

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

ERICK BATISTA RODRIGUES

**Estudo da Estabilidade das Propriedades Mecânicas e  
Químicas de Compostos de Borracha Vulcanizados com Enxofre  
após Envelhecimento Térmico e Oxidativo**

São Paulo  
2010

ERICK BATISTA RODRIGUES

**Estudo da Estabilidade das Propriedades Mecânicas e  
Químicas de Compostos de Borracha Vulcanizados com Enxofre  
após Envelhecimento Térmico e Oxidativo**

Dissertação apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de São  
Paulo para obtenção do título de  
Mestre em Engenharia

Área de Concentração:  
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientadora:  
Prof.<sup>a</sup> Dr. Wang Shu Hui

São Paulo  
2010

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

**Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.**

**São Paulo, 29 de junho de 2010.**

**Assinatura do autor** \_\_\_\_\_

**Assinatura do orientador** \_\_\_\_\_

## **Ficha Catalográfica**

**Rodrigues, Erick Batista**

**Estudo da estabilidade das propriedades mecânicas e químicas de compostos de borracha vulcanizados com enxofre após envelhecimento térmico e oxidativo / E.B. Rodrigues. -- ed.rev. -- São Paulo, 2010.**

**68 p.**

**Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.**

**1.Elastômeros 2.Borracha 3.Envelhecimento 4.Estabilidade 5.Vulcanização I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.**

## Dedicatória

A minha esposa Bianca e a  
minha filha Júlia, minhas  
maiores paixões.

## **Agradecimentos**

A Deus, que sempre nos acompanha em nosso caminho.

Aos meus pais, Afonso e Nida, que sempre me apoiaram e me incentivaram. Sem eles, nada disso seria possível.

A minha esposa Bianca e nossa filha Júlia, as minhas inspirações, pela paciência, compreensão, apoio e carinho.

A minha orientadora professora Dra. Wang Shu Hui, que soube incentivar-me e direcionar-me perfeitamente.

A Pirelli Pneus S/A, que dando apoio, incentivando e disponibilizando todo o suporte tecnológico e bibliográfico necessário, permitiu a execução desse trabalho.

A todos meus colegas da Pirelli que me ajudaram na conclusão desse trabalho com sugestões, apoios, auxílios, literaturas, incentivos e principalmente com seu tempo.

"Aquele que recebe de mim uma idéia tem aumentada a sua instrução sem que eu tenha diminuída a minha. ... Que as idéias passem livremente de uns aos outros no planeta, para a instrução moral e mútua dos homens e a melhoria de sua condição...."  
(Thomas Jefferson)

## RESUMO

O aumento da vida útil de pneus tem sido uma incessante busca de seus fabricantes. Aumentar a vida de um pneu não significa somente prolongar sua vida, mas também manter estáveis as características e propriedades, para as quais os compostos foram projetados.

Para manter estáveis as propriedades e características dos compostos, deve-se ter a estabilidade das ligações cruzadas formadas durante a vulcanização do pneu. Em condições normais de uso, os principais causadores da degradação das ligações cruzadas em compostos de pneus são os ataques térmicos e oxidativos.

O objetivo deste trabalho é avaliar a estabilidade de um composto de borracha natural frente às solicitações térmica e oxidativa das ligações cruzadas formadas sob diferentes condições de vulcanização e sistemas vulcanizantes. Foram elaboradas cinco formulações baseadas em borracha natural do tipo RSS-3 e com variações na dosagem de enxofre e óxido de zinco, utilizando sistemas de vulcanização convencional e eficiente. Todos os compostos foram vulcanizados em duas condições, 170°C e 140°C.

Os compostos vulcanizados foram avaliados em ensaios físicos e químicos, incluindo medições de módulos de armazenamento e de perda, tensão e alongamentos à ruptura, resistência à laceração, densidade de ligações cruzadas e cinética de vulcanização nas condições novo (original) e envelhecidos na presença e na ausência de oxigênio.

Os resultados obtidos permitem afirmar que a utilização de óxido de zinco de alta área superficial e de sistemas de vulcanização eficientes tornam este tipo de composto mais resistentes ao envelhecimento térmico e oxidativo.

**Palavras Chave:** Vulcanização, Elastômero, Borracha natural, Envelhecimento, Estabilidade.

## ABSTRACT

The increment of the service life of tires has been a constant challenge for their manufacturers. Increasing the life of a tire does not mean only prolong his life, but also maintain its characteristics and properties stable, whatever the compounds were designed for.

To keep stable the properties and characteristics of the compounds, we must have the stability of the crosslinks formed during the vulcanization of the tire. In normal use, the main causes of the degradation of the crosslinks are due to the thermal and oxidative attacks

The objective of this study is to evaluate the thermal and oxidative stability of the crosslinks formed under different conditions and curing systems in a compound with natural rubber. Five formulations were prepared based on the natural rubber RSS-3 and variations in the dosage of sulfur and zinc oxide, as well as the type of the vulcanization system, conventional or efficient, were introduced. All compounds were cured in two conditions, 170° C and 140° C.

The vulcanized compounds were evaluated by physical and chemical tests, including measurements of the storage and loss moduli, tension and stretching to break, tear resistance, crosslinking density and kinetics of curing. The performance of the compounds was evaluated under three conditions, namely new (original) and after aging in the presence and in the absence of oxygen.

The results allowed us to conclude that the use of zinc oxide of high surface area and the efficient vulcanization systems are more resistant to thermal and oxidative aging.

Keywords: Curing, Elastomer, Natural rubber, Zinc Oxide, Aging.



## Lista de Siglas

AAS	- Alta área Superficial
A/E	- Relação Acelerante / Enxofre
ASTM	- Sociedade Americana de Testes e Materiais (American Society for Testing and Materials)
CBS	- N-cicloexil benzotiazol 2-sulfenamida
CRE	- Extensão constante do corpo de prova (Constant Rate of Specimen Extension)
DCBS	- N-dicicloexil benzotiazol 2-sulfenamida
DLC	- Densidade de ligações Cruzadas
DMA	- Análise Dinâmico Mecânica
HPLC	- Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (High performance liquid chromatography)
MBS	- morfolinotio benzotiazol
MBT	- Acelerante do tipo Mercaptobenzotiazol
MBTS	- Dissulfeto de dibenzotiazol
MDR	- Reômetro de cavidade móvel (“Moving Die Rheometer”)
NHTSA	- Agencia Americana de controle de segurança no tráfego (National Highway for Traffic and Safety Administration)
NR	- Borracha Natural (Natural Rubber)
PHR	- partes por 100 partes de borracha, “per hundred of rubber”
Poli	- Polissulfídricas
RSS-3	- Folhas Fumadas tipo 3 (Ribbed Smoked Sheet Type-3)
TBBS	- N-t-butil benzotiazol 2-sulfenamida
TMTM	- Monossulfeto de tetrametiltiuram
TMTD	- Dissulfeto de tetrametiltiuram
UV	- Ultra violeta

## Lista de Abreviaturas

- R - Cadeia do Polímero
- X - Resíduo de molécula acelerante
- S' - resposta elástica medida em torque
- S'' - resposta viscosa medida em torque
- CA1 - Carga (tensão) de alongamento a 100%
- CA3 - Carga (tensão) de alongamento a 300%
- CR - Carga de Ruptura
- AR - Porcentagem de alongamento até a ruptura
- MH - Torque máximo medido em reômetro
- ML - Torque mínimo medido em reômetro
- ts<sub>01</sub> - tempo de scorch 1 unidade
- ts<sub>05</sub> - tempo de scorch 5 unidades
- t<sub>30</sub> - tempo necessário para que o torque atinja 30% do torque máximo
- t<sub>60</sub> - tempo necessário para que o torque atinja 60% do torque máximo
- t<sub>90</sub> - tempo necessário para que o torque atinja 90% do torque máximo
- t<sub>100</sub> - tempo necessário para que o torque atinja 100% do torque máximo
- t<sub>MH</sub> - mesmo que t<sub>100</sub>
- E' - módulo de armazenamento
- E'' - módulo viscoso ou módulo de perda
- tan  $\delta$  - Tangente de delta – relação módulo de perda pelo módulo de armazenamento
- T.Q. - Tal qual, sem envelhecimento

## SUMÁRIO

RESUMO.....	vii
ABSTRACT .....	viii
Lista de Siglas .....	ix
Lista de Abreviaturas.....	x
Índice de Figuras.....	xiv
Índice de Tabelas .....	xvii
1 INTRODUÇÃO .....	1
1.1 Motivação.....	4
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1 História do Pneu.....	7
2.2 Componentes dos pneumáticos.....	9
2.3 História da Borracha .....	12
2.4 História da Vulcanização.....	13
2.5 Reações químicas envolvidas na vulcanização e envelhecimento de elastômeros utilizados na indústria de pneumáticos.....	14
2.5.1 Agentes de vulcanização .....	14
2.5.1.1 Peróxidos.....	14
2.5.1.2 Vulcanização com enxofre.....	15
2.5.1.2.1 Acelerantes ou Aceleradores.....	16
2.5.1.2.2 Ativadores.....	18
2.5.2 Cinética de vulcanização .....	19
2.5.3 Ligações cruzadas .....	23

2.5.4	Envelhecimento .....	26
2.5.4.1	Envelhecimento Térmico .....	26
2.5.4.2	Envelhecimento oxidativo .....	27
3	OBJETIVO .....	28
4	PARTE EXPERIMENTAL.....	29
4.1	Materiais .....	29
4.2	Métodos .....	31
4.2.1	Envelhecimentos.....	31
4.2.2	Ensaio Tração de Anéis.....	32
4.2.3	Característica de vulcanização com MDR .....	33
4.2.4	Laceração ou Rasgamento .....	34
4.2.5	Instron Dinâmico .....	35
4.2.6	Análise de densidades de ligações cruzadas (DLC).....	37
4.2.7	Cromatografia líquida de alto desempenho – (HPLC) .....	37
4.2.8	Análise dinâmico-mecânica (DMA).....	38
4.2.9	Preparação dos compostos e vulcanização.....	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
5.1	Reômetro MDR – Determinação do tempo de cura .....	40
5.2	Ensaio Tração de Anéis.....	41
5.3	Instron Dinâmico .....	47
5.4	Laceração ou Rasgamento .....	50
5.5	Análise Dinâmico-mecânica (DMA).....	52
5.6	Análise de densidade de ligações cruzadas (DLC).....	55
5.7	Cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC).....	58

6	CONCLUSÕES .....	61
7	BIBLIOGRAFIA .....	63

## Índice de Figuras

Figura 1.1 Ilustração do emaranhado das cadeias poliméricas e uma representação linear .....	1
Figura 1.2 Fórmula química na Borracha Natural – <i>poli(cis-isopreno)</i> .....	2
Figura 1.3 Ilustrando a atuação do agente químico (enxofre) e a formação das ligações cruzadas de enxofre entre as moléculas do polímero. $S_n$ : Ligação cruzada com n átomos de enxofre. ....	3
Figura 1.4 Exemplo de distribuição térmica em um pneu 235/75R17.5 <sup>52</sup> .....	5
Figura 1.5 Exemplos de pneus estourados e com descolamento da rodagem <sup>53</sup> .....	6
Figura 2.1 Pneu experimental de John Boyd Dunlop e o teste realizado. ....	8
Figura 2.2 Estrutura de um pneu de transporte de carga. ....	10
Figura 2.3 Extração do látex da seringueira. ....	13
Figura 2.4 Processo de vulcanização com enxofre e acelerantes. <sup>6</sup> .....	15
Figura 2.5 Anel $S_8$ Enxofre .....	16
Figura 2.6 Esquema gráfico exemplificando a evolução do sistema vulcanizante com uso de enxofre e aceleradores. ....	19
Figura 2.7 Reômetro MDR2000 .....	20
Figura 2.8 Platô (Disco) Inferior com corpo de prova já vulcanizado .....	20
Figura 2.9 Esquema dos rotores de um reômetro MDR2000 em trabalho de medição da curva reométrica .....	21
Figura 2.10 Gráfico resultante de um ensaio em MDR2000 .....	22
Figura 2.11 Curva de torque $S'$ em função do tempo. ....	22
Figura 2.12 Tipos de ligações cruzadas formadas entre enxofre e elastômero, no processo de vulcanização a) ligação na cadeia principal de duas macromoléculas de borracha R – R' com 1 átomo de enxofre (monossulfídrica), 2 átomos de enxofre (dissulfídrica), e x átomos de enxofre (polissulfídrica); b) ligação em que	

o enxofre e o acelerador estão ligados à cadeia principal R; c) ligações mono e dissulfídica cíclicas (extrareticulares) R – R e R' – R' <sup>50</sup> .....	24
Figura 2.13 Relação entre as propriedades físicas e a taxa de ligações cruzadas <sup>23</sup> .....	25
Figura 4.1 Folha Fumada - RSS3.....	30
Figura 4.2 Corpo de prova ensaio tração anel. ....	32
Figura 4.3 Ensaio Tração Anel.....	32
Figura 4.4 Corpo de prova para ensaio de laceração método DIE-C.....	34
Figura 4.5 Ensaio de laceração.....	35
Figura 4.6 Corpo de prova para ensaio Instron Dinâmico .....	36
Figura 4.7 Ensaio Instron Dinâmico .....	36
Figura 4.8 Esquemas de ensaio com <i>single cantilever</i> no equipamento DMA.....	38
Figura 5.1 Tempos de vulcanização necessários para se obter o t <sub>90</sub> a 170°C, medidos em reômetro MDR em cada formulação. ....	40
Figura 5.2 Tempos de vulcanização necessários para se obter o t <sub>90</sub> a 140°C, medidos em reômetro MDR em cada formulação. ....	41
Figura 5.3 Resultado de carga a 100% de alongamento – Ensaio Tração Anel. ....	42
Figura 5.4 Resultado de carga a 300% de alongamento – Ensaio Tração Anel. ....	42
Figura 5.5 Resultado de carga na ruptura – Ensaio Tração Anel.....	43
Figura 5.6 Resultado de alongamento a ruptura – Ensaio Tração Anel.....	43
Figura 5.7 Gráfico resultado de módulo de armazenamento [E'] – Ensaio Instron Dinâmico .....	47
Figura 5.8 Gráfico resultado de módulo de perda [E''] – Ensaio Instron Dinâmico ....	47
Figura 5.9 Resultado de Tangente de Delta [E''/E'] – Ensaio Instron Dinâmico .....	48
Figura 5.10 Resistência à Laceração.....	50
Figura 5.11 Energia de Laceração.....	50

Figura 5.12 Resultados de análise DMA – Módulo de Armazenamento [E'] .....	53
Figura 5.13 Resultados de análise DMA – Módulo de Perda [E''] .....	53
Figura 5.14 Resultados de análise DMA - Tangente de Delta [E''/E'].....	54
Figura 5.15 Densidade de ligações cruzadas totais (DLC- Total). .....	56
Figura 5.16 Porcentagem de ligações polissulfídricas em relação ao total de ligações cruzadas.....	56



## Índice de Tabelas

Tabela 2.1 Vantagens e desvantagens da vulcanização por peróxido <sup>6</sup> .....	15
Tabela 2.2 Principais acelerantes utilizados na vulcanização de elastômeros com enxofre. <sup>6</sup> .....	17
Tabela 2.3 Composição dos sistemas de vulcanização convencional, semi-eficiente e eficiente. <sup>8</sup> .....	18
Tabela 2.4 Energia de ligação cruzada <sup>51</sup> .....	25
Tabela 4.1 Tabela de compostos e formulações estudadas nesse trabalho .....	29
Tabela 5.1 Tempos de vulcanização necessário para se obter o torque máximo, medidos em reômetro MDR. ....	40
Tabela 5.2 Resultados de enxofre livre medidos por cromatografia líquida. ....	59

## 1 INTRODUÇÃO

Pneus são estruturas projetadas para atender as exigências dos veículos dos quais fazem parte, influenciando diretamente em seu desempenho e comportamento.

A estrutura do pneu é formada basicamente por materiais poliméricos e aço, sendo a maior parte composta por elastômeros.

Elastômeros são polímeros que em temperatura ambiente, quando submetidos a esforços de tração, podem ser alongados até duas ou mais vezes seu comprimento inicial, e depois de cessado o esforço, retorna a seu comprimento original. Possuem a propriedade de alta elasticidade. Esses materiais são comumente conhecidos como borrachas.

Estruturalmente, elastômeros são polímeros com alto peso molecular, formados por longas cadeias de emaranhados de macromoléculas (Figura 1.1), sendo essas compostas por uma sequência repetitiva de um ou mais tipos de monômeros.

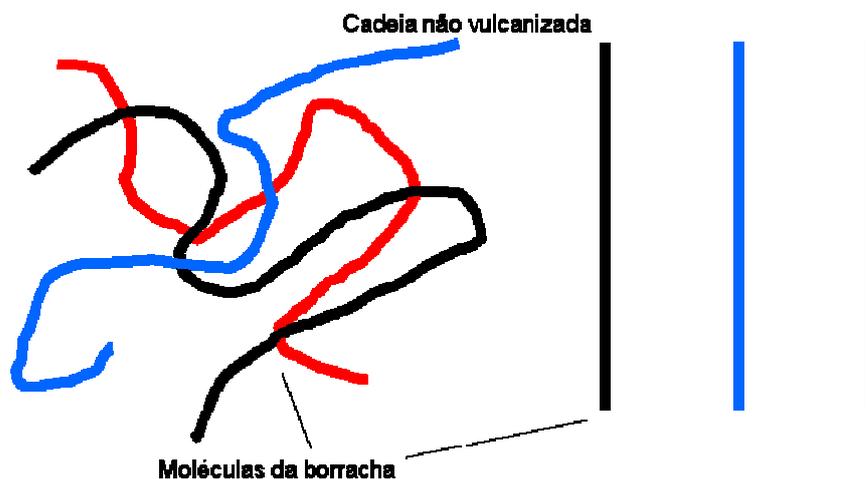
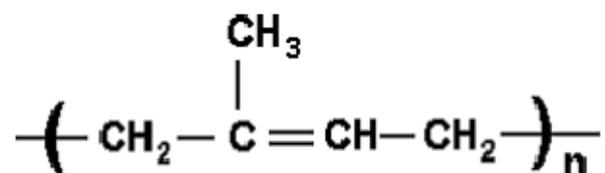


Figura 1.1 Ilustração do emaranhamento das cadeias poliméricas e uma representação linear

Na natureza, encontra-se o elastômero conhecido como borracha natural, obtido a partir da extração do látex da *Hevea brasiliensis*, que é um polímero formado de unidades repetitivas de isopreno, formando um poli(cis-1,4- isopreno) (Figura 1.2). Existe ainda a formação poli(trans-1,4- isopreno) conhecida como Guta

percha e é obtida a partir do látex do Palaquium. Como a guta percha não apresenta as mesmas propriedades elásticas que a borracha natural e não tem uma aplicação difundida na indústria de pneumáticos, este material não será discutido nesta dissertação.



**Figura 1.2** Fórmula química na Borracha Natural – *poli(cis-isopreno)*

O elastômero em seu estado natural, não possui as características necessárias ao processamento industrial, é pegajoso, mole, e escoia a temperatura ambiente, é extremamente sensível a variações térmicas e solubiliza-se em determinados líquidos orgânicos. Essas características torna inviável a sua aplicação industrial e em geração de produtos manufaturados.

Para que a borracha ou elastômero possa ter uma aplicação industrial, é necessário que seja submetido a um processo conhecido por vulcanização.

Vulcanização é uma reação química (Figura 1.3) que ocorre na presença de calor, onde o aditivo químico reage com um elastômero para transformá-lo de um estado viscoso, pegajoso e com limitadas propriedades mecânicas, num material firme com resistência à ruptura, maior elasticidade e dureza. É um processo pelo qual um elastômero, constituído pelo emaranhado de polímeros lineares se transforma em uma rede tridimensional, mediante a formação de ligações cruzadas, entre agentes químicos e polímeros, dando, ao artefato acabado, propriedades físico-químicas melhoradas.

