

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO – STRICTO SENSU
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE RESINAS DE *TACK* EM FORMULAÇÕES
ELASTOMÉRICAS E METODOLOGIAS DE AVALIAÇÃO APLICADAS

AMANDA MORESCO

ORIENTADORA: JANAINA DA SILVA CRESPO
CO-ORIENTADORA: SUÉLEN MORESCO

CAXIAS DO SUL
2022

AMANDA MORESCO

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE RESINAS DE *TACK* EM FORMULAÇÕES
ELASTOMÉRICAS E METODOLOGIAS DE AVALIAÇÃO APLICADAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, com a orientação da Prof.^a Dr.^a Janaina da Silva Crespo e co-orientação da Dr.^a Suélen Moresco.

Caxias do Sul, 2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

M843e Moresco, Amanda

Estudo da influência de resinas de *tack* em formulações elastoméricas e metodologias de avaliação aplicadas [recurso eletrônico] / Amanda Moresco. – 2022.

Dados eletrônicos.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2022.

Orientação: Janaina da Silva Crespo.

Coorientação: Suélen Moresco.

Modo de acesso: World Wide Web

Disponível em: <https://repositorio.ucs.br>

1. Gomas e resinas. 2. Elastômero. 3. Borracha sintética. 4. Ciência dos materiais. I. Crespo, Janaina da Silva, orient. II. Moresco, Suélen, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 678.074

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Márcia Servi Gonçalves - CRB 10/1500

“ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE RESINAS DE TACK EM FORMULAÇÕES ELASTOMÉRICAS E METODOLOGIAS DE AVALIAÇÃO APLICADAS”

Amanda Moresco

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 24 de junho de 2022

Banca Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Janaina da Silva Crespo (UCS)

Orientadora

Dr.^a Suélen Moresco (Vipal Borrachas S.A.)

Co-orientadora

Dr. Eleno Rodrigues Vieira (Vipal Borrachas S.A.)

Prof. Dr. Matheus Poletto (UCS)

Prof.^a Dr.^a Nayrim Brizuela (UCS)

“ Ninguém ignora tudo. Ninguém sabe tudo.

Por isso aprendemos sempre. “

Paulo Freire

AGRADECIMENTOS

À Deus, por ter me dado forças para superar os obstáculos e seguir firme na minha caminhada.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade de Caxias do Sul, pela oportunidade em dar continuidade a minha formação profissional.

À CAPES pelo auxílio financeiro concedido.

À empresa Vipal Borrachas S.A., pela oportunidade e parceria concedida para desenvolvimento desse estudo e em especial a todos os colaboradores da empresa que direta ou indiretamente me auxiliaram tanto nessa jornada, muito obrigada!

À querida professora Dr.^a Janaina da Silva Crespo, por todos os ensinamentos e contribuições durante esse período de estudo e pesquisa, pela confiança, paciência e dedicação na orientação deste trabalho, gratidão!

À querida Dr.^a Suélen Moresco, minha inspiração pessoal e profissional, muito obrigada por todo o carinho, amizade, companheirismo, tempo e paciência dedicados a mim durante essa caminhada, gratidão por tudo e por tanto!

À minha amada mãe Susete Moresco pelo apoio incondicional, por todo o amor e confiança que sempre dedicou a mim, por estar ao meu lado em todos os momentos da minha vida, me apoiando nas realizações profissionais e acalmando minha ansiedade nos momentos mais tensos deste percurso, pelos valores transmitidos e por apoiar tanto meu crescimento pessoal e profissional, gratidão!

Ao meu amado Fernando Martello, pelo infinito amor e compreensão, carinho e incentivo, por todo apoio e por estar sempre ao meu lado e fazendo de tudo para estar tão perto mesmo quando está longe, gratidão por tudo e por tanto, eu amo você!

Enfim, a todos que direta ou indiretamente auxiliaram na realização deste trabalho, muito obrigada! Gratidão infinita!!!

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xi
ÍNDICE DE EQUAÇÕES.....	xii
SIGLAS E ABREVIATURAS.....	xiii
RESUMO.....	xv
ABSTRACT.....	xvi
SUMÁRIO.....	6
1 INTRODUÇÃO.....	16
2 OBJETIVOS.....	19
2.1 OBJETIVO GERAL.....	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1 TEORIAS DE ADESÃO.....	20
3.1.1 Teoria de adsorção.....	21
3.1.2 Teoria de ancoragem mecânica.....	22
3.1.3 Teoria de ligação química.....	23
3.1.4 Teoria de camadas fracamente ligadas.....	23
3.1.5 Teoria de difusão ou interdifusão.....	23
3.2 METODOLOGIAS DE VALIDAÇÃO DE ADESÃO/COESÃO.....	24
3.2.1 Método do tipo sonda.....	25
3.2.2 Método automatizado de teste de aderência.....	26
3.2.3 Método em máquina universal de ensaios.....	27
3.2.4 Método de Pickup.....	28
3.2.5 Método de medição de aderência.....	29
3.2.6 Método Gabotack.....	30
3.3 FORMULAÇÕES ELASTOMÉRICAS.....	31
3.3.1 Elastômeros.....	33
3.3.2 Cargas.....	35
3.3.3 Aceleradores.....	35
3.3.4 Agentes de vulcanização.....	37
3.3.5 Resinas.....	39
3.3.5.1 Resinas adesivas derivadas de fenol-formaldeído.....	39

3.3.5.2	Resinas adesivas derivadas de hidrocarbonetos.....	41
3.3.5.3	Resina adesiva derivada de cumarona	43
3.3.5.4	Resinas adesivas derivadas de fonte natural	44
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
4.1	Matérias-primas	46
4.2	Preparação dos compostos elastoméricos.....	46
4.3	Confecção dos corpos de prova	49
4.4	Espectroscopia de absorção no infravermelho	49
4.5	Caracterização dos compostos não vulcanizados	50
4.5.1	Reometria.....	50
4.5.2	Viscosidade Mooney.....	52
4.5.3	<i>Tack</i>	52
4.6	Caracterização dos compostos vulcanizados	53
4.6.1	Densidade de ligações cruzadas.....	54
4.6.2	Densidade.....	54
4.6.3	Dureza.....	55
4.6.4	Desgaste por abrasão	55
4.6.5	Resistência ao rasgamento	56
4.6.6	Resistência à tração.....	56
4.6.7	Calorimetria exploratória diferencial.....	58
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1	Espectroscopia de absorção no Infravermelho.....	59
5.1.1	Espectros de infravermelho de resinas adesivas derivadas de fenol-formaldeído....	59
5.1.2	Espectros de infravermelho de resinas adesivas derivadas de hidrocarbonetos	63
5.1.3	Espectro de infravermelho da resina adesiva derivada de cumarona	65
5.1.4	Espectro de infravermelho da resina adesiva derivada de fonte natural.....	67
5.2	CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES NÃO VULCANIZADAS.....	68
5.2.1	Propriedades Reométricas.....	68
5.2.2	<i>Tack</i>	73
5.3	CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES VULCANIZADAS.....	75
5.3.1	Densidade de ligações cruzadas.....	75
5.3.2	Densidade.....	76
5.3.3	Dureza, desgaste por abrasão e resistência ao rasgamento	77

5.3.4	Resistência à tração.....	78
5.3.5	Calorimetria exploratória diferencial.....	80
6	CONCLUSÃO	81
7	REFERÊNCIAS	82

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Fenômenos de Adesão e Coesão em processo de colagem. Adaptado de [12].....	20
Figura 2 – Esquema de adesão por adsorção. Adaptado de [12].....	22
Figura 3 – Ilustração de ancoragem mecânica entre duas superfícies. Adaptado de [9].....	22
Figura 4 – Representação de camadas fracamente ligadas. 1: bolhas de ar; 2 e 3: impurezas na interface; 4 a 7: reações fracas na interface. Adaptado de [10].....	23
Figura 5 – Representação da teoria da difusão da adesão. Interdifusão da interface.	24
Figura 6 – Tackmeter desenvolvido por Busse, Lambert e Verdery	26
Figura 7 – Tackmeter de Beaven, Croft-White, Garner e Rooney.....	27
Figura 8 – Tackmeter de Forbes e McLeod.....	28
Figura 9 – Tackmeter de Pickup.....	29
Figura 10 – Geometria de teste de casca T.....	30
Figura 11 – Equipamento Gabotack.....	30
Figura 12 – Unidade de repetição da borracha natural (NR).....	34
Figura 13 – Unidade de repetição da borracha estireno butadieno (SBR)	35
Figura 14 – Curva reométrica dos diferentes estágios de cura. Adaptada de [57].....	37
Figura 15 – Representação da formação de interligações nos elastômeros. Adaptado de [61]	38
Figura 16 – Reação de formação de resinas fenólicas do tipo “novalaks”. Adaptada de [72].....	40
Figura 17 – Estrutura química do resorcinol. Adaptada de [73]	41
Figura 18 – Representação dos monômeros que compõem as resinas hidrocarbônicas aromáticas C9. Adaptada de [75]	42
Figura 19 – Estrutura química da resina hidrocarbônica aromática C9. Adaptada de [76].....	43
Figura 20 – Reação de formação da resina de cumarona. Adaptada de [77]	43
Figura 21 – Estruturas químicas dos ácidos presentes na resina de breu. Adaptado de [78, 79]	45
Figura 22 – Fluxograma do processamento de mistura e caracterização dos compostos	48
Figura 23 – Representação esquemática de uma curva reométrica: torque versus tempo. Adaptado de [31]	51
Figura 24 – Garras desenvolvidas	53
Figura 25 – Curva de tração em função do alongamento de um composto vulcanizado. Adaptado de [85]	57
Figura 26 – Espectro de infravermelho da resina 1	60

Figura 27 – Espectro de infravermelho da resina 2.....	60
Figura 28 – Espectro de infravermelho da resina 3.....	61
Figura 29 – Espectro de infravermelho da resina 4.....	61
Figura 30 – Espectro de infravermelho da resina 5.....	63
Figura 31 – Espectro de infravermelho da resina 6.....	64
Figura 32 – Espectro de infravermelho da resina 7.....	66
Figura 33 – Espectro de infravermelho da resina 8.....	67
Figura 34 – Propriedades reométricas das formulações desenvolvidas com diferentes tipos de resinas: Viscosidade Mooney, M_L e M_H	69
Figura 35 – Propriedades reométricas das formulações desenvolvidas com diferentes tipos de resinas: t_{s2} e t_{90}	71
Figura 36 – Propriedades de dureza, desgaste por abrasão e resistência ao rasgamento das formulações desenvolvidas com os diferentes tipos de resinas.....	77
Figura 37 – Propriedades de resistência à tração das formulações desenvolvidas com os diferentes tipos de resinas.....	79

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Base padrão dos compostos elastoméricos.	47
Tabela 2 – Resinas selecionadas para o estudo e codificação das amostras dos compostos elastoméricos.	47
Tabela 3 – Atribuições das bandas do fenol e resorcinol presente nas resinas 1, 2, 3 e 4.....	62
Tabela 4 – Atribuições das bandas de hidrocarboneto presente nas resinas 5 e 6.....	64
Tabela 5 – Atribuições das bandas de cumarona presente na resina 7	66
Tabela 6 – Atribuições das bandas de breu presente na resina 8.....	68
Tabela 7 – Resultados de ΔM das formulações desenvolvidas com os diferentes tipos de resinas	71
Tabela 8 – Resultados de tack das formulações desenvolvidas com os diferentes tipos de resinas	74
Tabela 9 – Resultados de densidade de ligações cruzadas por inchamento em solvente das formulações desenvolvidas com os diferentes tipos de resinas	75
Tabela 10 – Resultados para densidade das formulações elastoméricas desenvolvidas com os diferentes tipos de resinas.....	76
Tabela 11 – Temperatura de transição vítrea (T_g) das composições elastoméricas desenvolvidas	80

SIGLAS E ABREVIATURAS

<i>ASTM</i>	<i>American Society for Testing and Materials Standards</i>
<i>ATR</i>	<i>Attenuated Reflectance</i>
NR	Borracha Natural ((poli(cis-2-metil-buta-1,4-dieno)) (do inglês <i>Natural Rubber</i>))
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial (do inglês <i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
cm ⁻¹	Centímetro ⁻¹
CZ	Ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida
Cog	Coágulo
SBR	Copolímero de estireno-butadieno (poli(buta-1,3-dieno-co-estireno))
CI	Cumaron-indene
dN.m	Decinewton metro
[X]	Densidade de ligações cruzadas
ρ	Densidade da amostra
DPG	Difenolguanidina
TMTD	Dissulfeto de tetrametiltiuram
FTIR	Espectroscopia no infravermelho
TE	Extrato de tolueno
v_r	Fração volumétrica de borracha inchada
PF	Fenol-formaldeído
PTOP	Formaldeído e octilfenol paraterciário
g/cm ³	Grama por centímetro cúbico
°C	Grau Celsius
<i>GRS</i>	<i>Government Rubber-Styrene</i>
Hz	Hertz
PCAs	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
OH	Hidroxila
h	Hora
IV	Infravermelho
m_b	Massa da amostra na água
m_a	Massa da amostra no ar

m_f	Massa final da amostra
m_i	Massa inicial da amostra
MPa	Megapascal
mg	Miligrama
mm	Milímetro
min	Minutos
PF	Octil fenol-formaldeído reativo
χ	Parâmetro de interação borracha-solvente
phr	Partes por cem de borracha
Δm	Perda de massa da amostra
P	Perda de massa média da borracha padrão
P_o	Perda de massa nominal da borracha padrão
ΔV	Perda de volume por abrasão
kg	Quilograma
kgf/cm	Quilograma força por centímetro
kN	Quilonewton
kPa	Quilopascal
RH	Resina hidrocarbônica
RFL	Resorcinol-formaldeído látex
rpm	Rotação por minuto
s	Segundos
T_g	Temperatura de transição vítrea
t_{s2}	Tempo de segurança de processo
t_{90}	Tempo ótimo de vulcanização
M_{90}	Torque a 90% de vulcanização
M_H	Torque máximo
M_L	Torque mínimo
V_o	Volume molar do solvente

RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo avaliar a influência de diferentes tipos de resinas de *tack* em formulações de compostos elastoméricos, bem como desenvolver uma metodologia de teste simples, robusta e reproduzível para avaliar o *tack* dessas composições elastoméricas utilizando a borracha sintética (SBR). Foram desenvolvidas formulações utilizando-se oito tipos diferentes de resinas de *tack*, derivadas de diferentes fontes como: fenol-formaldeído (SP – 1068, CRJ – 418, Koresin e SRF – 1501), hidrocarbonetos (Unilene A – 90 e Plastack RB 809), cumarona e natural (breu). Diversas metodologias já foram desenvolvidas para avaliação do *tack*, porém, até hoje não se obteve o instrumento ideal, dessa forma, desenvolveu-se uma metodologia de teste simples e de fácil reprodução. A caracterização das formulações foi realizada através de propriedades reométricas, viscosidade Mooney, densidade de ligações cruzadas por inchamento em solvente, dureza, desgaste por abrasão, resistência à tração e ao rasgamento. Os resultados obtidos indicam que as resinas do tipo fenólicas e cumarona apresentam melhores resultados, exceto para a resina do tipo resol que demonstrou os piores resultados. Já as resinas hidrocarbônicas e derivadas de breu apresentaram valores semelhantes entre si. Interferência de alguns grupos funcionais presente na estrutura química das resinas, dificuldade de interação com a matriz, índices mais baixos em relação a densidade de ligações cruzadas e teor de vulcanização foram observados durante os testes realizados. Os resultados obtidos indicam a possibilidade da utilização de alguns dos tipos de resinas de *tack*, com o intuito de melhorar a adesão nos compostos elastoméricos estudados.

Palavras-chave: compostos elastoméricos, *tack*, resinas e metodologias.

ABSTRACT

The present work aimed to evaluate the influence of different types of tack resins in elastomeric formulations, as well as to develop a simple, robust and reproducible test methodology to evaluate the tack of these elastomeric formulations using synthetic rubber (SBR). The formulations were developed using eight different types of tack resins, derived from different sources, such as: phenol-formaldehyde (SP - 1068, CRJ - 418, Koresin and SRF - 1501), hydrocarbons (Unilene A - 90 and Plastack RB 809), coumarone and natural (pitch). Several methodologies have already been developed for tack evaluation, however, until today, the ideal instrument hasn't been obtained, thus, a simple and easy-to-reproduce test methodology was developed. The characterization of the formulations was carried out through rheometric properties, mooney viscosity, crosslink density by swelling in solvent, hardness, abrasion wear, tensile and tear strength. The results obtained indicate that the phenolic and coumarone resins present better results, with the exception of the resol-type resin, which showed the worst results. On the other hand, hydrocarbon resins and resins derived from rosin showed similar values. During the tests carried out, interference of some functional groups present in the chemical structure of the resins, difficulty in interacting with the matrix, lower indices in relation to cross-link density and vulcanization content were observed. The results obtained indicate the possibility of using some types of tack resins, in order to improve adhesion in the elastomeric compounds studied.

Keywords: elastomeric formulations, tack, resins and methodologies.

1 INTRODUÇÃO

Com o início da indústria da borracha surgiram as expressões *Tack*, *Tackiness* e *Stickiness*, com o passar dos anos seus significados têm mudado consideravelmente conforme novos estudos foram sendo realizados. De acordo com Bussemaker [1], foi através da borracha natural (NR) que surgiu o termo “pegajosidade” quando sua superfície apresentou essa característica durante o armazenamento, devido aos processos de oxidação e despolimerização.

Juve [2] foi o primeiro a diferenciar os termos *tack* e *stickiness*, citando que se duas peças de um composto de borracha não vulcanizado (verde) ao serem pressionadas firmemente uma contra a outra, formam uma junta tão forte que a tentativa de as separar causa uma falha em outro ponto, é tido como uma excelente aderência. Se ocorrer apenas rasgo parcial nas interfaces anteriores, a aderência é um pouco menor. Quando a separação ocorrer na interface, define-se como *stickiness*, e o grau de aderência depende da força necessária para separar a interface.

Griffith e Jones [3] relataram pela primeira vez medidas de aderência em seus experimentos visando a procura de métodos que auxiliassem a evitar que os forros de algodão grudassem na borracha não vulcanizada, sendo que no período onde só era utilizada borracha natural, sem cargas altamente ativas nos compostos, esse fenômeno não era observado.

Com o surgimento da borracha sintética, a falta de aderência passou a ser o grande problema. Josefowitz e Mark [4] observaram que a adição de resinas resultava em um composto muito pegajoso que não possuía nenhuma aderência. Pela primeira vez em 1944 no simpósio da *American Society for Testing and Materials Standards* (ASTM) o problema foi relatado por Juve [2] e foi ele quem definiu claramente aderência:

A aderência é a propriedade de uma borracha ou de um material que faz com que duas camadas do material que foram pressionadas juntas, fiquem aderidas tão firmemente que a separação sob força ocorra em algum ponto diferente das duas superfícies originais, neste caso, a aderência é excelente. Se apenas rasgar parcialmente, a aderência é classificada como ruim. A aderência ocorre se a separação ocorrer na interface, para a qual são necessários graus de força variados.

Zhukov e Talmud [5] melhoraram as definições feitas por Juve ao chamar a aderência de “auto-adesão” em função das forças intermoleculares presentes nos materiais que influenciam nessa “auto-adesão” natural dos mesmos e distinguiram três possibilidades no estudo de compostos de borracha:

Adesão: viscosidade (por exemplo, aderência a rolos de moinho);

Autoesão: aderência à construção e

Coesão: força verde da borracha ou do composto não curado.

Os estudos iniciais foram responsáveis por elaborar uma medida de aderência que segue duas condições específicas e mencionam que ambas devem cumprir tais condições para se obter resultados reproduzíveis: contato total entre as duas superfícies, realizado em pouco tempo, para superar a rugosidade da superfície e ativar as forças moleculares e medição da força necessária para separar as superfícies.

Bussemaker [1] concluiu que a aderência é uma propriedade de superfície típica e com isso é uma força de interação entre dois materiais (substratos), seu valor não depende somente das propriedades do material escolhido, mas também de um alto grau de superfície, geometria e possível envelhecimento. O grau de contato e sua eficiência, que são necessários para a auto-adesão, são determinados por condições sob as quais as duas superfícies estão sendo pressionadas. Concluiu também que existem fatores que vão governar a aderência, tais como: propriedades em massa do material, a superfície (geometria e envelhecimento), compressão (força, tempo, temperatura e direção da força) e separação (velocidade, temperatura e direção da força), estando sob controle total os últimos três fatores para se obter medidas precisas de aderência.

Hamed [6] definiu o *tack* como sendo a capacidade que dois materiais têm de resistir à separação logo após suas superfícies ficarem em contato por um curto período de tempo sob uma leve pressão e ela é influenciada pela combinação de várias propriedades físicas, permitindo que ocorra a formação de uma ligação entre substratos. De acordo com ele os estoques de compostos de borracha usados na fabricação de pneus precisam ter um nível de aderência.

Já a força de coesão refere-se a força proveniente das interações químicas entre as partículas (átomos, íons, moléculas) que compõem o material e que as mantêm unidas. Dessa forma, a coesão é a própria resistência interna do material e quanto mais fortes forem as forças intermoleculares do material, maior é a força de coesão e conseqüentemente maior é a resistência ao descolamento. Trata-se, portanto, de um fenômeno pelo qual as partículas de uma substância se mantêm juntas por forças intermoleculares [7].

A importância da aderência é devido aos componentes de pneus verdes (não vulcanizados) ficarem juntos até a moldagem e a força verde é necessária para que os pneus não vulcanizados ou não curados não se deformem antes da moldagem e não rasguem durante a expansão que ocorre durante essa moldagem.

Acredita-se que a aderência é determinada por três processos fundamentais, conforme cita Hamed [6]:

Primeiro, as cadeias poliméricas de cada superfície devem entrar em contato molecular. Isso requer fluxo viscoso de um material próximo à interface e deslocamento de impurezas da superfície. Em seguida, as cadeias de polímero devem se difundir na interface e se enredar umas nas outras. Finalmente, o material deve ter uma alta resistência coesiva para que a ligação seja capaz de resistir à separação.

O fenômeno de adesão é relevante em muitas áreas científicas e tecnológicas e tem se tornado, em tempos recentes, um campo muito importante de estudo. Pode-se afirmar que a aderência ou *tack* é uma propriedade muito importante na indústria da borracha pois, a mistura de certas matérias primas resulta em produtos com características coesivas e pegajosas, porém, os estudos envolvendo essa propriedade remetem apenas a tempos antigos e não se sabe ao certo porque não foram sendo realizados estudos ao longo dos anos. Observa-se assim que hoje em dia é de grande interesse aprofundar os conhecimentos sobre o *tack* na indústria, pois vive-se em uma constante e grande evolução, sempre aprimorando e aperfeiçoando processos.

Como forma de agregar estes conhecimentos, este estudo tem como objetivos avaliar a influência das resinas de *tack* nas propriedades de adesão e coesão de compostos elastoméricos, variando o tipo de resina em cada formulação dos compostos elastoméricos a fim de obter valores comparativos das propriedades de *tack* promovidas por cada material e também desenvolver uma metodologia reprodutível de testes para avaliação do *tack* em compostos elastoméricos. Para tanto, os compostos elastoméricos foram preparados e caracterizados quanto às propriedades reométricas, mecânicas, físicas, químicas e dinâmico-mecânicas para o desenvolvimento de artefatos utilizados em produtos pneumáticos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência das resinas de *tack* nas propriedades de adesão e coesão de compostos elastoméricos de borracha sintética e desenvolver uma metodologia de teste reprodutível, eficiente e rápida para avaliação de *tack* (adesão e coesão) em compostos elastoméricos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar comparativamente a utilização dos tipos de resinas de *tack* nas propriedades de composições elastoméricas de borracha sintética;
- Avaliar a influência dos diferentes tipos de resinas nas propriedades reométricas e físico-mecânicas das composições desenvolvidas;
- Avaliar as propriedades das composições elastoméricas de borracha sintética em relação ao *tack* proporcionado por cada tipo de resina e
- Desenvolver uma metodologia de teste de *tack* que seja um teste preciso, reprodutível, simples e que possa ser validado.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 TEORIAS DE ADESÃO

A adesão é descrita como mecanismo sendo a interação intermolecular e intramolecular na interface de duas superfícies. Ela nada mais é do que um tópico multidisciplinar que inclui diversas áreas, como química de superfícies, física, reologia, química de polímeros, propriedades mecânicas dos materiais, física dos polímeros, análise de falha, entre outros. Basicamente, o fenômeno de adesão entre dois corpos ou substratos, requer conhecimentos sobre a natureza química de seus constituintes, a reologia do meio, a geometria de contato e as propriedades físico-químicas das superfícies [8-11].

A adesão é a resistência mecânica da interface entre o adesivo e o substrato, enquanto que a coesão é a resistência interna do filme. Em relação à adesão, ela consiste na ligação rápida entre o filme adesivo e o substrato sob ação de uma leve pressão. Essa adesão é também definida como adesão instantânea e usualmente recebe o nome de *tack* ou pegajosidade. A Figura 1 demonstra uma representação destes fenômenos [12].

