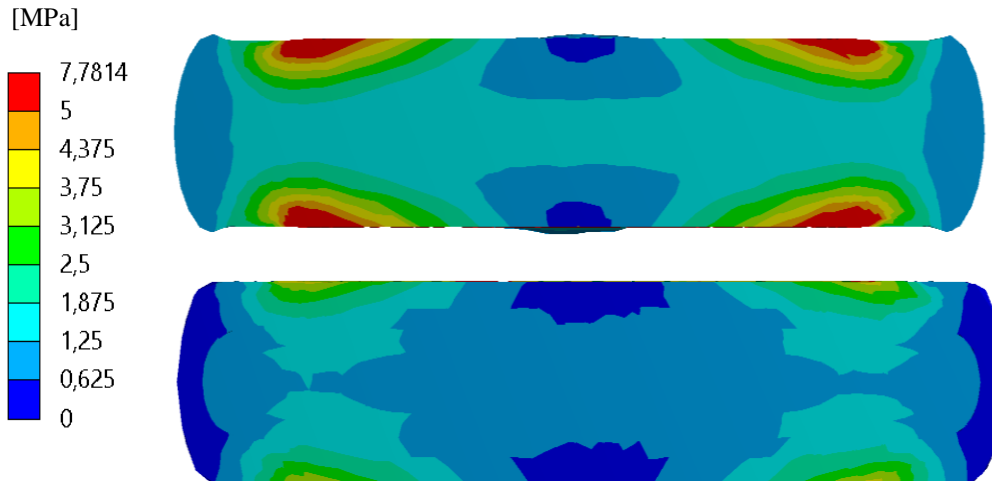


Figura 6.14 – Tensão equivalente de Von Mises para o composto totalmente curado (acima) e com cura estratificada (abaixo) para o composto 1 com 45mm de deslocamento prescrito de compressão.

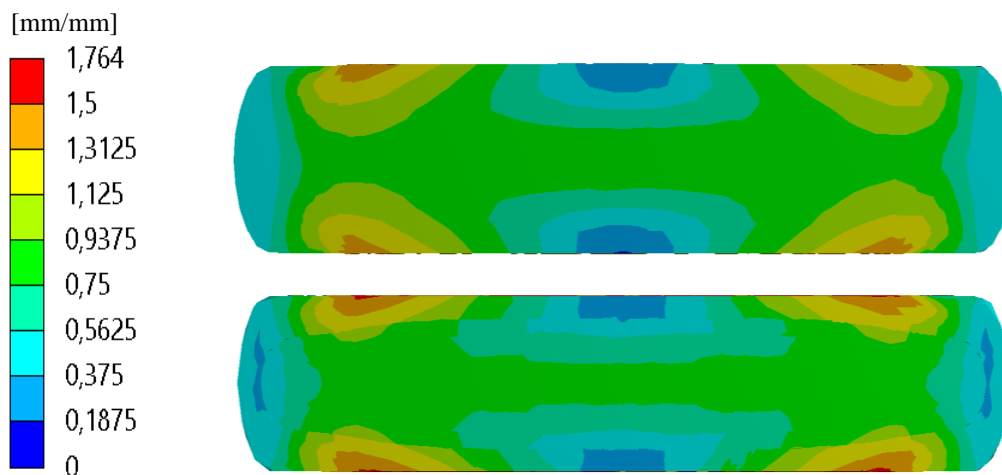


Figura 6.15 – Deformação equivalente de Von Mises para o composto totalmente curado (acima) e com cura estratificada (abaixo) para o composto 1 com 45mm de deslocamento prescrito de compressão.

Percebe-se que a tensão no composto 1 curado parcialmente tem valores ligeiramente menores no centro, deixando a parte mais curada – que também é mais rígida – com maiores tensões (Figura 6.14). Em deformação, pode-se perceber uma região com maiores deformações nas regiões menos rígidas, como acontece nas regiões de maiores deformações equivalentes (Figura 6.15). Nas regiões de maior sollicitação, a tensão aproxima-se do dobro na peça totalmente curada, enquanto as deformações acentuam-se nas regiões de menor cura.

