

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

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA MISTURA DE ELASTÔMEROS NAS
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E MECÂNICAS DE FORMULAÇÕES
ELASTOMÉRICAS

DAIANE OMIZZOLLO NEGRI

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

CAXIAS DO SUL
2023

DAIANE OMIZZOLLO NEGRI

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA MISTURA DE ELASTÔMEROS NAS
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E MECÂNICAS DE FORMULAÇÕES
ELASTOMÉRICAS

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 Profa. Dra. Janaina da Silva Crespo, co-orientação da Dra. Suélen Moresco.

Caxias do Sul, 2023

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

N386a Negri, Daiane Omizzollo

Avaliação da influência da mistura de elastômeros nas propriedades físico-químicas e mecânicas de formulações elastoméricas [recurso eletrônico] / Daiane Omizzollo Negri. – 2023.

Dados eletrônicos.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2023.

Orientação: Janaina da Silva Crespo.

Coorientação: Suélen Moresco.

Modo de acesso: World Wide Web

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

1. Ciência dos materiais. 2. Materiais - Testes. 3. Polímeros. 4. Elastômeros. I. Crespo, Janaina da Silva, orient. II. Moresco, Suélen, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 620.1

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Ana Guimarães Pereira - CRB 10/1460

**“AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA MISTURA DE ELASTÔMEROS NAS
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E MECÂNICAS DE FORMULAÇÕES
ELASTOMÉRICAS”**

DAIANE OMIZZOLLO NEGRI

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em 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 de Materiais.

Caxias do Sul, 29 de junho de 2023.

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Janaina da Silva Crespo (UCS)

Orientadora

Dra. Suélen Moresco (Vipal Borrachas S.A.)

Co-orientadora

Profa. Dra. Jadna Catafesta (UCS)

Dra. Gelsa Carpenedo (Vipal Borrachas S.A.)

Profa. Dra. Nayrim Brizuela Guerra (UNESP)

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

Congresso: *II ENCUENTRO DE INVESTIGADORES EN CIENCIA DE MATERIALES – 2023*

Título: **INFLUÊNCIA DA MISTURA DE ELASTÔMEROS NAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DE FORMULAÇÕES ELASTOMÉRICAS.**

Autores: Daiane Omizzollo Negri, Janaina S. Crespo e Suélen Moresco.

Artigo submetido

Proposta de revista: MRS Advances.

Proposta de título: **INFLUENCE OF ELASTOMERS MIXTURE ON THE PHYSICAL-CHEMICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF ELASTOMERIC FORMULATIONS.**

Autores: Daiane Omizzollo Negri, Nayrim Brizuela Guerra, Marcelo Giovanela, Suélen Moresco, Janaina da Silva Crespo.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por estar presente em todos os momentos, me guiando e iluminando o caminho, me ajudando a superar todos os momentos de dificuldade.

À querida orientadora, Profa. Dra. Janaina da Silva Crespo, pelo incentivo, apoio, amizade, paciência e compreensão na orientação deste trabalho. E por todos os ensinamentos e contribuições para a minha formação.

À amada coorientadora Dra. Suélen Moresco, minha inspiração! Muito obrigada por acreditar em mim e por todo o carinho, amizade, compreensão, tempo e paciência dedicados nesta jornada. Gratidão por tudo.

À empresa Vipal Borrachas S.A. e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade de Caxias do Sul, por possibilitar o desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas dos laboratórios do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento pelo apoio e ajuda na execução dos testes deste trabalho.

À CAPES pelo auxílio financeiro concedido.

Ao meu amado avó Olivo Omizzollo (*in memoriam*), que está sempre no meu coração, por todo o amor e por ter sido meu maior exemplo de honestidade, humildade e empatia.

A minha amada avó Clarinda Carbonera Omizzollo, meu grande exemplo de força, coragem e fé! Obrigada por toda a dedicação e amor, e por ser o alicerce da nossa família.

Minha amada mãe Elenice Angela Omizzollo, a minha maior incentivadora! Obrigada pelo amor e apoio incondicional em todos os momentos da minha vida e pelo suporte para a realização dos meus sonhos.

Aos meus amados irmãos, Tiago Omizzollo Negri e Marcos Omizzollo Negri, pelo amor, companheirismo e cumplicidade e por sempre estarem comigo em todos os momentos.

“Seja qual for o seu sonho, comece. Ousadia
tem genialidade, poder e magia.”
(Johann Goethe)

RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo avaliar a influência da mistura de diferentes polímeros como a borracha natural ((poli(*cis*-2-metil-buta-1,4-dieno)) (NR), copolímero de estireno-butadieno (poli(buta-1,3-dieno-co-estireno)) (SBR) e polibutadieno (poli(*cis*-buta-1,4-dieno)) (BR), nas propriedades físico-químicas e mecânicas de formulações elastoméricas. Foram preparadas seis formulações, variando-se os polímeros utilizados, e realizando diferentes misturas entre eles. As formulações não vulcanizadas foram caracterizadas através de ensaios reométricos e reológicos. As formulações vulcanizadas foram avaliadas em relação às propriedades de dispersão, calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise térmica dinâmico-mecânica (DMA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), resistência à tração e ao rasgamento antes e após o envelhecimento acelerado em estufa, desgaste por abrasão, dureza, resiliência e inchamento em solvente antes e após envelhecimento. Os resultados obtidos foram avaliados comparativamente entre as formulações desenvolvidas. Os resultados de temperatura de transição vítrea (T_g) obtidos, indicam que as blendas elastoméricas NR/SBR e SBR/BR são imiscíveis, e que a blenda NR/BR é miscível. A blenda com NR/SBR apresentou melhores resultados de resistência à tração e ao rasgamento. No teste de desgaste por abrasão, a blenda com SBR/BR apresentou o melhor desempenho. No envelhecimento acelerado em estufa, a blenda elastomérica de SBR/BR apresentou os melhores resultados de retenção das propriedades de resistência à tração, enquanto a blenda com NR/BR apresentou melhor retenção na propriedade de resistência ao rasgamento. Para o teste de inchamento em solvente a blenda polimérica SBR/BR apresentou menor percentual de inchamento, e conseqüentemente uma maior quantidade de ligações cruzadas. Os resultados obtidos indicam que tanto a miscibilidade quanto a imiscibilidade que foram apresentadas pelas blendas estudadas não influenciaram nos resultados das propriedades avaliadas, visto que as blendas apresentaram resultados intermediários aos seus respectivos polímeros puros.

Palavras-chave: polímeros, blendas poliméricas, formulações, miscibilidade, propriedades.

ABSTRACT

This study aimed to evaluate the influence of the mixture of different polymers such as natural rubber ((poly(cis-2-methyl-but-1,4-diene)) (NR), styrene-butadiene copolymer (poly(buta-1,3-diene-co-styrene)) (SBR) and polybutadiene (poly(cis-but-1,4-diene)) (BR), on the physicochemical and mechanical properties of elastomeric formulations. Six formulations were performed, varying the polymers used, and making different mixtures between them. The unvulcanized formulations were characterized by rheometric and rheological tests. The vulcanized formulations were evaluated by dispersion properties, differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical thermal analysis (DMA), scanning electron microscopy (MEV), tensile and tear strength (before and after accelerated aging), abrasion wear, hardness, resilience and swelling in solvent (before and after aging). The results obtained were compared between the formulations developed. The glass transition temperature (T_g) results obtained indicate that the NR/SBR and SBR/BR elastomeric blends are immiscible, and the NR/BR blend is miscible. The formulation with NR/SBR showed better results in terms of tensile and tear strength. In the abrasion wear test, the SBR/BR formulation showed the best performance. After the accelerated aging the SBR/BR formulation showed the best results of tensile strength properties, while the NR/BR formulation showed better results of tear resistance. For the solvent swelling test, the SBR/BR formulation showed a lower percentage of swelling and, consequently a higher amount of crosslinking. The results obtained indicate the both the miscibility and the immiscibility presented by the studied blends did not influence the results of the evaluated properties, since the blends presented intermediate results to their respective pure polymers.

Keywords: polymers, polymer blends, formulations, miscibility, properties.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Unidade de repetição da NR. Adaptado de ¹	20
Figura 2 - Unidade de repetição do SBR. Adaptado de ¹	21
Figura 3 - Unidade de repetição do BR. Adaptado de ²	22
Figura 4 - Classificação de cargas, de acordo com o tamanho médio de partículas. Adaptado de ³	23
Figura 5 - Representação esquemática de ligações cruzadas entre cadeias por pontes de enxofre. Adaptado de ⁴	28
Figura 6 - Propriedades do vulcanizado em função da densidade de ligações cruzadas. Adaptado de ⁴	30
Figura 7 - Fluxograma do processo de mistura e caracterização.....	33
Figura 8 - Propriedades reométricas das formulações desenvolvidas com NR, SBR, BR, NR/SBR, NR/BR e SBR/BR: M_L , M_H e Viscosidade Mooney.....	41
Figura 9 - Propriedades reométricas das formulações desenvolvidas com NR, SBR, BR, NR/SBR, NR/BR e SBR/BR: t_{s2} e t_{90}	44
Figura 10 - Micrografias SEM-FG dos polímeros puros (a) NR, (b) SBR e (c) BR e das blendas poliméricas (d) NR/SBR, (e) NR/BR e (f) SBR/BR.....	48
Figura 11 - Propriedades de resistência à tração das formulações desenvolvidas com NR, SBR, BR, NR/SBR, NR/BR e SBR/BR.....	49
Figura 12 - Propriedades físico-mecânicas das composições com NR, SBR, BR, NR/SBR, NR/BR e SBR/BR: desgaste por abrasão, resistência ao rasgamento e dureza.....	51
Figura 13 - Retenção das propriedades mecânicas das formulações desenvolvidas com NR, SBR e BR após 72h de exposição ao envelhecimento acelerado.....	55
Figura 14 - Resultados para o teste de inchamento em solvente das formulações desenvolvidas com NR, SBR e BR.....	57

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Estrutura e propriedades dos vulcanizados a partir dos três sistemas de vulcanização por enxofre. Adaptado de ⁵	26
Tabela 2 - Formulações desenvolvidas.....	32
Tabela 3 - Delta Torque.....	43
Tabela 4 - Resultados de dispersão.....	46
Tabela 5 - Resultados da temperatura de transição vítrea.....	47
Tabela 6 - Resultados de propriedades experimentais e propriedades calculadas obtidos para as formulações desenvolvidas com NR, SBR e BR.....	53
Tabela 7 - Resultados de resiliência obtidos para as formulações desenvolvidas com NR, SBR e BR.....	54

SIGLAS E ABREVIATURAS

ASTM	American Society for Testing and Materials Standards
BR	Polibutadieno (poli(<i>cis</i> -buta-1,4-dieno))
C	Carbono
CBS	<i>N</i> -ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida
CZ	Ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida
DIN	Deutsches Institut fur Normung
DMA	Análise dinâmico-mecânica
DPG	1,3-difenilguanidina
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EPDM	Copolímero de etileno-propileno-dieno (poli(eteno-co-propeno-co-dieno))
IR	Borracha de Poliisopreno
MBT	2-mercaptobenzotiazol
MBTS	Dissulfeto de 2,2-dibenzotiazol
M _H	Torque máximo
M _L	Torque mínimo
MPa	Megapascal
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NR	Borracha natural ((poli(<i>cis</i> -2-metil-buta-1,4-dieno))
O ₂	Oxigênio
S	Perda de massa média da borracha padrão
S _o	Perda de massa nominal da borracha padrão
P _{final}	Propriedade após o envelhecimento
P _{inicial}	Propriedade antes do envelhecimento
phr	Partes por cem de borracha
S	Enxofre
SBR	Copolímero de estireno-butadieno (poli(buta-1,3-dieno-co-estireno))
T _g	Temperatura de transição vítrea
t ₉₀	Tempo ótimo de vulcanização
TBBS	<i>N-t</i> -butil-2-benzotiazolsulfenamida
TMTD	Dissulfeto de tetrametiltiuram
TMTM	Monossulfeto de tetrametiltiuram

t_{s2}	Tempo de segurança de processo
UV	Radiação ultravioleta
ZDBC	Di- <i>N</i> -butil ditiocarbamato de zinco
ZnO	Óxido de Zinco
ρ	Densidade da amostra
ΔM	Delta Torque
Δm	Perda de massa da amostra
ΔV	Perda por abrasão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	18
2.1	OBJETIVO GERAL	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	FORMULAÇÃO	19
3.1.1	Polímeros	19
3.1.2	Cargas	23
3.1.3	Plastificantes	24
3.1.4	Agentes estabilizantes	24
3.1.5	Agentes de vulcanização	25
3.2	MISTURAS ELASTOMÉRICAS	26
3.3	VULCANIZAÇÃO	27
3.3.1	Ligações Cruzadas	29
4	MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1	MATÉRIAS PRIMAS	31
4.2	PREPARAÇÃO DAS FORMULAÇÕES	31
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES NÃO VULCANIZADAS	33
4.3.1	Reometria	34
4.3.2	Viscosidade Mooney	34
4.4	CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	35
4.5	CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES VULCANIZADAS	35
4.5.1	Dispersão	35
4.5.2	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	35
4.5.3	Análise térmica dinâmico-mecânica (DMA)	36
4.5.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	36
4.5.5	Resistência à tração	37
4.5.6	Desgaste por abrasão	37
4.5.7	Resistência ao rasgamento	37
4.5.8	Dureza	38
4.5.9	Propriedades estimadas “versus” propriedades obtidas	38

4.5.10	Resiliência.....	38
4.5.11	Envelhecimento acelerado em estufa	39
4.5.12	Inchamento em Solvente	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES NÃO VULCANIZADAS	41
5.1.1	Propriedades Reométricas e Reológicas	41
5.2	CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES VULCANIZADAS	45
5.2.1	Dispersão	45
5.2.2	Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e Análise térmica dinâmico- mecânica (DMA).....	46
5.2.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	48
5.2.4	Resistência à tração	49
5.2.5	Desgaste por abrasão, resistência ao rasgamento e dureza	50
5.2.6	Propriedades estimadas “ <i>versus</i> ” propriedades obtidas.....	52
5.2.7	Resiliência.....	53
5.2.8	Envelhecimento acelerado em estufa	54
5.2.9	Inchamento em solvente.....	56
6	CONCLUSÃO	59
7	REFERÊNCIAS	60

1 INTRODUÇÃO

Aplicações de artefatos de borracha normalmente necessitam de um conjunto de propriedades que não podem ser proporcionadas por um único elastômero, sendo então, necessário, utilizar misturas de dois ou mais polímeros. Os demais ingredientes que geralmente são adicionados, distribuem-se de modo diferente dependendo de sua afinidade com cada uma das borrachas. Em cada fase elastomérica, o grau de dispersão de cada um dos ingredientes utilizados irá afetar a velocidade e o grau de vulcanização, gerando consequências sobre o desempenho do composto final⁶.

Uma formulação elastomérica é definida a partir da mistura e do processamento de diferentes ingredientes, onde cada componente que é utilizado durante a mistura contém uma função específica. As propriedades de uma composição elastomérica variam conforme os ingredientes selecionados na formulação, como por exemplo, o polímero base, o tipo de reforço utilizado e também do sistema de reticulação aplicado. Quando existir interesse em certas características e propriedades para uma aplicação específica, alguns aditivos também podem ser incluídos no processo. Em uma formulação, é muito importante considerar quais serão as condições de serviço a qual o artefato será submetido, para que se possa determinar as propriedades de maior relevância^{7; 8}.

As borrachas naturais e sintéticas dificilmente são utilizadas na forma pura. Para que possam apresentar uma aplicação prática, diversos são os ingredientes incorporados, os quais são escolhidos com base no conjunto de propriedades desejadas. Muitas vezes, o uso de somente um elastômero não é suficiente para alcançar os requisitos de desempenho exigidos. Existem três razões principais para que ocorra a mistura de um elastômero a outro: para melhorar as propriedades do elastômero original, melhorar o seu processamento e/ou baixar custos⁶.

A vulcanização de um elastômero é necessária para que ele tenha uma aplicação industrial. O processo de vulcanização consiste em uma reação química que ocorre na presença de calor, onde um aditivo químico reage com um elastômero para transformá-lo de um estado viscoso e com propriedades mecânicas limitadas, para um material firme, com maior elasticidade, resistência à ruptura e dureza. A reação de vulcanização pode ser determinada pelos tipos de agentes de vulcanização, processamento e tempo de aquecimento. A quantidade de ligações cruzadas que são formadas neste processo, influenciam diretamente nas propriedades finais de um artefato^{9; 10}. As ligações cruzadas são ligações covalentes formadas entre duas cadeias poliméricas unidas por força primária, estruturando uma rede tridimensional, sendo considerada um dos principais critérios de caracterização do polímero, visto que

influencia altamente a morfologia e o comportamento físico, químico, mecânico e térmico do mesmo. A formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas ocorre devido ao processo de vulcanização. Estas ligações cruzadas unem as cadeias com o intuito de impedir o deslizamento de umas sobre as outras, restringindo o fluxo viscoso do polímero, ao mesmo tempo que originam a elasticidade em polímeros amorfos. Para que ocorra a quebra deste tipo de ligação é necessário fornecer alta energia que resulta na destruição da cadeia polimérica^{11; 12}.

Existe um grande interesse de pesquisa focado em novos materiais poliméricos obtidos através da mistura de dois ou mais polímeros¹³. A principal característica desse processo é que as propriedades intermediárias em alguns casos, são melhores do que aquelas exibidas por qualquer um dos componentes individuais¹⁴. Grande parte das blendas poliméricas comerciais apresenta morfologia multifásica e, na maioria dos casos, propriedades físicas e mecânicas satisfatórias desses materiais¹⁵. Além disso, algumas modificações em termos de características de processamento, durabilidade e custo podem ser alcançadas por meio da mistura de polímeros¹⁶. O desenvolvimento de blendas tem o intuito de atender a diversos requisitos industriais como a necessidade de facilitar o processamento e ampliar a faixa de propriedades, seja variando o tipo, quantidades relativas ou morfologia de cada componente. Esses materiais podem ser criados para, por exemplo, aliar sua alta resistência mecânica a uma melhor estabilidade dimensional e resistência térmica^{17; 18; 19}.