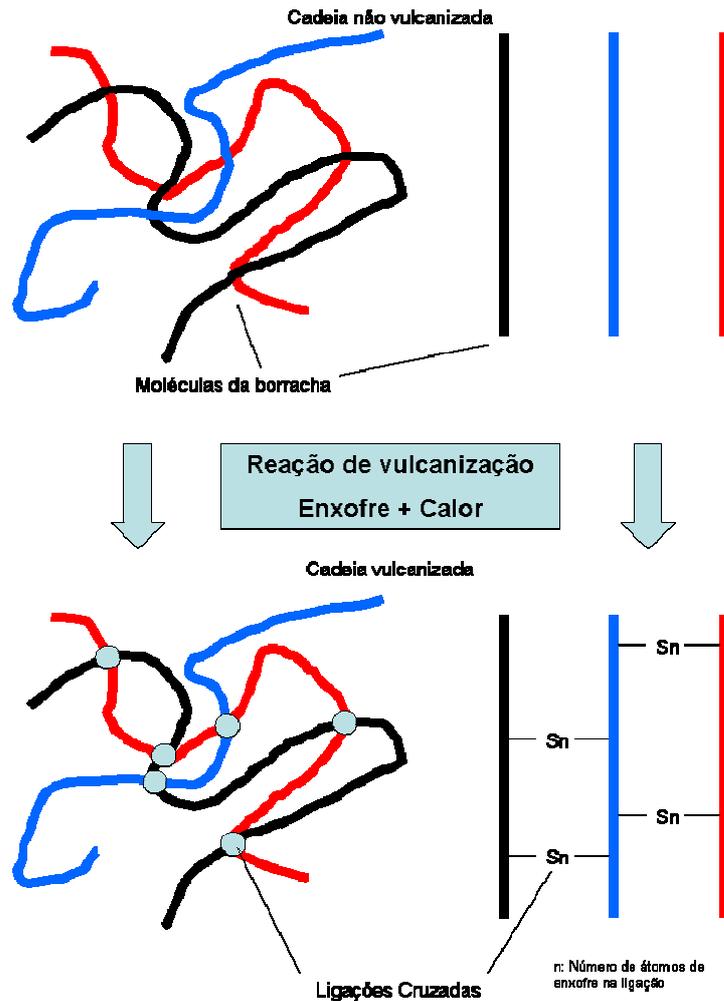


Figura 1.3 Ilustrando a atuação do agente químico (enxofre) e a formação das ligações cruzadas de enxofre entre as moléculas do polímero.  $S_n$ : Ligação cruzada com  $n$  átomos de enxofre.

As propriedades físicas dos materiais elastoméricos – módulo, dureza, resiliência, alongamento, geração de calor, entre outras – são adequadas para aplicações tecnológicas em função da existência de ligações cruzadas entre as cadeias de borracha<sup>1</sup>. As ligações cruzadas introduzidas com maior frequência em elastômeros são obtidas com a utilização de enxofre<sup>2-4</sup> ou peróxidos<sup>5</sup>, sendo a primeira a mais utilizada na indústria de pneus.

No projeto de um composto de borracha são considerados: o compromisso com custo, a processabilidade e a combinação das propriedades mecânicas e químicas que serão necessárias ao produto final, além da garantia dessas propriedades durante a vida do produto.

As propriedades de um elastômero são definidas, basicamente, durante o processo de formulação e vulcanização. Na formulação são definidos os polímeros e

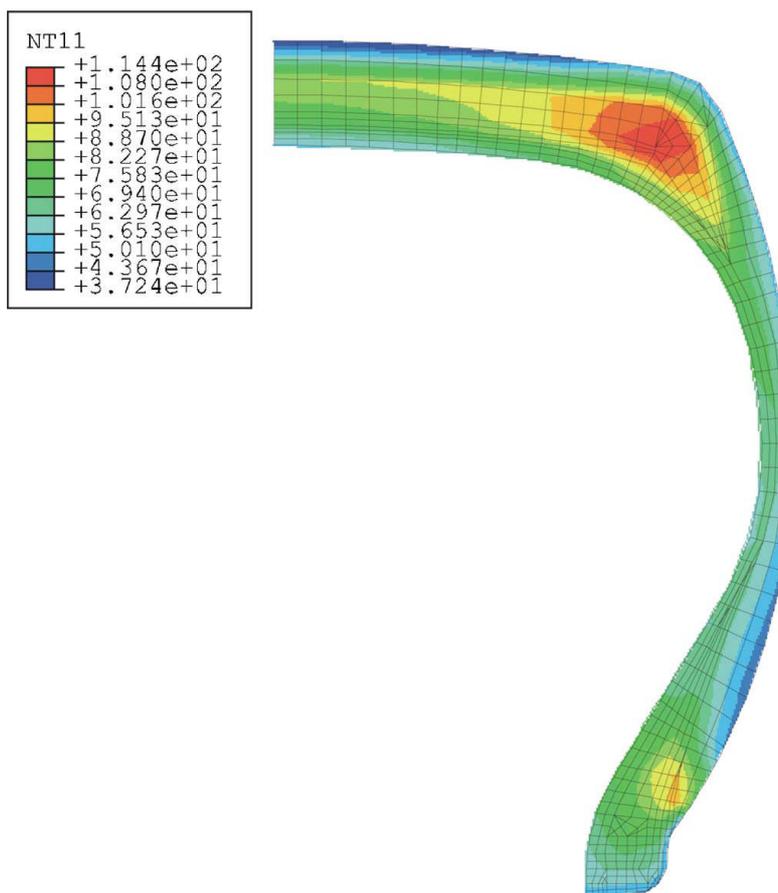
demais ingredientes necessários para obtenção das propriedades requeridas para determinada aplicação e o processo de vulcanização deve garantir as propriedades dos produtos projetados.

Manter a estabilidade das propriedades durante a vida útil do produto significa manter as características da cadeia principal do polímero, e ainda, manter sem alterações significativas os tipos e formas de ligações cruzadas existentes.

## **1.1 Motivação**

O envelhecimento de pneus é algo contínuo. Mesmo quando não estão em uso os pneus sofrem envelhecimento, isto porque reações químicas entre os componentes presentes em sua formulação não cessam, e mesmo em repouso ocorrem interações entre oxigênio, ozônio e a cadeia polimérica, tanto que faz parte de qualquer formulação de pneumático a adição de antiozonantes e antioxidantes para retardar a degradação causada por esses elementos.

Quando em uso, o pneu está ainda mais susceptível à degradação térmica e oxidativa. Em uso, o pneu sofre aquecimento, principalmente na região conhecida como extremidade cintura onde as temperaturas chegam a valores em torno de 100°C (Figura 1.4). Nesse caso, além do envelhecimento oxidativo, dá-se o envelhecimento térmico.



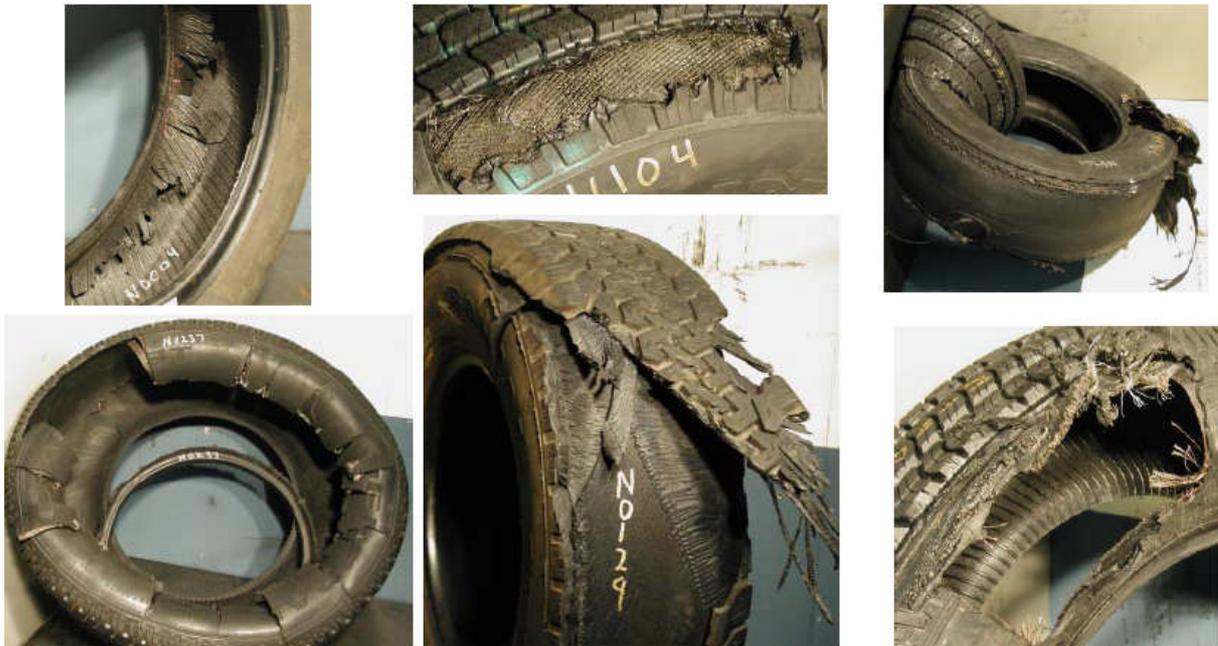
**Figura 1.4 Exemplo de distribuição térmica em um pneu 235/75R17.5<sup>52</sup>**  
**NT11: Temperatura °C**

O envelhecimento leva a uma alteração das propriedades dos compostos, consequentemente alterando o comportamento do pneu e na grande maioria dos casos, provocando uma perda no desempenho do produto.

No caso de compostos de rodagem, o envelhecimento desses materiais pode causar alterações na dirigibilidade do pneu, com perda de aderência e tração, maiores distâncias de frenagem e menor conforto. Mas no caso de outros compostos, como cinturas ou outros elementos da estrutura portante do pneu, o envelhecimento pode trazer problemas mais críticos e até fatais, como descolamento da banda de rodagem, separação ou “estouro” do pneu (Figura 1.5).

A história recente mostra um fato ocorrido com os veículos da montadora FORD, o Ford Explorer no ano de 2000. O veículo, que a época utilizava pneus da marca Firestone esteve envolvido num alto número de acidentes causados por descolamento e “estouro” dos pneus. Segundo a NHTSA (National Highway Traffic Safety Administration) foram 250 acidentes causados pelos pneus.

Face ao ocorrido, as empresas Ford e Firestone decidiram convocar um “recall” de 3 bilhões de dólares de prejuízo para a Ford, envolvendo a troca dos pneus de 14 milhões de pneus.



**Figura 1.5 Exemplos de pneus estourados e com descolamento da rodagem** <sup>53</sup>

O fato descrito mostra a importância do estudo do envelhecimento dos compostos do pneu. Uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos e a busca pela estabilidade das ligações cruzadas e da estrutura polimérica dos compostos constituem um desafio para os formuladores e projetistas de pneus.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 História do Pneu

A patente do primeiro pneu conhecido é datada de 1845, pelo Engenheiro escocês Robert William Thomson que é considerado o inventor do pneu.

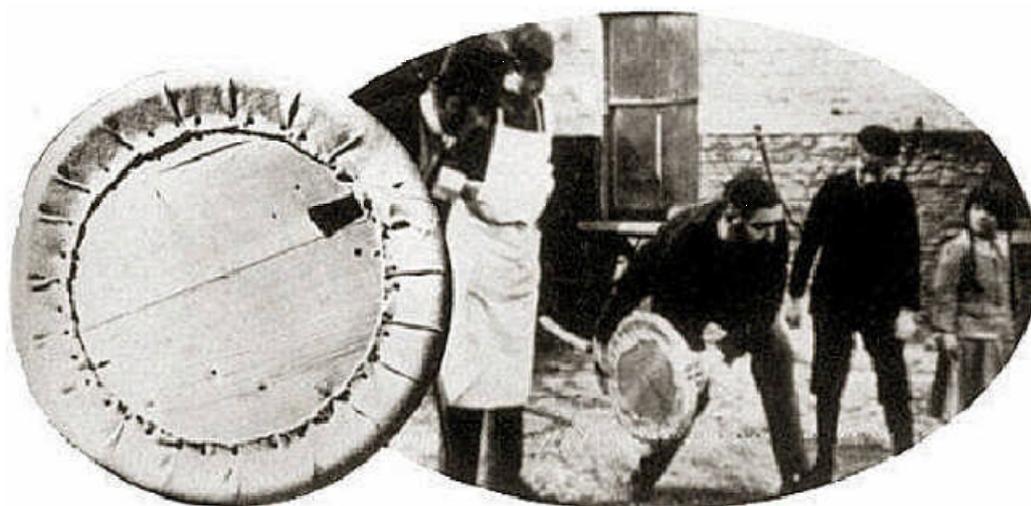
Em sua patente, Thomson descreve o pneu com sendo um “invólucro de lona com uma banda de couro protegendo uma câmara de ar em seu interior”<sup>24,25,26</sup>. A invenção de Thomson foi testada numa carruagem, e verificou-se que os seus pneus proporcionavam um rodar mais suave, absorvendo com mais eficácia as irregularidades do solo das estradas que as rodas com aro de ferro ou de borracha maciça utilizadas na época, reduzindo assim os esforços de tração e proporcionando uma viagem mais confortável para os ocupantes da carruagem.

A desvantagem da invenção de Thomson era a dificuldade em sua fabricação, que aliada a outros fatores como a falta de mercado e dificuldades de utilização levou praticamente ao quase esquecimento da invenção.

Em 1888, John Boyd Dunlop “reinventou” o pneu. Desconhecendo a patente de Thomson, Dunlop fez inúmeras tentativas até que conseguiu criar um pneu para o triciclo com rodas de madeira de seu filho.

A invenção de Dunlop, patenteada como “roda pneumática”, consistia de tubos de borracha dentro de um invólucro de lona com uma banda de borracha. Dunlop adicionou ao tubo uma válvula de retenção, que costurada ao tubo de borracha permitia que o mesmo fosse enchido com ar. A fixação do invento a uma roda de madeira era feita através de pregos e de uma cola a base de borracha (Figura 2.1).





**Figura 2.1 Pneu experimental de John Boyd Dunlop e o teste realizado.**  
Fonte: <http://www.dunlop-tires.com>

Dois anos após o registro a patente de Dunlop foi revogada devido à existência da patente de Thomson. Como a primeira patente já havia expirado, a invenção de Thomson e Dunlop era de domínio público. Juntamente com o advento e a popularização da bicicleta, o pneumático foi um sucesso comercial.

Com o sucesso dos pneus começaram a surgir as primeiras fabricantes de pneumáticos, inicialmente Dunlop fundou a Dunlop Rubber Corporation em 1889, depois Pirelli (1890), Michelin (1891), Continental (1891), B. F. Goodrich (1895), Goodyear (1898) e Firestone (1903).

Os primeiros pneus para charretes foram criados em 1894 pelos irmãos André e Édouard Michelin na França, que um ano depois criaram os primeiros pneus para automóveis. Desde então o pneu vem se modificando e evoluindo constantemente, como os pneus radiais, pneus com banda de rolamento assimétrica, pneus de perfis rebaixados, pneus capazes de rodar mesmo após perda de pressão por perfurações ou pequenas avarias, e existem ainda desenvolvimentos de pneus com chips eletrônicos, capazes de fornecer ao condutor informações como pressão, temperatura e até quilometragem dos pneus<sup>26</sup>.

## 2.2 Componentes dos pneumáticos

O pneu é o componente de interface entre o veículo e o solo, sendo hoje um dos componentes essenciais dos veículos atuais, atuando de forma decisiva na performance dos veículos, oferecendo dirigibilidade, economia de combustível, maior segurança, redução de vibrações e maior conforto aos passageiros. É ainda função dos pneus, absorver os esforços oriundos de acelerações e desacelerações, forças longitudinais, laterais e de impactos, além de absorver as irregularidades do solo, ter alta aderência e boa resistência ao desgaste.

Para apresentar o desempenho esperado, o pneu de hoje possui vários componentes com diversas funções específicas, tornando-o um produto de projeto complexo.

O projetista de pneu, quando desenha um novo produto, considera principalmente a aplicação do produto, a geometria, a velocidade máxima do veículo e as forças suportadas. Dessa maneira, é correto afirmar que os pneus devem ser projetados de maneira diferenciada, objetivando atender diversas aplicações como, por exemplo, pneus para uso fora de estrada, uso urbano, transporte de cargas, competições, etc.

A Figura 2.2 apresenta um exemplo da estrutura e componentes de um pneu radial de transporte de cargas.

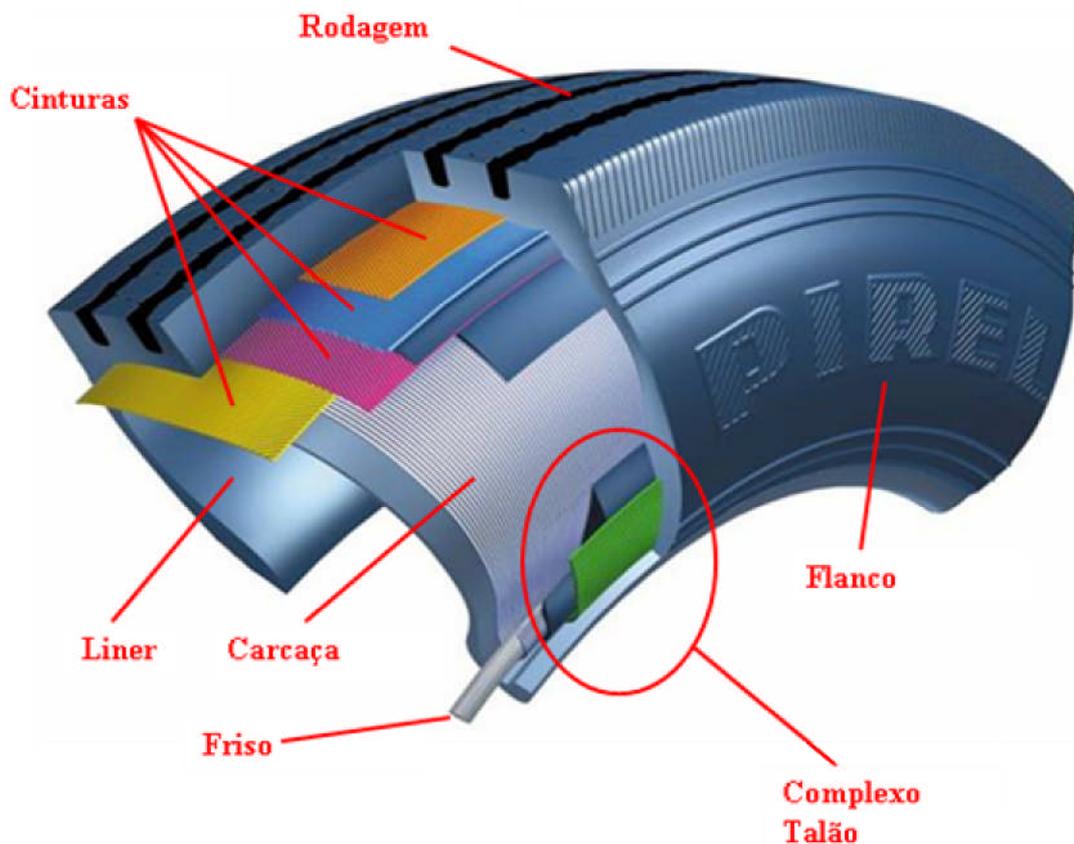


Figura 2.2 Estrutura de um pneu de transporte de carga.  
Fonte: Intranet Pirelli

Cada componente do pneu é desenhado para uma função específica:

#### - Flanco

São compostos de borracha, cuja finalidade é proteger a tela de avarias acidentais, evitar a penetração de umidade na tela e auxiliar na rigidez do talão.

#### - Liner

São compostos de borracha com baixo índice de permeabilidade. Protegem a tela da penetração de ar e umidade e evitam a perda de pressão. Em pneus que não utilizam câmara de ar, o liner desempenha a função da câmara de ar.

**- Carcaça**

Faz parte da estrutura portante do pneu e são feitas de tecido emborrachado. Os fios do tecido podem ser de nylon, poliéster, rayon ou aço, entre outros materiais.

Sua função é suportar os esforços de tração originados pela pressão interna de inflação e aqueles gerados na condução do veículo.

**- Friso**

Elemento de ancoragem entre o pneu e o aro, geralmente, composto de aço.

**- Complexo Talão**

São compostos de borracha com a finalidade de suportar os esforços de compressão e cargas sobre o pneu. É o elemento de contato entre o pneu e o aro.

**- Cinturas**

Tecido emborrachado. Os fios do tecido podem ser de nylon, poliéster, rayon ou aço, entre outros materiais.

Tem a função de suportar e distribuir de forma homogênea sobre a carcaça os esforços gerados por uma carga dinâmica. A correta distribuição das tensões na carcaça eleva o rendimento quilométrico do pneu, reduzindo o atrito entre o solo e a rodagem, além de proporcionar dirigibilidade estável.

Faz parte da estrutura portante do pneu.

**- Rodagem**

São compostos de borracha com a finalidade de estabelecer o contato pneu/solo, transformando forças e momentos em movimento. Garantem boa aderência, dirigibilidade, rendimento quilométrico e impedem a penetração de elementos estranhos na estrutura.