Da mesma forma, para o composto 2 tem-se para compressão de 45mm, tensões e deformações conforme as Figura 6.16 e Figura 6.17, respectivamente.

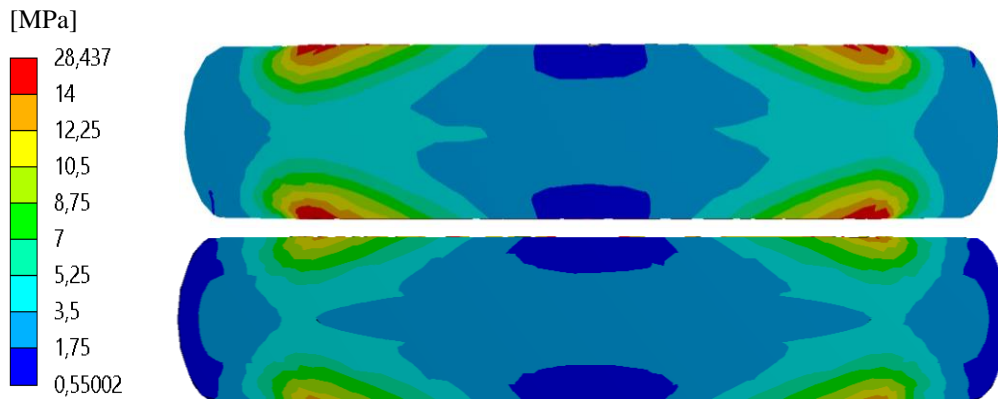


Figura 6.16 – Tensão equivalente de Von Mises para o composto totalmente curado (acima) e com cura estratificada (abaixo) para o composto 2 com 45mm de deslocamento prescrito de compressão.

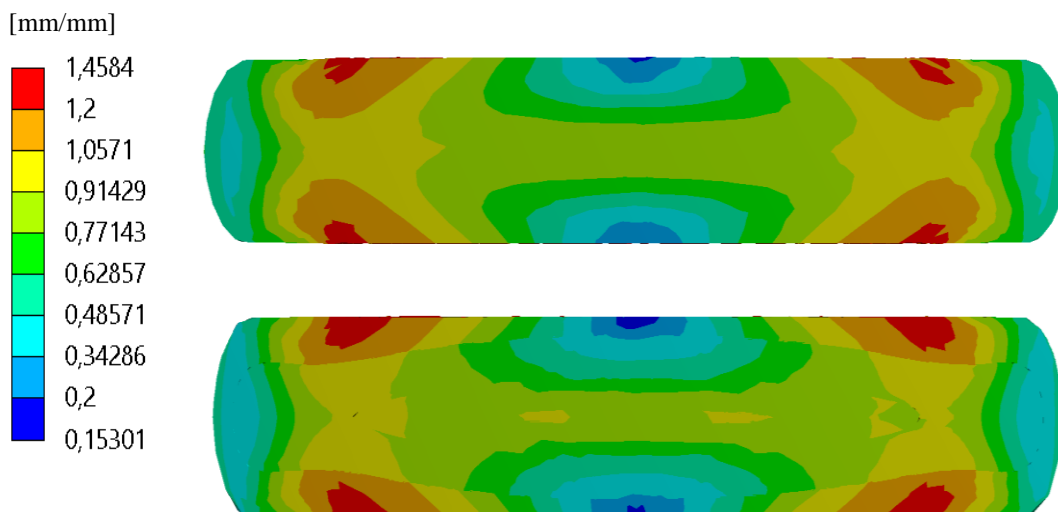


Figura 6.17 – Deformação equivalente de Von Mises para o composto totalmente curado (acima) e com cura estratificada (abaixo) para o composto 2 com 45mm de deslocamento prescrito de compressão.

O mesmo comportamento já visto no composto 1 é observado para o composto 2, onde as maiores tensões se distribuem nas partes mais curadas (Figura 6.16) – consequentemente mais rígidas –, e as deformações são maiores nas partes menos curadas – e menos rígidas (Figura 6.17).

Dessa forma, considera-se que há significativas diferenças tanto para tensões quanto para deformações, tendendo a aumentar a diferença quanto maiores forem as deformações aplicadas, conforme sugerem as curvas de tensão por deformação dos compostos com cura incompleta.