A indústria de pneumáticos está constantemente em busca de produtos que apresentem alta performance. Uma vez que os polímeros individuais não são capazes de atingir determinadas propriedades, as blendas poliméricas que apresentam diversas vantagens e uma grande variedade de uso, são uma alternativa para obtenção de materiais poliméricos com melhor desempenho e com as mais diversas especificações. Tendo em vista a importância dos polímeros nas formulações elastoméricas, o presente trabalho visa analisar a influência de diferentes misturas de polímeros nas propriedades físico-químicas e mecânicas dessas formulações.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência da mistura de diferentes polímeros como a NR, SBR e BR nas propriedades físico-químicas e mecânicas de formulações elastoméricas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar a mistura de diferentes polímeros como NR, SBR e BR;
- Determinar a miscibilidade dos polímeros nas misturas realizadas;
- Avaliar a influência dos diferentes polímeros nas propriedades reométricas e físico-mecânicas das formulações desenvolvidas;
- Determinar as propriedades das composições elastoméricas antes e após o envelhecimento acelerado em estufa;
- Avaliar a influência dos diferentes polímeros na densidade de ligações cruzadas das composições elastoméricas;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 FORMULAÇÃO

As borrachas, para serem convertidas em materiais úteis do ponto de vista de aplicações, necessitam ser constituídas por uma mistura de variadas matérias primas, naturais e sintéticas, as quais irão lhes conferir as características desejadas. Um composto de borracha é formado a partir de tal mistura, onde cada matéria-prima é escolhida considerando uma finalidade específica^{20; 21}.

A partir da formulação definem-se quais os polímeros e ingredientes serão utilizados para alcançar as propriedades desejadas para uma determinada aplicação, já as propriedades dos produtos projetados serão garantidas através do processo de vulcanização⁹.

Em uma formulação elastomérica, é pertinente considerar quais são as condições de serviço a qual o artefato será submetido, para que seja possível determinar as propriedades de maior importância. As propriedades de dureza, resistência à tração, resistência ao rasgamento, módulo, deformação permanente sob compressão constante, resiliência, resistência à abrasão, resistência ao calor, resistência ao ozônio e a radiação ultravioleta (UV), resistência aos fluídos (água, óleos, combustíveis, solventes), resistência a ácidos e bases, características dielétricas, resistência à chama e impermeabilidade são algumas das propriedades requeridas num composto elastomérico⁷.

As formulações de borracha têm como objetivo garantir ao produto final as propriedades requeridas para que as exigências de uso se satisfaçam, atingir as características necessárias para que os equipamentos disponíveis sejam eficientemente utilizados e alcançar as propriedades e processabilidade desejáveis em baixo custo. Os ingredientes de uma formulação seguem uma ordenação, a qual também será seguida durante o processo de elaboração da mistura. Integram as formulações ingredientes como: elastômeros, cargas, ativadores, agentes de vulcanização, plastificantes e auxiliares de processo. Tais ingredientes são expressos em *phr - per hundred rubber* (partes por cem de borracha)²². Cada ingredientes selecionados para uma mistura desempenham um importante papel, tanto nas propriedades, quanto no custo da formulação²³. A seguir estarão descritas informações detalhadas referentes às matérias-primas utilizadas nas formulações avaliadas neste trabalho.

3.1.1 Polímeros

Diversos tipos de elastômeros apresentam utilidade na indústria da borracha. Entretanto, os compostos à base de NR, SBR e BR e suas misturas são os mais utilizados na indústria de

pneus²⁴. Os elastômeros de uso geral, são polímeros de hidrocarbonetos. Nestes grupos, estão inclusos: borracha de butadieno, borracha de estireno-butadieno e poliisopreno -tanto borracha natural, quanto a sintética (IR). As borrachas “dieno” apresentam insaturações químicas substanciais, o que faz com que a mesmas sejam suscetíveis ao ataque de oxigênio e ozônio²⁵.

A NR é um elastômero de fonte natural, extraído em forma de látex da seringueira *Hevea brasiliensis*, através de uma incisão feita na casca da árvore. Antes da coagulação, o látex é estabilizado com conservantes (por exemplo, amônia, formaldeído, sulfito de sódio) e hidroxilamina, que pode ser acrescentada para produzir NR de viscosidade constante tecnicamente especificada²⁵. Consiste basicamente em unidades estruturais do tipo *cis*-1,4-poliisopreno (Figura 1), apresentando uma longa cadeia polimérica linear e com densidade igual a 0,93 g/cm³ a 20 °C. O isopreno é o nome comum do composto químico 2-metilbuta-1,3-dieno, sendo um elastômero insaturado que possui alta massa molar com larga distribuição e elevada viscosidade^{1; 26}. O polímero da NR contém uma configuração química muito regular, sendo uma cadeia *cis*-poliisoprênica que é importante para a elasticidade da borracha²⁷.

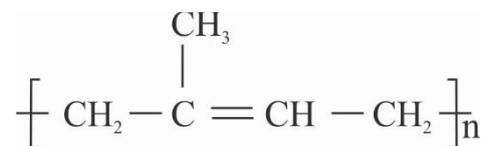


Figura 1 - Unidade de repetição da NR. Adaptado de¹.

A temperatura de transição vítrea (T_g) da NR é de -70 °C. Este elastômero apresenta pequenas quantidades de ácidos graxos e resíduos proteicos que influenciam na vulcanização do enxofre. Devido as suas macromoléculas estarem representadas de forma idêntica (estereoregular), elas se agrupam espontaneamente como cristalitos ao permanecerem em baixa temperatura (em torno de -25 °C). Ela também cristaliza sob tensionamento. De fato, a cristalização induzida por deformação proporciona alta resistência ao polímero, e fornece vulcanizados com alta resistência a deformações severas²⁵.

A NR apresenta alta elasticidade, chegando a atingir alongamento de 900% em relação ao seu comprimento inicial. Por possuir alta insaturação (sítios reativos), requer um alto teor de enxofre (2,5 phr) e uma dosagem baixa de acelerador (1 phr) para obter um bom nível de vulcanização. É compatível com a grande maioria dos elastômeros. Por se degradar com facilidade sob o efeito da luz e do calor, esta é aditivada com agentes de proteção, como antioxidantes e antiozonantes, que garantirão uma maior durabilidade²⁸.

Os compostos que são obtidos de NR apresentam bom processamento, boa resistência a tração, alta resistência mecânica, maior resistência a abrasão e é vulcanizada mais facilmente. Por não resistir a altas temperaturas e nem a solventes ou óleos minerais, é considerada uma borracha de uso geral e com aplicação em pneus, adesivos, peças técnicas, solados, entre outros²².

O SBR, cuja unidade de repetição é apresentada na Figura 2, é considerado o elastômero sintético mais utilizado e com maior volume de produção, é constituído por 23% de estireno e 77% de butadieno. Pode ser sintetizado por polimerização em solução via radicais livres ou por polimerização por solução aniônica²⁵. Possui diversas semelhanças com a NR, embora seja menos elástico e apresente mais homogeneidade. A dosagem normal de enxofre é de 2,0 phr e 1,5 a 2,0 phr de acelerador. A adição de cargas reforçantes em composições de SBR provocam a melhoria das propriedades físico-mecânicas dos produtos²⁸.

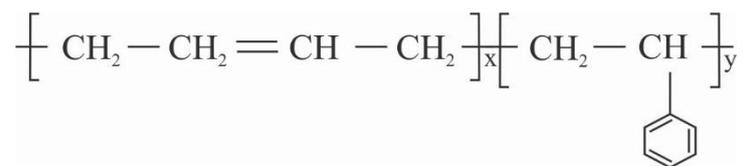


Figura 2 - Unidade de repetição do SBR. Adaptado de¹.

Conforme a rota de obtenção, este polímero pode ser produzido com as unidades de butadieno e estireno dispostas ao acaso; em bloco onde contém maiores segmentos das mesmas unidades repetitivas e enxertado onde se tem cadeias laterais ligadas no esqueleto carbônico principal. Atualmente, os métodos utilizados são as polimerizações em emulsão e solução. Nestas duas rotas o conteúdo de estireno é cerca de 23% sendo que para o SBR polimerizado por emulsão as unidades de butadieno contém a seguinte distribuição: 18% *cis*; 65% *trans* e 17% vinil. Já para a obtenção do SBR através de polimerização em solução, existem maiores proporções de cadeias na configuração *cis* e, conseqüentemente, menores quantidades para as outras formas estruturais²⁹.

A reação em emulsão pode ser preparada de duas formas: a quente ou a frio, sendo a última mais difundida atualmente. A 50 °C, a conversão em polímero acontece de 5% a 6% por hora. A polimerização é interrompida em torno de 75% da conversão, visto que conversões mais altas conduzem a polímeros com propriedades físicas não adequadas. O látex é parcialmente coagulado através da adição de salmoura e então totalmente coagulado com sulfato de potássio diluído, ou sulfato de alumínio. O material coagulado é então lavado, seco

e embalado. O uso de sistemas de iniciação por radicais mais ativos os quais permitem a polimerização à 5 °C, com elevada velocidade de conversão, ocasionou um grande melhoramento na produção de SBR²⁹.

O SBR apresenta maior resistência à abrasão, menor resistência à reversão e melhor resistência à fadiga por flexão. Em seu sistema de cura pode ser utilizado enxofre, doadores de enxofre e sistemas de peróxido, podendo ser aplicado em bandas para pneus de automóveis, motos e caminhões, compostos de talão para pneus, solas de sapato, adesivos, produtos moldados e extrudados¹.

O BR (Figura 3) é considerado o segundo maior polímero produzido globalmente, é o homopolímero do butadieno (C₄H₆) e pode ser sintetizado através da técnica de polimerização em solução¹. É o elastômero mais resiliente, embora possua propriedades mecânicas discretas. Apresenta moderada resistência ao envelhecimento e derivados de petróleo. Após passar pelo processo de vulcanização, apresenta boa resistência a abrasão e alta resiliência²⁸.

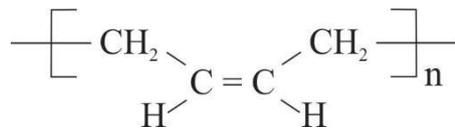


Figura 3 - Unidade de repetição do BR. Adaptado de².

Pode ser sintetizado anionicamente ou via catálise de Ziegler-Natta. A emulsão fria BR produzida por polimerização de radicais livres também está disponível. O BR aniônico, preparado em solvente de hidrocarboneto, possui cerca de 90% de estrutura 1,4 e 10% 1,2 (ou seja, vinil). O teor de vinil pode ser aumentado através da adição de uma amina ou éter como co-solvente durante a polimerização. A estrutura 1,4 é uma mistura aproximadamente igual de *cis* e *trans*. Por consistir em isômeros mistos, o BR preparado aniônico não cristaliza. A emulsão BR contém uma microestrutura majoritariamente *trans* e não cristaliza. Em contrapartida, o produto Ziegler-Natta apresenta um teor de *cis* muito alto e pode cristalizar. A T_g das BRs com baixo teor de vinil é de aproximadamente -100 °C, entre as mais baixas de todas as borrachas, enquanto as com alto teor de vinil pode chegar a 0 °C. Os BRs com baixo teor de vinil são altamente resilientes e normalmente são misturados com SBR, NR e IR para confeccionar bandas de rodagem com boa resistência à abrasão. Ao contrário da NR, é resistente à cisão da

cadeia durante a mastigação³⁰. Entretanto, ao ser utilizada individualmente, o BR normalmente apresenta características ruins de processabilidade e rasgamento³¹.

3.1.2 Cargas

A grande maioria das aplicações dos elastômeros seria impossível sem o caráter reforçador de certas cargas. Uma ampla variedade de minerais em pó pode ser inserida nas formulações elastoméricas, mas nem todos apresentam capacidade de reforço. Nos elastômeros as cargas que oferecem mais capacidade de reforço são os negros de fumo e sílica. A tecnologia de obtenção destas cargas, possibilitam o controle do tamanho de partícula elementar e da estrutura do agregado, o que influencia diretamente no grau de reforço das composições elastoméricas³.

A utilização de cargas é imprescindível para a obtenção de propriedades desejadas aos materiais curados. São materiais incorporados à borracha com o objetivo de aumentar características físicas e mecânicas, transformar propriedades de processo, além de reduzir o custo. Há uma ampla diversidade de cargas que são utilizadas nas formulações elastoméricas e podem ser divididas, conforme seu tamanho, como cargas de reforço, semi-reforçantes e de enchimento, como mostra a Figura 4³.

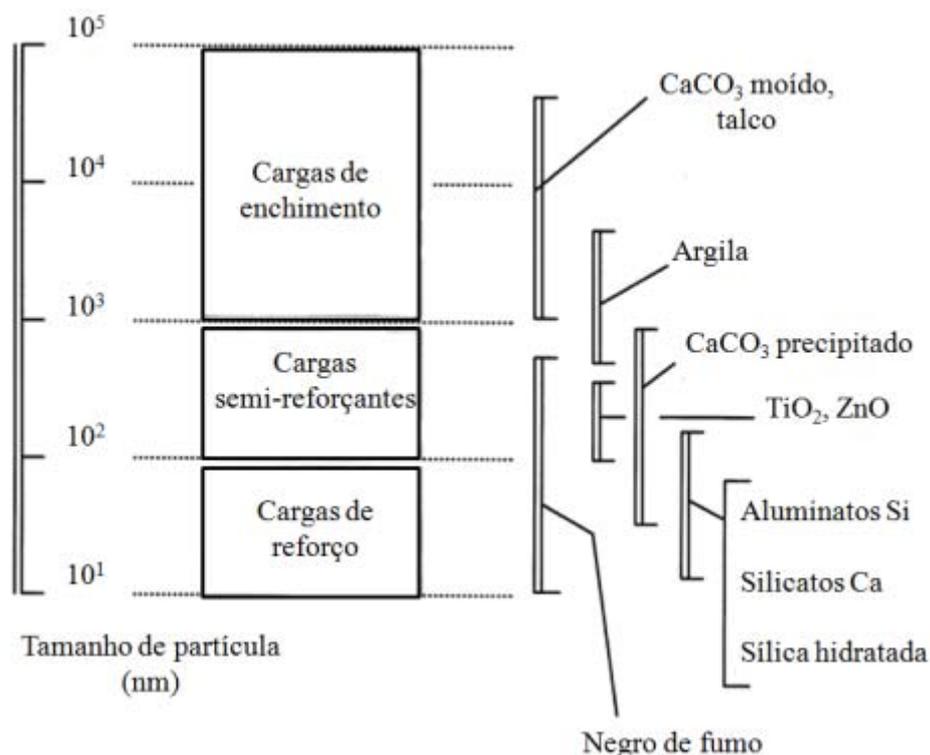


Figura 4 - Classificação de cargas, de acordo com o tamanho médio de partículas. Adaptado de³.

3.1.3 Plastificantes

Os plastificantes são aditivos que tem a capacidade de facilitar a incorporação dos demais componentes, melhorando o escoamento e a flexibilidade, desta forma, são frequentemente utilizados em misturas elastoméricas. Nos elastômeros, são produtos que diminuem o atrito entre as macromoléculas, provocando a redução da viscosidade e facilitando a incorporação de cargas. Além disso, os plastificantes aprimoraram as propriedades físicas da borracha natural e sintética, como a elasticidade, o desempenho em baixa temperatura, vida útil flexível, ocasionando melhorias na resistência à tração e resistência à abrasão^{28; 32; 33}.

Conforme a ação plastificante e sua interação com as borrachas, os plastificantes podem ser classificados em dois grupos: plastificantes primários, que podem dissolver-se na borracha aumentando assim a mobilidade dos segmentos da cadeia e os plastificantes secundários, que praticamente não se dissolvem no elastômero, agindo com um lubrificante entre as cadeias moleculares da borracha³³.

Existe uma série de plastificantes, que modificam as propriedades físicas das composições cruas ou vulcanizadas: óleos minerais, vegetais, ésteres e óleos sintéticos. Os óleos minerais são os mais utilizados nos compostos de borracha, devido a serem compatíveis com diversas borrachas e ao seu baixo custo. Dentro desta classe, destacam-se os óleos: parafínicos, naftênicos e aromáticos^{22; 33}.

3.1.4 Agentes estabilizantes

Os produtos elastoméricos apresentam mudanças consideráveis em suas propriedades físicas e mecânicas devido ao processo de envelhecimento. A eficiência do modo de reticulação não depende somente da composição química do polímero, mas também da presença de aditivos, como agentes estabilizantes, que normalmente são acrescentados com a finalidade de reduzir a degradação excessiva durante a cura em altas temperaturas e também durante o envelhecimento subsequente^{34; 35}.

O início da degradação de composições elastoméricas está sempre relacionado ao rompimento de uma ligação química, o que implica inicialmente na formação de radicais livres, que reagem com o oxigênio formando hidroperóxidos. Portanto, os estabilizantes que agem diretamente na desativação de radicais livres são chamados de “estabilizantes primários”, enquanto os agentes estabilizantes que atuam na desativação ou decomposição de hidroperóxidos são chamados de “estabilizantes secundários”. Os fenóis e as aminas são os aditivos estabilizantes primários que normalmente são mais utilizados^{34; 36; 37}.

A cisão de cadeias ou o rompimento de uma ligação química acontecerá quando a energia localizada nesta determinada ligação química for maior que a energia da ligação. Tal energia pode ser fornecida através de diferentes formas como: luz (fotólise), radiação gama (radiólise), calor (termólise) ou cisalhamento (rompimento mecânico)³⁴. A degradação está relacionada tanto à quebra de ligações sulfídicas, como também à cisão da cadeia elastomérica principal. Em ambos os processos poderá acontecer uma diminuição das propriedades mecânicas de resistência à tração e ao rasgamento³⁸.