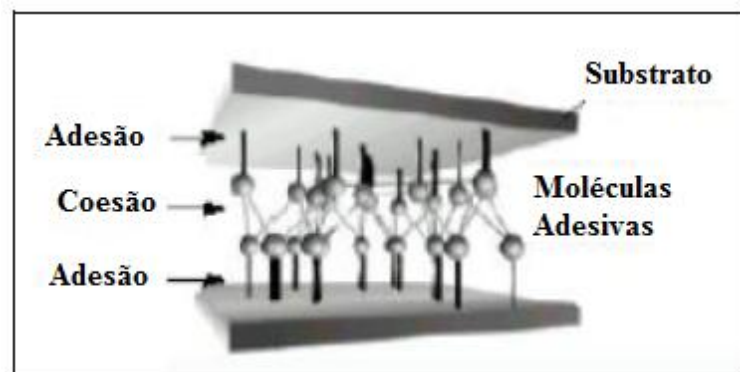


Figura 1 – Fenômenos de Adesão e Coesão em processo de colagem. Adaptado de [12]

A adesão é usualmente classificada em dois tipos, sendo eles: adesão específica, que é também chamada de adesão química, consiste na força de ligação entre o adesivo e o substrato, que é maior quanto maior for a afinidade química entre os dois. E adesão mecânica que ocorre com a penetração do adesivo nos poros do substrato, formando espécies de ganchos de fixação mecânica. Já a coesão pode ser definida como sendo a resistência interna do adesivo que consiste na capacidade do filme de adesivo de resistir a uma força de descolagem, estando relacionada às forças intermoleculares atuantes entre os materiais constituintes do adesivo [13].

Sendo assim, não é possível explicar este mecanismo separadamente, pois ele é a junção de várias forças que se sobrepõem e se influenciam mutuamente. Porém, existem alguns fatores que podem afetar a adesão, e dentre os principais estão as condições de formação da junta adesiva, a pressão aplicada no momento da colagem, a temperatura, a rugosidade do substrato, a estrutura química do adesivo e do substrato e o tipo de forças intermoleculares atrativas. Dessa forma, na literatura estão descritas diversas teorias que explicam os mecanismos de adesão dos materiais: adsorção, ancoragem, ligação química, camadas fracamente ligadas, difusão, etc. [14].

A seguir está brevemente descrito o fundamento de cada uma destas teorias.

3.1.1 Teoria de adsorção

A teoria de adsorção, também conhecida como teoria termodinâmica, é a abordagem sobre adesão mais aplicável e usada atualmente dentre as teorias. Essa teoria baseia-se na hipótese de que a adsorção assume que os materiais irão aderir devido a forças intermoleculares e intramoleculares entre átomos e moléculas na superfície do adesivo e substrato após o contato. Essas forças que interagem entre adesivo e substrato podem ser: ligações primárias (covalente, iônica ou metálica); ligações secundárias (força de van der Waals e ligações de hidrogênio) e interações ácido-base. Mas acredita-se que a força interfacial mais comum resulta de interações de van der Waals e interações ácido-base de Lewis e estas forças podem ser relacionadas a quantidades termodinâmicas, como energia de superfície livre. Essa teoria descreve exatamente o uso do trabalho de adesão para justificar a adesão nos substrato [9, 10, 15].

De acordo com essa teoria, a adesão envolvendo polímeros pode ser dividida em dois estágios, sendo eles: o primeiro compreende a migração das macromoléculas do adesivo da fase líquida para a superfície do substrato por movimento macro browniano. Enquanto o material apresenta movimento molecular, os grupos polares de ambos os materiais irão se aproximar. Segundo representa o estabelecimento do equilíbrio da adsorção, a uma certa distância entre as moléculas do adesivo e o substrato, as forças atrativas de van der Waals começam a atuar. A Figura 2 apresenta de forma esquemática o fenômeno de adesão por adsorção [12].

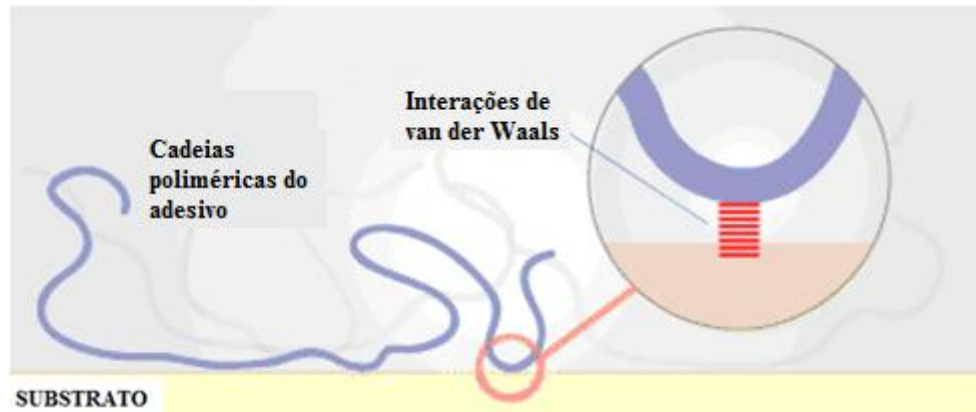


Figura 2 – Esquema de adesão por adsorção. Adaptado de [12]

3.1.2 Teoria de ancoragem mecânica

A teoria de ancoragem mecânica ou acoplamento é uma das primeiras teorias que foram aceitas e ela propõe que a adesão ocorre via ligação mecânica do adesivo com as irregularidades na superfície do substrato, conforme ilustrado na Figura 3. Pela teoria da adesão mecânica, um adesivo terá boa adesão ao substrato quando penetrar nos poros, vazios, fendas e irregularidades do mesmo [9, 10].

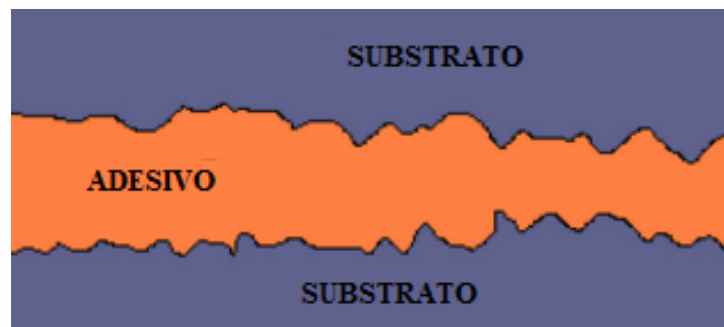


Figura 3 – Ilustração de ancoragem mecânica entre duas superfícies. Adaptado de [9]

Porém, existem alguns fatores que mais afetam a ancoragem mecânica, sendo eles: porosidade, rugosidade e irregularidade da superfície, e sendo assim, é necessário que o adesivo tenha uma boa molhabilidade no substrato. Porém, a desvantagem dessa teoria é que ela não considera o nível molecular da interface do adesivo e do substrato. Sendo essa teoria aplicada efetivamente em situações onde os substratos são impermeáveis para o adesivo e onde as superfícies dos substratos são suficientemente rugosas [10].

3.1.3 Teoria de ligação química

Essa é a teoria que explica a adesão entre adesivo e substrato via interação molecular e baseada em ligações primárias, como interações dipolo-dipolo, força de van der Waals e ligações químicas (iônica, covalente e metálica), dependendo da reatividade do adesivo e substrato. Geralmente no campo de adesão, envolvendo ligações químicas interfaciais, são adicionados agentes de acoplamento à superfície dos substratos, para que ocorra a ligação química com o adesivo e também muito usados para melhorar a força da junta de adesivo e substrato [10, 14, 16].

3.1.4 Teoria de camadas fracamente ligadas

Essa teoria é utilizada para explicar a causa da falha adesiva. Sendo que esta falha pode estar associada a impurezas (bolhas de ar oclusas, plastificantes, óxidos) sobre a superfície do substrato, impedindo assim que o adesivo tenha contato com o substrato, formando então as camadas fracamente ligadas, conforme representado na Figura 4. Essas falhas podem ser minimizadas através de tratamento de superfície por remoção física (lixagem) ou química (limpeza com solventes) [10, 17].

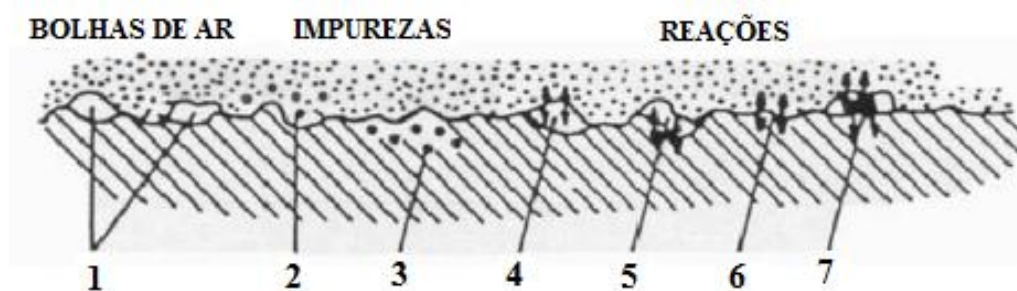


Figura 4 – Representação de camadas fracamente ligadas. 1: bolhas de ar; 2 e 3: impurezas na interface; 4 a 7: reações fracas na interface. Adaptado de [10]

3.1.5 Teoria de difusão ou interdifusão

Essa teoria foi proposta por Voiutskii em 1963 [13], ele que explicou a adesão como sendo o resultado da interdifusão das macromoléculas dos dois materiais poliméricos na interface, conforme ilustrado na Figura 5.

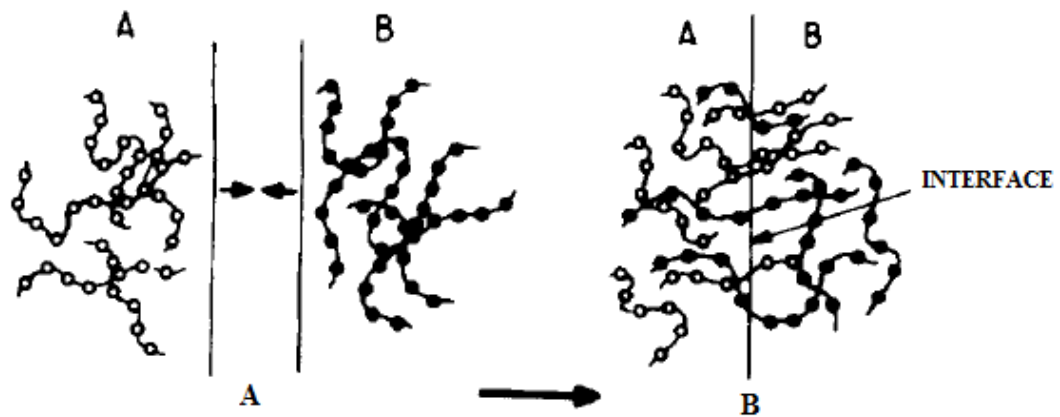


Figura 5 – Representação da teoria da difusão da adesão. Interdifusão da interface.
Adaptado de [18]

De acordo com a teoria da difusão tanto o adesivo quanto o substrato devem ser polímeros, que são mutuamente miscíveis e compatíveis. A teoria da difusão afirma que a adesão de duas macromoléculas em contato íntimo resulta da interdifusão das moléculas das camadas superficiais. Esta interdifusão forma uma zona de transição ou "interface" como já demonstrado na mostra a Figura 5. No caso de auto-adesão de polímeros, ou seja, duas amostras de polímeros idênticos, a adesão, sob uma pressão de montagem constante, é uma função da temperatura e do tempo de contato [19].

3.2 METODOLOGIAS DE VALIDAÇÃO DE ADESÃO/COESÃO

A aderência é uma propriedade muito importante nos compostos de borracha e com isso muitos dispositivos foram desenvolvidos para poder fazer sua medição. Na literatura estão descritos diversos instrumentos e equipamentos que foram desenvolvidos ao longo dos anos para realizar medições de aderência, porém, conforme é amplamente citado na literatura por muitos autores, por diversos motivos até hoje o instrumento ideal ainda não foi desenvolvido.

Aubrey [20], descreveu que a aderência é basicamente avaliada pressionando juntas por um curto período de tempo duas superfícies e após separando-as, sendo que a força necessária para ocorrer a separação é dita como medida da aderência. Porém, cada tipo de teste vai envolver um processo de contato ou ligação, seguido de um processo de separação ou desconexão.

Dentre os métodos já estudados, alguns destes estão apresentados a seguir.

3.2.1 Método do tipo sonda

O teste do tipo sonda, que foi desenvolvido por Wetzel [21], é um teste bastante simples e muito utilizado para medir a aderência de adesivos sensíveis à pressão. Hammond [22], desenvolveu um instrumento para realizar tal medição o qual está disponível comercialmente e também compõem a base do método ASTM 2979-71.

Considera-se o teste como uma simulação mecânica do teste “*finger*”, envolvendo uma sonda circular de material especificado, rugosidade e geometria, sendo colocada em contato com um adesivo de carga específica e após removida a uma taxa também específica. Considerando a força máxima para a separação esta é obtida como valor da aderência.

Ao manter constantes as variáveis de teste e alterando a concentração da resina observa-se a influência da resina adesiva que é adicionada no valor da aderência. A curva encontrada é muito conhecida, geralmente tem a mesma forma, Wetzel [21], as discutiu em termos de um caráter bifásico de misturas de borracha/resina, atribuindo o valor máximo para uma possível inversão de fase. A relação mostra um aumento gradual e mais rápido na aderência à medida que a concentração de aderentes aumenta, seguida por um declínio muito rápido na aderência, quando os resultados estão sujeitos a uma grande dispersão.

Constatou-se que o teste de aderência envolve um estágio de ligação seguido de um estágio de descolagem, e a presença de resina adesiva pode influenciar em um ou ambos os estágios. Sendo assim as etapas dependem das características do material, conforme descreveu Wetzel [23], em outro estudo:

Processo de ligação: durante o período de contato, espera-se que a extensão do contato interfacial verdadeiro entre o adesivo e a superfície dependa da energia da superfície (isto é, se a situação de umedecimento prevalece ou não), da rugosidade da superfície e do módulo de elasticidade (rigidez) do adesivo. O módulo adesivo determinará se o contato é suficiente ou não no tempo permitido para o contato (tempo de permanência).

Processo de desconexão: quando ocorre a desconexão, as áreas da interface que alcançaram contato íntimo são separadas. O trabalho realizado em separação, que determina a força necessária, dependerá novamente da energia da superfície (isto é, do trabalho de adesão, assumindo apenas a ligação interfacial secundária) e da energia dissipada como calor dentro do adesivo deformado. Sendo então caracterizado pelo fator de perda da massa adesiva na taxa e temperatura particulares de separação.

Os autores puderam concluir que o efeito da adição de resina adesiva a uma borracha poderá influenciar a aderência observada, pelo seu efeito na energia da superfície ou por um efeito nas propriedades viscoelásticas a granel (módulo elástico e fator de perda) do adesivo.

Considerando então o efeito da adição de resina adesiva primeiro na energia da superfície e depois no comportamento viscoelástico das borrachas, sendo esse comportamento viscoelástico das misturas de borracha-resina, a explicação é adequada para o fenômeno da aderência.

3.2.2 Método automatizado de teste de aderência

Busse, Lambert e Verdery [24], desenvolveram um instrumento para medir a aderência em borracha natural e logo após Beaven, Croft-White, Garner e Rooney [25], automatizaram para poder estudar a aderência de pneus e compostos de extrusão. O funcionamento do instrumento consiste em colocar duas amostras de borracha que serão pressionadas juntas sob uma pressão e tempo especificados e a força necessária para soltá-las é medida. A Figura 6 apresenta o instrumento desenvolvido por Busse, Lambert e Verdery.

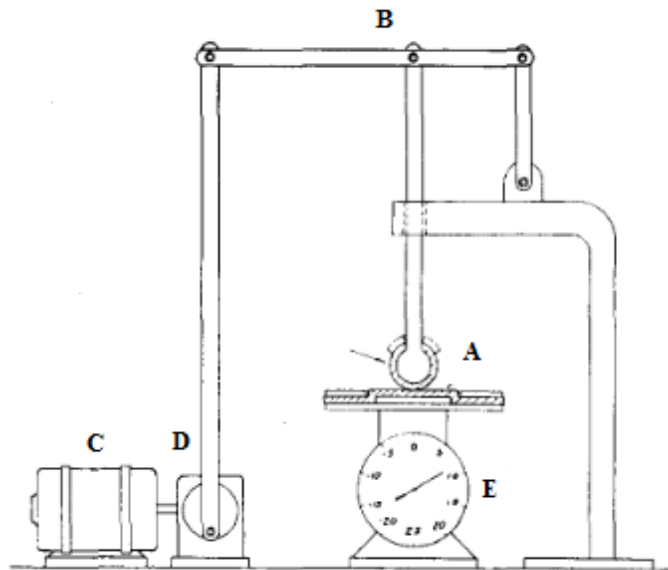


Figura 6 – *Tackmeter* desenvolvido por Busse, Lambert e Verdery

Duas camadas são pressionadas uma contra a outra e são separadas por meio do sistema de alavanca B, que é operado pelo motor C por meio de uma caixa de engrenagem de redução com excêntrico D. As forças de compressão e separação são medidas pela escala de mola pré-carregada E.

A Figura 7 apresenta o *tackmeter* de Beaven, Croft-White, Garner e Rooney.

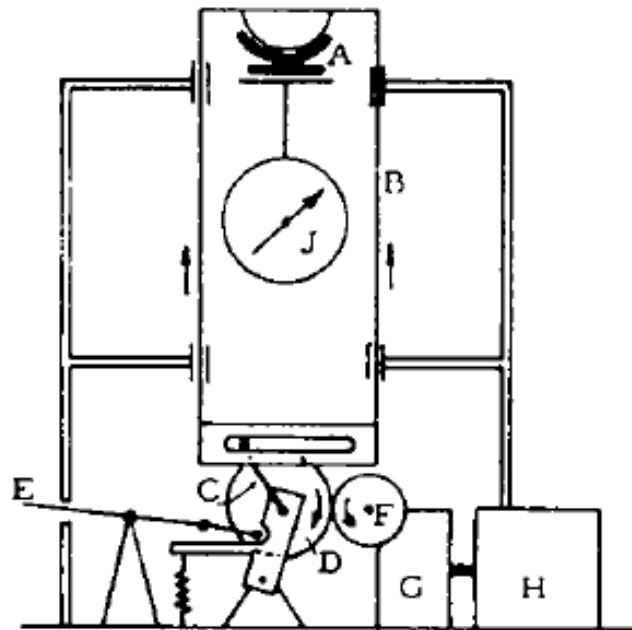


Figura 7 – *Tackmeter* de Beaven, Croft-White, Garner e Rooney

As lonas A são pressionadas juntas e subsequentemente separadas abaixando e levantando o garfo B que é operado por meio de um excêntrico C no cilindro D. Movendo a alavanca E, o cilindro D é pressionado contra o cilindro F. O cilindro D é movido pelo motor H por meio da engrenagem G. O mecanismo é construído de tal forma que após um ciclo de compressão e separação das camadas A, o cilindro D é desconectado do cilindro F. As forças de compressão e separação são medidas na escala J.

3.2.3 Método em máquina universal de ensaios

No método de Forbes e McLeod [26], foram preparadas duas amostras circulares de borracha e comprimindo a borracha em cilindros, cortando-as e reformando as metades com um disco de Teflon entre elas. Após obter as amostras cortadas ao meio com superfícies planas, elas foram compactadas e separadas em uma máquina universal de ensaios mecânicos (Instron).

A Figura 8 apresenta o instrumento desenvolvido por Forbes e McLeod. Os testes foram feitos com um equipamento de tração Instron. Duas amostras circulares de borracha (A) foram pressionadas juntas colocando pesos na plataforma (B) por um determinado tempo (C) foi

diminuída, e a força de separação atuando nas amostras foi medida através da corrente (D) pela célula de carga (E) e registrada no gráfico (F).

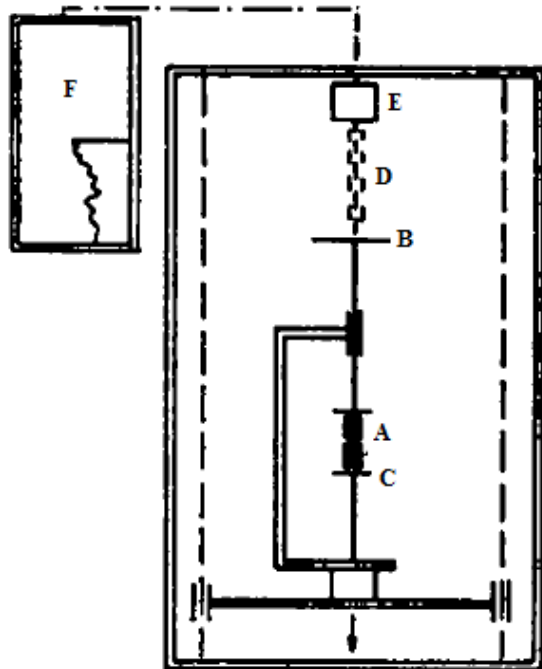


Figura 8 – *Tackmeter* de Forbes e McLeod

3.2.4 Método de Pickup

Afim de poder determinar a aderência das telas de tecido na fábrica de borracha, Pickup [27], conseguiu desenvolver um instrumento considerado muito simples e robusto, onde apenas uma tira do material a ser testado foi fixada em uma roda. Essa roda foi presa a um peso por uma mola calibrada. A roda ponderada repousava sobre uma folha do material a ser testado, para que as duas superfícies fossem pressionadas junta. Após certo tempo de contato, o peso foi aumentando, causando uma extensão da mola e, no momento da separação das superfícies, a tensão da mola era obtida como uma medida de aderência. Porém, a reprodutibilidade desse ensaio não era tão boa quanto se desejou devido a pequena superfície usada em cada teste.

A Figura 9 apresenta o *tackmeter* de Pickup.

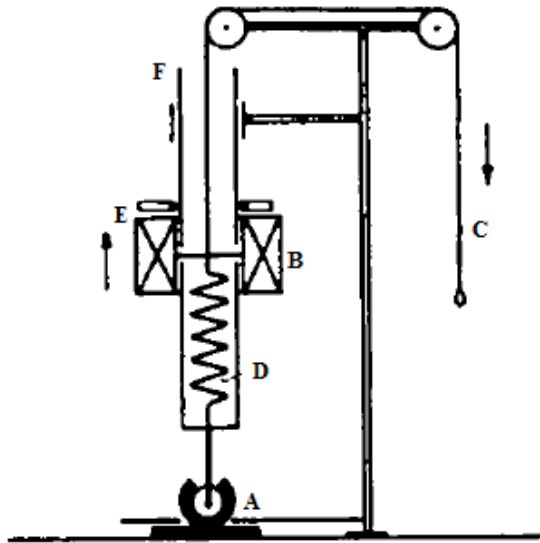


Figura 9 – *Tackmeter* de Pickup

As lonas são pressionadas juntas pela carga (B). A carga (B), acoplada à camada superior pela mola (D), é elevada puxando a corda (C), levantando simultaneamente o anel (E) passando a escala de medição (F). Assim que as camadas estiverem completamente separadas, a tensão da mola é liberada. O anel (E), permanecendo em sua posição mais elevada, indica a força máxima de tração obtida.

3.2.5 Método de medição de aderência

Magnus e Hamed [28], realizaram medições de aderência em corpos de prova quadrados preparados com tecido de nylon mergulhado em resorcinol-formaldeído látex (RFL) quadrado que foi colocado em um lado de uma amostra calandrada e um filme Mylar no outro lado. Para amostras não envelhecidas, o filme Mylar foi descascado imediatamente antes do teste. Após a remoção do filme, algumas amostras de teste foram envelhecidas por certo período antes de determinar a aderência.

O teste de aderência foi realizado colocando duas amostras em conjunto com um inserto Mylar em uma extremidade e aplicando pressão de 50 kPa por tempo determinado. Usando cinco tiras de 25,4 mm de largura que foram cortadas a partir de amostras prensadas. Após 10 min, as amostras foram testadas com um Instron a uma taxa de 50,8 mm / min, usando uma geometria de casca em T, conforme apresentado na Figura 10.

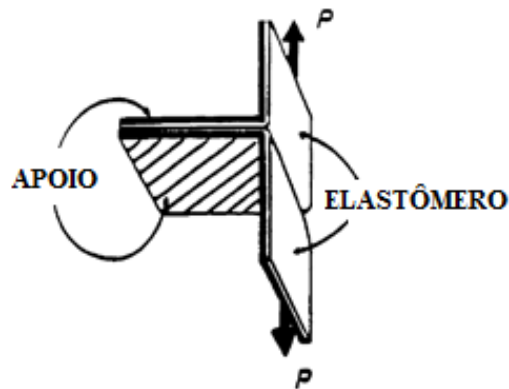


Figura 10 – Geometria de teste de casca T

3.2.6 Método Gabotack

Atualmente encontra-se disponível no mercado o equipamento Gabotack, o mais novo testador de aderência desenvolvido pela Gabo QualiMeter. O mais atual e novo testador de aderência desenvolvido por eles fornece um procedimento eficiente e confiável para a determinação da aderência. O funcionamento do equipamento está representado pela Figura 11. O teste da Gabotack baseia-se em duas amostras que são colocadas sobrepostas, conforme observado na imagem, e para a medição do *tack* é avaliada a força necessária e a energia mecânica necessária para separar a superfície definida dos materiais [29].

Por se tratar de um equipamento específico para este tipo de teste, torna-se caro, pois só se aplica a esta metodologia específica. Sendo assim, observa-se a necessidade de desenvolvimento de um novo método robusto, confiável e de baixo custo, além de ser facilmente adaptado em diferentes modelos e máquinas de ensaios universais.