Mesmo apresentando diferenças significativas – da ordem de 100% -, a opção da modelagem de cura completa ou parcial deve ser avaliada para diferentes solicitações, sendo a análise de compressão aqui apresentada um indicativo de diferenças significativas dentre o modelo proposto e as análises mais convencionais considerando cura homogênea.

7 CONCLUSÕES

Os objetivos do trabalho foram alcançados no decorrer do seu desenvolvimento, sendo possível concluir que:

- O modelo com a metodologia de caracterização faz possível a simulação de cura de artefatos espessos de borracha, com e sem negro de fumo, para previsão de cura em regime não isotérmico;
- O equacionamento apresentado resulta em baixos valores absolutos de erros na previsão de cura. Os maiores valores de erro apresentam-se no início da cura, sendo uma região da curva que se quer evitar na prática, visto que se almeja o máximo nível de vulcanização possível;
- É possível fazer a previsão de cura da borracha anteriormente à construção do molde, verificando se há transferência de calor suficiente para que aconteça a reação em toda a borracha.
- Para casos onde é crítica a transferência de calor, ou há uso excessivo de energia, podem-se adicionar cargas condutivas – como no caso com negro de fumo -, que resulta em maior condução e por consequência, menores tempos de vulcanização e distribuições mais homogêneas de cura.
- A simulação de cura torna possível trabalhar com fornecimento de calor concentrado nas regiões de menor cura em peças com geometrias complexas, podendo favorecer uma maior homogeneidade de cura nesses casos.

Os resultados de esforços mecânicos para peças com distribuição de cura acima de 60% apresentaram resultados satisfatórios, com diferenças entres os modelos com cura parcial e total. Sugere-se, porém, que se façam simulações para previsão de cura, estimando os tempos necessários para atingir níveis de cura aceitáveis dentro da peça (acima de 60%), uma vez que não foram avaliados os efeitos de cura para percentuais menores de reticulação.

- A análise de esforços mecânicos para deformações maiores do que as aqui apresentadas deve resultar em maiores diferenças no estado de tensões e deformações de peças mal curadas, uma vez que as diferenças de tensão se acentuam a medida que aumentam-se as deformações nos compostos curados parcialmente.

- Para temperaturas distantes das temperaturas medidas, o modelo fenomenológico pode apresentar um erro devido à desconsideração da geração de calor pela reação exotérmica de reticulação. Deve-se tomar maior cuidado quanto maior o percentual de enxofre envolvido na reação e quanto maior a temperatura de vulcanização. Desta forma, quanto maior a temperatura, mais rápido ocorre a reação e maior a geração de calor local. Já quanto maior a quantidade de enxofre, maior é a quantidade de ligações possíveis, tornando o erro da desconsideração de geração de calor maior;
- Pode-se usar o modelo para borrachas menos espessas e finas, utilizando como alternativa para previsão de cura em diferentes regiões;
- Para uma modelagem mais completa e com resultados mais aproximados do componente real, torna-se útil a abordagem da representação do componente com diferentes modelos constitutivos para cada diferente região do material, conforme seu percentual de cura;
- Apesar das diferenças encontradas já nos casos estáticos, sugere-se que as diferenças para problemas dinâmicos e com excitações harmônicas possam apresentar discrepâncias ainda maiores, uma vez que as propriedades de cura podem afetar o comportamento viscoelástico do material, podendo levar a diferenças de fase no comportamento mecânico do componente, sendo uma sugestão de estudo para trabalhos futuros;
- Para análises de falha por fadiga, as diferenças de tensões encontradas podem ser vitais em pontos críticos de peças sob excitação cíclica, podendo levar a redução da vida útil do componente ou a superdimensionamentos. Em ambos os casos é sugerida a verificação dessas hipóteses em trabalhos futuros.
- Por fim, sugere-se que a metodologia aqui apresentada seja resolvida de forma totalmente acoplada (problema térmico e químico). A metodologia aqui apresentada resolve o problema de forma desacoplada em passos pequenos de tempo, simulando o comportamento do problema acoplado, porém com um aumento do erro conforme aumentam as temperaturas de vulcanização e os percentuais de enxofre na mistura, podendo minimizar os erros na forma acoplada do problema.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT 2393 Misturas de Borracha para Ensaio — Preparação, Misturação e Vulcanização — Equipamentos e Procedimentos**, , p.28, 2010.
- Arrillaga, A., Zaldua, A.M., Atxurra, R.M., Farid, A.S. Techniques Used for Determining Cure Kinetics of Rubber Compounds**, *European Polymer Journal*, vol. 43, ed. 11, pp.4783–4799, 2007.
- ASTM D1765-17 Standard Classification System for Carbon Blacks Used in Rubber Products**, 2017.
- ASTM D2240-15 Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness**, 2015.
- ASTM D3182-15a Standard Practice for Rubber—Materials, Equipment, and Procedures for Mixing Standard Compounds and Preparing Standard Vulcanized Sheets**, 2015.
- ASTM D412-15a Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers—Tension**, 2015.
- ASTM D5289 Standard Test Method for Rubber Property—Vulcanization Using Rotorless Cure Meters**, 2017.
- ASTM E1952 Standard Test Method for Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity by Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry**, 2011.
- ASTM E1952-17 Standard Test Method for Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity by Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry**, 2017.
- Barnes, H.A., Hutton, J.F., Walters, F.R.S.K. An Introduction To Rheology**, 1993.
- Bateman, L.; Moore, C. G.; Porter, B.; Saville, B. The Chemistry and Physics**

