

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

VIVIANE DALL' AGNOL VEIGA

**INFLUÊNCIA DO INIBIDOR DE PRÉ-VULCANIZAÇÃO NAS PROPRIEDADES DE
COMPOSIÇÕES DE BORRACHA NATURAL NÃO VULCANIZADAS**

CAXIAS DO SUL

2019

VIVIANE DALL' AGNOL VEIGA

**INFLUÊNCIA DO INIBIDOR DE PRÉ-VULCANIZAÇÃO NAS PROPRIEDADES DE
COMPOSIÇÕES DE BORRACHA NATURAL NÃO VULCANIZADAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção do grau de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientadora Prof^a. Dr^a. Larissa Nardini Carli
Co-orientadora Prof^a. Dr^a. Janaina da Silva Crespo.

CAXIAS DO SUL

2019

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

V426i Veiga, Viviane Dall' Agnol
Influência do inibidor de pré-vulcanização nas propriedades de
composições de borracha natural não vulcanizadas / Viviane Dall' Agnol
Veiga. – 2019.
96 f. : il. ; 30 cm
Tese (Doutorado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-
Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2019.
Orientação: Larissa Nardini Carli.
Coorientação: Janaina da Silva Crespo.
1. Borracha. 2. Vulcanização. 3. Elastômeros. I. Carli, Larissa Nardini,
orient. II. Crespo, Janaina da Silva, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 678.4

Catálogo na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Carolina Machado Quadros - CRB 10/2236

VIVIANE DALL' AGNOL VEIGA

**INFLUÊNCIA DO INIBIDOR DE PRÉ-VULCANIZAÇÃO NAS PROPRIEDADES DE
COMPOSIÇÕES DE BORRACHA NATURAL NÃO VULCANIZADAS**

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

Caxias do Sul, 21 de maio de 2019.

Banca Examinadora

Prof^a. Dr^a. Larissa Nardini Carli (Orientadora)

Universidade Federal de Santa Catarina

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

Universidade de Caxias do Sul

Prof^a. Dr^a. Regina Célia Reis Nunes

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Marco Aurélio De Paoli

Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. Matheus Poletto

Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Thiago Barcellos da Silva

Universidade de Caxias do Sul

Prof^a. Dr^a. Rosmary Nichele Brandalise

Universidade de Caxias do Sul

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

Congresso: XIV Jornadas Latinoamericanas de Tecnologia Del Caucho – 2017

Título: Avaliação do sistema de aceleração nas propriedades reométricas ao longo do tempo em composições elastoméricas não vulcanizadas

Autores: Viviane D. Veiga, Larissa N. Carli, Janaina S. Crespo

Congresso: 17º Congresso Brasileiro de Tecnologia da Borracha – 2018

Título: Avaliação do sistema de aceleração nas propriedades reométricas ao longo do tempo em composições elastoméricas não vulcanizadas

Autores: Viviane D. Veiga, Larissa N. Carli, Janaina S. Crespo

ARTIGO PUBLICADO

Periódico: Journal of Applied Polymer Science; doi: 10.1002/app.45334

Título: Tire tread compounds with reduced rolling resistance and improved wet grip

Autores: Viviane Dall' Agnol Veiga, Taline Marchesini Rossignol, Janaina da Silva Crespo, Larissa Nardini Carli

“Há um grande desejo em mim de sempre melhorar. Melhorar. É o que me faz feliz.”

Ayrton Senna

AGRADECIMENTOS

À minhas grandes mestres, Dr^a. Larissa N. Carli e Dr^a. Janaina S. Crespo, toda minha gratidão pelo incentivo, dedicação, aprendizado e amizade durante esses anos. Sem vocês, nada disso seria possível!

À empresa Vipal Borrachas S.A. e ao programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade de Caxias do Sul pela possibilidade de execução desse trabalho.

À CAPES pelo auxílio financeiro concedido pela taxa PROSUP.

Aos meus pais, José e Vânia Veiga, que me deram o alicerce da educação e são responsáveis por quem sou hoje. Aos meus irmãos Ronaldo e Felipe, com quem sei que sempre poderei contar. E ao meu anjinho Mateus, pois é nele que penso quando ousou enfraquecer.

Ao Tiago Accorsi, companheiro de sonhos e conquistas, pelo amor e paciência e também a toda sua família que me trataram com muito carinho e zelo nessa fase tão importante da minha vida.

Aos colegas da empresa Vipal Borrachas, em especial à Catenca Bettu, Gislaine Hermenegildo e Elena Salvalaggio, pelo apoio e compreensão nos momentos de ausência. Agradeço também aos demais colegas de laboratório, em especial à Lisandra Abatti, por todo auxílio prestado durante as análises. Outro agradecimento especial à Camila Taliotto, Suélen Moresco e Gelsa Carpenedo por toda ajuda e companheirismo durante essa jornada.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, por todos os ensinamentos transmitidos e em especial à Margarida Henz Borges, pelo carinho, atenção e ajuda em todos os momentos.

À todos os meus amigos, em especial às amigas de longa data, Bárbara, Bruna, Sofia e Juliana pelo importante apoio e carinho de sempre.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para esta conquista, muito obrigada!

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 OBJETIVOS	19
1.1.1 Objetivo geral.....	19
1.1.2 Objetivos específicos.....	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 FORMULAÇÕES ELASTOMÉRICAS	20
2.2 BORRACHA NATURAL – NR.....	22
2.3 RETICULAÇÃO	24
2.3.1 Vulcanização com enxofre.....	24
2.3.2 Vulcanização por Doadores de Enxofre	26
2.3.3 Reticulação Peroxídica	26
2.3.4 Reticulação por Óxidos Metálicos	26
2.3.5 Reticulação por Resina	27
2.3.6 Reticulação Induzida por Radiação	27
2.3.7 Reticulação de Alta Temperatura.....	27
2.3.8 Reticulação em Pressões Elevadas.....	27
2.4 SISTEMAS DE VULCANIZAÇÃO COM ENXOFRE E ACELERADOR	28
2.4.1 Aceleradores.....	32
2.4.2 Ativadores de vulcanização	36
2.5 A QUÍMICA DA VULCANIZAÇÃO	37
2.5.1 Retardadores de vulcanização e inibidores de pré-vulcanização	40
2.6 DENSIDADE DE LIGAÇÕES CRUZADAS	42
2.7 TEMPO DE PRÉ-VULCANIZAÇÃO.....	44
2.8 VALIDADE DE COMPOSIÇÕES NÃO VULCANIZADAS	46
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
3.1 MATÉRIAS-PRIMAS, FORMULAÇÕES E PREPARAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES ELASTOMÉRICAS	49
3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES ELASTOMÉRICAS	51
3.2.1 Propriedades reométricas.....	51
3.2.2 Viscosidade Mooney	53
3.2.3 Morfologia.....	54
3.2.4 Confecção dos corpos de prova.....	54
3.2.5 Dureza.....	54

3.2.6 Densidade absoluta.....	55
3.2.7 Resistência à tração	55
3.2.8 Resistência ao rasgamento	55
3.2.9 Densidade de ligações cruzadas – método com solvente.....	56
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
4.1 AVALIAÇÃO DO SISTEMA DE CURA	59
4.1.1 Comparação entre aceleradores com/sem inibidor de pré-vulcanização	59
4.1.2 Comparação entre sistemas de cura (convencional/semi-eficiente/eficiente).....	65
4.1.3 Taxa de vulcanização - CRI.....	66
4.1.4 Densidade de ligações cruzadas	67
4.1.5 Afloramento nas composições convencionais	69
4.1.6 Conclusões parciais	71
4.2 ESTUDO EM DIFERENTES TEMPERATURAS	71
4.2.1 Avaliação reométrica ao longo do tempo	73
4.2.2 Avaliação das propriedades mecânicas ao longo do tempo.....	79
4.2.3 Densidade de ligações cruzadas	82
4.2.4 Afloramento das composições à baixa temperatura	84
4.2.5 Conclusões parciais	86
5 CONCLUSÕES	87
REFERÊNCIAS	89

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular do monômero isopreno e (a) e das configurações poliméricas do poli(<i>cis</i> -isopreno) (b) e poli(<i>trans</i> -isopreno) (c).....	23
Figura 2 – Cadeias elastoméricas no estado não vulcanizado e vulcanizado [33]	24
Figura 3 – Esquema geral para o processo de vulcanização com acelerador e enxofre [1, 34]29	
Figura 4 – Tipos de ligações sulfídicas encontradas na vulcanização por enxofre/acelerador em uma borracha do tipo polibutadieno [34].	31
Figura 5 – Avanços no desenvolvimento de aceleradores e seu desempenho na curva reométrica [33].....	33
Figura 6 – Efeito de íons de zinco na vulcanização por enxofre [5]	37
Figura 7 – Formação do agente sulfurante ativo [5]	38
Figura 8 – Formação do precursor de ligação cruzada na presença de ativadores [5]	39
Figura 9 – Formação de ligações cruzadas na presença de ativadores [5].....	40
Figura 10 – Mecanismo de ação do PVI na vulcanização de enxofre acelerado com benzotiazol [5]	41
Figura 11 – Efeito da densidade de ligações cruzadas sobre as propriedades dos elastômeros vulcanizados [33].....	42
Figura 12 – Representação esquemática do processo de inchamento da borracha em solvente [53].....	43
Figura 13 – Efeito do processamento na formação do histórico de calor da composição elastomérica [33].....	47
Figura 14 – O efeito do histórico de calor no tempo de <i>scorch</i> [33].....	48
Figura 15 – Representação esquemática de uma curva reométrica: toque versus tempo [69].	52
Figura 16 – Fluxograma do ensaio para determinação das ligações cruzadas poli, di e monossulfídicas	57
Figura 17 – Parâmetros reométricos das composições desenvolvidas (a) MBTS, (b) CBS, (c) MBTS+PVI (d) CBS+PVI: torque mínimo (símbolos abertos) e torque máximo (símbolos fechados). Desvio padrão: 0,03 dN·m para M_L , 0,05 dN·m para M_H	60
Figura 18 – Parâmetros reométricos das composições desenvolvidas (a) MBTS, (b) CBS, (c) MBTS+PVI (d) CBS+PVI: tempo de segurança (símbolos abertos) e tempo ótimo de cura (símbolos fechados). Desvio padrão: 0,06 min para t_{s2} e 0,12 min para t_{90}	62
Figura 19 – Mecanismo da ação retardada do acelerador CBS [80]	63
Figura 20 – Mecanismo de ação do PVI com MBTS [81].....	64

Figura 21 – Mecanismo de ação do PVI com CBS. Adaptado de [82]	64
Figura 22 – Curva reométrica (150 °C) da composição C-EV realizada na amostra quando processada, após 16 dias e após 44 dias	65
Figura 23 – CRI das composições desenvolvidas: (a) MBTS, (b) CBS, (c) MBTS+PVI (d) CBS+PVI.....	66
Figura 24 – Fotografias da superfície das composições que apresentaram afloramento e seus respectivos espectros de EDS (a) M-CV, (b) MP-CV, (c) C-CV (d) CP-CV	70
Figura 25 – Variação de temperatura de um produto durante logística do Brasil até Europa..	72
Figura 26 – Variação de temperatura de um produto durante logística do Brasil até Estados Unidos	73
Figura 27 – Viscosidade Mooney (símbolos sem linha) e torque mínimo (símbolos ligados com linha) e das composições desenvolvidas C-SEV (símbolos abertos) e CP-SEV (símbolos fechados). Desvio padrão: 0,03 dN·m para M_L e 0,08 MU para viscosidade Mooney	74
Figura 28 – (a) Torque máximo e (b) ΔM das composições desenvolvidas C-SEV (símbolos abertos) e CP-SEV (símbolos fechados). Desvio padrão: 0,05 dN·m	76
Figura 29 – Tempo de segurança, t_{s2} , das composições desenvolvidas C-SEV (símbolos abertos) e CP-SEV (símbolos fechados). Desvio padrão: 0,06 min	77
Figura 30 – Tempo ótimo de vulcanização, t_{90} , das composições desenvolvidas C-SEV (símbolos abertos) e CP-SEV (símbolos fechados). Desvio padrão: 0,12 min	78
Figura 31 – Taxa de cura das composições desenvolvidas C-SEV (símbolos abertos) e CP-SEV (símbolos fechados).....	79
Figura 32 – Propriedades de resistência à tração (tensão de ruptura, alongamento e módulo 300%) das composições desenvolvidos C-SEV e CP-SEV. Dados em preto correspondem ao início e dados em azul ao final do período acompanhado.....	80
Figura 33 – Propriedades de resistência ao rasgamento e dureza das composições desenvolvidos C-SEV (símbolos abertos) e CP-SEV (símbolos fechados).....	81
Figura 34 – Micrografias de MEV da superfície da amostra afluada de C-SEV estocada à 10 °C sem (a) e com (b) mapeamento de enxofre (em vermelho) por EDS	85

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Cronograma de vários estágios de desenvolvimento na história da vulcanização da borracha [5]	29
Tabela 2 – Composições dos sistemas de aceleração CV, SEV e EV [7].....	30
Tabela 3 – Estrutura e propriedades do vulcanizado nos três sistemas de vulcanização por enxofre [33]	32
Tabela 4 – Aceleradores mais comuns para vulcanização com enxofre [5]	35
Tabela 5 – Composição das formulações	50
Tabela 6 – Densidade de ligações cruzadas total e específicas das composições com diferentes sistemas de cura	68
Tabela 7 – Densidade das composições desenvolvidas C-SEV e CP-SEV	82
Tabela 8 – Densidade de ligações total e específicas das composições C-SEV e CP-SEV.....	83

SIGLAS E ABREVIATURAS

ΔM	Variação entre torque máximo e torque mínimo
Ac	Acelerador
Ác.	Ácido
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BR	Polibutadieno
C-CV	Formulação de acelerador CBS e sistema convencional
C-EV	Formulação de acelerador CBS e sistema eficiente
C-SEV	Formulação de acelerador CBS e sistema semi-eficiente
CBS	<i>N</i> -cicloexil-2-benzotiazol sulfenamida
CP-CV	Formulação de acelerador CBS + PVI e sistema convencional
CP-EV	Formulação de acelerador CBS + PVI e sistema eficiente
CP-SEV	Formulação de acelerador CBS + PVI e sistema semi-eficiente
CPT	<i>N</i> -cicloexiltioftalimida
CR	Policloropreno
CRI	Taxa de cura
CV	Sistema de vulcanização convencional
DPG	<i>N, N'</i> -difetilguanidina
EPDM	Copolímero poli(etileno-co-propileno-co-dieno)
EV	Sistema de vulcanização eficiente
M-CV	Formulação de acelerador MBTS e sistema convencional
M-EV	Formulação de acelerador MBTS e sistema eficiente
M-SEV	Formulação de acelerador MBTS e sistema semi-eficiente
MBT ou BtSH	2-mercaptobenzotiazol
MBTS ou Bt-SS-Bt	2,2-ditiomercaptobenzotiazol
MDR	Reômetro de disco móvel
M_H	Torque máximo
M_L	Torque mínimo
MP-CV	Formulação de acelerador MBTS + PVI e sistema convencional
MP-EV	Formulação de acelerador MBTS + PVI e sistema eficiente
MP-SEV	Formulação de acelerador MBTS + PVI e sistema semi-eficiente
MU	Unidades Mooney
NBR	Poli(estireno-co-acrilonitrila)

NF	Negro de fumo
NR	Borracha natural
phr	Partes por cem de borracha
PVI	Inibidor de pré-vulcanização
SBR	Copolímero de butadieno e estireno
SEV	Sistema de vulcanização semi-eficiente
t_{90}	Tempo ótimo de vulcanização
T_g	Temperatura de transição vítrea
THF	Tetrahydrofurano
TMTD	Dissulfeto de tetrametiltiuram
t_{s2}	Tempo de segurança do processo
UCS	Universidade de Caxias do Sul

RESUMO

A vulcanização é um processo de reticulação pelo qual a estrutura química do elastômero é alterada pela interligação das longas cadeias do polímero, resultando numa rede tridimensional. A indústria de reforma de pneus vende produtos finais de borracha não vulcanizados com prazos de validade relativamente curtos, de poucos meses. Esses produtos são vulcanizados apenas posteriormente, nas reformadoras. Por esse motivo, há um grande interesse no aumento do tempo de prateleira sem afetar a qualidade do material, ou seja, garantindo a estabilidade de suas propriedades reométricas. O objetivo deste trabalho é analisar o uso de diferentes sistemas de aceleração na estabilidade ao longo do tempo das propriedades de composições elastoméricas de borracha natural não vulcanizadas. Para o estudo, doze composições foram preparadas: seis formulações utilizando o acelerador 2,2-ditiomercaptobenzotiazol (MBTS) e outras seis utilizando o acelerador *N*-cicloexil-2-benzotiazol sulfenamidas (CBS). Para cada acelerador formulou-se os três sistemas de aceleração: convencional, eficiente e semi-eficiente. As mesmas formulações também foram realizadas incluindo o inibidor de vulcanização (PVI) *N*-cicloexiltioftalimida (CTP). As composições foram caracterizadas quanto às propriedades reométricas, com análises periódicas, ao longo de seis meses. Quanto ao torque máximo, parâmetro relacionado à densidade de ligações cruzadas, o CBS apresentou valores superiores em todos os sistemas de aceleração em comparação ao MBTS. Com relação ao tipo de acelerador usado, o MBTS possui uma estabilidade maior na aceleração ao longo dos seis meses ensaiados. Já o CBS possui um tempo de segurança maior nos primeiros meses, perdendo essa característica ao longo do tempo. O uso do PVI reduziu os tempos de segurança, porém, aumentou também o tempo ótimo de vulcanização, t_{90} . Depois de avaliado o tipo de acelerador e sistema de aceleração em condições climáticas padrão (23 °C) e selecionado apenas um sistema de aceleração (semi-eficiente, acelerador CBS com e sem PVI), foi estudado o comportamento desse sistema sob variações climáticas mais severas, simulando o ambiente a que estas formulações são submetidas durante o transporte e armazenamento. Nesta segunda parte do estudo, identificou-se a necessidade da utilização do PVI principalmente em situações onde materiais não vulcanizados ficam estocados em condições de temperatura até 45 °C. Nessa condição, o uso do PVI possibilitou um aumento de cerca de 38% na vida útil se comparado com material nas mesmas condições, porém, sem PVI. Demais propriedades avaliadas não foram afetadas pela utilização deste aditivo inibidor de pré-vulcanização. De forma geral, os resultados levam a concluir que o comportamento reométrico ao longo do tempo de prateleira da composição não vulcanizada depende diretamente do tipo de acelerador utilizado, do uso ou não de inibidor de pré-vulcanização e do tipo de sistema de aceleração empregado.

Palavras-chave: vulcanização, borracha natural, sistemas de cura, composições não curadas, análise reométrica.

ABSTRACT

Vulcanization is a crosslinking process in which the chemical structure of the elastomer is changed by the interlinking of the long chains of the polymer, resulting in a three-dimensional network. The tire repairing industry sells unvulcanized rubber products with relatively short shelf life. These products are vulcanized later, by the retreaders. For this reason, there is a big interest in increasing this shelf life without affecting the quality of the material. In other words, ensuring the stability of its rheometric properties. The objective of this work is to analyze the use of different sulfur-curing systems in the stability over time of the properties of natural rubber unvulcanized compositions. In this work, twelve compositions were prepared: six formulations using the 2,2-dithiomercaptobenzothiazole accelerator (MBTS) and another six using the accelerator N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulphenamide (CBS). For each accelerator, three vulcanization systems were formulated: conventional, efficient and semi-efficient. The same formulations were also prepared including the prevulcanization inhibitor (PVI) N-cyclohexylthiophthalimide (CTP). The cure properties of the compositions were periodically analyzed over six months. Regarding the maximum torque, parameter related to the crosslink density, the CBS presented higher values for all the acceleration systems compared to the MBTS. Regarding the type of accelerator used, the MBTS had greater acceleration stability over the six months. CBS showed a longer safety time in the first months, losing this characteristic over time. The use of PVI reduced the scorch time. However, the optimum vulcanization time, t_{90} , was increased. After evaluating the type of accelerator and vulcanization system under standard conditions (23 °C) and selecting only one system (semi-efficient, CBS with and without PVI), this system was studied under more severe climatic variations, simulating the conditions which these formulations are submitted during transportation and storage. In this second part of the study, the need to use PVI was confirmed, mainly in situations where unvulcanized materials are stored under 45 °C. In this case, the use of PVI allowed an increase of about 38% in the shelf life when compared with material under the same conditions without PVI. Other properties were not affected by the use of this pre-vulcanization inhibitor additive. In general, it can be concluded that the rheometric behavior over the shelf life of unvulcanized composition depends directly on the type of accelerator used, the use of the pre-vulcanization inhibitor, and the type of vulcanization system used.

Keywords: vulcanization, natural rubber, curing systems, uncured compositions, rheometric analysis.

1 INTRODUÇÃO

A borracha natural não teve grandes aplicações até a descoberta da vulcanização. Isso porque, além da dificuldade de trabalhar com a borracha sólida, os artefatos tornavam-se pegajosos e suscetíveis à deformação [13]. A vulcanização é um processo de reticulação pelo qual a estrutura química do elastômero é alterada pela interligação das longas cadeias do polímero, flexíveis entre si, resultando numa rede tridimensional [2, 4, 5].

A indústria da borracha está continuamente tentando melhorar a produtividade e reduzir os custos de fabricação, mantendo um alto nível de qualidade e desempenho dos seus produtos [6]. A indústria de reforma de pneus vende produtos finais de borracha não vulcanizados que acabam por ter prazos de validade relativamente curtos, de poucos meses. Esses produtos são reticulados apenas posteriormente, nas reformadoras. Por esse motivo, há um grande interesse no aumento do tempo de prateleira sem afetar a qualidade do material, ou seja, garantindo a estabilidade de suas propriedades reométricas.

As cadeias poliméricas da borracha natural são altamente insaturadas, o que permite a sua reticulação com sistemas à base de enxofre (vulcanização). Esses sistemas podem ser classificados como convencionais (CV), semi-eficientes (SEV) e eficientes (EV) baseando-se na razão de acelerador/enxofre [710]. O tipo de ligação formada depende do sistema de vulcanização utilizado, do tempo e da temperatura de vulcanização. Basicamente, três tipos de reticulação por enxofre podem ser formados: monossulfídicas (C-S-C), dissulfídicas (C-S₂-C) e polissulfídicas (C-S_x-C), no qual x representa o número de átomos de enxofre que se ligam aos átomos de carbono de cadeias poliméricas distintas, unindo-as [69].

O tipo de ligação e a densidade de ligações cruzadas são parâmetros importantes devido aos seus efeitos dominantes sobre as propriedades mecânicas de uma composição vulcanizada [9, 11]. Em vista disso, são vários os estudos encontrados sobre a influência dos sistemas de aceleração nas propriedades mecânicas [6, 9, 10, 1215]. No entanto, existe uma lacuna na literatura com relação a essa influência sobre as propriedades reométricas nas composições não vulcanizadas ao longo do tempo.

Com a finalidade de promover a inibição da vulcanização prematura, uma questão importante para a preservação da qualidade de composições não curadas, surgiu a *N*-cicloexiltioftalimida (CTP, Santogard PVI). Esse produto proporcionou o controle do tempo de pré-cura, sem grandes interferências na taxa de vulcanização [1, 16]. Entretanto, o uso desse componente ainda gera dúvidas sobre sua possível interferência nas demais propriedades das composições elastoméricas. Outro parâmetro importante para as

composições não curadas é a temperatura de armazenamento, que pode interferir na validade desses produtos. Há uma grande variedade de estudos científicos com relação, tanto ao uso de inibidores de vulcanização prematura, quanto à influência da temperatura de vulcanização nas propriedades de composições vulcanizadas. Porém, há uma necessidade de desenvolvimento de novas pesquisas com relação a essas influências em composição não vulcanizadas.

Como forma de agregar esses conhecimentos, o objetivo deste trabalho é analisar o uso de diferentes aceleradores e sistemas de aceleração na estabilidade ao longo do tempo das propriedades reométricas em composições elastoméricas de borracha natural não vulcanizadas.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Analisar o uso de diferentes sistemas de aceleração na estabilidade ao longo do tempo das propriedades de composições elastoméricas de borracha natural não vulcanizadas.

1.1.2 Objetivos específicos

- Avaliar o comportamento e a estabilidade reométrica de dois tipos de aceleradores ao longo de seis meses, bem como a diferença de ação entre eles;

- Analisar a influência do uso de um inibidor de pré-vulcanização nas propriedades reométricas em composições não vulcanizadas com os aceleradores estudados, e sua estabilidade ao longo de seis meses;

- Avaliar e comparar o comportamento dos diferentes tipos de sistemas de vulcanização (convencional, semi-eficiente e eficiente) nas propriedades reométricas em composições não vulcanizadas com os aceleradores estudados, ao longo de seis meses, analisando também os tipos de ligações formadas em cada sistema;

- Para os sistemas selecionados, avaliar o comportamento e estabilidade reométrica ao longo de seis meses variando-se a temperatura de armazenamento, e verificar a influência do tempo de estocagem no desempenho mecânico dessas composições.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FORMULAÇÕES ELASTOMÉRICAS

Composições de borracha são provavelmente a classe de materiais mais complexa e mais amplamente utilizada no mundo [17]. Formular uma composição elastomérica envolve muitas maneiras diferentes para atingir as propriedades desejadas e também as metas econômicas requeridas, mantendo uma troca aceitável entre essas variáveis [18].

As propriedades de um artefato elastomérico são dependentes não só da estrutura da cadeia polimérica do elastômero, mas também de outros componentes, que em conjunto são chamados de formulação. A escolha da formulação é baseada na obtenção de uma íntima mistura que proporcione as propriedades físico-mecânicas, dinâmicas e químicas necessárias às exigências e especificações do produto final [1921].

Além da formulação escolhida, o processo de mistura desses componentes e a conformação do material também afetam as propriedades do mesmo [20]. Em sistemas complexos, como as composições elastoméricas que utilizam uma grande quantidade de aditivos, a maneira como estas matérias-primas são incorporadas na matriz elastomérica e os equipamentos utilizados para este fim podem resultar em materiais com propriedades diferenciadas [18, 22].

De forma geral, os componentes que integram uma formulação podem ser classificados como [18, 21]:

- Elastômero: escolhido de acordo com a especificação técnica do artigo a se fabricar e o processo de produção. O elastômero é a base da formulação e tem um grande efeito sobre as propriedades da composição final. Existem mais de 30 tipos principais de borracha, contudo, diferentes classes estão disponíveis para cada uma dessas categorias;
- Cargas: usadas para reforçar as propriedades mecânicas de um elastômero, além de oferecer características de processamento e reduzir custo. As cargas de reforço podem ser usadas na composição para melhorar as propriedades físicas e mecânicas. Existem diferentes categorias comerciais de negro de fumo e sílica, por exemplo, disponíveis para escolha do formulador. Já as cargas inertes ou de enchimento visam reduzir custos sem afetar as propriedades do artefato.
- Plastificantes/lubrificantes: têm a função de facilitar a incorporação dos demais componentes da formulação, reduzindo a viscosidade da composição, além de proporcionar

menor geração de calor durante a mistura, e ter ação sob a temperatura de transição vítrea (T_g) no caso dos plastificantes. Uma ampla variedade de óleos de processamento à base de petróleo e plastificantes sintéticos do tipo éster estão atualmente disponíveis. A seleção de um efetivo sistema de carga e plastificante para a formulação também pode ter uma grande influência nas propriedades finais;

- Auxiliares de processo: facilitam a incorporação de grandes quantidades de carga, além de facilitar as operações de processamento (mistura, calandragem, extrusão, etc.), viabilizando e reduzindo custos de produção. As formulações geralmente empregam como auxiliares de processo ácidos carboxílicos e derivados;

- Agentes de reticulação: substâncias cuja função é realizar as ligações cruzadas entre as macromoléculas dos elastômeros, acarretando na estrutura tridimensional e nas propriedades físico-químicas finais da borracha. Os agentes de vulcanização são classificados em três grupos: enxofre, doadores de enxofre e agentes não sulfurados. Diferentes categorias de enxofre, por exemplo, com diferentes tamanhos de partícula e com tratamentos químicos, já existem para melhorar a dispersão nas composições;

- Aceleradores: reduzem o tempo de vulcanização, melhorando as propriedades físicas da composição. Os aceleradores são classificados em: aminas, guanidinas, sulfenamidas, tiazóis, tiurãs e ditiocarbamatos. De acordo com sua atividade em relação à velocidade de vulcanização, o acelerador pode ser classificado como lento, médio, rápido ou muito rápido. Dentre estes, combinações entre aceleradores orgânicos e enxofre podem ser feitas para alcançar propriedades específicas do vulcanizado;

- Ativadores: ativam o sistema de aceleração e aumentam sua eficácia. As formulações geralmente empregam como ativadores um conjunto constituído de um óxido metálico e um ácido carboxílico;

- Retardadores: são substâncias que retardam a atividade dos aceleradores;

- Antidegradantes e agentes de proteção: são substâncias adicionadas ao elastômero com o intuito de retardar o envelhecimento do produto final. Os antioxidantes e os antiozonantes são os mais utilizados para esta finalidade;

- Outros componentes: pigmentos, agentes de expansão, retardantes de chama, agentes de expansão e agentes de acoplamento.

O teor de cada componente de uma formulação elastomérica é expresso em phr (*parts per hundred rubber*), o que significa partes por cem de borracha. Dessa forma, para cada 100 phr de elastômero se define o teor em phr para cada ingrediente utilizado [21].

A escolha e quantidade de cada ingrediente na formulação poderá afetar uma grande variedade de propriedades da composição. Dessa forma, ao implementar qualquer mudança em uma formulação, alguma propriedade sempre será afetada [18]. Dentre os componentes acima relacionados, os principais dentro de uma formulação elastomérica que impactam no sistema de vulcanização e em suas características são os elastômeros, aceleradores, ativadores e retardadores.

2.2 BORRACHA NATURAL – NR

Embora existam várias borrachas sintéticas desenvolvidas para atender a requisitos mais exigentes, a borracha natural (NR) ainda representa quase metade do consumo total de borracha em todo o mundo [23]. A principal fonte de matéria-prima para produção de borracha natural é proveniente da seringueira (*Hevea brasiliensis* - originária da região amazônica do Brasil) e é extraída na forma de látex pela incisão feita na casca da árvore [21]. Antes da coagulação, o látex é estabilizado com conservantes (por exemplo, amônia, formaldeído, sulfito de sódio) e hidroxilamina, que pode ser adicionada para produzir NR tecnicamente especificada de viscosidade constante/controlada (CV) [24].