### 2.3 História da Borracha

Colombo, em sua segunda viagem em 1493 (até 1496), juntamente com sua tripulação, foi o primeiro europeu a ver amostras de borracha em forma de bolas, que eram usadas em jogos pelos nativos do Haiti<sup>44</sup>. Antes disso, a borracha era um elemento desconhecido do velho mundo, apesar de existirem evidências de que bolas de borracha e outros artefatos eram elaborados em épocas antigas na Etiópia.

Na América tropical, existem árvores que se tiverem seus troncos cortados expõem um líquido branco-leitoso que excitava a curiosidade dos homens (Figura 2.3). O nome “caoutchouc” é derivado das palavras de índios sul-americanos e tem significado de lágrimas ou gotejar para “caa” e madeira para “ochu”, significando assim madeira que chora. Algumas tribos usavam também a palavra “hheve” da qual se deriva o nome “Hevea”, e por final o nome “Hevea brasilienses” que passou a designar esta árvore bastante difundida na Amazônia brasileira<sup>26</sup>.

Com o tempo, os europeus foram aprendendo com os nativos na Amazônia e regiões próximas alguns usos para a borracha, como colocá-los nas roupas de forma a impermeabilizá-las, moldar garrafas, fabricar calçados, etc. O nome seringueira é proveniente do fato dos indígenas construírem seringas através de um recipiente na forma de pêra com um canudo na ponta. Nesse recipiente era colocado um líquido, que era expelido quanto se apertava o bulbo da pêra. Isso fez com que os portugueses chamassem àquela árvore de “pau de seringa”, e depois “seringueira”<sup>26,45</sup>.



Figura 2.3 Extração do látex da seringueira.  
Fonte: Intranet Pirelli

## 2.4 História da Vulcanização

A borracha, do final do século XVIII até meados no século XIX não tinha grandes aplicações, a pegajosidade de sua superfície e a alta deformação, quando submetida a esforços, foram grandes obstáculos para a sua difusão na indústria.

Isso começou a mudar quando um pesquisador chamado Nathaniel Hayward descobriu que misturando enxofre à borracha e expondo essa mistura à luz do sol, a superfície perdia a característica de ser pegajosa. Após a descoberta de Hayward, Charles Goodyear descobriu que quando aquecido, o composto de borracha e enxofre alterava seu comportamento mecânico, passando a ter propriedades muito superiores à condição original. Goodyear patenteou seu processo em 1841 e em 1856, publicou os detalhes de sua descoberta. Paralelamente, Thomas Hancock, que parecia desconhecer a descoberta de Goodyear patenteou um processo similar e publicou-o em 1857.

O processo ficou conhecido como vulcanização, originado de Vulcano, o Deus do fogo. O termo “cura” também é empregado por alguns autores para denominar o processo de vulcanização.

## **2.5 Reações químicas envolvidas na vulcanização e envelhecimento de elastômeros utilizados na indústria de pneumáticos.**

A reação de vulcanização é basicamente a formação da estrutura tridimensional de ligações cruzadas, essencial para que o elastômero tenha propriedades mecânicas interessantes ao seu uso tecnológico.

Esta seção será dedicada à explanação das reações químicas envolvidas no processo de vulcanização e pós-vulcanização.

### **2.5.1 Agentes de vulcanização**

Conforme já mencionado, os dois agentes de vulcanização mais utilizados na indústria de pneus são enxofre e peróxidos. O uso do enxofre é amplamente difundido em toda indústria de borracha, inclusive aquelas que não são do ramo de pneumáticos. A vulcanização com peróxido, embora também seja utilizada, não encontra grande difusão na indústria de pneus. Outros métodos de cura não difundidos na indústria de pneus incluem resinas, uretanos, óxidos de metal e radiação<sup>7</sup>.

#### **2.5.1.1 Peróxidos**

Existe uma grande variedade de peróxidos disponíveis no mercado para vulcanização de elastômeros. As ligações formadas quando se utiliza peróxido são puramente carbono-carbono. A importância dos peróxidos reside na sua capacidade de ligar-se aos elastômeros saturados, que não podem ser ligados com outros tipos de agentes vulcanizantes.<sup>6</sup>

As vantagens e desvantagens da vulcanização por peróxido são dadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Vantagens e desvantagens da vulcanização por peróxido<sup>6</sup>

Vantagens	Desvantagens
Composto/Formulação Simples	Alto Custo
Boa resistência a envelhecimento térmico	Baixa resistência mecânica
Baixa deformação permanente	Necessita longo tempo de vulcanização
Sem contaminação	Difícil de curar por ar quente
Possível fazer compostos transparentes	Pobre resistência à fadiga por flexão
	Necessita de vulcanização secundária a alta temperatura

Existem ainda outras importantes desvantagens na vulcanização por peróxido. Uma delas é que os antioxidantes podem reagir com o peróxido e gerar radicais, isso pode resultar numa redução da eficiência da reticulação.<sup>6</sup>

### 2.5.1.2 Vulcanização com enxofre

O processo simplificado da vulcanização está representado na Figura 2.4.

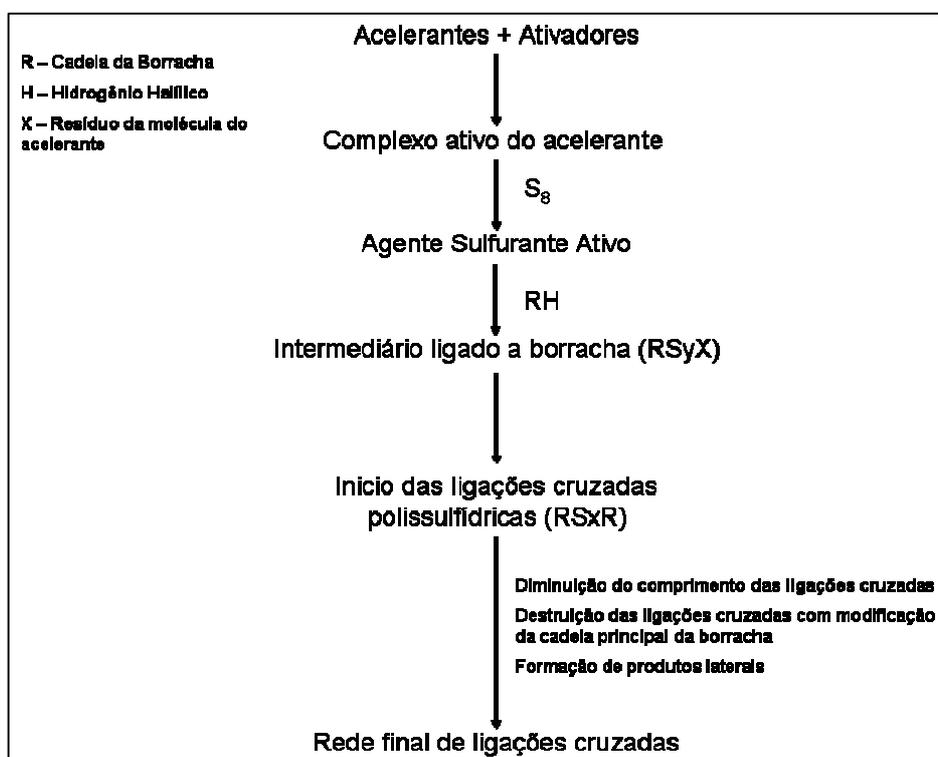


Figura 2.4 Processo de vulcanização com enxofre e acelerantes.<sup>6</sup>

Onde x e y representam o número de átomos de enxofre que formam as ligações cruzadas.



Primeiro, um complexo ativo do acelerador é formado através de uma interação preliminar entre o acelerador e o ativador, na presença de zinco. Este complexo pode reagir com o enxofre molecular, pela abertura do anel de  $S_8$  (Figura 2.5) para formar um agente sulfurante.

O primeiro passo na vulcanização por enxofre acelerada é a formação de um complexo ativo do acelerador pela reação do acelerador e do ativador. Subsequentemente, esse complexo reage com a molécula de enxofre para formar a distribuição dos tipos de sulfurantes. Esses sulfurantes ativos, então reagem com os sítios insaturados, em particular com os carbonos alílicos, na cadeia da borracha para formar os precursores da ligação cruzada, que são os grupos pendentes de ligações polissulfídricas presos à cadeia da borracha. Esses precursores das ligações cruzadas reagem, subsequentemente, com sítios adicionais e insaturados na cadeia da borracha, resultando então em ligações polissulfídricas. As ligações cruzadas polissulfídricas podem eventualmente se dessulfurar e formar ligações mais curtas, degradar e formar ligações cíclicas ou outras ligações modificadas na cadeia principal. Ambas as situações podem causar deteriorações das propriedades do vulcanizado.<sup>22</sup>

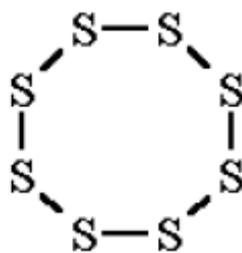


Figura 2.5 Anel  $S_8$  Enxofre

#### 2.5.1.2.1 Acelerantes ou Aceleradores

A descoberta da vulcanização com enxofre por Goodyear e Hancock, sem a adição de qualquer tipo de acelerante para o processo não teve impacto imediato na indústria, isso porque o tempo de vulcanização, ou seja, o tempo necessário para a formação das ligações cruzadas era de algumas horas. Com a descoberta dos

aceleradores orgânicos em 1906, o tempo de vulcanização foi reduzido, e a borracha vulcanizada passa a ter uma maior importância industrial.

Os principais tipos de acelerantes são mostrados na Tabela 2.2.

**Tabela 2.2 Principais acelerantes utilizados na vulcanização de elastômeros com enxofre.**<sup>6</sup>

COMPOSTO	ESTRUTURA
Tiazol	
2- Mercaptobenzotiazol (MBT)	
Dissulfeto de 2-2' dibenzotiazol (MBTS)	
Sulfenamidas	
N-cicloexil benzotiazol sulfenamida (CBS)	2-
N-t-butil benzotiazol sulfenamida (TBBS)	2-
morfolinotio benzotiazol (MBS)	
N-dicicloexil benzotiazol sulfenamida (DCBS)	2-
Tiuram	
Monossulfeto de tetrametiltiuram (TMTM)	
Dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD)	

Dependendo da relação enxofre/aceleradores presentes na formulação, os sistemas de vulcanização podem ser classificados em convencional, semi-eficiente e eficiente, ver Tabela 2.3 :

**Tabela 2.3 Composição dos sistemas de vulcanização convencional, semi-eficiente e eficiente.<sup>8</sup>**

<b>Tipo de Sistema</b>	<b>Enxofre (PHR)</b>	<b>Acelerante (PHR)</b>	<b>A/E Taxa</b>
<b>Convencional</b>	2,0 – 3,5	1,2 – 0,4	0,1 – 0,6
<b>Semi Eficiente</b>	1,0 – 1,7	2,5 – 1,2	0,7 – 2,5
<b>Eficiente</b>	0,4 – 0,8	5,0 – 2,0	2,5 – 1,2

PHR: partes (do ingrediente) por 100 partes de borracha (Parts per hundred rubber).

O PHR significa partes (do ingrediente) por 100 partes de borracha (Parts per hundred rubber) e é o sistema adotado pelas indústrias de pneumáticos para dosar os componentes das formulações (ingredientes). O componente principal da formulação é a borracha, sendo assim, convencionou-se que a quantidade dos outros ingredientes é sempre relacionada à quantidade de borracha.

Como a estrutura tridimensional das ligações cruzadas depende da escolha do sistema vulcanizante, ou seja, da quantidade de enxofre, ativadores e acelerantes da formulação, cada sistema vulcanizante possui características próprias. Como o sistema convencional possui maior quantidade de enxofre, se comparado ao sistema eficiente, a possibilidade de se formar maiores quantidades de ligações polissulfídicas é maior neste sistema.

Sistemas de vulcanização convencional tendem a apresentar melhores propriedades dinâmicas e flexão, mas pior resistência térmica e maior reversão. Sistemas Eficientes possuem maior resistência ao calor e à reversão. Sistemas de vulcanização semi-eficientes possuem propriedades dinâmicas intermédias e média resistência a fadiga.

#### **2.5.1.2.2 Ativadores**

Os ativadores aumentam a ação dos aceleradores. Usualmente, são utilizados um óxido metálico (óxido de zinco) e um ácido graxo (normalmente ácido esteárico).

A função dos ácidos graxos é solubilizar o óxido de zinco, ocorrendo um efeito secundário que é o aumento na quantidade produzida de sulfeto de zinco. Os surfactantes formados também solubilizam aceleradores insolúveis e, catalisam a reação<sup>8</sup>.

A Figura 2.6 apresenta um gráfico que mostra a evolução no sistema vulcanizante, mostrando a importância do uso de aceleradores e ativadores no sistema de vulcanização com enxofre.

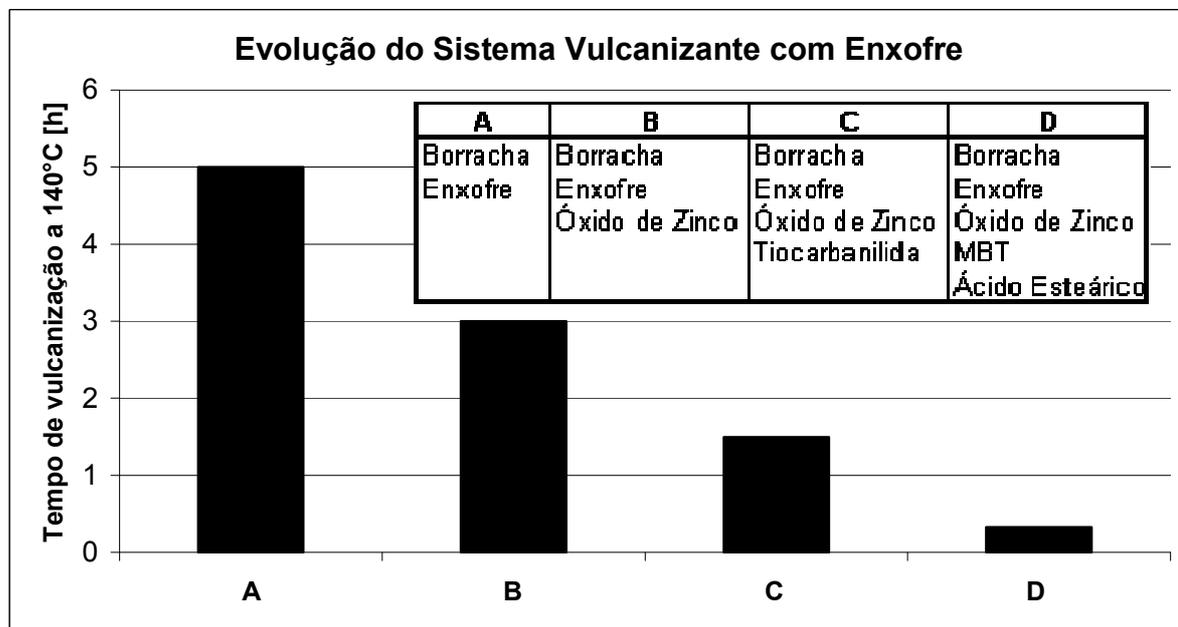


Figura 2.6 Esquema gráfico exemplificando a evolução do sistema vulcanizante com uso de enxofre e aceleradores.

É notável o ganho de tempo de vulcanização quando faz-se uso de um complexo de aceleradores e ativadores juntamente com o enxofre. Por essa razão, esse sistema vulcanizante é amplamente utilizado na indústria de pneus.

A escolha do sistema vulcanizante impacta diretamente em dois fatores:

- 1- Velocidade ou cinética de vulcanização.
- 2- Tipo e forma das ligações cruzadas e, conseqüentemente, as propriedades do produto final.

### 2.5.2 Cinética de vulcanização

Conhecer a cinética de vulcanização de um composto de borracha significa conhecer a curva de vulcanização em função do tempo sob determinadas condições de pressão e temperatura.

O método mais usado na indústria de borracha para determinar a cinética de vulcanização de um composto é a utilização de um equipamento chamado reômetro de discos paralelos (Figuras 2.7 e 2.8).

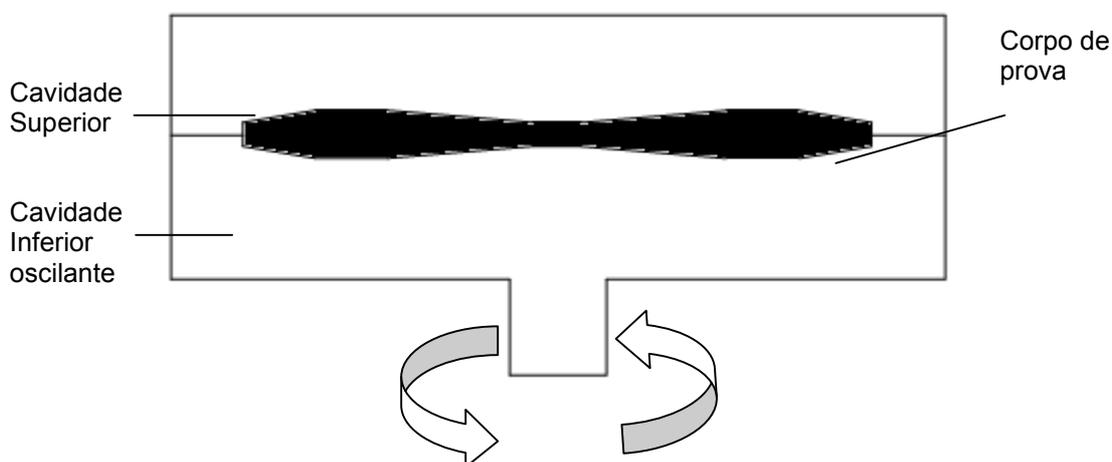


Figura 2.7 Reômetro MDR2000



Figura 2.8 Platô (Disco) Inferior com corpo de prova já vulcanizado

Nesse ensaio, a curva de vulcanização é medida através da variação do torque em função do tempo sob determinada temperatura.



**Figura 2.9** Esquema dos rotores de um reômetro MDR2000 em trabalho de medição da curva reométrica

Uma amostra do composto de borracha não vulcanizado é colocada entre as cavidades do aparelho. Os discos, nas cavidades do aparelho, estão a uma temperatura especificada, normalmente entre 120°C e 200°C, que é a temperatura na qual se deseja medir a cinética de cura do composto. Os discos iniciam então um movimento oscilatório com ângulo e frequência pré-determinados. À medida que a vulcanização ocorre, o composto oferecerá uma resistência ao movimento dos discos, essa resistência é medida pelo equipamento e então se obtém uma curva de torque em função do tempo.

Utilizando o reômetro Mosanto de discos paralelos MDR2000 é possível obter, além da curva de torque  $S'$ , a curva de torque  $S''$ , ambos em unidades de dN.m, bem como o adimensional  $\tan \delta$  (razão entre  $S''$  e  $S'$ ) (Figura 2.10). O torque  $S'$  está associado ao módulo dinâmico de armazenamento e o  $S''$  ao módulo de perda (ou viscoso). Portanto, com este aparelho é possível a medida e registro contínuo durante todo o ensaio, dos valores de torque  $S'$  e torque  $S''$ , assim como é calculada a  $\tan \delta$ , um indicador da histerese do material, muito utilizado na indústria de artefatos de borracha.