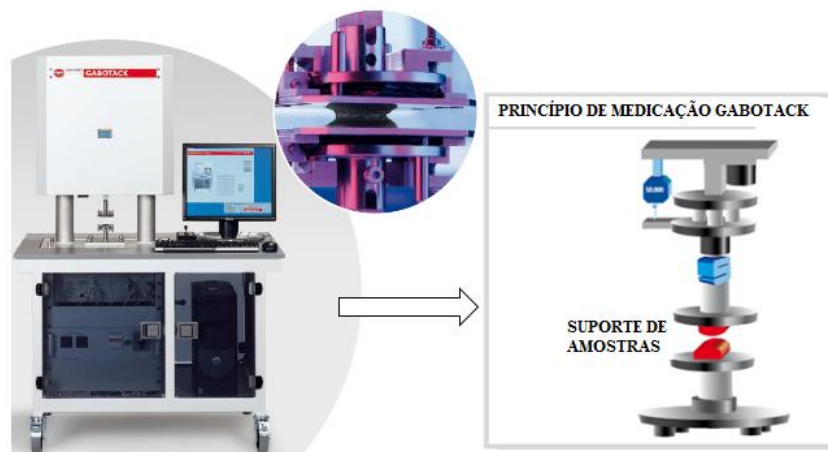


Figura 11 – Equipamento Gabotack

3.3 FORMULAÇÕES ELASTOMÉRICAS

Compostos de borracha são provavelmente a classe de materiais mais complexa e mais amplamente utilizada no mundo. Tudo isso se dá pela capacidade da borracha como matéria prima de poder ser combinada com vários produtos, tais como: negro de fumo, enxofre, resinas, diversos polímeros, entre outros, permitindo assim que estes compostos atinjam uma ampla gama de propriedades [30]. Sendo assim, ao se desenvolver uma formulação para compostos elastoméricos tem-se disponível uma gama de materiais e utiliza-se um grande número de aditivos, sendo eles: elastômeros, cargas, agentes de proteção, auxiliares de processo, agentes de vulcanização, aceleradores, ativadores. E também outras substâncias que desempenham funções específicas, como por exemplo, agentes de expansão, pigmentos, retardantes de chama, odorantes, entre outros. Basicamente cada item adicionado em uma formulação vai estar influenciando um aspecto diferente nas suas propriedades e custo final e dessa forma, para desenvolver o composto mais apropriado a cada aplicação, é indispensável o conhecimento da função e eficácia de cada material, buscando sempre otimizar a interação entre eles e obtendo assim um melhor ajuste das propriedades [31-33].

Considerando os muitos polímeros, cargas de reforço, plastificantes, agentes de proteção e curativos, além de materiais especiais, como promotores de adesão e endurecedores, há uma grande variedade de composições elastoméricas possíveis. Nesse sentido, uma composição elastomérica é constituída por polímeros (borrachas) e outras matérias-primas que tornam essas borrachas úteis para a fabricação de produtos industriais, a exemplo dos pneus [34, 35].

A formulação de borracha consiste em uma combinação entre borracha (s) e demais matérias primas, apresentadas em phr (*parts per hundred of rubber*: partes por cem de borracha), tendo como principal objetivo fazer uma formulação que assegure ao produto final as propriedades necessárias para que se satisfaçam as exigências de uso, alcançando as características essenciais para a eficiente utilização dos equipamentos disponíveis e obtendo-se a processabilidade e propriedades desejáveis com o menor custo possível [36, 37].

Cada componente utilizado na mistura é denominado ingrediente/matéria-prima e possui uma finalidade na formulação, gerando impacto direto nas propriedades, processabilidade e custo da composição de borracha. Dessa forma, existem diversos ingredientes que são utilizados para elaborar uma formulação elastomérica e de acordo com o produto final que se deseja obter serão acrescentadas matérias primas específicas, uma vez que

cada componente acrescentado na formulação desempenha uma função diferente e específica, correspondendo a efeitos específicos nas propriedades do artefato [34, 35, 38].

Dessa forma, para a elaboração de formulações elastoméricas estão envolvidos primeiramente a seleção de polímeros e aditivos, pois ao combinar esses dois estarão sendo proporcionadas ao produto final propriedades físico-mecânicas, dinâmicas e química, que são muito necessárias. Contudo, existem alguns fatores que devem ser levados em consideração ao selecionar esses componentes, por exemplo, as propriedades e as características exigidas para que o artefato elastomérico tenha um desempenho satisfatório na aplicação ao qual será submetido e também a elevada influência das etapas nas propriedades finais, como seleção dos materiais usados na formulação, processabilidade do composto na linha de produção e a conformação do artefato elastomérico. Com isso, para desenvolver o composto mais apropriado para cada aplicação desejada, é indispensável o conhecimento da função e eficácia de cada material, buscando sempre otimizar a interação entre eles e obtendo assim um melhor ajuste das propriedades [31-33].

Durante o desenvolvimento da formulação têm-se muitas maneiras de conseguir as propriedades alvo, sem esquecer dos fins econômicos, mantendo uma compensação aceitável para essas características. No entanto, deve-se saber que a implementação de qualquer mudança na formulação ou processo para melhorar uma única propriedade, poderá afetar outras propriedades do composto [39].

A formulação base do composto elastomérico utilizado para esse estudo é uma formulação padrão, simples e limpa pois não contém interferência de aditivos. De forma geral, os componentes que integram essa formulação são:

- Elastômeros ou polímeros: são a base das composições de borracha e podem ser de origem natural ou sintética. São selecionados conforme a propriedade exigida para o produto final e dentre as principais propriedades do elastômero estão a resistência a elasticidade, a flexibilidade, a impermeabilidade, a alta resistência à abrasão, boa resistência mecânica, dinâmica e química [31, 40, 41].
- Cargas: usadas para reforçar as propriedades mecânicas dos elastômeros, são classificadas como cargas de reforço e de enchimento, e apresentam uma grande variedade de naturezas químicas, tamanhos e formas de partículas. As cargas de reforço (negro de fumo e sílica) têm a finalidade de proporcionar o efeito de reforço aos elastômeros, aumentando a dureza, a resistência à abrasão, rasgamento e tensão na ruptura, entre outros. Já as cargas de enchimento têm como função diminuir o custo do produto e conferir boas características de processamento [42, 43].

- Agentes de vulcanização ou agentes de cura: é uma substância que misturada à composição da borracha promove ligações cruzadas entre as macromoléculas dos elastômeros, sendo esse agente o responsável pela transformação que ocorre na borracha mudando de plástica para elástica e podem ser classificados em três grupos: enxofre, doadores de enxofre e não sulfurados [31, 44]
- Aceleradores: são substâncias que, em conjunto com os agentes de cura, reduzem o tempo de vulcanização dos compostos, aumentando a taxa de vulcanização e melhorando as propriedades físico-mecânicas [31, 44, 45]. São usados para controlar a reação de modo a obter um índice satisfatório de cura, no tempo e temperatura desejada [31, 46].
- Resinas: as resinas *tackificantes* são acrescentadas aos compostos de borracha com o intuito de melhorar as características da aderência dos compostos elastoméricos, pois promovem molhamento e adesão e principalmente para conferir o *tack*, sendo um fator muito importante que afeta a auto-adesão e a seleção das resinas é o aspecto mais importante pois, elas são derivadas de diferentes fontes: hidrocarbonetos, fenólicas, naturais, entre outros [47].

A seguir estão abordados em maiores detalhes os principais componentes utilizados na formulação elastomérica desse estudo.

3.3.1 Elastômeros

O primeiro passo para a elaboração de uma formulação elastomérica é a escolha do tipo de elastômero utilizado, que pode ser de origem natural ou sintética. Essa é uma escolha muito importante pois, é ele que irá trazer diversas influências sobre as propriedades e o processamento do produto final. Ele é escolhido de acordo com as características que possui, tais como resistência a produtos químicos, ozônio, assim como propriedades físico-mecânicas e dinâmicas específicas, como resistência à abrasão, à corrosão, elasticidade, entre outros. Baseada nas propriedades químicas, limites de temperatura de trabalho e propriedades físico-mecânicas, na indústria da borracha são utilizados dois tipos de elastômeros: os de origem natural e os sintéticos que são obtidos a partir de derivados fósseis, como o petróleo [31, 48].

Na natureza encontra-se a borracha natural (NR), é o único elastômero extraído de fonte renovável, proveniente da seringueira *Hevea brasiliensis* sendo o produto primário do cozimento do látex da seringueira. Ela é constituída basicamente de unidades estruturais do tipo poli(cis-2-metil-buta-1,4-dieno) cuja unidade de repetição é apresentada na Figura 12,

apresentando uma longa cadeia linear insaturada, elevado peso molecular, densidade aproximada de $0,93 \text{ g/cm}^3$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, apresentando baixa uniformidade, devido a fatores climáticos, solo e processos de produção [31, 49, 50]. As resinas *tackificantes* em geral apresentam melhor interação com a NR, porém, por ser o elastômero de fonte natural e com isso apresentar diversas variações, como já citado, não foi o elastômero escolhido para compor as formulações desse estudo.

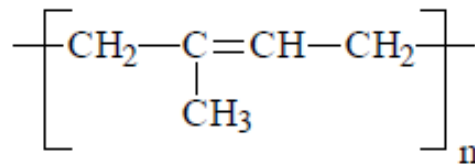


Figura 12 – Unidade de repetição da borracha natural (NR)

De origem sintética e proveniente de derivados do petróleo, o copolímero de estireno-butadieno (SBR) é o mais difundido no mundo. Esse elastômero foi elaborado primeiro na Alemanha na década de 1930 com o nome de Buna S e posteriormente foi estudada nos Estados Unidos durante a 2^a Guerra Mundial com a denominação de *GRS (Government Rubber-Styrene)*, tendo sido essa denominação posteriormente substituída por SBR [51-53].

O butadieno ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) e o estireno ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$) são monômeros de base para a produção de SBR, sendo o conteúdo de estireno de cerca de 23,5%, havendo, todavia, graus de SBR com teor de estireno de 40% a 85% pois, à medida que se aumenta o teor de estireno, o produto da polimerização (SBR) assume mais a característica de produto termoplástico, obtendo-se, assim, maior facilidade de trabalho. Dessa forma, o SBR é constituído por unidades de repetição do tipo (poli(buta-1,3-dieno-co-estireno)). A maior parte do SBR, cerca de 85% a 90%, é polimerizado por emulsão, sendo os restantes 10% a 15% polimerizados em solução. Em função da temperatura de polimerização a borracha obtida é classificada de “*hot rubber*”, se a temperatura de polimerização for de $55 \text{ }^\circ\text{C}$, e de “*cold rubber*” se a temperatura de polimerização se situa entre $5-10 \text{ }^\circ\text{C}$, possuindo esta última, melhores características de laboração. A unidade de repetição do SBR está apresentada na figura abaixo, Figura 13 [51-53].

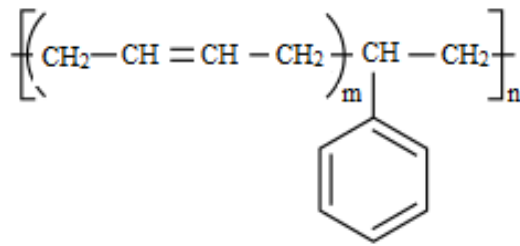


Figura 13 – Unidade de repetição da borracha estireno butadieno (SBR)

Por ser um dos elastômeros mais utilizados na indústria da borracha e conseqüentemente no setor de pneumáticos, ser derivado de fonte sintética e com isso não ter alterações significativas no seu processamento, esse foi o elastômero selecionado para compor a formulação do composto elastomérico desenvolvidos neste estudo. Porém, a maioria dos elastômeros sintéticos têm pouca pegajosidade e por isso se faz necessário a adição de resinas de *tack* na preparação de compostos que o utilizam.

3.3.2 Cargas

As cargas são adicionadas nas formulações elastoméricas pois são capazes de reforçar as propriedades físicas e também reduzir o custo. Elas podem ser cargas de reforço pois têm a função de reforçar os elastômeros, aumentando a dureza, a tensão na ruptura, o módulo e a resistência ao rasgamento, sendo utilizadas o negro de fumo e a sílica. As cargas podem ser também do tipo inertes ou de enchimento, tendo como função a diminuição do custo do produto bem como conferir boas características de processamento [43].

O efeito de reforço das cargas implica em um aumento na resistência à abrasão, ao rasgamento e tensão na ruptura, na rigidez e dureza de compósitos vulcanizados com a incorporação de partículas finamente divididas [42].

Para compor a formulação do composto elastomérico desenvolvido para esse estudo foi utilizado como carga o negro de fumo.

3.3.3 Aceleradores

Por volta de 1900 uma descoberta muito importante trouxe melhorias para a química da vulcanização, a descoberta dos aceleradores orgânicos. A combinação entre os aceleradores e os agentes de cura, reduzem o tempo de vulcanização dos compostos, permite a utilização de

temperaturas mais baixas, evita submeter a borracha à condições drásticas, minimiza sua degradação térmica e oxidativa e conseqüentemente melhora suas propriedades físico-químicas e mecânicas [54, 55].

Os aceleradores, que são os responsáveis pela redução do tempo de vulcanização e com isso aumentam a taxa de vulcanização e melhoram as propriedades físicas, são classificados de acordo com sua composição química e pela atividade em relação à velocidade de ação na vulcanização. São classificados em aminas, guanidinas, sulfenamidas, tiazóis, tiurãs e ditiocarbamatos. E o acelerador pode ser classificado como lento, médio, rápido ou muito rápido [43, 45, 56].

A escolha de um acelerador ou uma combinação deles depende de fatores como a natureza da (s) borracha (s) usada (s) na composição, das propriedades finais do artefato a serem atingidas e, das condições de processamento. Em uma formulação de composto elastomérico podem ser utilizados diversos tipos de aceleradores que serão definidos para compor a formulação conforme a necessidade do produto final bem como com a combinação das demais matérias primas já selecionadas. Sendo assim, em um sistema de aceleração constituído por dois ou mais aceleradores, aquele que está presente em maior quantidade é denominado acelerador primário, enquanto os demais são denominados aceleradores secundários, cuja função é reforçar a ação do acelerador primário [57, 58].

Tempo de segurança, tempo de cura e tempo de vulcanização, são as características mais importantes dos aceleradores. Sendo o tempo de segurança o tempo disponível a uma dada temperatura antes do início da vulcanização. O tempo de cura é o tempo decorrido do início do aquecimento do composto até o mesmo alcançar uma cura ideal. E por fim o tempo de vulcanização é o tempo necessário após o início da vulcanização até que a curva ideal seja alcançada [59]. Esse funcionamento é ilustrado na Figura 14.

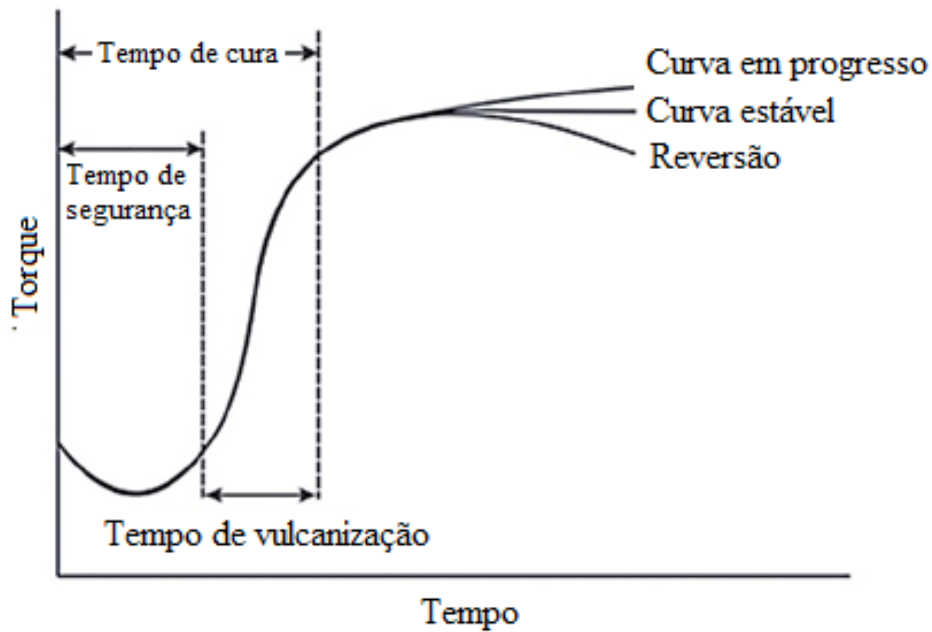


Figura 14 – Curva reométrica dos diferentes estágios de cura. Adaptada de [57]

3.3.4 Agentes de vulcanização

O processo de vulcanização é de fundamental importância, sendo este uma das condições essenciais para garantir a estabilidade do elastômero por um período maior de tempo, além de estar auxiliando na melhoria de propriedades físicas, químicas, mecânicas e térmicas. Por esses motivos os agentes de vulcanização ou agentes de cura são as substâncias responsáveis por promover interligações entre as macromoléculas dos elastômeros, criando uma estrutura de rede tridimensional de polímero através de um método químico, reduzindo assim sua plasticidade e aumentando sua elasticidade [45, 54, 60]. Observa-se na Figura 15 esse sistema.

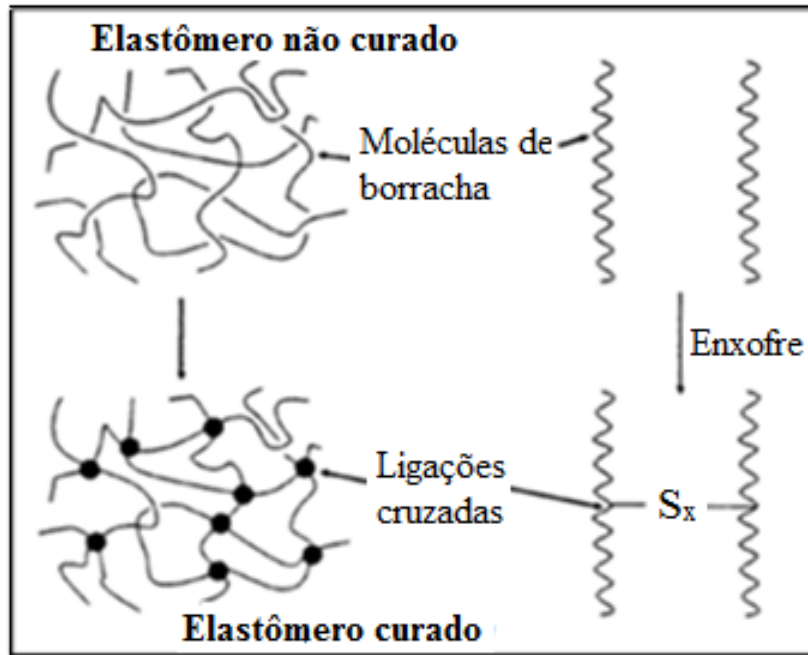


Figura 15 – Representação da formação de interligações nos elastômeros. Adaptado de [61]

Ao escolher o agente de vulcanização e sistema de cura é necessário levar em consideração vários aspectos, uma vez que, esses agentes têm forte influência sobre as propriedades mecânicas dos vulcanizados, sendo atribuído ao sistema de cura influência sobre características como a natureza das ligações químicas formadas, a densidade de ligações cruzadas e a funcionalidade das reticulações. Baseado no tipo de elastômero escolhido, utiliza-se determinado agente de vulcanização, que em geral são classificados em três grupos: enxofre, doadores de enxofre e agentes não sulfurados. Um sistema básico de cura inclui um agente de vulcanização, um acelerador ou conjunto de aceleradores, e ativadores do sistema de vulcanização [31, 62-66].

O agente de vulcanização mais comumente utilizado é o enxofre, ele é utilizado na cura dos elastômeros insaturados, levando à formação de ligações do tipo C-S-C (monossulfídicas), C-S₂-C (dissulfídicas) ou C-S_x-C (polissulfídicas) [67]. O enxofre pode apresentar-se de diferentes formas, na forma solúvel (rômbica), na forma alotrópica mais estável, economicamente mais viável e mais utilizada ou na forma insolúvel (forma amorfa), sendo este o qual não migra para a superfície, permitindo que o produto final fique estocado por mais tempo [31, 63].

3.3.5 Resinas

O termo resina foi primeiramente utilizado para se tratar de materiais derivados de fontes naturais que continham certas características como: baixo peso molecular, eram solúveis em solventes orgânicos e insolúveis em água. A matéria prima utilizada para a obtenção dessas resinas é basicamente composta por monômeros de terpenos naturais, podem esses serem extraídos de madeiras e plantas, resinas fósseis como o âmbar, resinas minerais como o asphaltite e produtos de secreção provenientes de alguns insetos como a goma-laca, originária da Índia e Tailândia [68, 69].

Com o passar do tempo e com o desenvolvimento da química industrial, ocorreram mudanças também no termo resina que passou a ser também aplicado a materiais sintéticos, ou seja, aqueles obtidos através de reações de polimerização ou copolimerização entre monômeros insaturados [70].

A natureza das resinas adesivas, que podem ser adicionadas aos compostos de borracha para melhorar as características da aderência, é um fator muito importante que afeta a auto-adesão, devido principalmente a suas estruturas químicas que promovem diferentes propriedades aos compostos. Essas resinas são derivadas de diversas fontes e são classificadas de acordo com sua origem química, fonte natural e fonte sintética. Dessa forma as resinas *tackificantes* promovem o molhamento e adesão, contribuindo assim para o *tack* e flexibilidade. E dentre as principais resinas utilizadas com o objetivo de melhorar o *tack* pode-se citar as resinas hidrocarbônicas, fenólicas, derivas de fonte natural, entre outras [71].

A seguir uma breve descrição de alguns tipos de resinas comerciais de *tack*, bem como a descrição das resinas selecionadas para utilização nesse estudo, essas resinas foram selecionadas por questões de maior utilização na empresa e por serem as mais utilizadas comercialmente.

3.3.5.1 Resinas adesivas derivadas de fenol-formaldeído

Com o intuito de melhorar as características de aderência/auto-adesão, as resinas fenólicas são adicionadas aos compostos de borracha, sendo estas geralmente oligômeros de fenóis alquilados e formaldeído.

As resinas adesivas do tipo fenol-formaldeído (PF), que são as mais amplamente utilizadas, podem ser classificadas em duas classes: “*novalaks*” (preparadas em condições ácidas) e “*resoles*” (preparadas em condições básicas). Para utilização em borrachas são usadas

resinas do tipo “*novalaks*”, tendo em sua estrutura geral com um grupo alquil terciário (por exemplo: t-butil, t-octil, t-dodecil).

Para a comercialização as resinas passam por duas etapas de preparo. Inicialmente o fenol é alquilado com uma olefina impedida, após é condensado com formaldeído para finalmente obter a resina do produto, conforme descreveram Lattimer, Hooser, Diem e Rhee [47].

Foram selecionadas para compor a formulação dos compostos elastoméricos desenvolvidos nesse estudo, três tipos de resinas fenólicas, sendo elas: resina SP – 1068, resina CRJ – 418 e resina de Koresin. Essas resinas são do tipo fenólica, produtos baseados na reação de formaldeído e octilfenol paraterciário (PTOP). A Figura 16 representa a reação de formação das resinas do tipo fenólica, estas são produtos de reação de um fenol com metileno glicol, sendo a reação conduzida por duas condições diferentes que geram dois tipos de resinas: as resinas do tipo “*novalaks*” e resinas do tipo “*resoles*”. As do tipo “*novalaks*”, utilizadas nas formulações, são obtidas pela reação de metileno glicol com um fenol, em meio ácido e com ligeiro excesso de fenol [72].

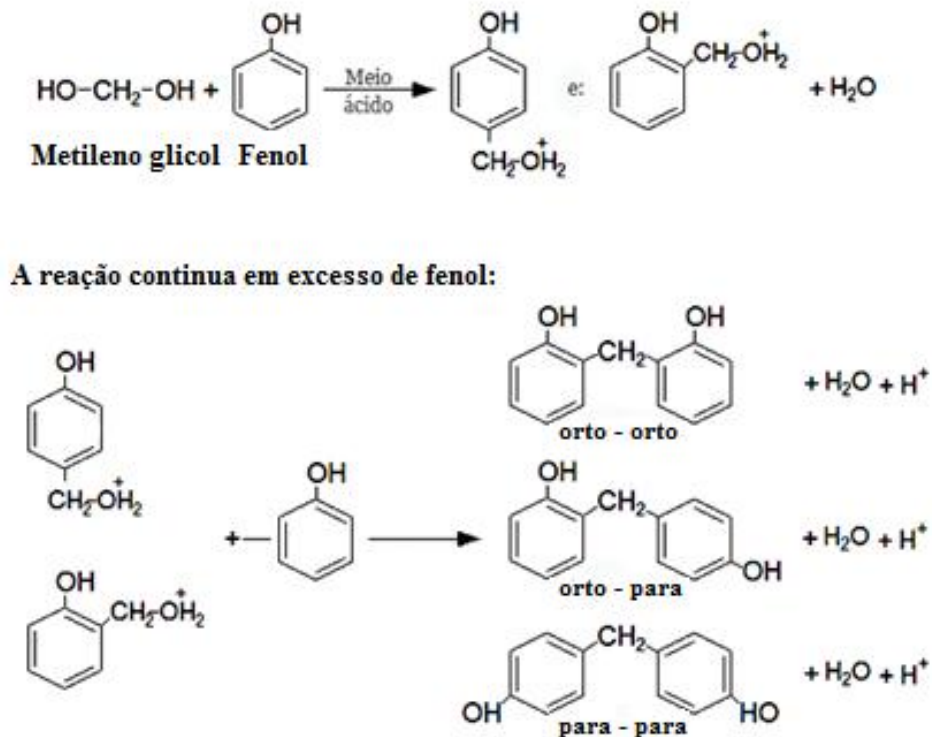


Figura 16 – Reação de formação de resinas fenólicas do tipo “*novalaks*”. Adaptada de [72]

Também utilizamos uma resina fenólica do tipo resol, a resina SRF – 1501, essa é uma resina de resorcina, tendo o resorcinol como substituinte do fenol. A Figura 17 representa a estrutura química do resorcinol, presente na resina de resorcina. Diferente das resinas fenólicas que tem em sua estrutura o fenol, essa resina tem em sua estrutura o resorcinol como reagente, sendo este mais reativo que o fenol pois apresenta um grupo hidroxila a mais ligado ao anel aromático [73].