A borracha natural formada a partir do isopreno (2-metil-buta-1,3-dieno) possui unidades isoméricas do tipo poli(*cis*-isopreno) e poli(*trans*-isopreno) (Figura 1). Contudo, a literatura [25] mostra que as borrachas de seringueira e do Guayule (*Paternium argentatum*) são predominantemente poli(*cis*-isopreno) contendo outras unidades isoméricas em baixa concentração. Por outro lado, existem outras espécies, como a Guta Percha (*Palaquium oblongifolium*), que contém apenas unidades poli(*trans*-isopreno).

A temperatura de transição vítrea (T_g) da NR é de $-72\text{ }^\circ\text{C}$ [26, 27]. Uma vez que as macromoléculas de NR são configuradas de forma idêntica (estereoregular), elas se empacotam espontaneamente se permanecerem à baixa temperatura (próximo de $-25\text{ }^\circ\text{C}$). A NR também cristaliza sob tensionamento. De fato, a cristalização induzida por tensionamento induz à elevada resistência do polímero não curado (*green strength*), e proporciona vulcanizados com alta resistência a deformações severas [24].

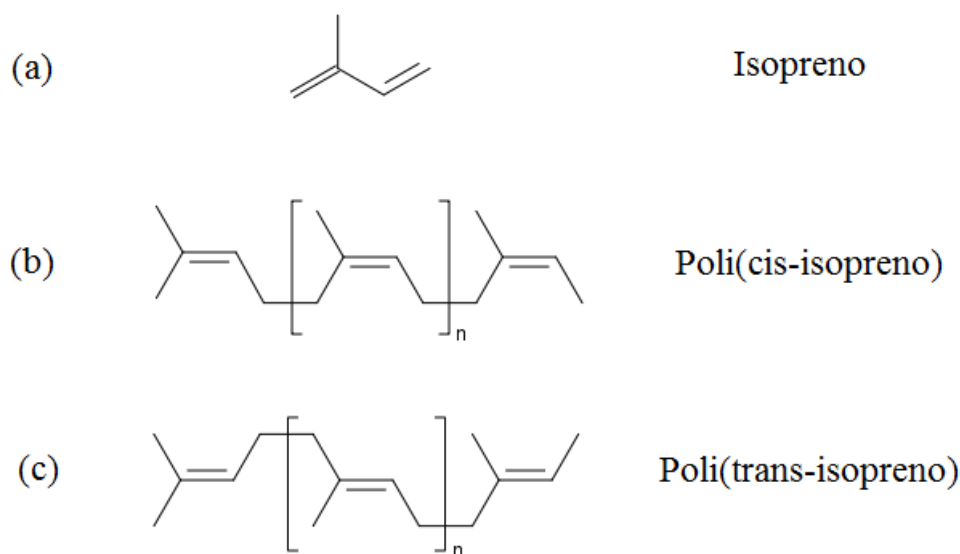


Figura 1 – Estrutura molecular do monômero isopreno e (a) e das configurações poliméricas do poli(*cis*-isopreno) (b) e poli(*trans*-isopreno) (c)

A NR é auto-reforçadora, mas para uso em pneumáticos normalmente é utilizado o negro de fumo como carga de reforço. Por possuir elevado grau de insaturação, seu processo de vulcanização requer alto teor de enxofre, e devido à susceptibilidade à reversão, não se pode exceder 160 °C durante seu processamento [21, 26]. A borracha natural, por seu caráter apolar, é compatível com a maioria dos elastômeros [28].

Produtos com NR na composição apresentam as seguintes propriedades que caracterizam a sua ampla gama de utilização [28]: bom processamento, alta resistência mecânica da composição não vulcanizada, boa adesividade, boas propriedades de resistência à tração (tensão de ruptura de 17 a 25 MPa e módulo de 1,3 MPa para composições sem carga vulcanizadas somente com enxofre [27]) e ao rasgamento, boas propriedades dinâmicas exibidas durante solicitações cíclicas, elevada resistência à abrasão, alta resiliência (acima de 70% na borracha pura [29]), fácil vulcanização, boas propriedades em baixas temperaturas (até -20 °C), e ainda uma boa resistência à deformação por compressão [21]. Porém, a NR apresenta baixa resistência aos derivados de petróleo, ao ozônio, à radiação ultravioleta e ao intemperismo.

2.3 RETICULAÇÃO

A formação da rede de ligações cruzadas é uma das condições essenciais para gerar as propriedades elastoméricas, e é o processo chave em toda a tecnologia da borracha. A partir desta descoberta, tem-se não apenas uma indústria massiva que produz uma série de produtos úteis, mas também um assunto de amplo interesse científico [30]. O termo vulcanização refere-se ao processo que utiliza enxofre ou doadores de enxofre como agentes de reticulação, sendo ainda hoje a técnica mais utilizada pela indústria [7]. Entretanto, outros métodos de cura incluem a cura com peróxido, óxidos metálicos, ou com sistemas alternativos específicos, como por exemplo, a cura por resinas fenólicas, entre outros [11, 14, 31, 32].

2.3.1 Vulcanização com enxofre

A vulcanização, nome derivado da mitologia romana (Vulcano, deus do fogo) é o processo químico de interligação das macromoléculas do elastômero para mudá-lo de um estado predominantemente plástico para um estado elástico, não mais moldável, mas ainda flexível. Essa interligação ocorre por meio da reação do elastômero com o enxofre, promovendo uma rede de ligações cruzadas, conforme se pode visualizar na Figura 2 [1, 33].

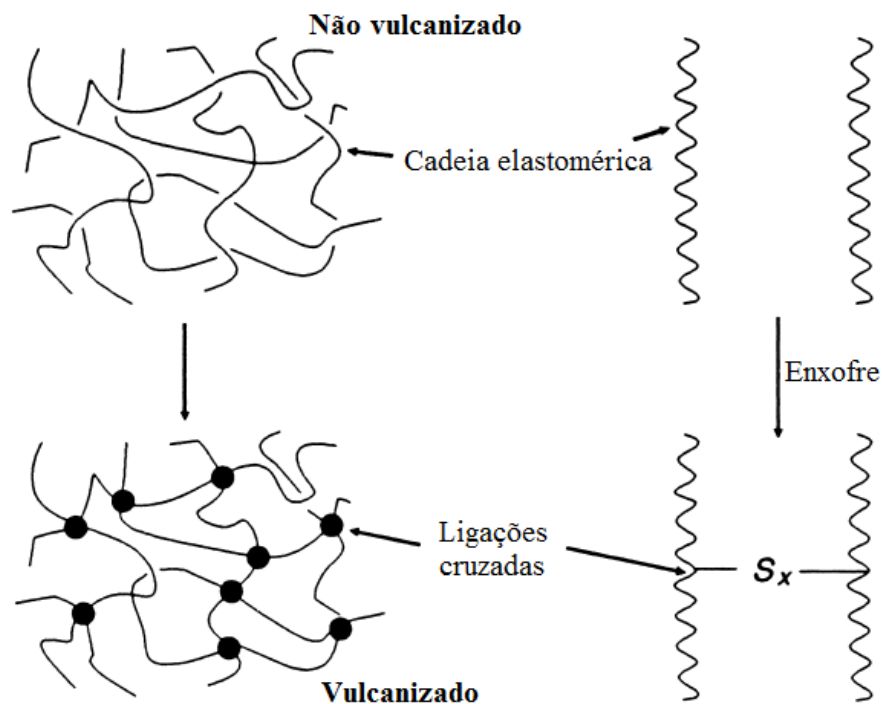


Figura 2 – Cadeias elastoméricas no estado não vulcanizado e vulcanizado [33]

A descoberta do processo de vulcanização utilizando enxofre é atribuída a Charles Goodyear, nos Estados Unidos, em 1839, dando origem a essa importante classe de materiais de engenharia [20, 30]. Ele desenvolveu uma pesquisa para tornar a borracha natural útil, tendo em vista que se tornava pegajosa em temperaturas mais altas e rígida em temperaturas mais baixas. Após diversas tentativas, acidentalmente ele descobriu que aquecendo a borracha natural com enxofre obtinha as propriedades desejadas (elasticidade e resistência). Sua descoberta veio à tona em 1839, mas Goodyear não conseguiu obter uma patente até 1844. Nessa época o inglês Thomas Hancock tinha analisado algumas amostras de Goodyear e conseguiu sua patente na Inglaterra em 1843. Mesmo depois que Goodyear obteve sua patente, diversos concorrentes infringiram seus direitos e obtiveram lucros. Ele não teve nenhuma associação com a empresa que depois levou seu nome, e inclusive o termo vulcanização foi fixado por seu rival inglês [20].

Atualmente, estudos ainda são realizados para desenvolver a compreensão fundamental desse complexo processo químico. Embora o trabalho inicial de Goodyear e Hancock estivesse focado na adição de enxofre à borracha natural, vários aceleradores, ativadores e retardadores foram posteriormente empregados para controlar melhor os vários aspectos da taxa e extensão do processo de vulcanização [34].

Apesar das consideráveis pesquisas e estudos sobre o processo de vulcanização, um entendimento fundamental está longe de ser completo [35, 36]. Segundo Scheele [37], talvez a química nunca tenha encontrado um campo que, mesmo em sua teoria, mostre tantas incertezas e contradições quanto à vulcanização da borracha. O mesmo pensamento foi demonstrado por Bateman et al. (apud Ghosh et al [34]) ao comentarem que a complexidade real da vulcanização por enxofre é provavelmente muito superior ao que já foi pensado. Nieuwenhuizen et al. [30] também consideraram que, apesar de todos os esforços e progressos no campo da vulcanização é preciso concluir que as antigas declarações de Scheele e Bateman ainda permanecem verdadeiras.

Ao longo das últimas décadas, foram obtidos progressos significativos para a definição dos mecanismos de muitas das etapas individuais envolvidas no processo de reticulação. No entanto, uma compreensão completa do processo permanece como um desafio científico.

2.3.2 Vulcanização por Doadores de Enxofre

Além do enxofre livre, outros materiais que podem doar enxofre ao sistema são usados como agentes de reticulação. Um exemplo é o acelerador dissulfeto de tetrametiluram (TMTD). Não se sabe se a reação envolve a formação intermediária de enxofre elementar ou se o próprio dissulfeto é o agente ativo. No entanto, as estruturas de rede desses sistemas são similares às obtidas nos sistemas de cura por enxofre livre e acelerador. Dentre as características da cura desse sistema estão a obtenção de vulcanizados com baixo teor de enxofre e melhores propriedades de resistência ao envelhecimento [32].

2.3.3 Reticulação Peroxídica

Uma ampla variedade de peróxidos é usada para reticular vários tipos de elastômeros. As ligações cruzadas formadas por peróxidos são puramente ligações carbono-carbono. A importância dos peróxidos está em sua habilidade de reticular elastômeros de cadeia saturada, que não podem ser vulcanizados por outros tipos de agentes de vulcanização. As vantagens dessa técnica são a melhor resistência ao envelhecimento térmico e à deformação à compressão, a possibilidade de aplicação em temperaturas elevadas sem apresentar reversão, curto tempo de reticulação e obtenção de produtos com boas propriedades térmicas e elétricas. As desvantagens dessa técnica são o custo elevado, e obtenção de produtos com baixas propriedades de tensão na ruptura, resistência ao rasgamento e à abrasão. Além disso, os peróxidos podem reagir com os antioxidantes presentes na formulação, gerando radicais que podem interferir na eficiência da reticulação [32, 38].

2.3.4 Reticulação por Óxidos Metálicos

Policlorobutadieno ou policloropreno (CR), também chamados de borrachas de Neoprene, são geralmente vulcanizadas pela ação de óxidos metálicos. Acredita-se que a reação de reticulação envolva o átomo de cloro alílico. O principal agente de reticulação é o óxido de zinco, usado juntamente com o óxido de magnésio, necessário para aumentar o tempo de pré-vulcanização. Estearato de cálcio também pode ser usado em vez de óxido de magnésio para obter melhores características de envelhecimento. Juntamente com os óxidos metálicos, podem ser utilizados aceleradores do tipo dissulfureto de tetrametiluram (TMTD),

N,N'-di-*o*-tolilguanidina (DOTG) e enxofre. Isto pode ser desejável para aumentar a resiliência ou para melhorar a estabilidade dimensional [32, 33].

2.3.5 Reticulação por Resina

Sistemas de cura por resina foram descobertos por volta da década de 1940 e estão sendo utilizados para reticulação de elastômeros insaturados, principalmente borrachas butílicas para aplicações em altas temperaturas. A cura por resinas é mais lenta em comparação com a vulcanização por enxofre e aceleradores e requer temperaturas maiores. No entanto, pode conferir uma maior estabilidade durante curas mais prolongadas [31, 32].

2.3.6 Reticulação Induzida por Radiação

Um dos métodos mais recentes de reticulação pode incluir: reticulação por feixe de elétrons, foto-reticulação, reticulação por micro-ondas e reticulação ultrassônica. Reticulação induzida por radiação é uma reação química fisicamente induzida, que é mais fácil e preferível para tecnologias de cura contínua. Após a irradiação, formam-se radicais livres nas cadeias da borracha. Os radicais livres podem se combinar para formar ligações cruzadas, como no caso da reticulação peroxídica. Esse processo já foi relatado para látex de borracha natural e SBR [32].

2.3.7 Reticulação de Alta Temperatura

Esse tipo de reticulação também é chamado de reticulação de alta velocidade e é realizado em uma faixa de temperatura de 170 a 230 °C. No entanto, é frequentemente associado à reversão [32].

2.3.8 Reticulação em Pressões Elevadas

Outra técnica de reticulação mais recente é a cura sob altas pressões – *High Pressure Vulcanization* (HPV) – que envolve a formação de ligações cruzadas em borrachas diênicas sem nenhum agente de vulcanização. A técnica de HPV tem um potencial interessante, uma vez que não há necessidade de manusear produtos químicos perigosos, os vapores de

vulcanização não contém derivados de um sistema de vulcanização e o material resultante não contém quaisquer aditivos [39].

Bellander [39] estudou o polímero polibutadieno com baixo teor de estruturas *cis* como material modelo para reticulação a alta pressão (10-290 MPa) e temperatura (240-250 °C), e comparou a mesma composição vulcanizada com peróxido. Além disso, amostras com e sem negro de fumo foram estudadas. O autor concluiu que o mecanismo de reação da técnica de HPV mostrou ser do tipo radicalar, e que as insaturações de vinil no polibutadieno são consumidas concomitantemente com a formação de ligações cruzadas. O efeito da pressão sobre a reação é uma diminuição na mobilidade molecular, que resulta em uma maior taxa de reação de reticulação devido a uma diminuição nas reações de terminação. Quando é introduzida a carga de negro de fumo, o número de interações polímero-carga é aumentado devido à capacidade do polímero de penetrar na estrutura de negro de fumo sob pressão. As propriedades mecânicas são tão boas quanto às dos vulcanizados por peróxido, especialmente a resistência à deformação em temperaturas elevadas [39].

Analisando essa técnica sob o aspecto da problemática da pré-vulcanização, a situação estaria resolvida. Entretanto, mesmo sendo uma técnica promissora, existem alguns empecilhos para seu uso em maior escala. De início já é conhecido que o HPV só funciona para composições com determinados tipos de elastômeros, mas o principal motivo é a inviabilidade industrial, devido ao alto custo. Outro ponto é a inviabilidade técnica para vulcanização de peças grandes ou aplicações onde não é possível adequar pressões elevadas (um exemplo seria o revestimento das tubulações para transporte de minério).

2.4 SISTEMAS DE VULCANIZAÇÃO COM ENXOFRE E ACELERADOR

Todo produto de borracha pode ser reticulado com diversos sistemas de reticulação e cada um resultará em distintas propriedades [7, 8]. Para utilização de enxofre, o elastômero precisa conter na cadeia ligações duplas com hidrogênios alílicos. Os principais elastômeros utilizados na indústria que possuem esse pré-requisito são: poli(*cis*-isopreno) (borracha natural (NR)), poli(estireno-co-butadieno) (SBR), polibutadieno (BR) e poliisopreno (IR) [24].

A linha do tempo de vários estágios de desenvolvimento na história da vulcanização está apresentada na Tabela 1. A borracha precisou passar por uma série de desenvolvimentos

para ser convertida em um material útil do ponto de vista de aplicações e também cada vez mais viável industrialmente.

Tabela 1 – Cronograma de vários estágios de desenvolvimento na história da vulcanização da borracha [5]

1820	Descoberta do processo de mastigação
1839	Descoberta da vulcanização
1905	Início do uso de ZnO como carga
1906	Descoberta do primeiro acelerador orgânico
1912	Início do uso do negro de fumo como carga
1920	Invenção da classe dos ativadores
1925	Invenção dos aceleradores da classe do MBT
1970	Início do uso do PVI

Existe um amplo consenso sobre as etapas básicas nas reações de vulcanização por acelerador/enxofre, conforme está apresentado na Figura 3.

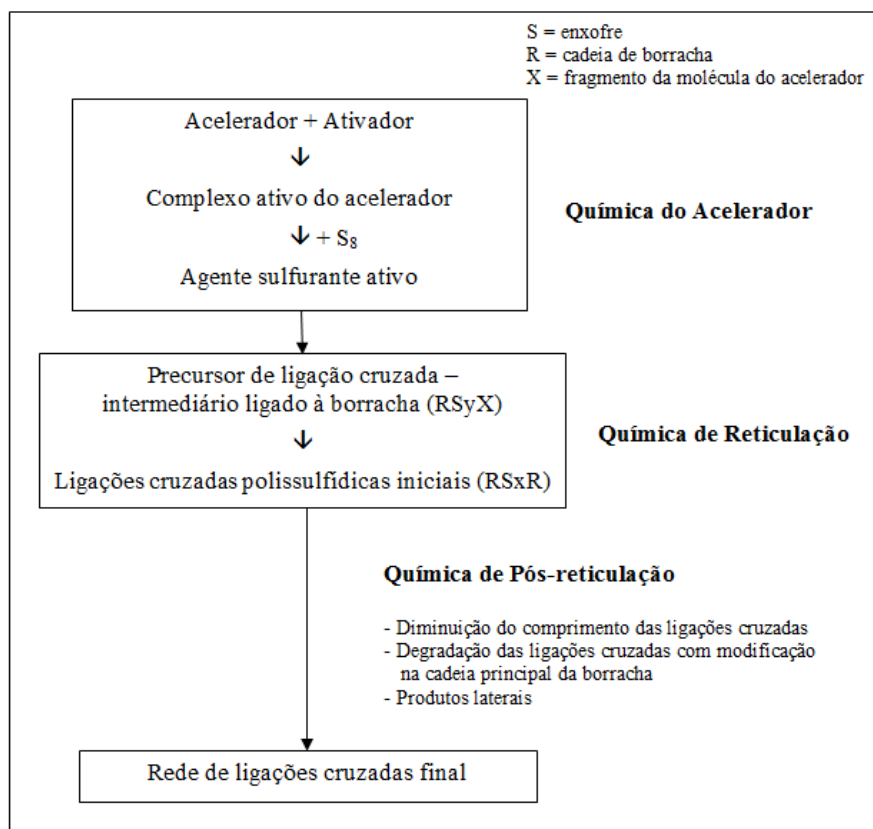


Figura 3 – Esquema geral para o processo de vulcanização com acelerador e enxofre [1, 34]

As reações de vulcanização podem ser divididas em três subcategorias [34]: (i) química do acelerador, que envolve as reações que levam à formação de um agente de enxofre ativo; (ii) química de reticulação, que inclui reações que levam à formação de ligações cruzadas; e (iii) química de pós-reticulação, que envolve reações que levam ao encurtamento e à degradação de algumas ligações cruzadas. O primeiro passo na vulcanização com enxofre e acelerador é a formação de um complexo ativo do acelerador por meio da reação do acelerador e do ativador, que posteriormente reage com o enxofre molecular para formar uma distribuição de espécies de agente sulfurante ativo. Essas espécies reagem então com um carbono alílico da cadeia polimérica para formar precursores de reticulação, que são grupos pendentes polissulfídicos terminados em aceleradores ligados à cadeia elastomérica [34]. Estes precursores de ligação cruzada subsequentemente reagem com outra cadeia de borracha, resultando em reticulações polissulfídicas. Essas ligações podem, eventualmente, dessulfurar com o tempo, para formar reticulações mais curtas (mono e dissulfídicas), ou degradar para sulfetos cíclicos ou outras modificações da cadeia principal, o que pode causar a deterioração a longo prazo das propriedades do vulcanizado [8, 34, 40].

Basicamente, três tipos de ligações de enxofre estão presentes em elastômeros: C–S–C (ligação monossulfídica), C–S₂–C (dissulfídica) e C–S_x–C (polissulfídica - onde $x > 2$ representa o número de átomos de enxofre que se ligam aos átomos de carbono de cadeias poliméricas distintas, unindo-as). O tipo e a quantidade de cada ligação dependem de [8, 9]:

- Tipo e concentração do acelerador e do agente de reticulação empregado;
- Tempo e temperatura de reticulação.

Os sistemas de vulcanização com enxofre podem ser classificados como convencionais (CV), semi-eficientes (SEV) e eficientes (EV) baseando-se na razão de acelerador/enxofre [710], conforme Tabela 2.

Tabela 2 – Composições dos sistemas de aceleração CV, SEV e EV [7]

Tipo	Enxofre (S, phr)	Acelerador (A, phr)	Razão A/S
Convencional	2,0 – 3,5	1,2 – 0,4	0,1 – 0,6
Semi-eficiente	1,0 – 1,7	2,5 – 1,2	0,7 – 2,5
Eficiente	0,4 – 0,8	5,0 – 2,0	2,5 - 12

O sistema convencional é caracterizado por baixa razão de acelerador/enxofre, resultando na formação de grandes proporções (95%) de ligações poli e dissulfídicas. O

sistema eficiente apresenta alta razão de acelerador/enxofre, resultando em uma proporção maior de ligações monossulfídicas (80%), enquanto no sistema semi-eficiente, essas proporções estão equilibradas. Com o aumento da relação acelerador-enxofre, a proporção de ligações curtas, mono e dissulfídicas, aumentam. [4-6, 8].

A cura a altas temperaturas resulta em um menor nível de reticulação polissulfídica em comparação à cura a baixa temperatura, mesmo que as densidades de reticulação sejam idênticas. Portanto, proporções de acelerador/enxofre elevadas, tempos de cura prolongados e temperaturas de cura mais elevadas resultam em composições elastoméricas com maior percentual de ligações mono e dissulfídicas [8].

O termo ligações cruzadas inclui várias estruturas químicas como mostrado esquematicamente na Figura 4 para redes vulcanizadas de enxofre. A distinção entre ligações mono, di e polissulfídicas é importante, uma vez que a distribuição do comprimento dessas ligações afeta a estabilidade térmica e as propriedades finais dos vulcanizados. A Figura 4 também indica estruturas químicas adicionais que podem ser introduzidas durante a vulcanização, como sulfetos cíclicos, resíduos do acelerador pendente, reticulações vicinais e modificações na cadeia principal [34], sendo que algumas destas não contribuem para a densidade de ligações cruzadas final.

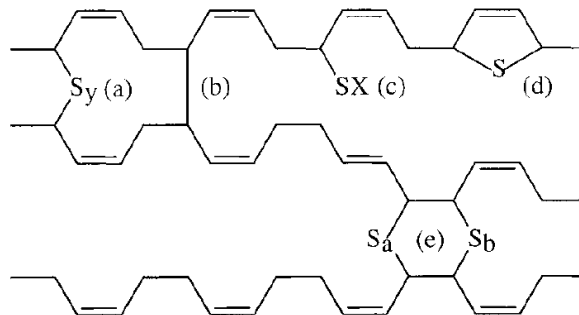


Figura 4 – Tipos de ligações sulfídicas encontradas na vulcanização por enxofre/accelerador em uma borracha do tipo polibutadieno [34].

- (a) ligações cruzadas de enxofre ($y = 1$ mono, $y = 2$ di e $y > 2$ polissulfídica);
- (b) ligação carbono-carbono; (c) ligações pendentes polissulfídicas com fragmentos de acelerador; (d) ligações sulfídicas cíclicas; (e) ligações cruzadas vicinais que têm pontos de ligação em cadeias comuns e constituem apenas uma ligação elasticamente eficaz.

O tipo de ligação e a densidade de ligações cruzadas são parâmetros muito importantes devido aos seus efeitos dominantes sobre as propriedades mecânicas de uma composição vulcanizada [9, 11]. Conforme Tabela 3, vulcanizados contendo predominantemente ligações monossulfídicas tem melhor resistência ao envelhecimento térmico e à reversão, devido à estabilidade da ligação C–S. Já vulcanizados com maior teor de ligações polissulfídicas possuem maior resistência à tração e à fadiga, devido à capacidade das ligações S–S se romperem e se reorganizarem, aliviando altas tensões locais que poderiam iniciar a falha do material [24].

Tabela 3 – Estrutura e propriedades do vulcanizado nos três sistemas de vulcanização por enxofre [33]

Propriedades	CV*	SEV**	EV***
Ligações cruzadas poli e dissulfídicas (%)	95	50	20
Ligações cruzadas monossulfídicas (%)	5	50	80
Concentração de sulfeto cíclico	Alta	Média	Baixa
Resistência à cristalização em baixa temperatura	Alta	Média	Baixa
Resistência ao envelhecimento térmico	Baixa	Média	Alta
Resistência à reversão	Baixa	Média	Alta
Deformação permanente à compressão, 70 °C	30	20	10

*Convencional (CV) **Semi-eficiente (SEV) ***Eficiente (EV)

2.4.1 Aceleradores

A reação de vulcanização sem aceleradores é o mais antigo mecanismo praticado e, como tal, já amplamente estudado. A reticulação somente com enxofre é bastante ineficiente e requer tempos de cura de várias horas. Inicialmente, foi utilizado somente enxofre numa concentração de 8 phr, requerendo até 5 h de processamento a uma temperatura de 140 °C. Estima-se que para cada ligação cruzada, de 40 a 55 átomos de enxofre são combinados com a borracha. No entanto, grande parte do enxofre não está envolvida em ligações entre as cadeias. A estrutura contém também fragmentos de enxofre pendentes e sulfetos cíclicos. Além disso, essa rede de ligações cruzadas é instável e tem uma fraca resistência ao envelhecimento. Como resultado, a vulcanização sem a adição de aceleradores orgânicos já não é de grande importância comercial [24, 33, 41].

Nesse sentido, para aumentar a taxa e a eficiência da reticulação com o enxofre, aceleradores são normalmente adicionados. A Figura 5 mostra a evolução no

desenvolvimento de aceleradores orgânicos. Essa evolução levou ao uso de aceleradores que fornecem elevado torque e cura rápida, mas com um bom tempo de segurança para viabilizar o processamento do artefato.

De acordo com a taxa de vulcanização, existem duas grandes classes de aceleradores: aceleradores primários ou aceleradores rápidos e aceleradores secundários ou ultra-aceleradores. Os aceleradores primários são caracterizados pelo bom tempo de pré-vulcanização e cura rápida. Dos aceleradores primários, as principais categorias são as sulfenamidas e os tiazóis. Os aceleradores secundários geralmente são usados em pequena adição aos aceleradores primários para aumentar a velocidade e o estado de cura. Dos aceleradores secundários, as principais categorias são os tiurans e os ditiocarbamatos [5].

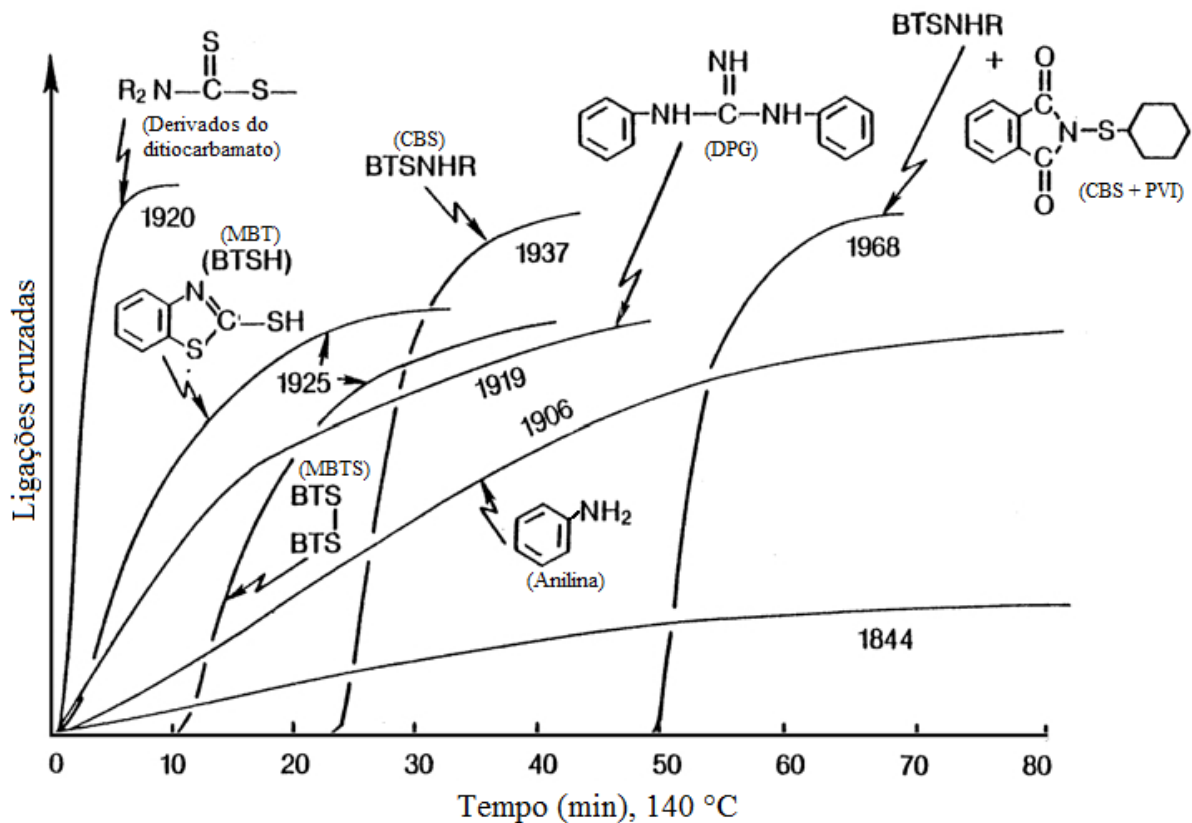


Figura 5 – Avanços no desenvolvimento de aceleradores e seu desempenho na curva reométrica [33]

A classificação dos aceleradores com base na sua estrutura e as suas principais características podem ser visualizadas na Tabela 4, onde estão divididos nas seguintes classes: aceleradores baseados em 2-mercaptobenzotiazol; aceleradores baseados em sais metálicos e de amônio do ácido ditiocarbâmico; e aceleradores baseados em guanidinas [1, 24].