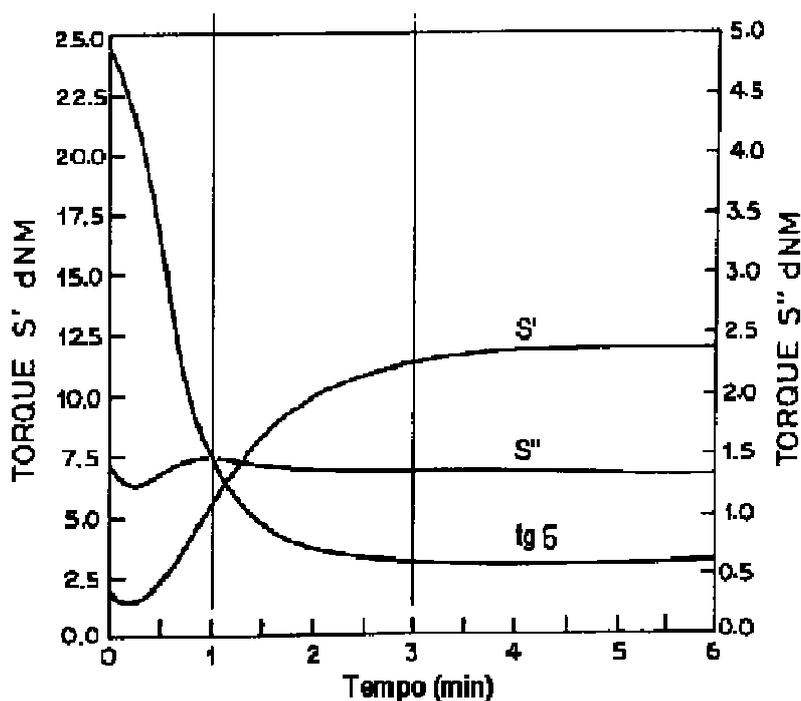


Figura 2.10 Gráfico resultante de um ensaio em MDR2000

Para a determinação da vulcanização do composto, o gráfico pode ser simplificado, tomando-se apenas a curva S', do torque em função do tempo, como mostra a Figura 2.11:

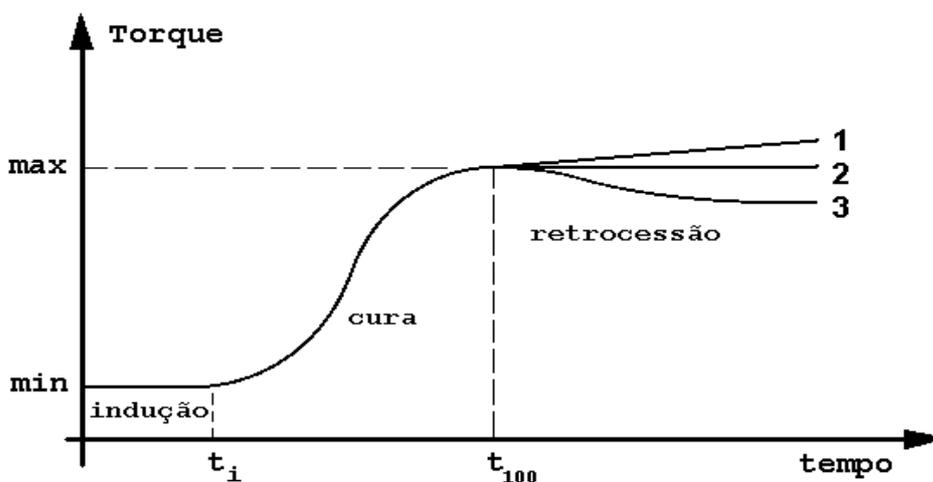


Figura 2.11 Curva de torque S' em função do tempo.

Na Figura 2.11 podemos identificar as três fases encontradas na vulcanização de um composto.

1- *Indução*. É a fase de menor viscosidade, em que ocorre o processamento do composto, pois o composto ainda não apresenta comportamento elástico significativo. Também é conhecida como o tempo de queima (“scorch time”). É na fase de indução que iniciam-se as primeiras reações com os aceleradores e ativadores de reação<sup>6</sup>.

2- *Cura*. É quando ocorre a vulcanização propriamente dita, e o enxofre começa a ligar-se com a cadeia polimérica e, conseqüentemente, o módulo aumenta. Nessa fase são formadas as ligações cruzadas de enxofre entre as macromoléculas do polímero. O torque passa do seu valor mínimo ao valor máximo e é possível determinar a taxa de vulcanização através da curva do Torque em função do Tempo.

3- *Retrocessão*. A fase de retrocessão pode apresentar 3 comportamentos distintos, dependendo de sua formulação, sistema vulcanizante e aditivos. (1) O torque pode continuar subindo gradativamente, com um endurecimento do material; (2) O torque permanece num platô, sem perdas ou ganhos significativos; e (3) Fase de sobre-cura, onde as ligações começam a romper-se e o composto perde suas propriedades.

As curvas obtidas nos ensaios de reometria são válidas para um determinado composto a uma determinada temperatura. Um mesmo composto que a 140 °C não apresenta reversão, pode apresentar um comportamento diverso e com reversão se testado a temperaturas mais elevadas. Quanto maior a temperatura de vulcanização, maior a possibilidade de reversão.

### **2.5.3 Ligações cruzadas**

A estrutura das ligações, incluindo a densidade das ligações cruzadas e os tipos de ligações formadas são fatores de alta importância porque seus efeitos são decisivos na definição das propriedades mecânicas do composto.<sup>9</sup>

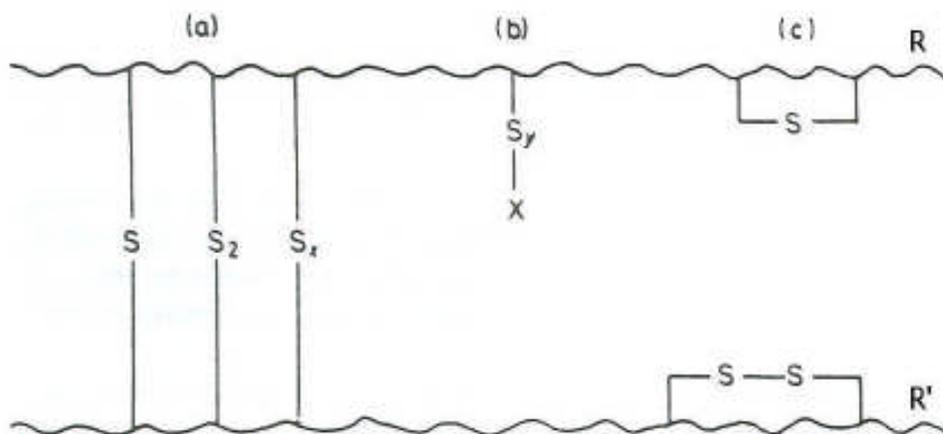
A resistência à deformação de um elastômero é proporcional ao número de reticulações das cadeias de polímero por unidade de volume do elastômero – densidade de ligações cruzadas (DLC). Um DLC maior produz uma cadeia de sustentação mais densa e, conseqüentemente, com uma maior resistência a deformação.



A vulcanização por enxofre produz uma variedade de comprimentos de ligações cruzadas<sup>47,48</sup>, que são o número de átomos de enxofre contidos na ligação. Por exemplo, é conhecido que ligações polissulfídicas são predominantes em sistemas convencionais de vulcanização, com altos níveis de enxofre, por outro lado, ligações principalmente monossulfídicas e dissulfídicas são formadas com sistemas de vulcanização eficientes, com uma relação de aceleradores/enxofre alta<sup>47</sup>.

A Figura 2.12 mostra as ligações cruzadas formadas na estrutura de borrachas vulcanizadas por enxofre e são classificadas em:

- Monossulfídicas: apenas um átomo de enxofre liga as duas macromoléculas do polímero;
- Dissulfídicas: dois átomos de enxofre ligam as duas macromoléculas do polímero; e
- Polissulfídicas; três ou mais átomos de enxofre ligam as duas macromoléculas do polímero.



**Figura 2.12** Tipos de ligações cruzadas formadas entre enxofre e elastômero, no processo de vulcanização a) ligação na cadeia principal de duas macromoléculas de borracha R – R' com 1 átomo de enxofre (monossulfídica), 2 átomos de enxofre (dissulfídica), e x átomos de enxofre (polissulfídica); b) ligação em que o enxofre e o acelerador estão ligados à cadeia principal R; c) ligações mono e dissulfídica cíclicas (extrareticulares) R – R e R' – R'<sup>50</sup>

Cada tipo de ligação cruzada origina uma energia de ligação entre os átomos, conforme Tabela 2.4, onde constatamos que a energia de ligação diminui conforme

o tamanho da cadeia, ou seja, uma ligação curta é mais forte, e conseqüentemente mais difícil de ser separada que uma ligação longa.

Tabela 2.4 Energia de ligação cruzada<sup>51</sup>

Tipo de ligação	Energia de ligação (kJ/mol)
Monossulfídrica	280
Dissulfídrica	262
Polissulfídrica	< 262

O efeito do comprimento e do tipo das ligações cruzadas na resistência de elastômeros vulcanizados já foi estudado a fundo por diversos autores.<sup>10-14</sup>. Aumentando-se a densidade das ligações cruzadas, tem-se o aumento de módulo de armazenamento, dureza, resiliência e resistência à abrasão. Por outro lado, alongamento à ruptura, geração de calor, relaxação de tensão diminuem<sup>1</sup>. Outras propriedades passam por um máximo a certa quantidade de ligações cruzadas e então começam a decrescer em seus valores, como resistência à fadiga e à laceração e a tensão de ruptura. (Figura 2.13).

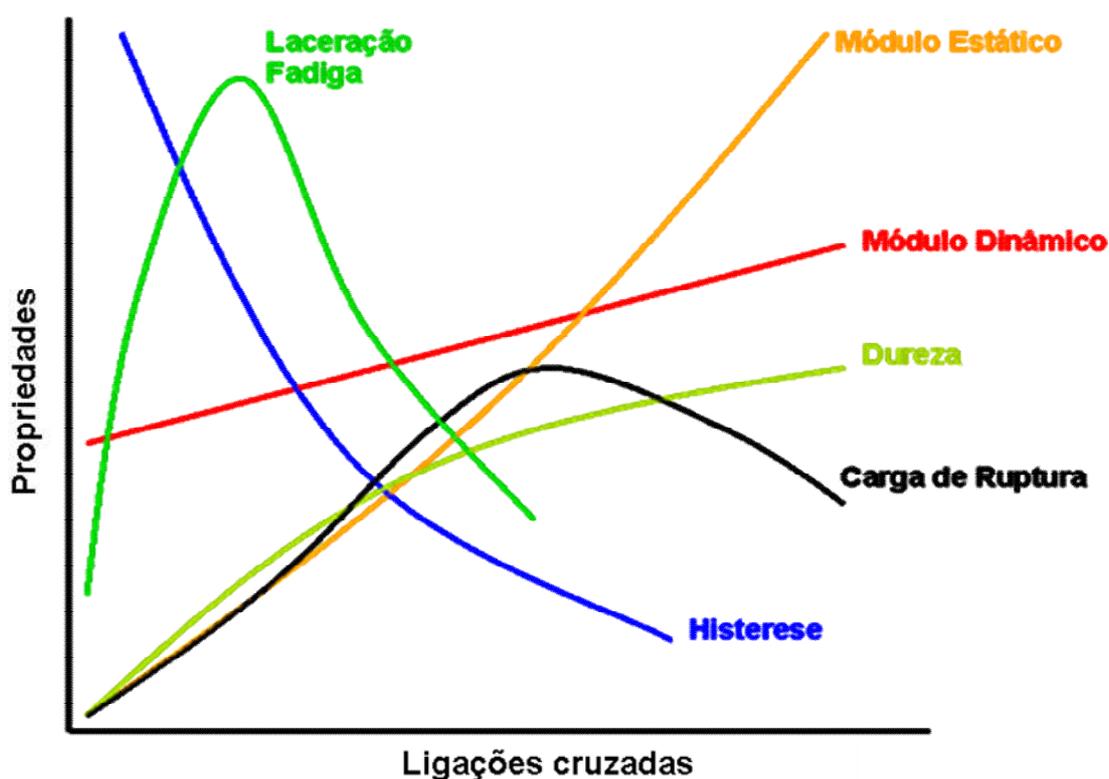


Figura 2.13 Relação entre as propriedades físicas e a taxa de ligações cruzadas<sup>23</sup>.

Cada uma dessas propriedades está intimamente ligada à quantidade de ligações cruzadas existentes na cadeia polimérica. Claro que o tipo de ligação também tem sua influência, mas quando tratamos de propriedades dos compostos antes do envelhecimento, o fator determinante é a quantidade e não o tipo de ligações<sup>49</sup>.

#### **2.5.4 Envelhecimento**

O elastômero, quando em uso, sofre, principalmente, envelhecimento térmico e oxidativo<sup>1</sup>, e dependendo de sua aplicação, também o envelhecimento mecânico, sofrendo esforços cíclicos de tração e compressão. Pneumáticos são excelentes exemplos em envelhecimento de elastômeros, pois estão constantemente submetidos a grandes esforços de tração, compressão e até cisalhamento. Esse envelhecimento do material proporciona mudanças em suas propriedades, em muitos casos alterando completamente as características projetadas inicialmente.

O envelhecimento do material dá-se pela alteração da estrutura de ligações cruzadas, seu comprimento, quantidade e tipo.

Um dos maiores desafios no projeto de compostos para pneumáticos é conter as alterações na estrutura dos compostos em razão do uso. No caso de pneus de caminhões<sup>42</sup> ou de veículos de passageiros<sup>43</sup>, na região conhecida como “ombro” ou extremidade cintura, o calor gerado em uso resulta em temperaturas da ordem de 60°C a 100°C, portanto, os mesmos estão constantemente expostos a ataques térmicos, a ambientes oxidativos (presença de oxigênio e ozônio), a agentes químicos que por ventura estejam nas superfícies dos pavimentos, além dos ataques foto-oxidativos (reação da radiação UV combinada com oxigênio ou ozônio). Neste trabalho, trataremos apenas dos agentes térmicos e oxidativos. O envelhecimento termo-oxidativo dos elastômeros já foi estudado por diversos autores, e consiste basicamente na cisão das macromoléculas<sup>9,18,19,27-41,46</sup>.

##### **2.5.4.1 Envelhecimento Térmico**

Ligações cruzadas do tipo dissulfídricas e polissulfídricas não são muito estáveis a ataques térmicos, são dissociadas pelo aquecimento<sup>15-17</sup> e são altamente susceptíveis a ataques nucleofílico, eletrofílico e por radicais livres. Dependendo do

tipo de elastômero, da temperatura e dos outros fatores, isso pode resultar num aumento ou decaimento do número de ligações cruzadas.<sup>1</sup>

A razão pela qual as cadeias mais longas, ou ligações polissulfídricas, serem mais suscetíveis a degradação por ataque térmico é o fato da energia de ligação ser menor nessas ligações que nas ligações mais curtas, conforme discutido na seção 2.5.3.

Sabe-se também que a magnitude do envelhecimento depende da temperatura de envelhecimento e aumenta conforme se aumenta a temperatura<sup>31</sup>, portanto, a temperatura de envelhecimento é um fator decisivo no comportamento das ligações cruzadas. A temperaturas baixas (60°C) o número de ligações cruzadas tende a aumentar, mas a temperaturas altas (100°C) as ligações cruzadas inicialmente diminuem para posteriormente voltar a aumentar.<sup>18</sup> Esses comportamentos ocorrem em razão da recombinação dos átomos de enxofre ligados a cadeia principal. As ligações polissulfídricas tendem, primeiramente a quebrar, e posteriormente a formar ligações mais curtas, tipo monossulfídricas. Segundo South, Case e Reifsnider<sup>31</sup> que estudaram os envelhecimentos de compostos com borracha natural, a porcentagem de ligações polissulfídricas tende a diminuir com o aumento de envelhecimento térmico, mas a porcentagem de ligações monossulfídricas tende a aumentar com o aumento do envelhecimento térmico. Em seu estudo, também confirmaram a existência da correlação entre as propriedades mecânicas e a distribuição das ligações cruzadas, onde, geralmente maiores quantidades de ligações polissulfídricas originam maiores propriedades mecânicas, já o envelhecimento térmico proporcionou uma diminuição da quantidade de ligações polissulfídricas e um aumento das monossulfídricas.

#### **2.5.4.2 Envelhecimento oxidativo**

O envelhecimento oxidativo dá-se em função do ataque por oxigênio ou ozônio na cadeia principal do elastômero.<sup>1</sup> A reação de oxidação pode quebrar as ligações cruzadas de enxofre tanto quanto as ligações da cadeia principal do elastômero.<sup>19</sup> A degradação de borrachas vulcanizadas ocasiona grandes mudanças na estrutura do elastômero, incluindo densidades e tipos de ligações cruzadas e quebra das cadeias.<sup>6</sup>

Elastômeros compostos de borrachas naturais, quando atacado e degradado por oxigênio, resultam num amolecimento do composto<sup>20</sup>, devido à diminuição da quantidade de ligações cruzadas.

### 3 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é avaliar a estabilidade térmica e oxidativa das ligações cruzadas formadas sob diferentes condições de vulcanização e sistemas vulcanizantes em um composto com borracha natural. Esse estudo busca encontrar condições ótimas quanto à resistência ao envelhecimento de compostos, através da correlação dos resultados de envelhecimento com o sistema de vulcanização escolhido, para tanto, far-se-á uso de ensaios físicos e químicos, incluindo medições de módulos de armazenamento e de perda, tensões e alongamentos a ruptura, resistência a laceração, densidade de ligações cruzadas e cinética de vulcanização.

O envelhecimento de compostos de borracha já é um assunto incessantemente discutido, mas sempre se tem estudado o envelhecimento sobre a ótica de uma única propriedade, na grande maioria das vezes, apenas o módulo de armazenamento. Pouco tem se falado sobre a busca pela estabilidade de ligações cruzadas e a análise de uma variedade de ensaios mecânicos e químicos que permitam visualizar o sistema polimérico em transformação.

Nesse estudo, serão avaliados os sistemas de vulcanização convencional e eficiente e ainda sistema eficiente com uma variação na dosagem do óxido de zinco, testando-se um óxido de zinco com alta área superficial. Para cada formulação serão testadas duas temperaturas de vulcanização (140°C e 170°C) e duas condições de envelhecimento (aeróbico e anaeróbico).

O óxido de zinco tradicional tem aproximadamente 4m<sup>2</sup>/g de área superficial, enquanto aquele que chamaremos de óxido de zinco de alta área superficial possui 40m<sup>2</sup>/g.

Esse trabalho tem o apoio da Pirelli Pneus, e faz parte do desenvolvimento de sua força de trabalho.

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 Materiais

A formulação de compostos para pneumáticos possui certa complexidade, com grande número de componentes, como: polímeros, tipos de negro de fumo, aceleradores, ativadores, enxofre, antioxidantes, antiozonantes, ceras, agentes de processo, etc;

Como o ponto central do trabalho é o estudo do envelhecimento do composto e a estabilidade do retículo em função do sistema vulcanizante escolhido, optamos por uma formulação simplificada, fazendo uso apenas do polímero e do sistema vulcanizante, composto por enxofre, acelerantes e aceleradores.

Dessa maneira, foram elaboradas 5 formulações, todas baseadas em borracha natural, tipo defumada – RSS3 – conforme Tabela 4.1.

**Tabela 4.1 Tabela de compostos e formulações estudadas nesse trabalho**

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>
<b>NR</b>	100	100	100	100	100
<b>Ácido esteárico</b>	2	2	2	2	2
<b>Óxido de Zinco</b>	2,5	2,5	2,5	0	5
<b>MBT</b>	1	2,5	2,5	2,5	2,5
<b>Enxofre</b>	2,5	1	1	1	1
<b>Óxido de zinco c/ alta área superficial</b>	0	0	2,5	5	0
<b>Total</b>	108	108	110,5	110,5	110,5

NR: Borracha natural obtida do látex de seringueira (Figura 4.1), coagulado em forma de folhas e seco por fumaça, proveniente da Tailândia (nome comercial RSS3 - Ribbed Smoked Sheet). Fornecido por B. Right Rubber Co.



**Figura 4.1 Folha Fumada - RSS3**

Fonte: Internet <http://portuguese.alibaba.com/product-free-img/rubber-smoked-sheet-no-3-rss3-scrap-rubber-sheet-11513076.html>

Ácido Esteárico: ácido graxo saturado, obtidos da estearina vegetal ou animal, possui baixo nível de ácidos insaturados. Utilizado como ativador de reação. Fornecido por Braido Industria Agroquímica, grau de pureza mínimo de 99%.

Óxido de Zinco: obtido do metal de zinco por processo indireto. Fornecido por Votorantim Metais, grau de pureza mínimo de 99%.

MBT: Acelerador de reação 2-mercaptobenzotiazol. Fórmula química:  $C_7H_5NS_2$ . Fornecido por Lanxess Indústria Química, grau de pureza mínimo de 97%.

Enxofre: É o agente vulcanizante da formulação. Foi utilizado enxofre tipo solúvel, estrutura cristalina e solúvel em carbono e tolueno - Anel  $S_8$  Fornecido por Carbotex Química Ind. Com. e Part. Ltda., grau de pureza mínimo de 95%

Óxido de Zinco com alta área superficial – variante do óxido de zinco tradicional, com granulação mais fina e conseqüente maior área superficial, produto obtido através do controle da deposição de tetracloreto de carboneto de zinco. Fornecido por Elementis Pigments Inc. Rockwood Pigments, grau de pureza mínimo de 95%.

As receitas estão em PHR (parts per hundred of rubber), ou partes em peso de material por cem partes de borracha.

A receita A, é do tipo convencional, enquanto a B é do tipo Eficiente. As receitas C, D, e E permitem o estudo da influência do Óxido de Zinco com alta área superficial.