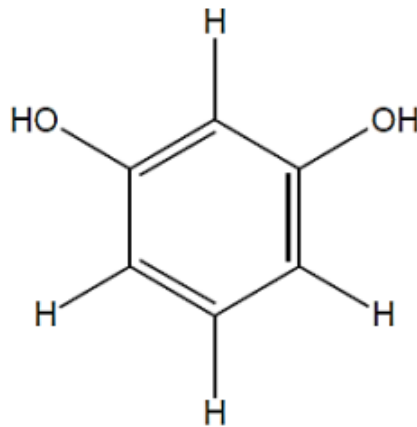


Figura 17 – Estrutura química do resorcinol. Adaptada de [73]

3.3.5.2 Resinas adesivas derivadas de hidrocarbonetos

Uma das resinas utilizadas nas formulações do presente estudo é a resina hidrocarbônica (RH). De acordo com Bhattacharyya, Parmar, Mukhopadhyay e Bandyopadhyay [74], as RH são agentes de aderência, pois são responsáveis por efeitos de plastificação durante o processamento de compostos de borracha. Contudo, um alto teor de óleos extensores ricos em hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PCAs) foram inicialmente usados para compor as formulações dos compostos de borracha, porém nos últimos tempos os PCAs têm sido pouco utilizados porque o processo auxilia melhor na fabricação de borrachas sintéticas estendidas em óleo e também compostos de borracha para diferentes aplicações.

Sua popularidade foi aumentada devido a boa compatibilidade com a maioria dos elastômeros naturais e sintéticos e por seu baixo preço. No entanto, a maioria dos PCAs presentes no óleo aromático são cancerígenos e podem causar riscos à saúde em casos de exposição crônica que excede um determinado nível [74].

As RH, que são obtidas através da polimerização de frações leves de petróleo, consistem basicamente de resinas de baixa massa molar produzidas de uma grande variedade de monômeros derivados do petróleo, de carvão e madeira. Quimicamente, estas resinas são classificadas pelos monômeros que as formaram: aromáticas, alifáticas e dienos. Podendo também ser referidas como C-9, C-5 e (C-5)₂, respectivamente, o que corresponde também ao número de carbonos por monômero [14].

As resinas Unilene A – 90 e Plastack RB 809, são as RH do tipo resinas aromáticas, selecionadas para compor a formulação dos compostos elastoméricos em estudo. A Figura 18 representa os principais monômeros que são utilizados para a fabricação das resinas hidrocarbônicas aromáticas. A fração mais pesada, que é a aromática (C₉), é constituída essencialmente por estireno e seus derivados, indeno e outros hidrocarbonetos [75].

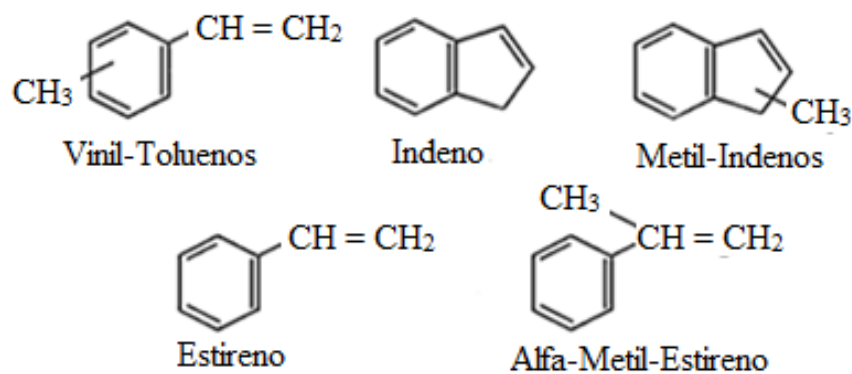


Figura 18 – Representação dos monômeros que compõem as resinas hidrocarbônicas aromáticas C₉. Adaptada de [75]

Após ocorrer a polimerização, através das duplas ligações provenientes da parte alifática dos monômeros, a estrutura química da resina hidrocarbônica aromática C₉ é mostrada na Figura 19. As resinas hidrocarbônicas aromáticas possuem como característica: uma alta rigidez, sendo esta ocasionada tanto pela presença do monômero de indeno quanto pelos grupos metila, presentes no anel aromático (viniltolueno) e na cadeia principal (alfa-metilestireno), os quais geram impedimento estérico que dificultam a rotação dessas moléculas [76].

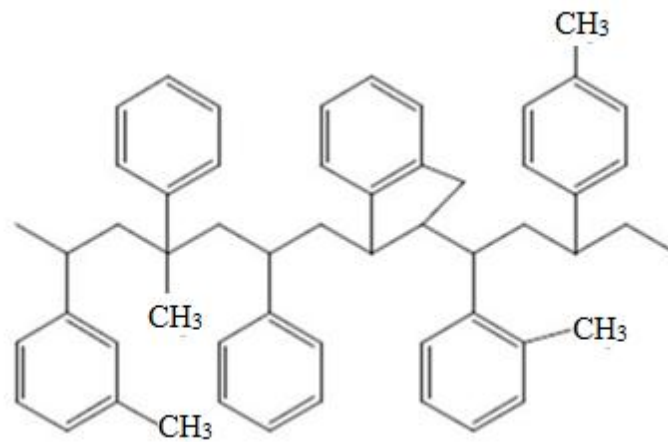


Figura 19 – Estrutura química da resina hidrocarbônica aromática C9. Adaptada de [76]

3.3.5.3 Resina adesiva derivada de cumarona

A resina de cumarona é obtida a partir de produtos resultantes da destilação de alcatrões da hulha do petróleo. A Figura 20 representa a reação de formação da resina de cumarona, sendo essas reações derivadas de produtos resultantes da destilação de alcatrões de hulha e são obtidos ao final policondensados contendo sobretudo cumarona ou benzofuranos (C_8H_6O) e indeno (C_9H_8) [77].

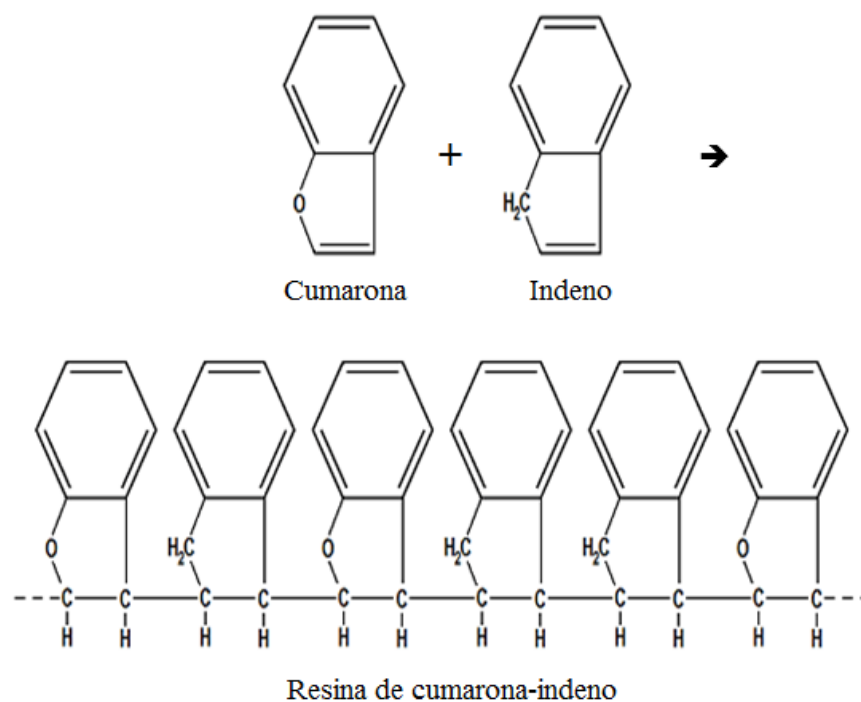


Figura 20 – Reação de formação da resina de cumarona. Adaptada de [77]

3.3.5.4 Resinas adesivas derivadas de fonte natural

Visando a preocupação com o meio ambiente bem como todas as preocupações com o uso de derivados de petróleo, os autores Bhattacharyya, Parmar, Mukhopadhyay e Bandyopadhyay fizeram um estudo usando uma resina derivada do látex de *Euphorbia Caducifolia Haines (E. caducifolia)*, originárias e abundantes no deserto da Índia [74].

Tanto o coágulo (Cog) quanto o seu extrato de tolueno (TE) poderão ser potencializadores de pegajosidade para compostos de borracha. O estudo se baseou nos efeitos de Cog e TE em um composto de NR, e quando comparado com os agentes de pegajosidade comerciais, observaram que as resinas isoladas do látex coagulado de *E. caducifolia* ofereceram uma boa combinação de propriedades nos compostos de NR, resultando em uma melhora promissora na resistência à aderência e retenção pós-envelhecimento em propriedades de tração comparáveis à resina cumarona-indene (CI) com carga igual. A resina octil fenol-formaldeído reativo (PF), em contraste, exibiu índice de aderência mais alto do que as resinas naturais e CI, mas foi inferior nas propriedades de tração não envelhecidas e envelhecidas. Além disso, o TE da resina natural foi capaz de substituir 100% do óleo aromático da formulação, enquanto o Cog conseguiu substituir apenas 33% do óleo aromático. Nessas condições, os compostos apresentaram cura mais rápida e comportamento de fluxo idêntico ao do controle. Assim, ambas as formas de resinas naturais poderiam atuar como potenciais aditivos multifuncionais em compostos NR [74].

A resina do tipo fonte natural selecionada para compor a formulação dos compostos elastoméricos desenvolvidos é a resina de breu, esta é derivada da destilação da goma extraída do *pinus elliotti*. A Figura 21 representa as estruturas prováveis da resina derivada do breu, que é constituído quimicamente por carbono e hidrogênio e por pequenas quantidades de nitrogênio, oxigênio e enxofre. Estando estes elementos presentes em diversos compostos orgânicos como anidridos resultantes das várias formas isoméricas do ácido abiético, resínicos, ácidos carboxílicos e seus ésteres (triglicerídeos) e por hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. Sendo assim a constituição química do breu depende da natureza dos produtos que lhe dão origem e geralmente o teor maior é do ácido abiético [78, 79].

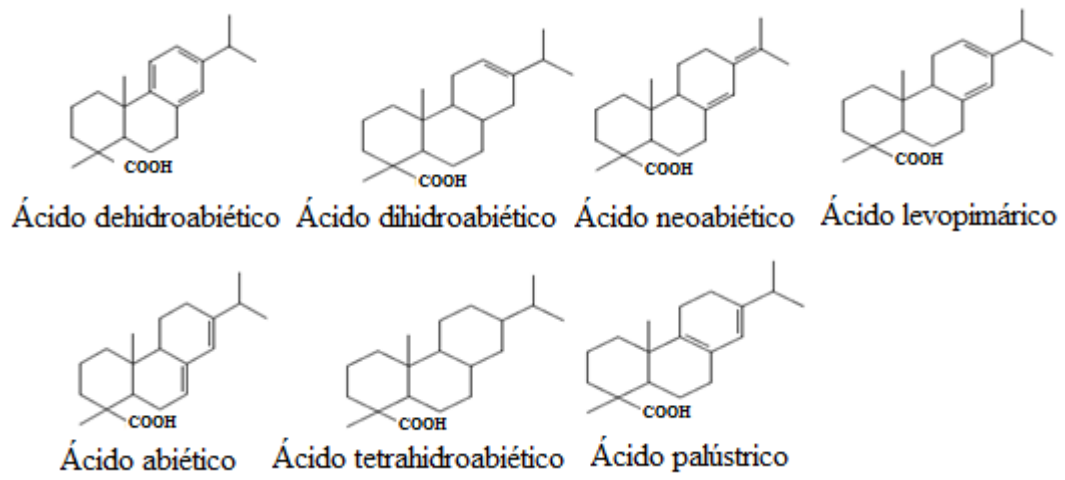


Figura 21 – Estruturas químicas dos ácidos presentes na resina de breu. Adaptado de [78, 79]

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir estão descritos os materiais, métodos e metodologias utilizadas na preparação de amostras de compostos elastoméricos, utilizados neste estudo para a caracterização das formulações desenvolvidas.

4.1 Matérias-primas

As matérias primas utilizadas para o desenvolvimento deste estudo foram cedidas pela empresa Vipal Borrachas S.A. e estão listadas abaixo:

- Borracha SBR – 1502 [Arlanxeo];
- Óxido de zinco [Nexa Resources];
- Estearina (propano-1,2,3-triol tri (octadecanoato)) [Baerlocher];
- Negro de fumo N – 550 [Birla Carbon Brasil – Cubatão];
- Enxofre [Phelps];
- Acelerador ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida (CZ) [Shandong Yanggu Huatai];
- Acelerador difenilguanidina (DPG) [Zhedong Zhejiang];
- Acelerador dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD) [Shandong Yanggu Huatai];
- Resina SP –1068 [SI Group Crios Resinas S.A.];
- Resina CRJ –418 [SI Group];
- Resina Koresin [BASF SE];
- Resina SRF –1501 [SI Group Crios Resinas S.A.];
- Resina Unilene A –90 [Braskem S/A];
- Resina Plastack RB 809 [Henghe Materials and Science Technology CO.];
- Resina Cumarona [ChemiChem International Development CO.] e
- Breu WW/SBT 100 [Química Ambiental Com. Repres. LTDA].

4.2 Preparação dos compostos elastoméricos

A partir de uma formulação padrão para compostos elastoméricos, foram adaptadas e desenvolvidas as formulações estudadas conforme apresentadas na Tabela 1. As formulações foram elaboradas variando-se o tipo de resina *tackificante*, as quais foram selecionadas de diferentes tipos, de modo a comparar qual delas apresentaria melhores resultados em relação ao *tack*, propriedade de interesse em nesse estudo.

Tabela 1 – Base padrão dos compostos elastoméricos.

FORMULAÇÃO	
MATÉRIA PRIMA	QUANTIDADE (phr)
Óxido de zinco	5
Estearina	3
Resina	8
Polímero SBR-1502	100
Negro de Fumo N-550	60
Acelerador (CZ)	1,5
Acelerador (DPG)	0,15
Acelerador (TMTD)	0,1
Enxofre	2

Fonte: o autor.

As resinas selecionadas para compor as formulações foram separadas e nomeadas conforme descrito na Tabela 2.

Tabela 2 – Resinas selecionadas para o estudo e codificação das amostras dos compostos elastoméricos.

RESINAS	CODIFICAÇÃO
SP – 1068	Resina 1
CRJ – 418	Resina 2
Koresin	Resina 3
SRF – 1501	Resina 4
Unilene A – 90	Resina 5
Plastack RB 809	Resina 6
Cumarona	Resina 7
Breu WW/SBT 100	Resina 8

Fonte: o autor.

O processo de mistura, representado pelo fluxograma da Figura 22, foi executado primeiramente em um misturador fechado tipo *Banbury*, da marca Copé, utilizando uma quantidade de 1,100 kg por mistura, com velocidade dos rotores de 40 rpm. Nesta etapa foram adicionados o polímero, os pós químicos, negro de fumo e resina. A descarga ocorreu em uma

temperatura controlada de 160 °C e o tempo total por mistura foi de aproximadamente 110 segundos. As misturas ficaram em repouso por 24 h, após, foram repassadas no *Banbury*, com velocidade dos rotores de 40 rpm e temperatura de descarga de 100 °C. A homogeneização foi concluída em seguida, onde foram incorporados os agentes de vulcanização (enxofre e aceleradores). A incorporação foi realizada em misturador aberto (cilindros) nas seguintes condições: temperatura de aproximadamente 60 °C, razão de fricção entre os cilindros de 1:1,25, velocidade dos cilindros anterior de 1200 rpm e traseiro de 1000 rpm com tempo de plastificação de aproximadamente 180 segundos.

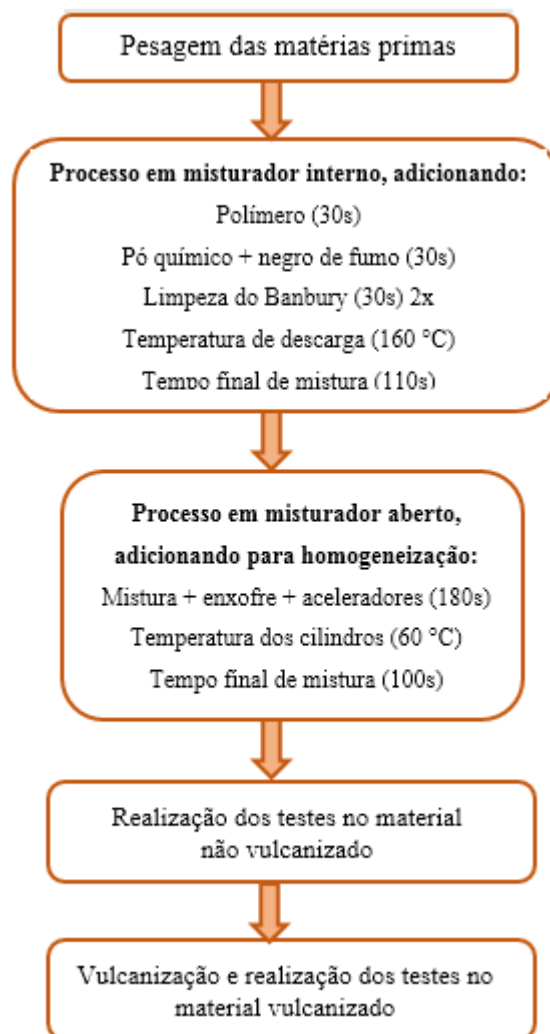


Figura 22 – Fluxograma do processamento de mistura e caracterização dos compostos

4.3 Confeção dos corpos de prova

A partir dos parâmetros de vulcanização obtidos no ensaio de reometria, foram produzidos corpos de prova por meio de moldagem por compressão em uma prensa hidráulica marca Copé, vulcanizados à uma temperatura de 150 °C, pressão de 7,5 MPa e tempo de vulcanização obtido para cada formulação acrescentando mais 3 minutos.

Foram confeccionadas placas com dimensões de 150 x 150 x 2 mm a partir das quais, foram cortados os corpos de prova com moldes específicos para os ensaios mecânicos de resistência à tração e resistência ao rasgamento. Também foram confeccionados corpos de prova para os demais testes a serem realizados, utilizando matrizes de acordo com a respectiva norma de ensaio.

Para o teste de *tack* foram confeccionados três corpos de prova com espessura em média de 2,10 mm e com dimensões distintas para a amostra inferior (5 x 5 mm) e amostra superior (10 x 5 mm) sendo esta dobrada e colocada como se fosse um sanduíche.

4.4 Espectroscopia de absorção no infravermelho

Os grupos funcionais das resinas foram investigados por meio de um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier, marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 100 FTIR, via *ATR* (Attenuated Reflectance). Os espectros foram obtidos com resolução de 4 cm^{-1} , número de scans de 9 cm^{-1} e faixa de varredura de 667 a 4000 cm^{-1} .

A espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) é uma técnica de muita importância na análise orgânica qualitativa, sendo amplamente utilizada nas áreas de química de produtos naturais, síntese e transformações orgânicas. O infravermelho e demais métodos espectroscópicos modernos são os principais recursos para a identificação e elucidação estrutural de substâncias orgânicas e são, também, de alta relevância na determinação de pureza e quantificação de substâncias orgânicas, bem como acompanhamento de reações e processos de separação [80].

A análise de FTIR ocorre quando a radiação invade uma molécula, o padrão de absorção em certas regiões de frequência pode ser correlacionado com movimentos específicos de alongamento e flexão da molécula. Sendo assim, pelo exame do espectro de absorção de infravermelho é possível identificar as espécies moleculares e grupos funcionais [81].

4.5 Caracterização dos compostos não vulcanizados

Os compostos não vulcanizados foram caracterizados através de ensaios reométricos e de ensaios de viscosidade Mooney seguindo os parâmetros da ASTM. O teste de *tack* foi realizado com os compostos não vulcanizados, seguindo o método desenvolvido. Todos os ensaios foram realizados nos laboratórios de análises da empresa Vipal Borrachas S.A.

4.5.1 Reometria

Os ensaios de reometria foram realizados com base na norma ASTM D 5289-12 [82]. Os parâmetros de processamento e cura bem como a curva reométrica para determinar as características de vulcanização, foram obtidos em um reômetro de cavidade oscilante (MDR) da marca *Alpha Technologies* modelo MDR 2000, à temperatura de 150 °C por 10 min, amplitude de deformação de 1° e frequência de 1,67 Hz, com uma amostra de aproximadamente 5 g do composto não vulcanizado.

A vulcanização basicamente consiste em unir quimicamente as cadeias poliméricas por meio das ligações cruzadas, visando obter uma rede tridimensional elástica que exhibe as propriedades desejadas no produto final. O comportamento do material nesta fase do processo é avaliado através dos testes de vulcanização. Entretanto, esse processo é basicamente químico, e os ensaios empregados são geralmente baseados em mudanças físicas que vão ocorrer na borracha e essas mudanças geralmente são em três estágios: período de indução, estágio de cura ou vulcanização e estágio de reversão ou sobrecura [83]. A curva reométrica obtida, representada esquematicamente na Figura 23, é definida como a amplitude do torque de oscilação em função do tempo e fornece os seguintes parâmetros: torque máximo (M_H), torque mínimo (M_L), tempo de segurança do processo (t_{s1}) e tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) [31].

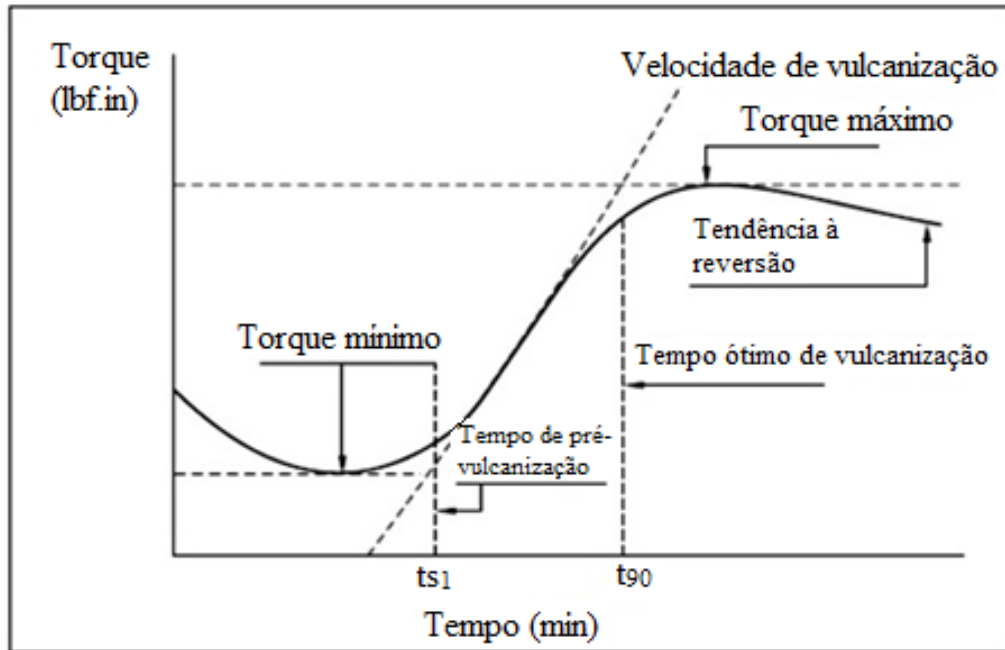


Figura 23 – Representação esquemática de uma curva reométrica: torque versus tempo. Adaptado de [31]

O torque mínimo, sendo a medida da rigidez da amostra não-vulcanizada, está relacionado à viscosidade da composição na temperatura de vulcanização considerada. Por sua vez, o torque máximo, pode ser relacionado com a medida da rigidez da amostra completamente vulcanizada, refletindo o módulo do vulcanizado e por isso está relacionado à sua rigidez. O tempo de pré-vulcanização indica a medida do tempo na qual se dá início a vulcanização, sendo considerado como o limite de processabilidade do composto, ou seja, é o tempo necessário para aumentar o torque mínimo de 2 dN.m ao torque mínimo para um arco de 1°, sendo essa uma propriedade de grande importância, pois é ela que indica o grau de segurança do processo. E finalmente o tempo ótimo de vulcanização que é o tempo necessário para atingir 90% do torque máximo (Equação 1) [83-85].

$$M_{90} = (M_H - M_L) \times 0,9 + M_L \quad (1)$$

Sendo:

M_{90} = torque a 90% de vulcanização, dN.m;

M_H = torque máximo, dN.m e

M_L = torque mínimo, dN.m.