Os aceleradores do tipo guanidina, como a *N,N'*-difetilguanidina (DPG), formam uma classe de aceleradores lentos com curto período de indução e amplo platô de vulcanização. As guanidinas raramente são usadas sozinhas, mas sim combinadas com outro tipo de acelerador [1, 5, 24].

Aceleradores baseados no 2-mercaptobenzotiazol (MBT) e seus derivados compõem a mais importante classe usada industrialmente [1, 24]. A maior vantagem que os aceleradores do tipo MBT oferecem diz respeito ao maior tempo de pré-vulcanização. Esforços para aumentar esse tempo dos aceleradores do tipo MBT levaram ao desenvolvimento dos aceleradores sulfenâmidas. O enxofre do grupo mercaptana presente no MBT foi substituído por um grupo amina e essa substituição resultou em um retardo da vulcanização [1].

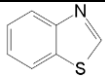
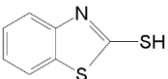
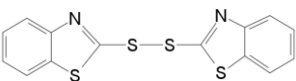
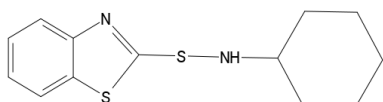
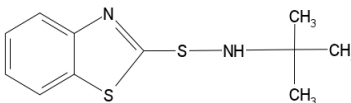
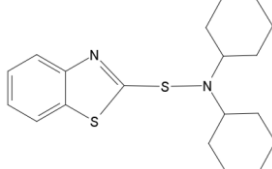
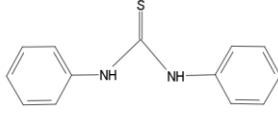
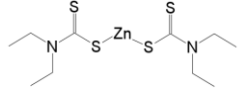
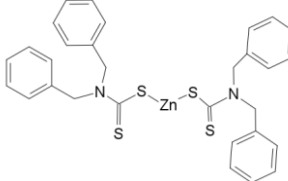
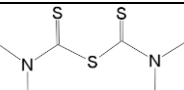
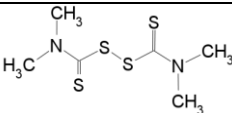
Tiurans são aceleradores muito rápidos, adequados para a vulcanização de borrachas pouco saturadas e podem ser usados também como doadores de enxofre. Os ditiocarbamatos são aceleradores ultrarrápidos que permitem uma vulcanização praticamente sem período de indução. Como esses aceleradores têm um curto tempo de cura, as temperaturas de processamento devem ser mantidas baixas. Algumas composições contendo ultra-aceleradores podem começar a vulcanizar dentro de um dia à temperatura ambiente e, por isso, devem ser processados logo após a mistura [5, 24].

As formulações elastoméricas podem conter um ou a combinação de dois ou mais tipos de aceleradores, atuando sinergicamente. Quando combinados em proporções adequadas, sistemas binários podem melhorar significativamente o processo de cura e as propriedades mecânicas [35, 41]. Além disso, uma combinação de aceleradores pode ser usada para obter a resistência à pré-vulcanização e a taxa de cura desejada. Geralmente, se forem combinados dois aceleradores do mesmo tipo, as características de cura são aproximadamente a média daquelas para cada acelerador sozinho. No entanto, não existe uma regra geral ao combinar aceleradores de diferentes tipos [24, 35]. Tipicamente, um acelerador do tipo benzotiazol é usado juntamente com pequenas quantidades de um do tipo ditiocarbamato. O efeito da combinação de dois tipos diferentes de aceleradores é sinérgico, ou seja, um acelerador ativa o outro, e melhores velocidades de formação de ligações cruzadas são obtidas [1].

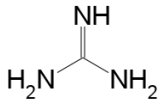
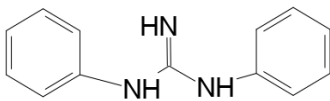
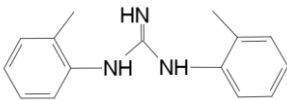
A vulcanização por enxofre e acelerador é mais eficiente quando os ativadores são adicionados. Tipicamente, são utilizados óxido de zinco e ácido esteárico. Estes aditivos se combinam para criar íons de zinco solúveis que ativam reações intermediárias envolvidas na formação das reticulações [24].

Tabela 4 – Aceleradores mais comuns para vulcanização com enxofre [5]

(continua)

Grupo: Benzotiazóis			
Tipo	Exemplo	Estrutura	Propriedades
Mercapto	MBT 2-mercaptobenzotiazol		Semi ultra-acelerador
	MBTS 2,2-ditiomercaptobenzotiazol		Semi ultra-acelerador de ação retardada
Sulfenamidas	CBS <i>N</i> -cicloexil-2-benzotiazol sulfenamida		Semi ultra-acelerador de ação retardada
	TBBS <i>N</i> -t-butil-2-benzotiazol-sulfenamida		Semi ultra-acelerador de ação retardada
	DCBS <i>N</i> -dicicloexilbenzotiazol-2-sulfenamida		Melhor resistência à pré-vulcanização
Grupo: Ditiocarbamatos			
ZDEC Dietilditiocarbamato de zinco			Ultra-acelerador
ZDBC Dibenzilditiocarbamato de zinco			Ultra-acelerador livre de nitrosamina
TMTM Monossulfeto de tetrametiltiuram			Ultra-acelerador
TMTD Dissulfeto de tetrametiltiuram			Ultra-acelerador

(conclusão)

Grupo: Guanidinas		
DPG <i>N,N'</i> -difenilguanidina		Acelerador médio, usado normalmente em conjunto com outro acelerador
DOTG <i>N,N'</i> -di- <i>o</i> -toluilguanidina		Acelerador médio

2.4.2 Ativadores de vulcanização

A ação dos óxidos metálicos na melhoria da eficiência dos sistemas de cura à base de enxofre foi descoberta no início da história da vulcanização. Com o óxido de zinco (ZnO) e o ácido esteárico (ácido octadecanóico), forma-se o estearato de zinco (octadecanoato de zinco), o ativador mais popular usado hoje, necessariamente formado *in situ* para um efeito ótimo. Ácidos carboxílicos ou sais de zinco de ácidos carboxílicos geralmente são considerados como ativadores indispensáveis em conjunto com ZnO para solubilizar o ZnO e o acelerador e formar o real catalisador da reação. O papel fundamental dos ativadores de vulcanização não está em sua influência na cinética de adição de enxofre à borracha, mas sim na natureza das estruturas de vulcanização formadas e nas mudanças que ocorrem nestas ao longo do processo [5, 42].

A diferença entre a vulcanização acelerada com benzotiazol com ou sem Zn^{2+} pode ser explicada pelo esquema da Figura 6. O quelato de zinco estabiliza as ligações de enxofre mudando a posição da ligação S–S mais susceptível ao rompimento. Essa cisão de ligação leva a subprodutos que podem também reticular, aumentando assim a taxa e a eficiência da vulcanização. A extensão da formação de ligações cruzadas é aumentada, pois menos enxofre é usado em cada ligação cruzada. Além disso, as ligações cruzadas formadas terão um menor índice sulfídico [5, 33].

Apesar do papel benéfico do zinco na química da vulcanização, há questões sobre o impacto dos metais pesados na saúde humana e nos sistemas ecológicos quando são liberados para o meio ambiente. Neste sentido, alguns estudos já estão sendo realizados visando reduzir a quantidade de zinco nas formulações [43].

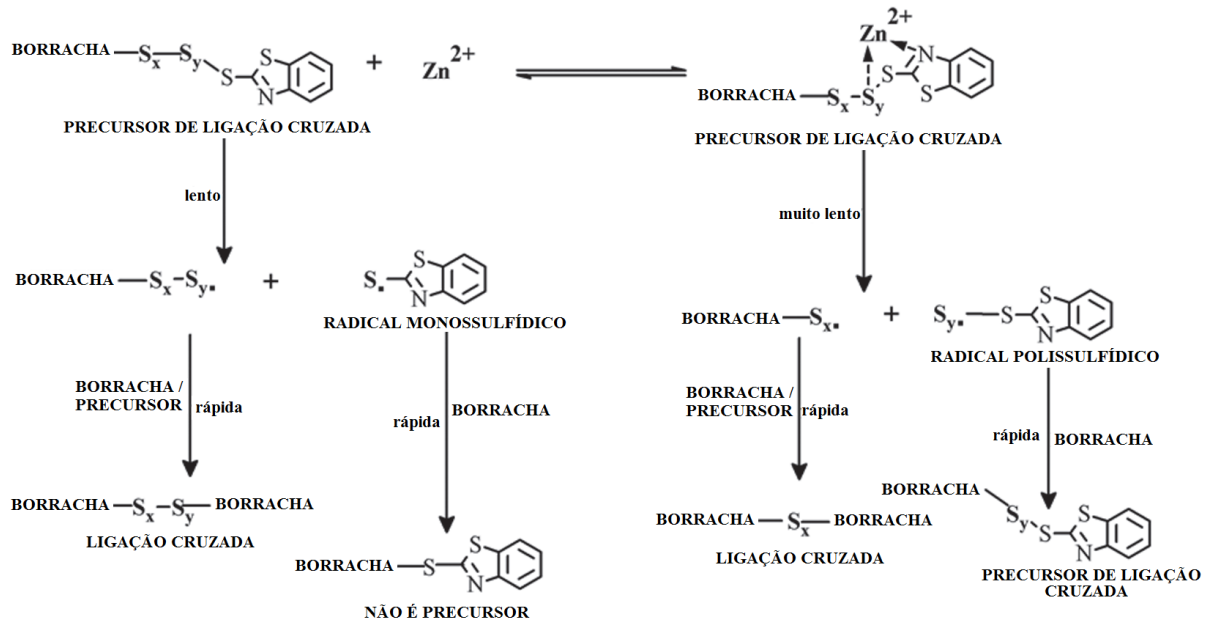


Figura 6 – Efeito de íons de zinco na vulcanização por enxofre [5]

2.5 A QUÍMICA DA VULCANIZAÇÃO

Nas reações que ocorrem durante a vulcanização por enxofre e um acelerador da classe dos benzotiazóis (grupo onde se encontram o CBS e o MBTS utilizados neste trabalho), o primeiro passo é a formação do complexo ativo do acelerador, que pode ser considerado como o processo de ativação da vulcanização. Essa formação pode ocorrer sob a influência da temperatura por mecanismos iônicos e radicalar. Quando os ativadores estão presentes, a parte mercapto benzotiazol (MBT) do acelerador, resultante da decomposição térmica, pode formar um intermediário com zinco para dar origem ao complexo ativo do acelerador. Uma variedade de reações de troca e recombinação também faz parte do processo de ativação para formar complexos com maior quantidade de enxofre [5, 34].

Após esta etapa, começa a formação de uma gama de agentes de sulfuração ativos, que são produzidos a partir do complexo ativo do acelerador com o enxofre molecular [5, 34, 40, 41, 44, 45], por meio de diferentes mecanismos, conforme ilustra a Figura 7.

Na ausência de um ativador como ZnO, os polissulfetos do tipo AcS-S_x-SAc (Ac é um grupo derivado do acelerador) são formados por via radicalar. Quando o ZnO está presente como ativador no sistema de vulcanização, ele catalisa a formação de complexos, resultando em estruturas AcS-S_x-Zn-SAc. Para aumentar sua solubilidade no sistema, o zinco se combina com ligantes carboxilatos, presentes no ácido esteárico [5, 34].

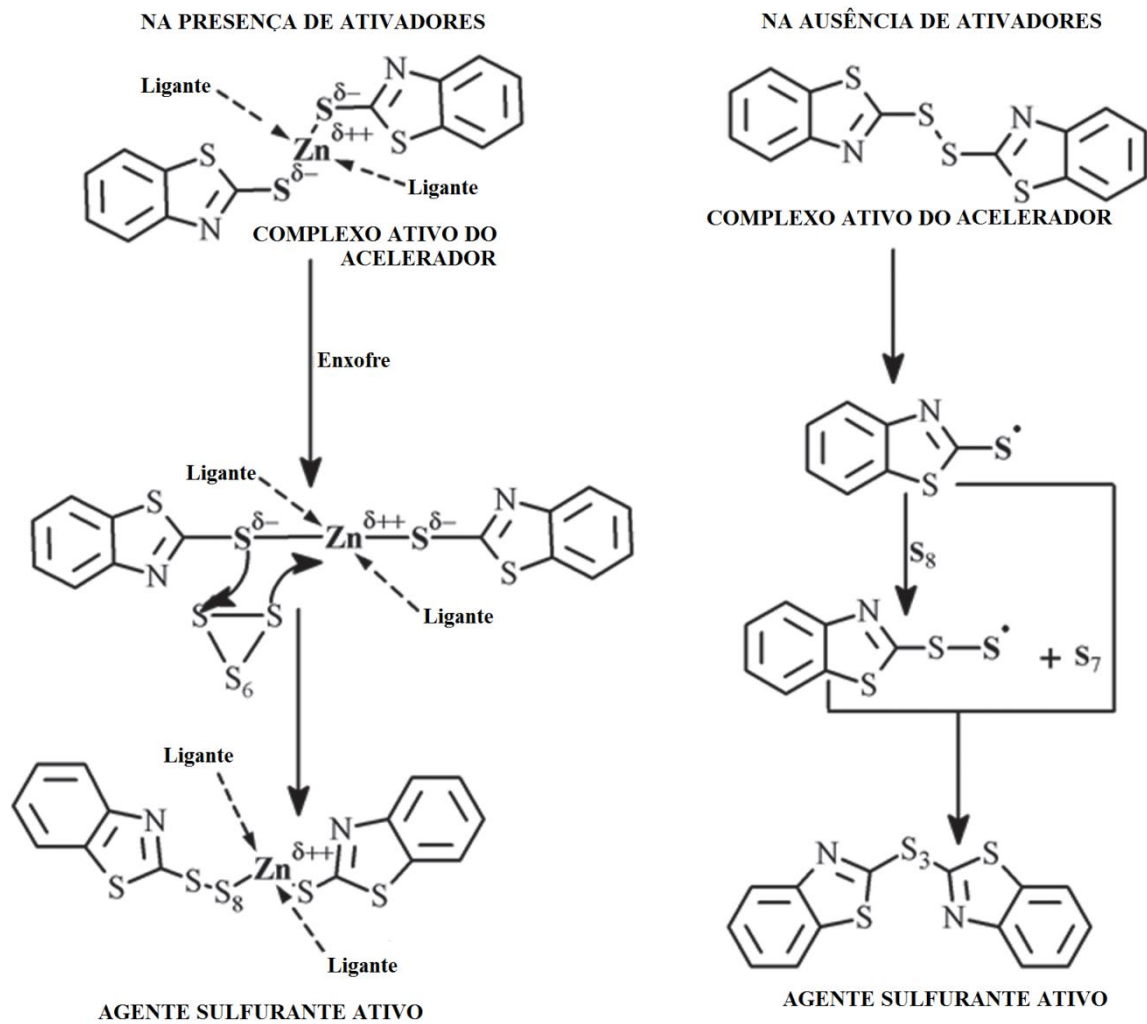
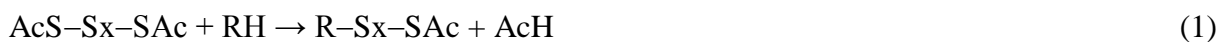


Figura 7 – Formação do agente sulfurante ativo [5]

Um agente sulfurante ativo é um pré-requisito para a formação do precursor de reticulação. Ao contrário do enxofre molecular, essa molécula é capaz de inserir o enxofre sob a forma de ligações cruzadas no elastômero [5, 34].

Uma vez que os agentes de sulfuração ativos são formados, eles reagem diretamente com a macromolécula de borracha para dar origem à estrutura R-S_x-S_{Ac} (R designa a cadeia de borracha) que atuam como precursores para formação de ligações cruzadas. Esses precursores de reticulação podem ser formados a partir de espécies AcS-S_x-S_{Ac} e AcS-Zn-S_x-S_{Ac} [5], e formar os precursores conforme Esquema 1:



A Figura 8 mostra três mecanismos para a formação de precursores na presença do ativador ZnO. A formação de precursores de reticulação pelo mecanismo polar que envolve o deslocamento do hidreto nucleofílico é amplamente aceita, embora o mecanismo envolvendo um intermediário carbaniónico e o mecanismo envolvendo um intermediário radicalar também foram propostos [5].

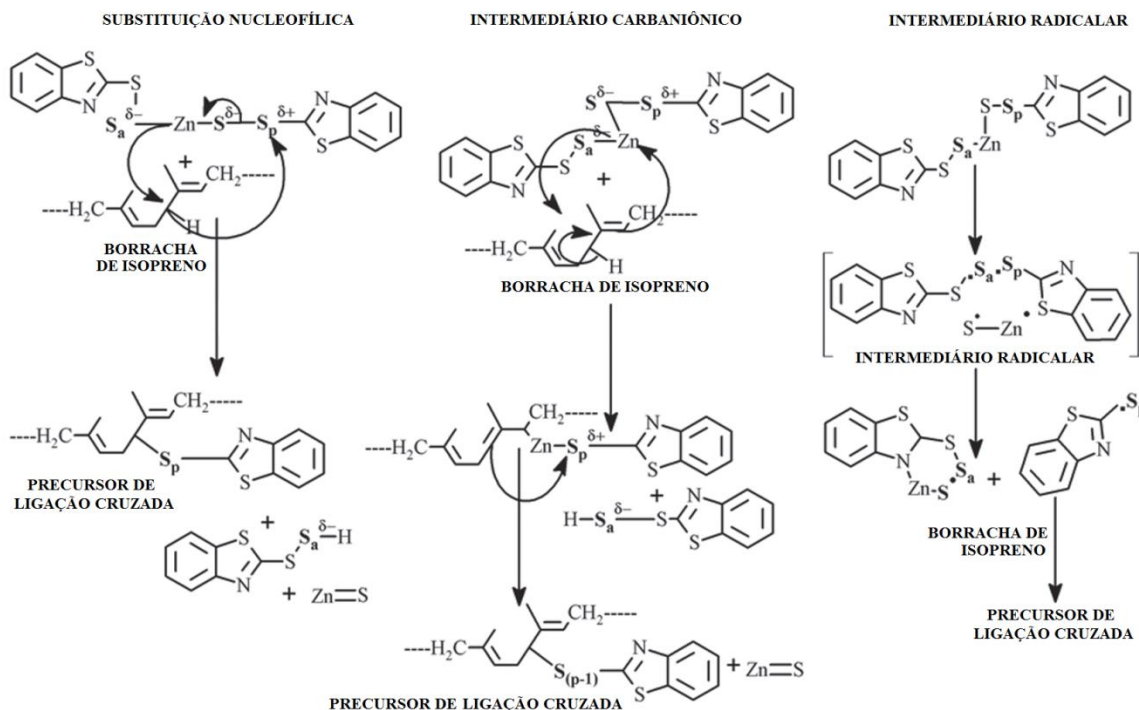


Figura 8 – Formação do precursor de ligação cruzada na presença de ativadores [5]

A formação de ligações cruzadas é uma consequência inevitável e imediata da formação de precursores de reticulação [5, 34, 40, 41, 44]. O Esquema 2 representa essa reação:



Vários mecanismos foram propostos para esta etapa: sem uso de ativadores, por meio de mecanismos via radicalar, e com uso de ativadores, por meio de mecanismos polares (Figura 9). A formação de ligação cruzada pela interação envolvendo precursor, agente sulfurante ativo e macromolécula de borracha, pode ser o mecanismo mais provável quando se utiliza ativadores [5].

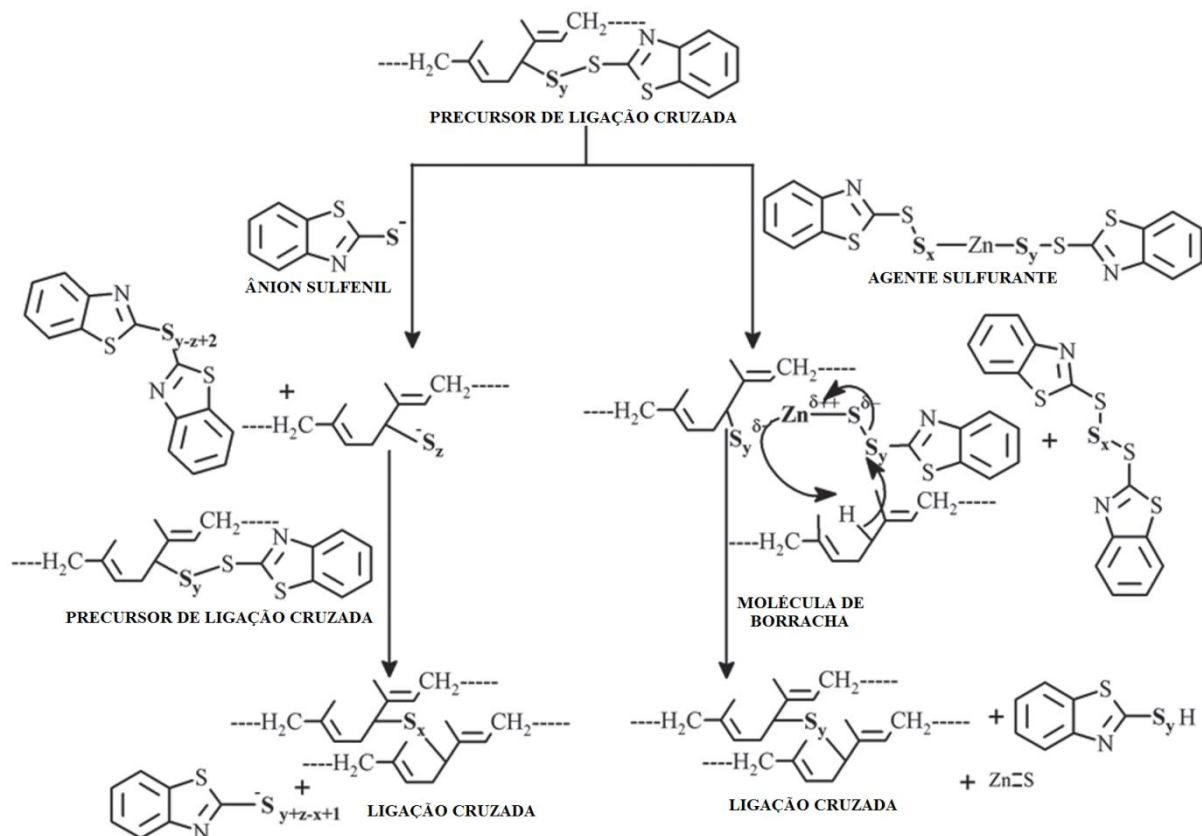


Figura 9 – Formação de ligações cruzadas na presença de ativadores [5]

2.5.1 Retardadores de vulcanização e inibidores de pré-vulcanização

Um equilíbrio adequado entre segurança no processamento e taxas de cura rápidas é essencial para o aumento da produtividade e qualidade das composições elastoméricas. Para evitar pré-vulcanização em sistemas de cura mais rápidos, ou com maiores temperaturas de processamento, ou tempo de armazenamento prolongado, retardadores ou inibidores de pré-vulcanização são adicionados na formulação. Ácido benzóico, ácido ftálico, anidrido ftálico e *N*-nitroso-difenilamina (NDPA) já foram usados como retardadores, no entanto, os retardadores ácidos retardam a taxa de cura e são ineficazes com sulfenamidas [5, 34, 46].

Em 1968, houve a introdução da *N*-cicloexiltioftalimida (CTP, Santogard PVI) com a finalidade de promover a inibição da vulcanização prematura. Esse produto proporcionou, pela primeira vez, o controle do tempo de pré-cura, sem interferir na velocidade de cura – resolvendo assim o problema de *scorch* [1].

Um PVI (sigla em inglês para *prevulcanization inhibitor*) típico tem um grupo R–S–N, com um grupo R sem aceptor de prótons, sendo que a atividade do PVI aumenta com o aumento no número de grupos S–N. O mecanismo de ação do PVI baseia-se no fato de que a

formação do MBTS é o passo-chave para a reticulação e, portanto, se sua formação for retardada, todo o mecanismo de reticulação pode ser adiado. A formação de MBTS é bloqueada pelo PVI consumindo MBT, impedindo assim que o MBT reaja para formar MBTS. Como fatores cinéticos favorecem a reação do MBT com o PVI, este irá reagir somente com o PVI até que todo ele tenha sido consumido [5].

O mecanismo de ação do PVI com aceleradores do grupo dos benzotiazóis é mostrado na Figura 10.

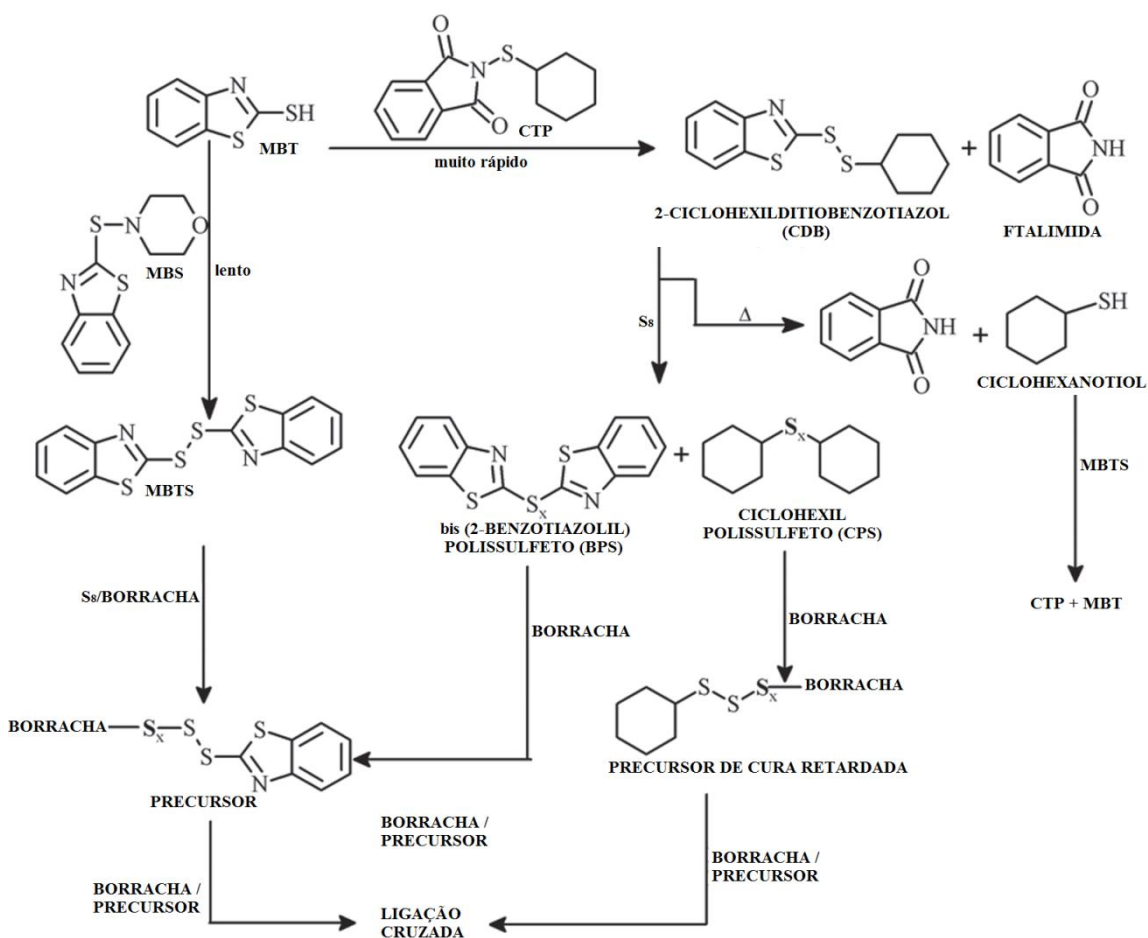


Figura 10 – Mecanismo de ação do PVI na vulcanização de enxofre acelerado com benzotiazol [5]

Embora a evolução dos aceleradores e de outros aditivos fundamentais para o processo de vulcanização esteja documentada na literatura, a vulcanização é um tema que está longe de ter sido esgotado. O assunto suscita interesse, sobretudo pela investigação contínua das possíveis reações pelas quais os diferentes aditivos da composição (ativadores, aceleradores e

agentes de cura) interagem e como tais interações afetam a composição elastomérica antes, durante e após a formação das ligações cruzadas.

2.6 DENSIDADE DE LIGAÇÕES CRUZADAS

Se um número suficiente de ligações cruzadas é formado, a composição elastomérica adquire uma forma fixa, não mais moldável, porém ainda flexível e elástica. As propriedades da borracha curada dependem principalmente da densidade de ligações cruzadas, conforme apresentado na Figura 11.