3.1.5 Agentes de vulcanização

Os agentes de vulcanização utilizados nos processos elastoméricos são as substâncias responsáveis pela grande transformação que ocorre com os elastômeros, contribuindo para que os mesmos passem de seu estado plástico para o estado elástico²². Na indústria da borracha normalmente utilizam-se extensivamente três agentes de vulcanização: enxofre, doadores de enxofre e peróxidos. Atualmente, a forma mais comum de enxofre que é utilizado nos processos de vulcanização nas indústrias é o enxofre rômico, que não necessita de armazenamento ou manuseio especial. Classificado como o agente de vulcanização mais comum utilizado na cura dos elastômeros insaturados, o enxofre ocasiona à formação de ligações do tipo C-S-C (monossulfídicas), C-S₂-C (dissulfídicas) ou C-S_x-C (polissulfídicas)^{39; 40}. Os sistemas de vulcanização baseados na cura por enxofre são classificados como convencionais, semi-eficientes e eficientes, de acordo com o nível de enxofre e na proporção de acelerador para enxofre⁵.

Os doadores de enxofre são substâncias químicas que contêm enxofre, e a certas temperaturas, decompõem-se liberando considerável quantidade de enxofre. O enxofre é diminuído ao mínimo ou eliminado, quando estes aceleradores são utilizados, devido ao enxofre liberado por tais substâncias causarem a reticulação do elastômero. São utilizados para evitar a migração de enxofre para a superfície dos artefatos. Nas formulações elastoméricas, os doadores de enxofre são adicionados quando se deseja melhor desempenho na resistência térmica dos produtos^{22; 28}.

Os aceleradores exercem um importante papel na vulcanização da borracha. Além de acelerar o processo, também influenciam as propriedades físicas e químicas dos vulcanizados. São substâncias utilizadas para provocar o aumento tanto na taxa de reticulação em compostos de borracha, quanto à densidade de reticulação. O sinergismo é uma característica desses sistemas de aceleração binária. Se uma mistura de aceleradores é sinérgica, seu efeito é sempre

mais forte do que os efeitos dos componentes individuais adicionados. A espécie de elastômero utilizado influenciará na taxa de cura e também na rede de reticulação resultante^{39; 41}.

A classificação dos aceleradores ocorre conforme a sua composição química ou pela sua velocidade de ação na vulcanização. Nas formulações elastoméricas, os aceleradores são selecionados a partir de sua eficiência, levando-se em consideração também o tipo de elastômero utilizado, o tempo de segurança de processo, o tempo de vulcanização requerido, as quantidades de ativadores, a temperatura do processo e a resistência pretendida^{5; 20}.

A Tabela 1 apresenta alguns exemplos de aceleradores que geralmente são mais utilizados nas formulações elastoméricas, e suas classificações quanto à velocidade de cura. Estão apresentados *N,N'*-difetilguanidina (DPG), Dibutilditiocarbamato de zinco (ZDBC), Dissulfeto de tetrametiluram (TMTD), Monossulfeto de tetrametiluram (TMTM), 2-mercaptobenzotiazol (MBT), 2,2'-Ditiobenzotiazol (MBTS), *N*-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS), *N-t*-butil-2-benzotiazolsulfenamida (TBBS)^{28; 42}.

Tabela 1 - Estrutura e propriedades dos vulcanizados a partir dos três sistemas de vulcanização por enxofre. Adaptado de⁵.

Tipo de acelerador	Abreviação	Velocidade de cura
Guanidinas	DPG	Ação lenta
Ditiocarbamatos	ZDBC	Ação muito rápida
Tiurans	TMTD, TMTM	Ação muito rápida
Tiazóis	MBT, MBTS	Ação moderada
Sulfenamidas	CBS, TBBS	Rápida com ação retardada

3.2 MISTURAS ELASTOMÉRICAS

Blendas elastoméricas são amplamente utilizadas nos mais diversos mercados existentes. Podendo-se citar: indústrias de embalagens e automobilísticas, construção civil, aeroespacial e em bens de consumo em geral como alternativa para substituição de outros materiais, seja elevados custos na obtenção deles, pela sua escassez ou simplesmente pelas melhores propriedades apresentadas pelos polímeros em relação aos materiais substituídos. Dessa forma, devido a crescente utilização destes materiais torna-se necessária a transformação de determinadas propriedades para a utilização em algumas aplicações específicas, ocasionando a produção de novos materiais de grande importância do ponto de vista tecnológico⁴³. Ao invés de sintetizar um novo material polimérico, em determinadas situações, as pesquisas são

direcionadas ao estudo de misturas físicas de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros, que resultam em um material que conjuga as propriedades de seus componentes⁴⁴.

Blendas poliméricas são sistemas provenientes da mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros que tem como objetivo atender propriedades desejadas. Para ser considerada uma blenda, os compostos precisam apresentar concentração acima de 2% em massa do segundo componente⁴⁵. A mistura de diferentes tipos de polímeros normalmente envolve a perda de propriedades mecânicas do material, devido principalmente a incompatibilidade entre os polímeros da blenda⁴⁶.

A mistura de diferentes tipos de polímeros frequentemente produz blendas poliméricas miscíveis, imiscíveis ou parcialmente miscíveis. A miscibilidade refere-se com a capacidade de dois ou mais componentes se misturarem em nível molecular, originando uma mistura homogênea. A verificação da miscibilidade pode ser realizada através do número e posição da T_g do material. As blendas imiscíveis apresentam um número de fases relacionado aos seus componentes que apresentam valores de T_g praticamente iguais às dos polímeros individuais. Já as blendas parcialmente miscíveis apresentam valores de T_g relativos aos seus componentes, porém situados entre os valores dos polímeros individuais^{47; 48}. A maior parte das blendas é imiscível, porém através de modificações ou de aditivos, poderá formar sistemas com propriedades úteis, originando blendas compatíveis⁴⁹.

No entanto, misturar dois polímeros imiscíveis é um grande problema, visto que os materiais resultantes podem não apresentar boas propriedades. Estas dificuldades surgem pois não há adesão entre os polímeros, devido à alta tensão superficial entre eles. Um meio de melhorar a interação entre dois polímeros imiscíveis é a adição de um terceiro componente à mistura, chamado de agente compatibilizante, o qual provoca o aumento a adesão entre os polímeros proporcionando melhora nas propriedades mecânicas do material⁵⁰.

As blendas obtidas por meio de polímeros com diferentes propriedades físicas permitem melhorar as propriedades através de uma combinação de cada componente do sistema. Uma das vantagens que as blendas apresentam é a facilidade de ajustar as propriedades às necessidades de uso e são importantes para gerar propriedades mecânicas, químicas ou de barreiras desejadas e melhorar a processabilidade de polímeros⁵¹.

3.3 VULCANIZAÇÃO

É um processo no qual são preparados os materiais elastoméricos, este processo consiste na formação de uma rede molecular, através de um produto químico que liga as macromoléculas

entre si. É considerada uma reação intermolecular, em que se aumenta a força retrativa e após a remoção de forças deformantes, reduz a deformação permanente residual. Sendo assim, este processo provoca o aumento da elasticidade e a redução da plasticidade dos elastômeros. A partir deste processo é possível produzir artefatos de borrachas com grande utilidade, como por exemplo, pneus^{4; 52}.

O processo de vulcanização foi descoberto por Charles Goodyear, em 1841 nos Estados Unidos. Após aproximadamente um ano, Thomas Hancock utilizou o mesmo processo na Inglaterra. Ambos apresentaram patentes, Hancock no ano de 1843 e Goodyear em 1844. A vulcanização da borracha ocasionava melhora nas propriedades químicas e físicas, se comparada ao material não vulcanizado. Em temperaturas mais elevadas, observaram que o material não apresentava mais amolecimento ou o congelamento ao entrar em contato com o frio, tornando assim mais resistente quimicamente^{4; 20}.

Elastômeros vulcanizados são redes formadas através de cadeias de polímeros unidos por ligações cruzadas, cuja resistência à deformação é diretamente proporcional ao número de pontos de interligação. No processo de vulcanização as cadeias de um polímero são transformadas em cadeias poliméricas tridimensionais por meio da união de cadeias independentes por pontes de enxofre. Após este processo, a borracha apresenta boa resistência mecânica, refletindo no aumento do módulo de elasticidade, de resistência à fadiga, dureza e resistência à abrasão⁸. A Figura 5 apresenta o esquema de ligações cruzadas entre cadeias por pontes de enxofre.

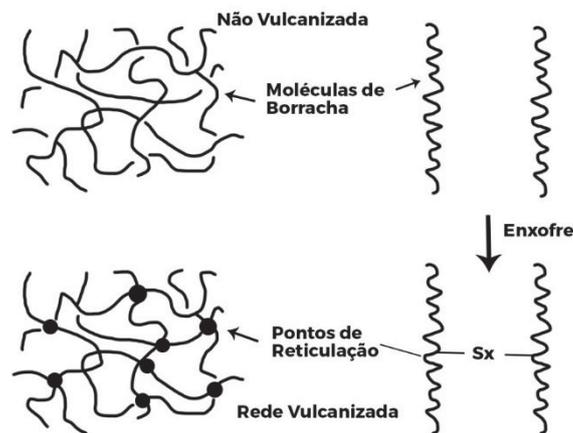


Figura 5 – Representação esquemática de ligações cruzadas entre cadeias por pontes de enxofre. Adaptado de⁴.

3.3.1 Ligações Cruzadas

As ligações cruzadas entre as cadeias de um elastômero são responsáveis pela principal alteração que acontece na microestrutura do material, devido a estas ligações cruzadas formadas entre as macromoléculas do polímero, o composto elastomérico alcança características mecânicas superiores. A finalidade destas ligações é unir as macromoléculas do elastômero, evitando desta forma, que elas escoem umas sobre as outras. O composto elastomérico tem capacidade de suportar tensões associadas a deformações elásticas, podendo retornar a seu estado original, em virtude desta modificação molecular. Agentes de vulcanização, agentes de ativação e aceleradores de processo, são componentes químicos essenciais para a formação das ligações cruzadas em compostos de borracha⁸.

As ligações cruzadas são classificadas como: ligações monossulfídicas (-C-S-C-) ocorrem quando somente um átomo de enxofre liga duas cadeias de carbono, por meio de duas unidades de isopreno, ligações dissulfídicas (-C-S₂-C-) acontecem quando dois átomos de enxofre são capazes de ligar duas cadeias de carbono, através de duas unidades de isopreno. Já as ligações polissulfídicas (-C-S_x-C-) ocorrem quando dois átomos de enxofre, através de duas unidades de isopreno, ligam duas cadeias de carbono. No processo de formação das ligações, a energia utilizada varia de acordo com o tipo de ligações formadas, do mesmo modo, o comportamento que o elastômero apresentará irá variar em função da natureza das ligações cruzadas formadas⁵³.

Quando um número suficiente de ligações cruzadas é formado, a composição elastomérica atinge uma forma fixa, não mais moldável, porém ainda flexível e elástica. As propriedades apresentadas pela borracha vulcanizada dependem principalmente da densidade de ligações cruzadas². Tais propriedades também são afetadas pelo tipo de ligação cruzada formada, pelo tipo de polímero e pelo tipo e quantidade de cargas de reforço⁴. A Figura 6 apresenta as propriedades do vulcanizado de acordo com a densidade de ligações cruzadas.

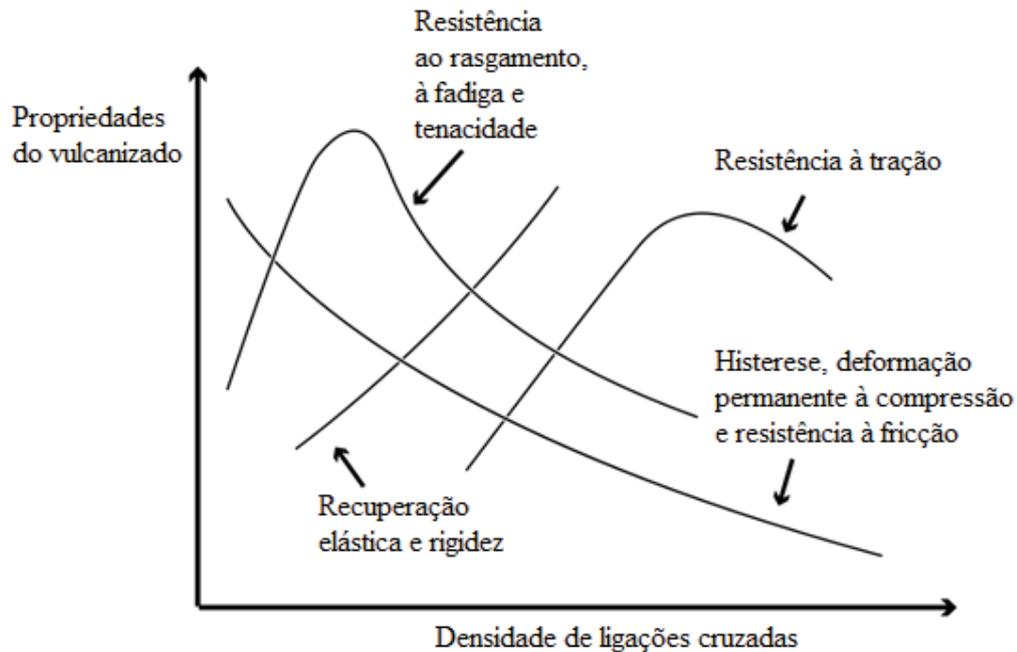


Figura 6 - Propriedades do vulcanizado em função da densidade de ligações cruzadas. Adaptado de⁴.

A natureza e o grau de reticulação de um artefato elastomérico determinarão as propriedades físicas e mecânicas obtidas, tais como dureza, módulos, alongamento na ruptura ou resistência ao rasgamento⁵⁴. A resistência ao rasgamento e a resistência à fadiga, por exemplo, que podem ser relacionados à energia na ruptura, aumentam com pequenos aumentos na densidade de ligações cruzadas, alcançando um resultado máximo em uma densidade de reticulação intermediária. No entanto, após atingir um limite, estas propriedades são reduzidas em consequência da formação de ligações cruzadas adicionais, consideradas excessivas. Isso acontece porque a energia na ruptura é uma propriedade relacionada à histerese, a qual diminui com o aumento da densidade de ligações cruzadas^{4; 55; 56}. As propriedades mecânicas tais como módulo, dureza, elasticidade, tensão e alongamento na ruptura são influenciadas pelo tipo e a densidade de ligações cruzadas das composições elastoméricas. Em sistemas de ligações cruzadas por enxofre, a relaxação de tensão e a elasticidade são melhoradas através do aumento na densidade de ligações cruzadas, enquanto que a resistência ao envelhecimento diminui⁵⁷.

Desta forma, visto a importância das blendas elastoméricas e a ampla utilização destes materiais, este trabalho tem como objetivo avaliar a influência da mistura de diferentes polímeros como a NR, SBR e BR nas propriedades físico-químicas e mecânicas de formulações elastoméricas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir estão descritas as matérias-primas, os métodos e técnicas utilizados neste trabalho para a caracterização das formulações desenvolvidas.

4.1 MATÉRIAS PRIMAS

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

- Óxido de zinco (Nexa Resources), com pureza de 99,5% e área superficial de 5,0 m² g⁻¹;
- ácido dodecanóico (Fontana S/A) obtido do ácido carboxílico animal;
- resina unilene A80 - hidrocarbônica (Brasken);
- borracha natural do tipo GEB-10 NR - (Borrachas Quirino S/A); com viscosidade entre 85 a 100 MU (1+4 a 100°C) e peso molecular de (10⁶g/mol)⁵⁸;
- copolímero de estireno-butadieno - SBR 1502 - (Arlanxeo Brasil S/A); com viscosidade entre 49 a 57 MU (1+4 a 100°C) e peso molecular 385277g/mol;
- polibutadieno BR - (Arlanxeo Brasil S/A) catalisado por neodímio, com 96% de teor de *cis*, 1% de teor de vinil, viscosidade entre 39 a 49 MU (1+4 a 100°C) e peso molecular médio entre 100 - 150 kg/mol;
- negro de fumo N-550 (Aditya Birla), com área superficial entre 38 a 48mg/g;
- acelerador CZ (ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida) (Shandong Yanggo Huatai International Co.), com pureza de 95%;
- acelerador DPG (1,3-difenilguanidina) (Shandong Yanggo Huatai International Co.), com pureza de 96%;
- Enxofre (Phelps), com teor de óleo de 2% e com pureza de 98%.

4.2 PREPARAÇÃO DAS FORMULAÇÕES

As formulações utilizadas neste trabalho foram desenvolvidas a partir de uma formulação padrão, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 - Formulações desenvolvidas

Matérias-primas	Formulações (phr)					
	NR	SBR	BR	NR/SBR	NR/BR	SBR/BR
NR	100	-	-	50	50	-
SBR	-	100	-	50	-	50
BR	-	-	100	-	50	50
NF	60	60	60	60	60	60
ZnO	5	5	5	5	5	5
Ácido dodecanóico	3	3	3	3	3	3
Resina A-80	2	2	2	2	2	2
Acelerador CZ	3	3	3	3	3	3
Acelerador DPG	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Enxofre	2,87	2,87	2,87	2,87	2,87	2,87

NR (borracha natural), SBR (copolímero de estireno-butadieno), BR (polibutadieno), NF (negro de fumo), ZnO (óxido de zinco), CZ (n-ciclohexil-2benzotiazol-sulfenamida), DPG (1,3-difenilguanidina).

Fonte: O autor

O processo de mistura, cujo fluxograma pode ser visualizado na Figura 7, foi realizado inicialmente em um misturador interno (Banbury), marca Copé, em uma quantidade de 1,285 kg por mistura, com velocidade dos rotores de 50 rpm, temperatura de descarga de 150 °C e tempo total por mistura de aproximadamente 130 segundos, onde foram adicionados o polímero, o pó químico e em seguida o negro de fumo.