O tempo de vulcanização foi definido pelo torque máximo de cada formulação, medido em reomêtro de discos paralelos, modelo MDR2000 – Monsanto, em testes realizados, conforme mencionado nas seções 2.5.2 e 4.2.3.

## **4.2 Métodos**

### **4.2.1 Envelhecimentos**

Faz parte desse trabalho analisar o envelhecimento dos compostos e a influência do sistema vulcanizante, dessa maneira, é imprescindível que os compostos sejam envelhecidos em laboratório para posterior análise e confronto com as propriedades do composto não envelhecido.

Conforme citado na seção 2.5.4 os principais envelhecimentos são os ditos térmicos e oxidativos. Neste trabalho ambos os casos foram estudados.

Adicionalmente, como o objetivo deste trabalho está direcionado a compostos de pneus, e o envelhecimento térmico é inevitável em pneus em uso, optou-se por estudar o envelhecimento térmico e o envelhecimento termo-oxidativo.

O envelhecimento termo-oxidativo, consiste em introduzir o corpo de prova em estufa, de aquecimento indireto, a temperatura de 80°C por 10 dias, onde o corpo de prova permanece em contato com o oxigênio, e assim, sofre os ataques térmicos e oxidativos. A esse tipo de envelhecimento, dá-se o nome de aeróbico, pois ocorre na presença de oxigênio.

O envelhecimento somente térmico é idêntico ao termo-oxidativo, com uma única diferença, o corpo de prova é colocado dentro de um saco plástico e fechado a vácuo, estando assim protegido do ataque do oxigênio. A esse envelhecimento dá-se o nome de anaeróbico.



#### 4.2.2 Ensaio Tração de Anéis

O objetivo do método é determinar as propriedades relativas à tensão e deformação de materiais elastoméricos.

O método consiste em tracionar o corpo de prova tipo anel (Figura 4.2) em dinamômetro tipo CRE (Constant Rate of Specimen Extension) com as roldanas para encaixe do anel a 6,5 voltas por minuto e velocidade constante de 50 cm/min. até sua ruptura (Figura 4.3). Os corpos de prova são preparados com as seguintes dimensões: espessura =  $4,0 \pm 0,2$ mm, diâmetro interno =  $44,5 \pm 0,2$ mm e diâmetro externo =  $52,5 \pm 0,2$ mm.



Figura 4.2 Corpo de prova ensaio tração anel.



Figura 4.3 Ensaio Tração Anel.

Nesse ensaio são medidos: a carga de ruptura CR (MPa), alongamento à ruptura AR (%) e módulos de armazenamento a diferentes alongamentos (CA0,5 = módulo de armazenamento no alongamento a 50%, CA1 = módulo de armazenamento no alongamento a 100% e CA3 = módulo de armazenamento no alongamento a 300%)

#### 4.2.3 Característica de vulcanização com MDR

O objetivo do método é a análise reométrica dos compostos elastoméricos. O ensaio é realizado submetendo uma amostra crua (não vulcanizada) do composto a um ensaio no Reômetro Monsanto MDR2000, o qual fornece a curva reométrica sob a qual são calculados os dados de interesse.

O método especifica uma frequência de trabalho de 1,67 Hz e uma amplitude de oscilação de  $\pm 0,5^\circ$ . O ensaio pode fornecer os seguintes dados, além da própria curva reométrica:

- ML = Torque mínimo atingido (dN.m)
- MH = Torque máximo atingido (dN.m)
- $t_{s01}$  = tempo, em minutos, necessário para aumentar o torque mínimo ML em 1 unidade de torque;
- $t_{s02}$  = tempo, em minutos, necessário para aumentar o torque mínimo ML em 2 unidades de torque;
- $t_{05}$  = tempo, em minutos, necessário para que o torque atinja o valor de  $ML+0,05*(MH-ML)$ ;
- $t_{30}$  = tempo, em minutos, necessário para que o torque atinja o valor de  $ML+0,3*(MH-ML)$ ;
- $t_{60}$  = tempo, em minutos, necessário para que o torque atinja o valor de  $ML+0,6*(MH-ML)$ ;
- $t_{90}$  = tempo, em minutos, necessário para que o torque atinja o valor de  $ML+0,9*(MH-ML)$ ;
- $t_{MH}$  = ( ou  $t_{100}$  ) tempo, em minutos, necessário para que o torque atinja o valor máximo (MH).

Para esse trabalho, definiu-se o tempo de vulcanização como sendo aquele necessário para que seja alcançado o torque máximo em cada formulação. As

temperaturas escolhidas foram 140°C e 170°C por abranger grande parte das temperaturas utilizadas na vulcanização dos pneus.

#### 4.2.4 Laceração ou Rasgamento

O termo laceração ou rasgamento traduz a carga de tração necessária para romper o corpo de prova num ponto específico.

O objetivo do teste é determinar a carga necessária para laceração dos corpos de prova de compostos elastoméricos.

O princípio do teste é submeter um corpo de prova tipo gravata (Figura 4.4) a uma solicitação de tração aplicada paralelamente ao seu eixo longitudinal até a sua ruptura (Figura 4.5), para determinar a carga máxima atingida no seu rasgamento – CR (Kgf/cm). O ensaio é realizado conforme norma ASTM D 624 Die-C<sup>21</sup>

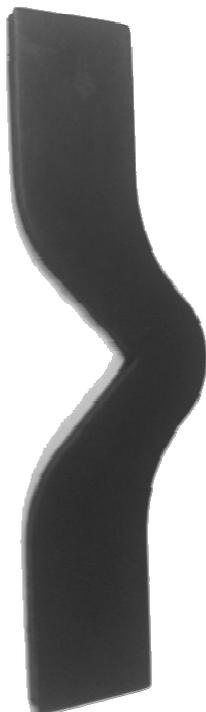


Figura 4.4 Corpo de prova para ensaio de laceração método DIE-C.

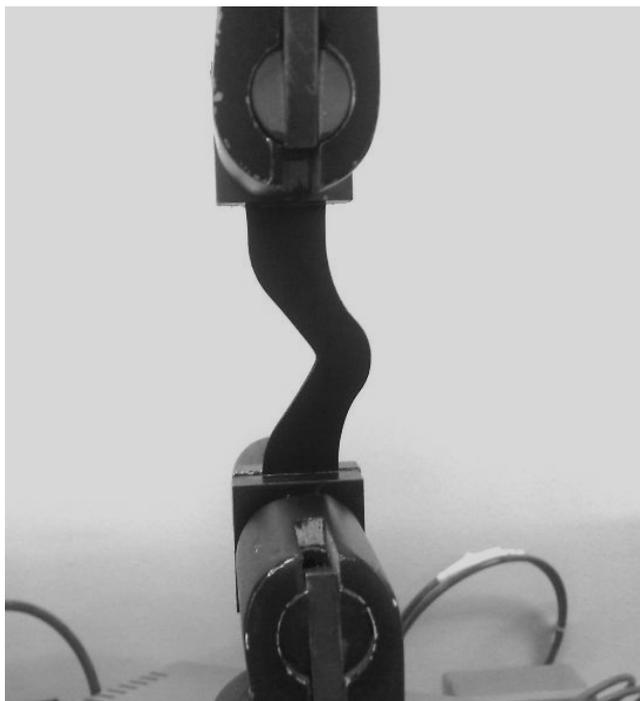


Figura 4.5 Ensaio de laceração.

#### 4.2.5 Instron Dinâmico

Ensaio para determinação das propriedades dinâmicas dos compostos elastoméricos, submetendo o corpo de prova (de forma cíclica) à compressão sob condições pré-determinadas (Figura 4.7). Neste trabalho foram estudadas as seguintes condições.

Forma da onda: *Senoidal*

Pré-deformação: -25%

Frequência: 10Hz

Temperatura: 23°C

Deformação: -4%



**Figura 4.6** Corpo de prova para ensaio Instron Dinâmico



**Figura 4.7** Ensaio Instron Dinâmico

Pela relação Tensão, deformação e defasagem, o ensaio fornece os módulos de armazenamento ( $E'$ ) e de perda ( $E''$ ). Os ensaios são realizados com corpos de prova de dimensões padronizadas, formato cilíndrico com diâmetro de 12 mm e altura de 25 mm (Figura 4.6).

O ensaio é feito seguindo método Pirelli.

#### 4.2.6 Análise de densidades de ligações cruzadas (DLC)

Quantificação das ligações cruzadas, determinando o número total de ligações e a porcentagem de ligações polissulfídricas no composto (3 ou mais átomos de enxofre).

A partir de um material vulcanizado promove-se a imersão do material em solventes específicos. Esses solventes promovem um inchamento desse material. Através de equações existentes na literatura<sup>54,55</sup> determinam-se as porcentagens de ligações mono, di e polissulfídricas. A metodologia empregada é adequada para análise de compostos de borracha natural, e prevê a correção pelo tipo e quantidade de negro de fumo. O método para determinação das ligações cruzadas é um método Pirelli baseado na norma ASTM D-3616<sup>56</sup>.

Os corpos de prova são pesados antes do inchamento, após inchamento e após secagem. O cálculo considera a diferença de peso entre as amostras e, considerando o tipo de reagente escolhido, calcula-se a quantidade de ligações totais, monossulfídricas ou dissulfídricas. Através de diferença entre elas, também é possível calcular o número de ligações polissulfídricas.

Para o cálculo das ligações totais, são utilizados os seguintes solventes: n-heptano, éter de petróleo, tolueno, em ensaio com purga de nitrogênio.

Para o cálculo de ligações monossulfídricas e dissulfídricas são utilizados: n-heptano, propano-2-tiol, piperidina, éter de petróleo, tolueno, e também com purga de nitrogênio.

#### 4.2.7 Cromatografia líquida de alto desempenho – (HPLC)

A técnica é usada para a quantificação e identificação de ingredientes contidos em massas cruas ou vulcanizadas, como aceleradores, aditivos, ativadores, etc.

O princípio do método é solubilizar (extrair) o material em solvente apropriado e submetê-lo a um processo de separação através da técnica de HPLC.

A utilização do equipamento neste trabalho será para a determinação e quantificação dos ingredientes que não reagiram completamente durante a vulcanização, ou seja, que estão “livres” no composto. Foi utilizado basicamente para quantificar o enxofre livre nos corpos de prova após o processo de vulcanização, podendo assim indicar um processo completo ou incompleto de cura.

Entende-se por processo completo aquele em que todos os ingredientes reagiram com o elastômero, ou com outros componentes da formulação.

Os solventes utilizados nas análises de HPLC foram clorofórmio e acetonitrila, na razão volumétrica 1:1.

Estas análises HPLC foram efetuadas utilizando um método Pirelli.

#### 4.2.8 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

O DMA é um equipamento que realiza ensaios dinâmico-mecânicos com grande precisão. Sua aplicação mais utilizada é a de medição de módulos de perda (Viscoso) e de armazenamento (Elástico) em corpos de prova de dimensões reduzidas. O ensaio pode ser feito por tração, compressão ou flexão.

O princípio do método é submeter uma amostra de um polímero ou composto polimérico, a uma deformação em função do tempo, temperatura, frequência e amplitude de oscilação, e assim determinar as características viscoelásticas do composto. As condições analíticas foram: modo de flexão engastada (Single Cantilever) (Figura 4.8), frequência de 1 Hz, amplitude 15  $\mu\text{m}$  e temperatura igual a 70°C.

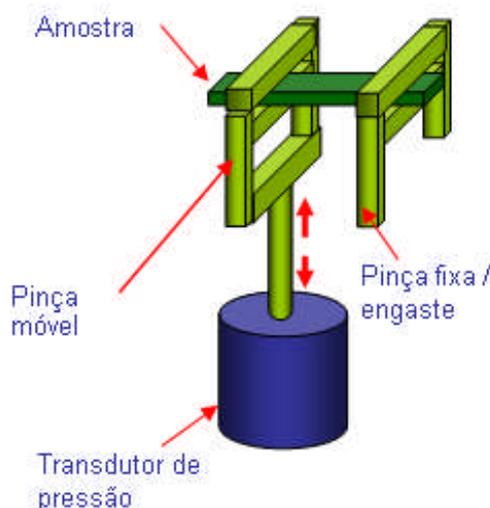


Figura 4.8 Esquemas de ensaio com *single cantilever* no equipamento DMA

#### **4.2.9 Preparação dos compostos e vulcanização**

Os compostos denominados A, B, C, D e E (Tabela 4.1) foram preparados pelo método de mistura em bambury fechado de laboratório, tipo intermix, modelo 1600 com 1,6 litros de capacidade e fabricado pela COPÉ.

Para a definição do tempo de cura, amostras de cada composição foram analisadas por reometria de torque conforme item 5.1. O tempo de cura foi definido segundo o torque máximo (MH) encontrado na temperatura do ensaio.

Para o estudo das propriedades das formulações foram preparados corpos de prova vulcanizados em prensas de laboratório, aquecidas a vapor e com temperatura especificada no platô, em contato com o molde do corpo de prova. Cada corpo de prova foi preparado seguindo norma específica para seu ensaio.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Reômetro MDR – Determinação do tempo de cura

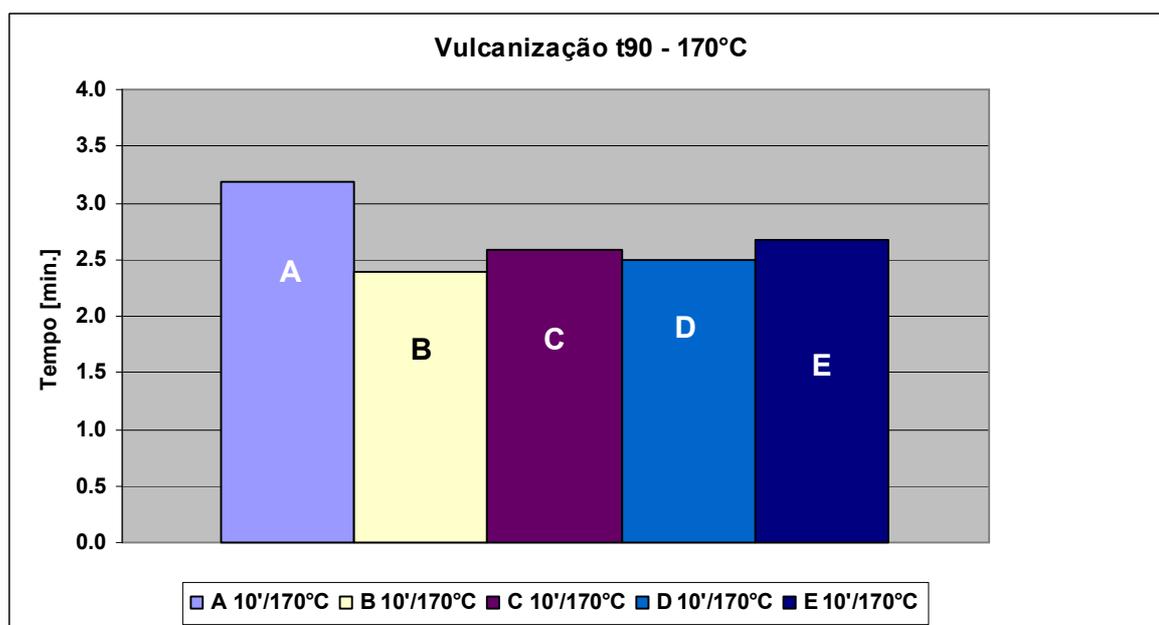
A Tabela 5.1 mostra os tempos necessários para se atingir o torque máximo (MH) em cada formulação nas duas temperaturas escolhidas, 140 °C e 170 °C.

**Tabela 5.1** Tempos de vulcanização necessário para se obter o torque máximo, medidos em reômetro MDR.

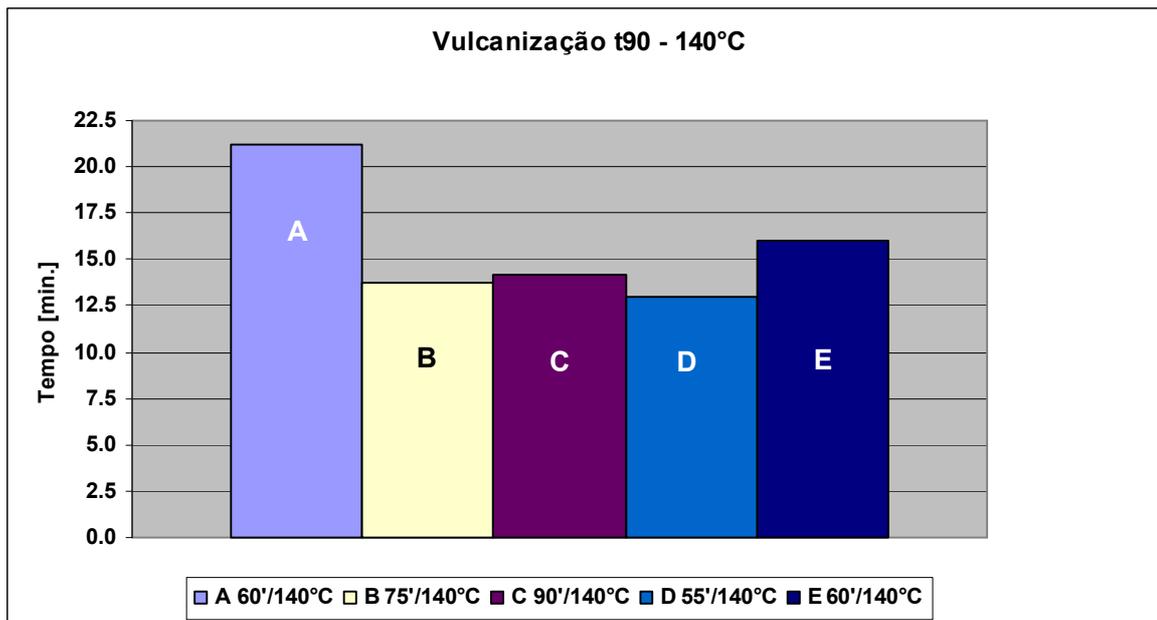
Formulação	A		B		C		D		E	
Vulcanização tMH	60'	10'	75'	10'	90'	10'	55'	10'	60'	10'
	140°C	170°C	140°C	170°C	140°C	170°C	140°C	170°C	140°C	170°C

tMH: tempo em minutos para atingir o torque máximo

Para uma melhor e mais criteriosa análise dos tempos e perfis de cura dos compostos avaliados, buscou-se analisar o  $t_{90}$  ao invés do  $t_{100}$ , que corresponde ao tempo para atingir 90 % do torque máximo (Figuras 5.1 e 5.2).



**Figura 5.1** Tempos de vulcanização necessários para se obter o  $t_{90}$  a 170°C, medidos em reômetro MDR em cada formulação.



**Figura 5.2** Tempos de vulcanização necessários para se obter o t<sub>90</sub> a 140°C, medidos em reômetro MDR em cada formulação.

Analisando os resultados de t<sub>90</sub>, pode-se notar diferenças entre os sistemas convencional (A) e eficiente (B), onde o sistema convencional, em razão da menor quantidade de aceleradores, possui uma velocidade de reação mais lenta.

Nos outros casos, quando se aumenta a quantidade de óxido de zinco ou quando se utiliza óxido de zinco de alta área superficial, não foram percebidas grandes diferenças entre as velocidades de reação.

Na temperatura de 170°C, as reações ocorrem mais rapidamente, mostrando a influência do fator temperatura na vulcanização dos compostos.

## 5.2 Ensaio Tração de Anéis

Os resultados de tração anel estão compilados nos gráficos das Figuras 5.3, 5.4, 5.5 e 5.6. Os resultados mostrados representam médias de três ensaios.