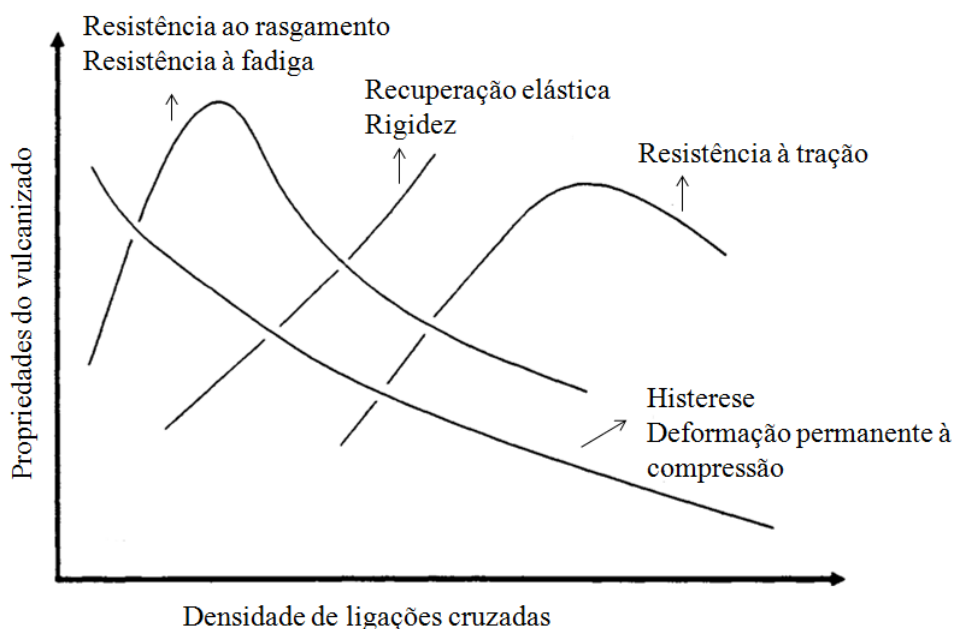


Figura 11 – Efeito da densidade de ligações cruzadas sobre as propriedades dos elastômeros vulcanizados [33]

Essas propriedades também são afetadas pelo tipo de ligação cruzada formada, pelo tipo de polímero e pelo tipo e quantidade de cargas de reforço [33].

Uma metodologia muito utilizada para avaliar a densidade de ligações cruzadas é a técnica de inchamento em solventes [4749]. Todas as redes, sejam sintéticas ou biológicas, incham quando são expostas a solventes compatíveis. O grau de inchamento é uma função de vários fatores como o comprimento da cadeia, a temperatura, o tipo de solvente e a força de interação termodinâmica entre as cadeias do polímero e as moléculas do solvente [48].

A interação promovida pela afinidade polímero-solvente permite que as cadeias poliméricas se reorganizem de forma a facilitar a passagem da molécula de líquido (de baixa massa molar) e, por consequência, ocorre um aumento do volume do material. Uma representação do fenômeno de inchamento das composições de borracha é apresentada na Figura 12.

Quando um polímero reticulado é colocado em contato com um líquido, ele incha até certo ponto, o que dependerá da interação termodinâmica entre eles. Este inchamento é dificultado por forças elásticas da rede de cadeias poliméricas, que tende a manter uma distribuição enovelada randômica para as distâncias entre as cadeias curadas. A rede incha menos quando ela contém uma maior densidade de ligações cruzadas e quando as cadeias entre as ligações cruzadas são curtas. O inchamento máximo é determinado pelo equilíbrio entre essas duas forças, a tendência de mistura polímero-líquido e a resposta elástica das cadeias da rede [50].

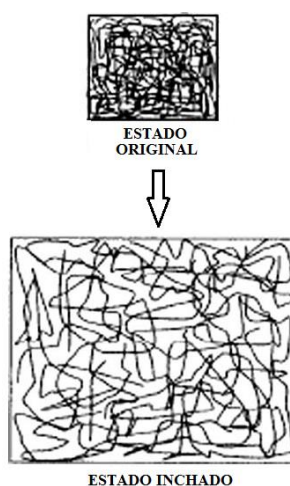


Figura 12 – Representação esquemática do processo de inchamento da borracha em solvente [51]

O método padrão adotado para a determinação da densidade de ligações cruzadas baseia-se na teoria de Flory-Rehner e usa dados de inchamento em solventes [4753]. A relação de Flory-Rehner origina-se da combinação da teoria de Flory-Huggins para misturas polímero-solvente com a teoria da mecânica estatística para a variação da energia livre provocada pelo inchamento [52, 53]. A equação de Flory-Rehner é apenas válida para sistemas sem adição de cargas; para composições com cargas, a correção de Kraus [54] deve

ser aplicada, especialmente quando composições com diferentes composições de carga precisam ser comparados.

2.7 TEMPO DE PRÉ-VULCANIZAÇÃO

O tempo de *scorch*, ou tempo de pré-vulcanização, é o tempo requerido a uma dada temperatura antes da formação das primeiras ligações cruzadas (o que sinaliza o começo da vulcanização). Dependendo da aplicação do produto e da forma de processamento, um tempo de *scorch* muito pequeno resulta em uma composição elastomérica que pode pré-vulcanizar. Posteriormente, no momento correto da vulcanização, a composição não conformará mais no produto final desejado [18].

Isto é, muitas composições mantidas armazenadas por longos períodos acabam por se tornar inutilizáveis porque atingiram um nível de reticulação entre as cadeias moleculares da borracha que não permite a sua posterior transformação. E isto acontece a qualquer temperatura, sendo apenas uma questão de tempo. Por esta razão, para cada composição de borracha deve ser definido, com alguma margem de segurança, o seu período de validade. Não sendo utilizado dentro dos prazos estabelecidos, o produto deve ser considerado não conforme para utilização. Normalmente esta situação deve ser confirmada por uma verificação reométrica.

Por esse motivo, é necessário investigar formas para melhorar e aumentar o tempo de pré-vulcanização. Além da escolha do sistema de aceleração, a escolha do elastômero é significativa. Segundo School [55] processar uma composição à base de SBR é menos acelerado, do que processar uma composição similar à base de borracha natural. Portanto, formulações que pela aplicação dependem das propriedades da borracha natural são consequentemente mais desafiadoras neste sentido.

A escolha da carga também influencia este parâmetro. Classes de negro de fumo com maior tamanho de partícula e consequentemente, menor área superficial, tendem a ter um tempo de *scorch* mais longo do que composições que fazem uso de negro de fumo com maior área superficial. O mesmo ocorre para composições com menor quantidade de negro de fumo [56]. Por outro lado, a sílica com elevada área superficial pode ajudar a alongar o tempo de pré-vulcanização, assim como diminuir a taxa de cura real [57]. Segundo Dick [18], o uso de uma baixa concentração de óxido de zinco em um sistema de aceleração de enxofre e

sulfenamida pode causar problemas de pré-vulcanização em composições à base de borrachas diênicas.

Os aceleradores também possuem uma grande influência no tempo de *scorch*, sendo possível classificar da seguinte forma [58]:

- Sulfenamidas: bom tempo de *scorch*;
- Tiazóis: tempo de *scorch* razoável;
- Tiurans e ditiocarbamatos: baixo tempo de *scorch*.

Alguns aceleradores, embora apresentem um bom tempo de pré-vulcanização, não podem ser utilizados em virtude de serem inseguros para a saúde e segurança no ambiente de trabalho, como é o caso do acelerador MBS, gerador de nitrosaminas [58].

Muitas vezes, usar um acelerador secundário (*kicker*) com um acelerador primário aumentará tanto a taxa de cura quanto a propensão a acelerar a curva de vulcanização. Studebaker e Beatty [59] relataram que o Ethylac (2-benzotiazolil dietilditiocarbamato), quando usado como um acelerador secundário, tem menos tendência a tornar a composição acelerada comparada a outros aceleradores secundários. Da mesma forma, Dick [18] indica o dissulfeto de tetra-álquil tiuram (TATD) como acelerador secundário em sistemas à base de sulfenamida, em vez de outros tiurans de massa molar menor, a fim de evitar a diminuição excessiva do tempo de segurança enquanto alcança uma taxa de cura mais rápida.

Novos aceleradores também já estão sendo estudados, como é o caso de Satou [60], que patenteou um acelerador à base de sulfenamida, melhor que o DCBS, para ser utilizado sem PVI.

Para aumentar o tempo de segurança também é importante que a contaminação por umidade nos ingredientes utilizados na formulação seja minimizada. Conforme os estudos de Butler e Freakley [61], a presença de água pode hidrolisar a sulfenamida de um sistema de cura com MBS, por exemplo, transformando-o em MBT. Portanto, o ideal é que todos os aditivos de uma formulação sejam armazenados em locais secos e a temperaturas mais amenas, uma vez que a hidrólise ocorrerá mais rapidamente a temperaturas mais altas [61].

Outros aditivos usados na formulação que podem interferir no tempo de pré-vulcanização são os agentes de proteção, como os antiozonantes. Estudos indicam que é interessante evitar o uso de antiozonantes da classe dos dialquil PPDs (PPD é a sigla em inglês para *p-phenylenediamine*, para-fenilenodiamina), pois esses resultam em um tempo de *scorch* menor se comparados com as demais classes de PPDs [62].

Com relação ao processo de mistura, sabe-se que altas temperaturas para misturas finais contribuem para o histórico de calor total da composição e encurtam o tempo de segurança. Por isso, a utilização de um misturador interno que tenha um sistema de resfriamento eficaz para que a temperatura não aumente muito rapidamente contribui para a mistura não acelerar [63].

2.8 VALIDADE DE COMPOSIÇÕES NÃO VULCANIZADAS

A determinação da vida útil de composições elastoméricas é voltada principalmente a produtos vulcanizados de borracha natural [64]. Estudos relacionados à vida útil de produtos não vulcanizados não foram encontrados. Isso pode estar relacionado à demanda comercial, uma vez que a maior parte de produtos de borracha são vendidos já na forma vulcanizada.

Talvez a decisão mais difícil nestes estudos seja a escolha do melhor critério a ser utilizado para essa determinação da validade. Uma propriedade frequentemente utilizada é o alongamento na ruptura. Os pesquisadores descobriram que, se os resultados fossem correlacionados utilizando valores de alongamento na ruptura *versus* a raiz quadrada do tempo de envelhecimento, uma relação linear era obtida com coeficientes de correlação razoáveis, considerando a variabilidade da composição de borracha [64]. Por outro lado, tratando-se de composições não vulcanizadas, esse critério muda. Para esses casos, o foco é na pré-vulcanização. Logo, o critério deverá estar baseado na curva reométrica, mais precisamente no tempo de *scorch*, ou tempo de pré-vulcanização.

Ao mesmo tempo, os diferentes sistemas de cura e seus impactos na qualidade da composição elastomérica são largamente estudados.

Dutta e Tripathy [12] estudaram a influência de diferentes sistemas de cura nas características de reticulação, propriedades físicas e termo-oxidativas em composições de bromobutil. Ismail et al. [10, 13] estudaram as variações do sistema de aceleração com o uso de um ativador de fonte renovável e de um aditivo plastificante (alcanolamida). Fan et al. [6] avaliaram os diversos sistemas de cura em vulcanizações a alta temperatura, verificando a estrutura das ligações cruzadas formadas e propriedades dinâmico-mecânicas. A influência do sistema de cura em composições NBR/EPDM já foi estudada por Oliveira [14]. Boonkerd et al. [15] realizaram uma pesquisa interessante sobre a razão de enxofre e acelerador em formulações de borracha natural e seus impactos na estrutura das ligações cruzadas, propriedades reométricas e de resistência à tração.

Além do uso de diferentes sistemas de cura, Oliveira et al. [9] analisaram concomitantemente a influência de métodos diferentes de vulcanização na densidade de ligações cruzadas e nas propriedades mecânicas de formulações a base de borracha natural.

Quando se trata de composições vendidas cruas, ou seja, não vulcanizadas, deve haver atraso suficiente ou resistência ao *scorch* (resistência à vulcanização prematura) para permitir a modelagem, formação e fluxo no molde antes da vulcanização, conforme ilustrado na Figura 13.

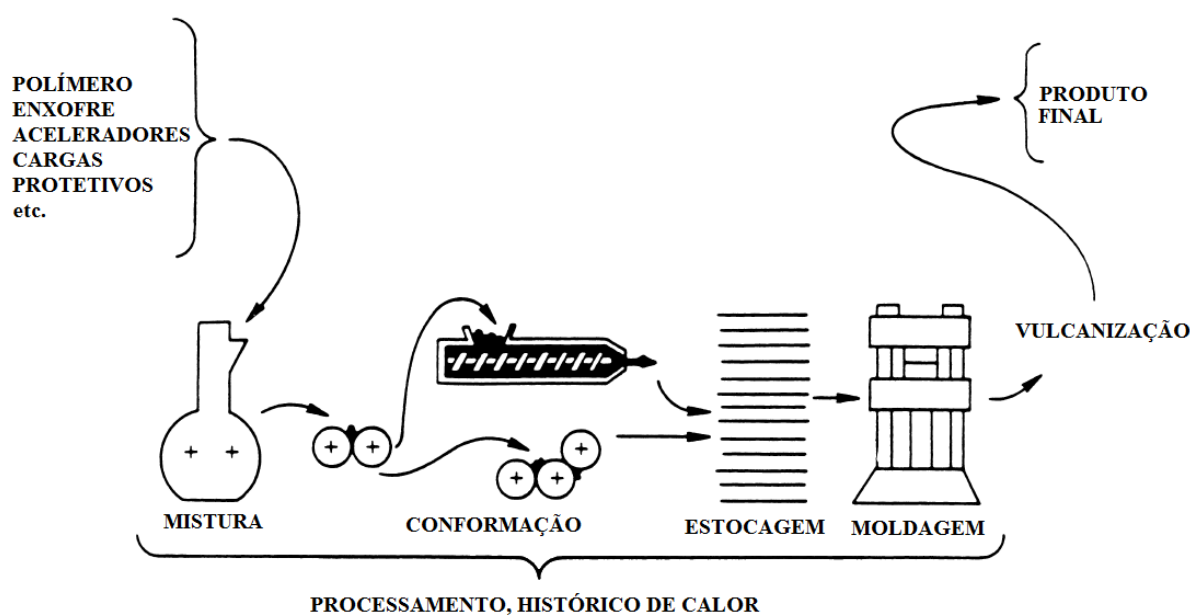


Figura 13 – Efeito do processamento na formação do histórico de calor da composição elastomérica [33]

Outra questão importante de pontuar é que o comportamento de composições elastoméricas durante o envelhecimento é sensível às condições de armazenamento [64] e ao histórico térmico que a composição recebe até chegar na etapa de vulcanização [33]. A Figura 14 elucidada essa mudança que pode ocorrer na curva reométrica.

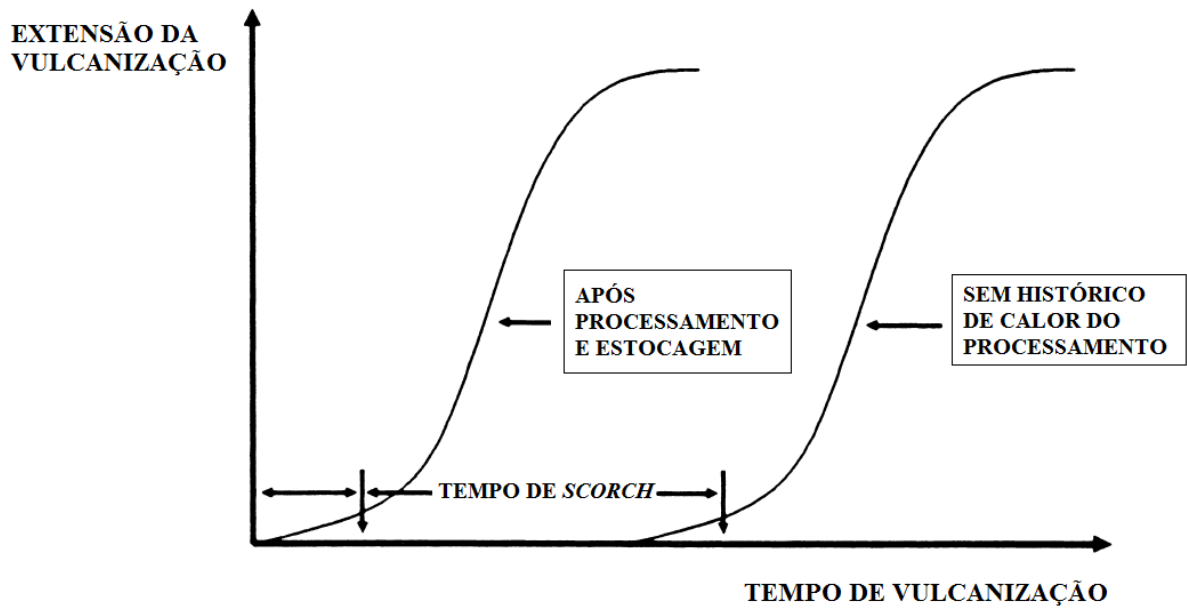


Figura 14 – O efeito do histórico de calor no tempo de *scorch* [33]

A indústria de reforma de pneus vende produtos finais de borracha não vulcanizados que acabam por ter prazos de validade relativamente curtos, de poucos meses, sendo esses produtos vulcanizados apenas posteriormente, nas reformadoras. Por esse motivo, há um grande interesse no aumento do tempo de prateleira sem afetar a qualidade do material, ou seja, garantindo a estabilidade de suas propriedades reométricas.

Considerando o referencial apresentado, este estudo tem como proposta analisar o uso de diferentes sistemas de aceleração na estabilidade ao longo do tempo das propriedades de composições elastoméricas de borracha natural não vulcanizadas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os procedimentos experimentais adotados na preparação das composições elastoméricas e também a metodologia empregada para a caracterização das mesmas.

3.1 MATÉRIAS-PRIMAS, FORMULAÇÕES E PREPARAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES ELASTOMÉRICAS

As matérias-primas utilizadas neste trabalho estão descritas a seguir e foram fornecidas pela empresa Vipal Borrachas S.A.:

- borracha natural (NR) com viscosidade *Mooney* de 94 M_L 1+4 (100°C) (Borrachas Quirino);
- negro de fumo (NF) N-330 com tamanho de partícula médio elementar de 26 a 30 nm e área superficial entre 70 a 99 $m^2 \cdot g^{-1}$ (Columbian Chemicals);
- óxido de zinco (ZnO) (Companhia Mineira de Metais);
- ácido esteárico (JBS);
- óleo naftênico (Nynas);
- enxofre (S) (Intercuf);
- acelerador 2,2-ditiomercaptobenzotiazol (MBTS) (Xiangyang Zedong Chemical);
- acelerador *N*-cicloexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS) (Kemai Chemical);
- inibidor de pré-vulcanização PVI, *N*-cicloexiltioftalimida (CTP) (Quisvi Química).

Com base em uma formulação padrão de borracha natural [3], foram desenvolvidas inicialmente as formulações descritas na Tabela 1. Doze composições foram preparadas: seis formulações utilizando o acelerador 2,2-ditiomercaptobenzotiazol (MBTS) e outras seis utilizando o acelerador *N*-cicloexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS). Para cada acelerador obteve-se os três sistemas de aceleração: convencional, eficiente e semi-eficiente. As mesmas formulações também foram preparadas incluindo o inibidor de pré-vulcanização *N*-cicloexiltioftalimida (PVI). Não foram utilizados antioxidantes nas formulações, pois estes poderiam interferir no processo de reticulação e seriam uma variável a mais para ser analisada, estando fora do escopo do trabalho.

O processo de mistura foi executado primeiramente em um misturador fechado tipo *Banbury*, da marca Copé, utilizando carga de 1,3 kg por mistura e velocidade dos rotores de 500 rpm. Nesta etapa foram adicionados o polímero, a carga, os ativadores e o óleo, nesta ordem. O tempo de mistura foi de aproximadamente 150 s e a descarga ocorreu em uma temperatura controlada de 150 °C. A homogeneização foi concluída em um misturador aberto (cilindro), também da marca Copé, em aproximadamente 150 s, onde foram adicionados os componentes de aceleração (enxofre, acelerador, PVI), a uma temperatura controlada de 80 °C e com velocidade de 1000 rpm para o cilindro traseiro e 1300 rpm para o cilindro dianteiro, sendo a razão de fricção de 1:1,35. A mistura foi retirada do cilindro em forma de manta com espessura de 10 mm ficando sob repouso por no mínimo 16 h. As composições foram mantidas em temperatura de 23 ± 3 °C e umidade máxima de 55%.

Tabela 5 – Composição das formulações

Componente	Quantidade (phr)											
	Codificação*											
	M- EV	M- SEV	M- CV	MP- EV	MP- SEV	MP- CV	C- EV	C- SEV	C- CV	CP- EV	CP- SEV	CP- CV
NR	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
NF	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Óleo naftênico	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
ZnO	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Ác. esteárico	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
S ₈	0,8	1,2	2,5	0,8	1,2	2,5	0,8	1,2	2,5	0,8	1,2	2,5
MBTS	2,0	1,2	1,2	2,0	1,2	1,2	-	-	-	-	-	-
CBS	-	-	-	-	-	-	2,0	1,2	1,2	2,0	1,2	1,2
PVI	-	-	-	0,25	0,25	0,25	-	-	-	0,25	0,25	0,25

* acelerador sem ou com inibidor de pré-vulcanização (M = MBTS, C = CBS, P = PVI) – tipo de sistema de aceleração (EV = eficiente, SEV = semi-eficiente ou CV = convencional)

Depois de avaliado o tipo de acelerador e sistema de aceleração em condições climáticas padrão (23 ± 3 °C) e selecionado apenas um sistema de aceleração, foi estudado o comportamento desse sistema sob variações climáticas mais severas, simulando o ambiente a

que estas formulações são submetidas durante o transporte e armazenamento. Para isso, as formulações C-SEV e CP-SEV foram repetidas e mantidas nas seguintes condições:

- 180 dias na temperatura de $10\text{ °C} \pm 3\text{ °C}$;
- 180 dias na temperatura de $45\text{ °C} \pm 3\text{ °C}$;
- 180 dias intercalando a cada 24 h as seguintes condições: temperatura de $10\text{ °C} \pm 3\text{ °C}$, temperatura de $23\text{ °C} \pm 3\text{ °C}$ e temperatura de $45\text{ °C} \pm 3\text{ °C}$.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES ELASTOMÉRICAS

As composições foram caracterizadas quanto às propriedades reométricas, físicas e mecânicas. As análises foram realizadas no Laboratório de Controle de Qualidade e no Centro de Pesquisa e Tecnologia da empresa Vipal Borrachas S/A.

3.2.1 Propriedades reométricas

O comportamento das composições elastoméricas durante a fase de vulcanização pode ser avaliado por ensaios reométricos. Embora este processo seja químico, os ensaios empregados são geralmente baseados em mudanças físicas que ocorrem na borracha. Conforme ilustra a Figura 15, essas mudanças geralmente ocorrem em três estágios: período de indução, estágio de cura ou vulcanização, e estágio de reversão ou sobrecura [65].

A curva reométrica obtida fornece os seguintes parâmetros (Figura 15): torque máximo (M_H), torque mínimo (M_L), tempo de segurança do processo (t_{s2}) e tempo ótimo de vulcanização (t_{90}).

O torque mínimo está relacionado à viscosidade da composição à temperatura de vulcanização considerada. Por sua vez, o torque máximo reflete razoavelmente o módulo do vulcanizado e está relacionado à sua rigidez. O tempo de pré-vulcanização é o tempo necessário para aumentar o torque mínimo de $2\text{ dN}\cdot\text{m}$, sendo uma propriedade de grande importância, pois indica o grau de segurança do processo. O tempo ótimo de vulcanização é o tempo necessário para atingir 90% do torque máximo, determinado a partir da Equação 1 [21, 65].

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

Equação 1

Sendo:

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

M_H = torque máximo, dN·m;

M_L = torque mínimo, dN·m.

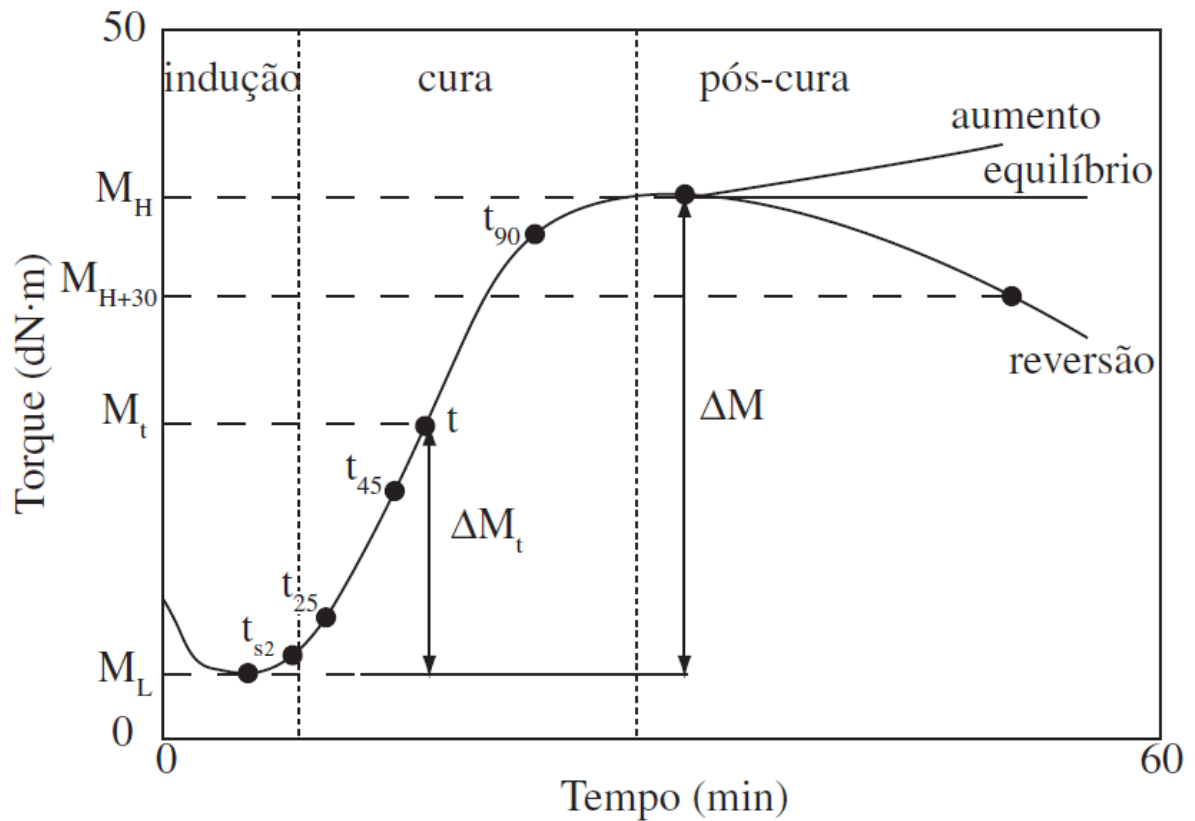


Figura 15 – Representação esquemática de uma curva reométrica: torque versus tempo [66]

Outros fatores a serem avaliados são a diferença entre os torques ΔM , conforme Equação 2, e a taxa de vulcanização (CRI), conforme Equação 3 [67].

$$\Delta M = M_H - M_L$$

Equação 2

Sendo:

M_L = torque mínimo, dN·m;

M_H = torque máximo, dN·m.

$$CRI = \frac{100}{t_{90} - t_{s2}}$$

Equação 3

Sendo:

CRI = taxa de cura, min^{-1} ;

t_{s2} = tempo de pré-vulcanização, min;

t_{90} = tempo ótimo de vulcanização, min.

As composições foram caracterizadas periodicamente, a cada 15 dias (exceto em períodos em que o equipamento esteve em manutenção), ao longo de 180 dias, com base nos parâmetros acima descritos. Esse período foi escolhido por ser normalmente o tempo máximo de validade de compostos não vulcanizados. Os ensaios foram realizados em um reômetro de disco móvel (MDR) da marca Alpha Technologies modelo MDR 2000, baseado na norma ASTM D5289-12 [68], à temperatura de 150 °C, com aproximadamente 5 g da composição não vulcanizada.

Para os ensaios de reometria tornou-se inviável a realização em duplicata ou triplicata pela indisponibilidade de equipamento, uma vez que, para cada período eram realizados 8 ensaios de 40 min, totalizando cerca de 6 h de testes (o equipamento utilizado sempre foi o mesmo reômetro). Sendo assim, realizaram-se ensaios em triplicata somente no tempo zero e considerou-se esse desvio padrão para todos os valores seguintes. Os desvios são: 0,03 dN·m para M_L , 0,05 dN·m para M_H , 0,06 min para t_{s2} e 0,12 min para t_{90} .

3.2.2 Viscosidade Mooney

A viscosidade está fortemente ligada à massa molar do elastômero. Quanto maior a viscosidade, menor a plasticidade do elastômero ou da composição e maior sua massa molar [21].

O ensaio de viscosidade *Mooney* foi realizado na composição não vulcanizada segundo a norma ASTM D1646-07 [69], em equipamento *Mooney* MV 2000 da *Alpha Technologies*, operando com rotor do tipo grande (L) a 100 °C. O tempo de pré-aquecimento utilizado foi de 1 min e de movimento do rotor de 4 min.

Neste ensaio, a resistência à rotação é medida em unidades arbitrárias e é apresentada da seguinte forma [65]: 50 M_L 1+4 (100 °C). O número 50 indica o valor de viscosidade

(unidades); M indica Mooney; L é o tipo do rotor usado (grande); o número 1 identifica o tempo de pré-aquecimento, em min; o número 4 o tempo do ensaio contado após a partida do rotor, em min; e 100 °C indica a temperatura do ensaio.

Para os ensaios de viscosidade também se tornou inviável a realização em duplicata ou triplicata pela indisponibilidade de equipamento. Sendo assim, realizaram-se ensaios em triplicata somente no tempo zero e considerou-se esse desvio padrão para todos os valores seguintes. O desvio padrão é 0,08 MU.

3.2.3 Morfologia

O afloramento de enxofre para as composições convencionais foi analisado utilizando-se espectroscopia por energia dispersiva (EDS) acoplado ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), para confirmar a presença de enxofre nas amostras. Utilizou-se um equipamento de marca Hitachi TM3000, operando com tensão de aceleração de 15 kV.

3.2.4 Confeccção dos corpos de prova

A partir dos parâmetros de vulcanização obtidos no ensaio de reometria (t_{90}), foram confeccionados corpos de prova para a realização dos demais ensaios, através de moldagem por compressão em uma prensa hidráulica marca Shultz, modelo PHS 15 T, vulcanizados a temperatura de 150 °C e pressão de 7,5 MPa, em matrizes específicas para cada ensaio.

3.2.5 Dureza

O ensaio de dureza indica a medida de resistência imposta à penetração de uma superfície por um instrumento de dimensões e carga determinadas. A escala mais apropriada para materiais elastoméricos é a Shore A [70]. Para este ensaio foi utilizado o equipamento da marca Bareiss, seguindo a norma ASTM D2240-05 [71]. O experimento foi realizado em triplicata e foi considerada a média e o desvio padrão dos resultados obtidos.