Posteriormente, foram incorporados os componentes de aceleração (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 e tempo de plastificação de aproximadamente 180 segundos.

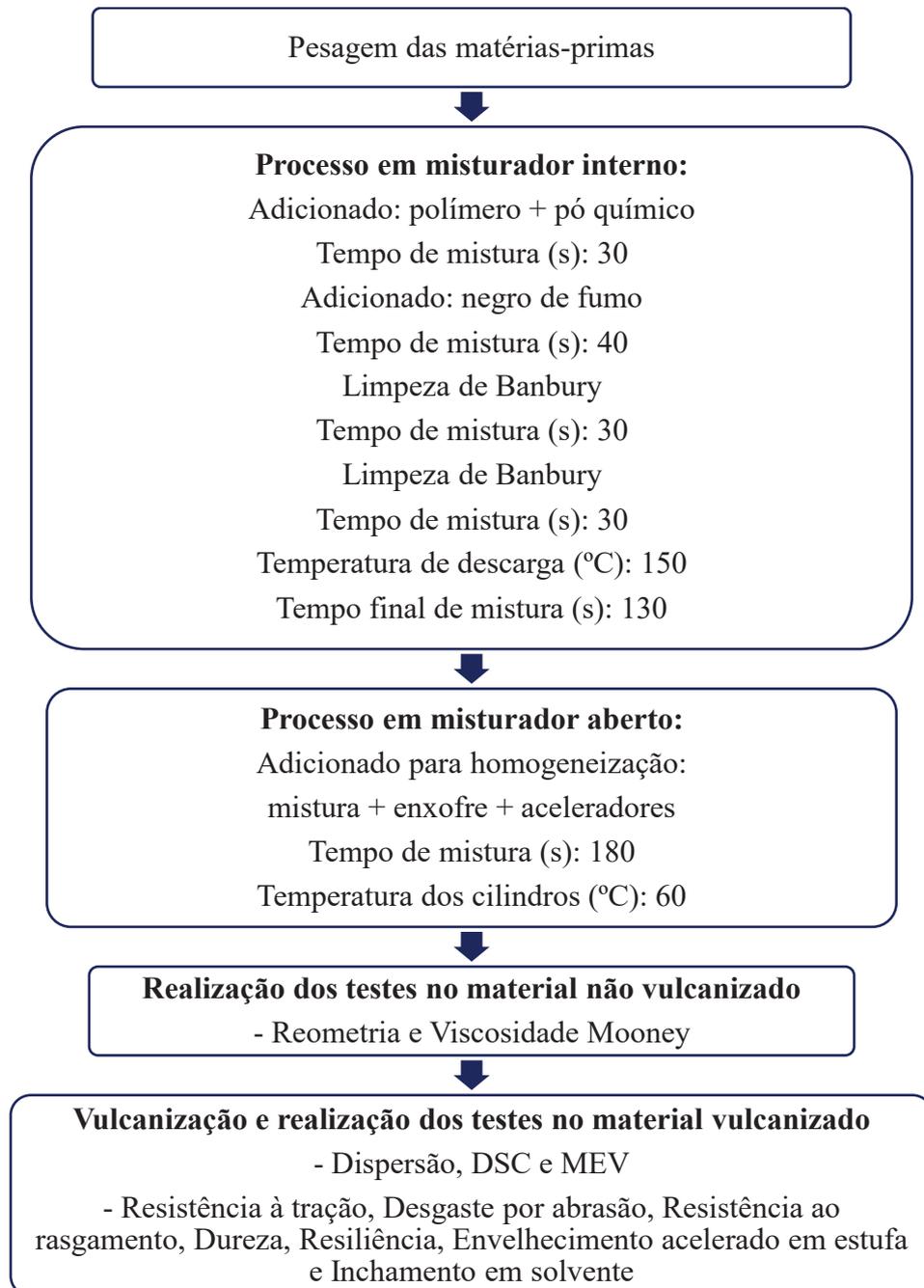


Figura 7 - Fluxograma do processo de mistura.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES NÃO VULCANIZADAS

As formulações foram caracterizadas através de ensaios reométricos e reológicos, todos os ensaios foram realizados nos laboratórios do Centro de Pesquisa e Tecnologia da empresa Vipal Borrachas S.A.

4.3.1 Reometria

O ensaio de reometria tem como objetivo determinar as características de vulcanização dos compostos de borracha⁵⁹. Esta técnica é amplamente utilizada pela indústria elastomérica, no controle de qualidade dos compostos.

Os critérios de vulcanização foram obtidos através de um reômetro de disco oscilatório (Rheometer MDR 2000, Alpha Technologies), baseado na norma ASTM D5289-12⁶⁰, na temperatura de 150 °C, amplitude de deformação de 0,5° e frequência de 1,67 Hz, com uma amostra de aproximadamente 5g. Por meio deste ensaio, foi possível obter uma curva reométrica, que forneceu os parâmetros de torque máximo (M_H), torque mínimo (M_L), tempo de segurança do processo (t_{s2}) e tempo de vulcanização (t_{90}).

O tempo de pré-vulcanização indica o tempo de segurança do processo, e foi determinado pelo acréscimo de 2 dN·m ao torque mínimo para um arco de 0,5°. O tempo de vulcanização é o tempo necessário para atingir 90% do torque máximo, determinado a partir da Equação 1.

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

Onde:

M_{90} é o torque a 90% de vulcanização, dN·m;

M_H é o torque máximo, em dN·m;

M_L é o torque mínimo, em dN·m.

4.3.2 Viscosidade Mooney

A viscosidade está diretamente ligada à massa molar do elastômero. Quanto maior a viscosidade, menor a plasticidade do elastômero ou da formulação e maior sua massa molar. Os ensaios de viscosidade Mooney foram realizados segundo a norma ASTM D1646-07⁶¹, em equipamento Mooney MV 2000 – Alpha Technologies na temperatura de 100 °C por cinco minutos.

4.4 CONFECÇÃO 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 de t_{90} 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.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES VULCANIZADAS

As formulações obtidas foram avaliadas em relação às propriedades de dispersão, calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise térmica dinâmico-mecânica (DMA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), resistência à tração, desgaste por abrasão, resistência ao rasgamento, dureza, resiliência, resistência ao envelhecimento e inchamento em solvente.

4.5.1 Dispersão

Logo após a incorporação de negro de fumo e cargas ao polímero, as forças de cisalhamento entre o negro de fumo e o polímero são as responsáveis por promoverem a dispersão dos agregados mais uniformemente possível⁶².

O teste de dispersão foi realizado de acordo com a norma ISO11345 Método B⁶³ em um equipamento *Dispergrader+* (*Alpha Technologies*). Foram realizadas três leituras em três regiões diferentes da amostra vulcanizada. O equipamento incide uma luz sobre a amostra e onde há porosidade ou vazios a luz reflete, sendo detectada como área branca. O percentual de dispersão é o percentual da área branca média calculada pelo equipamento. A imagem gerada pelo equipamento possui aumento de 30 vezes o tamanho da amostra.

4.5.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A transição vítrea de um polímero está relacionada com a energia térmica requerida para possibilitar mudanças nos ângulos de rotação das ligações C-C da cadeia do polímero,

viabilizando assim movimentos de translação e conferindo mobilidade das cadeias da região amorfa. Quando um polímero se localiza a uma temperatura abaixo da T_g , a conformação das suas cadeias apresenta comportamento vítreo, tornando o material mais quebradiço, com dureza e rigidez mais elevada. Assim sendo, a T_g é de grande utilidade na medida em que reflete o nível de mobilidade molecular de um polímero a uma determinada temperatura⁶⁴.

A fim de verificar a miscibilidade das blendas poliméricas, as amostras das formulações desenvolvidas foram caracterizadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), determinando-se assim a temperatura de transição vítrea (T_g). Os ensaios foram realizados utilizando um equipamento TA Instruments DSC Q-2000, calibrado com índio. As análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}) em uma faixa de temperatura de $-150 \text{ }^\circ\text{C}$ até $150 \text{ }^\circ\text{C}$ e taxa de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, conforme norma ASTM D 3418-08⁶⁵.

4.5.3 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMA)

Para avaliação da miscibilidade das blendas elastoméricas estudadas, utilizou-se o teste de DMA. Os experimentos dinâmicos foram realizados em um DMA Q800 (TA Instruments), no modo de deformação *tension*, com deformação de 0,1%, frequência de 1,0 Hz, na faixa de temperatura de $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ até $80 \text{ }^\circ\text{C}$ e taxa de aquecimento de $3 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$. Foram utilizados corpos de prova retangulares com as seguintes dimensões: 13,0 mm x 6,0 mm, com espessura de 2 mm.

4.5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Imagens de superfície e seção transversal das formulações elastoméricas foram obtidas com o auxílio da técnica de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-SEM) (MIRA3, Tescan, República Tcheca) no Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol (LCMIC) na UCS. O preparo da amostra foi feito via fratura criogênica (para imagens transversais), seguida de fixação em um stub com fita de carbono e pulverização catódica de ouro (2 min, Desk V, Denton Vacuum, EUA). Imagens SEM ampliadas 10.000 e 2.000 vezes foram coletadas usando uma tensão de aceleração de 12,0 kV com o detector de elétrons secundários.

4.5.5 Resistência à tração

O ensaio de resistência à tração baseia-se em submeter um corpo de prova a uma determinada tração até que ocorra a sua ruptura. A tensão na ruptura, alongamento na ruptura e módulo a 200% das amostras foram determinados através de ensaio de resistência à tração segundo norma ASTM D412-06⁶⁶, com 5 corpos de prova do tipo C conforme especificado na norma. Foi utilizada célula de carga de 1 kN e velocidade de separação das garras de 500 mm·min⁻¹. O ensaio foi realizado em um Tensômetro marca Instron.

4.5.6 Desgaste por abrasão

Através do ensaio de desgaste por abrasão, foi determinada 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. Este ensaio foi realizado em abrasímetro MAQTEST, conforme a norma ISO 4649-10, método A⁶⁷. Foram utilizados corpos de prova cilíndricos em triplicata, com dimensões de 16 mm de diâmetro e 13 mm de espessura, conforme especificado na norma. A resistência à abrasão foi expressa em volume de massa perdida através da trajetória de 40 m percorrida (mm³·40 m⁻¹), calculada pela Equação 2.

$$\Delta V = \frac{\Delta m \cdot S_o}{\rho \cdot S} \quad (2)$$

Onde:

ΔV é a perda por abrasão, em mm³/40 m;

Δm é a perda de massa da amostra, em mg;

ρ é a densidade da amostra, em mg·mm⁻³;

S_o é a perda de massa nominal da borracha padrão (200 mg);

S é a perda de massa média da borracha padrão, em mg.

4.5.7 Resistência ao rasgamento

O ensaio de resistência ao rasgamento é capaz de avaliar a influência de uma força longitudinal de velocidade constante em iniciar ou propagar o rasgo. O ensaio de resistência ao rasgamento das formulações foi realizado de acordo com a norma ASTM D624-00⁶⁸. A célula

de carga e a velocidade de separação das garras utilizadas foram às mesmas do ensaio de resistência à tração (1 kN e 500 mm·min⁻¹, respectivamente). Os 5 corpos de prova utilizados foram do tipo C, conforme especificado na norma. O ensaio foi realizado em um Tensômetro marca Instron.

4.5.8 Dureza

A dureza é estabelecida como uma medida da resistência que o material oferece à penetração de uma superfície por um instrumento de dimensões e cargas determinadas. Os ensaios de dureza Shore A foram realizados baseados na norma ASTM D2240-05⁶⁹, em um durômetro Shore A Bareiss. Foram utilizados corpos de prova cilíndricos, com dimensões de 30 mm de diâmetro e 7 mm de espessura.

4.5.9 Propriedades estimadas “*versus*” propriedades obtidas

A propriedade estimada para as blendas foi determinada considerando-se o teor de cada polímero utilizado na blenda elastomérica e a propriedade experimental do polímero puro, conforme Equação 3.

$$\text{Propriedade estimada} = 0,5 * X1 + 0,5 * X2 \quad (3)$$

Sendo:

X1 é o valor da propriedade do polímero puro 1 da blenda elastomérica e

X2 é o valor da propriedade do polímero puro 2 da blenda elastomérica.

4.5.10 Resiliência

A resiliência é a razão entre a energia restituída pelo material após a deformação e a energia aplicada para produzir a deformação, expressa em porcentagem (%). O método se baseia na queda de um peso sobre um corpo de prova padrão, onde se determina a porcentagem de volta do peso em uma escala padrão. O ensaio de resiliência foi realizado segundo norma ASTM D7121-05⁷⁰, utilizando um resiliômetro da marca Digitest Ruckprall Bareiss. Foram utilizados corpos de prova cilíndricos em duplicata, com dimensões de 39 mm de diâmetro e 12 mm de espessura. Os resultados foram obtidos através da média de 2 corpos de prova.

4.5.11 Envelhecimento acelerado em estufa

Geralmente os testes de envelhecimento são utilizados para determinar a resistência do material à oxidação. Ao serem expostos a um processo de envelhecimento acelerado, as composições elastoméricas podem apresentar perda ou retenção de suas propriedades mecânicas^{71; 72}. Diversos fatores como o processo de reação de oxidação e a ação de agentes estabilizantes, mudanças na morfologia do polímero e consecutivas reações de cisão de cadeia que são promovidas quando os materiais são expostos ao calor, podem influenciar a taxa de oxidação ou envelhecimento⁷³.

As composições elastoméricas sofrem a ação de agentes de envelhecimento, um processo degradativo que faz com que os polímeros percam aos poucos suas características iniciais, prejudicando seu desempenho e durabilidade⁵⁹.

Para avaliar a influência do envelhecimento nas propriedades das composições, estes foram submetidos ao envelhecimento acelerado em estufa, com circulação forçada de ar, à temperatura de 100 °C durante 72 horas, segundo a norma ASTM D 572-04⁷⁴. O teste foi realizado em uma estufa marca Marconi, modelo MA 035. Após o envelhecimento dos corpos de prova, estes foram ensaiados, obtendo-se as propriedades de resistência à tração e resistência ao rasgamento. Os valores foram comparados com os resultados obtidos antes do envelhecimento, e foi determinado o percentual de retenção de propriedade através da Equação 4.^{22; 59}.

$$\% \text{ retenção} = \left(\frac{P_{\text{final}}}{P_{\text{inicial}}} \right) \times 100 \quad (4)$$

Sendo:

P_{final} é o valor da propriedade após o envelhecimento e

P_{inicial} é o valor da propriedade antes do envelhecimento.

4.5.12 Inchamento em Solvente

O ensaio de inchamento teve como finalidade avaliar e comparar o inchamento das amostras em um solvente específico. As borrachas vulcanizadas são insolúveis em solventes porque a presença de ligações cruzadas entre as cadeias impede que as suas moléculas sejam envolvidas pelo solvente. Entretanto, todas as borrachas vulcanizadas podem absorver líquidos em maior ou menor quantidade, acarretando em um aumento de volume, conhecido como fenômeno do inchamento em solventes⁷⁵.

Esse processo ocorre por difusão. No início, a concentração de líquido na superfície da borracha é alta, enquanto a concentração no interior da borracha é nula. À medida que o

processo de difusão prossegue, as moléculas do solvente se difundem para o interior da borracha, e suas dimensões aumentam até que a concentração do solvente seja uniforme em toda a amostra e tenha sido alcançado o equilíbrio. A quantidade necessária de solvente depende do número de ligações cruzadas por unidade de volume. Quanto maior este número, menores serão o comprimento médio das cadeias de borracha entre as ligações cruzadas e o grau de inchamento. Além das ligações cruzadas, o grau de inchamento depende da compatibilidade da borracha com o solvente, em escala molecular, e da quantidade e do tipo de carga presente na borracha⁷⁶. O inchamento no equilíbrio por solvente orgânico é um dos métodos mais simples para caracterizar a estrutura reticulada dos elastômeros⁷⁷. Para um mesmo solvente, uma maior densidade de ligações cruzadas resulta em um menor inchamento⁷⁸.

O ensaio foi realizado com base na norma ASTM D 3616-14⁷⁹, utilizando-se três corpos de prova com as dimensões aproximadas de 10 x 10 x 2 mm. Mediu-se as massas iniciais dos corpos de prova antes de imergi-los em heptano, ao abrigo da luz, a $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 72 h. O heptano foi empregado como solvente devido a sua afinidade com os elastômeros. Depois de decorrido o tempo de imersão, retirou-se rapidamente os corpos de prova e verificou-se a massa final. Analisando-se a quantidade de solvente que foi absorvido pelo corpo de prova, através da razão entre a massa da amostra inchada e a massa inicial da amostra, tem-se o percentual de inchamento.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir estão descritos os resultados obtidos na caracterização das formulações desenvolvidas. Os resultados estão apresentados em conjunto, para uma avaliação comparativa do desempenho das formulações contendo NR, SBR, BR, NR/SBR, NR/BR e SBR/BR. Para a discussão, foram avaliadas inicialmente as formulações contendo os polímeros puros, e após as formulações com misturas elastoméricas.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES NÃO VULCANIZADAS

5.1.1 Propriedades Reométricas e Reológicas

Na Figura 8 estão apresentadas as propriedades reométricas M_L (torque mínimo), M_H (torque máximo) e viscosidade Mooney, obtidos para as formulações desenvolvidas com NR, SBR, BR, NR/SBR, NR/BR e SBR/BR.