O desvio padrão máximo para Carga a 100% de Alongamento é 0,046 MPa, para Carga a 300% de alongamento é 0,13 MPa, para Carga de Ruptura é 1,02 MPa e para Alongamento a Ruptura 15,2%

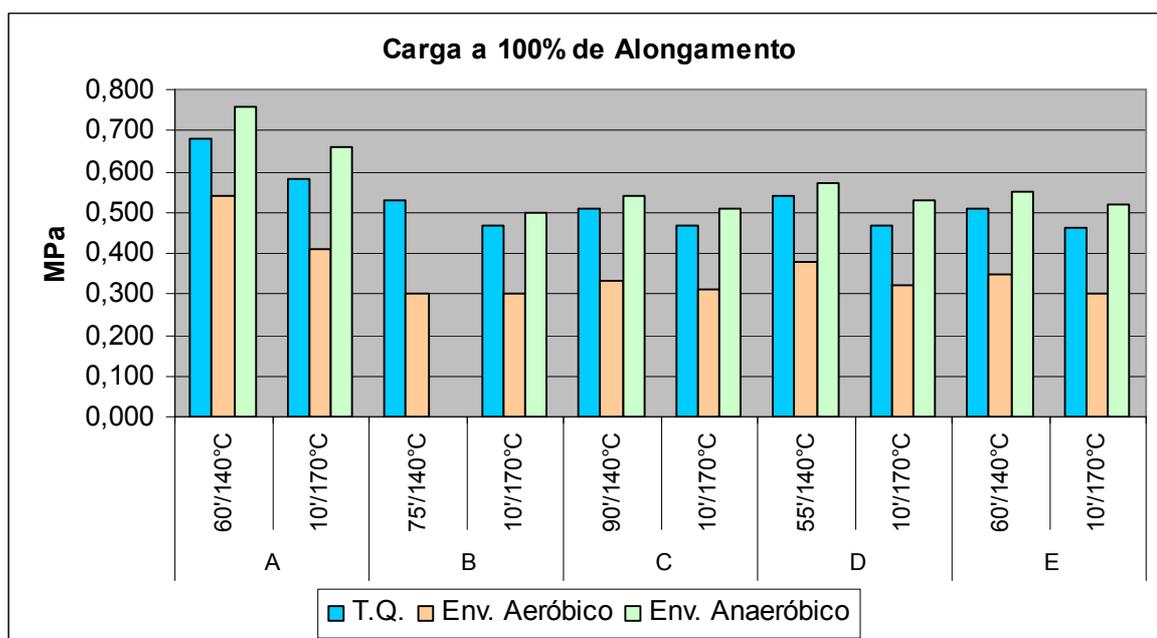


Figura 5.3 Resultado de carga a 100% de alongamento – Ensaio Tração Anel.

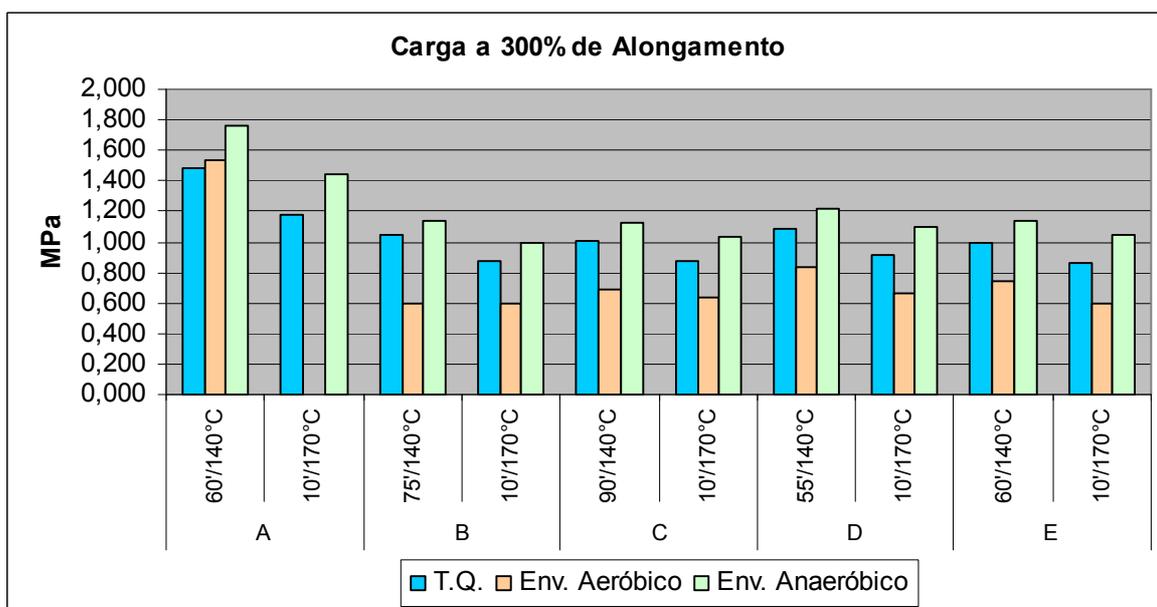
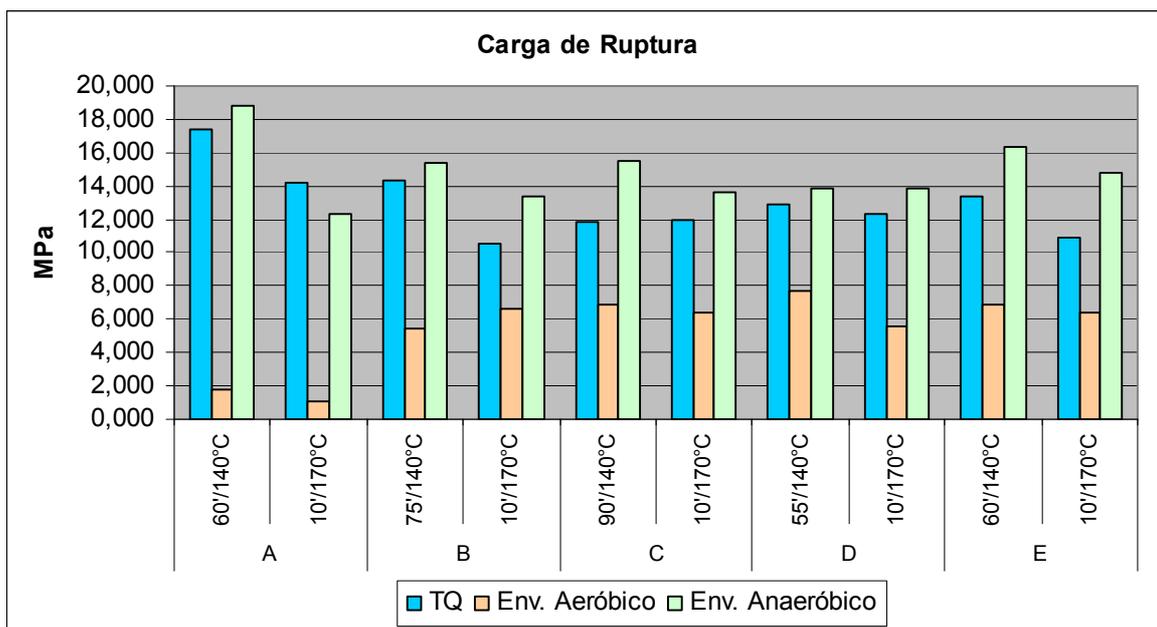
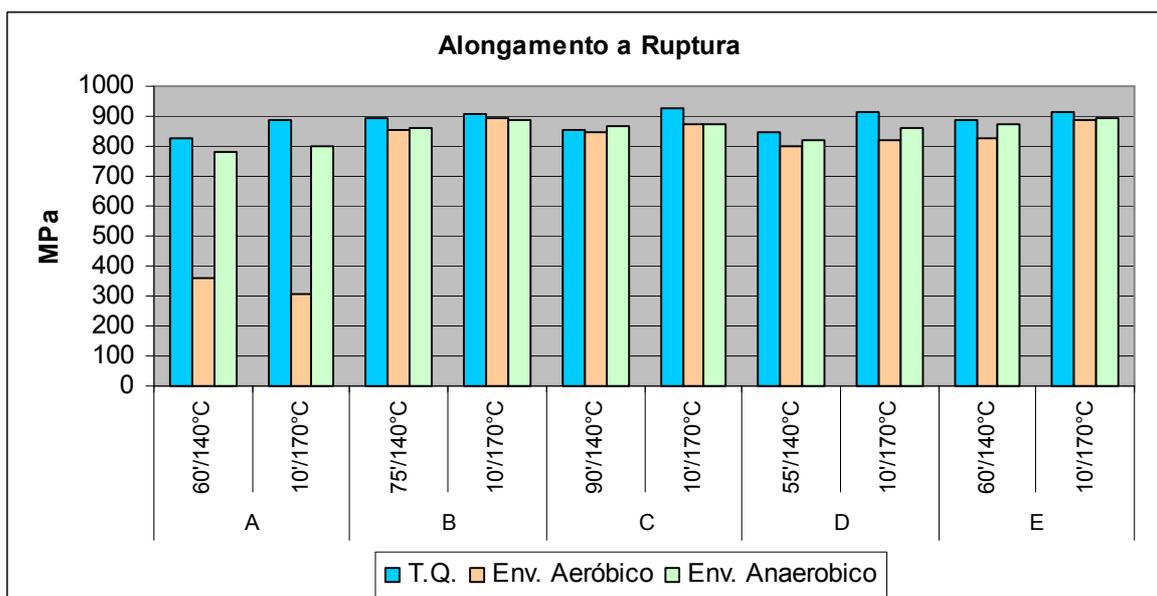


Figura 5.4 Resultado de carga a 300% de alongamento – Ensaio Tração Anel.



**Figura 5.5 Resultado de carga na ruptura – Ensaio Tração Anel.**



**Figura 5.6 Resultado de alongamento a ruptura – Ensaio Tração Anel.**

Para uma maior compreensão dos resultados, os mesmos foram analisados confrontando as formulações.

### Convencional x Eficiente (AxB)

CA1 e CA3: O sistema convencional (A) apresentou módulos mais elevados, tanto novo como envelhecido. Quando envelhecido na presença de ar, o sistema eficiente (B) foi mais sensível, tendo seus valores de módulos derrubados drasticamente. No envelhecimento na ausência de ar, o sistema de vulcanização eficiente (B) foi mais estável, enquanto o convencional (A) mostrou um enrijecimento mais acentuado do composto.

CR: O sistema convencional apresentou maiores valores, tanto à novo como quando envelhecido anaerobicamente. Fica claro a degradação sofrida em ambos os sistemas de vulcanização quando da presença de ar no envelhecimento, sendo o sistema convencional o mais afetado com os valores de carga de ruptura reduzidos a metade daqueles encontrados com o sistema de vulcanização eficiente.

AR: Convencional ligeiramente inferior, tanto á novo como envelhecido anaeróbico.

No envelhecimento aeróbico, o sistema convencional teve seus valores reduzidos a menos da metade do sistema eficiente, e nessa situação de envelhecimento, o sistema convencional teve tanto seu alongamento quando sua carga reduzida, mostrando uma real degradação e fragilização do composto.

O sistema convencional mostrou-se melhor na condição “novo”, porém quando envelhecido apresentou-se extremamente frágil, com aumento de rigidez, principalmente com envelhecimento em presença de ar. O sistema eficiente mostrou-se menos sensível ao envelhecimento aeróbico, mesmo se vulcanizado a alta temperatura.

Com os dados do ensaio, podemos concluir que o sistema eficiente apresentou maior resistência à degradação oxidativa.

#### Eficiente x Eficiente com adição de ZnO AAS (BxC)

CR: sistema eficiente a baixa temperatura teve CR mais elevado que sistema com adição do ZnO de alta área superficial, porém, quando envelhecido aerobicamente a adição do ZnO AAS melhora o CR, sugerindo que a adição de óxido de zinco de alta área superficial trouxe maior resistência à oxidação, já que no envelhecimento anaeróbico (sem presença de ar) não foram encontradas diferenças.

Nas medições de CA1, CA3 e AR não foram observadas diferenças relevantes entre os sistemas.

#### Eficiente x eficiente com 2x ZnO (BxE)

CR. A carga de ruptura das amostras vulcanizadas a baixa temperatura apresentaram valores maiores quando aumenta-se a quantidade de óxido de zinco.

Quando envelhecidas anaerobicamente, a adição de maior quantidade de óxido de zinco trouxe módulos maiores, que podem ser traduzidos em maior enrijecimento.

Nos demais ensaios, CA1, CA3 e AR as diferenças encontradas não foram relevantes e não mostraram nenhuma tendência de resultados quando se altera a quantidade de óxido de zinco.

Eficiente ZnO AAS x Eficiente com 2x ZnO (DxE), Eficiente ZnO AAS x Eficiente com ZnO AAS + ZnO (CxD), Eficiente com ZnO AAS + ZnO x Eficiente com 2x ZnO (CxE)

CR: A carga de ruptura após envelhecimento tende a ser mais estável quando se troca o óxido de zinco tradicional pelo de alta área superficial. Os valores de CR após o envelhecimento foram mais próximos aos valores originais, tendo um menor incremento da carga.

AR: Os valores de alongamento a ruptura tendem a ser maiores quando se utiliza o óxido de zinco tradicional

Quanto aos valores de CA1 e CA3 não foram observadas diferenças significativas entre os sistemas.

Nesse ensaio, pode-se notar que:

Envelhecimento aeróbico é muito mais severo, afetando negativamente os valores de CA1, CA3, e CR em todos os sistemas de vulcanização testados. O alongamento a ruptura (AR) apresentou significativa perda no envelhecimento aeróbico apenas no sistema convencional, nos outros sistemas a perda foi menos intensa.

A adição de óxido de zinco melhora a estabilidade das propriedades quando envelhecido, fazendo com que os resultados dos testes em corpos de prova envelhecidos sejam mais próximos dos resultados medidos em corpos de prova originais.

### 5.3 Instron Dinâmico

Nas Figuras 5.7, 5.8 e 5.9 podemos analisar os resultados do ensaio mecânico de compressão realizado no Instron Dinâmico a 23°C e 10 Hz, cujos valores são obtidos a partir das médias de quatro medidas, sendo o desvio padrão máximo para módulo de armazenamento ( $E'$ ) 0,4 MPa e para módulo de perda ( $E''$ ) 0,02MPa.

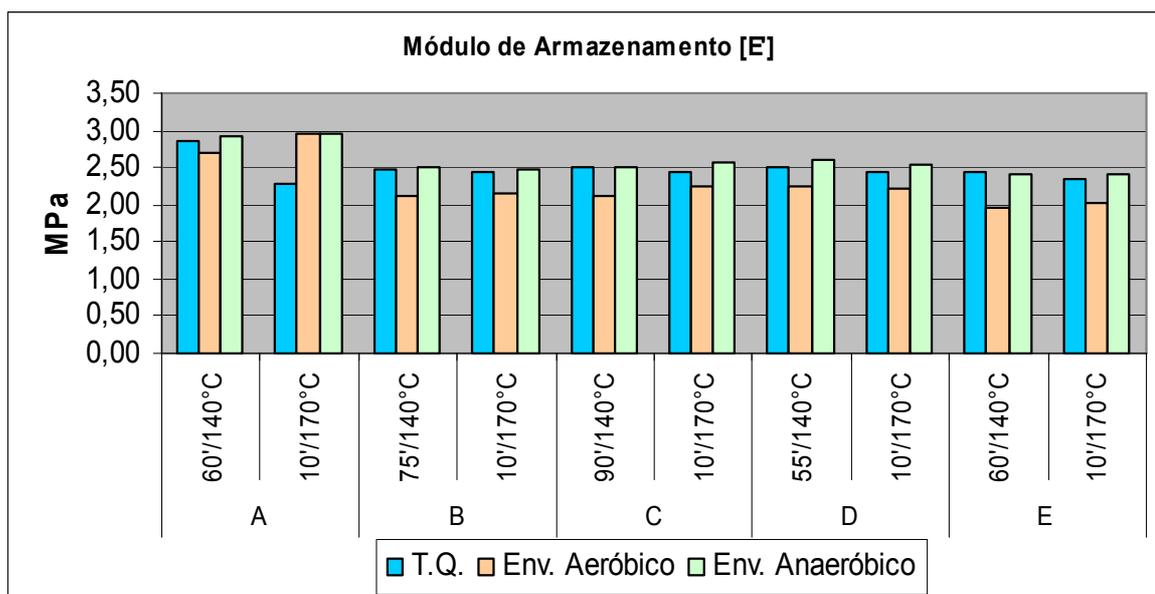


Figura 5.7 Gráfico resultado de módulo de armazenamento [ $E'$ ] – Ensaio Instron Dinâmico

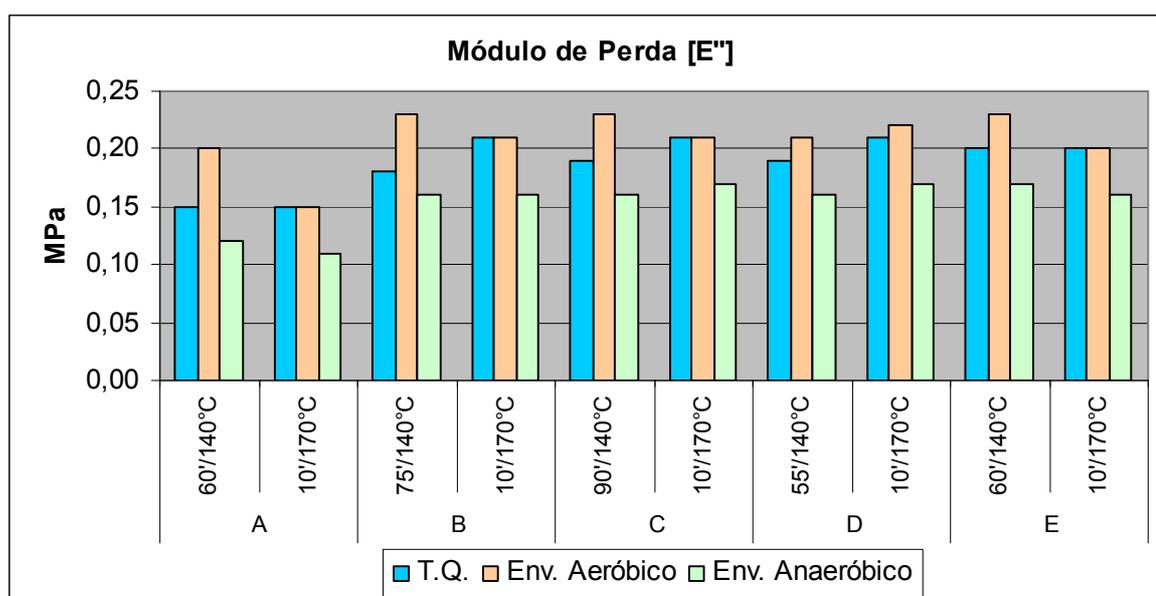
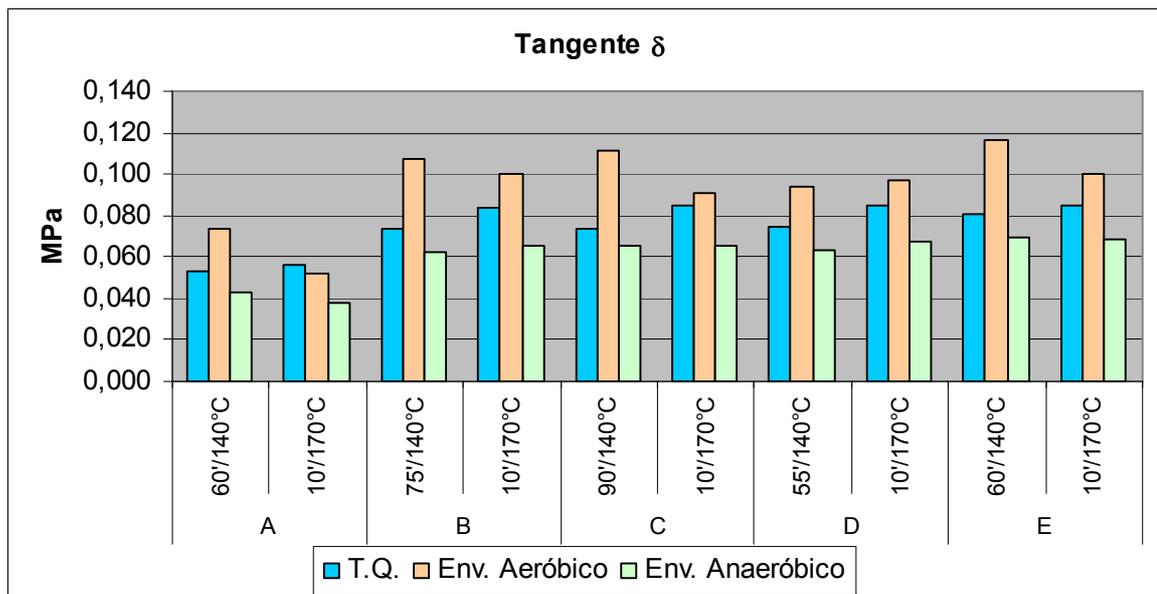


Figura 5.8 Gráfico resultado de módulo de perda [ $E''$ ] – Ensaio Instron Dinâmico





**Figura 5.9 Resultado de Tangente de Delta [ $E''/E'$ ] – Ensaio Instron Dinâmico**

O aumento nos valores de  $E'$  após envelhecimento anaeróbico sugere rearranjo das pontes de enxofre com aumento do grau de reticulação. Entretanto, após o envelhecimento aeróbico observou-se a redução de  $E'$  em todos os sistemas, com exceção do sistema A vulcanizado a 170 °C. No envelhecimento aeróbico, a redução de  $E'$  pode ser explicada pela cisão termo-oxidativa das cadeias poliméricas com consequente redução do grau de reticulação.