3.2.6 Densidade absoluta

A densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) é uma característica muito importante para um artefato, pois pode expressar a quantidade de material necessário para a obtenção de um dado volume e o seu custo [21]. O ensaio de densidade absoluta foi efetuado pelo método hidrostático, utilizando água como solvente. Este ensaio foi realizado em um densímetro de marca Wallace, baseado na norma ASTM D297-13 [72]. O experimento foi realizado em triplicata e foi considerada a média e o desvio padrão dos resultados obtidos.

3.2.7 Resistência à tração

Para o ensaio de resistência à tração foram utilizados corpos de prova em forma de halteres, tipo C, seguindo a norma ASTM D412-06 [73]. Os parâmetros avaliados no ensaio de resistência à tração foram:

- tensão na ruptura, em MPa: tensão necessária para romper o corpo de prova, expresso em força por unidade de área da seção transversal original;
- alongamento na ruptura, em %: distanciamento entre dois pontos de referência no corpo de prova, produzido pelo deslocamento resultante da aplicação de uma força;
- módulo a 300%, em MPa: tensão necessária para se realizar um alongamento de 300%, sem romper o corpo de prova.

O ensaio foi realizado em um equipamento Alpha Technologies, com célula de carga de 5 kN, com velocidade de separação das garras de $500 \pm 50 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Os resultados foram obtidos pela média de 5 corpos de prova com o respectivo desvio padrão.

3.2.8 Resistência ao rasgamento

É a força por unidade de espessura ($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$) necessária para iniciar e propagar um rasgamento em um corpo de prova na direção perpendicular à força aplicada [21]. O ensaio de resistência ao rasgamento foi realizado com o mesmo equipamento da resistência à tração, com célula de carga de 5 kN, velocidade de separação das garras de $500 \pm 50 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, conforme norma ASTM D 624-00 [74], utilizando corpos de prova tipo C. Os resultados foram obtidos pela média de 5 corpos de prova com o respectivo desvio padrão.

3.2.9 Densidade de ligações cruzadas – método com solvente

A caracterização das formulações incluiu a determinação da densidade de ligações cruzadas, obtida por um experimento de inchamento utilizando a equação de Flory-Rehner [52], baseada no fato de que os elastômeros curados incham até certo grau de equilíbrio quando submersos em um solvente apropriado [47]. O inchamento está diretamente relacionado com a densidade de ligações cruzadas da rede [49], e a baixa penetração do solvente indica uma alta densidade de ligações cruzadas da composição.

As amostras das composições curadas, com dimensões aproximadas de 10 x 10 x 2 mm, foram inicialmente submetidas à extração em acetona durante 24 h, de modo a remover substâncias polares remanescentes de ativadores e aceleradores, e extração em tetrahidrofurano (THF) por 48 h, para remoção de componentes apolares como óleo e resíduo polimérico não curado. Posteriormente, as amostras foram submersas em heptano ao abrigo da luz a 23 ± 2 °C até massa constante. A densidade de ligações cruzadas foi determinada pela Equação 4.

$$[X] = \frac{-[\ln(1-\nu_r) + \nu_r + \chi \cdot \nu_r^2]}{V_o \left(\nu_r^{1/3} - \nu_r/2 \right)} \quad \text{Equação 4}$$

4

Sendo:

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

ν_r = fração volumétrica de borracha inchada;

χ = parâmetro de interação borracha-solvente;

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

A diferença entre a massa inchada e a massa seca é o teor de solvente absorvido durante o inchamento. O volume de carga foi subtraído do volume da amostra, obtendo-se assim o volume de borracha. O volume de borracha inchada foi determinado a partir do volume de borracha, somado ao volume do solvente absorvido durante o experimento. A relação entre o volume de borracha inchada e o volume inicial é ν_r . O parâmetro de interação borracha-solvente para a NR/heptano é de 0,50, e o volume molar do heptano é igual a

147,47 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ [27]. O experimento foi realizado em triplicata e foi considerada a média e o desvio padrão dos resultados obtidos. A densidade da amostra considerada no cálculo foi aquela determinada após a extração em acetona e THF.

As ligações cruzadas do tipo mono, di e polissulfídica foram determinadas por meio de reação com tiol/amina, conforme fluxograma ilustrado na Figura 16. Os reagentes tiol/amina foram diretamente aplicados nas amostras inchadas usadas para determinar a densidade de ligações cruzadas total para garantir uma boa difusão. Uma solução de $0,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de propan-2-tiol e $0,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de hexan-1-amina em tolueno foi aplicada por 24 h em temperatura ambiente para romper seletivamente as ligações polissulfídicas. Outra solução de $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de hexan-1-tiol e $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de hexan-1-amina em tolueno foi utilizada por 48 h em temperatura ambiente para romper as ligações di e polissulfídicas. As amostras passaram por um tratamento posterior em tolueno por 24 h e em nova solução de tolueno por mais 24 h. A densidade de ligações cruzadas monossulfídicas e a soma de ligações mono e dissulfídicas das amostras após tratamento com os reagentes tiol/amina foi medida pelo inchamento em heptano de acordo com a Equação 4. A subtração da densidade de ligações cruzadas total resulta na densidade de ligações cruzadas mono, di e polissulfídica, separadamente [11].

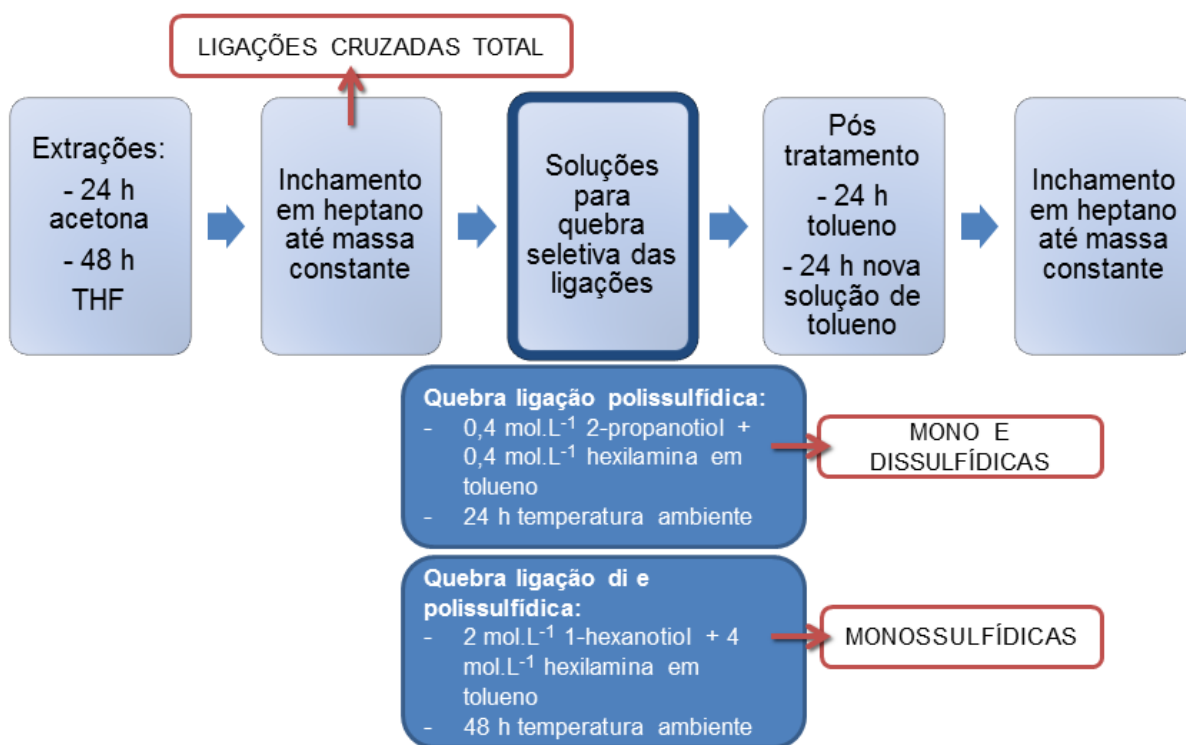


Figura 16 – Fluxograma do ensaio para determinação das ligações cruzadas poli, di e monossulfídicas

Na segunda parte do estudo, quando este ensaio foi repetido, as amostras foram aumentadas para dimensões aproximadas de 20 x 20 x 2 mm, a fim de diminuir o percentual de erro nas medidas. Além disso, trocou-se o solvente de inchamento para o tolueno, para igualar o solvente base em todas as etapas. O parâmetro de interação borracha-solvente para a NR/tolueno é de 0,393, e o volume molar do tolueno é igual a $106,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ [75].

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

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, inicialmente serão apresentados os resultados para comparação entre aceleradores com e sem o uso do inibidor de pré-vulcanização. Posteriormente, a análise dos diferentes sistemas de cura (convencional, eficiente e semi-eficiente) será apresentada. Selecionado o sistema que apresentou o melhor balanço de propriedades, serão discutidos os resultados da segunda etapa do estudo, onde diferentes temperaturas de armazenamento foram avaliadas.

4.1 AVALIAÇÃO DO SISTEMA DE CURA

A reação de vulcanização consiste em unir quimicamente as cadeias poliméricas por meio de ligações cruzadas visando à formação de uma rede tridimensional elástica que confere ao material as propriedades desejadas. Embora este processo seja basicamente de natureza química, os testes para a avaliação da vulcanização do material são baseados em mudanças físicas que ocorrem no elastômero [2].

As caracterizações das propriedades reológicas realizadas em laboratório em composições não vulcanizadas baseiam-se na resistência desses materiais às forças aplicadas [21]. De modo a determinar as características de cura das composições desenvolvidas, foram realizados ensaios de reometria em reômetro de cavidade oscilante (MDR).

4.1.1 Comparação entre aceleradores com/sem inibidor de pré-vulcanização

Os parâmetros reométricos das composições desenvolvidas estão apresentados nas Figuras 17, 18 e 23.

No que diz respeito ao torque mínimo (Figura 17), medida relacionada à viscosidade da composição antes da vulcanização, os aceleradores estudados resultaram em comportamentos semelhantes entre as amostras. Ao longo do tempo, entretanto, essa propriedade sofreu um leve decaimento. Isso pode estar relacionado com a degradação da cadeia polimérica ao longo dos meses, refletindo na diminuição da massa molar da composição. O uso de PVI, por sua vez, não resultou em alterações no torque mínimo.

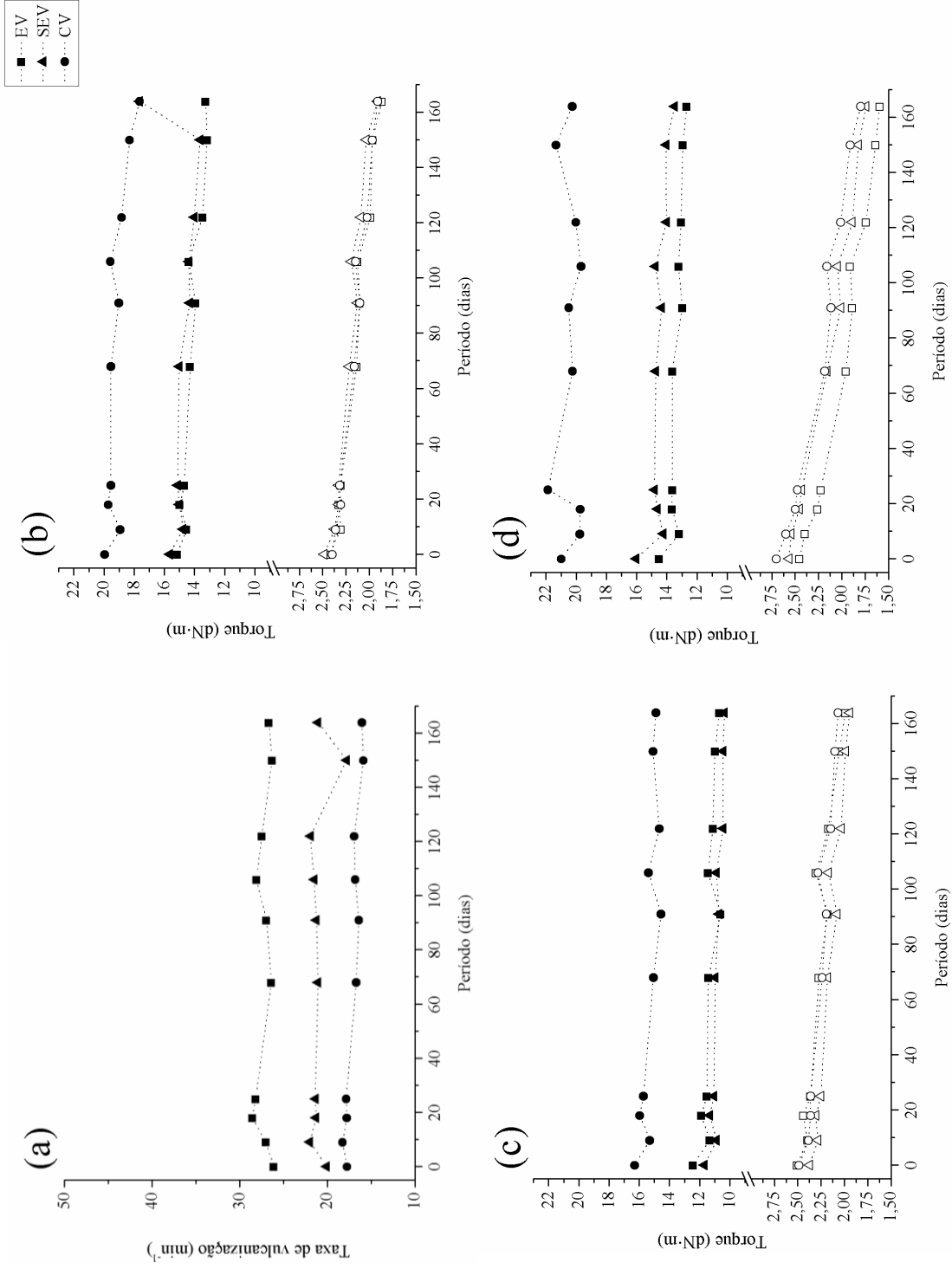


Figura 17 – Parâmetros reométricos das composições desenvolvidas (a) MBTS, (b) CBS, (c) MBTS+PVI (d) CBS+PVI: torque mínimo (símbolos abertos) e torque máximo (símbolos fechados). Desvio padrão: 0,03 dN·m para M_L , 0,05 dN·m para M_H

Quanto ao torque máximo (Figura 17), parâmetro relacionado à densidade de ligações cruzadas (e conseqüentemente a várias outras propriedades mecânicas como dureza, resistência à tração, ao rasgamento e à abrasão [10, 14]), o CBS (Figura 17 b, d) apresentou valores superiores em todos os sistemas de aceleração em comparação ao MBTS (Figura 17 a, c). Isso era esperado, uma vez que a classe de aceleradores benzotiazóis sulfenâmidas apresenta curva de vulcanização com valores superiores de torque do que a classe dos mercaptobenzotiazóis, conforme pode-se confirmar na Figura 5. Ao longo do tempo, não se observou variações significativas nesta propriedade. Não foram observadas diferenças significativas para os valores de M_H para as composições com ou sem o PVI.

O tempo de pré-cura (t_{s2}), conhecido também como tempo de segurança ou tempo de *scorch*, é o tempo disponível durante o qual o material pode ser processado antes que a rede de ligações cruzadas comece a se formar. Sendo assim, o desenvolvimento de formulações de borrachas comercializadas no estado não vulcanizado visa escolher um sistema de aceleração de tal forma que esse tempo seja suficiente para que não ocorra vulcanização do material durante o seu tempo de prateleira e também durante o processamento no cliente final. A vulcanização prematura não é desejada, visto que a formação da rede impediria um posterior processamento e moldagem do material.

Avaliando a Figura 18, referente aos tempos de vulcanização, percebeu-se que com relação ao tipo de acelerador usado, o MBTS (Figura 18 a, c) possui uma estabilidade maior na aceleração ao longo dos seis meses ensaiados. Por outro lado, o CBS (Figura 18 b, d) possui um tempo de segurança maior nos primeiros meses, perdendo essa característica ao longo do tempo.

Devido à característica de cura do CBS era esperado que o mesmo apresentasse um maior tempo de segurança no início. No entanto, nota-se que ao longo dos meses esse comportamento não está mais presente, chegando aos mesmos patamares de valor do acelerador MBTS. Isso está relacionado com a sua estrutura química e mecanismo de reação. Sabe-se que os aceleradores orgânicos da família dos benzotiazoles sulfenâmidas (CBS) apresentam maior tempo de segurança (aceleradores rápidos de ação retardada) quando comparados aos da família dos benzotiazóis (MBTS), fenômeno esse que pode ser explicado pelas etapas de decomposição do CBS para formar MBTS e ciclohexanamina (Figura 19) [33].

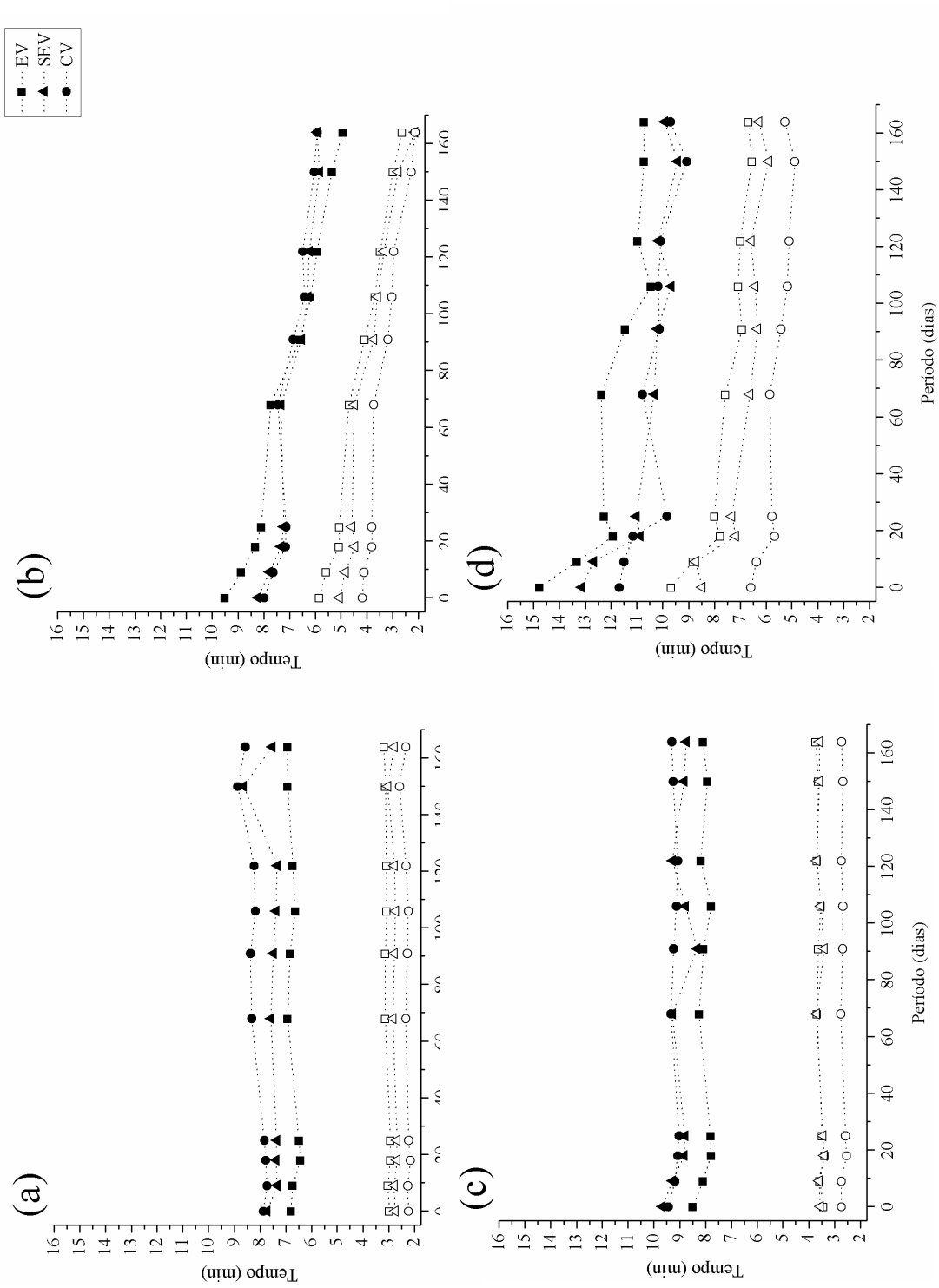


Figura 18 – Parâmetros reométricos das composições desenvolvidas (a) MBTS, (b) CBS, (c) MBTS+PVI (d) CBS+PVI: tempo de segurança (símbolos abertos) e tempo ótimo de cura (símbolos fechados). Desvio padrão: 0,06 min para t_{s2} e 0,12 min para t_{90}

Em seu artigo, Gradwell e McGill [76] explicam o mecanismo da ação retardada do acelerador CBS. Segundo eles, há uma reação de troca entre grupamentos pendentes polissulfídicos terminados em benzotiazol na cadeia de polímero e o CBS, produzindo grupamentos pendentes polissulfídicos terminados em um grupo amina (que por sua vez não são precursores de ligação cruzada) e 2,2-ditiomercaptobenzotiazol (MBTS), conforme ilustra a Figura 19. Portanto, até que todo o acelerador CBS não tenha se decomposto, a formação de ligações cruzadas não inicia, ou começa de forma muito lenta.

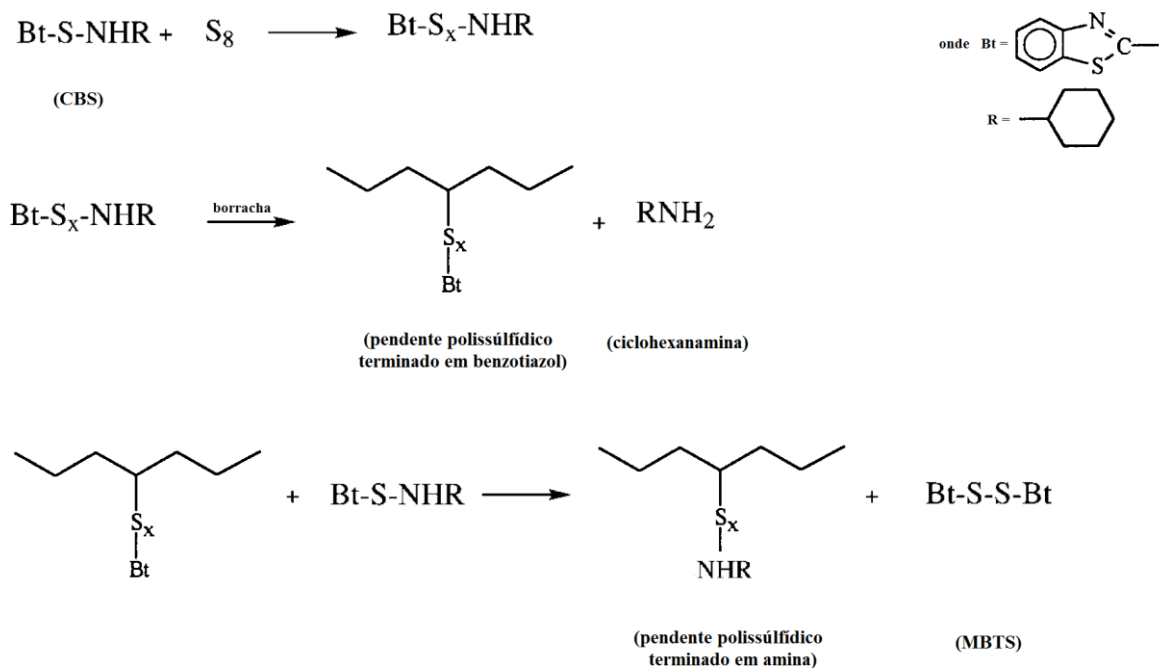


Figura 19 – Mecanismo da ação retardada do acelerador CBS [76]

O uso do PVI (Figura 18 c, d) de fato atrasou os tempos de segurança, porém, aumentou também o tempo ótimo de vulcanização, t_{90} , tempo necessário para que 90% das ligações cruzadas sejam formadas. Esse desempenho foi mais significativo para o CBS.

A ação do PVI, tanto com o MBTS, esquematizada na Figura 20, quanto com o CBS, conforme Figura 21, faz uso do mesmo mecanismo. A reação de reticulação é inibida pelo PVI que reage com o MBT e retarda a formação adicional de polissulfuretos, atrasando assim a formação do grupo pendente e conseqüentemente a reticulação. A Figura 10 deste trabalho também mostra esse mecanismo em maiores detalhes.

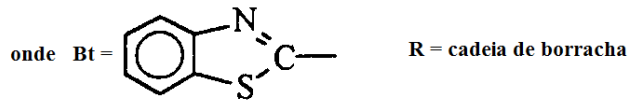
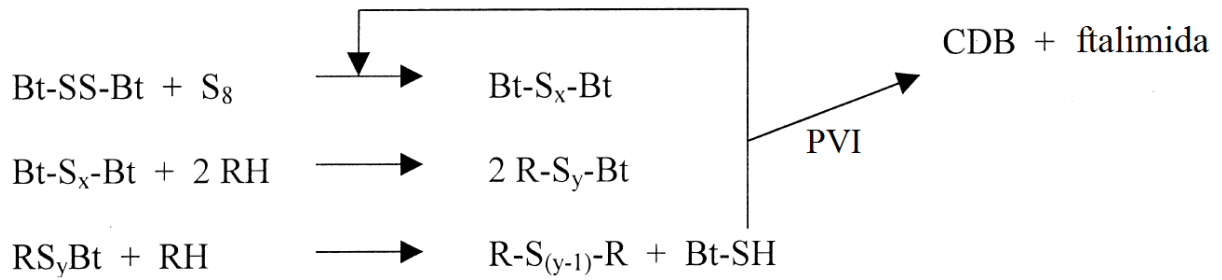


Figura 20 – Mecanismo de ação do PVI com MBTS [77]

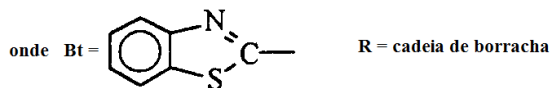
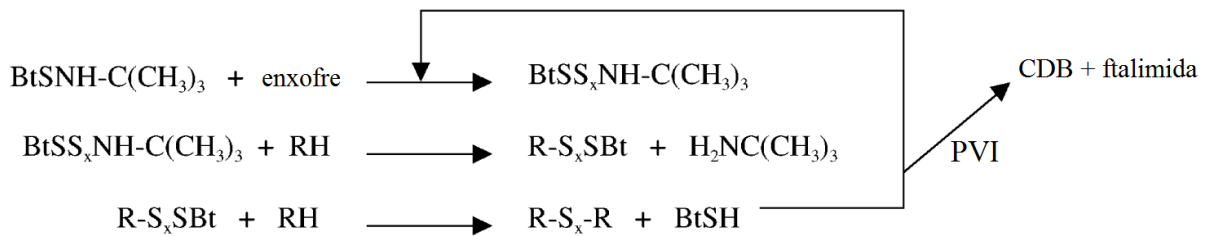


Figura 21 – Mecanismo de ação do PVI com CBS. Adaptado de [78]

O fato da molécula do CBS originar apenas um grupo benzotiazol pode ter aumentado as chances de interação com o PVI, tornando assim a ação do inibidor de pré-vulcanização mais significativa para este acelerador.

A Figura 22 mostra um exemplo de evolução do desenho da curva reométrica ao longo do tempo, neste caso para o acelerador CBS, sistema eficiente. Percebe-se nesta imagem que o desenho da curva não sofre grandes alterações, mas o tempo de segurança reduz com o passar dos dias.

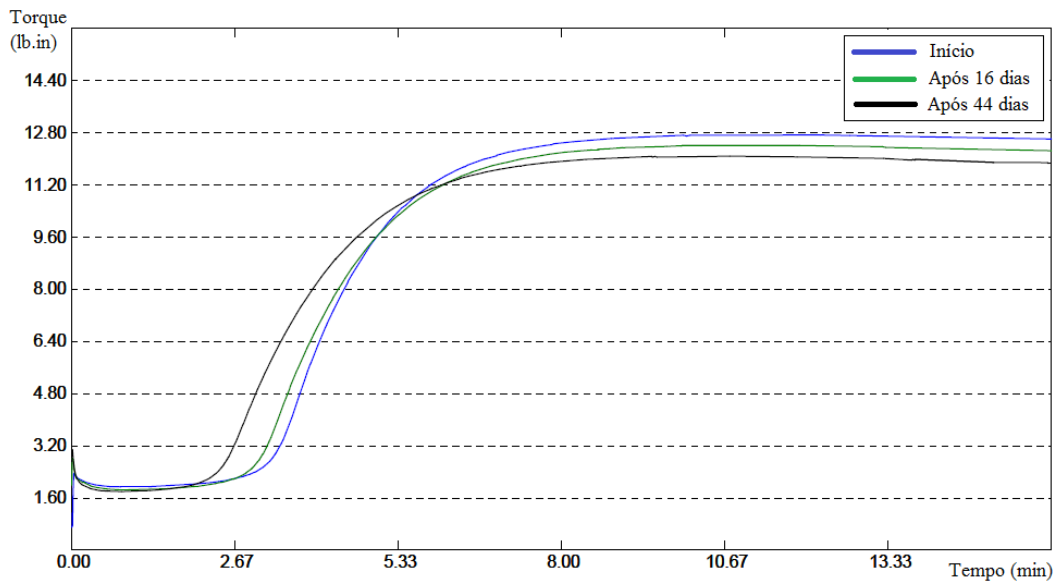


Figura 22 – Curva reométrica (150 °C) da composição C-EV realizada na amostra quando processada, após 16 dias e após 44 dias

4.1.2 Comparação entre sistemas de cura (convencional/semi-eficiente/eficiente)

Analisando os diferentes sistemas de cura, observou-se que não houve variação significativa no torque mínimo. Porém, o torque máximo aumenta consideravelmente para o sistema convencional.