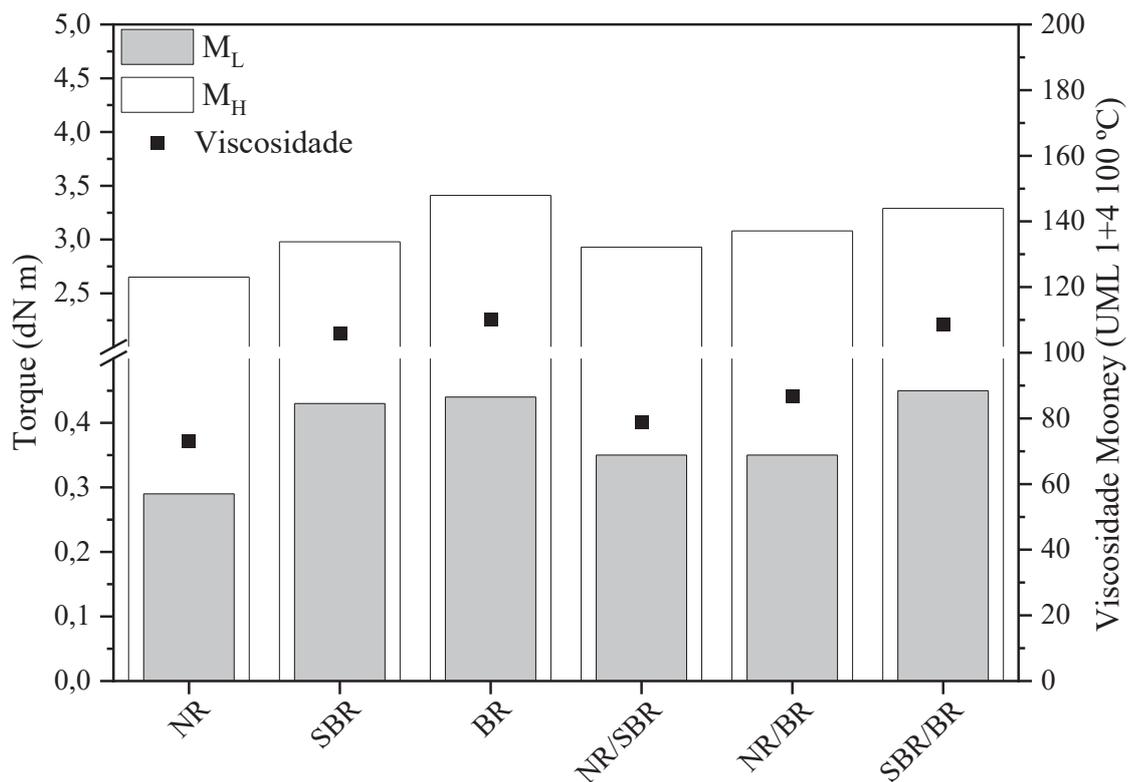


Figura 8 - Propriedades reométricas das formulações desenvolvidas com NR, SBR, BR, NR/SBR, NR/BR e SBR/BR: M_L , M_H e Viscosidade Mooney.

O torque mínimo (M_L) está associado com a viscosidade das composições não vulcanizadas, enquanto que o torque máximo (M_H) é relativo à rigidez molecular, ou seja, à formação de ligações cruzadas^{22; 28}. Na propriedade reométrica de M_L verificou-se que nas

formulações que foram utilizados apenas os polímeros puros, as formulações contendo SBR e BR apresentaram resultados similares entre si, e a NR apresentou um resultado 34% menor nesta propriedade, em comparação aos demais elastômeros, indicando uma variação na processabilidade e viscosidade desta composição. Enquanto que nas formulações com misturas poliméricas, a blenda contendo SBR/BR apresentou o maior valor de M_L , enquanto que as blends com NR/SBR e NR/BR apresentaram um valor 22% menor e intermediário aos polímeros puros.

Na propriedade de M_H observou-se que entre as formulações contendo os polímeros puros, a formulação com BR apresentou o maior resultado nesta propriedade, enquanto que as formulações contendo SBR e NR apresentaram valores 13% e 22% menores, em relação ao BR. Mansilla *et. al.*⁸⁰ observaram em seu estudo sobre a estrutura e comportamento da transição vítrea de misturas de NR/SBR que a NR também apresentou menores resultados de M_H em relação ao SBR, segundo os autores, a curva de torque está relacionada à presença de reticulações elasticamente ativas e também aos emaranhados presentes na estrutura da cadeia. Conseqüentemente para as formulações contendo as misturas elastoméricas verificou-se que o maior resultado de M_H foi obtido na blenda SBR/BR, que apresentou resultado intermediário ao M_H dos polímeros puros. Enquanto as blends com NR/BR e NR/SBR apresentaram valores 6% e 11% menores, respectivamente, nesta propriedade em relação à mistura SBR/BR.

A viscosidade está diretamente relacionada ao peso molecular do elastômero. Quanto maior for a viscosidade, menor será a plasticidade do elastômero ou da composição⁸¹. Verificou-se que nas formulações contendo os polímeros puros, o maior resultado de viscosidade foi obtido pela formulação com BR, enquanto que as formulações contendo SBR e NR apresentaram valores 5% e 34% menores, respectivamente, em relação ao BR, corroborando com os resultados encontrados para o M_L . Nas formulações com misturas elastoméricas o maior valor de viscosidade foi obtido na blenda de SBR/BR, que também apresentou resultado intermediário a viscosidade dos polímeros puros. As blends de NR/BR e NR/SBR apresentaram valores de viscosidade de 20% e 28% menores, respectivamente, em relação a blenda de SBR/BR.

A Tabela 3 apresenta os resultados de delta torque para formulações desenvolvidas com NR, SBR, BR, NR/SBR, NR/BR e SBR/BR.

Tabela 3 – Delta Torque

Formulações elastoméricas	$\Delta M = M_H - M_L$ (dN.m)
NR	2,36
SBR	2,55
BR	2,97
NR/SBR	2,58
NR/BR	2,73
SBR/BR	2,84

Fonte: O autor.

A variação entre o torque máximo e mínimo (ΔM) indica o grau de reforço devido à formação de ligações cruzadas na matriz polimérica⁸², sendo que quanto maior o valor de ΔM , maior é a formação de ligações cruzadas. Nas formulações contendo apenas polímeros puros, observou-se que o maior valor de ΔM foi obtido para a formulação contendo BR, indicando maior formação de ligações cruzadas nesta composição. Enquanto as formulações com SBR e NR apresentaram valores 14% e 21% menores, respectivamente, em relação ao BR. De acordo com a literatura, uma diminuição dos valores de ΔM é consequência de uma diminuição da densidade de ligações cruzadas nos compostos vulcanizados⁸³.

Nas misturas elastoméricas, verificou-se que o maior valor de ΔM foi obtido pela blenda contendo os polímeros sintéticos SBR/BR, que apresentou resultado intermediário aos polímeros puros, consequentemente indicando maior formação de ligações cruzadas nesta blenda. Já as misturas de NR/BR e NR/SBR apresentaram valores 4% e 9% menores, respectivamente, nesta propriedade, em relação à blenda SBR/BR. Mansilla *et. al.*⁸⁴, em seu estudo sobre blendas de NR/SBR preparadas por mistura em solução, também observaram que as blendas poliméricas apresentaram resultados de ΔM intermediários aos polímeros puros.

Na Figura 9 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 NR, SBR, BR, NR/SBR, NR/BR e SBR/BR.

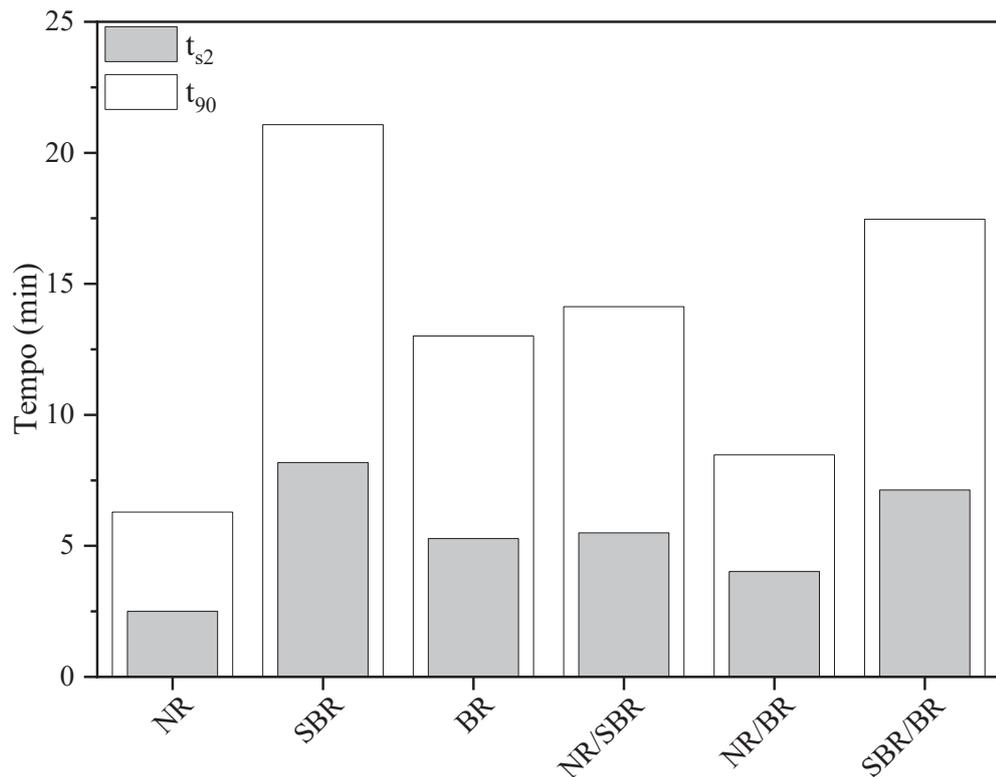


Figura 9 - Propriedades reométricas das formulações desenvolvidas com NR, SBR, BR, NR/SBR, NR/BR e SBR/BR: t_{s2} e t_{90} .

O tempo de segurança de processo (t_{s2}) é o tempo disponível durante o qual o material pode ser processado antes que a rede de ligações cruzadas comece a se formar. Em relação ao t_{s2} observou-se que para as formulações contendo apenas os polímeros puros, o maior valor desta propriedade foi obtido pela formulação contendo SBR, enquanto as formulações contendo BR e NR apresentaram valores 35% e 69% menores, respectivamente. Para as misturas elastoméricas, verificou-se que o maior valor de t_{s2} foi obtido pela blenda SBR/BR, que apresentou resultado intermediário aos polímeros puros SBR e BR. Maiores valores de t_{s2} são interessantes pois aumentam a segurança do processo, evitando a pré-vulcanização dos materiais, uma vez que a vulcanização prematura não é desejada, visto que a formação da rede impossibilitaria um posterior processamento e moldagem do material⁸⁵. Em contrapartida, as blends elastoméricas NR/BR e NR/SBR apresentaram valores 44% e 23% menores, respectivamente nesta propriedade, em relação à blenda de SBR/BR.

Na propriedade de tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) verificou-se que nas formulações contendo apenas os polímeros puros, a formulação com SBR apresentou maior resultado de t_{90} , à medida que as formulações com BR e NR apresentaram valores 38% e 70% menores, respectivamente, em relação ao SBR. É característico da NR vulcanizar mais rapidamente do

que os outros polímeros⁸⁶. Conseqüentemente nas formulações com misturas elastoméricas observou-se que o maior t_{90} foi obtido pela blenda de SBR/BR, que também apresentou resultados intermediários aos polímeros puros SBR e BR, conforme também foi observado por Castro *et. al.*⁸⁶ que estudaram o efeito da ordem de adição de componentes nas propriedades de misturas de NR/BR e também observaram que o valores das blendas elastoméricas apresentaram resultados intermediários aos seus respectivos polímeros puros. Enquanto as blendas elastoméricas de NR/BR e NR/SBR apresentaram valores 52% e 19% menores, respectivamente, nesta propriedade, em relação a mistura contendo SBR/BR.

De forma geral, quando avaliado o comportamento das propriedades de t_{s2} e t_{90} das formulações contendo apenas os polímeros puros, se confirma a maior reatividade da NR para a formação de ligações cruzadas comparadas às formulações com os polímeros SBR e BR. O número de hidrogênios alílicos que estão presentes na estrutura da NR influencia fortemente nestes parâmetros, refletindo na diminuição dos valores destas propriedades⁸⁷. Resultados similares foram observados por Castro *et. al.*⁸⁶ que avaliaram o efeito da ordem de adição de componentes nas propriedades de misturas NR/BR, e Coelho *et. al.*⁷⁷ que estudaram a influência da ordem de adição dos aditivos da mistura e do tipo de carga sobre propriedades mecânicas de misturas NR/SBR, ambos os autores relataram em seus estudos que as misturas com NR apresentaram valores menores que as demais composições.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES VULCANIZADAS

Com o objetivo de avaliar o desempenho das formulações desenvolvidas, foram realizados testes de dispersão, calorimetria exploratória diferencial, análise térmica dinâmico-mecânica, microscopia eletrônica de varredura, além dos seguintes ensaios físico-mecânicos: resistência à tração, desgaste por abrasão, resistência ao rasgamento, dureza Shore A, resiliência, envelhecimento acelerado em estufa e inchamento em solvente.

5.2.1 Dispersão

Em composições elastoméricas a dispersão é influenciada pelo tipo de polímero, pelo tipo de carga, parâmetros de processamento, entre outros fatores. Nestas composições, o negro de fumo é a carga mais utilizada e sua dispersão precisa ser avaliada^{62; 88}.

Na Tabela 4 estão apresentados os resultados de dispersão, obtidos para as formulações desenvolvidas com NR, SBR, BR, NR/SBR, NR/BR e SBR/BR.

Tabela 4 - Resultados de dispersão.

Formulações elastoméricas	Dispersão (%)
NR	99,7
SBR	99,1
BR	97,3
NR/SBR	98,7
NR/BR	96,4
SBR/BR	98,2

Fonte: O autor

Através dos percentuais de dispersão obtidos para as formulações contendo apenas polímeros puros, observou-se que formulações contendo NR e SBR apresentaram dispersão similar na matriz elastomérica em relação a formulação com BR que apresentou uma dispersão 2,4% menor. Esta redução na dispersão da formulação com BR corrobora com o resultado de viscosidade obtido para esta mesma formulação, espera-se que a maior viscosidade apresentada pelo BR possa ter dificultado a dispersão da carga. Segundo Schuster⁸⁹ a presença das unidades de estireno na borracha SBR proporciona boas interações com o negro de fumo.

Para as formulações contendo misturas de polímeros, verificou-se que as misturas com NR/SBR e SBR/BR apresentaram resultados de dispersão similares, enquanto a blenda de NR/BR apresentou uma redução de 2,3% nesta propriedade. A polarização dos segmentos da cadeia polimérica (borracha) decorrente da presença de ligações duplas, anéis aromáticos ou grupos funcionais com interações específicas são responsáveis pelo estabelecimento de fortes interações borracha-carga⁸⁹. A dispersão quantitativa do negro de fumo ficou acima de 96% para todas as formulações desenvolvidas, sugerindo que há uma boa interação polímero-carga nas matrizes elastoméricas e que o processo de mistura foi efetivo.

5.2.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e Análise térmica dinâmico-mecânica (DMA).

Na Tabela 5 estão apresentados os resultados da temperatura de transição vítrea (T_g), obtidos através da análise de DSC e DMA para as formulações desenvolvidas com NR, SBR, BR, NR/SBR, NR/BR e SBR/BR para avaliação da miscibilidade das blendas poliméricas.

Tabela 5 - Resultados da temperatura de transição vítrea.

Formulações elastoméricas	T _g DSC (°C)	T _g DMA (°C)
NR	-59,8	-49,5
SBR	-50,0	-39,5
BR	-84,2	-77,2
NR/SBR	-60,4 e -49,0	-54,6 / -38,1
NR/BR	-61,2	-53,1
SBR/BR	-	-73,7 / -47,5

Fonte: O autor

Observou-se que os resultados de T_g obtidos para as formulações contendo apenas os polímeros puros, apresentaram valores aproximados aos resultados que foram encontrados na literatura^{25; 30; 75}.

A partir dos valores de T_g obtidos, observou-se que a formulação elastomérica contendo a mistura de polímeros NR/SBR apresentou dois valores de transição vítrea. Esses valores são similares aos valores de T_g dos polímeros puros NR e SBR, indicando que a blenda polimérica formada pelos polímeros NR e SBR é imiscível^{47; 48}. Os componentes das blendas imiscíveis são essencialmente independentes. Geralmente este tipo de blenda apresenta um número de fases relacionado ao número de seus componentes⁴⁸. Resultados similares foram encontrados na literatura por Klat *et. al.*⁹⁰ onde estudaram a morfologia de fase de misturas NR/SBR e por Mansilla *et. al.*⁸⁰ que avaliaram a estrutura e o comportamento de transição vítrea de misturas com NR/SBR.

Para a formulação elastomérica envolvendo a mistura de polímeros NR/BR observou-se que a mesma apresentou apenas um valor de T_g, situado entre os valores de T_g dos polímeros puros NR e BR. Este comportamento indica que a mistura polimérica de NR/BR é miscível^{47; 48}. Em blendas miscíveis, os polímeros formam uma única fase e estão intimamente misturados em nível molecular, por isso apresentam somente um valor de T_g. Nesse tipo de blenda, os polímeros estão dispersos ao acaso e interações intermoleculares favoráveis provavelmente acontecem entre os dois componentes da blenda⁴⁸. Na mistura polimérica contendo SBR/BR não foi possível detectar o valor da T_g através do teste de DSC.

Na análise de DMA observou-se que os resultados de T_g obtidos para as misturas NR/BR e NR/SBR são corroborados pelos valores encontrados por DSC, indicando que a mistura NR/BR é miscível e que a mistura NR/SBR foi imiscível. A blenda SBR/BR apresentou dois

valores de T_g , semelhantes aos dos polímeros puros SBR e BR, indicando também a imiscibilidade desta blenda, o que não foi elucidado pela análise de DSC.

5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 10 estão apresentadas as imagens de micrografias das superfícies das formulações desenvolvidas com NR, SBR, BR, NR/SBR, NR/BR e SBR/BR obtidas através da análise de MEV.