- of Rubber-Like Substances**, Bateman L., ed., London, Maclaren and Sons Ltd. 1963.
- Bauman, J.T. **Fatigue, Stress, and Strain of Rubber Components: a Guide for Design Engineers**, 2008.
- Carvalho, P.H. V. **Caracterização do Envelhecimento Termomecânico de Compostos de Borracha Utilizados em Pneus Visando a Aplicação em Simulações pelo Método de Elementos Finitos**, USP. 2006.
- Ciesielski, A. **Introduction to Rubber Technology**, Rapra Technology Limited. 1999.
- Ciullo, P.A., Hewitt, N. **The Rubber Formulary**, New York, Noyes Publications/William Andrew Publishing, LLC. 1999.
- Costa, H. M.; Visconte, L. L. Y.; Nunes, R. C. R.; Furtado, C.R.G. **Aspectos Históricos da Vulcanização**, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, ed. 2, pp.125–129, 2003.
- Datta, R.N. **Rubber Curing Systems**, 2002.
- Gatos, K.G., Karger-Kocsis, J. **Estimation of the Vulcanization Time for by Rubbers by Considering Their Linear Viscoelastic Response Assessed by a Plate-Plate Rheometer**, *KGK-Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, vol. 57, ed. 7–8, pp.350–354, 2004.
- Gent, A.N. **Engineering With Rubber: How To Design Rubber Components**, 2012.
- George, S.C.; Knorgen, M.; Thomasa, S. **Effect of nature and extent of crosslinking on swelling and mechanical behavior of styrene-butadiene rubber membranes**, *Journal of Membrane Science*, vol. 163, pp.1–17, 1999.
- Ghoreishy, M.H.R. **A State-of-the-art Review on the Mathematical Modeling and Computer Simulation of Rubber Vulcanization Process**, Iranian