Embora os tempos de reometria estejam mais relacionados ao tipo de acelerador utilizado e seu mecanismo de reação, a densidade de ligações cruzadas depende principalmente da quantidade de enxofre disponível no sistema de vulcanização. Em vista disso, quanto aos sistemas de aceleração empregados, o sistema convencional foi o que apresentou valores superiores de M_H , ao contrário do sistema eficiente, que apresentou valores mais baixos de M_H . O sistema convencional, por possuir maior teor de enxofre, pode produzir uma quantidade maior de ligações cruzadas [8, 10, 13, 14].

Com relação aos tempos de vulcanização, também se observou variações entre os sistemas. Essas diferenças ficam mais claras quando é avaliada a taxa de vulcanização, conforme será abordado a seguir.

4.1.3 Taxa de vulcanização - CRI

A taxa de vulcanização ao longo do período avaliado nas composições desenvolvidas está apresentada na Figura 23.

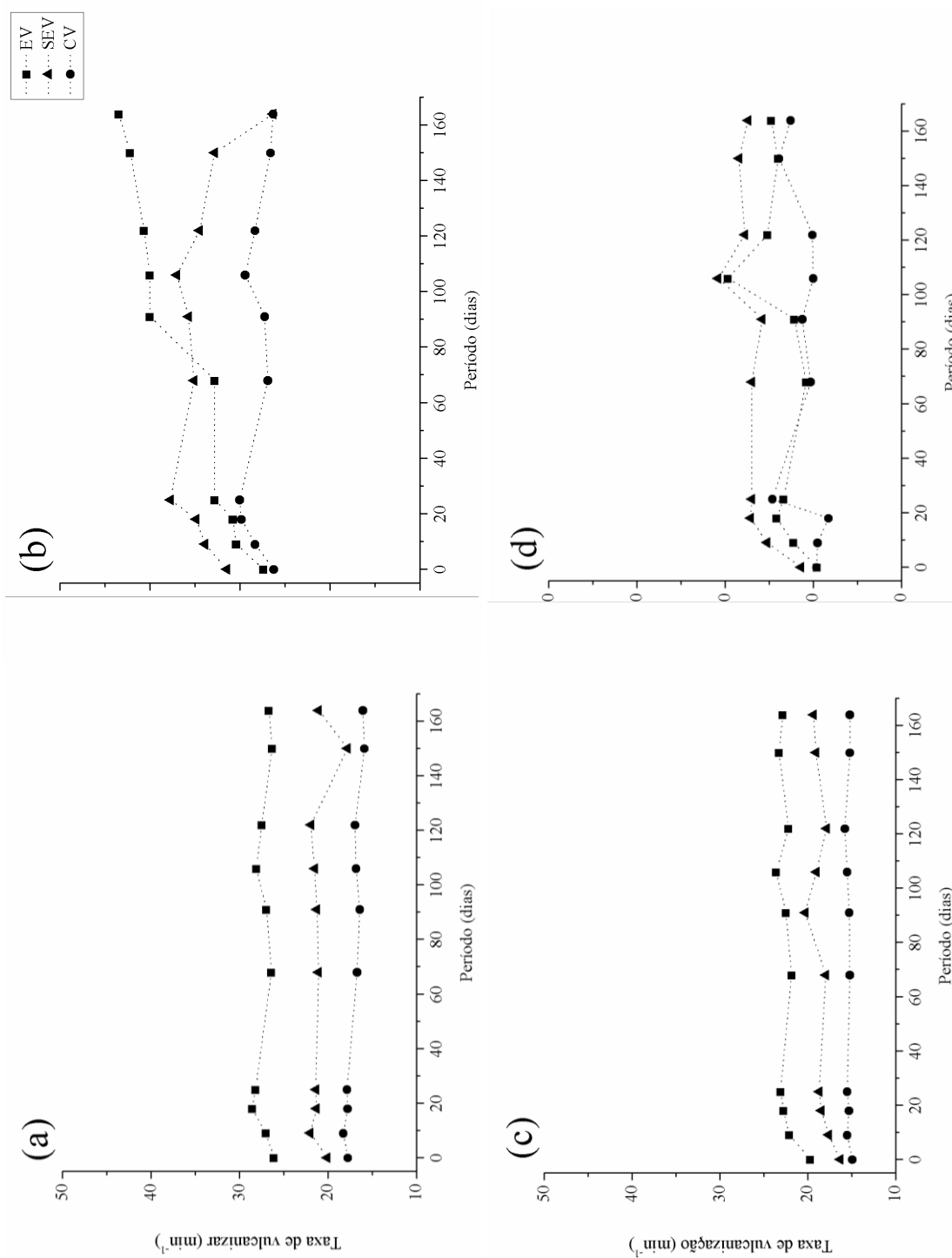


Figura 23 – CRI das composições desenvolvidas: (a) MBTS, (b) CBS, (c) MBTS+PVI (d) CBS+PVI

Com o uso do acelerador MBTS (Figura 23 a), o sistema convencional foi o que apresentou menor taxa de vulcanização. Por possuir maior teor de enxofre, foi possível a formação de uma quantidade maior de ligações cruzadas, e conseqüentemente houve uma duração maior do processo de vulcanização. Isso também justifica a maior taxa de vulcanização pertencer ao sistema eficiente, uma vez que possui menor quantidade de enxofre. Para este caso, o uso do PVI não influenciou (Figura 23 c).

Com o uso do acelerador CBS (Figura 23 b), comportamentos semelhantes foram observados, embora com mais variações. Entretanto, o PVI neste caso (Figura 23 d) levou a taxas mais lentas de cura. Nesses sistemas, a reação de reticulação é muito lenta até que todo o PVI tenha sido consumido. Após isso, a concentração de polissulfuretos precursores de ligações cruzadas aumenta rapidamente, levando a uma rápida reação de reticulação [78].

Para o acelerador MBTS (Figura 23 a, c), as taxas de cura se mantiveram ao longo do tempo, sem alterações significativas nos tempos de cura ao longo dos meses. Para o acelerador CBS (Figura 23 b, d) o resultado foi semelhante, porém, com algumas variações. Os valores do t_{s2} e do t_{90} diminuíram com o tempo. Porém, como os dois mantiveram a mesma tendência, o CRI permaneceu igual.

4.1.4 Densidade de ligações cruzadas

A densidade de ligações cruzadas deve ser suficiente para manter a integridade mecânica da borracha, de tal forma que ela suporte carga e apresente recuperação após deformação. No entanto, esta densidade também não deve ser tão elevada, imobilizando as cadeias poliméricas, tornando o artefato rígido e quebradiço [79].

A densidade de ligações cruzadas pode ser medida utilizando um método de inchamento. O inchamento está diretamente relacionado com a densidade de ligações cruzadas da rede e a baixa penetração do solvente indica uma alta densidade de ligações cruzadas da composição [48, 75, 80].

A Tabela 6 apresenta a densidade de ligações cruzadas total e específicas das formulações com diferentes sistemas de cura. Esse ensaio foi realizado apenas nas composições sem o PVI.

Como observado, as composições M-CV e C-CV, vulcanizadas a partir de um sistema convencional, apresentam a maior densidade de ligações cruzadas total, sendo isto atribuído

ao maior teor de enxofre presente neste tipo de sistema [8]. Estes resultados estão de acordo com os valores obtidos de M_H .

Segundo a literatura [7, 8], o sistema EV induz a formação de ligações do tipo mono (80%) e poli e dissulfídicas (20%), o sistema SEV proporciona ligações do tipo mono (50%) e poli e dissulfídicas (50%), e o sistema CV apresenta o maior percentual de ligações polissulfídicas (95%). Como observado na Tabela 6, os resultados obtidos neste trabalho não estão de acordo com o descrito na literatura, sugerindo que os vulcanizados consistem na maior parte de ligações poli e dissulfídicas, independentemente da relação de enxofre/acelerador utilizada.

Tabela 6 – Densidade de ligações cruzadas total e específicas das composições com diferentes sistemas de cura

Compo- sição	Densidade de ligações sulfídicas ($\times 10^{-4}$ mol·cm ⁻³)				Distribuição de ligações sulfídicas (%)		
	Total	Mono	Di	Poli	Mono	Di	Poli
M-CV	1,75 ± 0,01	0,58 ± 0,07	0,35 ± 0,01	0,82 ± 0,01	33,1	20,0	46,9
M-SEV	1,04 ± 0,01	0,39 ± 0,22	-	0,65 ± 0,01	37,5	-	62,5
M-EV	1,20 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,36 ± 0,01	0,74 ± 0,01	8,3	30,0	61,7
C-CV	2,13 ± 0,01	0,31 ± 0,02	0,99 ± 0,06	0,83 ± 0,01	14,5	46,5	39,0
C-SEV	1,45 ± 0,05	0,47 ± 0,19	-	0,94 ± 0,05	33,3	-	66,7
C-EV	1,54 ± 0,02	0,10 ± 0,01	0,53 ± 0,01	0,91 ± 0,02	6,5	34,4	59,1

As composições M-EV e C-EV, vulcanizadas a partir do sistema eficiente, apresentaram um baixo percentual de ligação monossulfídica, assim como as composições M-SEV e C-SEV também apresentaram percentuais de ligação monossulfídica abaixo do esperado. Porém, Dijkhuis e colaboradores [8] também obtiveram percentuais baixos de ligações monossulfídicas para esses sistemas.

A densidade de ligações cruzadas total existente em uma composição vulcanizada por enxofre/doador de enxofre será a soma das ligações mono, di e polissulfídicas [8, 11, 15, 81]. Sua distribuição relativa depende significativamente da relação enxofre/acelerador, tipo de acelerador, temperatura de cura e tempo de cura [32, 36, 81, 82]. Fan et al. [6] estudaram o efeito da temperatura de vulcanização na estrutura das ligações cruzadas em composições de

borracha natural, concluindo que quanto maior a temperatura de vulcanização (de 150 °C para 180 °C), maior foi o percentual de ligações monossulfídicas.

Além disso, vários outros pesquisadores também encontraram percentuais baixos, ou nulos, de ligações monossulfídicas para os aceleradores CBS e MBTS [15, 83]. Boonkerd et al. [15] somente observaram um aumento nas ligações monossulfídicas usando apenas CBS ou MBTS como acelerador, quando os tempos de cura foram aumentados. Eles relataram que tanto a redução na densidade de reticulação, quanto a vulcanização excessiva, levaram à mudança na proporção da estrutura de reticulação.

As amostras analisadas neste trabalho foram vulcanizadas somente a 150 °C e utilizando apenas um tempo de vulcanização, portanto, um estudo mais completo com outras temperaturas e tempos de cura poderiam ser mais conclusivos.

4.1.5 Afloramento nas composições convencionais

Todas as composições convencionais apresentaram afloramento na superfície, conforme se pode observar na Figura 24. A migração de ingredientes da composição elastomérica antes, durante e após a vulcanização foi reconhecida como um fator importante nas propriedades gerais e no desempenho de artigos de borracha. Em certos casos, a difusão ou migração de ingredientes de composição pode ser benéfica, uma vez que antiozonantes e antioxidantes, por exemplo, dependem da migração para proporcionar uma proteção ótima contra a degradação por ozônio e fadiga. Em outros casos, no entanto, a migração de determinado ingrediente para a superfície pode prejudicar o desempenho, podendo causar mudança nas propriedades físicas, perda de adesão, ou alteração na coloração e aspecto visual do artefato [84].

O afloramento em um artigo de borracha pode ocorrer quando um aditivo parcialmente solúvel é usado em um nível superior à sua solubilidade a uma determinada temperatura. Por exemplo, um aditivo dissolvido na mistura de borracha a uma temperatura mais elevada torna-se supersaturado à medida que a composição esfria. Neste caso, ocorre a cristalização do aditivo por ser energeticamente mais favorável na superfície do que no interior [84].

Por meio da análise de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) acoplada ao MEV, confirmou-se que o aditivo que migrou nas composições convencionais foi o enxofre. Isso se explica pelo fato de que nesses sistemas o teor de enxofre usado foi superior aos demais.

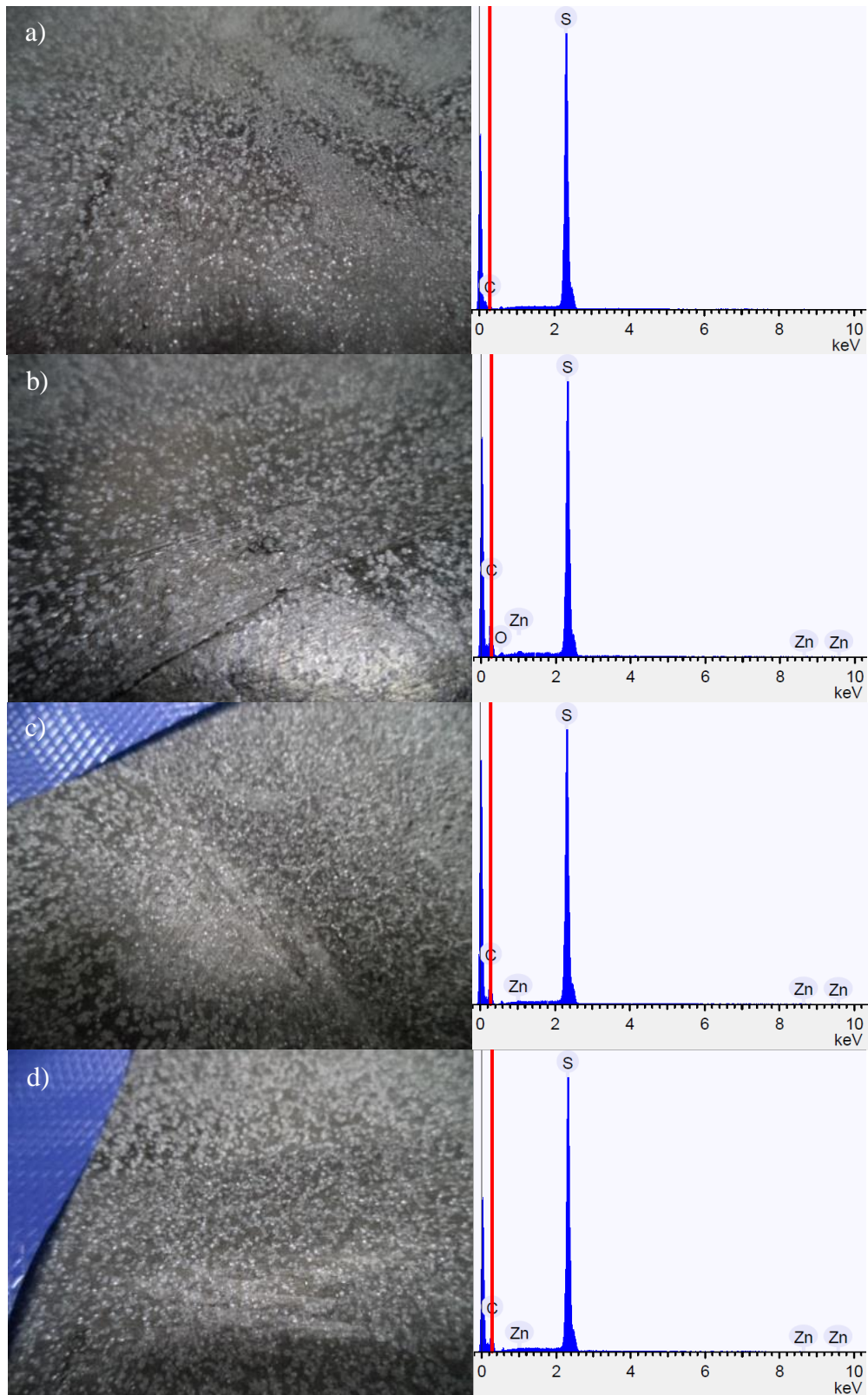


Figura 24 – Fotografias da superfície das composições que apresentaram afloramento e seus respectivos espectros de EDS (a) M-CV, (b) MP-CV, (c) C-CV (d) CP-CV

4.1.6 Conclusões parciais

Dentre as composições avaliadas, a que apresentou um melhor balanço das propriedades reométricas foi a CP-SEV, a qual utilizou o acelerador CBS com PVI e sistema de vulcanização semi-eficiente.

O sistema convencional, por ter apresentado migração de enxofre na superfície das composições foi descartado, uma vez que essa condição prejudica o uso prático do material.

O acelerador CBS comprovou ser mais adequado para o objetivo do aumento do tempo de segurança, t_{s2} , pois, mesmo que com o tempo atinja valores semelhantes ao MBTS, o ganho de *scorch* nos primeiros meses é significativo. O uso do PVI também se mostrou essencial para essa finalidade e não afetou negativamente as demais propriedades reométricas. Com relação à escolha do sistema semi-eficiente, essa composição apresentou um ótimo tempo de *scorch* (assim como o sistema eficiente também), porém, apresentou uma taxa de vulcanização ligeiramente superior ao sistema eficiente (no caso do acelerador CBS). Além disso, essa composição apresentou um toque máximo também superior ao sistema eficiente. Sendo assim, a sequência do trabalho foi realizada voltada ao sistema C-SEV, com e sem PVI.

4.2 ESTUDO EM DIFERENTES TEMPERATURAS

Para um artefato de borracha já acelerado, porém ainda não vulcanizado, as condições ambientais são determinantes para sua vida útil, principalmente à temperatura ambiente. Isso porque o aumento da temperatura favorece a formação de ligações cruzadas, pré-vulcanizando o material antes do seu processamento final.

Para condições de logística onde a temperatura não pode ser controlada e alterada, a solução é a formulação de uma composição elastomérica que minimize esse efeito, retardando ao máximo a pré-vulcanização do material. Para auxiliar na determinação de condições climáticas para os testes, foram obtidos dados da empresa Vipal Borrachas S.A. de dois transportes distintos, um do sul do Brasil até a Europa, e outro do sul do Brasil até os Estados Unidos. Ambos os transportes foram via marítima, em navios onde o material fica acondicionado em containers. Os controladores foram colocados dentro de uma caixa de um produto dessa empresa. As variações encontradas podem ser visualizadas na Figura 25 e na

Figura 26 e são bastante significativas, variando de 9,1 °C até 45,2 °C de forma geral, e chegando a até 28 °C de pico de variação em apenas 24 h.

Importante observar que outras rotas marítimas e destinos também podem apresentar temperaturas diferentes. Além disso, a época do ano também interfere. No caso dos dados obtidos, o transporte até a Europa ocorreu de fevereiro a abril de 2018, época de verão no Brasil e inverno na Europa, e o transporte até os Estados Unidos ocorreu de março a maio de 2018, época de verão/outono no Brasil e primavera/verão nos Estados Unidos. Transportes efetuados em outras épocas do ano poderiam mostrar valores diferentes. Outras interferências são a disposição do container no navio e da caixa dentro do container. No entanto, não se obteve acesso a essas informações.

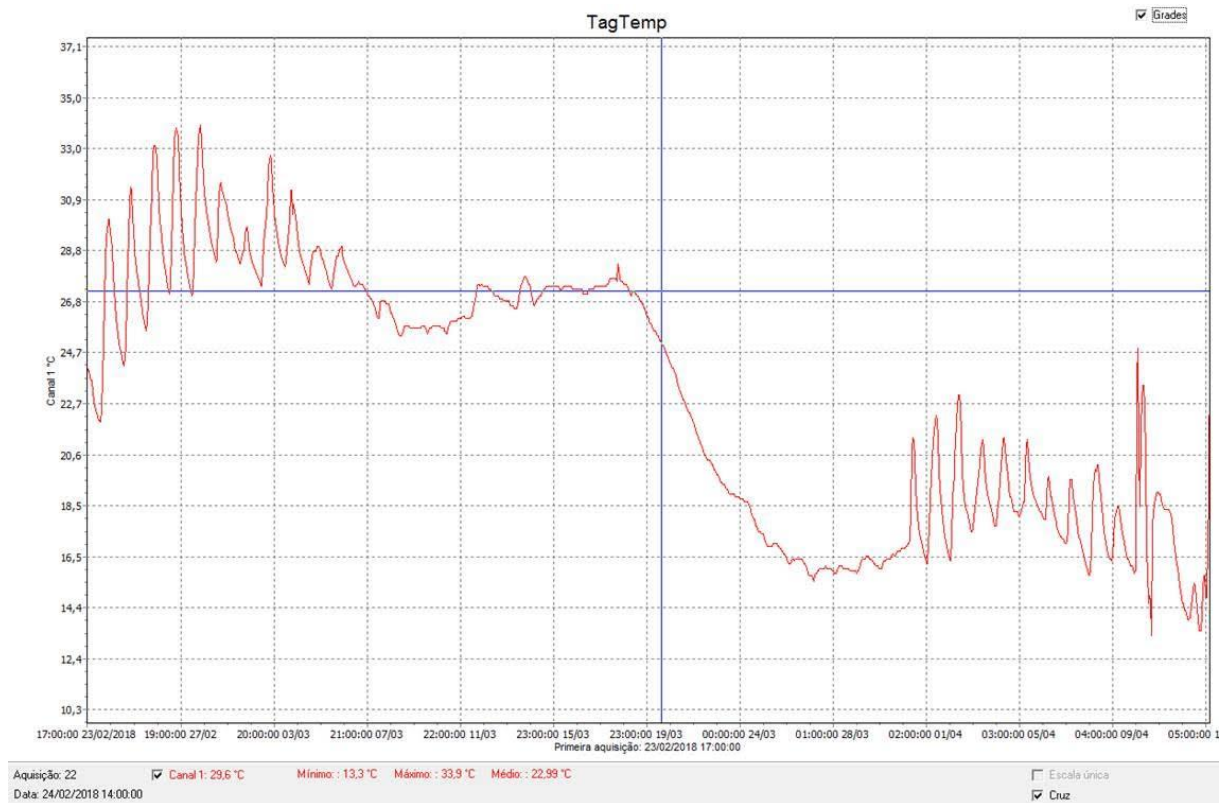


Figura 25 – Variação de temperatura de um produto durante logística do Brasil até Europa

Dessa maneira, foram definidas três formas distintas de armazenamento das composições C-SEV e CP-SEV:

- a 10 °C;
- a 45 °C;

- e outra variando entre essas duas temperaturas com intervalos à temperatura ambiente ($23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$): $10 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h, $23 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h, $45 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h, $23 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h, e assim sucessivamente.

As composições foram armazenadas nessas condições ao longo de 6 meses e comparadas com composições padrão, mantidas somente à temperatura ambiente ($23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$). Foram avaliadas as propriedades reométricas ao longo do tempo e também propriedades físico-mecânicas no início e no final do período (densidade, dureza, resistência à tração e resistência ao rasgamento).

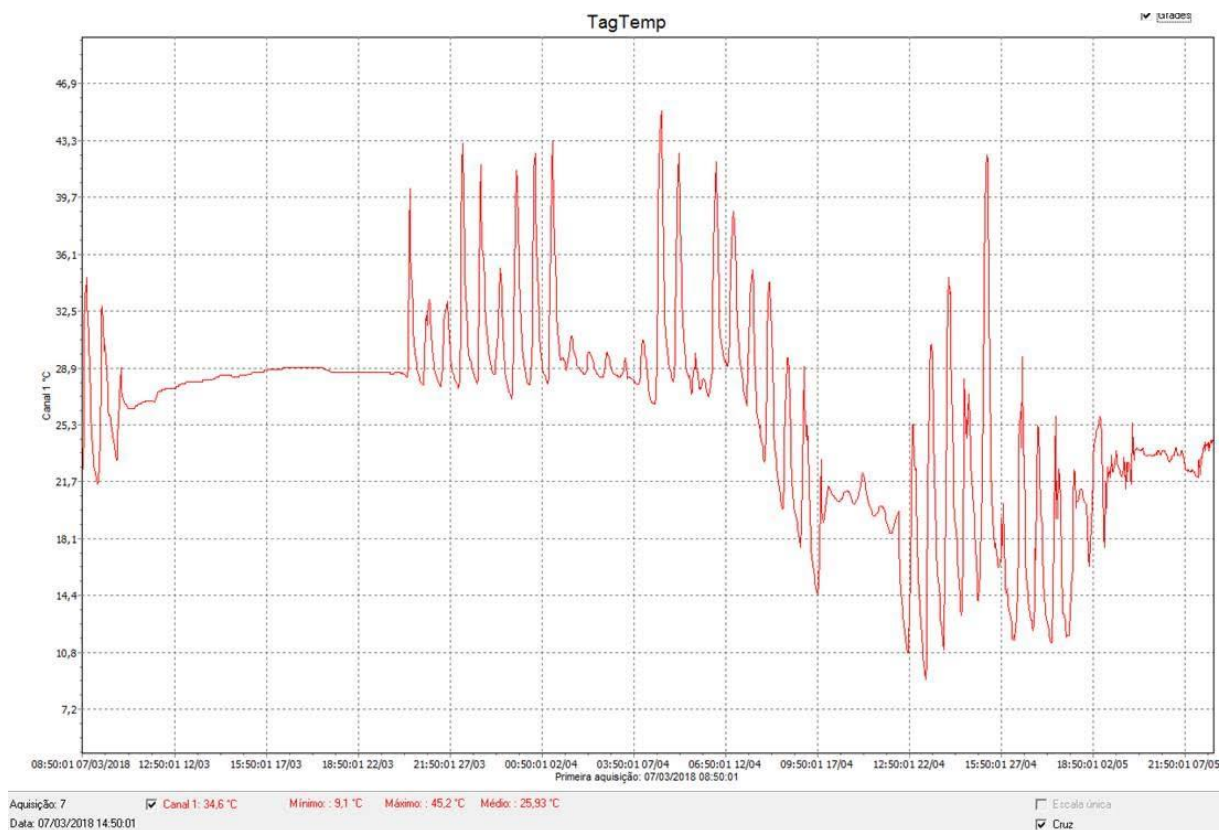


Figura 26 – Variação de temperatura de um produto durante logística do Brasil até Estados Unidos

4.2.1 Avaliação reométrica ao longo do tempo

A seguir será avaliado o comportamento e a estabilidade reométrica das composições C-SEV e CP-SEV ao longo de seis meses, variando-se a temperatura de armazenamento. Essa situação simula as temperaturas que o material pode ficar submetido durante o seu transporte até o consumidor final.

As características de cura das composições estão demonstradas na Figura 27 (viscosidade e M_L), Figura 28 (M_H e ΔM), Figura 29 (t_{s2}), Figura 30 (t_{90}) e Figura 31 (CRI).

Algumas composições pré-vulcanizaram antes do tempo estipulado de seis meses. Foram elas:

- C-SEV mantida a 45 °C, no ensaio após 45 dias já apresentou pré-vulcanização;
- CP-SEV mantida a 45 °C, no ensaio após 121 dias já apresentou pré-vulcanização;
- C-SEV estocada com variação de temperatura 10/23/45/23 °C, no ensaio após 136 dias já apresentou pré-vulcanização.

Em virtude disso, os dados dessas composições só estão apresentados até as datas mencionadas acima.

O torque mínimo, M_L , fornece informação sobre a processabilidade do material [85]. De forma geral, os valores iniciais obtidos para o M_L não apresentam variação significativa (Figura 27), indicando apenas uma pequena variação na viscosidade e processabilidade destas composições.

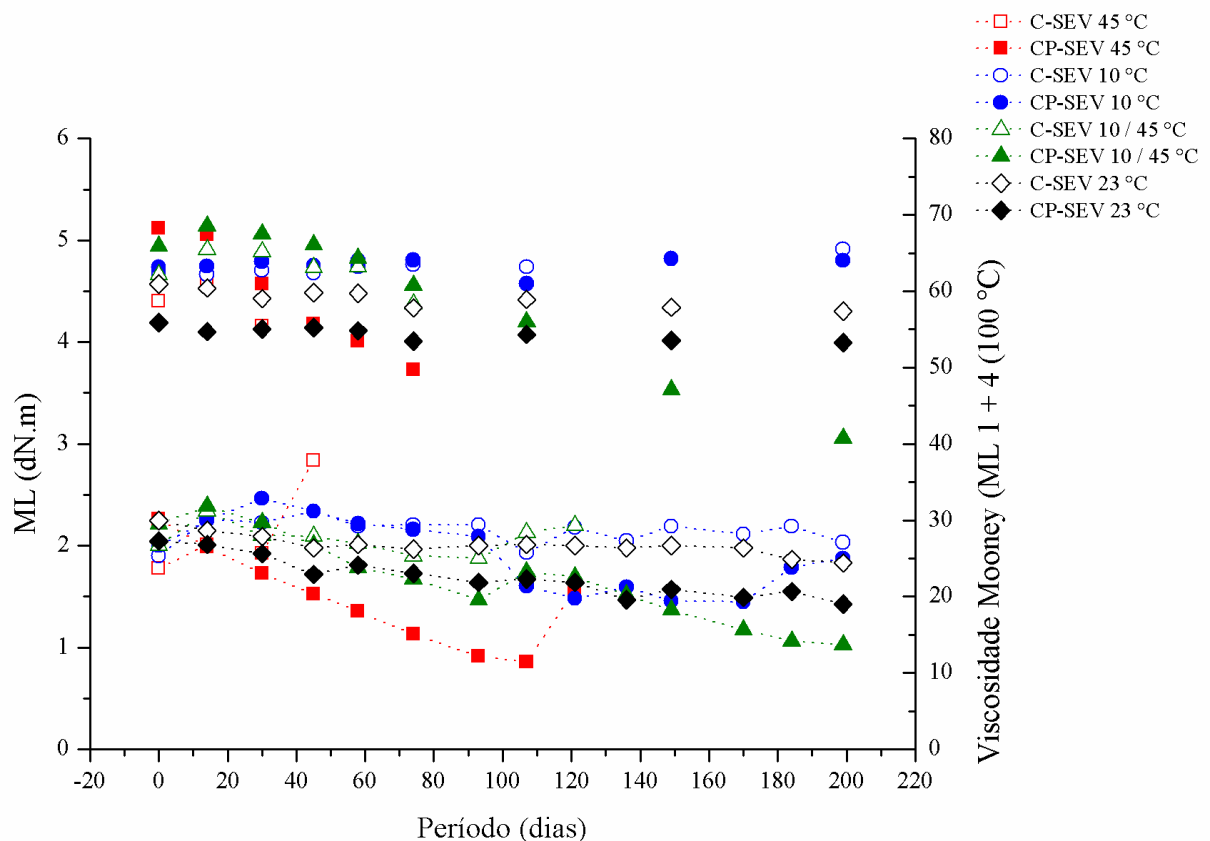


Figura 27 – Viscosidade Mooney (símbolos sem linha) e torque mínimo (símbolos ligados com linha) e das composições desenvolvidas C-SEV (símbolos abertos) e CP-SEV (símbolos fechados). Desvio padrão: 0,03 dN.m para M_L e 0,08 MU para viscosidade Mooney

No entanto, com o passar do tempo, o valor do M_L decaiu. Conforme verificado na primeira parte deste trabalho, isso pode estar relacionado com a degradação da cadeia polimérica ao longo dos meses, refletindo na diminuição da massa molar da composição. Ao final das análises, a composição que apresentou esse decaimento de forma mais significativa foi a composição estocada com variação de temperatura 10/23/45/23 °C, sendo a única que recebeu temperaturas mais altas e não pré-vulcanizou (as demais foram as composições estocadas a 10 e a 23 °C). Isso reforça a possibilidade desses resultados estarem relacionados com a degradação da cadeia polimérica.