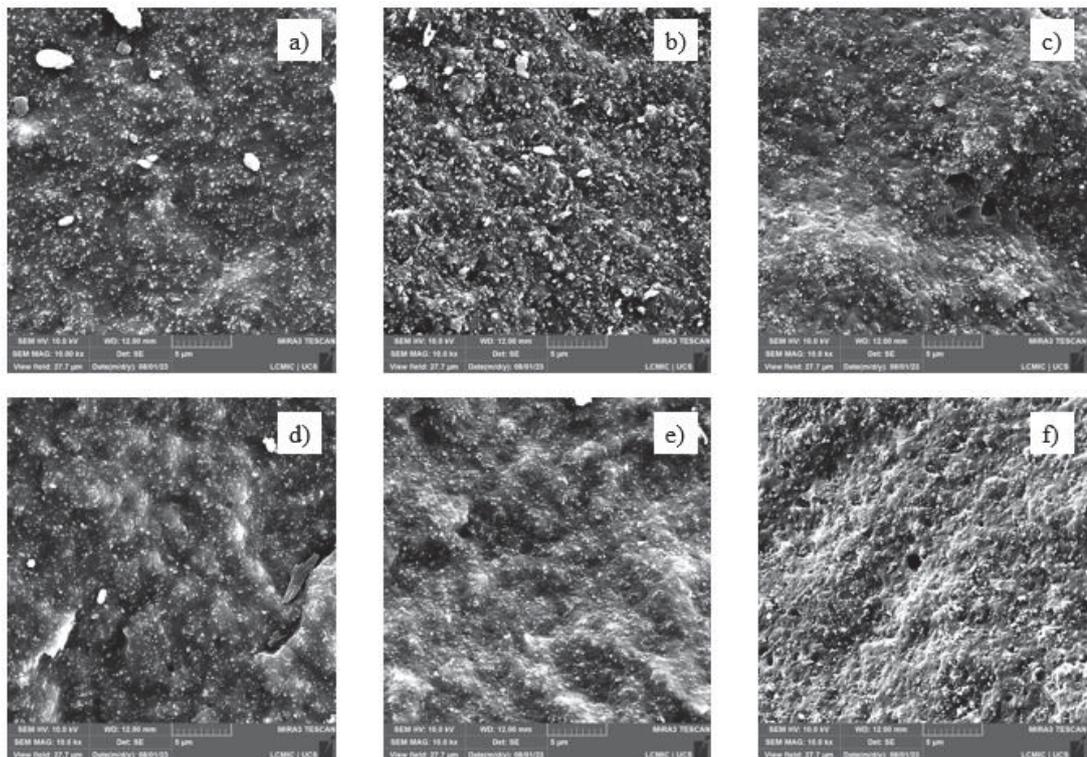


Figura 10 – Micrografias SEM-FG dos polímeros puros (a) NR, (b) SBR e (c) BR e das blends poliméricas (d) NR/SBR, (e) NR/BR e (f) SBR/BR.

Como pode ser observado, as amostras apresentaram aspectos microscópicos semelhantes. Além disso, foi possível verificar que a blenda NR/BR (Fig. 1e) estava dispersa homogeneamente, com apenas uma fase, indicando a miscibilidade desta blenda. Esses resultados são corroborados pelos resultados encontrados através das análises de DSC e DMA. Para as blends NR/SBR (Fig. 1d) e SBR/BR (Fig. 1f), por outro lado, não foi possível visualizar a morfologia co-contínua das amostras, ou seja, não foi possível distinguir qual polímero é a matriz e qual é a fase dispersa. Provavelmente, a grande quantidade de negro de

fumo utilizado como carga nessas formulações dificultou a visualização e elucidação da morfologia destas blendas.

5.2.4 Resistência à tração

Na Figura 11 estão apresentadas as propriedades de tensão na ruptura, módulo à 200% e alongamento na ruptura, obtidos para as formulações desenvolvidas com NR, SBR, BR, NR/SBR, NR/BR e SBR/BR.

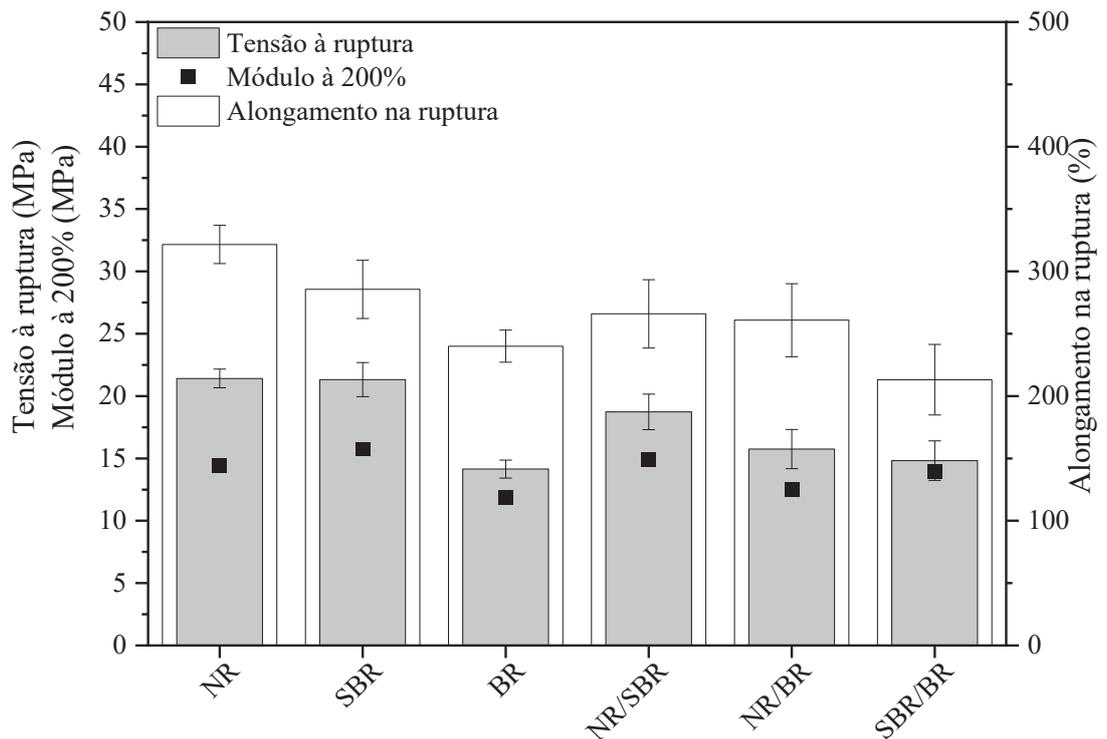


Figura 11 - Propriedades de resistência à tração das formulações desenvolvidas com NR, SBR, BR, NR/SBR, NR/BR e SBR/BR.

Na propriedade de tensão à ruptura observa-se que para as formulações contendo somente polímeros puros, as formulações com NR e SBR apresentaram resultados similares entre si, e a formulação com BR apresentou um valor 34% menor. Para as formulações envolvendo as misturas poliméricas verificou-se que o melhor resultado de tensão à ruptura foi obtido pela blenda de NR/SBR, que apresentou resultado similar aos polímeros puros NR e SBR. Resultados similares foram encontrados na literatura por Visconte *et. al.*⁶, que avaliaram modos de preparação e propriedades de misturas contendo NR e SBR. Enquanto as formulações com NR/BR e SBR/BR apresentaram valores 16% e 21% menores, respectivamente, nesta propriedade.

Quando avaliada a propriedade de módulo à 200%, considerando o desvio padrão, verificou-se que as formulações contendo NR e SBR apresentaram resultados similares entre si, enquanto a formulação com BR apresentou valor 25% menor. Nas formulações com misturas elastoméricas observou-se que a blenda com NR/SBR apresentou melhor resultado de módulo a 200% e intermediário ao resultado dos polímeros puros NR e SBR. Enquanto as blends com NR/BR e SBR/BR apresentaram valores 16% e 6% menores, respectivamente, nesta propriedade.

De modo geral, observa-se que as formulações com NR e SBR apresentam melhores propriedades de tensão na ruptura e módulo à 200%, estas propriedades são características dos polímeros NR e SBR^{22; 28}. A linearidade das cadeias da NR resulta na propriedade única da cristalização da deformação, devido à sua estrutura altamente regular que se cristaliza rapidamente após o alongamento, o que resulta em maiores valores de resistência à tração. A NR é resistente e elástica em razão do seu alto peso molecular⁹¹.

Na propriedade de alongamento na ruptura, observou-se que nas formulações contendo apenas os polímeros puros, a formulação com NR apresentou o melhor resultado de alongamento, enquanto que as formulações com SBR e BR apresentaram valores 11% e 25% menores, respectivamente. O melhor resultado de alongamento na ruptura para a formulação com NR ocorre devido ao fato de que a borracha natural apresenta um comportamento mais elástico do que os outros polímeros²⁸. A maior ocorrência de isômeros *cis* proporciona a NR maior elasticidade, podendo chegar a altas deformações⁹². Nas formulações que contém mistura de polímeros observou-se que ambas as misturas com NR apresentaram resultados similares entre si, e intermediários aos resultados obtidos para os polímeros puros, conforme também observado por Castro *et. al.*⁸⁶ que avaliaram o efeito da ordem de adição de componentes nas propriedades de misturas NR/BR. Enquanto que a formulação contendo apenas mistura de polímeros sintéticos SBR/BR apresentou um valor 20% menor.

5.2.5 Desgaste por abrasão, resistência ao rasgamento e dureza

Na Figura 12 estão apresentadas as propriedades de desgaste por abrasão, resistência ao rasgamento e dureza, obtidos para as formulações desenvolvidas com NR, SBR, BR, NR/SBR, NR/BR e SBR/BR.

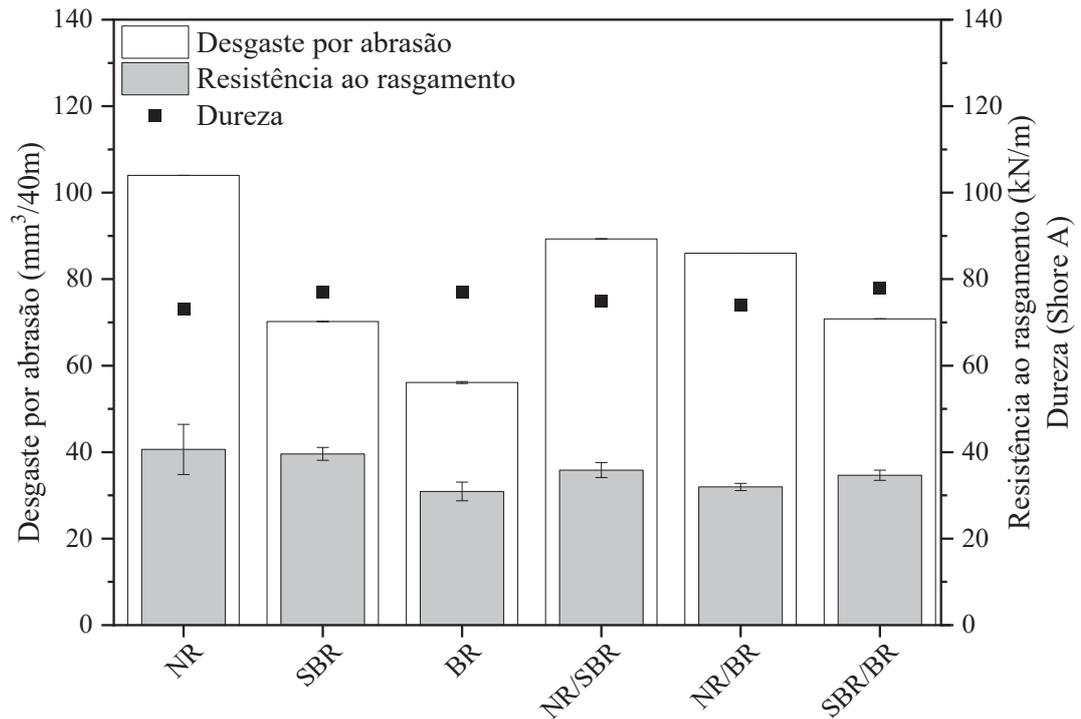


Figura 12 - Propriedades físico-mecânicas das composições com NR, SBR, BR, NR/SBR, NR/BR e SBR/BR: desgaste por abrasão, resistência ao rasgamento e dureza.

Quando analisado o desgaste por abrasão, observa-se que para as formulações contendo somente os polímeros puros, o menor resultado foi obtido pela formulação com BR, enquanto as formulações com SBR e NR apresentaram aumento no desgaste de 25% e 86%, respectivamente. O baixo desgaste por abrasão é uma característica dos polímeros sintéticos SBR e BR^{1;28}. O baixo desgaste por abrasão do BR é influenciada positivamente pelo aumento do teor de unidades repetitivas 1,4-*cis*, pelo abaixamento da temperatura de transição vítrea (Tabela 5) e pela diminuição do teor de ramificações longas. Desta forma, a superioridade do BR alto-*cis* pode ser atribuída a sua maior linearidade⁹³. Conseqüentemente, nas formulações com mistura de polímeros obteve-se o menor resultado de desgaste por abrasão na blenda contendo apenas os polímeros sintéticos SBR/BR, enquanto as blendas com NR/BR e NR/SBR apresentaram aumento no desgaste de 21% e 25%, respectivamente. Os valores de abrasão estão corroborando com os valores encontrados para o M_H e a dureza, indicando que quanto maior é a densidade de ligações cruzadas, maior é sua rigidez, e conseqüentemente menor será o desgaste por abrasão²³.

Para o teste de resistência ao rasgamento verificou-se resultados similares nas formulações contendo os polímeros puros NR e SBR, enquanto que a formulação com BR apresentou um valor 24% menor, sendo que a baixa resistência ao rasgamento é uma característica do polímero de BR³¹. Para as formulações contendo as misturas elastoméricas,

observou-se que as blendas com NR/SBR e SBR/BR apresentaram resultados similares de resistência ao rasgamento e intermediário ao resultado dos polímeros puros NR, SBR e BR, enquanto a blenda com NR/BR apresentou redução de 11% nesta propriedade.

A propriedade de dureza está diretamente relacionada com a rigidez das amostras, quanto maior a dureza das composições, mais rígidas serão as mesmas. Observou-se que as formulações com os polímeros puros SBR e BR apresentaram valores similares entre si, enquanto a formulação contendo apenas NR apresentou redução de 5% nesta propriedade. Já para as formulações com blendas poliméricas verificou-se que as formulações com NR/SBR e NR/BR apresentaram valores similares entre si e intermediários aos resultados dos seus respectivos polímeros puros. Resultados similares também foram encontrados por Visconte *et. al.*⁶ que avaliaram modos de preparação e propriedades de misturas contendo NR e SBR. A blenda contendo os polímeros sintéticos SBR/BR apresentou aumento de 5% nesta propriedade. Os resultados de dureza encontrados tanto para as formulações contendo os polímeros puros como para as formulações contendo as misturas elastoméricas corroboram com os valores encontrados para M_H .

5.2.6 Propriedades estimadas “*versus*” propriedades obtidas

A Tabela 6 apresenta os resultados dos valores experimentais obtidos para os testes de tensão e alongamento na ruptura, desgaste por abrasão e resistência ao rasgamento das formulações desenvolvidas com polímeros puros e das formulações com as misturas elastoméricas, bem como os resultados das propriedades estimadas para as blendas elastoméricas.

Os valores experimentais foram comparados com os valores calculados para estas mesmas propriedades, nas blendas poliméricas estudadas, determinados com base no valor da propriedade experimental e no valor percentual de cada elastômero na mistura.

Tabela 6 - Resultados de propriedades experimentais e propriedades calculadas obtidos para as formulações desenvolvidas com NR, SBR, BR, NR/SBR, NR/BR e SBR/BR.

Propriedades	Formulações								
	Polímeros Puros			Propriedade Experimental das Misturas			Propriedade Calculada das Misturas		
	NR	SBR	BR	NR/SBR	NR/BR	SBR/BR	NR/SBR	NR/BR	SBR/BR
Tensão de ruptura (MPa)	20,9	21,3	14,1	18,7	15,7	14,8	34,7	17,6	17,7
Alongamento (%)	319,4	285,6	240,0	265,9	260,9	213,3	302,5	279,7	262,8
Desgaste por abrasão ($\text{mm}^3 \cdot 40\text{m}^{-1}$)	104	70	56	89	86	71	87	80	63
Resistência ao rasgamento ($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	40,6	39,6	30,9	35,8	31,9	34,7	40,1	35,8	35,3

Fonte: O autor

Através dos resultados obtidos pelos cálculos, observou-se que as propriedades experimentais obtidas para as misturas elastoméricas desenvolvidas neste estudo apresentaram resultados menores do que as propriedades que foram calculadas para as mesmas, além de que os resultados experimentais apresentam valores intermediários aos resultados das propriedades dos polímeros puros. Os menores resultados das propriedades experimentais podem estar relacionados com diferentes fatores, como por exemplo, condições de ambiente e processamento.

Verificou-se ainda, que apesar da blenda de NR/BR ser miscível, essa miscibilidade não promoveu melhoras nas propriedades avaliadas, visto que os resultados das propriedades experimentais foram inferiores às propriedades calculadas. E mesmo que as blendas de NR/SBR e SBR/BR apresentaram comportamento imiscível, as mesmas obtiveram melhor desempenho nas propriedades de resistência à tração, e desgaste por abrasão, respectivamente, em comparação com a blenda de NR/BR. Evidenciando que tanto a miscibilidade quanto a imiscibilidade que foram apresentadas pelas blendas estudadas não influenciaram nos resultados das propriedades avaliadas.

5.2.7 Resiliência

Na Tabela 7 estão apresentados os resultados de resiliência, obtidos para as formulações desenvolvidas com NR, SBR, BR, NR/SBR, NR/BR e SBR/BR.