O artefato elastomérico atinge suas propriedades ótimas desejadas após passar pelo tempo ótimo de vulcanização e alcançar a cura completa. Porém, conforme o elastômero utilizado, sistema de cura empregado, tempo de exposição à altas temperaturas, além de outros possíveis fatores, as composições podem apresentar tendência a reversão, passando a perder as propriedades mecânicas que foram obtidas ao longo do processo. Essa reversão consiste principalmente na degradação da matriz elastomérica, causando assim a perda de propriedades e prejuízos ao desempenho dos artefatos [61, 86].

4.5.2 Viscosidade Mooney

Os ensaios de viscosidade Mooney foram realizados nos compostos não vulcanizados segundo a norma ASTM D 1646-07 [87], em equipamento *Mooney* MV 2000 da *Alpha Technologies*, na temperatura de 100 °C e o tempo de pré-aquecimento utilizado foi de 1 min e de movimento do rotor de 4 min [31].

Este ensaio indica a processabilidade do composto não-vulcanizado, medindo sua deformação sob a ação de uma força externa. A viscosidade está intimamente e fortemente ligada à massa molar do elastômero. Quanto maior sua massa molar, maior a viscosidade e menor a plasticidade do elastômero ou da composição [85].

4.5.3 *Tack*

Verificou-se na literatura que estão descritas uma ampla variedade e opções alternativas de diferentes metodologias e equipamentos já desenvolvidos até hoje para avaliar o *tack*, porém, ressalta-se que apesar destes diversos métodos estarem disponíveis ainda se tem muita dificuldade em obter um teste mais preciso, repetitivo e eficaz na avaliação do *tack*. Várias adaptações já foram feitas nas metodologias existentes e ainda assim não se tem total certeza de que valores exatos para o *tack* são obtidos após esses testes e por isso a importância de mais estudos para realizar a medição dessa propriedade de fundamental importância no mundo dos compostos elastoméricos.

Os ensaios de *tack* sempre foram um desafio por diversos motivos, como já citado anteriormente. Dessa forma, para a realização desses testes nessa pesquisa objetivou-se desenvolver uma metodologia de teste precisa, reprodutível e simples. Para o desenvolvimento da metodologia para avaliação do *tack* levou-se em consideração que o teste de *tack* sempre foi um teste de difícil medição na empresa, sendo realizado de forma manual, e com isso observou-

se a necessidade de desenvolvimento de uma metodologia com maior precisão e exatidão. Sendo assim, um dos objetivos do trabalho foi desenvolver um equipamento baseado no equipamento Gabotack da Gabo QualiMeter.

Os testes de *tack* foram realizados baseados na metodologia desenvolvida que consiste em colocar amostras no meio das garras que foram confeccionadas e adaptadas ao equipamento Instron. Essas amostras possuem área definida e ficaram em contato por alguns segundos antes de acionar o equipamento para ocorrer o descolamento das mesmas. Ao final do descolamento total das amostras a força necessária foi tida como medida de *tack*.

De acordo com o equipamento que utilizado de modelo, foi adaptado na empresa ao equipamento Instron, “garras” que foram desenvolvidas para a medição do *tack*, conforme apresentado na Figura 24. Observa-se que as amostras são colocadas entre as garras, essas amostras têm medidas definidas, após deixou-se elas em contato por alguns segundos e finalmente as garras foram separadas para realizar a medição da força necessária para o descolamento das amostras.

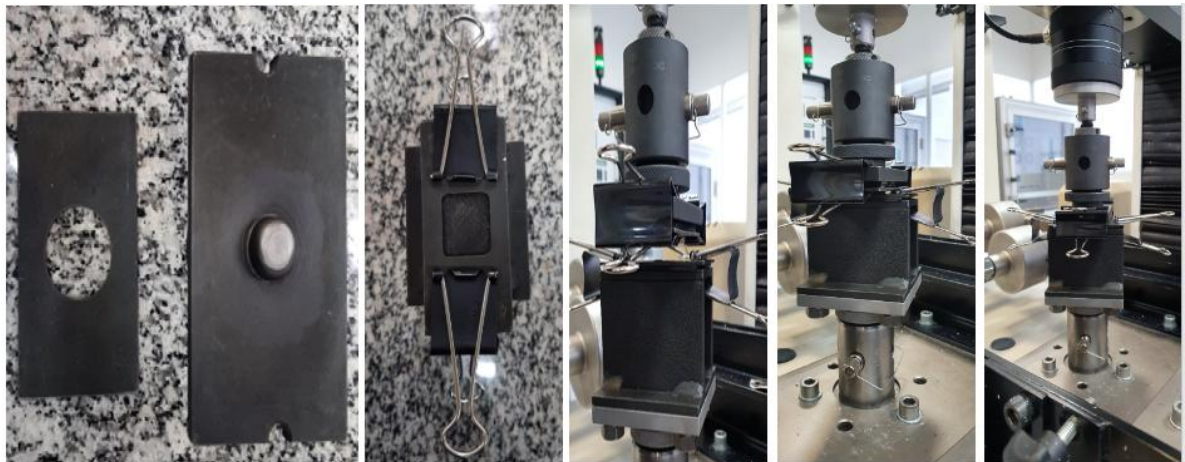


Figura 24 – Garras desenvolvidas

4.6 Caracterização dos compostos vulcanizados

As formulações obtidas foram avaliadas em relação às propriedades realizando testes de densidade de ligações cruzadas por inchamento, densidade, dureza, desgaste por abrasão, resistência ao rasgamento, resistência à tração e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

4.6.1 Densidade de ligações cruzadas

Utilizou-se para a caracterização química das amostras a determinação da densidade de ligações cruzadas, através do experimento de inchamento, utilizando a equação de Flory-Rehner [88], com correção de Kraus [89], sendo essa baseada no fato de que os elastômeros vulcanizados incham até um certo grau de equilíbrio quando submersos em líquidos [90]. As amostras com dimensões aproximadas de 20 x 20 x 2 mm, foram submersas em heptano, ao abrigo da luz, a 23 ± 2 °C por 120 h. Essa propriedade foi determinada pela Equação 2.

$$[X] = \frac{-[\ln(1-v_r) + v_r + \chi \cdot v_r^2]}{V_o(v_r^{1/3} - v_r/2)} \quad (2)$$

Sendo:

$[X]$ = a densidade de ligações cruzadas, em $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$;

v_r = a fração volumétrica de borracha inchada;

χ = o parâmetro de interação borracha-solvente;

V_o = o volume molar do solvente, em $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

A diferença entre a massa inchada e a massa seca é o teor de solvente absorvido durante o inchamento. O volume de cargas foi subtraído do volume da amostra, obtendo-se assim o volume de borracha. O volume de borracha inchada foi determinado a partir do volume de borracha, somado ao volume do heptano absorvido durante o experimento. A relação entre o volume de borracha inchada e o volume inicial é v_r . O parâmetro de interação borracha-solvente para a SBR/heptano é de 0,59, e o volume molar do heptano é $146,50 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ [89].

O experimento foi realizado em triplicata e foi considerada a média dos resultados obtidos.

4.6.2 Densidade

A densidade das composições vulcanizadas foi determinada segundo norma ASTM D 297-13 [91] em equipamento marca Alfa Mirage, modelo MD-300S. A densidade, ou massa específica é definida como a razão entre a massa de uma amostra e o volume que ela ocupa. O cálculo da densidade das amostras foi realizado através da Equação 3 [85].

$$\rho = \frac{0,9971 \times m_a}{m_a - m_b} \quad (3)$$

Sendo:

ρ = densidade da amostra a 25 °C, em g·cm⁻³;

m_a = massa da amostra no ar, em g;

m_b = massa da amostra na água, em g.

4.6.3 Dureza

Os ensaios de dureza Shore A foram realizados segundo a norma ASTM D 2240-05 [92], em um durômetro *Shore A Bareiss*. A dureza é definida pela medida da resistência à deformação que o material vulcanizado oferece à penetração de sua superfície por um instrumento de dimensões determinadas e sob carga definida [93].

4.6.4 Desgaste por abrasão

O ensaio foi realizado em abrasímetro da marca *MAQTEST*, de acordo com a norma DIN ISO 4649-10, método A [94]. Denomina-se desgaste por abrasão o desgaste sofrido pelas composições elastoméricas quando em contato com uma superfície móvel e abrasiva [31].

Foram utilizados corpos de prova cilíndricos, com dimensões de 16 mm de diâmetro e 13 mm de espessura. De acordo com a norma, determinou-se a perda de massa do corpo de prova a partir de uma trajetória de fricção de 40 m, correspondente a 84 rotações, sobre uma lixa de referência, com uma força aplicada de 10 kN. O desgaste por abrasão foi expresso em volume de massa perdida através da trajetória de 40 m percorrida (mm³·40 m⁻¹), podendo ser calculada através das Equações 4 e 5 [85].

$$\Delta m = m_i - m_f \quad (4)$$

$$\Delta V = \frac{\Delta m \times P_o}{\rho \times P} \quad (5)$$

Sendo:

Δm = perda de massa da amostra, em mg;

m_i = massa inicial da amostra, em mg;

m_f = massa final da amostra, em mg;

ΔV = perda de volume por abrasão, em mm^3 ;

ρ = densidade da amostra, em mg/mm^3 ;

P_o = perda de massa nominal da borracha padrão, em mg;

P = perda de massa média da borracha padrão, em mg.

4.6.5 Resistência ao rasgamento

O ensaio de resistência ao rasgamento das composições foi realizado segundo a norma ASTM D 624-00 [95], com cinco corpos de prova do Tipo C, especificado na norma. A célula de carga e a velocidade de separação das garras utilizadas foram as mesmas do ensaio de resistência à tração, 20 kN e $500 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivamente. O ensaio foi realizado em um Tensiômetro marca *Instron*.

A resistência ao rasgamento é definida como a força por unidade de espessura necessária para iniciar o rasgamento em direção perpendicular à força [85]. A força para iniciar um rasgo é diferente da força para propagá-lo. Características de rasgo para um composto podem ser relacionadas com a densidade do composto reticulado e o estado de cura, bem como o tipo de material de enchimento e cargas [93].

4.6.6 Resistência à tração

O ensaio realizado para avaliar as propriedades mecânicas das formulações do presente estudo foi o teste de tração. A metodologia de análise baseou-se na norma ASTM D 412-06 [96], com cinco corpos de prova do Tipo C, especificado na norma. Foi utilizada célula de carga de 20 kN e velocidade de separação das garras de $500 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. As análises de tração foram realizadas em um Tensiômetro da marca *Instron*.

A tensão de ruptura corresponde ao carregamento ao qual o material suporta até o rompimento, já a deformação elástica de um material corresponde à deformação reversível quando aplicado uma carga, ou seja, o material se deforma na aplicação da carga, retornando-a ao seu estado inicial na retirada da carga, obedecendo a Lei de Hooke [97, 98].

O ensaio de resistência à tração consiste em submeter um corpo de prova a uma sollicitação de tração até a ruptura, registrando-se a carga em função da deformação. A curva obtida através do ensaio, está representada esquematicamente na Figura 25. Essa curva fornece

parâmetros como: tensão na ruptura, alongamento na ruptura e módulo a 100% das amostras [85, 96].

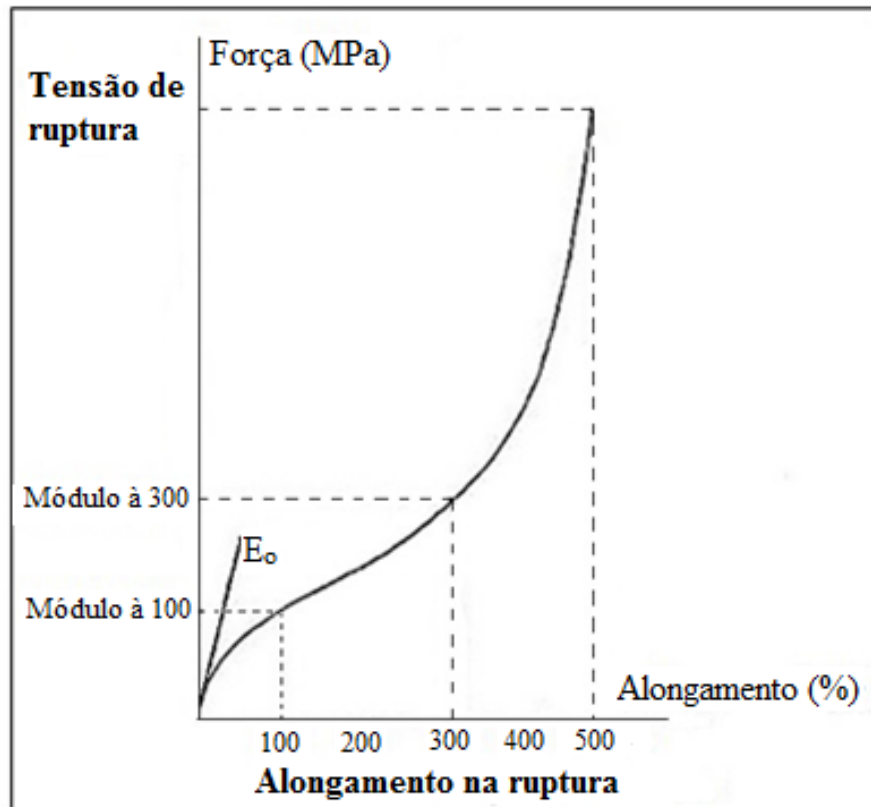


Figura 25 – Curva de tração em função do alongamento de um composto vulcanizado.

Adaptado de [85]

Os módulos representados no gráfico podem ser definidos como a força por unidade de área da seção transversal original do corpo de prova, necessária para distendê-lo a determinado alongamento. E também se observa a representação da tensão de ruptura, que é definida como a força por unidade de área da seção transversal original do corpo de prova no instante da ruptura. E por último, tem-se o alongamento na ruptura, definido como a deformação percentual do corpo de prova no instante da ruptura [31, 85].

Foram realizados 5 ensaios para cada amostra com a finalidade de obter reprodutibilidade nos resultados e as amostras foram condicionadas a uma mesma temperatura e umidade para que este não alterasse as propriedades do material a ser testado.

4.6.7 Calorimetria exploratória diferencial

As amostras foram caracterizadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), afim de determinar a temperatura de transição vítrea (T_g). O ensaio de DSC foi realizado conforme norma da ASTM D 3418-08 [99], utilizando um equipamento *TA Instruments*, DSC Q-2000, calibrado com índio. As análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio sob fluxo de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ em uma faixa de temperatura de $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ até $150 \text{ }^\circ\text{C}$, a uma taxa de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e massa de amostra (vulcanizada) de aproximadamente 5 mg.

A DSC é uma técnica amplamente utilizada para medir as transições endotérmicas e exotérmicas dos polímeros. Basicamente é a medida da variação da entalpia realizada de forma comparativa entre a amostra a ser avaliada e uma referência ou material inerte. Além de fornecer diversas informações, a análise por DSC fornece a T_g do material [100].

Basicamente a DSC é uma técnica na qual mede-se a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência, em função da temperatura, enquanto a substância e o material referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura [101].

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir estão descritos os resultados obtidos na caracterização das formulações desenvolvidas. Os resultados são apresentados em conjunto, para uma avaliação comparativa do desempenho das formulações variando o tipo de resina em cada composto elastomérico.

5.1 Espectroscopia de absorção no Infravermelho

A FTIR é um estudo da interação da radiação infravermelho com a matéria, relacionando a intensidade da radiação absorvida pela matéria com o comprimento de onda dessa radiação – o espectro de infravermelho (IV). A excitação das moléculas sob a forma de um aumento da sua vibração, induzida pela absorção de radiação IV nas ligações químicas, fazem com que vibrem de formas diferentes. As vibrações possíveis podem ser de extensão (simétrica e assimétrica); envolver alterações do comprimento das ligações e a deformação (no plano ou fora do plano principal da molécula). Sendo assim, a espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier é uma análise geralmente utilizada com o objetivo de confirmar alterações químicas e físicas da amostra, possibilitando também a determinação dos grupos químicos presentes na estrutura do analito [102].

Dessa forma, a análise de FTIR foi realizada em cada resina pura selecionada para compor as formulações dos compostos elastoméricos a fim de confirmar a presença dos grupos funcionais presentes em cada uma das resinas. Foram analisadas comparativamente as bandas de energia dos espectros das resinas.

5.1.1 Espectros de infravermelho de resinas adesivas derivadas de fenol-formaldeído

As resinas adesivas derivadas de PF utilizadas para compor as formulações foram as resinas: SP – 1068 (resina 1), CRJ – 418 (resina 2), Koresin (resina 3) e SRF – 1501 (resina 4). Os espectros de infravermelho obtidos para as resinas 1, 2, 3 e 4 demonstram a estrutura predominante fenólica com bandas características de anéis aromáticos e grupos hidroxila. Nas Figuras 26, 27, 28 e 29 estão apresentados os espectros obtidos para cada resina e na Tabela 3 estão descritos os números de onda mais importantes para a caracterização do grupo funcional característico dessas resinas.