A seguir são apresentadas comparações entre os sistemas.

#### Convencional x Eficiente (AxB)

Em termos gerais, pode ser observado que os módulos de armazenamento -  $E'$  - foram maiores nos sistema de vulcanização convencional, enquanto o sistema eficiente apresentou maiores módulos de perda -  $E''$ , consequentemente a  $\tan \delta$  ( $E''/E'$ ) foi maior para o sistema eficiente. As variações entre os resultados dos ensaios para as condições a novo e envelhecidos foram maiores no sistema convencional, principalmente quando vulcanizado a alta temperatura.

O envelhecimento aeróbico elevou o  $E''$  e reduziu o  $E'$  principalmente na condição convencional, entretanto, o inverso ocorreu com o envelhecimento anaeróbico. Esta aparente contradição, nos leva a supor que a reação com o oxigênio conduziu a degradação do elastômero com redução do grau de reticulação, o que não ocorreu fora da presença do ar, onde a elevação de temperatura rearranjou as cadeias de enxofre, formando ligações mais curtas e em maior número. Essa possibilidade é confirmada no ensaio DLC mais adiante

#### Comparação entre os sistemas eficientes B, C, D e E

O sistema B apresenta a metade do conteúdo em PHR de ZnO em relação aos outros sistemas. Os sistemas B, C, D e E caracterizam-se por apresentar as razões ZnO:ZnO AAS de 1:0, 1:1, 0:2 e 2:0, respectivamente (Tabela 4.1).

Com relação ao envelhecimento aeróbio, os valores de  $E'$  para C e D são ligeiramente superiores ao B, enquanto E é ligeiramente inferior a B. Os resultados parecem indicar uma ligeira melhora quando é utilizada uma concentração mais elevada de ZnO AAS e uma ligeira piora em concentração maior de ZnO convencional. O mesmo pode ser observado para o envelhecimento anaeróbico.

Os valores de  $E''$  não apresentaram diferenças significativas entre os sistemas com diferentes ZnO.

## 5.4 Laceração ou Rasgamento

Abaixo, nas Figuras 5.10 e 5.11 estão os resultados do ensaio de resistência a laceração das formulações testadas. Os resultados apresentados são médias obtidas de oito corpos de prova, sendo o desvio padrão máximo para Resistência a laceração de 1,89 Kgf/cm e para Energia de Laceração de 2,06 Kgf.cm.

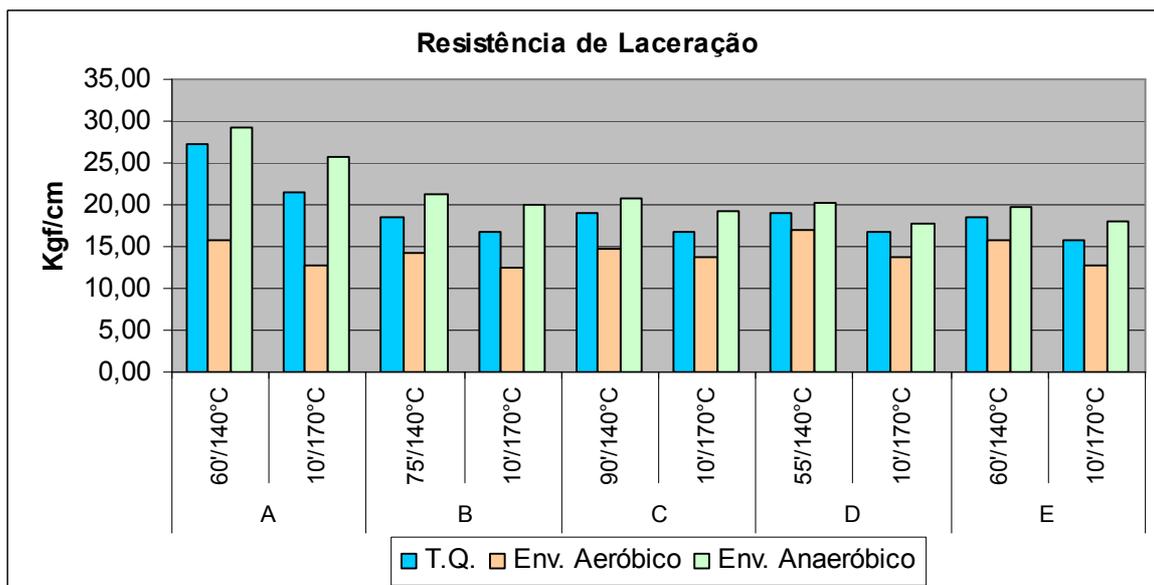


Figura 5.10 Resistência à Laceração.

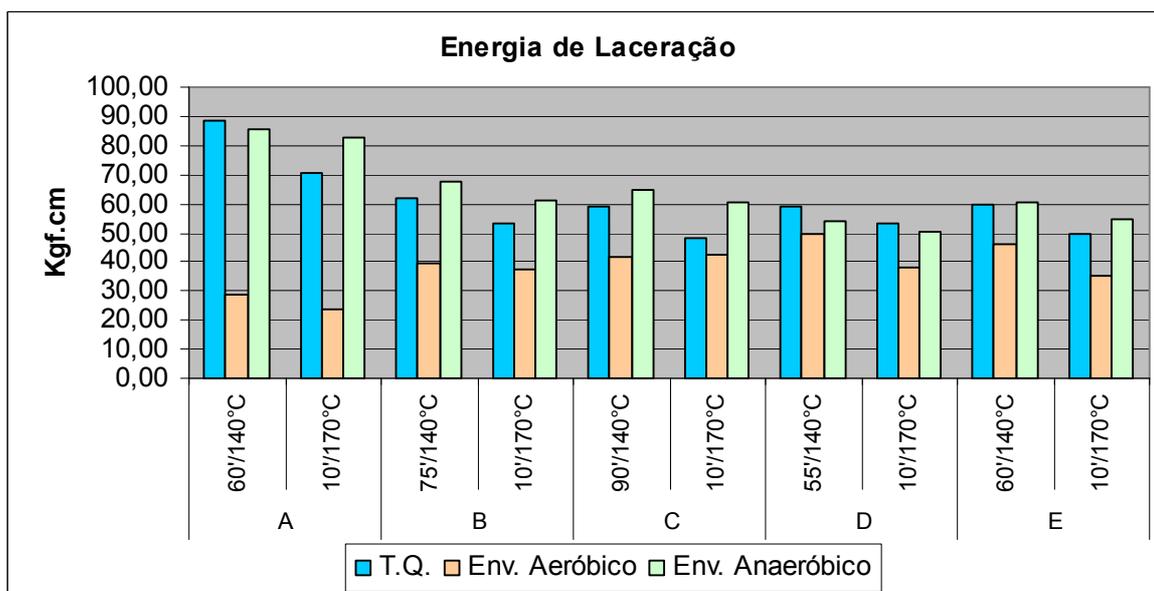


Figura 5.11 Energia de Laceração.

### Convencional x Eficiente (AxB)

O sistema convencional mostrou energia e carga mais elevada que o sistema eficiente.

Após o envelhecimento aeróbico, o sistema convencional apresentou maiores perdas da carga, equiparando-se aos resultados do sistema eficiente. Adicionalmente, o valor de energia de laceração do sistema convencional apresentou uma queda mais significativa ainda, chegando a apresentar valores inferiores àqueles observados para o sistema eficiente.

O envelhecimento anaeróbico infringiu pouca variação das propriedades, ressaltando apenas que os valores de carga e energia após o envelhecimento anaeróbico foram aparentemente maiores que os valores na condição novo.

O sistema eficiente, apesar de ter índices de carga e energia a novo inferiores ao sistema convencional, foi mais equilibrado e resistente às degradações térmicas e termo-oxidativas.

### Eficiente x Eficiente com adição de ZnO AAS (BxC)

Não foram observadas diferenças significativas.

### Eficiente x eficiente com 2x ZnO (BxE)

O Sistema eficiente aparenta ter melhores resultados à novo e envelhecido anaerobicamente. Quando envelhecido na presença de ar, o sistema com o dobro em teor de ZnO mostrou resultados melhores e mais estáveis.

Eficiente ZnO AAS x Eficiente com 2x ZnO (DxE); Eficiente ZnO AAS x Eficiente com ZnO AAS + ZnO (CxD); Eficiente com ZnO AAS + ZnO x Eficiente com 2x ZnO (CxE)

Não foram identificadas alterações relevantes nos resultados em razão da substituição do ZnO por ZnO de alta área superficial.

Este resultados mostraram que no ensaio de laceração, a utilização do óxido de zinco de alta área superficial não mostrou melhoras significativas nas propriedades, por outro lado, a adição de uma maior quantidade de óxido de zinco foi benéfica para a estabilidade da propriedade com o envelhecimento.

### **5.5 Análise Dinâmico-mecânica (DMA)**

Nos gráficos das Figuras 5.12, 5.13 e 5.14 estão apresentados os dados obtidos das análises DMA em ensaio de flexão com apenas um engaste (Single Cantilever - Figura 4.8), com frequência de 1 Hz, amplitude 15  $\mu\text{m}$  e a 70 °C. Os dados apresentados são médias obtidas de dez amostras, sendo o desvio padrão máximo para módulo de armazenamento (E') 1,86MPa e para módulo de perda (E'') 1,27MPa.

Não faz parte do método de análise deste ensaio, a análise de corpos de prova envelhecidos.

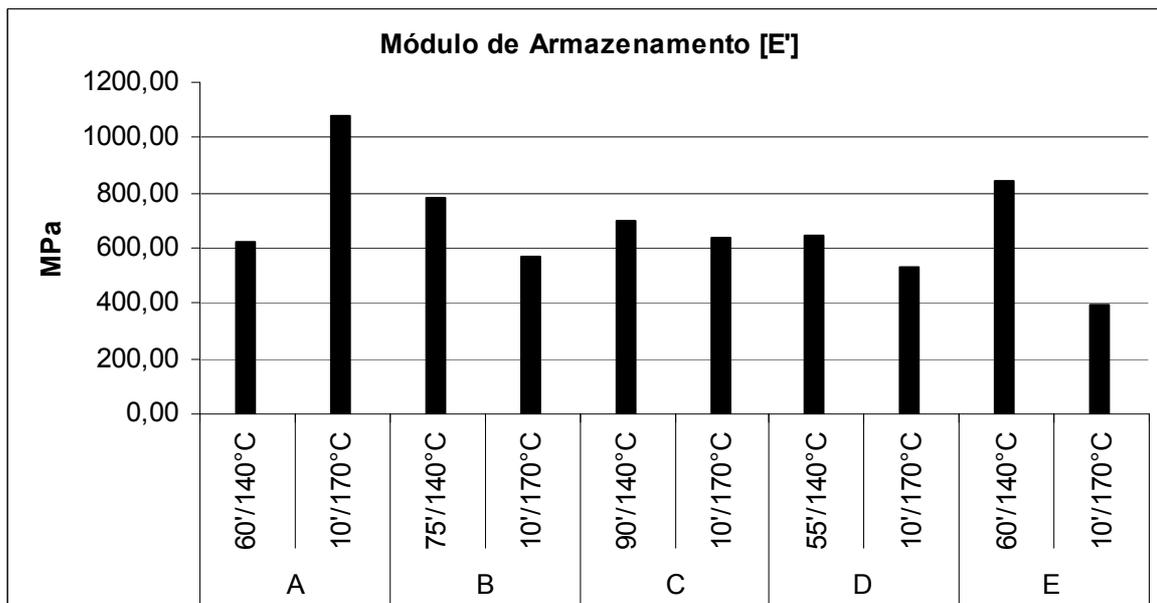


Figura 5.12 Resultados de análise DMA – Módulo de Armazenamento [E']

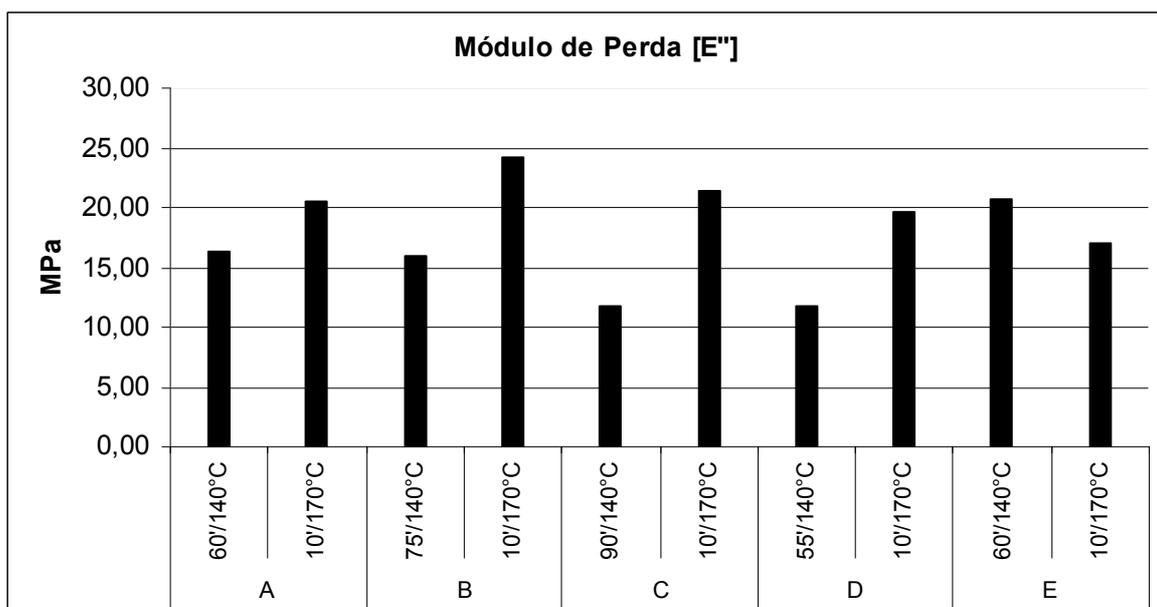
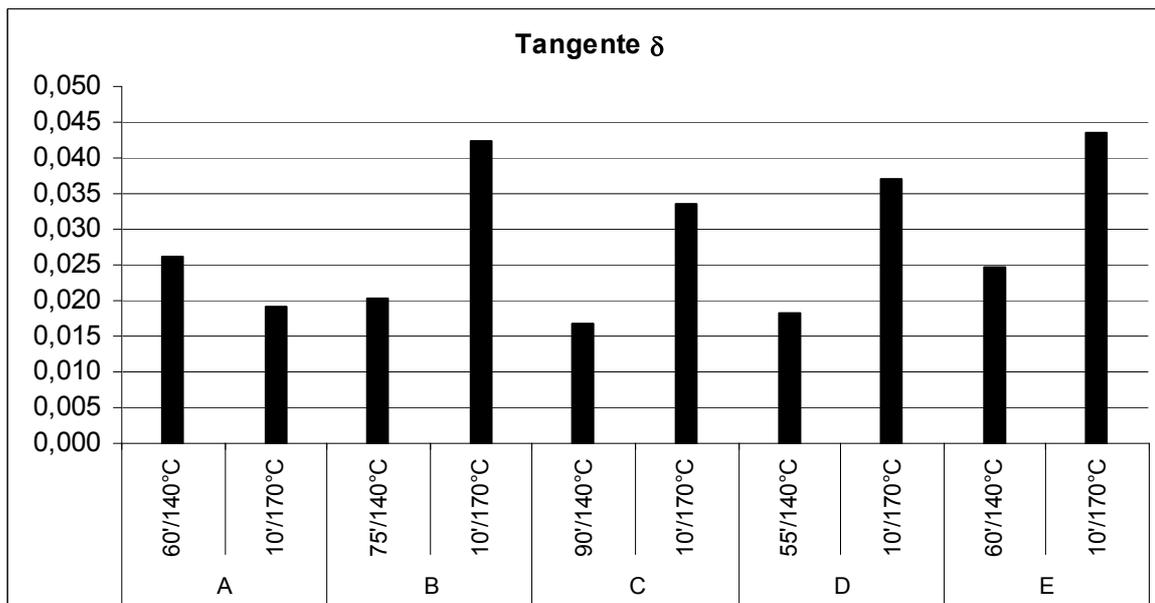


Figura 5.13 Resultados de análise DMA – Módulo de Perda [E'']



**Figura 5.14 Resultados de análise DMA - Tangente de Delta [ $E''/E'$ ]**

#### Convencional x Eficiente (AxB)

O sistema convencional apresentou módulos  $E'$  maiores e  $\tan \delta$  menores a altas temperaturas, confirmando resultados anteriores que indicavam o enrijecimento maior deste sistema em relação ao sistema eficiente. Entretanto em temperatura mais baixa ocorre uma reversão dos resultados, quando o sistema eficiente fornece resultados um pouco maiores para o módulo  $E'$  e, conseqüentemente, redução da  $\tan \delta$ .

#### Eficiente x Eficiente com adição de ZnO AAS (BxC)

Adição de ZnO AAS reduz o valor da  $\tan \delta$  através da redução da fração plástica do composto.

#### Eficiente x eficiente com 2x ZnO (BxE)

Aumentando ZnO, levou a uma significativa queda nos valores de  $E'$  para a vulcanização a alta temperatura e um aumento dos valores para baixa temperatura.

Em relação a  $\tan \delta$ , as formulação apresentaram valores similares.

Eficiente ZnO AAS x Eficiente com 2x ZnO (DxE); Eficiente ZnO AAS x Eficiente com ZnO AAS + ZnO (CxD); Eficiente com ZnO AAS + ZnO x Eficiente com 2x ZnO (CxE)

O módulo dinâmico de armazenamento  $E'$  das amostras vulcanizadas a baixa temperatura tende a diminuir com o aumento da porção de ZnO de alta área superficial.

### **5.6 Análise de densidade de ligações cruzadas (DLC)**

A densidade de ligações cruzadas (DLC) é medida em unidades de mol de enxofre por unidade de gramas de borracha,  $10^{-5}$  mol.g/g). As Figuras 5.15 e 5.16 mostram os resultados de DLC total e porcentagem de polissulfídricas das formulações testadas, onde total refere-se a quantidade total de ligações cruzadas e poli refere-se a porcentagem de ligações polissulfídricas em relação ao total de ligações cruzadas.

Os resultados de DLC são médias de 2 valores. Os erros do DLC total são +/- 0,4.  $10^{-5}$  mol g/g de borracha e os erros da POLI% são +/- 6 %



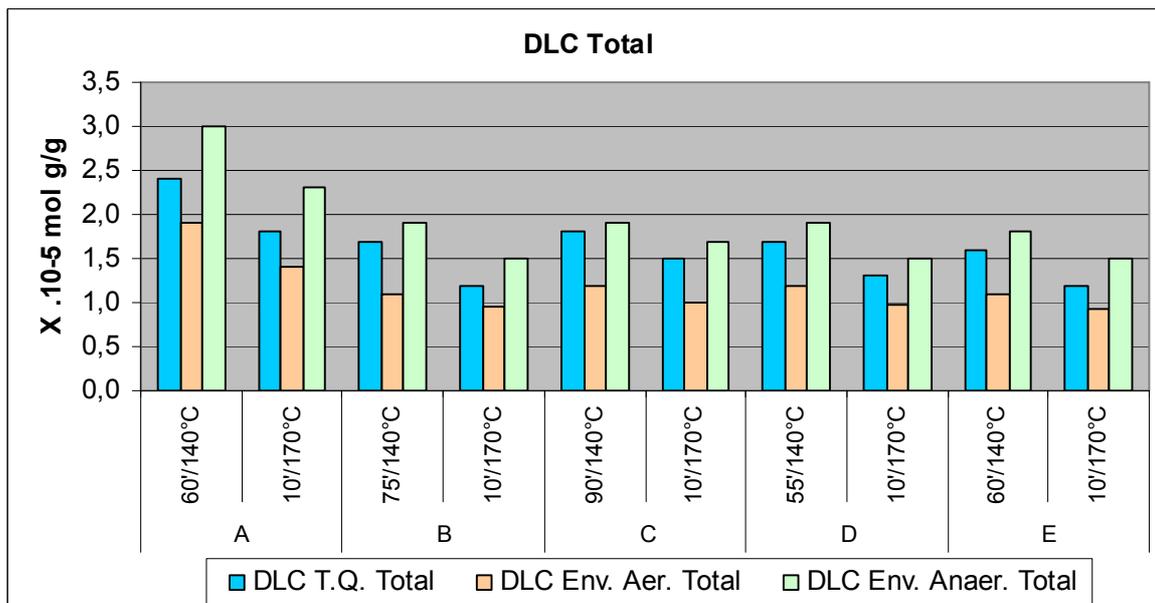


Figura 5.15 Densidade de ligações cruzadas totais (DLC- Total).