Tabela 7 - Resultados de resiliência obtidos para as formulações desenvolvidas com NR, SBR, BR, NR/SBR, NR/BR e SBR/BR.

Formulações elastoméricas	Resiliência (%)
NR	61,3
SBR	50,1
BR	63,8
NR/SBR	54,3
NR/BR	63,8
SBR/BR	56,7

Fonte: O autor

Para o teste de resiliência que estabelece a quantidade de energia absorvida pela borracha e transformada em calor², observou-se que nas formulações contendo apenas os polímeros puros, a formulação com BR apresentou o maior resultado nesta propriedade, enquanto que as formulações com SBR e NR apresentaram valores 21% e 4% menores, respectivamente. Este comportamento pode ser explicado devido ao fato de que o polibutadieno é considerado o elastômero mais resiliente²⁸. Os BRs que apresentam baixo teor de vinil são altamente resilientes³⁰. Segundo Kaum⁹⁴ a resiliência é influenciada pela macroestrutura e pela microestrutura do polímero, maior peso molecular, menor polidispersão, menor teor de ramificações, menor temperatura de transição vítrea e maior teor de unidades repetitivas 1,4-*cis* possibilitam maior resiliência.

Para as formulações envolvendo a mistura de polímeros, observou-se que o maior resultado de resiliência foi obtido pela blenda com NR/BR, visto que os polímeros NR e BR são os mais resilientes entre os polímeros avaliados neste estudo, conseqüentemente a blenda de NR/BR reflete essa característica, enquanto que as blends com NR/SBR e SBR/BR apresentaram valores 15% e 11% menores. Verifica-se que os resultados encontrados para as misturas elastoméricas apresentam valores intermediários aos seus polímeros isolados.

5.2.8 Envelhecimento acelerado em estufa

Na Figura 13, estão apresentados os resultados obtidos para a retenção percentual das propriedades físico-mecânicas das formulações desenvolvidas com NR, SBR, BR, NR/SBR, NR/BR e SBR/BR.

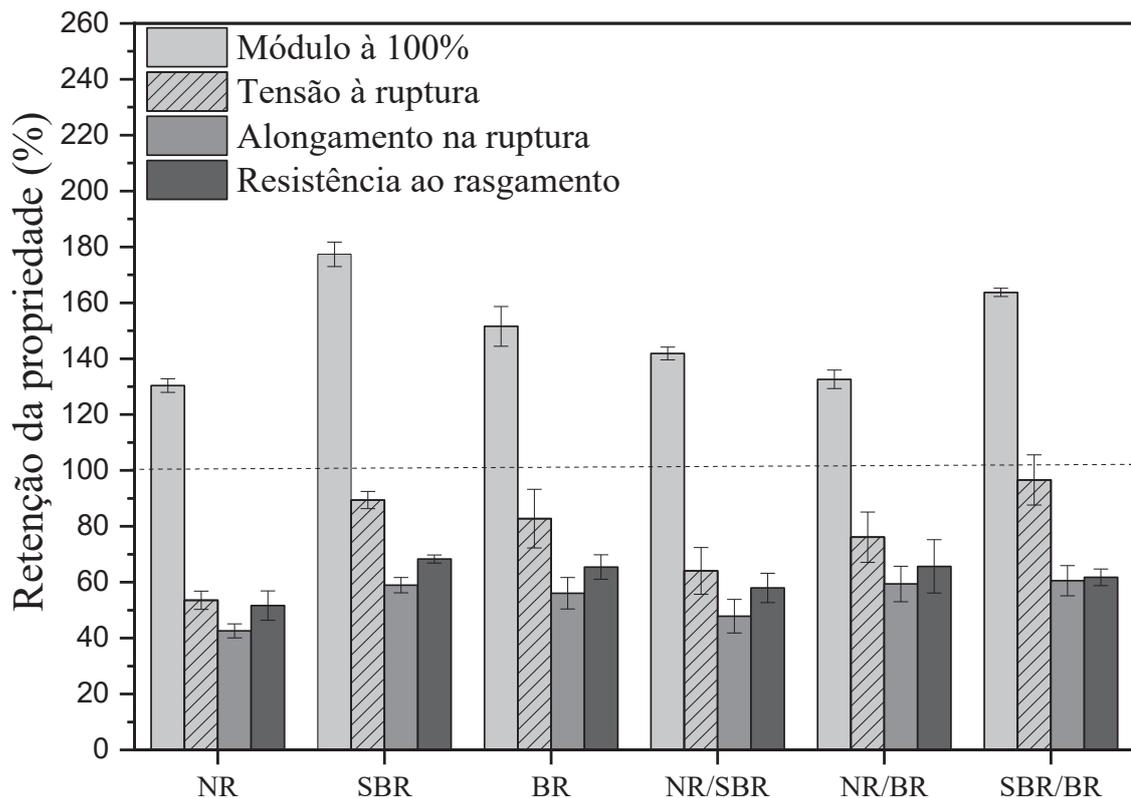


Figura 13 - Retenção das propriedades mecânicas das formulações desenvolvidas com NR, SBR, BR, NR/SBR, NR/BR e SBR/BR após 72h de exposição ao envelhecimento acelerado.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 12, observa-se que, ao serem expostas ao envelhecimento acelerado em temperatura elevada, todas as formulações apresentaram um aumento no módulo a 100%. Este resultado pode ser relacionado ao aumento na rigidez do material, atribuído ao aumento na densidade de ligações cruzadas causado pela temperatura. Resultados similares foram observados por Hermenegildo³⁸ que estudou o desenvolvimento de uma formulação elastomérica de EPDM para aplicação em temperaturas elevadas.

Avaliando-se a retenção da propriedade de tensão na ruptura, considerando o desvio padrão, observou-se que as formulações contendo SBR e BR apresentaram valores similares de retenção, enquanto a formulação com NR apresentou o menor percentual de retenção, 53,6%. Segundo Hamed e Zhao⁹⁵, que avaliaram o efeito do envelhecimento nas propriedades de tração de composições com SBR e NR, a perda de propriedades mecânicas deve-se principalmente ao aumento na rigidez elastomérica, causado pelo aumento na densidade de ligações cruzadas como resultado do envelhecimento das composições. Para as formulações contendo mistura de polímeros, a maior retenção desta propriedade foi observada para a mistura de SBR/BR.

Quando avaliada a propriedade de alongamento na ruptura, observa-se uma redução em todas as formulações desenvolvidas quando comparadas às formulações antes do envelhecimento, indicando uma perda de propriedades elásticas da matriz elastomérica. Sendo este decréscimo mais acentuado na formulação contendo NR. O grande número de ligações duplas na cadeia polimérica da NR, mesmo após a vulcanização, é responsável pela sua baixa resistência ao envelhecimento acelerado⁹⁶. Para as formulações de misturas poliméricas observou-se resultados similares de retenção de propriedade para as formulações com NR/BR e SBR/BR. A formulação com a mistura NR/SBR apresentou redução de 21% na retenção da propriedade de alongamento na ruptura após o envelhecimento acelerado.

Avaliando-se os resultados de resistência ao rasgamento, quando considerado o desvio padrão, foram observados resultados similares de perda de propriedade para as formulações contendo SBR e BR, enquanto que a formulação com NR apresentou perda de 24,4% na resistência ao rasgamento em relação a propriedade do material não-envelhecido, o que confirma a baixa resistência ao envelhecimento da NR⁹⁶. Resultados similares foram observados por Mathew e De⁹⁷ em composições envelhecidas de NR. Nas formulações contendo a mistura de polímeros observou-se resultados similares de retenção para as formulações com NR/BR e SBR/BR, enquanto a menor retenção na propriedade de resistência ao rasgamento foi observada na formulação com NR/SBR.

5.2.9 Inchamento em solvente

A densidade de ligações cruzadas de uma composição pode ser medida utilizando um método de inchamento em solvente^{98; 99}. O inchamento está diretamente relacionado com a densidade de ligações cruzadas da rede¹⁰⁰, e a baixa penetração do solvente nas amostras indica uma alta densidade de ligações cruzadas da composição. Segundo Ismail *et. al.*¹⁰¹ a diferença entre os torques, ΔM , relaciona-se com as propriedades de tensão de ruptura e módulo 300%, além disso, é inversamente proporcional à densidade de ligações cruzadas. Esta teoria confirma os valores de inchamento em solvente que estão apresentados na Figura 14, quando comparados com os valores anteriormente discutidos de ΔM .

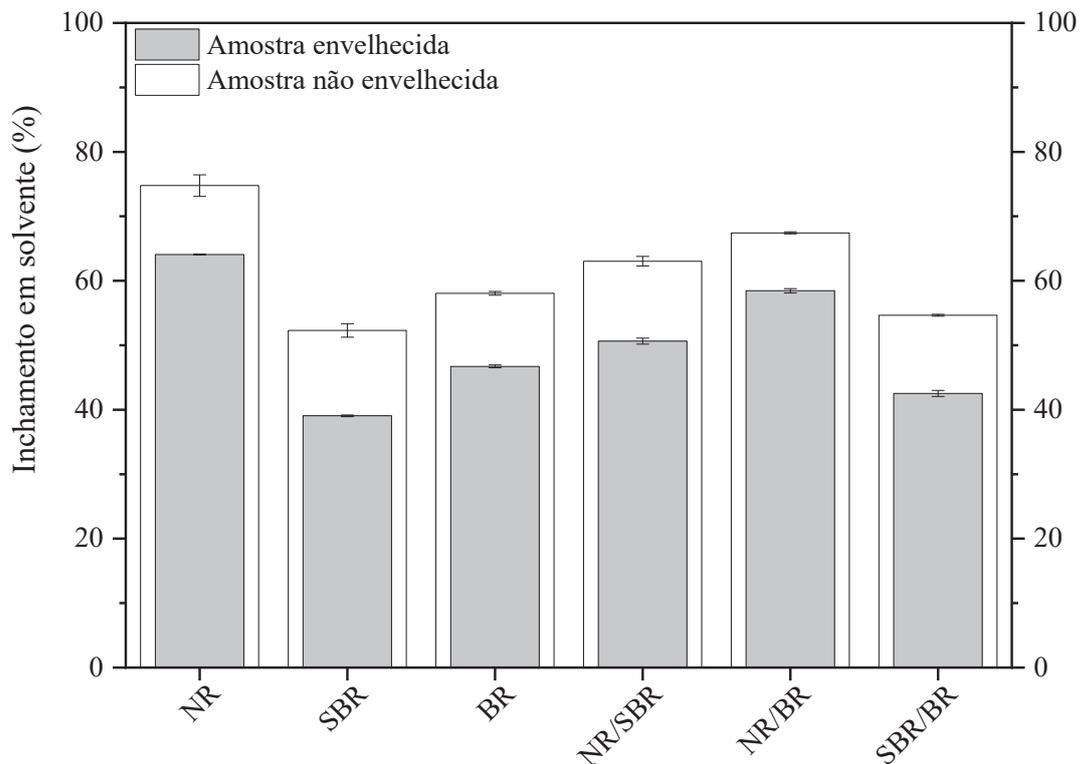


Figura 14 – Resultados para o teste de inchamento em solvente das formulações desenvolvidas com NR, SBR e BR antes e após envelhecimento acelerado em estufa.

Avaliando-se os resultados obtidos para o teste de inchamento em solvente, observa-se que nas formulações contendo apenas os polímeros puros a formulação com NR apresentou maior percentual de inchamento, assim como apresenta um menor valor de ΔM . O que corrobora com os resultados obtidos para as propriedades de t_{s2} e t_{90} e comprova que a NR possui maior reatividade para a formação de ligações cruzadas⁸⁷. Enquanto a formulação com SBR apresentou o menor percentual de inchamento, o que indica que há uma maior formação de ligações cruzadas nesta composição, corroborando com os resultados encontrados para as propriedades de M_H , dureza e desgaste por abrasão.

Para as formulações contendo misturas poliméricas, observa-se que a formulação com NR/BR apresentou maior percentual de inchamento, enquanto a formulação de polímeros sintéticos SBR/BR apresentou menor percentual de inchamento, corroborando com o maior valor de ΔM encontrado nesta formulação, sugerindo assim que há maior formação de ligações cruzadas nesta composição, o que está de acordo com os resultados que foram obtidos para as propriedades de M_H , dureza e desgaste por abrasão.

Para o teste de inchamento em solvente após o envelhecimento acelerado em estufa, observou-se que todas as formulações desenvolvidas apresentaram redução no percentual de inchamento em solvente em relação às amostras que foram avaliadas antes do envelhecimento. O menor volume de inchamento observado nestas amostras, é devido ao aumento na rigidez elastomérica que está relacionado com a perda de propriedades mecânicas observadas¹⁰², possivelmente porque ocorreu aumento na densidade de ligações cruzadas, como resultado do envelhecimento¹⁰³. Desta forma, para um melhor entendimento sobre a influência das ligações cruzadas nas propriedades físicas da borracha, se faz necessário um estudo sobre o tipo e a quantidade de ligações cruzadas formadas em um sistema⁷⁵.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, a preparação e a caracterização de formulações elastoméricas com polímeros puros NR, SBR e BR e as blendas poliméricas NR/SBR, NR/BR e SBR/BR foram avaliadas. Através das análises de calorimetria exploratória diferencial e análise térmica dinâmico-mecânica foi possível identificar que as misturas elastoméricas com NR/SBR e SBR/BR apresentaram dois valores de temperatura de transição vítrea, o que caracteriza essas misturas como imiscíveis, enquanto a blenda polimérica NR/BR apresentou apenas uma T_g , indicando ser uma mistura miscível.

Na avaliação geral das propriedades físico-mecânicas, a mistura elastomérica com NR/SBR, apesar de apresentar imiscibilidade, obteve melhor desempenho nas propriedades de resistência a tração e ao rasgamento, apresentando resultados intermediários aos das formulações dos polímeros puros NR e SBR. Já a blenda com SBR/BR, imiscível, apresentou melhor desempenho no teste de desgaste por abrasão e resistência ao rasgamento.

Para o envelhecimento acelerado em estufa, a blenda elastomérica SBR/BR apresentou melhor retenção das propriedades de resistência à tração, enquanto a blenda com NR/BR obteve melhor retenção na propriedade de resistência ao rasgamento.

Em relação ao inchamento em solvente, a blenda elastomérica NR/BR apresentou maior percentual de inchamento, indicando uma menor quantidade de formação de ligações cruzadas, enquanto que a blenda com SBR/BR apresentou menor percentual de inchamento, formando maior quantidade ligações cruzadas.

Os resultados obtidos levam a concluir que tanto a miscibilidade quanto a imiscibilidade apresentada pelas blendas estudadas não influenciaram nos resultados das propriedades avaliadas, visto que as blendas apresentaram resultados intermediários aos seus respectivos polímeros puros. A definição sobre o melhor desempenho das blendas elastoméricas estudadas vai depender da aplicação final de cada formulação, visto que é necessário um desempenho de propriedade específico.

7 REFERÊNCIAS

- 1 SISANTH, K. et al. General introduction to rubber compounding. In: (Ed.). **Progress in rubber nanocomposites**: Elsevier, 2017. p.1-39.
- 2 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. Dissertação de Mestrado. Universidade de Caxias do Sul. 2015.
- 3 LEBLANC, J. L. Rubber–filler interactions and rheological properties in filled compounds. **Progress in polymer science**, v. 27, n. 4, p. 627-687, 2002. ISSN 0079-6700.
- 4 CORAN, A. Y. **Vulcanization. The Science and Technology of Rubber**. 3 ed. 2005.
- 5 AKIBA, M. A.; HASHIM, A. Vulcanization and crosslinking in elastomers. **Progress in polymer science**, v. 22, n. 3, p. 475-521, 1997. ISSN 0079-6700.
- 6 VISCONTE, L. L. et al. Misturas NR/SBR: modos de preparação e propriedades. **Polímeros**, v. 11, n. 2, p. 76-81, 2001. ISSN 0104-1428.
- 7 GUJEL, A. A. **Obtenção e caracterização de artefatos elastoméricos contendo aditivos provenientes de fontes renováveis**. 2014. Dissertação de Mestrado. Universidade de Caxias do Sul. 2014.
- 8 ARAVANIS, A. E. **Efeito do sistema de reticulação nas propriedades de compostos de borracha natural para peças de engenharia do setor automotivo**. 2006. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2006.
- 9 RODRIGUES, E. B. **Estudo da estabilidade das propriedades mecânicas e químicas de compostos de borracha vulcanizados com enxofre após envelhecimento térmico e oxidativo**. 2010. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. 2010.
- 10 CASSIANO, D. A. **Estudo estatístico de parâmetros do processamento de borracha SBR para banda de rodagem de pneumáticos**. 2003. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas. 2003.
- 11 CANEVAROLO JR, S. V. Ciência dos polímeros. **Artiliber editora, São Paulo**, v. 24, 2002.