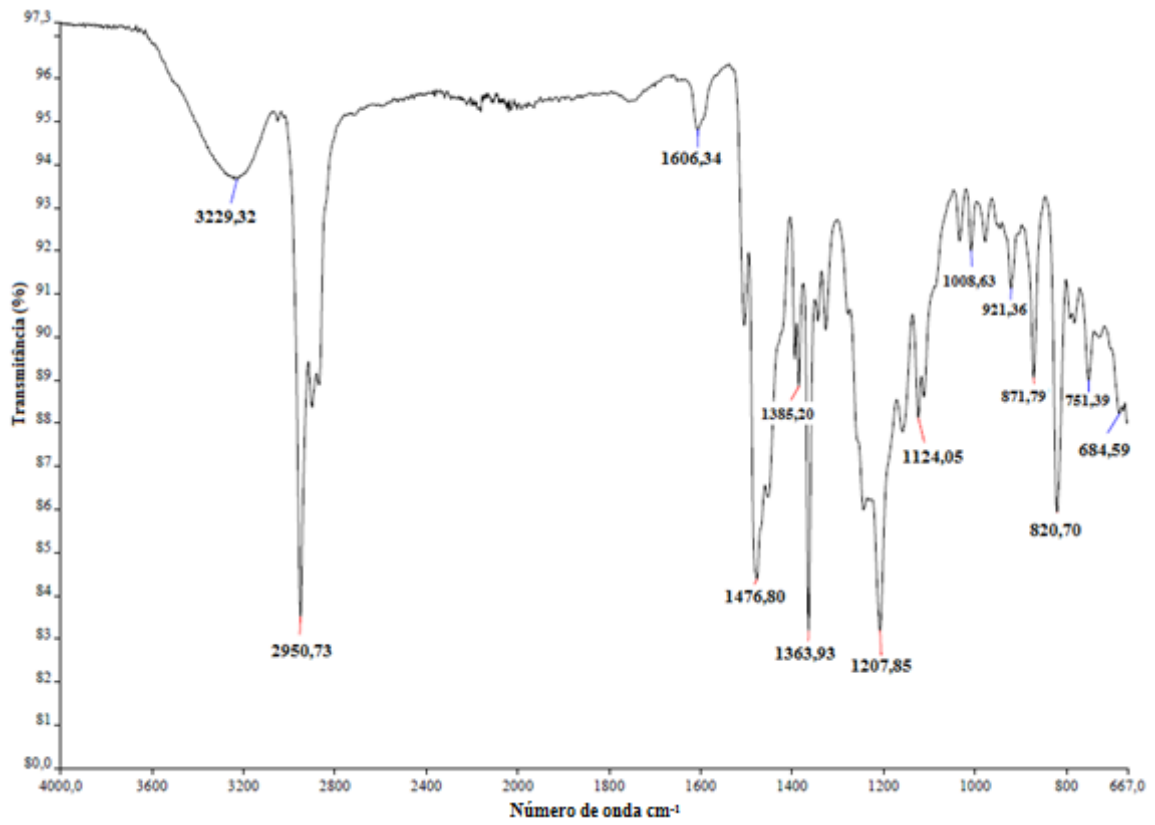


Figura 26 – Espectro de infravermelho da resina 1

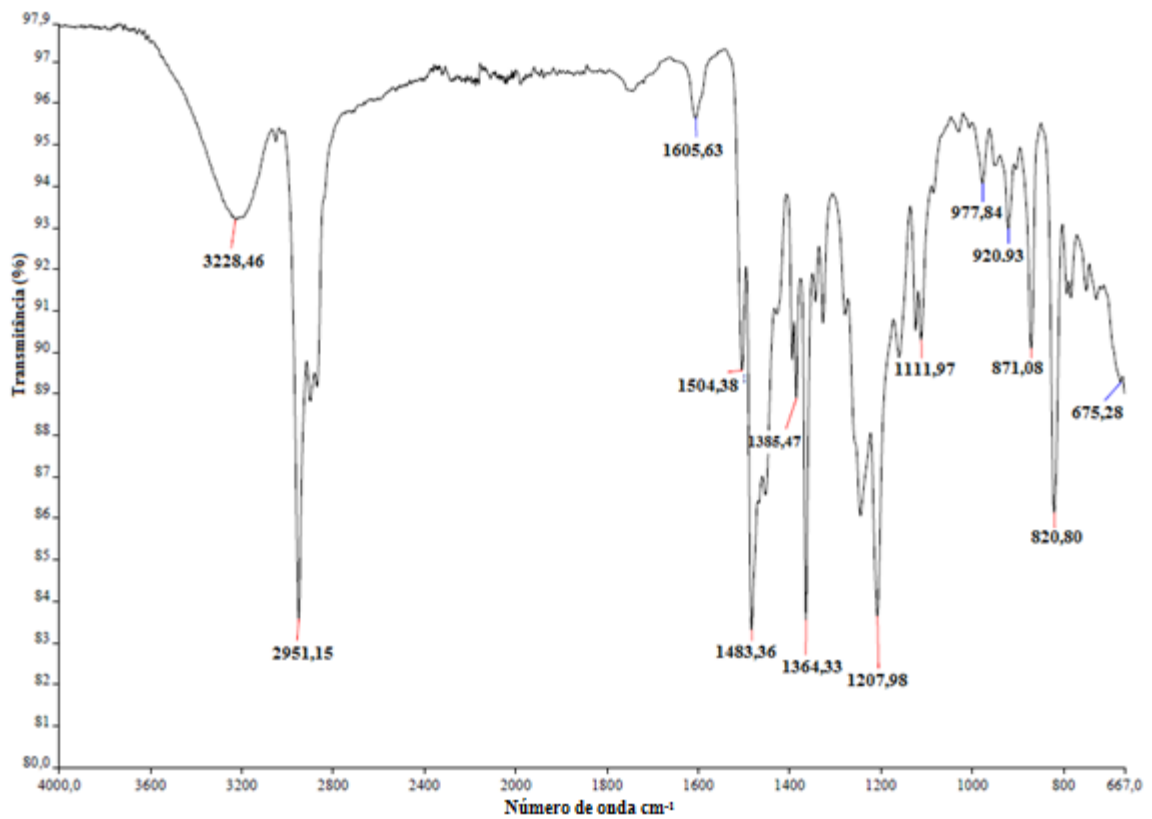


Figura 27 – Espectro de infravermelho da resina 2

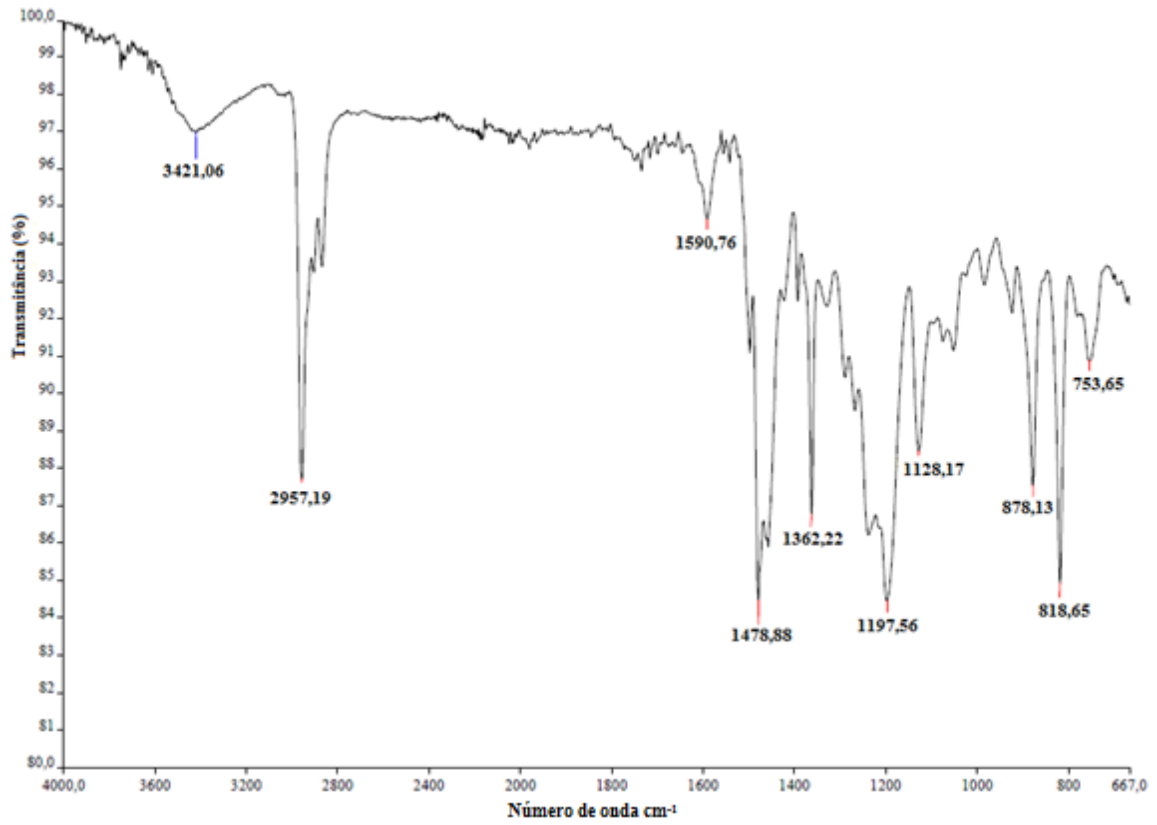


Figura 28 – Espectro de infravermelho da resina 3

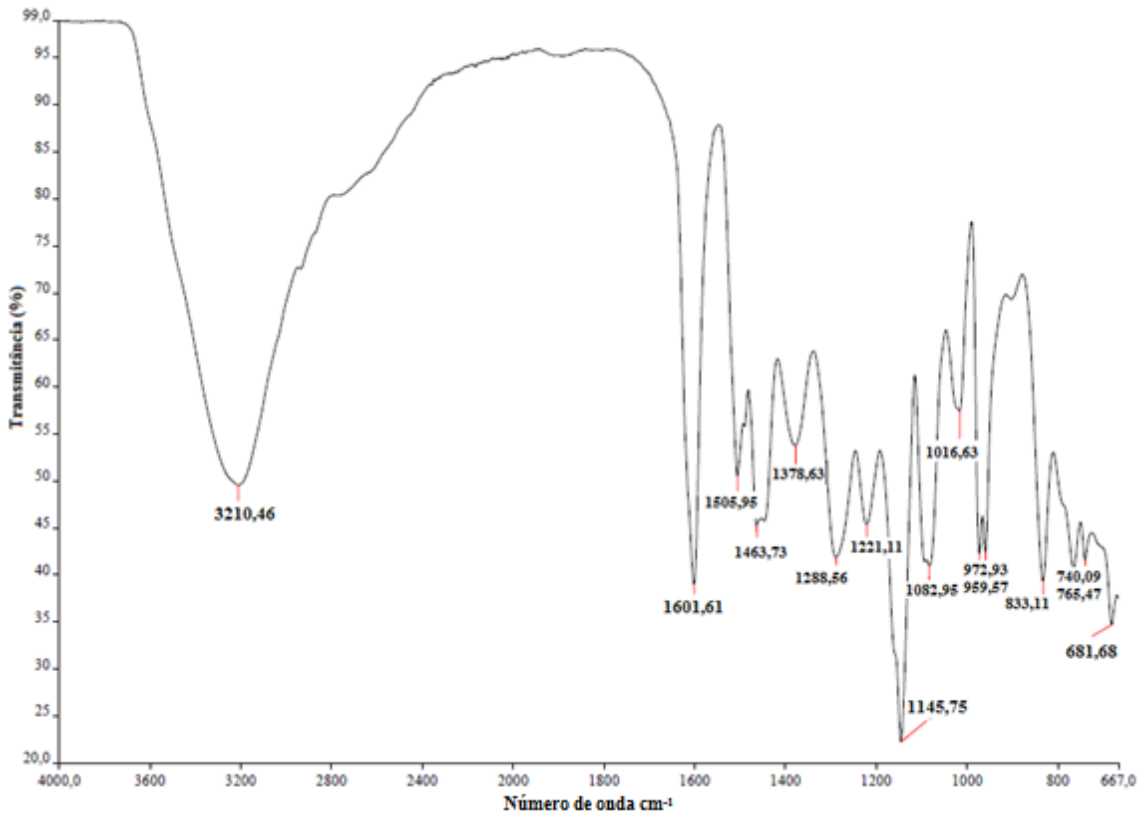


Figura 29 – Espectro de infravermelho da resina 4

Tabela 3 – Atribuições das bandas do fenol e resorcinol presente nas resinas 1, 2, 3 e 4

Grupo Funcional	Número de onda no espectro (cm⁻¹)	Descrição da banda
O – H (associado) deformação axial	3422 – 3210	Banda forte e larga, bastante intensa
Estiramento CH em CH ₃ , CH ₂ , CH e COH	2958 – 2950	Banda fina e intensa
C = C (respiro do anel) deformação axial em compostos aromáticos	1607 – 1505	Banda média e fina
CH ₃ e CH ₂ , deformação angular do anel aromático	1484 – 1463	Banda média
CH ₃ (umbrella), deformação angular	1386 – 1362	Banda intensa
C – C e C – O	1289 – 1008	Banda intensa
C – O	1082 - 1128	Banda intensa
C = C, deformação axial	978 – 959	Banda fraca
– O – H, deformação angular	922 – 920	Banda fraca
Substituições e vibrações do anel aromático	879 – 675	Banda fraca

As bandas características das resinas fenólicas foram detectadas durante a análise. Bandas largas na região de 3422 – 3210 cm⁻¹ correspondem à deformação axial de O – H do fenol, conseqüentemente observa-se que essa banda de maior intensidade aumenta para a resina 4, comprovando a existência do resorcinol (presença de dois grupos O – H) ao invés do fenol. As bandas na região de 2900 cm⁻¹ são decorrentes de estiramentos C – H ligados a grupos CH e CH₂. Na região de 1675 – 1430 cm⁻¹ são observadas a bandas características das deformações angulares e axial de aromáticas. O aparecimento de pequenos picos na região de *fingerprint* (1390 – 1000 cm⁻¹) estão relacionadas a ligações C – O, pertencentes a grupos fenólicos e o padrão de vários picos agudos é uma característica de ligações de C – O em diferentes tipos de fenóis, confirmando assim o grupo funcional característico dessas resinas bem como a característica de bandas intensas para aromáticos [103-105].

5.1.2 Espectros de infravermelho de resinas adesivas derivadas de hidrocarbonetos

As resinas adesivas derivadas de hidrocarbonetos utilizadas para compor as formulações foram as resinas: Unilene A – 90 (resina 5) e Plastack RB 809 (resina 6). Nas Figuras 30 e 31 estão apresentados os espectros obtidos para cada resina e na Tabela 4 estão descritos os números de onda mais importantes para caracterização do grupo funcional característico dessas resinas.

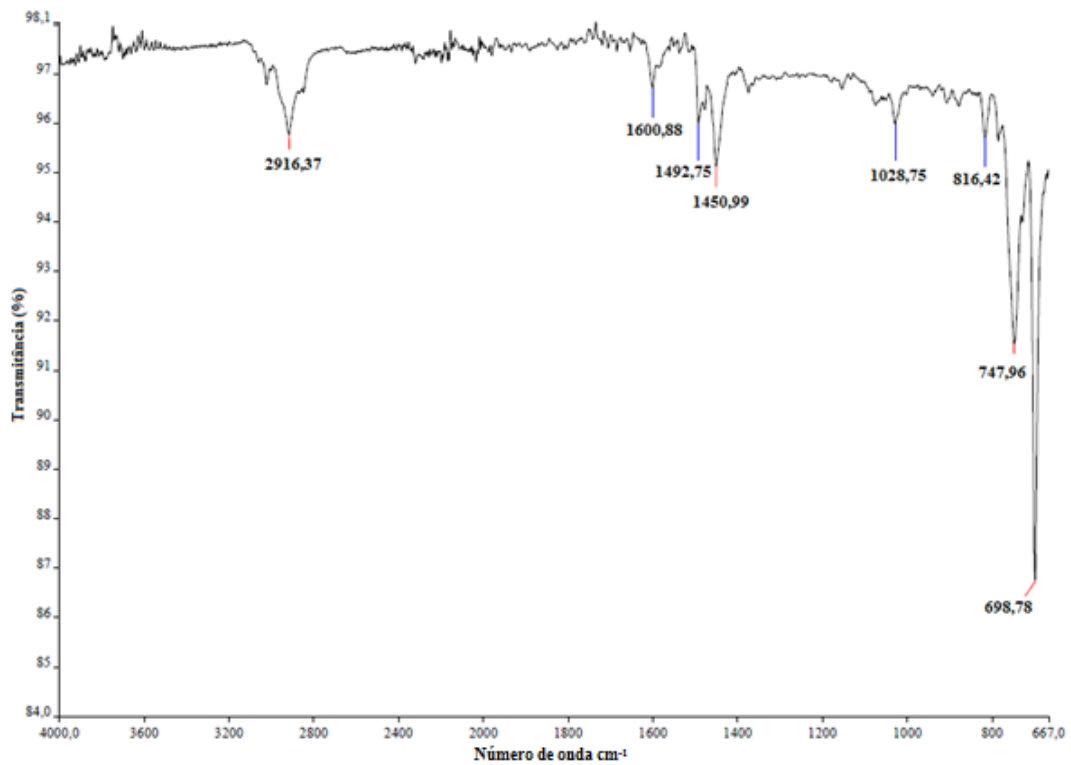


Figura 30 – Espectro de infravermelho da resina 5

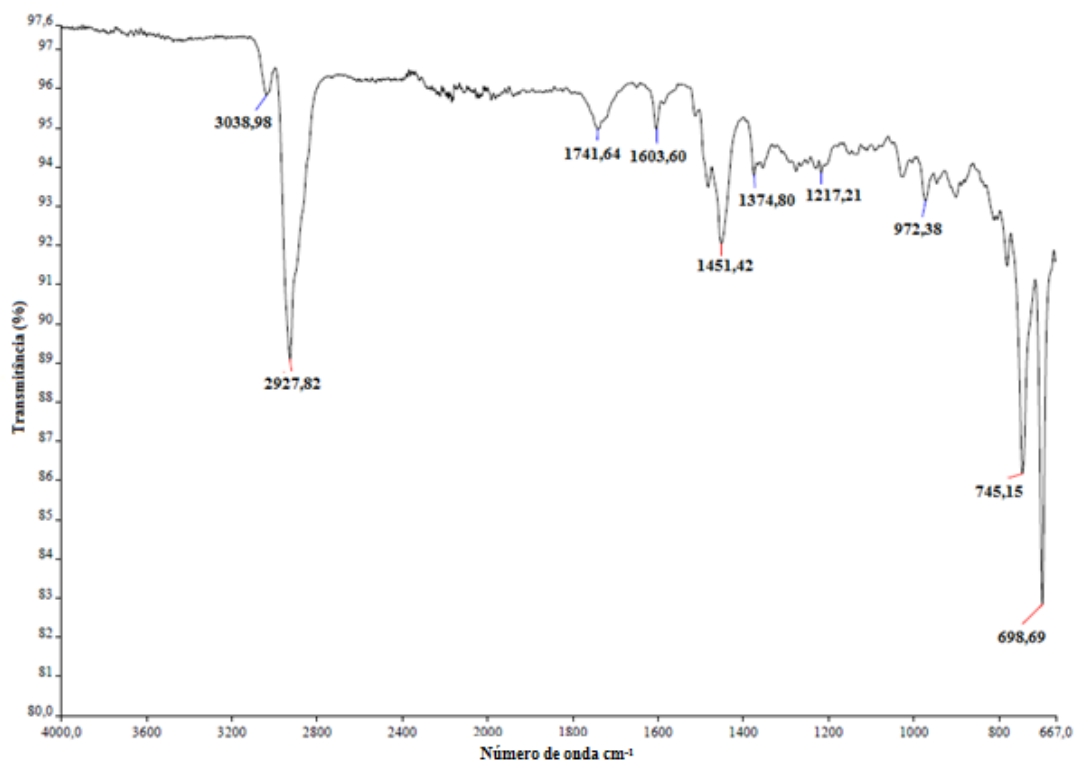


Figura 31 – Espectro de infravermelho da resina 6

Tabela 4 – Atribuições das bandas de hidrocarboneto presente nas resinas 5 e 6

Grupo Funcional	Número de onda no espectro (cm⁻¹)	Descrição da banda
C – H, deformação axial de aromáticos	3038	Banda fraca
Estiramento CH em CH ₃ , CH ₂ e CH	2928 – 2916	Banda fina e intensa
C = C (respiro do anel) deformação axial em compostos aromáticos	1603	Banda média e fina
CH ₃ e CH ₂ , deformação angular do anel aromático	1456 – 1451	Banda média
CH ₃ (umbrella) deformação angular	1374	Banda fraca
C – C	1217	Banda fraca
C = C, deformação axial	972	Banda fraca
Substituições e vibrações do anel aromático	749 – 698	Banda intensa e fina

As bandas características das resinas hidrocarbônicas foram detectadas durante a análise. Bandas na região de 3030 cm^{-1} correspondem à deformação axial C – H de hidrocarbonetos em aromáticos. As bandas na região de 2900 cm^{-1} são devido aos estiramentos C – H ligados a grupos CH_3 e CH_2 . Na região de $1675 - 1430\text{ cm}^{-1}$ são observadas bandas características das deformações angulares e axial de aromáticos. Os picos na região de $1600 - 1400\text{ cm}^{-1}$ tratam das ligações C = C. O aparecimento de pequenos picos na região de *fingerprint* ($1400 - 600\text{ cm}^{-1}$) estão relacionados as substituições e vibrações do anel aromático. Bandas em 900 cm^{-1} confirmam as vibrações fora do plano dos mesmos hidrogênios observados na região de 3030 cm^{-1} , comprovando assim as estruturas das resinas 5 e 6 [103-105]. Por ter uma amostra muito dura, o espectro da resina 5 demonstra certo ruído e isso acontece pois não é possível esfregar completamente a amostra e durante a análise o cristal do FTIR não fica totalmente preenchido com a amostra.

5.1.3 Espectro de infravermelho da resina adesiva derivada de cumarona

Na Figura 32 está apresentado o espectro obtido para a resina derivada de cumarona (resina 7) e na Tabela 5 estão descritos os números de onda mais importantes para caracterização do grupo funcional dessa resina.

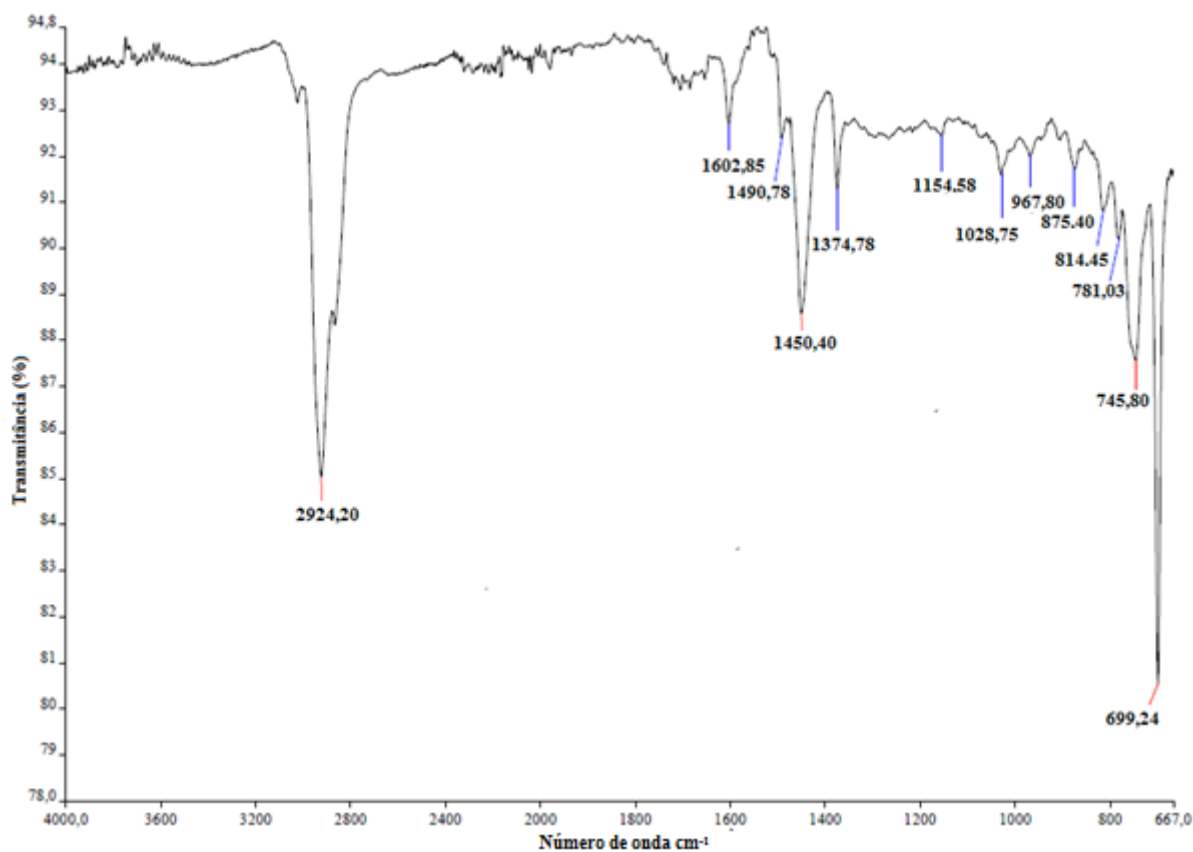


Figura 32 – Espectro de infravermelho da resina 7

Tabela 5 – Atribuições das bandas de cumarona presente na resina 7

Grupo Funcional	Número de onda no espectro (cm ⁻¹)	Descrição da banda
Estiramento CH em CH ₃ , CH ₂ , CH e COH	2924	Banda fina e intensa
C = C (respiro do anel) deformação axial em compostos aromáticos	1602	Banda média e fina
CH ₃ e CH ₂ , deformação angular do anel aromático	1492 - 1450	Banda média
C - C e C - O	1374	Banda fraca
C-O-C	1154	Banda fraca
Substituições e vibrações do anel aromático	746 - 698	Banda intensa e fina

As bandas características da resina de cumarona foram detectadas durante a análise. Bandas na região de 3000 - 2700 cm^{-1} correspondem à estiramento C – H em CH_3 e CH_2 . As bandas na região de 2900 cm^{-1} são características aos estiramentos C – H ligados a grupos CH_3 e CH_2 . Na região de 1675 – 1500 cm^{-1} são observadas a bandas características das deformações axial em compostos aromáticos. Os picos na região de 1300 – 1000 cm^{-1} tratam das ligações do tipo C – C e C – O. O pico na região de 1100 cm^{-1} é característico do grupo éter (C-O-C) presente na estrutura química da cumarona. O aparecimento de pequenos picos na região de *fingerprint* (900 – 600 cm^{-1}) estão relacionados as substituições e vibrações do anel aromático, comprovando assim a estrutura da resina 7 [103-105].

5.1.4 Espectro de infravermelho da resina adesiva derivada de fonte natural

A resina adesiva derivada de fonte natural selecionada para compor a formulação elastomérica é o breu (resina 8). Na Figura 33 está apresentado o espectro obtido para essa resina e na Tabela 6 estão descritos os números de onda mais importantes para caracterização do grupo funcional dessa resina.

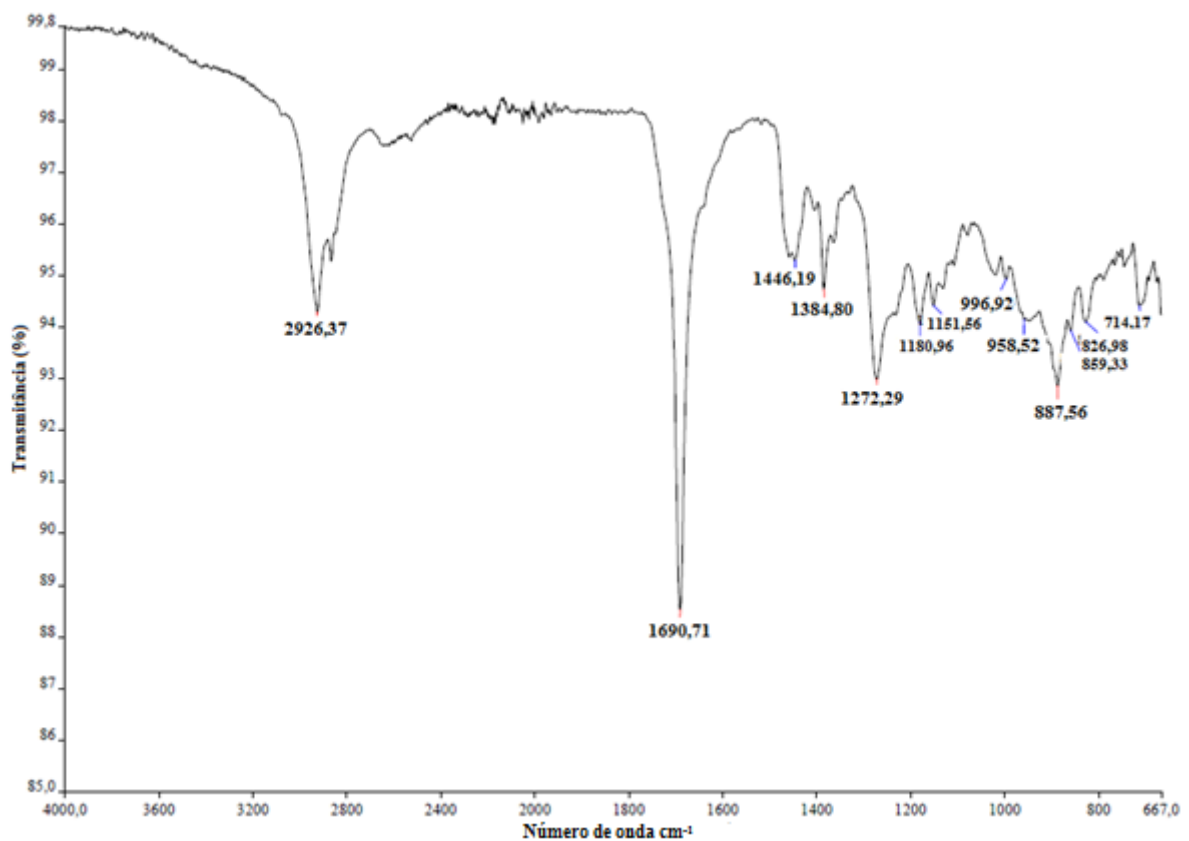


Figura 33 – Espectro de infravermelho da resina 8

Tabela 6 – Atribuições das bandas de breu presente na resina 8

Grupo Funcional	Número de onda no espectro (cm ⁻¹)	Descrição da banda
Estiramento CH em CH ₃ , CH ₂ , CH e COH	2928 – 2916	Banda fina e intensa
C = O, deformação axial	1690	Banda fina e intensa
CH ₃ e CH ₂ , deformação angular do anel aromático	1456 – 1451	Banda fraca
CH ₃ (umbrella) deformação angular	1374	Banda fraca
C – C e C – O	1217	Banda fraca
C – O	1151 - 1180	Banda fraca
RCH = CH ₂	996	Banda fraca
C = C, deformação axial	958	Banda fraca
Substituições e vibrações do anel aromático	879 – 675	Banda fraca

As bandas características da resina de breu foram detectadas durante a análise. A banda na região de 2900 cm⁻¹ é decorrente dos estiramentos C – H ligados a grupos CH e CH₂. A banda na região de 1690 cm⁻¹ corresponde a deformação axial de C = O. O aparecimento de pequenos picos na região de *fingerprint* (1390 – 1000 cm⁻¹) estão relacionadas a ligações do tipo C – O, pertencentes a grupos de ácidos carboxílicos e o padrão de vários picos agudos é uma característica dessas ligações de C – O, comprovando assim a estrutura da resina 8 [103-105].

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES NÃO VULCANIZADAS

5.2.1 Propriedades Reométricas

Na Figura 34 estão apresentados os parâmetros reométricos de M_L (torque mínimo), M_H (torque máximo) e viscosidade Mooney, obtidos para as formulações desenvolvidas com diferentes tipos de resinas e a formulação padrão (sem resina).

De uma forma mais abrangente a reologia avalia a deformação do material em função da tensão que irá ser aplicada, em uma faixa de temperatura determinada e cada material irá responder de acordo com suas características a nível de estrutura e construção molecular [106].