O viscosímetro Mooney, desenvolvido por Melvin Mooney, determina a viscosidade do elastômero puro e/ou da composição não vulcanizada, em função da resistência ao cisalhamento. Logo, a propriedade medida por este método não é uma viscosidade verdadeira, mas um índice reométrico, expresso em unidades arbitrárias. Quanto maior for a viscosidade, menor a plasticidade. A viscosidade está intimamente ligada à massa molar do elastômero [2, 21]. Na Figura 27 observa-se que os valores de viscosidade Mooney também decaem ao longo do tempo, corroborando os valores de torque mínimo (M_L).

Segundo Coran [86] o valor do torque é proporcional ao módulo de elasticidade em baixo tensionamento. Uma vez que este torque é medido em temperaturas elevadas de vulcanização, a porção dele devido a efeitos viscosos é mínima. Assim, assume-se que o aumento do torque durante a vulcanização é proporcional ao número de ligações cruzadas formadas por unidade de volume de borracha, isto é, à densidade de ligações cruzadas. Dessa forma, os valores de torque máximo, M_H , também estão relacionados à dureza e ao módulo da composição vulcanizada [85].

Conforme ilustrado na Figura 28, os valores iniciais de M_H são próximos, o que já era esperado, uma vez que a formulação é a mesma, sendo a única diferença a presença do PVI em algumas delas, o que não interferiu na quantidade de ligações cruzadas formadas.

Ao longo do tempo, no entanto, para a maior parte das composições esses valores se mantiveram, com exceção das composições C-SEV 45 °C, C-SEV 45 °C e C-SEV 10 / 45 °C. Para estas, observou-se um comportamento de diminuição do toque, uma vez que durante o ensaio já não se formam mais muitas ligações cruzadas no material previamente vulcanizado.

A diferença de torque ($M_H - M_L$) também está ilustrada na Figura 28. É amplamente conhecido que a diferença de torque é diretamente proporcional ao estado de cura ou à densidade total de reticulação. Ou seja, quanto maior a diferença entre M_L e M_H , maior será a densidade de ligações cruzadas esperadas da formulação elastomérica [13, 85, 87, 88].

Claramente os resultados de ΔM estão bastante semelhantes com os resultados de M_H , corroborando a discussão anteriormente realizada sobre os valores de torque máximo e identificando que houve uma pequena interferência do M_L nessas composições.

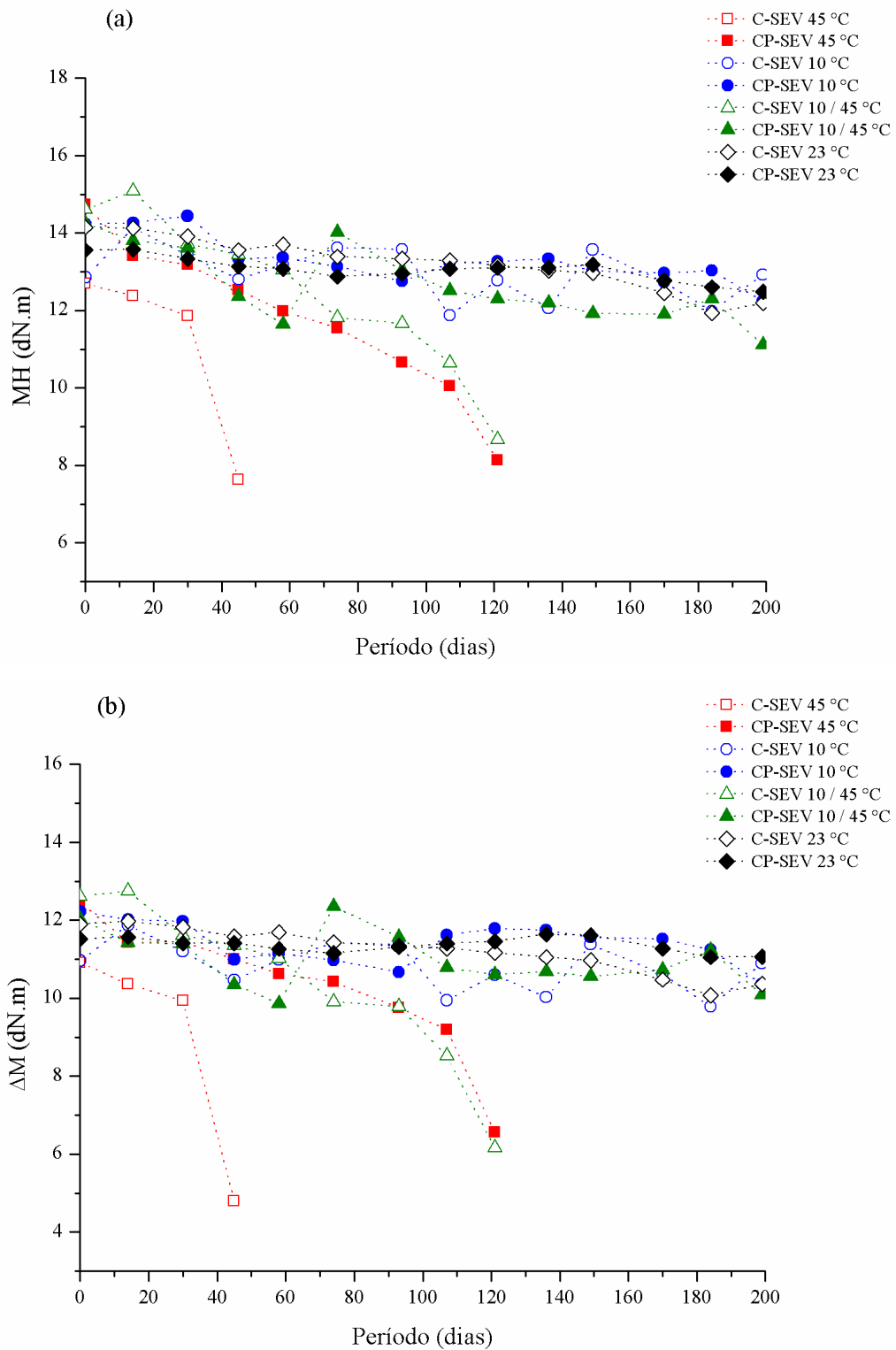


Figura 28 – (a) Torque máximo e (b) ΔM das composições desenvolvidas C-SEV (símbolos abertos) e CP-SEV (símbolos fechados). Desvio padrão: 0,05 dN·m

Com relação aos tempos de vulcanização, apresentados na Figura 29 e Figura 30, diferenças no t_{s2} e t_{90} foram obtidas já no início ($t = 0$), devido às composições dos sistemas de cura [7]. Mesmo todas utilizando o mesmo acelerador – CBS, que é classificado como um acelerador de ação retardada [32], as composições com o uso do PVI obtiveram um tempo de *scorch* mais longo (t_{s2}) e, portanto, um maior tempo de prateleira e uma processabilidade mais segura. O comportamento do t_{90} acompanhou o do t_{s2} .

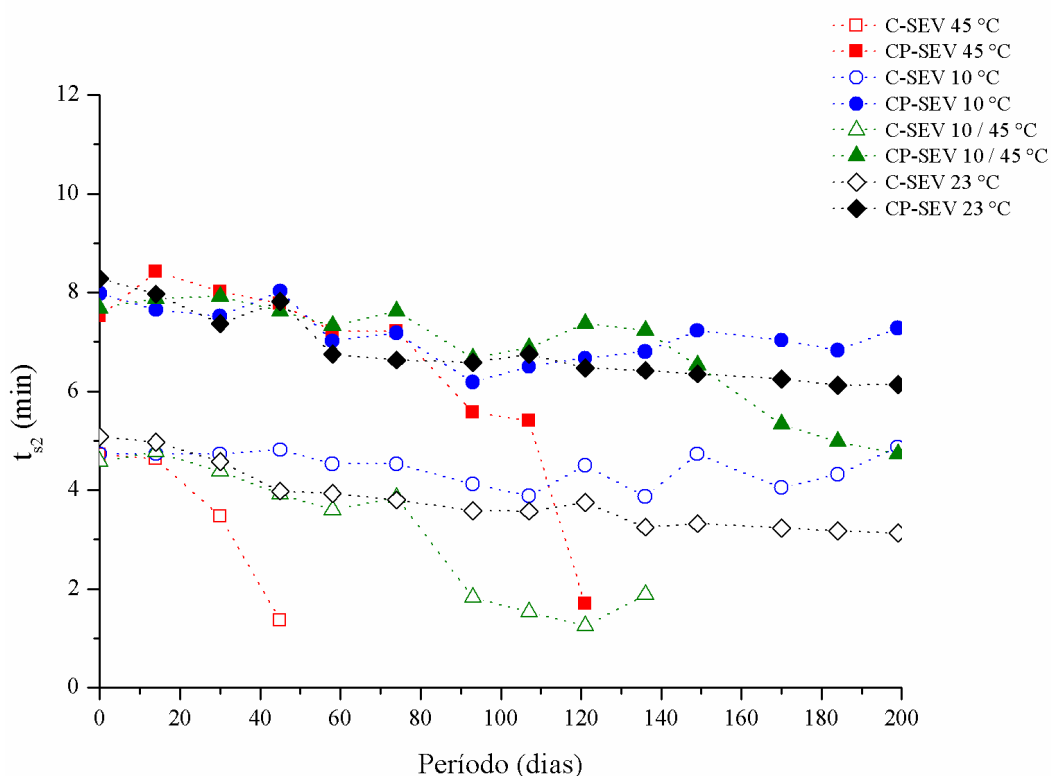


Figura 29 – Tempo de segurança, t_{s2} , das composições desenvolvidas C-SEV (símbolos abertos) e CP-SEV (símbolos fechados). Desvio padrão: 0,06 min

Analisando as diferentes temperaturas de estocagem, podem-se observar comportamentos bastante distintos. As composições mantidas à 10 °C não sofreram mudanças durante os seis meses ensaiados. Já as composições mantidas à 45 °C não resistiram à alta temperatura, pré-vulcanizando antes dos seis meses.

A composição C-SEV 45 °C pré-vulcanizou antes dos 45 dias de estocagem, o que representou aproximadamente 22% do tempo total. Com o uso de PVI, a CP-SEV 45 °C, permaneceu estável por um tempo maior, pré-vulcanizando antes dos 121 dias de estocagem, o que representa aproximadamente 60% do tempo total. Esse resultado mostra a importância

do uso do PVI nessas condições, possibilitando um aumento de cerca de 38% na vida útil do material.

A formulação C-SEV armazenada com variação de temperatura 10/23/45/23 °C pré-vulcanizou antes dos 136 dias, o que representa aproximadamente 68% do tempo total. Esse resultado também indica a importância e necessidade do uso do inibidor de pré-vulcanização nesta condição onde o material permaneceu cerca de 25% do tempo numa temperatura elevada. A composição CP-SEV 10/23/45/23 °C apresentou uma redução mais significativa no t_{s2} somente após 170 dias de estocagem. No entanto, não apresentou pré-vulcanização.

As composições padrão, ou seja, mantidas à temperatura ambiente, apresentaram uma leve diminuição gradativa nos tempos de vulcanização com o passar do tempo de estocagem.

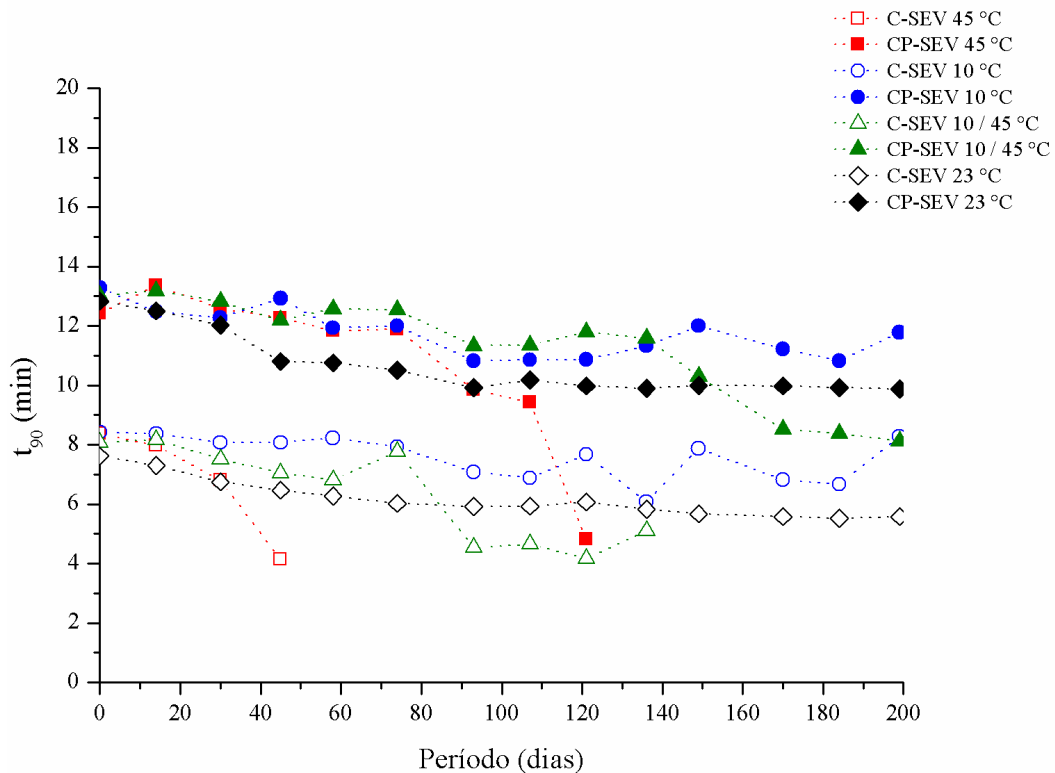


Figura 30 – Tempo ótimo de vulcanização, t_{90} , das composições desenvolvidas C-SEV (símbolos abertos) e CP-SEV (símbolos fechados). Desvio padrão: 0,12 min

Com relação à taxa de cura, mostrada na Figura 31, observou-se que, de forma geral, as composições sem o uso do inibidor PVI possuem um maior valor de CRI, que corresponde a uma maior taxa de cura, resultando em um menor tempo necessário para a vulcanização [89]. Isso indica que este ingrediente na formulação não está apenas aumentando o tempo de *scorch*, como era esperado, mas também o valor do tempo ótimo de cura.

Portanto, embora o uso do PVI seja indispensável em certas situações, existe o contraponto importante para o meio industrial de que, dependendo da formulação, ele irá impactar no aumento do tempo necessário para a vulcanização do artefato final.

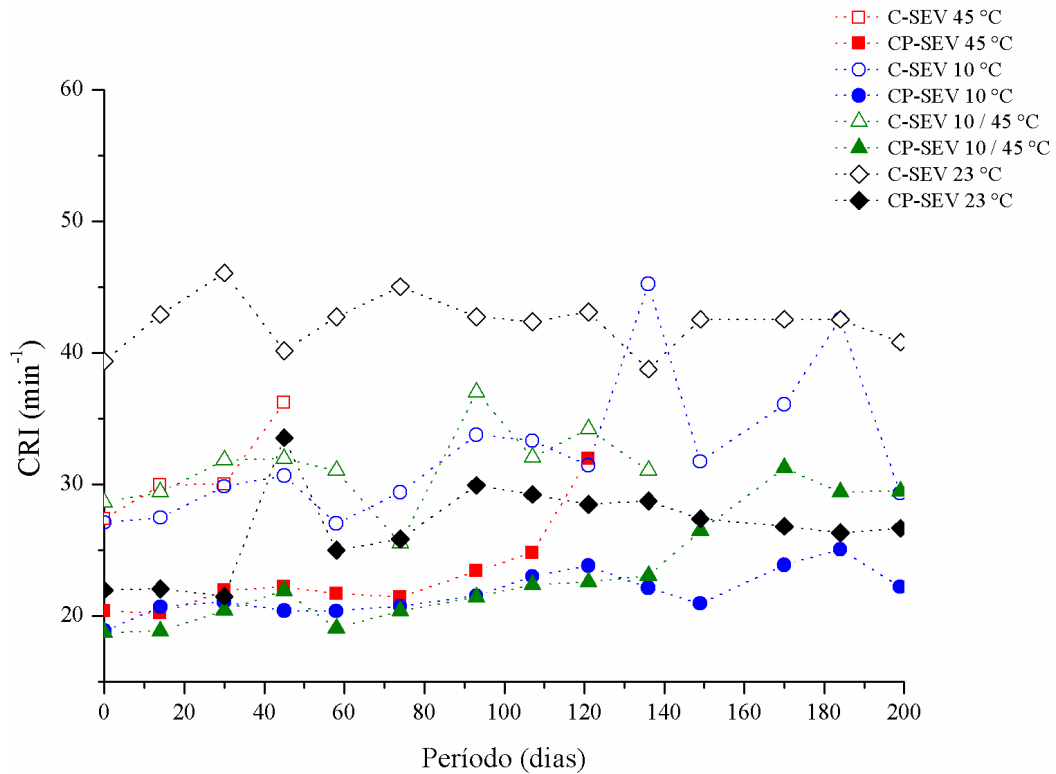


Figura 31 – Taxa de cura das composições desenvolvidas C-SEV (símbolos abertos) e CP-SEV (símbolos fechados)

4.2.2 Avaliação das propriedades mecânicas ao longo do tempo

As propriedades do vulcanizado não são apenas funções da densidade de ligações cruzadas, mas também podem ser afetadas pelo tipo de ligação cruzada formada, pelo tipo de polímero e pelo tipo e teor de cargas [33]. Na Figura 32 podem-se observar os resultados de resistência à tração das composições desenvolvidas. Os dados em preto correspondem aos ensaios realizados no início, logo após a mistura das composições, e os dados em azul correspondem aos ensaios realizados no final do período de acompanhamento de seis meses. Os dados das composições que pré-vulcanizaram antes dos seis meses não puderam ser obtidos.

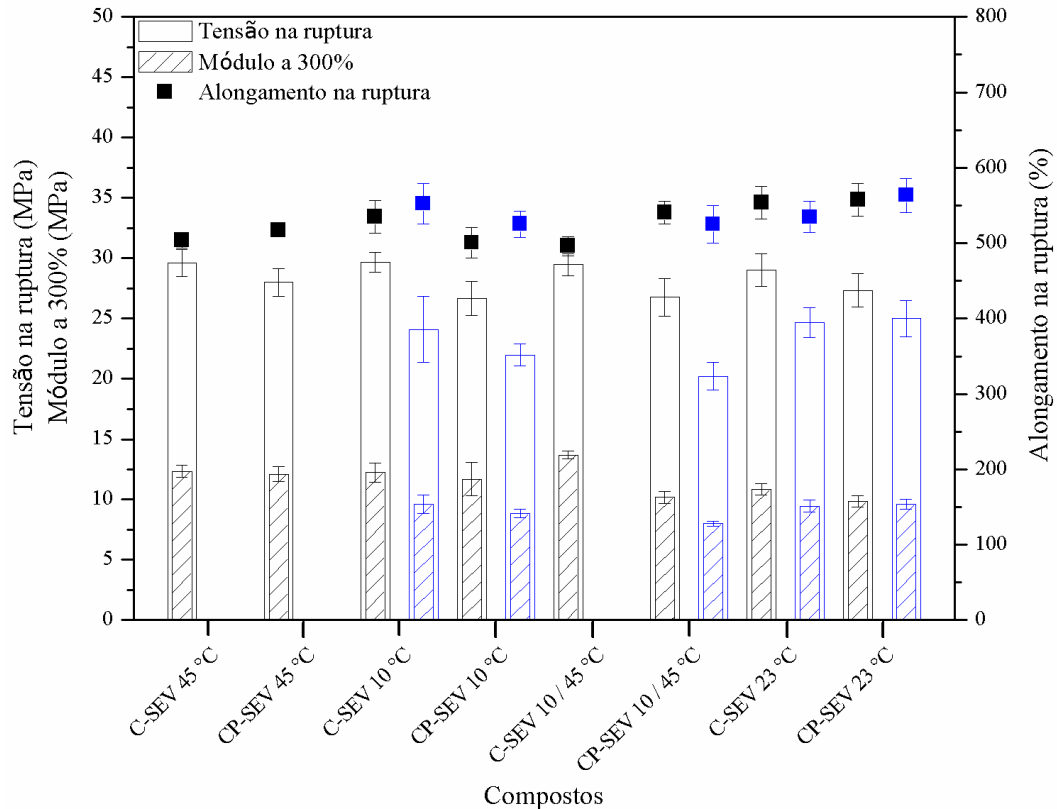


Figura 32 – Propriedades de resistência à tração (tensão de ruptura, alongamento e módulo 300%) das composições desenvolvidos C-SEV e CP-SEV. Dados em preto correspondem ao início e dados em azul ao final do período acompanhado.

Um exemplo das diferenças encontradas entre os sistemas de cura nas propriedades mecânicas são valores de tensão na ruptura mais altos em composições com maior quantidade de ligações polissulfídicas, em virtude da mobilidade existente nesse tipo de ligação [8]. No entanto, como nessa parte do trabalho se estudou apenas formulações com sistema de cura semi-eficiente, os resultados iniciais das formulações apresentam valores muito próximos de resistência à tração, visto que possuem a mesma composição. As formulações contendo PVI apresentaram valores ligeiramente mais baixos. No entanto, levando em consideração o desvio padrão observado em cada ensaio, o inibidor de pré-vulcanização praticamente não alterou essas propriedades.

Após o tempo de armazenamento, houve uma diminuição (média de 15%) na propriedade de tensão de ruptura e também nos valores de módulo 300%. Esses resultados corroboraram os resultados obtidos de torque máximo e ΔM , conforme observado na Figura 28, pois estes também apresentaram um leve decaimento no final dos seis meses.

Esse resultado foi mais significativo para a composição CP-SEV 10/23/45/23 °C. Pode-se notar uma diminuição de até 24% no valor da tensão de ruptura dessa formulação em relação ao seu respectivo ensaio inicial. Isto pode ser atribuído a menor densidade de ligações cruzadas, tornando a composição menos resistente. Diante disto, o menor valor de M_H dessa formulação ocasionou um menor valor de tensão de ruptura [8, 86, 90].

A Figura 33 mostra os resultados das propriedades mecânicas de dureza e resistência ao rasgamento. De forma geral, os resultados iniciais de rasgamento apresentam valores semelhantes, porém, com bastante variabilidade. Isso pode ser um indicativo de má dispersão da mistura. Para esta característica, levando em consideração o desvio padrão observado em cada ensaio, o PVI também não influenciou.

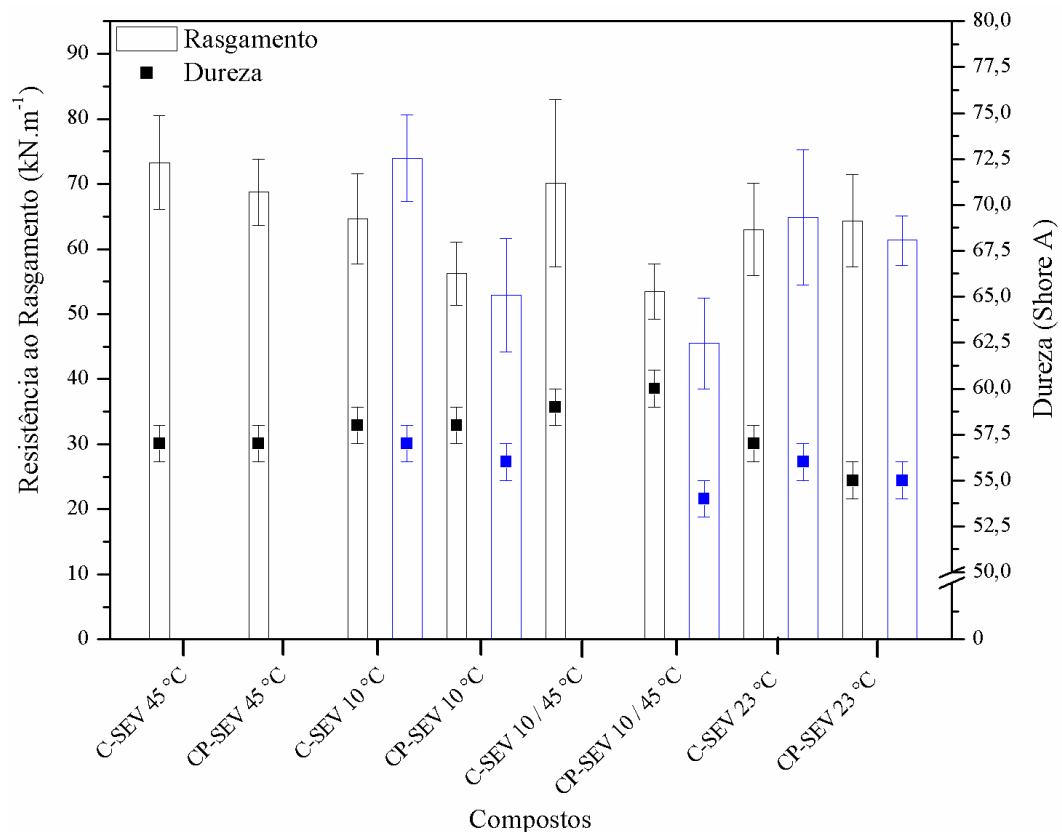


Figura 33 – Propriedades de resistência ao rasgamento e dureza das composições desenvolvidos C-SEV (símbolos abertos) e CP-SEV (símbolos fechados)

A propriedade de dureza fornece uma rápida avaliação das propriedades mecânicas afetadas por mudanças químicas ou condições de processo, adição de ingredientes, tratamento térmico e envelhecimento [51]. Além disto, a dureza está diretamente relacionada à rigidez do material e é indicativo da densidade de ligações cruzadas [87]. Nos resultados iniciais, as

composições apresentaram resultados de dureza bastante semelhantes, e nos resultados finais, observou-se uma leve tendência para valores menores, no entanto, dentro do desvio padrão. A única exceção é a formulação CP-SEV 10/23/45/23 °C, que apresentou um valor 10% mais baixo no ensaio após o período de seis meses. Este comportamento deve-se a diminuição da densidade de ligações cruzadas, conforme também observado nos valores obtidos de ΔM . Portanto, confirmando os resultados já apresentados de torque máximo, conforme Figura 28, as composições apresentam valores semelhantes para dureza.

A Tabela 7 mostra a densidade das formulações. Observou-se que os valores são muito similares, tanto no início quanto no final, uma vez que os teores dos ingredientes adicionados são os mesmos. Observou-se também que a adição de PVI nas formulações não impacta a densidade, uma vez que a quantidade adicionada é pequena.

Tabela 7 – Densidade das composições desenvolvidas C-SEV e CP-SEV

Composição	Densidade inicial (g·cm ³)	Densidade final (g·cm ³)
C-SEV 45 °C	1,087 ± 0,002	-
CP-SEV 45 °C	1,091 ± 0,002	-
C-SEV 10 °C	1,090 ± 0,002	1,092 ± 0,002
CP-SEV 10 °C	1,089 ± 0,002	1,087 ± 0,002
C-SEV 10 / 45 °C	1,089 ± 0,002	-
CP-SEV 10 / 45 °C	1,090 ± 0,002	1,088 ± 0,002
C-SEV 23 °C	1,087 ± 0,002	1,090 ± 0,002
CP-SEV 23 °C	1,090 ± 0,002	1,095 ± 0,002

4.2.3 Densidade de ligações cruzadas

A Tabela 8 apresenta a densidade de ligações cruzadas total e específicas de algumas composições realizadas nesta segunda etapa do estudo.

Com relação à densidade de ligações cruzadas total, não foram observadas variações muito significativas e os valores corroboraram o valor obtido para este mesmo sistema de aceleração na primeira etapa deste estudo, conforme evidenciado na Tabela 6. Valor muito semelhante também foi encontrado por Fan et al [6], onde para esse mesmo sistema de cura observaram uma densidade de ligações cruzadas total de $1,45 \times 10^{-4}$ mol·cm⁻³.

Tabela 8 – Densidade de ligações total e específicas das composições C-SEV e CP-SEV

Composição	Densidade de ligações sulfídicas ($\times 10^{-4}$ mol \cdot cm $^{-3}$)				Distribuição de ligações sulfídicas (%)		
	Total	Mono	Di	Poli	Mono	Di	Poli
C-SEV 10 °C INÍCIO	1,25 ± 0,07	0,14 ± 0,01	0,58 ± 0,06	0,53 ± 0,07	11	46	43
C-SEV 10 °C FINAL	1,66 ± 0,09	0,16 ± 0,02	1,04 ± 0,21	0,46 ± 0,09	10	63	28
CP-SEV 10 °C INÍCIO	1,34 ± 0,11	0,24 ± 0,01	0,40 ± 0,14	0,70 ± 0,11	18	30	53
CP-SEV 10 °C FINAL	1,41 ± 0,03	0,14 ± 0,01	0,52 ± 0,08	0,75 ± 0,03	10	37	53
CP-SEV 10/45 °C INÍCIO	1,17 ± 0,11	0,15 ± 0,01	0,90 ± 0,11	0,12 ± 0,11	13	77	10
CP-SEV 10/45 °C FINAL	1,44 ± 0,02	0,13 ± 0,01	0,35 ± 0,01	0,96 ± 0,02	9	24	67

Os percentuais de ligações di e polissulfídicas apresentam variação, enquanto os percentuais de ligações monossulfídicas permaneceram similares. Segundo a literatura [7, 32], no sistema SEV a formulação vulcanizada apresenta ligações do tipo mono (50%) e poli e dissulfídicas (50%), apresentando boas propriedades mecânicas e dinâmicas, além de intermediária resistência ao calor. Como observado na Tabela 8, os resultados obtidos neste estudo não estão de acordo com o descrito na literatura.