- 12 RAY, P. Polymer Cross-Linking. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, 2002.
- 13 SHOKRI, A. A.; BAKHSHANDEH, G. R.; DARESTANI, F. T. An investigation of mechanical and rheological properties of NBR/PVC blends: influence of anhydride additives, mixing procedure and NBR form. 2006.
- 14 MOUSA, A.; ISHIAKU, U. S.; ISHAK, Z. A. M. Rheological and mechanical properties of dynamically cured poly (vinyl chloride)/nitrile butadiene rubber thermoplastic elastomers. **Polymer international**, v. 52, n. 1, p. 120-125, 2003. ISSN 0959-8103.
- 15 EL-SABBAGH, S.; HUSSAIN, A.; ABD EL-GHAFFAR, M. Utilisation of maleic anhydride and epoxidised soyabean oil as compatibilisers for NBR/EPDM blends reinforced with modified and unmodified polypropylene fibres. **Pigment & resin technology**, v. 34, n. 4, p. 203-217, 2005. ISSN 0369-9420.
- 16 MANOJ, N.; DE, P.; DE, S. Self-crosslinkable plastic-rubber blend system based on poly (vinyl chloride) and acrylonitrile-co-butadiene rubber. **Journal of applied polymer science**, v. 49, n. 1, p. 133-142, 1993. ISSN 0021-8995.
- 17 PERERA, M.; ISHIAKU, U.; ISHAK, Z. Thermal degradation of PVC/NBR and PVC/ENR50 binary blends and PVC/ENR50/NBR ternary blends studied by DMA and solid state NMR. **Polymer degradation and stability**, v. 68, n. 3, p. 393-402, 2000. ISSN 0141-3910.
- 18 DA CUNHA LAPA, V. L. et al. Aluminum hydroxide and carbon black filled NBR/PVC composites-vulcanization and processability studies. **Polymer Testing**, v. 21, n. 4, p. 443-447, 2002. ISSN 0142-9418.
- 19 RAMESH, P.; DE, S. Carboxylated nitrile rubber as a reactive compatibilizer for immiscible blends of poly (vinyl chloride) and epoxidized natural rubber. **Journal of applied polymer science**, v. 50, n. 8, p. 1369-1377, 1993. ISSN 0021-8995.
- 20 COSTA, H. M. D. et al. Aspectos históricos da vulcanização. **Polímeros**, v. 13, p. 125-129, 2003. ISSN 0104-1428.
- 21 PALAORO, D. **Desenvolvimento de uma metodologia experimental para obtenção e caracterização de formulações de compostos de borracha EPDM**. 2015. Tese de Doutorado. Universidade do Estado de Santa Catarina. 2015.
- 22 DA ROCHA, E. **Tecnologia de transformação dos elastômeros**. Centro Tecnológico de Polímeros SENAI, 2003. ISBN 858571011X.

- 23 MORESCO, S. **Desenvolvimento de bandas de rodagem para pneus de automóvel com aditivos alternativos**. 2014. Dissertação de Mestrado. Universidade de Caxias do Sul. 2014.
- 24 SHEN, J. et al. The network and properties of the NR/SBR vulcanizate modified by electron beam irradiation. **Radiation physics and chemistry**, v. 92, p. 99-104, 2013. ISSN 0969-806X.
- 25 GENT, A. N. **Engineering with rubber: how to design rubber components**. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2012. ISBN 3446428712.
- 26 MORESCO, S. **Desenvolvimento de bandas de rodagem com menor resistência ao rolamento e menor impacto ambiental**. 2016. Tese de Doutorado. Universidade de Caxias do Sul. 2016.
- 27 PRODÓSSIMO, V. Polímero de interesse industrial: um estudo sobre a borracha. **Scientia Naturalis**, v. 3, n. 2, 2021. ISSN 2596-1640.
- 28 GRISON, E.; BECKER, E.; SARTORI, A. Borrachas e seus aditivos, componentes, influências e segredos. **Porto Alegre: Ed. Letra & Vida**, 2010.
- 29 VENTER, S. A. D. S. **Estudo da interação de blenda elastomérica SBR-BR com cargas particuladas na formação de compósitos**. 2003. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Maringá. 2003.
- 30 HAMED, G. R. Materials and compounds. **Engineering with rubber, how to design rubber components**, p. 21, 1992.
- 31 ALCANTARA, A. F. D.; NUNES, R. C. R.; VISCONTE, L. L. Misturas BR/SBR: propriedades mecânicas em função do modo de preparo. **Polímeros**, v. 14, p. 279-282, 2004. ISSN 0104-1428.
- 32 JAYEWARDHANA, W. et al. Study on natural oils as alternative processing aids and activators in carbon black filled natural rubber. **Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka**, v. 37, n. 3, 2009. ISSN 2362-0161.
- 33 PETCHKAEW, A. **Implications of non-carcinogenic PAH-free extender oils in natural rubber based tire compounds**. University of Twente Enschede, 2015. ISBN 9036537630.
- 34 DE PAOLI, M. **Degradação e Estabilização de Polímeros**, Chemkeys, Editado por João C: Andrade 2008.

- 35 VALLAT, M.; RUCH, F.; DAVID, M. A structural study of EPDM networks—the influence of the crosslinking mode on their microscopic structure. **European polymer journal**, v. 40, n. 7, p. 1575-1586, 2004. ISSN 0014-3057.
- 36 FÖLDES, E.; LOHMEIJER, J. Relationship between chemical structure and performance of primary antioxidants in PBD. **Polymer degradation and stability**, v. 66, n. 1, p. 31-39, 1999. ISSN 0141-3910.
- 37 WANG, X. et al. Antioxidant behavior of a novel sulfur-bearing hindered phenolic antioxidant with a high molecular weight in polypropylene. **Polymer degradation and stability**, v. 98, n. 9, p. 1945-1951, 2013. ISSN 0141-3910.
- 38 HERMENEGILDO, G. **Desenvolvimento de uma formulação elastomérica de EPDM para aplicação em temperaturas elevadas**. 2018. Tese de Doutorado. Universidade de Caxias do Sul. 2018.
- 39 MARK, J. E.; ERMAN, B.; ROLAND, M. **The science and technology of rubber**. Academic press, 2013. ISBN 0123948320.
- 40 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**, v. 26, p. 43-48, 2016. ISSN 0104-1428.
- 41 ALAM, M. N.; MANDAL, S. K.; DEBNATH, S. C. Effect of zinc dithiocarbamates and thiazole-based accelerators on the vulcanization of natural rubber. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 85, n. 1, p. 120-131, 2012. ISSN 1943-4804.
- 42 JOSEPH, A. M. et al. Current status of sulphur vulcanization and devulcanization chemistry: Process of vulcanization. **Rubber Science**, v. 28, n. 1, p. 82-121, 2015.
- 43 DE CARVALHO, F. P. **Blendas de poli (metacrilato de metila) e do elastômero saturado poli (acrilonitrila-g-(etileno-co-propileno-co-dieno-g-estireno) obtidas por polimerização in situ**. 2010. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas. 2010.
- 44 YEE, M. **Estudo do comportamento reológico da mistura polimérica PMMA/PS compatibilizada ou não**. 2008. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2008.
- 45 PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A.; RODOLFO JR, A. Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR. **Polímeros**, v. 16, p. 174-181, 2006. ISSN 0104-1428.

- 46 RIBEIRO, V. F.; DOMINGUES JR, N. S.; RIEGEL, I. C. Estudo da recuperação das propriedades de poliestireno de alto impacto (HIPS) através da incorporação de borracha termoplástica tipo estireno-butadieno-estireno (SBS). **Polímeros**, v. 22, p. 186-192, 2012. ISSN 0104-1428.
- 47 MOTHE, C. G.; AZEVEDO, A. D. Análise térmica de materiais. **São Paulo: Editora**, p. 113-115, 2002.
- 48 SPERLING, L. H. **Polymeric multicomponent materials: an introduction**. Wiley-Interscience, 2001. ISBN 0471041386.
- 49 SILVA, D.; ARAÚJO, E.; MELO, T. Desenvolvimento de blendas de poliamida 6/composto de borracha reciclada (SBR-R). **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7, n. 2, p. 104-110, 2012.
- 50 HARADA, J.; WIEBECK, H. Plásticos de Engenharia-Tecnologia e Aplicações. **São Paulo, SP: Ed. Artliber Ltda**, 2005.
- 51 VOSSSEN, C. A. **Nanocompósitos de ABS/PA e argilas organofílicas**. 2009. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2009.
- 52 TORMENTO, L. A. Químicos para a Indústria da Borracha. 2014.
- 53 PINHEIRO, E. G. **Modelos numéricos aplicados à vulcanização de pneus**. 2001. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2001.
- 54 CHOI, S. S. Influence of rubber composition on change of crosslink density of rubber vulcanizates with EV cure system by thermal aging. **Journal of applied polymer science**, v. 75, n. 11, p. 1378-1384, 2000. ISSN 0021-8995.
- 55 KREJSA, M.; KOENIG, J. A review of sulfur crosslinking fundamentals for accelerated and unaccelerated vulcanization. **Rubber chemistry and technology**, v. 66, n. 3, p. 376-410, 1993. ISSN 1943-4804.
- 56 CARLI, L. N. Obtenção e caracterização de artefatos produzidos com resíduos elastoméricos vulcanizados. 2014. Dissertação de Mestrado. Universidade de Caxias do Sul. 2014.
- 57 MORRISON, N.; PORTER, M. Temperature effects on the stability of intermediates and crosslinks in sulfur vulcanization. **Rubber chemistry and technology**, v. 57, n. 1, p. 63-85, 1984. ISSN 1943-4804.

- 58 GAZELEY, K.; GORTON, A.; PENDLE, T. Natural rubber science and technology: latex concentrates-properties and composition. **Roberts AD Edition**, 1990.
- 59 LOVISON, V. M.; BRITO, K. J.; PACHECO, G. D. S. Metrologia e ensaios básicos na indústria da borracha. **São Leopoldo: Centro Tecnológico de Polímeros SENAI**, 2003.
- 60 **ASTM D 5289: Standard test method for rubber property - vulcanization using rotorless cure meters.** AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) 2012.
- 61 **ASTM D 1646: Standard test method for rubber viscosity, stress relaxation, and pre vulcanization characteristics (Mooney Viscometer).** AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) 2007.
- 62 NIKIEL, L.; MASON, R.; WAMPLER, W. Advances in filler dispersion measurements. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 89, n. 1, p. 142-153, 2016. ISSN 0035-9475.
- 63 **ISO 11345: Rubber - Assessment of carbon black and carbon black/silica dispersion - Rapid comparative methods.** INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO) 2006.
- 64 BRAUM, M. V. Melhoria da interação polímero-carga através do uso de borracha de polibutadieno epoxidada. 2006. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2006.
- 65 **ASTM D3418 - Standard test methods for transition temperatures and enthalpies of fusion and crystallization of polymers by differential scanning calorimetry.** AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) 2008.
- 66 **ASTM D 412: Standard test methods for vulcanized rubber and thermoplastic elastomers tension.** AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) 2006.
- 67 **ISO 4649: Rubber, vulcanized or thermoplastic - Determination of abrasion resistance using a rotating cylindrical drum device.** INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO) 2010.
- 68 **ASTM D 624: Standard test method for tear strength of conventional vulcanized rubber and thermoplastic elastomers.** AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) 2000.

- 69 **ASTM D 2240: Standard test method for rubber property - durometer hardness.** AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) 2005.
- 70 **ASTM D 7121: Standard test method for rubber property - resilience using schob type rebound pendulum.** AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) 2005.
- 71 CARPENEDO, G. A. **Avaliação do teor dos aditivos estabilizantes e das propriedades mecânicas em compostos elastoméricos para lateral de pneu de passeio submetidos ao envelhecimento natural e acelerado.** 2015. Dissertação de Metrado. Universidade de Caxias do Sul. 2015.
- 72 NABIL, H.; ISMAIL, H.; AZURA, A. R. Comparison of thermo-oxidative ageing and thermal analysis of carbon black-filled NR/virgin EPDM and NR/recycled EPDM blends. **Polymer Testing**, v. 32, n. 4, p. 631-639, 2013. ISSN 0142-9418.
- 73 CELINA, M. et al. Correlation of chemical and mechanical property changes during oxidative degradation of neoprene. **Polymer degradation and Stability**, v. 68, n. 2, p. 171-184, 2000. ISSN 0141-3910.
- 74 **ASTM D 572: Standard Test Method for Rubber - Deterioration by Heat and Oxigen.** AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) 2010.
- 75 ANJOS, M. R. O. D. **Avaliação de Borrachas SBR utilizadas em solas de calçados de uso da Marinha do Brasil.** 2007. Dissertação de Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFRJ. Rio de Janeiro, 2007.
- 76 HARWOOD, J. The Physics of Raw and Vulcanised Rubbers. **The Plastics and Rubber Institute, Rubber Technology and Manufacture**, p. 56-76, 1987.
- 77 COELHO, D. D. B. et al. Misturas NR/SBR: influência da ordem de adição dos aditivos da mistura e do tipo de carga sobre propriedades mecânicas. **Polímeros**, v. 21, p. 204-208, 2011. ISSN 0104-1428.
- 78 NUNES, R. **Celulose regenerada em compósitos elastoméricos.** 1989. Tese de Doutorado, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, UFRJ. Rio de Janeiro, 1989
- 79 **ASTM D 3616: Rubber - Determination of Gel, Swelling Index, and Dilute Solution Viscosity.** AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS (ASTM) 2014.

- 80 MANSILLA, M. et al. A study about the structure of vulcanized natural rubber/styrene butadiene rubber blends and the glass transition behavior. **Journal of applied polymer science**, v. 125, n. 2, p. 992-999, 2012. ISSN 0021-8995.
- 81 ROCHA, E. C.; LOVISON, V. M. H.; PIEROZAN, N. J. **Tecnologia de transformação dos elastômeros**. 2ª ed. São Leopoldo - RS: Centro Tecnológico de Polímeros - SENAI, 2007.
- 82 HIRANOBE, C. T. **Avaliação da densidade de ligações cruzadas da borracha natural reticulada em diferentes sistemas de vulcanização por meio de ensaios mecânicos**. 2020. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista. 2020.
- 83 MANSILLA, M. A. et al. Influence of vulcanization temperature on the cure kinetics and on the microstructural properties in natural rubber/styrene-butadiene rubber blends prepared by solution mixing. **European Polymer Journal**, v. 69, p. 50-61, 2015. ISSN 0014-3057.
- 84 MANSILLA, M. A. MARZOCCA, A. J. MACCHI, C. and SOMOZA, A. Natural rubber/styrene-butadiene rubber blends prepared by solution mixing: Influence of vulcanization temperature using a Semi-EV sulfur curing system on the microstructural properties. **Polymer Testing**, v. 63, p. 150-157, 2017. ISSN 0142-9418.
- 85 VEIGA, V. D. A. Influência do inibidor de pré-vulcanização nas propriedades de composições de borracha natural não vulcanizadas. 2019. Tese de Doutorado. Universidade de Caxias do Sul. 2019.
- 86 CASTRO, D. F. et al. Efeito da ordem de adição de componentes nas propriedades de misturas NR/BR. **Polímeros**, v. 17, p. 51-55, 2007. ISSN 0104-1428.
- 87 ABREU JÚNIOR, H. **Influência da razão elastomérica e da sequência de adição dos aditivos sobre as propriedades de misturas de borracha natural (NR) e copolímero de butadienoestireno (SBR)**. 2007. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2007.
- 88 NIKIEL, L. et al. Filler dispersion, network density, and tire rolling resistance. **Rubber chemistry and technology**, v. 74, n. 2, p. 249-259, 2001. ISSN 1943-4804.
- 89 SCHUSTER, R. H. **Dispersão de cargas e reforço - Ciência e Aplicação**. 1ª ed. Porto Alegre - RS: ABTB/SLTC, 2021.
- 90 KLAT, D.; KARIMI-VARZANEH, H. A.; LACAYO-PINEDA, J. Phase morphology of NR/SBR blends: effect of curing temperature and curing time. **Polymers**, v. 10, n. 5, p. 510, 2018. ISSN 2073-4360.

- 91 SUBRAMANIAM, A. I. R. T., 3RD EDITION, ED., M. MORTON, VAN NOSTRAND REINHOLD, NEW YORK, 179. **In Rubber Technology.**
- 92 CIESIELSKI, A. **An introduction to rubber technology.** iSmithers Rapra publishing, 1999. ISBN 1859571506.
- 93 FERREIRA, A. D. A. **Estudo do efeito da cristalinidade do polibutadieno alto-cis sobre as propriedades mecânicas de suas composições com negro-de-fumo e/ou elastômero de butadieno-estireno.** 2004. Tese de Doutorado, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano. 2004.
- 94 KUAM, T. H. Vulcanization, network structure and properties. **Rubber World**, v. 92, p. 20-28, 1985.
- 95 HAMED, G. R.; ZHAO, J. Tensile behavior after oxidative aging of gum and black-filled vulcanizates of SBR and NR. **Rubber chemistry and technology**, v. 72, n. 4, p. 721-730, 1999. ISSN 0035-9475.
- 96 JUNGER, D. **Análise térmica de misturas de borracha natural e polibutadieno: efeitos da razão elastomérica e da incorporação dos aditivos.** 2007. Tese de Doutorado. IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, 2007.
- 97 MATHEW, N. M.; DE, S. K. Thermo-oxidative ageing and its effect on the network structure and fracture mode of natural rubber vulcanizates. **Polymer**, v. 24, n. 8, p. 1042-1054, 1983. ISSN 0032-3861.
- 98 LAYER, R. W. A postcrosslinking accelerator system for natural rubber based on thiocarbamyl sulfenamides. **Rubber chemistry and technology**, v. 60, n. 1, p. 89-101, 1987. ISSN 1943-4804.
- 99 CHOI, S. S.; KIM, I. S.; WOO, C. S. Influence of TESPT content on crosslink types and rheological behaviors of natural rubber compounds reinforced with silica. **Journal of applied polymer science**, v. 106, n. 4, p. 2753-2758, 2007. ISSN 0021-8995.
- 100 NABIL, H.; ISMAIL, H.; RASHID, A. A. Effects of partial replacement of commercial fillers by recycled poly (ethylene terephthalate) powder on the properties of natural rubber composites. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 18, n. 2, p. 139-146, 2012. ISSN 1083-5601.
- 101 ISMAIL, H. et al. Effects of multifunctional additive on mechanical properties of silica filled natural rubber compound. **European polymer journal**, v. 31, n. 11, p. 1109-1117, 1995. ISSN 0014-3057.

- ¹⁰² CARLI, L. N. et al. Characterization of natural rubber nanocomposites filled with organoclay as a substitute for silica obtained by the conventional two-roll mill method. **Applied Clay Science**, v. 52, n. 1-2, p. 56-61, 2011. ISSN 0169-1317.
- ¹⁰³ GREGOROVÁ, A.; KOŠÍKOVÁ, B.; MORAVČÍK, R. Stabilization effect of lignin in natural rubber. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 2, p. 229-233, 2006. ISSN 0141-3910.