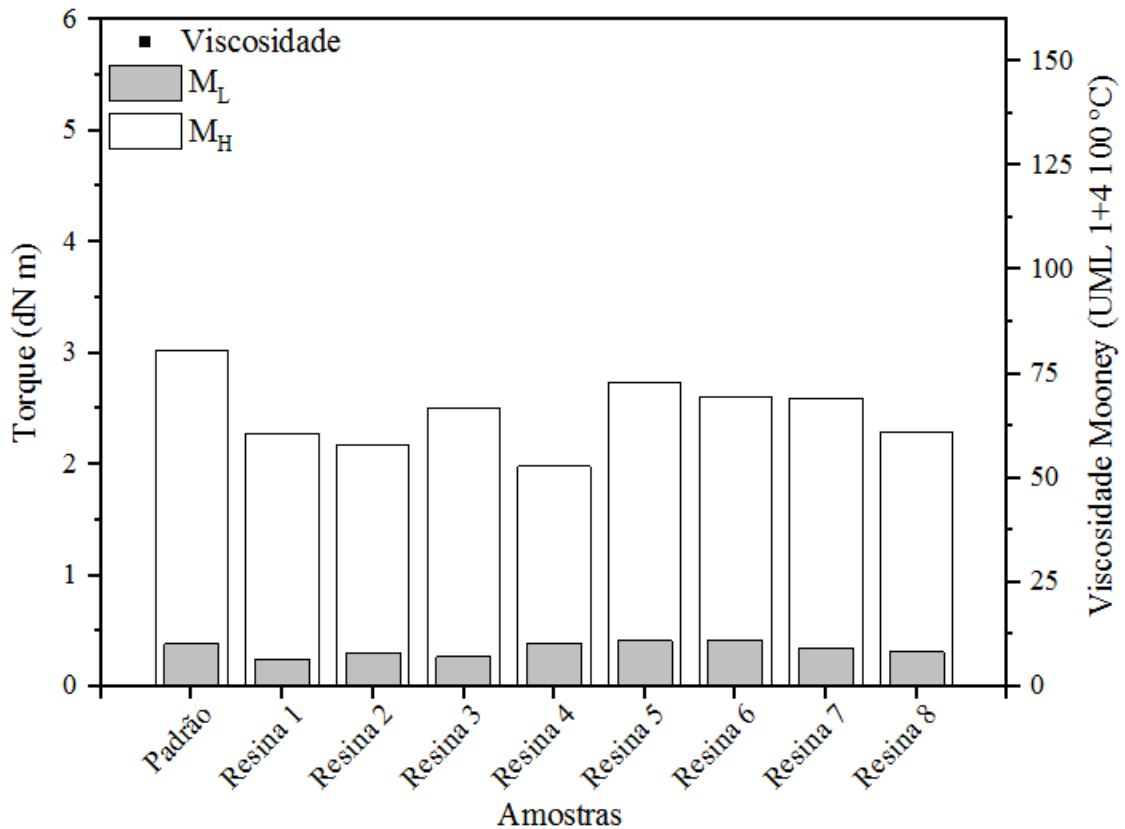


Figura 34 – Propriedades reométricas das formulações desenvolvidas com diferentes tipos de resinas: Viscosidade Mooney, M_L e M_H

Fonte: o autor.

Para a viscosidade Mooney, que está relacionada com a processabilidade e a extrusão do material. As medidas de viscosidade fornecem informações das propriedades de escoamento dos materiais e, como compostos elastoméricos possuem comportamento viscoelástico, ao serem submetidos a tensões, combinam suas características elásticas e viscosas [12, 107]. Estas propriedades de escoamento estão vinculadas com a estrutura molecular do composto formado, à medida que as temperaturas são elevadas, as viscosidades devem diminuir gradativamente. Caso isso não ocorra, pode ser indício de que a formulação apresenta imiscibilidade [12, 108]. A formulação padrão e as formulações utilizando as resinas 5, 6 e 7 possuem valores similares. As demais resinas tiveram valores mais baixos, em torno de 22,5% de redução para a formulação utilizando a resina 1 comparando-se com a formulação padrão. A formulação que apresentou o valor mais elevado foi a formulação utilizando a resina 4, com valor 12,7%

superior a formulação padrão. Ressalta-se que a resina 4 é derivada do resorcinol e apresenta em sua estrutura grupos hidroxilas (OH), polares o que dificulta a miscibilidade e mobilidade das cadeias poliméricas com a matriz.

Observa-se de um modo geral, que todas as formulações apresentaram valores similares para torque mínimo (M_L) que está diretamente relacionado com a viscosidade no estágio inicial do processo de vulcanização, onde ainda não ocorreu a formação de ligações cruzadas. Dessa forma, a inclusão das resinas de “*tack*” possivelmente não influenciaram nos valores de M_L antes da vulcanização, indicando também pouca variação na processabilidade das formulações e este resultado é esperado, uma vez que o M_L é medido durante o estágio inicial do processo de vulcanização [109].

Para os resultados de torque máximo (M_H), que podem ser relacionados à rigidez do material, observa-se que, de modo geral, as formulações com as diferentes resinas sofreram uma redução do M_H em comparação a formulação do padrão. Isso é um indicativo que a adição das resinas está dificultando a formação da rede de ligações cruzadas (conforme discutido em 5.3.1). Outro fator é que possivelmente o efeito de lubrificação interna das resinas nas cadeias, dificulta a formação das ligações cruzadas. As formulações utilizando as resinas 3, 6 e 7 apresentaram valores similares entre si, mas com redução de 16,9%, 13,9% e 14,2%, respectivamente em comparação a formulação padrão. As formulações com as resinas 4 e 5 tiveram a maior e menor redução de 34,5% e 9,7%, respectivamente.

A Tabela 7 apresenta os resultados encontrados para $\Delta M = M_H - M_L$. Observa-se que a formulação do composto elastomérico padrão possivelmente apresenta mais ligações cruzadas pois mostrou o maior valor de ΔM . A formulação do composto elastomérico da resina 4 foi a que apresentou o menor valor de ΔM , indicando assim possivelmente menor quantidade de ligações cruzadas. As formulações dos compostos elastoméricos das resinas 1, 2 e 3 apresentaram valores semelhantes bem como as formulações dos compostos elastoméricos das resinas 5, 6, 7 e 8. Sendo assim, é possível confirmar que as resinas utilizadas estão influenciando na reação de cura dos compostos elastoméricos desenvolvidos bem como na quantidade de ligações cruzadas. Esses resultados corroboram com os resultados observados por inchamento e que será discutido no item 5.3.1.

Tabela 7 – Resultados de ΔM das formulações desenvolvidas com os diferentes tipos de resinas

Codificação das formulações elastoméricas	Propriedade avaliada
	$\Delta M = M_H - M_L$ (dN.m)
PADRÃO	2,6
RESINA 1	2,0
RESINA 2	1,9
RESINA 3	2,2
RESINA 4	1,6
RESINA 5	2,3
RESINA 6	2,2
RESINA 7	2,2
RESINA 8	2,0

Na Figura 35 estão apresentados os parâmetros reométricos de t_{s2} (tempo de segurança de processo) e t_{90} (tempo ótimo de vulcanização), obtidos para as formulações desenvolvidas com os diferentes tipos de resinas utilizadas.

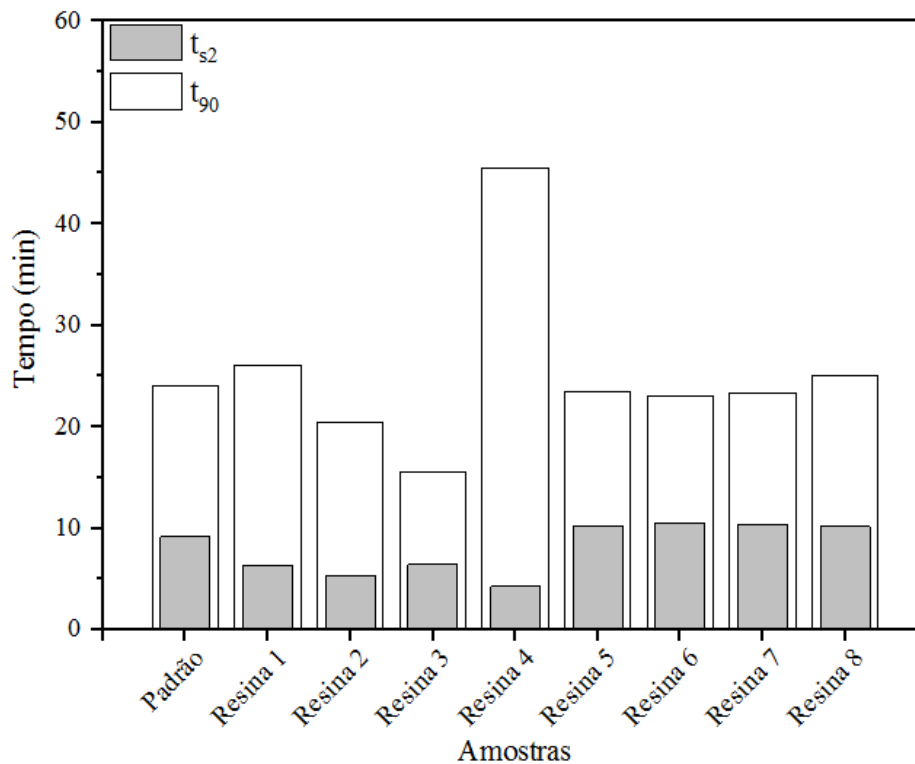


Figura 35 – Propriedades reométricas das formulações desenvolvidas com os diferentes tipos de resinas: t_{s2} e t_{90}

Em relação ao tempo de segurança de processo (t_{s2}), que está relacionado com o tempo para remoldar o material e sendo assim valores mais baixos não são viáveis para a indústria pois conseqüentemente menor será o tempo para remoldar o material antes da vulcanização, foram observadas variações entre as formulações. As formulações com as resinas 5, 6, 7 e 8 ficaram com valores semelhantes ao valor obtido para a formulação do composto padrão, indicando que a utilização dessas resinas não alteram a segurança do processo [109]. Enquanto que, para as formulações das resinas 1, 2 e 3 mostraram uma redução de 41,4% e formulação da resina 4 apresentou valor ainda menor, com taxa 53,5% de redução. Ou seja, resinas derivadas de hidrocarbonetos, cumarona e breu, não interferem no processo de vulcanização enquanto que as resinas derivadas de fenol-formaldeído estão reduzindo consideravelmente a segurança do processo.

Para o tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), observa-se similaridade entre os valores encontrados para a formulação padrão quando comparado com as formulações utilizando as diferentes resinas, indicando que independentemente do tipo de resina que foi utilizada, não houve interferência no tempo de vulcanização dos compostos, exceto para a formulação da resina 3 que apresentou uma redução de 35,5% e a formulação da resina 4 que apresentou um valor de t_{90} bem elevado, 89,5% de aumento. Nessas duas formulações efeitos antagônicos foram observados, indicando que a resina 3, por ser do grupo de resinas derivadas de PF, acelera o processo de vulcanização e a resina 4, que é uma resina de resorcinol, retarda, possivelmente devido a reações paralelas dos aceleradores com essa resina.

De modo geral para os testes de t_{s2} e t_{90} , a formulação utilizando a resina 4 foi a que se destacou nos valores obtidos. Sendo que para o t_{s2} ficou com o valor mais baixo de aproximadamente 53,5% menor comparado com a formulação padrão e para o t_{90} apresentou o valor mais alto e diferente dos demais testes, com 89,5% de aumento. Dessa forma é possível que essa resina esteja absorvendo do sistema de aceleração e não está conseguindo vulcanizar. É provável também que esteja ocorrendo uma influência do pH do meio, o qual é de caráter ácido, contido na estrutura do resorcinol e esteja desativando os aceleradores e assim retardando a cura do material [110-112].

Em ambos os testes t_{s2} e t_{90} , as formulações contendo as resinas 5, 6, 7 e 8 apresentaram valores similares a formulação padrão e isso pode ser explicado pelo fato das resinas aromáticas serem altamente compatíveis com os elastômeros sintéticos [14].

5.2.2 *Tack*

Na tabela 8 estão listados os valores obtidos no teste de *tack* para cada composto elastomérico desenvolvido com cada tipo de resina. O valor do *tack* é tido como a força necessária para descolar os compostos não vulcanizados em contato.

Tack é uma das propriedades mais importantes na indústria de pneumáticos, pois, ele é necessário para não ocorrer deformação prévia do produto, ou seja, manter a forma para não deformar antes de vulcanizar. É definido como sendo a habilidade de um material de formar uma ligação de força mensurável com outro material sob condições de leve pressão e curto tempo de contato. Em termos quantitativos, o *tack* é definido pela ASTM como a força requerida para separar um aderente e um material em uma interface imediatamente após eles terem sido unidos por uma leve pressão. Entretanto, como o *tack* deve ser uma adesão imediata e reversível, esta propriedade não deve ser superior à coesão do material, devendo deixar a superfície sem resíduos após sua remoção

Muitos materiais são vendidos no estado não vulcanizado (material cru), um exemplo são as orbitiras (tiras de borracha não vulcanizada) quando aplicadas na carcaça para fazer a reforma do pneu, precisam ter *tack* devido a aplicação dos mesmos, pois muitas vezes são colocadas tiras sobre postas e estas precisam ter uma excelente adesão. É específico para materiais vendidos no estado não vulcanizado, material cru, ou seja, materiais que são utilizados para a reforma de pneus. Existem alguns fatores que influenciam sua atração: o tempo de contato, a pressão exercida sobre o substrato com o material adesivo e a temperatura de aplicação. Outro fator de grande relevância para esta propriedade está relacionado as características viscoelásticas do material

Tabela 8 – Resultados de *tack* das formulações desenvolvidas com os diferentes tipos de resinas

Codificação das formulações elastoméricas	Propriedade avaliada	
	<i>Tack</i> (kgf/cm)	Desvio padrão
PADRÃO	13,1	5,25
RESINA 1	25,5	8,10
RESINA 2	19,4	2,82
RESINA 3	19,4	2,20
RESINA 4	11,7	1,90
RESINA 5	14,2	2,21
RESINA 6	23,9	0,80
RESINA 7	14,5	2,44
RESINA 8	15,3	2,51

Dessa forma, foram observadas algumas variações entre os resultados obtidos para o *tack* utilizando-se os diferentes tipos de resinas. A resina 1 apresentou o maior valor, tendo um resultado de 25,5 kgf/cm. Por outro lado, a resina 4 foi a que apresentou o menor valor, 11,7 kgf/cm, demonstrando que este composto praticamente não tem *tack* uma vez que o valor encontrado para a formulação do composto elastomérico padrão foi de 13,1 kgf/cm. Para as demais resinas, observa-se valores semelhantes, todas demonstraram ter *tack*, porém, em menor quantidade.

A resina 8 por mais que tenha apresentado um valor mais baixo, ainda assim apresenta valores de *tack* pois, as resinas de breu garantem propriedades de *tack*, ou seja, tornam o composto pegajoso, pois associam-se à fase elastomérica [113].

A completa associação entre a resina de *tack* e o elastômero utilizado, reflete diretamente nas propriedades finais de *tack* e coesão, para misturas homogêneas, ou seja, há uma compatibilidade a nível molecular entre os componentes da mistura, principalmente para as resinas do tipo hidrocarbônicas que apresentaram maiores valores de *tack* [76, 107, 114].

As resinas que apresentaram melhores valores de *tack* conseqüentemente, são as que mais apresentam compatibilidade com a matriz, com isso, misturas mais homogêneas demonstram valores melhores de *tack*.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES VULCANIZADAS

5.3.1 Densidade de ligações cruzadas

Na Tabela 9 estão apresentados os resultados do teste de densidade de ligações cruzadas. Observa-se que a formulação do composto elastomérico da resina 5 apresentou o maior valor de densidade de ligações cruzadas, quando comparado a formulação do composto elastomérico padrão (sem resina). Para o maior valor obtido houve apenas 15,5% de redução em relação ao padrão. A formulação do composto elastomérico da resina 4 apresentou o menor valor quando comparado a formulação do composto elastomérico padrão, houve uma redução de 79,6%. As demais formulações dos compostos elastoméricos das resinas ficaram com valores semelhantes. As resinas 1, 2 e 3 apresentaram reduções de 34,1%, 39,8% e 38%, respectivamente, indicando que todas as resinas derivadas PF tiveram comportamento semelhante, exceto para a resina 4 por ter presente em sua estrutura maior quantidade de OH. As resinas 6 e 7 apresentaram reduções menores, 23,3% e 22,6%, respectivamente, apresentando os melhores valores quando comparado a formulação do composto elastomérico padrão, sendo as melhores às resinas derivadas de hidrocarbonetos e de cumarona. A formulação do composto elastomérico da resina 8, resina derivada de breu, apresentou valores semelhantes aos obtidos para as resinas de PF, tendo uma redução de 39%.

Tabela 9 – Resultados de densidade de ligações cruzadas por inchamento em solvente das formulações desenvolvidas com os diferentes tipos de resinas

Codificação das formulações elastoméricas	Propriedade avaliada	
	Densidade de ligações cruzadas (mol/cm ³) (x10 ⁻⁴)	Desvio padrão (x10 ⁻⁴)
PADRÃO	5,48	0,0882
RESINA 1	3,61	0,0189
RESINA 2	3,30	0,0454
RESINA 3	3,40	0,0246
RESINA 4	1,12	0,0537
RESINA 5	4,63	0,0880
RESINA 6	4,20	0,0938
RESINA 7	4,24	0,0286
RESINA 8	3,34	0,0115

Os resultados obtidos para a densidade de ligações cruzadas nas diferentes formulações dos compostos elastoméricos variando-se os tipos de resinas, corroboram com os resultados observados para o torque máximo, onde verifica-se uma redução nos valores de ΔM conforme ocorre a alteração das resinas, demonstrando assim que uma maior densidade de ligações cruzadas pode estar relacionada a uma maior rigidez do material, ocasionando assim, maiores valores de M_H .

5.3.2 Densidade

Na Tabela 10, estão apresentados os resultados para a densidade das formulações elastoméricas desenvolvidas com os diferentes tipos de resinas.

De modo geral, para os resultados de densidade, observa-se que as composições vulcanizadas não apresentaram variações entre si, indicando pouca variação no peso do produto final. Isso se dá pois, a densidade está relacionada às quantidades dos componentes das formulações, uma vez que a variação na quantidade dos componentes é insignificante, são esperados valores de densidade similares para todas as composições [31].

Tabela 10 – Resultados para densidade das formulações elastoméricas desenvolvidas com os diferentes tipos de resinas

Codificação das formulações elastoméricas	Propriedade avaliada
	Densidade (g/cm ³)
PADRÃO	1,162 ± 0,005
RESINA 1	1,165 ± 0,005
RESINA 2	1,163 ± 0,005
RESINA 3	1,182 ± 0,005
RESINA 4	1,180 ± 0,005
RESINA 5	1,166 ± 0,005
RESINA 6	1,171 ± 0,005
RESINA 7	1,171 ± 0,005
RESINA 8	1,169 ± 0,005

5.3.3 Dureza, desgaste por abrasão e resistência ao rasgamento

A Figura 36 apresenta os resultados encontrados para as propriedades de dureza, desgaste por abrasão e resistência ao rasgamento das formulações elastoméricas desenvolvidas com os diferentes tipos de resinas.

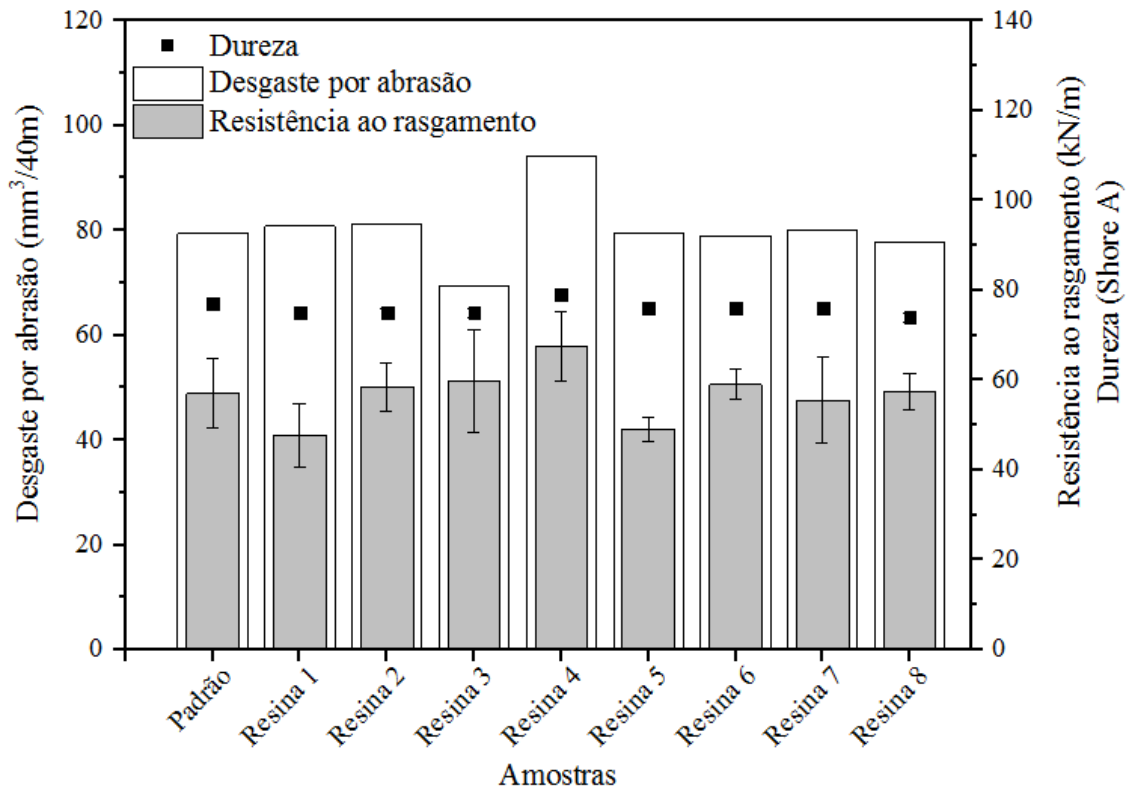


Figura 36 – Propriedades de dureza, desgaste por abrasão e resistência ao rasgamento das formulações desenvolvidas com os diferentes tipos de resinas

Fonte: o autor.

Entre os testes de dureza, considerando-se os desvios padrões, observa-se uma similaridade nos valores conforme foi alterado o tipo de resina utilizada. Os resultados estão de acordo com o valor obtido para a formulação padrão, indicando assim que as variações dos tipos de resinas não influenciaram esta propriedade.

De modo geral observa-se que, em relação à propriedade de desgaste por abrasão as composições com diferentes resinas não apresentam diferenças relevantes entre os valores encontrados quando comparados ao padrão, exceto para a formulação que utilizou a resina 4 que apresentou um valor maior, em torno de 18,6% de aumento, indicando uma menor durabilidade das composições utilizando essa resina. Já a formulação usando a resina 3

demonstrou um valor mais baixo, em torno de 13% de redução, indicando uma tendência à maior durabilidade das composições com essa resina. Observou-se que estes resultados estão relacionados à rigidez do material, e conseqüentemente a densidade de ligações cruzadas, onde, ao ocorrer o aumento da rigidez proporciona-se um menor desgaste por abrasão. Veiga [115], observou tendências similares onde os valores de desgaste por abrasão diminuem com o aumento da rigidez do material.

Em relação a propriedade de resistência ao rasgamento, considerando os desvios padrões, os resultados encontrados foram similares entre a formulação padrão e as formulações utilizando as resinas. As formulações que utilizaram as resinas 2, 3 e 6 ficaram mais semelhantes a formulação padrão. Já a formulação da resina 4 apresentou um valor mais elevado e observou-se um aumento de 18,4%, enquanto que para as formulações das resinas 1 e 5 observou-se uma redução de 16,3% e 14% respectivamente.

5.3.4 Resistência à tração

Na Figura 37 estão apresentados os resultados obtidos de resistência à tração das formulações desenvolvidas através dos resultados do módulo a 200%, alongamento na ruptura e de tensão na ruptura. De maneira geral, observa-se que os resultados para as formulações desenvolvidas com os diferentes tipos de resinas selecionadas, todas apresentam valores que estão relacionados com os resultados obtidos nos ensaios de M_H , dureza e ligações cruzadas.

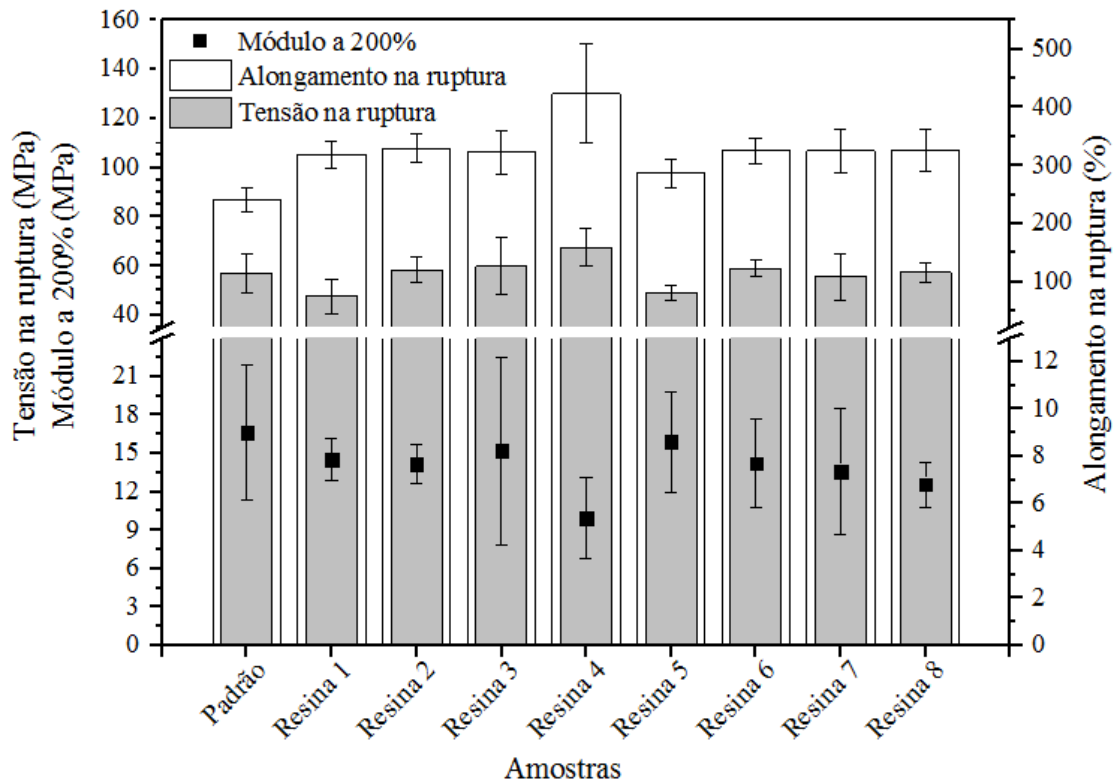


Figura 37 – Propriedades de resistência à tração das formulações desenvolvidas com os diferentes tipos de resinas

Fonte: o autor.