- Polymer Journal (English Edition), vol. 25, ed. 1, pp.89–109, 2016.
- Ghoreishy, M.H.R. **Three-dimensional Finite Element Modeling of Rubber Curing Process**, Journal of Elastomers and Plastics, vol. 37, ed. 1, pp.37–53, 2005.
- Ghoreishy, M.H.R., Naderi, G. **Three Dimensional Finite Modelling of Truck Tyre Curing Process in Mould**, Iranian Polymer Journal, vol. 14, ed. 8, pp.735–743, 2005.
- Ghoreishy, M.H.R., Rafei, M., Naderi, G. **Optimization Of The Vulcanization Process Of A Thick Rubber Article Using An Advanced Computer Simulation Technique**, Rubber Chemistry and Technology, vol. 85, ed. 4, pp.576–589, 2012.
- Gomes, M.M. **Rubberpedia**, 2017. [June 26, 2017].
- Gupta, S., Mukhopadhyay, R., Baranwal, K., Bhowmick, A. **Reverse Engineering of Rubber Products**, CRC Press. 2013.
- Han, I.S., Chung, C.B., Kang, S.J., Kim, S.J., Chung, H.C. **A kinetic model of reversion type cure for rubber compounds**, Polymer (Korea), ed. 22, pp.223–230, 1998.
- Han, Z., Fina, A. **Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes and Their Polymer Nanocomposites : A Review**, Progress in Polymer Science, vol. 36, ed. 7, pp.914–944, 2011.
- Isayev, A.I., Deng, J.S. **Nonisothermal Vulcanization of Rubber Compounds**, , p.22, 1988.
- Kamal, M.R., Sourour, S. **Kinetics and Thermal Characterization of Thermoset Cure**, Polymer Engineering and Science, vol. 13, ed. 1, pp.59–64, 1973.
- Kamal, M.R., Sourour, S., Ryan, M. **Integrated Thermo-rheological Analysis of the Cure of Thermosets**, SPE Technical Papers, 1973.

- Labban, A. El, Mousseau, P., Bailleuf, J.L., Deterre, R. **Numerical Natural Rubber Curing Simulation , Obtaining a Controlled Gradient of the State of Cure in a Thick-section Part** , pp.921–927, 2007.
- Labban, A. El, Mousseau, P., Bailleul, J.L., Deterre, R. **Optimization of Thick Rubber Part Curing Cycles**, Inverse Problems in Science and Engineering, vol. 18, ed. 3, pp.313–340, 2010.
- Leroy, E., Soud, A., Deterre, R. **A continuous kinetic model of rubber vulcanization predicting induction and reversion**, Polymer Testing, vol. 32, ed. 3, pp.575–582, 2013.
- Mackerle, J. **Rubber and rubber-like materials, finite-element analyses and simulations: a bibliography (1976-1997)**, Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, vol. 6, ed. 2, pp.171–198, 1999.
- Nozu, S., Tsuji, H., Itadani, M., Fujiwara, W., Ohnishi, K. **Study of cure process of thick solid rubber**, Journal of Materials Processing Technology, vol. 201, ed. 1–3, pp.720–724, 2008.
- Piloyan, G.O., Ryabchikov, I.D., Novikova, O.S. **Determination of Activation Energies of Chemical Reactions by Differential Thermal Analysis**, Nature, p.1229, 1966.
- Pinheiro, E.G. **Modelos Numéricos Aplicados à Vulcanização de Pneus**, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2001.
- Rafei, M., Ghoreishy, M.H.R., Naderi, G. **Development of an Advanced Computer Simulation Technique for the Modeling of Rubber Curing Process**, Computational Materials Science, vol. 47, ed. 2, pp.539–547, 2009.
- Reddy, J.N. **Principles of Continuum Mechanics**, New York, Cambridge University Press. 2010.
- S. John, D. **Basic Rubber Testing**, J. S. Dick, ed., West Conshohocken, ASTM

- International. 2003.
- Sae-oui, P., Thepsuwan, U. **Prediction of Cure Level in Thick Rubber**, Scienceasia, vol. 28, pp.385–391, 2002.
- SAP IP, I. **ANSYS Help Viewer**, 2014.
- Shigeru Nozu; Hiroaki Tsuji; Kenji Onishi **A Prediction Model for Rubber Curing Process**, Heat Transfer - Engineering Applications, ed. 2010, pp.151–170, 2011.
- Spencer, A.J.M. **Continuum Mechanics**, L. G. U. Limited, ed., London. 1980.
- Su, B., Wu, J., Cui, Z., Wang, Y. **Modeling of Truck Tire Curing Process by an Experimental and Numerical Method**, Iranian Polymer Journal, vol. 24, ed. 7, pp.583–593, 2015.
- Szabó, B., Babuska, I. **Introduction to Finite Element Analysis: Formulation, Verification and Validation**, ed. 1, John Wiley & Sons, Ltd. 2011.
- White, J.R., De, S.K. **Rubber Technologist 's Handbook**, Polestar S., Exeter, UK. 2001.