As composições dessa segunda parte do estudo, vulcanizadas a partir do sistema SEV, apresentaram uma média de apenas 12% de ligação monossulfídica quando deveria ter apresentado em torno de 50%. No entanto, conforme já relatado na avaliação dos resultados da primeira parte deste trabalho, outros pesquisadores também encontraram percentuais baixos para ligação monossulfídica utilizando CBS. Sabe-se que além do sistema de cura, outras condições também levam à mudança na proporção da estrutura de reticulação, como o tempo e temperatura utilizados na vulcanização [15, 83].

As amostras analisadas neste trabalho foram vulcanizadas somente a 150 °C e com um tempo de vulcanização, portanto, um estudo mais completo com outras temperaturas e tempos de cura poderiam ser mais conclusivos.

4.2.4 Afloramento das composições à baixa temperatura

Assim como as composições convencionais na primeira parte do estudo, as composições C-SEV e CP-SEV estocadas à 10 °C também apresentaram afloramento. A composição C-SEV aflorou em 74 dias, enquanto a composição CP-SEV apresentou afloramento alguns dias depois, antes de completar o terceiro mês de estocagem. Por meio da análise de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) acoplada ao MEV, confirmou-se que o aditivo que migrou nas composições convencionais foi o enxofre (Figura 34).

Conforme exposto no item 4.1.5, o afloramento pode ocorrer quando um aditivo parcialmente solúvel é usado em um nível superior à sua solubilidade a uma determinada temperatura. Isso explica o fato das demais composições não apresentarem migração de enxofre. A baixa temperatura foi a causa da diminuição da solubilidade desse aditivo na formulação.

O fato da composição com PVI ter apresentado migração de enxofre em tempos maiores é interessante. A presença desse aditivo pode ter atrasado o afloramento do enxofre.

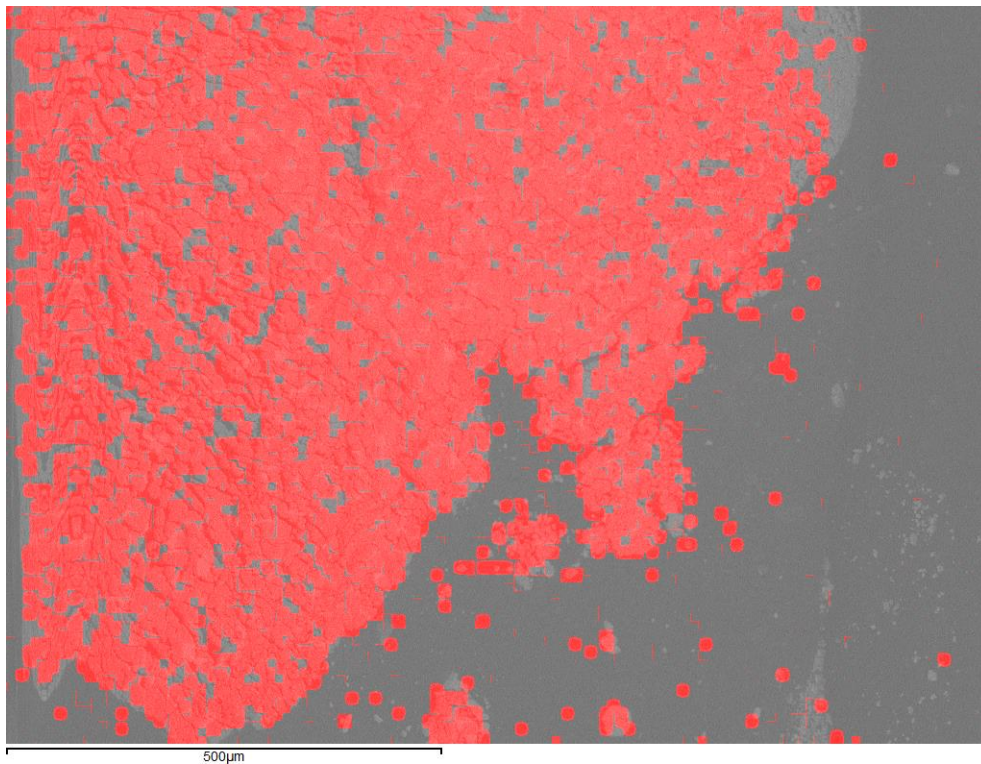
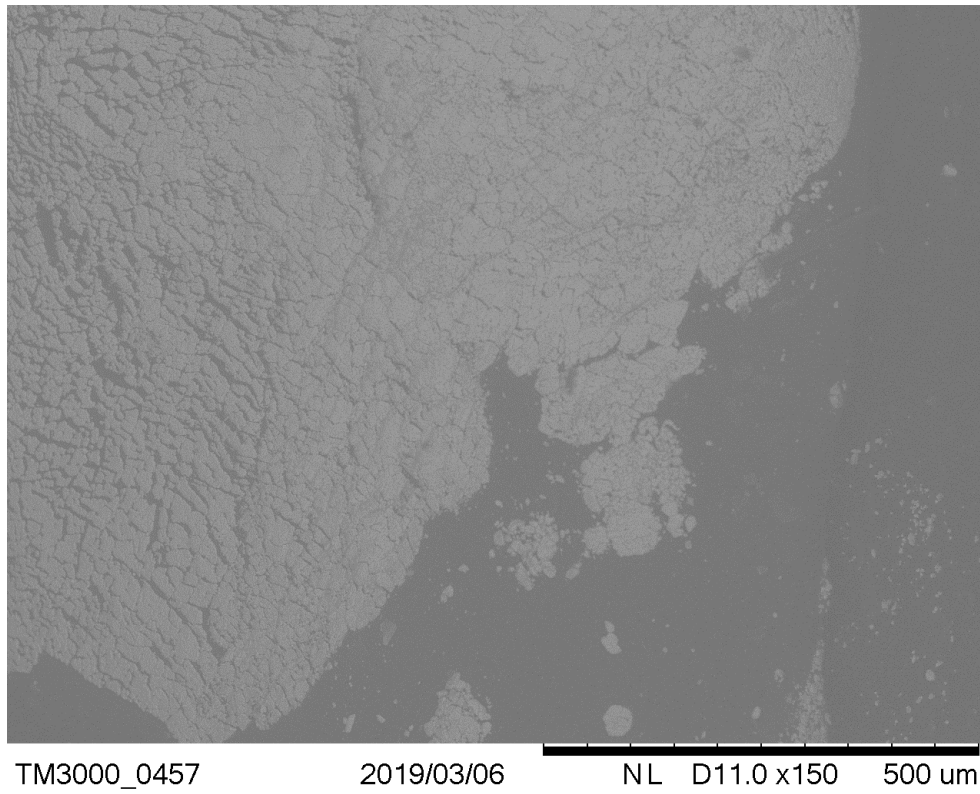


Figura 34 – Micrografias de MEV da superfície da amostra afluada de C-SEV estocada à 10 °C sem (a) e com (b) mapeamento de enxofre (em vermelho) por EDS

4.2.5 Conclusões parciais

Nesta segunda parte do estudo reforçou-se a necessidade da utilização do inibidor de vulcanização PVI principalmente em situações em que materiais não vulcanizados ficam estocados a temperaturas altas (até 45 °C, por exemplo). Nessa condição, o uso do PVI possibilitou um aumento de aproximadamente 38% na vida útil se comparado com material nas mesmas condições, porém, sem PVI.

Já para condições onde o material permanece aproximadamente 25% do tempo em uma temperatura mais elevada, a utilização do inibidor de vulcanização aumentou em 32% a validade se comparado com material nas mesmas condições, porém, sem PVI.

Demais propriedades avaliadas não foram afetadas pela utilização deste aditivo inibidor de pré-vulcanização.

5 CONCLUSÕES

O objetivo deste trabalho foi analisar a estabilidade ao longo do tempo das propriedades reométricas e mecânicas em composições elastoméricas de borracha natural não vulcanizadas pelo uso de diferentes sistemas de aceleração.

De forma geral, o comportamento reométrico ao longo do tempo de prateleira da composição não vulcanizada variou conforme o tipo de acelerador utilizado, o uso ou não de inibidor de pré-vulcanização e o tipo de sistema de aceleração empregado. Dependendo do caso, essas variáveis podem ter maior ou menor impacto nas propriedades reométricas do artefato.

Dentre as composições avaliadas, a que apresentou um melhor balanço das propriedades reométricas foi a CP-SEV, a qual utilizou o acelerador CBS com PVI e sistema de vulcanização semi-eficiente.

O acelerador CBS comprovou ser mais adequado para o objetivo do aumento do tempo de segurança, t_{s2} , pois, mesmo que com o tempo atinja valores semelhantes ao MBTS, o ganho de *scorch* nos primeiros meses é significativo. Isso está relacionado com a sua estrutura química e mecanismo de reação, uma vez que o CBS se decompõe para formar MBTS e ciclohexilamina, adiando a formação dos precursores de ligação cruzada.

O uso do PVI também se mostrou essencial para essa finalidade, porém, aumentou o t_{90} , adiando a conclusão da vulcanização. A reação de reticulação é inibida pelo PVI, pois este captura o MBT formado, retardando a formação adicional de polissulfuretos. O fato da molécula do CBS originar apenas um grupo benzotiazol pode ter aumentado as chances de interação com o PVI, tornando assim a ação do inibidor de pré-vulcanização mais significativa para este acelerador.

O sistema semi-eficiente apresentou um ótimo tempo de *scorch* (assim como o sistema eficiente também), porém, apresentou uma taxa de vulcanização ligeiramente superior ao sistema eficiente (no caso do acelerador CBS). Além disso, essa composição apresentou um toque máximo superior ao sistema eficiente.

Na segunda parte do estudo, reforçou-se a necessidade da utilização do inibidor de vulcanização PVI principalmente em situações onde materiais não vulcanizados ficarão estocados em condições mais rigorosas (com temperaturas até 45 °C). Nessa condição, o uso do PVI possibilitou um aumento de cerca de 38% na vida útil se comparado com material nas mesmas condições, porém, sem PVI. Já para condições onde o material permanece cerca de

25% do tempo numa temperatura mais elevada, a utilização do inibidor de vulcanização aumentou em 32% da validade se comparado com material nas mesmas condições, porém, sem PVI. Demais propriedades avaliadas não foram afetadas significativamente pela utilização deste aditivo inibidor de pré-vulcanização.

REFERÊNCIAS

- ¹ COSTA, H. M.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R.; FURTADO, C. R. G. Aspectos históricos da vulcanização. **Polímeros**, v. 13, p. 125-129, 2003.
- ² MORTON, M. **Rubber Technology**. Third Edition. New York: Van Nostrand Reinhold, 1987.
- ³ OHM, R. F. **The Vanderbilt Rubber Handbook**. 13 ed. Norwalk: R. T. Vanderbilt Company, 1990.
- ⁴ HOFMANN, W. **Rubber technology handbook**. Munich: Hanser, 1994.
- ⁵ JOSEPH, A. M.; GEORGE, B.; MADHUSOODANAN, K. N.; ALEX, R. Current status of sulphur vulcanization and devulcanization chemistry: Process of vulcanization. **Rubber Science**, v. 28, p. 82-121, 2015.
- ⁶ FAN, R. L.; ZHANG, Y.; LI, F.; ZHANG, Y. X.; SUN, K.; FAN, Y. Z. Effect of high-temperature curing on the crosslink structures and dynamic mechanical properties of gum and N330-filled natural rubber vulcanizates. **Polymer Testing**, v. 20, n. 8, p. 925-936, 2001.
- ⁷ AKIBA, M.; HASHIM, A. S. Vulcanization and crosslinking in elastomers. **Progress in Polymer Science**, v. 22, n. 3, p. 475-521, 1997.
- ⁸ DIJKHUIS, K. A. J.; NOORDERMEER, J. W. M.; DIERKES, W. K. The relationship between crosslink system, network structure and material properties of carbon black reinforced EPDM. **European Polymer Journal**, v. 45, n. 11, p. 3302-3312, 2009.
- ⁹ OLIVEIRA, M. A. D. S.; CASSU, S. N.; MELLO, S. A. C. D.; DUTRA, J. C. N. Influência do método de vulcanização nas propriedades mecânicas e na densidade de ligações cruzadas da borracha natural. **Polímeros**, v. 26, p. 43-48, 2016.
- ¹⁰ SURYA, I.; ISMAIL, H. The effect of the addition of alkanolamide on properties of carbon black-filled natural rubber (SMR-L) compounds cured using various curing systems. **Polymer Testing**, v. 50, p. 276-282, 2016.
- ¹¹ CHOI, S.-S.; KIM, E. A novel system for measurement of types and densities of sulfur crosslinks of a filled rubber vulcanizate. **Polymer Testing**, v. 42, p. 62-68, 2015.
- ¹² DUTTA, N. K.; TRIPATHY, D. K. Influence of curing systems on the properties of bromobutyl rubber: Part III—Effect of different types of curing systems on the cure characteristics, physical properties and thermo-oxidative degradation characteristics. **Polymer Degradation and Stability**, v. 36, n. 1, p. 73-80, 1992.
- ¹³ ISMAIL, H.; SALMIAH, I.; TSUKAHARA, Y. Palm oil fatty acid as an activator in carbon black filled natural rubber compounds: effect of vulcanization system. **Polymer International**, v. 44, n. 4, p. 523-529, 1997.

- 14 OLIVEIRA, M. G.; SOARES, B. G. Influência do Sistema de Vulcanização nas Propriedades da Mistura NBR/EPDM. **Polímeros**, v. 12, p. 11-19, 2002.
- 15 BOONKERD, K.; DEEPRASERTKUL, C.; BOONSOMWONG, K. Effect of sulfur to accelerator ratio on crosslink structure, reversion, and strength in natural rubber. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 89, n. 3, p. 450-464, 2016.
- 16 JOSEPH, A. M.; GEORGE, B.; MADHUSOODANAN, K. N.; ALEX, R. Cure characteristics of devulcanized rubber: The issue of low scorch. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 90, n. 3, p. 536-549, 2017.
- 17 CONZATTI, L.; COSTA, G.; FALQUI, L.; TURTURRO, A. Microscopic Imaging of Rubber Compounds **Rubber Technologist's Handbook**. Smithers Rapra Technology, 2008.
- 18 DICK, J. S. **How to Improve Rubber Compounds. 1500 Experimental Ideas for Problem Solving**. USA: Hanser Gardner Publications, Inc., 2004.
- 19 RABELLO, M. S. **Aditivação de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2000.
- 20 SILVIA, I. B. **Desenvolvimento de Formulação de Compostos Elastoméricos**. São Leopoldo: SENAI-CETEPO, Centro Tecnológico de Polímeros, 2005.
- 21 ROCHA, E. C.; LOVISON, V. M. H.; PIREROZAN, N. J. **Tecnologia de transformação dos elastômeros**. 2 ed. São Leopoldo: Centro Tecnológico de Polímeros SENAI, 2003.
- 22 COELHO, D. D. B.; MARIANO, R. M.; ZINE, C. L. G.; NUNES, R. C. R.; VISCONTE, L. L. Y. 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.
- 23 NGAMSURAT, S.; BOONKERD, K.; LEELA-ADISORN, U.; POTIYARAJ, P. Curing Characteristics of Natural Rubber Filled with Gypsum. **Energy Procedia**, v. 9, p. 452-458, 2011.
- 24 GENT, A. N. **Engineering with rubber: how to design rubber components**. 3rd Edition. Munich: Hanser Publishers, 2012.
- 25 HWEE, E. A.; TANAKA, Y. Structure of natural rubber. **Trends in Polymer Science**. v.3, 1993. p.493-513.
- 26 MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2 ed. São Paulo: Blucher, 1999. 191 p.
- 27 BRANDUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A. **Polymer Handbook**. New York: Wiley - Interscience Publication, 1999.
- 28 GRISON, É. C.; J., B. E.; F., S. A. **Borrachas e seus aditivos: componentes, influências e segredos**. Porto Alegre: Suliani Letra e Vida, 2010. 206 p.

- 29 GARBIM, V. J. **Borrachas Tecnologia Características Compostos e Aplicações**. Publit, 2011.
- 30 NIEUWENHUIZEN, P. J.; REEDIJK, J.; DUIN, M. V.; MCGILL, W. J. Thiuram- and Dithiocarbamate-Accelerated Sulfur Vulcanization from the Chemist's Perspective; Methods, Materials and Mechanisms Reviewed. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 70, n. 3, p. 368-429, 1997.
- 31 KONAR, B. B. A kinetic and rheometric investigation of hexamethylol melamine derivative on the cure of natural rubber compounds. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 63, n. 2, p. 233-237, 1997.
- 32 APREM, A. S.; JOSEPH, K.; THOMAS, S. Recent Developments in Crosslinking of Elastomers. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 78, n. 3, p. 458-488, 2005.
- 33 CORAN, A. Y. Vulcanization. **The Science and Technology of Rubber**. 3 ed. Burlington: Academic Press, 2005. p. 321-366.
- 34 GHOSH, P.; KATARE, S.; PATKAR, P.; CARUTHERS, J. M.; VENKATASUBRAMANIAN, V.; WALKER, K. A. Sulfur Vulcanization of Natural Rubber for Benzothiazole Accelerated Formulations: From Reaction Mechanisms to a Rational Kinetic Model. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 76, n. 3, p. 592-693, 2003.
- 35 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.
- 36 FAN, R.-L.; ZHANG, Y.; HUANG, C.; GONG, P.; ZHANG, Y.-X. Simulation and Verification for Sulfur Accelerated Vulcanization of Gum Natural Rubber Compound. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 75, n. 2, p. 287-297, 2002.
- 37 SCHEELE, W.; LORENZ, O. Studies of the Vulcanization of High Elastic Polymers. IV. Investigations with Model Compounds. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 29, n. 1, p. 37-48, 1956.
- 38 BHATTACHARYA, A.; RAWLINS, J. W.; RAY, P. **Polymer Grafting and Crosslinking**. New Jersey, EUA: John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- 39 BELLANDER, M. **High pressure vulcanization : crosslinking of diene rubbers without vulcanization agents**. Doctoral thesis, Royal Institute of Technology. Stockholm, 1998.
- 40 KOENIG, J. L. Spectroscopic Characterization of the Molecular Structure of Elastomeric Networks. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 73, n. 3, p. 385-404, 2000.

- 41 KREJSA, M. R.; KOENIG, J. L. A Review of Sulfur Crosslinking Fundamentals for Accelerated and Unaccelerated Vulcanization. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 66, n. 3, p. 376-410, 1993.
- 42 KURIAKOSE, A. P.; RAJENDRAN, G. Rice bran oil as a novel compounding ingredient in sulphur vulcanization of natural rubber. **European Polymer Journal**, v. 31, n. 6, p. 595-602, 1995.
- 43 GUJEL, A. A.; BANDEIRA, M.; VEIGA, V. D.; GIOVANELA, M.; CARLI, L. N.; MAULER, R. S.; BRANDALISE, R. N.; CRESPO, J. S. Development of bus body rubber profiles with additives from renewable sources: Part I – Additives characterization and processing and cure properties of elastomeric compositions. **Materials & Design**, v. 53, p. 1112-1118, 2014. - MORESCO, S.; GIOVANELA, M.; CARLI, L. N.; CRESPO, J. S. Development of passenger tire treads: reduction in zinc content and utilization of a bio-based lubricant. **Journal of Cleaner Production**, v. 117, p. 199-206, 2016.
- 44 CORAN, A. Y. Vulcanization: Conventional and Dynamic. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 68, n. 3, p. 351-375, 1995.
- 45 DING, R.; LEONOV, A. I.; CORAN, A. Y. A Study of the Vulcanization Kinetics of an Accelerated-Sulfur SBR Compound. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 69, n. 1, p. 81-91, 1996.
- 46 DOGADKIN, B. A.; DOBROMYSLOVA, A. V.; BELYATSKAYA, O. N. The Scorching of Rubber Mixes. II. Effect of Retarders on the Kinetics of Sulfur Combination. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 35, n. 2, p. 501-508, 1962. - BELYATSKAYA, O. N.; DOGADKIN, B. A.; DOBROMYSLOVA, A. V.; TOMILINA, L. A. Investigation of the phenomenon of premature vulcanization (scorching) of rubber mixes — III. The effect of vulcanization inhibitors on structural changes in rubbers during mastication and heat treatment. **Polymer Science U.S.S.R.**, v. 4, n. 4, p. 779-786, 1963/01/01 1963.
- 47 BILGILI, E.; ARASTOPOUR, H.; BERNSTEIN, B. Pulverization of rubber granulates using the solid-state shear extrusion (SSSE) process:: Part I. Process concepts and characteristics. **Powder Technology**, v. 115, n. 3, p. 265-276, 2001.
- 48 MARZOCCA, A. J. Evaluation of the polymer–solvent interaction parameter χ for the system cured styrene butadiene rubber and toluene. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 6, p. 2682-2689, 2007.
- 49 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.
- 50 HORTA, A.; PASTORIZA, M. A. The interaction parameter of crosslinked networks and star polymers. **European Polymer Journal**, v. 41, n. 12, p. 2793-2802, 2005.

- 51 MOSTAFA, A.; ABOUEL-KASEM, A.; BAYOUMI, M. R.; EL-SEBAIE, M. G. Effect of carbon black loading on the swelling and compression set behavior of SBR and NBR rubber compounds. **Materials & Design**, v. 30, n. 5, p. 1561-1568, 2009.
- 52 FLORY, P. J. **Principles of polymer chemistry**. New York: Cornell University Press, 1953.
- 53 LEVIN, V. Y.; KIM, S. H.; ISAYEV, A. I. Effect of Crosslink Type on the Ultrasound Devulcanization of SBR Vulcanizates. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 70, n. 4, p. 641-649, 1997. - SAVILLE, B.; WATSON, A. A. Structural Characterization of Sulfur-Vulcanized Rubber Networks. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 40, n. 1, p. 100-148, 1967.
- 54 KRAUS, G. Swelling of filler-reinforced vulcanizates. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 7, n. 3, p. 861-871, 1963.
- 55 SCHOOL, R. Elastomer Selection. **Rubber Technology**. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2009. 125-140.
- 56 LAUBE, S.; MONTHEY, S.; WANG, M.-J. Compounding with Carbon Black and Oil. **Rubber Technology**. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2009. 297-324.
- 57 WADDELL, W. H.; EVANS, L. R. Use of Nonblack Fillers in Tire Compounds. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 69, n. 3, p. 377-423, 1996.
- 58 TO, B. H. Sulfur Cure Systems. **Rubber Technology**. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2009. 380-394.
- 59 STUDEBAKER, M. L.; BEATTY, J. R. The Rubber Compound and Its Composition. **Science & Technology of Rubber**. Academic Press, 1978. 367-418.
- 60 Bridgestone Corporation. SATOU, Y. **Rubber Composition**. US 8,796,387 B2, 19/08/2008, 08/05/2014.
- 61 BUTLER, J.; FREAKLEY, P. K. Effect of Humidity and Water Content on the Cure Behavior of a Natural-Rubber Accelerated Sulfur Compound. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 65, n. 2, p. 374-384, 1992.
- 62 IGNATZ-HOOVER, F. Antidegradants. **Rubber Technology**. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2009. 448-463.
- 63 HACKER, W. J. Rubber Mixing. **Rubber Technology**. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2009. 504-522.
- 64 TUVAL, E.; THURM, A.; RIGBI, Z. The shelf life of rubber compounds. **Polymer Degradation and Stability**, v. 58, n. 3, p. 291-295, 1997.
- 65 GUERRA, B. B.; FURTADO, C. R. G.; COUTINHO, F. M. B. Avaliação Reológica de Elastômeros e suas Composições. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 4, p. 289-294, 2004.

- 66 SIRQUEIRA, A. S.; SOARES, B. G. O efeito do EPDM modificado com grupos mercapto ou tioacetato na cinética de vulcanização de misturas NR/EPDM. . **Polímeros: Ciência e Tecnologia.**, v. 16, p. 299-304, 2006.
- 67 ISMAIL, H.; CHIA, H. H. The effects of multifunctional additive and vulcanization systems on silica filled epoxidized natural rubber compounds. **European Polymer Journal**, v. 34, n. 12, p. 1857-1863, 1998.
- 68 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS (ASTM). **ASTM D5289**: Standard test method for rubber property vulcanization using rotorless cure meters, EUA, 2012.
- 69 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS (ASTM). **ASTM D1646**: Standard Test Methods for Rubber – Viscosity stress relaxation, and pre-vulcanization characteristics (Mooney Viscometer), EUA, 2007.
- 70 ZORTEA, J. **História, propriedades, utilização e formulação - Guia de atividades, Coleção Elastômeros.** Porto Alegre: SENAI, 2008. 77 p.
- 71 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS (ASTM). **ASTM D2240**: Standard test method for rubber property – durometer hardness, EUA, 2005.
- 72 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS (ASTM). **ASTM D297**: Standard test methods for rubber products – chemical analysis, EUA, 2013.
- 73 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS (ASTM). **ASTM D412**: Standard test methods for vulcanized rubber and thermoplastic elastomers-tension, EUA, 2006.
- 74 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS (ASTM). **ASTM D624**: Standard test method for tear strength of conventional vulcanized rubber and thermoplastic elastomers, EUA, 2000.
- 75 HOWSE, S.; PORTER, C.; MENGISTU, T.; PAZUR, R. J. Experimental determination of the quantity and distribution of chemical crosslinks in unaged and aged natural rubber, part 1: Peroxide vulcanization. **Polymer Testing**, v. 70, p. 263-274, 2018. - HOWSE, S.; PORTER, C.; MENGISTU, T.; PETROV, I.; PAZUR, R. J. EXPERIMENTAL DETERMINATION OF THE QUANTITY AND DISTRIBUTION OF CHEMICAL CROSSLINKS IN UNAGED AND AGED NATURAL RUBBER, PART II: A SULFUR DONOR SYSTEM. **Rubber Chemistry and Technology**, In-Press (2019).
- 76 GRADWELL, M. H. S.; MCGILL, W. J. Sulfur vulcanization of polyisoprene accelerated by benzothiazole derivatives. IV. The reaction of polyisoprene with N-cyclohexylbenzothiazole sulfenamide, sulfur, and zinc oxide. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 61, n. 9, p. 1515-1523, 1996.

- 77 GRADWELL, M. H. S.; STEPHENSON, N. R. The Action of N-(Cyclohexylthio)Phthalimide as a Prevulcanization Inhibitor of 2-Bisbenzothiazole-2,2'-Disulfide Accelerated Sulfur Vulcanization. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 74, n. 1, p. 44-56, 2001.
- 78 GRADWELL, M. H. S.; STEPHENSON, N. R. Pre-Vulcanization Inhibition of a N-t-Butyl-2-Benzothiazole Sulfenamide Cure by N-(Cyclohexylthio)Phthalimide. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 77, n. 5, p. 931-946, 2004.
- 79 ESCÓCIO, V. A.; MARTINS, A. F.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R. Efeito do envelhecimento nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de borracha natural com mica. **Polímeros**, v. 14, p. 13-16, 2004.
- 80 VALENTÍN, J. L.; CARRETERO-GONZÁLEZ, J.; MORA-BARRANTES, I.; CHASSÉ, W.; SAALWÄCHTER, K. Uncertainties in the Determination of Cross-Link Density by Equilibrium Swelling Experiments in Natural Rubber. **Macromolecules**, v. 41, n. 13, p. 4717-4729, 2008. - BASTERRA-BEROIZ, B.; ROMMEL, R.; KAYSER, F.; WESTERMANN, S.; VALENTÍN, J. L.; HEINRICH, G. NEW INSIGHTS INTO RUBBER NETWORK STRUCTURE BY A COMBINATION OF EXPERIMENTAL TECHNIQUES. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 90, n. 2, p. 347-366, 2017.
- 81 SKINNER, T. D. The CBS-Accelerated Sulfuration of Natural Rubber and Cis-1,4-Polybutadiene. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 45, n. 1, p. 182-192, 1972.
- 82 CHOUGH, S.-H.; CHANG, D.-H. Kinetics of sulfur vulcanization of NR, BR, SBR, and their blends using a rheometer and DSC. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 61, n. 3, p. 449-454, 1996.
- 83 KIM, S. G.; LEE, S.-H. Effect of Crosslink Structures on the Fatigue Crack Growth Behavior of NR Vulcanizates with Various Aging Conditions. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 67, n. 4, p. 649-661, 1994.
- 84 IGNATZ-HOOVER, F.; TO, B. H.; DATTA, R. N.; HOOG, A. J. D.; HUNTINK, N. M.; TALMA, A. G. Chemical Additives Migration in Rubber. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 76, n. 3, p. 747-768, 2003.
- 85 ISMAIL, H.; ANUAR, H. Palm oil fatty acid as an activator in carbon black filled natural rubber compounds: dynamic properties, curing characteristics, reversion and fatigue studies. **Polymer Testing**, v. 19, n. 3, p. 349-359, 2000.
- 86 CORAN, A. Y. Vulcanization. **The Science and Technology of Rubber**. Boston: Academic Press, 2013. 337-381.
- 87 NABIL, H.; ISMAIL, H.; AZURA, A. R. Optimization of accelerators on curing characteristics, tensile, and dynamic mechanical properties of (natural rubber)/(recycled ethylene-propylene-diene-monomer) blends. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 21, n. 2, p. 79-88, 2015.

- 88 AHMADI, M.; SHOJAEI, A. Cure kinetic and network structure of NR/SBR composites reinforced by multiwalled carbon nanotube and carbon blacks. **Thermochimica Acta**, v. 566, p. 238-248, 8/20/ 2013.
- 89 NAIR, T. M.; KUMARAN, M. G.; UNNIKRISHNAN, G. Mechanical and aging properties of cross-linked ethylene propylene diene rubber / styrene butadiene rubber blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, n. 6, p. 2606-2621, 2004.
- 90 MOUSA, A.; KARGER-KOCSIS, J. Rheological and Thermodynamical Behavior of Styrene/Butadiene Rubber-Organoclay Nanocomposites. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 286, n. 4, p. 260-266, 2001.