Para os valores obtidos para a propriedade de módulo a 200%, considerando-se o desvio padrão, demonstraram algumas variações entre as formulações, tendo a formulação da resina 4 o menor valor, cerca de 40,26% menor que a formulação padrão e dessa forma os resultados encontrados estão de acordo com o obtido no M_H , que relaciona com as ligações cruzadas, visto que essa formulação teve a menor formação de ligações cruzadas devido a presença do resorcinol, que está dificultando na vulcanização do material e sendo assim está relacionado com a rigidez do material.

Para os resultados da propriedade de alongamento na ruptura, considerando o desvio padrão, observa-se que os valores obtidos para todas as resinas ficam acima do valor encontrado para a formulação do padrão. A resina 4 apresentou um elevado valor de alongamento e isso é uma evidência de que a vulcanização nesse composto não foi completa, comprovando que está ocorrendo uma interferência do resorcinol na vulcanização, formando menos ligações cruzadas e conseqüentemente apresentando valores de alongamento maiores, corroborando desta forma, com os resultados obtidos nas propriedades reométricas apresentadas anteriormente.

Em relação à propriedade de tensão na ruptura, considerando o desvio padrão, não foram observadas variações importantes entre os resultados obtidos para as formulações contendo os diferentes tipos de resinas.

5.3.5 Calorimetria exploratória diferencial

De acordo com as temperaturas de transições vítreas (T_g) da formulação padrão e das formulações com as resinas, obtidas pela análise de DSC, Tabela 11, observou-se que a variação ocorreu em uma faixa estreita de temperatura em relação ao elastômero puro. Assim, o resultado indicou que não ocorreu plastificação da formulação com a adição dos componentes e das resinas de *tack*.

Tabela 11 – Temperatura de transição vítrea (T_g) das composições elastoméricas desenvolvidas

Codificação das formulações elastoméricas	Propriedade avaliada
	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
POLÍMERO SBR	- 54,2
PADRÃO	- 53,0
RESINA 1	- 52,6
RESINA 2	- 52,3
RESINA 3	- 52,1
RESINA 4	- 54,1
RESINA 5	- 51,7
RESINA 6	- 50,9
RESINA 7	- 52,0
RESINA 8	- 52,4

De acordo com as referências [107, 116, 117], deve ocorrer uma interação da fase aromática da resina com a fase estirênica do elastômero e uma interação da fase alifática da resina com a fase de butadieno do polímero.

Através de análises térmicas é possível se observar a sinergia existente entre as moléculas dos materiais empregados, pois as formulações dos compostos elastoméricos contendo as diferentes resinas apresentam valores muito semelhantes de T_g [107].

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho teve como objetivo realizar uma avaliação comparativa entre 8 diferentes tipos de resinas de *tack* em composições elastoméricas de borracha sintética, típicas para lateral de pneu de passeio.

Na avaliação geral das propriedades, as resinas de *tack* apresentaram comportamentos diferentes, de acordo com a fonte que é derivada, conseqüentemente sua estrutura química e grupos funcionais presentes na mesma. As resinas foram separadas de acordo com o seu tipo: fenol-formaldeído, hidrocarbônicas, cumarona e breu. As resinas derivadas de fenol-formaldeído apresentaram valores satisfatórios de *tack* e com isso demonstram uma certa afinidade com a matriz, exceto para a resina derivada de fenol-formaldeído do tipo resol, essa apresentou os piores valores pois indicou uma provável influência do pH do meio, que é de caráter ácido, presente no resorcinol e este esteja desativando os aceleradores e retardando a cura do material. Depois têm-se as resinas derivadas de hidrocarbonetos que são resinas aromáticas altamente compatíveis com os elastômeros sintéticos. E por fim as resinas de cumarona e breu, que também apresentaram valores coerentes para a propriedade avaliada, indicando assim uma certa compatibilidade com a matriz elastomérica.

Em relação à densidade de ligações cruzadas, observou-se uma redução nos valores conforme altera-se o tipo de resina e com isso as resinas 5, 6 e 7 foram as que apresentaram valores mais elevados e mais próximos da formulação padrão. Conseqüentemente as formulações dos compostos elastoméricos dessas resinas apresentaram uma redução nos valores de alongamento na ruptura em relação aos demais, o que pode ser justificado devido à maior densidade de ligações cruzadas presentes nessas formulações. Já as propriedades de abrasão e resistência ao rasgamento que apresentaram melhores resultados podem ser relacionadas à maior densidade de ligações cruzadas.

Quando comparado com o valor de *tack* encontrado para a formulação do composto padrão, dentre as resinas utilizadas obteve-se melhores valores de *tack* e dessa forma demonstraram-se ser as melhores resinas 1, 2 e 3, pois apresentaram os maiores valores de *tack*. As resinas 5, 6, 7 e 8 são as resinas intermediárias pois também apresentaram bons valores de *tack*. Já a resina 4, derivada de resol, foi a resina que apresentou o pior valor de *tack* pois, teve o menor valor obtido.

A metodologia desenvolvida demonstrou-se eficiente para a obtenção dos resultados, também é uma metodologia de simples aplicação e reproduzível. O objetivo em relação a metodologia desenvolvida foi completamente obtido.

7 REFERÊNCIAS

- [1] Bussemaker, O., *Tack in rubber*. Rubber Chemistry and Technology, 1964. **37**(5): p. 1178-1189.
- [2] Juve, A.E., *ASTM "Symposium on the Applications of Synthetic Rubbers"*. Rubber Chemistry and Technology, 1944. **17**: p. 932.
- [3] Griffith, R.W.J., M., *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1928 29. **4**: p. 235.
- [4] Josefowitz, D. and H. Mark, *India Rubber World*, 106. 1942.
- [5] Zhukov, I.I., Talmud, S. L., *Kolloidn. Zh.*, Journal of The Rubber Industry (Russian), 1935. **12**: p. 1005.
- [6] Hamed, G., *Tack and green strength of elastomeric materials*. Rubber Chemistry and Technology, 1981. **54**(3): p. 576-595.
- [7] *Terminologia: Definições*. Instituto Português da Qualidade (IPQ), 1990. **NP 3672**.
- [8] Allen, K., "At forty cometh understanding": *A review of some basics of adhesion over the past four decades*. International journal of adhesion and adhesives, 2003. **23**(2): p. 87-93.
- [9] Awaja, F., et al., *Adhesion of polymers*. Progress in polymer science, 2009. **34**(9): p. 948-968.
- [10] Baldan, A., *Adhesion phenomena in bonded joints*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2012. **38**: p. 95-116.
- [11] Wake, W.C., *Theories of adhesion and uses of adhesives: a review*. Polymer, 1978. **19**(3): p. 291-308.
- [12] Silva, S.A.d., *Estudo do comportamento reológico dos adesivos hot melt PSA e sua relação com a composição e as propriedades adesivas*. 2008.
- [13] Voiutskii, S.S., *Autohesion and adhesion of high polymers*. 1963.
- [14] Satas, D., *Handbook of pressure sensitive adhesive technology*. 1989.
- [15] Pizzi, A. and K.L. Mittal, *Handbook of adhesive technology*. 2017: CRC press.
- [16] Moon, J.H., et al., *A study on UV-curable adhesives for optical pick-up: II. Silane coupling agent effect*. International journal of adhesion and adhesives, 2005. **25**(6): p. 534-542.
- [17] Petrie, E.M., *Handbook of adhesives and sealants*. 2007: McGraw-Hill Education.
- [18] Fourche, G., *An overview of the basic aspects of polymer adhesion. Part I: Fundamentals*. Polymer Engineering & Science, 1995. **35**(12): p. 957-967.

- [19] Yang, S., L. Gu, and R.F. Gibson, *Nondestructive detection of weak joints in adhesively bonded composite structures*. Composite structures, 2001. **51**(1): p. 63-71.
- [20] Aubrey, D.W., *The nature and action of tackifier resins*. Rubber chemistry and technology, 1988. **61**(3): p. 448-469.
- [21] Wetzel, F., *Characterization of pressure-sensitive adhesives*. ASTM Bulletin, 1963. No **221**: p. 64.
- [22] Hammond Jr, F., *Polyken probe tack tester*, ASTM Spec. 1963, Pub.
- [23] Wetzel, F.H., Rubber Age 82, 1957. No **2**: p. 291.
- [24] Busse, W., J. Lambert, and R. Verdery, *Tackiness of GR-S and other elastomers*. Journal of Applied Physics, 1946. **17**(5): p. 376-385.
- [25] Beaven, E.W.J., Croft-White, P.G., Garner, P. J., and Rooney, G., Proc. and Rubber Technol. Conf. London, 1948: p. 224.
- [26] Forbes, W. and L. McLeod, *Inst. Rubber Ind. Trans*, 1958. **34**: p. 154.
- [27] Pickup, B., Trans. Inst. Rubber Ind., 1957. **33**: p. 58.
- [28] Magnus, F. and G. Hamed, *Role of phenolic tackifiers in polyisoprene rubber*. Rubber chemistry and technology, 1991. **64**(1): p. 65-73.
- [29] Qualimeter, G., *Ficha técnica do equipamento Gabotack*. Gabo Qualimeter Testanlagen GmbH.
- [30] Conzatti, L., et al., *Microscopic imaging of rubber compounds*. Rubber Technologist's Handbook, 2001. **2**.
- [31] Rocha, E.C., Lovison, V. M. H., Pierozan, N. J., *Tecnologia de transformação dos elástomeros*. SENAI, Centro Tecnológico de Polímeros, São Leopoldo, 2007.
- [32] Alcantara, A.F.d., R.C.R. Nunes, and L.L. Visconte, *Misturas BR/SBR: propriedades mecânicas em função do modo de preparo*. Polímeros, 2004. **14**: p. 279-282.
- [33] Junior, H.M.A., Nunes, R. C., Visconte, L. L., *Misturas NR/SBR: influência da composição e do modo de preparação sobre propriedades mecânicas e reométricas*. Polímeros, 2010. **20**: p. 01-05.
- [34] Rocha, E.C., *Tecnologia de transformação dos elastômeros*. 1^a ed. 2003: Centro Tecnológico de Polímeros (SENAI).
- [35] Lindenmuth, B., *An overview of tire technology*. The pneumatic tire, 2006. **1**: p. 13136.
- [36] Sandstrom, P.H., *Rubber containing starch reinforcement and tire having component thereof*. 2002, Google Patents.
- [37] Sandstrom, P.H., *Rubber composition and tire with component of diene-based elastomer composition with corncob granule dispersion*. 2007, Google Patents.

- [38] Gent, A.N., *Engineering with rubber: how to design rubber components*. 2001: Carl Hanser Verlag GmbH Co KG.
- [39] Dick, J.S., *How to improve rubber compounds: 1800 experimental ideas for problem solving*. 2004, USA: Hanser Gardner Publications.
- [40] Pierozan, N.a.V.M., *Tecnologia de Transformações dos Elastômeros*. Centro Tecnológico de Polímeros SENAI CETEPO: São Leopoldo, 2003. **2^a**.
- [41] Canevarolo, S., *Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*, ed. 1^a. 2002.
- [42] Leblanc, J.L., *Filled polymers: science and industrial applications*. 2009: CRC Press.
- [43] Silvia, I., *Desenvolvimento de formulação de compostos elastoméricos*. São Leopoldo: SENAI-CETEPO, Centro Tecnológico de Polímeros, 2005.
- [44] Mark, J.E., Eрман, B., Eirich, F. R., *The Science and technology of Rubber*. Elsevier Academic Press, San Diego, CA, 2005. **3^a**.
- [45] Grison, E.C., Becker, E., Sartori, A., *Borrachas e seus aditivos. Componentes, influências e segredos*. Porto Alegre: Ed. Letra & Vida, 2010.
- [46] Garbim, V.J., *Borracha Natural: Características, Compostos e Aplicações*. Elastotec Indústria e Comércio de Artefatos de Borracha LTDA: p. 25.
- [47] Lattimer, R.P., Hooser, E. R., Diem, H. E., Rhee, C. K., *Analytical characterization of tackifying resins*. Rubber Chemistry and Technology, 1982. **55**(2): p. 442-455.
- [48] Carli, L.N., et al., *Development and characterization of composites with ground elastomeric vulcanized scraps as filler*. Materials Science and Engineering: C, 2009. **29**(2): p. 383-386.
- [49] Bizi, C.M.P., *Efeito das condições de processamento e da adição de borracha trans-poliocetenileno nas propriedades de blendas de borracha natural/estireno butadieno*. 2007, Universidade de São Paulo.
- [50] Hofmann, W., *Rubber technology handbook*. 1989.
- [51] Nagdi, K., *Manuale della Gomma*, in *Rubberpedia, Portal da Indústria de Borracha*. 1987, Tecniche Nuove. Disponível em: <<http://www.rubberpedia.com/borrachas/borracha-butadieno-estireno.php>> Acesso em dezembro, 2021.
- [52] Morton, M., *Rubber Technology*, in *Rubberpedia, Portal da Indústria de Borracha*. 1989, Van Nostrand Reinhold. Disponível em: <<http://www.rubberpedia.com/borrachas/borracha-butadieno-estireno.php>> Acesso em dezembro, 2021.

- [53] Barlow, F.W., *Rubber Compounding - Principles, Methods and Technics*, in *Rubberpedia, Portal da Indústria de Borracha*. 1988, Marcel Dekker. Disponível em: <<http://www.rubberpedia.com/borrachas/borracha-butadieno-estireno.php>> Acesso em dezembro, 2021.
- [54] Akiba, M., Hashim, A. S., *Vulcanization and crosslinking in elastomers*. Progress in polymer science, 1997. **22**(3): p. 475-521.
- [55] Costa, H.M.D., Visconte, L. L. Y., Nunes, R. C. R., Furtado, C. R. G., *Aspectos históricos da vulcanização*. Polímeros, 2003. **13**: p. 125-129.
- [56] Mariano, R.M., Visconte, L. L. Y., Oliveira, M. R. L., Rubinger, M. M. M., *Avaliação de bis (4-metilfenilditiocarbimato) zincato (II) de tetrabutilamônio como acelerador em composições de borracha natural*. Polímeros, 2008. **18**(4): p. 297-301.
- [57] Joseph, A.M., George, B. M., K. N., Alex, R., *Current status of sulphur vulcanization and devulcanization chemistry: Process of vulcanization*. Rubber Science, 2015. **28**(1): p. 82-121.
- [58] Caetano, M.J.L., *Sistemas de Vulcanização com Enxofre*. CT Borracha. Disponível em: <<https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/formulacao/sistemas-de-vulcanizacao-com-enxofre/>>. Acesso em dezembro, 2021.
- [59] Garvey Jr, B.S., Yochum, D. W., Morschauer, C. A., *Accelerator Compounding. Heat History and Compounding*. Rubber Chemistry and Technology, 1953. **26**(4): p. 919-934.
- [60] Ray, P., *Polymer Cross-Linking*. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 2011.
- [61] Coran, A.Y., *Vulcanization*. Academic Press. Longboat Key, Florida, 1994. **2^a**.
- [62] Gehman, S.D., *Network chain distribution and strength of vulcanizates*. Rubber chemistry and technology, 1969. **42**(3): p. 659-665.
- [63] Vallat, M.F., Ruch, F., David, M. O., *A structural study of EPDM networks—the influence of the crosslinking mode on their microscopic structure*. European polymer journal, 2004. **40**(7): p. 1575-1586.
- [64] Fan, R., Zhang, Y., Huang, C., Zhang, Y., Fan, Y., Sun, K., *Effect of crosslink structures on dynamic mechanical properties of natural rubber vulcanizates under different aging conditions*. Journal of Applied Polymer Science, 2001. **81**(3): p. 710-718.
- [65] Morrison, N.J., Porter, M., *Temperature effects on the stability of intermediates and crosslinks in sulfur vulcanization*. Rubber chemistry and technology, 1984. **57**(1): p. 63-85.

- [66] Case, L.C., *Branching in polymers. I. Network defects*. Journal of Polymer Science, 1960. **45**(146): p. 397-404.
- [67] Oliveira, M.A.D.S., et al., *Influência do método de vulcanização nas propriedades mecânicas e na densidade de ligações cruzadas da borracha natural*. Polímeros Ciência e Tecnologia, 2016. **26**: p. 43-48.
- [68] Silvestre, C., Cimmino, S., Lin, J. S., *Structure, morphology, and crystallization process of isotactic polypropylene/hydrogenated hydrocarbon resin blends*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2004. **42**(18): p. 3368-3379.
- [69] Mildenberg, R., M. Zander, and G. Collin, *Hydrocarbon resins*. 2008: John Wiley & Sons.
- [70] Woods, R., et al., *Assessing the aquatic hazard of commercial hydrocarbon resins*. Ecotoxicology and environmental safety, 2007. **66**(2): p. 159-168.
- [71] Faria, T.D.M., *Adesivo de borracha termoplástica reforçado com nanoargila*. Universidade Estadual de Campinas, 2008.
- [72] *Resinas Fenólicas*. Ciência e Tecnologia da Borracha (CTB). Disponível em: <<https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/materias-primas/agentes-de-pegajosidade/tipos-agentes-de-pegajosidade/resinas-fenolicas/>>. Acesso em outubro, 2021.
- [73] Medeiros, W.M.T.Q.d., *Síntese e caracterização de complexo tetranuclear de cobre com o ligante resorcinareno*. 2014, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- [74] Bhattacharyya, S.K., et al., *Application of the resin derived from the native EUPHORBIA CADUCIFOLIA HAINES as multifunctional additive in filled natural rubber compounds*. Rubber Chemistry and Technology, 2017. **90**(3): p. 429-444.
- [75] *Resinas de Petróleo, C9*. Ciência e Tecnologia da Borracha (CTB). Disponível em: <<https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/materias-primas/agentes-de-pegajosidade/tipos-agentes-de-pegajosidade/resinas-petroleo-aromaticas/>>. Acesso em outubro, 2021.
- [76] Ryu, D.Y. and J.K. Kim, *The aromatic hydrocarbon resins with various hydrogenation degrees Part 2. The adhesion and viscoelastic properties of the mixtures of resins and block copolymers*. Polymer, 2000. **41**(14): p. 5207-5218.
- [77] *Resinas de Cumarona-Indeno*. Ciência e Tecnologia da Borracha (CTB). Disponível em: <<https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/materias-primas/agentes-de-pegajosidade/tipos-agentes-de-pegajosidade/resinas-de-cumarona-indeno/>>. Acesso em outubro, 2021.

- [78] Maiti, S., S.S. Ray, and A.K. Kundu, *Rosin: a renewable resource for polymers and polymer chemicals*. Progress in polymer science, 1989. **14**(3): p. 297-338.
- [79] Chen, G.-F., *Developments in the field of rosin chemistry and its implications in coatings*. Progress in organic coatings, 1992. **20**(2): p. 139-167.
- [80] Silverstein, R.M., F.X. Webster, and D.J. Kiemle, *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*, in *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 2007. p. 490-490.
- [81] Hatakeyama, T. and F. Quinn, *Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science*. 1999: [sl].
- [82] *American Society for Testing and Materials (ASTM)*. *ASTM D 5289: Standard test method for rubber property - vulcanization using rotorless cure meters*. 2012.
- [83] Guerra, B.B., C.R. Furtado, and F. Coutinho, *Avaliação reológica de elastômeros e suas composições*. Polímeros, 2004. **14**(4): p. 289-294.
- [84] Lovison, V., E. Rocha, and N. Pierozan, *Tecnologia de transformação dos elástomeros*. SENAI, Centro Tecnológico de Polímeros, São Leopoldo, 2003.
- [85] LOVISON, V.M., K.J. BRITO, and G.d.S. PACHECO, *Metrologia e ensaios básicos na indústria da borracha*. São Leopoldo: Centro Tecnológico de Polímeros SENAI, 2003.
- [86] Ray, P., *Polymer Cross-Linking*. John Wiley & Sons, Inc. Bhavnagar, India, 2011.
- [87] *American Society for Testing and Materials (ASTM)*. *ASTM D 1646: Standard test method for rubber viscosity, stress relaxation, and pre vulcanization characteristics (Mooney Viscometer)*. 2007.
- [88] Flory, P.J., *Principles of polymer chemistry*. 1953: Cornell university press.
- [89] Brandrup, J., E. Immergut, and E. Grulke, *Polymer Handbook Wiley*. New York, VII/519, 1989.
- [90] Bilgili, E., H. Arastoopour, and B. Bernstein, *Pulverization of rubber granulates using the solid state shear extrusion process: Part II. Powder characterization*. Powder Technology, 2001. **115**(3): p. 277-289.
- [91] *American Society for Testing and Materials (ASTM)*. *ASTM D 297: Standard test method for rubber products - chemical analysis*. 2013.
- [92] *American Society for Testing and Materials (ASTM)*. *ASTM D 2240: Standard test method for rubber property - durometer hardness*. 2005.
- [93] Dick, J., *Rubber Technology Compounding and Testing for Performance, 311-312*, Hanser Gardner Publication. Inc, Cincinnati, USA, 2009.

- [94] *International Organization for Standardization (ISO). DIN ISO 4649: Rubber, vulcanized or thermoplastic - Determination of abrasion resistance using a rotating cylindrical drum device.* 2010.
- [95] *American Society for Testing and Materials (ASTM). ASTM D 624: Standard test method for tear strength of conventional vulcanized rubber and thermoplastic elastomers.* 2000.
- [96] *American Society for Testing and Materials (ASTM). ASTM D 412: Standard test method for vulcanized rubber and thermoplastic elastomers tension.* 2006.
- [97] Canevarolo Jr, S.V., *Técnicas de caracterização de polímeros.* Artliber, São Paulo, 2004. **430**(2004).
- [98] Levy, F.N., Pardini, L. C., *Compósitos estruturais: Ciência e tecnologia*, ed. 1^a. 2006, São Paulo: Editora Edgar Blücher.
- [99] *American Society for Testing and Materials (ASTM). ASTM D 3418: Standard test methods for transition temperatures and enthalpies of fusion and crystallization of polymers by differential scanning calorimetry.* 2008.
- [100] Petrović, Z.S., et al., *Soybean oil plasticizers as replacement of petroleum oil in rubber.* Rubber chemistry and technology, 2013. **86**(2): p. 233-249.
- [101] Ionashiro, M., *Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial.* Araraquara, SP, 2004.
- [102] Haines, P.J., *Principles of thermal analysis and calorimetry.* GlaxoSmithKline, Harlow, UK.
- [103] Pavia, D., et al., *Introduction to spectroscopy, 153.* Cengage Learning. Ainaara López Maestresalas, 2008.
- [104] D'OCA, C.D.R.M., *Ferramentas espectroscópicas na análise de compostos orgânicos.* 2021: Inter Saberes.
- [105] Özbay, N., et al., *Biocrude from biomass: pyrolysis of cottonseed cake.* Renewable Energy, 2001. **24**(3-4): p. 615-625.
- [106] MOTHÉ, C.G., et al., *Reologia e reometria—fundamentos teóricos e práticos.* São Paulo: Editora Artliber, 2006.
- [107] Robe, G., *Composition - "Performance Relationships for hydrocarbon tackifiers in common adhesive system.* Latincoat, 2008. **4**.
- [108] *Viscosidade e Reologia: Noções Básicas*, Braseq, Editor. 2010.
- [109] Nabil, H., H. Ismail, and A. Azura, *Optimization of accelerators on curing characteristics, tensile, and dynamic mechanical properties of (natural*

- rubber)/(recycled ethylene-propylene-diene-monomer) blends*. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2015. **21**(2): p. 79-88.
- [110] Braum, M.V., *Melhoria da interação polímero-carga através do uso de borracha de polibutadieno epoxidada*. 2006.
- [111] Choi, S.-S., *Influence of storage time and temperature and silane coupling agent on bound rubber formation in filled styrene-butadiene rubber compounds*. Polymer Testing, 2002. **21**(2): p. 201-208.
- [112] Felippi, M., *Indústria de artefatos de borracha*. Dissertação (Engenharia Química) - Universidade de Caxias do Sul, 1988.
- [113] Kraton, P., *Copolímeros estirênicos em bloco de isopreno butadieno (SIBS) aumentam o desempenho de rótulos PSA*. 2006: Houston.
- [114] *Adhesives & Sealants Industry: "The rheology of Hot Melt"*. 2003, Anton Paar: United States.
- [115] Veiga, V.D.A., *Influência da combinação sílica/negro de fumo e das etapas de processamento no desempenho de bandas de rodagem de pneu de carga*. 2015.
- [116] Quaiatti, M.A., *Utilização de Elastômeros Termoplásticos no Segmento de Adesivos Sensíveis à Pressão (PSA)*. 2005, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Brasil.
- [117] Callister, J., William, D., *"Estrutura dos polímeros / Características, aplicações e processamento dos polímeros"*. 7 ed. Cap. 4 e 15, ed. 7. 2008, Usa: Ltc.