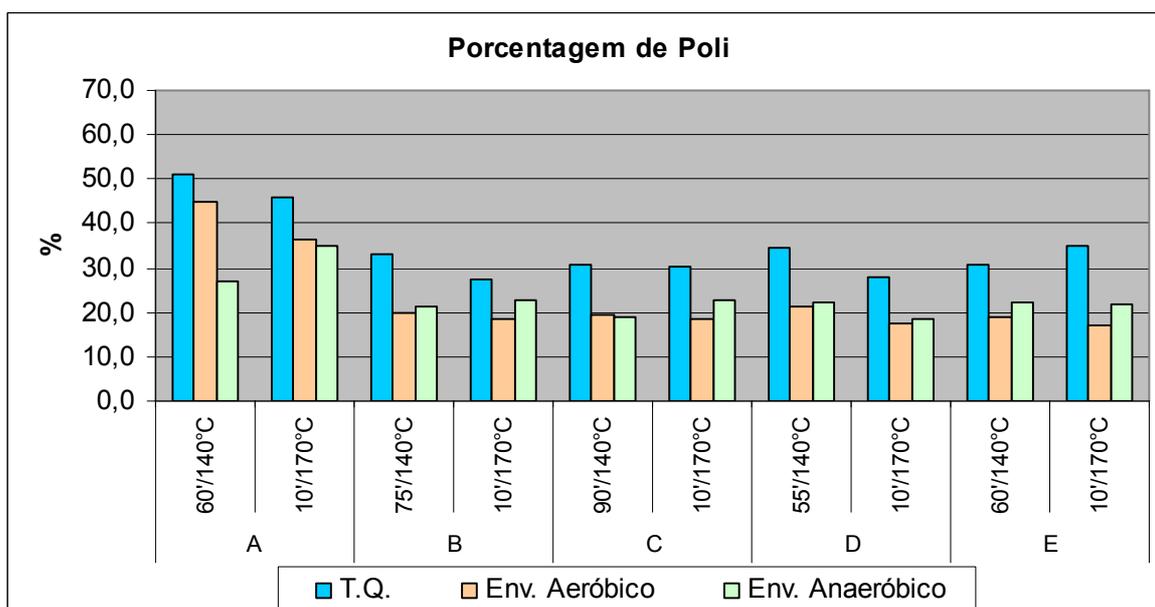


Figura 5.16 Porcentagem de ligações polissulfídricas em relação ao total de ligações cruzadas.

### Convencional x Eficiente (AxB)

Nas provas não-envelhecidas, em relação ao sistema eficiente, o sistema de vulcanização convencional apresenta-se com maior densidade de ligações cruzadas e porcentagem de ligações polissulfídricas maior. Após envelhecimento aeróbico, o

sistema convencional manteve-se com números de DLC maiores que o sistema eficiente. Quando o envelhecimento ocorre na ausência de ar, o sistema eficiente, apesar do valor inferior de DLC em relação ao sistema convencional, mostra-se mais adequado, sendo mais estável a ataques puramente térmicos, isso é notado pela maior estabilidade do DLC no sistema eficiente em envelhecimento anaeróbico.

Através da análise DLC, confirma-se a possibilidade descrita na análise Instron Dinâmico, onde o envelhecimento aeróbico ocasionou um cisalhamento das cadeias sem formação de novas ligações, reduzindo o DLC total e o número de ligações polissulfídricas, enquanto o envelhecimento anaeróbico possibilitou um rearranjo das ligações diminuindo o número de ligações polissulfídricas, mas aumentando o número de ligações totais, o que indicaria a formação de ligações mono e dissulfídricas.

#### Eficiente x Eficiente com adição de ZnO AAS (BxC)

Não foram notadas variações significativas no número de ligações totais e porcentagem de ligações polissulfídricas.

#### Eficiente x eficiente com 2x ZnO (BxE)

Não foram notadas variações significativas no número de ligações totais e porcentagem de ligações polissulfídricas.

Eficiente ZnO AAS x Eficiente com 2x ZnO (DxE); Eficiente ZnO AAS x Eficiente com ZnO AAS + ZnO (CxD); Eficiente com ZnO AAS + ZnO x Eficiente com 2x ZnO (CxE)

Não foram notadas variações significativas no número de ligações totais e porcentagem de ligações polissulfídricas.

Observa-se que as variações nos módulos de armazenamento encontradas nos ensaios anteriores não são explicadas pelos resultados de Densidade de Ligações Cruzadas. Esse fato é justificável em razão da existência de pontes de enxofre de 1 a 8 átomos, porém no DLC são mensuradas apenas as ligações com um ou dois átomos de enxofre e ligações com três ou mais átomos de enxofre, ou seja, pontes com quatro, cinco ou com até oito átomos de enxofre não são diferenciadas pelo método, e esses arranjos certamente influenciam o comportamento mecânico dos compostos.

### **5.7 Cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC)**

Na análise HPLC ou cromatografia líquida, podemos, baseado na quantidade de enxofre presente na massa não vulcanizada, analisar a quantidade de enxofre não reagido após a vulcanização.

O enxofre não reagido durante o processo de vulcanização permanece livre na formulação e disponível para ligar-se à borracha, quando do aumento de temperatura em razão do uso.

Uma reação de vulcanização adequada permite o mínimo de formação de enxofre livre, preservando assim a formulação e as propriedades durante a vida do produto.

Na Tabela 5.2 estão apresentados os resultados de enxofre livre medidos.

**Tabela 5.2 Resultados de enxofre livre medidos por cromatografia líquida.**

Prova	A		B		C		D		E	
	140°C	170°C	140°C	170°C	140°C	170°C	140°C	170°C	140°C	170°C
Enxofre não reagido	0,0	3,2	0,0	0,0	4,0	8,2	1,8	6,5	7,4	0,0

#### Convencional x Eficiente (AxB)

Comparando os sistemas de vulcanização convencional e o eficiente, nota-se uma melhora na vulcanização no sistema eficiente a alta temperatura, onde não apresentou enxofre não reagido após a vulcanização.

O sistema convencional apresentou enxofre livre apenas quando vulcanizado a alta temperatura, indicando reação incompleta de vulcanização nessas condições.

#### Eficiente x Eficiente com adição de ZnO AAS (BxC)

Quando adicionado óxido de zinco de alta área superficial, houve um menor aproveitamento do enxofre, resultando numa maior quantidade de enxofre não reagido. Sendo esse aumento mais evidente quando a amostra é vulcanizada a alta temperatura.

#### Eficiente x eficiente com 2x ZnO (BxE)

O aumento na quantidade de óxido de zinco foi prejudicial quando vulcanizado a baixa temperatura, resultando numa maior quantidade de enxofre não reagido, entretanto a temperatura mais elevada resultou em consumo total do enxofre.

Eficiente ZnO AAS x Eficiente com 2x ZnO (DxE); Eficiente ZnO AAS x Eficiente com ZnO AAS + ZnO (CxD); Eficiente com ZnO AAS + ZnO x Eficiente com 2x ZnO (CxE)

De modo geral, os resultados obtidos com maior teor de óxido de zinco em relação ao sistema eficiente não conduziram a uma conversão maior do enxofre, independente do tipo de óxido de zinco. Este resultado reforça a idéia de que o óxido de zinco participa das reações durante o processo de vulcanização através de mecanismos diversos, ainda não elucidados. Além disso, os resultados indicam que estas reações apresentam dependências em relação à temperatura que não são uniformes.

## 6 CONCLUSÕES

O estudo permitiu observar que a utilização do óxido de zinco de alta área superficial proporcionou uma maior estabilidade térmica e oxidativa das amostras.

O sistema convencional mostrou melhores características antes do envelhecimento, por outro lado, suas propriedades são facilmente modificadas após envelhecimento, principalmente em presença do ar.

O envelhecimento aeróbico é mais severo que o envelhecimento anaeróbico, proporcionando uma diminuição do número de ligações de enxofre. O envelhecimento anaeróbico em geral leva a uma maior rigidez do composto, sugerindo um processo de cura adicional.

A resistência à tração é maior no sistema convencional, de modo que valores maiores de carga foram observados para este sistema. Entretanto, após o envelhecimento aeróbico, a degradação da resistência a tração e redução do alongamento de ruptura dos corpos de prova do sistema convencional são evidentes. Concentração maior de óxido de zinco aumenta a resistência a termoxidação, entretanto o sistema em que o óxido de zinco tradicional é substituído por um de alta área superficial, apresentou ligeira piora nas propriedades de carga a ruptura.

A resistência à laceração, tanto a carga como a energia, também foi maior para o sistema convencional, entretanto o envelhecimento aeróbico provoca uma redução drástica destas características. Composições com teores mais elevados de óxido de zinco, independente do tipo, mostraram maior preservação da resistência à laceração após envelhecimento aeróbico.

O comportamento mecânico em baixas deformações indica maior rigidez para o elastômero do sistema convencional, portanto módulos de armazenamento  $E'$  maiores foram observados.

Redes elastoméricas mais fechadas foram obtidas no sistema convencional e concentrações maiores de óxido de zinco, independente do tipo, não influi na densidade de ligações cruzadas. Entretanto, as redes elastoméricas são mais resistentes à degradação térmica e termooxidativa, quando estão presentes concentrações maiores de óxido de zinco, independente do tipo.

O sistema convencional apresentou maior resíduo de enxofre em relação ao sistema eficiente, entretanto maiores concentrações de óxido de zinco (5 phr), independente do tipo, não se refletem em maior eficiência na ligação do enxofre às cadeias poliméricas.

A utilização de óxido de zinco de alta área superficial mostrou bons e importantes resultados no aumento da estabilidade das propriedades dos compostos. Não envelhecer significa ter compostos mais estáveis ao longo do tempo, e compostos mais estáveis são úteis não só na indústria de pneus, mas também para outros fabricantes de produtos de borracha.

## 7 BIBLIOGRAFIA

1. Morrison, N. J.; Porter, M. **Temperature Effects on the Stability of Intermediates and Crosslinks in Sulfur Vulcanization.** Rubber Chemistry and Technology, 1984. 57. 63p.
2. Choi, S.-S.; Park, B.-H.; Lee, S. G.; Kim, B. T. **Binary Cure Systems of 1,6-Bis(N,N'-dibenzylthiocarbamoyldithio)-hexane and Benzothiazole Sulfenamides in Carbon Black-filled Natural Rubber Compounds.** Bull. Korean Chem. Soc., 2002. 23. 320p.
3. Layer, R. W. **Recuring Vulcanizates: A novel way to study the Mechanism of Vulcanization.** The B. F. Goodrich Company. Rubber Chemistry and Technology, 1992, 65, 211p.
4. Krejsa, M. R.; Koenig, J. L. **A review of Sulfur Crosslinking Fundamentals for Accelerated and Unaccelerated Vulcanization.** Rubber Chemistry and Technology. 1993. 66. 376p.
5. Chakraborty, S. K.; Bhowmick, A. K.; De, S. K. J., **Mixed Cross-Link Systems in Elastomers.** J Macromol Sci Rev Macromol Chem Phys. 1981-82, C21, 313p.
6. Aprem, A. S.; Kuruvilla, J., Thomas, S. **Recent Developments in Crosslinking of Elastomers.** Rubber Chemistry and Technology, 2005, 78, 458p.
7. Akiba, M.; Hashim, A.S., **Vulcanization and crosslinking in elastomers.** Prog. Polym. Sci., 1997, 22, 475p
8. Bansal R. C.; Donnet J. B.; Stoeckli F., **Active carbon.** Marcel Dekker, Inc., Nova York, 1988.



9. Zhang Y. **Effect of Crosslink Structures on Dynamic Mechanical Properties of Natural Rubber Vulcanizates under Different Aging Conditions.** Journal of Applied Polymer Science, 2001. 81. 710p.
10. Taylor, G. R.; Darin, S. R., **The tensile strength of elastomers.** Journal of Polymer Science, 1955, 17, 511p.
11. Mullins, L. J., **Determination of degree of crosslinking in natural rubber vulcanizates. Part III.** Journal of Applied Polymer Science, 1959, 2, 1p.
12. Bueche, F.; Dudek, T. J. **Tensile Strength of Amorphous Gum Rubbers.** Rubber Chemistry and Technology, 1963, 36, 1p.
13. Tobosky, A. V.; Lyons, P. F. **Tensile strength of rubbers,** Journal of Applied Polymer Sci Part A-2, 1968, 6, 1561p.
14. Bateman, L.; Cunneen, J. I.; Moore, C. G.; Mullins, L.; Thomas, A. G., **In The Chemistry and Physics of Rubber-Like Substances;** Bateman, L., Ed.; Applied Science Publishers Ltd.: London, 1963; Chapter 9.
15. Chen, C. H.; Koenig, J. L.; Shelton, J. R.; Collins, E. A. **Long Chain Branching In Natural Hevea Rubber: Determination By Gel Permeation Chromatography.** Rubber Chemistry and Technology, 1981, 54, 734p.
16. Choi, S-S., **Bond Dissociation of Sulfur Crosslinks in IR and BR Vulcanizates Using Semi-empirical Calculations.** Kor. Polym. J. 1997, 5, 39p.
17. Choi, S-S., **Influence of Thermal Aging on Change of Crosslink Density and Deformation of Natural Rubber Vulcanizates.** Bull. Korean Chem. Soc. 2000, 21, 628p.
18. Choi, S-S; Han, D.-H.; Ko S.-W.; Lee H.S. **Thermal Aging Behaviors of Elemental Sulfur-Free Polyisoprene Vulcanizates.** Bull. Korean Chem. Soc., 2005, 26, 1853p.

19. Hillmer K.; Scheele W. **The degradation of Elastomers: Oxidative Degradation of Natural Rubber Vulcanizates at Different Elongations and Temperatures II.** Rubber Chemistry and Technology, 1959, 32, 759p.
20. Datta, R.N.; Datta, S.; Huntink, N.M.; Talma, A.G. **Rubber Vulcanization Degradation and Stabilization.** Rubber Chemistry and Technology, 2007. 80. 436p.
21. American Society for Testing and Materials, ASTM D624 - **Standard Test Method for Tear Strength of Conventional Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers, método Die-C.**
22. Ghosh P., Katare S., Patkar P., Caruthers J. M., Venkatasubramanian V., Walker K. A., **Sulfur Vulcanization of Natural Rubber for Benzothiazole Accelerated Formulations: From Reaction Mechanisms Rational Kinetic Model.** Rubber Chem. Technol, 2003, 76, 592p.
23. Eririch F. R., Coran A. Y., **Science and Technology of Rubber.** Academic Press, 1978, Cap. 7, 92p
24. Costa, A. L. de A. **Estudo de Desgaste de Pneus de Caminhões e Ônibus Utilizando-se o Método dos Elementos Finitos.** Dissertação de Mestrado, EPUSP. São Paulo, 2000.
25. Shaw, D., **BMW dominates runflat tyres as PAX goes down,** European Rubber Journal Vol. 187, Maio/Junho 2005, 26p.
26. Pinheiro, E. G. **Modelos Numéricos Aplicados à Vulcanização de Pneus,** Dissertação de Mestrado, EPUSP. São Paulo, 2001.
27. Gui-Yang, L.; Koenig J. L. **A Review of Rubber Oxidation.** Rubber Chemistry and Technology, 2005. 78. 355p.

28. Kim, S. G; Lee, S-H-. **Effect of crosslink structures on the fatigue crack growth behavior of NR vulcanizates with various aging conditions.** Rubber Chemistry and Technology, 1994. 67. 649p.

29. Choi, S-S. **Influence of Internal Strain on the change of crosslink density of natural rubber vulcanizates by thermal aging.** Polymer International, 2001. 50.107p

30. Mori, M. **Study of Vulcanization and Degradation Chemistry in Natural Rubber by Solid-State <sup>13</sup>C NMR and Physical Property Measurements.** Rubber Chemistry and Technology, 2003. 76. 1259p.

31. South, J. T.; Case, S. W.; Reifsnides, K. L. **Effests of Thermal Aging on the Mechanical Properties of Natural Rubber.** Rubber Chemistry and Technology, 2003. 4. 785p.

32. Huang, C.; Fan, R.; Zhang, Y. **Effect of Aging on NR Vulcanizates.** China Synth. Rubber Ind., 2000. 23, 288p.

33. Lyubchanskaya L. I.; Kuzminski A. S. **The Degradation of Main Chains and Crosslinks in the Aging of Vulcanizates.** Rubber Chemistry and Technology, 1961. 34. 922p.

34. Blackman E. J.; McCall E. B., **Relationships Between the Structures of Natural Rubber Vulcanizates and Their Thermal an oxidative Aging.** Rubber Chemistry and Technology. 1970. 43. 651p.

35. Nasir M.; The, G. K., **The effects of various types of crosslinks on the physical properties of natural rubber.** The Euro. Polym. J.,1988, 24, 733p.

37. Bristow, G. M., **Influence of Grade of Natural Rubber on Reversion Behavior.** J. Nat. Rubber Res., 1991, 6, 137p.

38. Sloan J. M. **Reversion Studies of Natural and Guayule Rubbers**, U. S. Army Materials Technology Laboratory: Polymer Research Branch, August, 1992. 1pp.
39. Padovan, J.; Padovan, P.; Kazempour, A. **Wear in Aircraft Tires**. Tire Sci. Technol. Spinup, 1993. 21. 138p.
40. Rimondi, G.; Toth, W. J.; Kounavis, J. **Predictive Model for Reversion-Type Cures**. Tire Sci. Technol, 1996. 24. 77p.
41. Ismail, H.; Anuar, H.; Tsukahara, Y. **Effects of palm oil fatty acid on curing characteristics, reversion and fatigue life of various natural rubber compounds**. Polymer. International, 1999. 48. 607p.
42. Cunneen, J. I., Russel, R. M., **Occurrence and Prevention of Changes in the chemical Structure of Natural Rubber Tire Tread Vulcanizates During Service**. Rubber Chemistry and Technology, 1970. 43. 1215p.
43. Schuring, D. J., Hall, G. L. **Ambient Temperature Effects On Tire Rolling Loss**. Rubber Chemistry and Technology, 1981, 54, 1113p.
44. Hills, D. A. **Heat Transfer and Vulcanisation of Rubber**. Londres, Applied Science Publishers Ltd., 1971.
45. Grande Enciclopédia Delta Larrousse. Rio de Janeiro, 1972.
46. Keller, R. W. **Oxidation and Ozonation of Rubber**, Rubber Chem. Technol, 1985. 58. 637p.
47. Chapman, A. V.; Porter M.; **Natural Rubber Science and Technology**, A. D. Roberts, Ed., Oxford Scientific Publications, Nova York, 1988, Cap. 12.
48. Southern, E. in **Elastomers: Criteria for Engineering Design**, C. Hepburn and R. J. W. Reynolds, Eds., Allied Publishers Ltd, London, 1979, Cap. 16.

49. Hagen, R.; Salmém, I; Stenberg, B. **Effects of the Type of Crosslink on Viscoelastic Properties of Natural Rubber**. Journal of Polymer Science, 1996. 34. 1997p.

50. Capelle, G. Calendering technology. In: Bhowmick, A. N.; Hall, M. M.; Benarey, H. A. (Ed.). **Rubber Products Manufacturing Technology**. Nova York: Marcel Dekker, 1994. Cap. 4.

51. 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**. Dissertação de Mestrado, EPUSP. São Paulo, 2006.

52. Nasdala, L., Wei, Y., Rothert, H., and Kaliske, M., **Lifetime Prediction of Tires with Regard to Oxidative Aging**, Tire Science and Technology, TSTCA, 2008, Vol. 36, No.1, 63p.

53. Maclsaac, J. D. Jr., Interim Update – **NHTSA Tire Aging Test Development Project**, NHTSA, [www.nhtsa.dot.gov](http://www.nhtsa.dot.gov). 12 de maio de 2004.

54. Soares, B. G.; Oliveira, M. G., **Influência do Sistema de Vulcanização nas Propriedades da Mistura NBR/EPDM**, Polímeros, V.12, nº1, São Carlos 2002.

55. Lage, R. O., **Processamento e Caracterização de Polietileno Reticulado por Silano**. Dissertação de Mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro, 2007.

56. American Society for Testing and Materials, ASTM D3616 **Standard Test Method for Rubber—Determination of Gel, Swelling Index, and Dilute Solution Viscosity**., Fev. 1995.