

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

AVALIAÇÃO DO TEOR DOS ADITIVOS ESTABILIZANTES E DAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS EM COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS PARA LATERAL DE PNEU DE PASSEIO
SUBMETIDOS AO ENVELHECIMENTO NATURAL E ACELERADO

GELSA ADRIANA CARPENEDO

ORIENTADOR: JANAINA DA SILVA CRESPO

CAXIAS DO SUL

2014

GELSA ADRIANA CARPENEDO

AVALIAÇÃO DO TEOR DOS ADITIVOS ESTABILIZANTES E DAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS EM COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS PARA LATERAL DE PNEU DE PASSEIO
SUBMETIDOS AO ENVELHECIMENTO NATURAL E ACELERADO

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

CAXIAS DO SUL, JUNHO DE 2014

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

C294a Carpenedo, Gelsa Adriana, 1977-
Avaliação do teor dos aditivos estabilizantes e das propriedades mecânicas em compostos elastoméricos para lateral de pneu de passeio submetidos ao envelhecimento natural e acelerado / Gelsa Adriana Carpenedo. – 2014.
xxiii, 86 f. : il. ; 30 cm

Apresenta bibliografia.
Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2014.
Orientadora: Profa. Dra. Janaina da Silva Crespo.

1. Materiais – Testes. 2. Resistência de materiais. 3. Cromatografia a gás. 4. Elastômeros. I. Título.

CDU 2.ed.: 620.1

Índice para o catálogo sistemático:

1. Materiais - Testes	620.1
2. Resistência de materiais	66.018
3. Cromatografia a gás	543.544.3
4. Elastômeros	678.074

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária
Roberta da Silva Freitas – CRB 10/1730

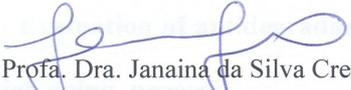
“Avaliação do teor dos aditivos estabilizantes e das propriedades mecânicas em compostos elastoméricos para lateral de pneu de passeio submetidos ao envelhecimento natural e acelerado”.

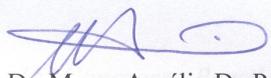
Gelsa Adriana Carpenedo

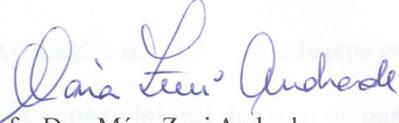
Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento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

Caxias do Sul, 25 de junho de 2014.

Banca Examinadora:


Prof. Dra. Janaina da Silva Crespo (orientadora)
Universidade de Caxias do Sul


Prof. Dr. Marco Aurélio De Paoli
Universidade Estadual de Campinas


Prof. Dra. Mára Zeni Andrade
Universidade de Caxias do Sul


Prof. Dr. Sidnei Moura e Silva
Universidade de Caxias do Sul

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

Congresso: *13th International Seminar on Elastomers – ISE, 17 a 19 de junho de 2012, Rio de Janeiro.*

Título: **Evaluation of antidegradants in passenger tire sidewall submitted to weathering and thermo oxidation aging process.**

Autores: G. A. Carpenedo, M. Giovanela and J. S. Crespo*

Congresso: *XII Simpósio Latinoamericano de Polímeros – SLAP, 23 a 26 de setembro de 2012, Bogotá.*

Título: **Evaluation of antidegradants in passenger tire sidewall submitted to weathering and thermo oxidation aging process.**

Autores: G. A. Carpenedo, M. Giovanela and J. S. Crespo*

Congresso: *15º Congresso Brasileiro de Tecnologia da Borracha – ABTB, 23 e 24 de abril de 2014, São Paulo.*

Título: **Avaliação do teor dos aditivos estabilizantes e das propriedades mecânicas em compostos elastoméricos para lateral de pneu de passeio submetidos ao envelhecimento natural e acelerado.**

Autores: G. A. Carpenedo, M. Giovanela and J. S. Crespo*

Ninguém ignora tudo, ninguém sabe tudo.

Por isso aprendemos sempre.”

Paulo Freire

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado a oportunidade de continuar aprimorando meus conhecimentos e por ter me acompanhado nesta trajetória.

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Janaina da Silva Crespo, pela dedicação, confiança, paciência, orientação e por ter viabilizado a oportunidade de realizar esse trabalho, mesmo sabendo que seria um grande desafio.

À empresa Borrachas Vipal S.A. que oportunizou e disponibilizou materiais e equipamentos para realizar o trabalho. Também quero agradecer aos colaboradores da empresa Eleno Rodrigues Vieira e Lisandra Abatti pela ajuda na execução dos ensaios cromatográficos e ao colega André Hameski por agregar conhecimento ao trabalho.

Aos Professores Dr. Marcelo Giovanela, Dr^a. Larissa N. Carli e Dr^a. Mara Zeni Andrade pelo apoio e dicas importantes para conclusão do trabalho.

A todos os professores do programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul pelo conhecimento transmitido.

À Margarida Henz Borges, pela amizade, atenção e ajuda em todos os momentos.

Às colegas Suelen Moresco e Gislaine Hermenegildo pela amizade, ajuda e companheirismo ao dividir os melhores momentos, bem como, para superar os momentos mais difíceis.

Ao meu pai que não está mais presente fisicamente, mas tenho certeza, esteve sempre me acompanhando, visto que sempre incentivou-me a buscar novos ideais.

À minha mãe e a minha irmã que sempre me apoiaram nesse ideal.

Ao meu marido Leomar que com amor e paciência ajudou-me a superar todos os momentos. Ao meu filho Artur que nasceu a pouco tempo, mas que deu-me ainda mais força para superar os desafios e concluir esse trabalho.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente auxiliaram na realização deste trabalho.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	XI
ÍNDICE DE TABELAS	XVIII
ÍNDICE DE ESQUEMAS.....	XIX
SIGLAS E ABREVIATURAS.....	XX
RESUMO.....	XXII
ABSTRACT	XXIII
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Pneu.....	3
2.2 Formulação	5
2.3 Elastômeros.....	6
2.3.1 Poli(butadieno).....	6
2.3.2 Borracha natural	8
3 ENVELHECIMENTO.....	9
3.1 Tipos possíveis de envelhecimento.....	13
3.1.1 Fotólise	13
3.1.2 Radiólise.....	14
3.1.3 Termólise.....	15
3.1.4 Cisão Mecânica	16
3.1.5 Degradação por auto-oxidação.....	17
3.1.6 Quebra de ligações com enxofre	19
3.2 Estabilizantes	21

3.2.1 6PPD.....	26
3.2.2 TMQ.....	28
3.2.3 Aditivos estabilizantes para compostos elastoméricos.....	30
4 MÉTODOS E TÉCNICAS	32
4.1 Matérias-primas	32
4.2 Preparação das formulações.....	33
4.3 Confecção dos corpos de prova	34
4.4 Caracterização das formulações.....	34
4.4.1 Resistência ao rasgamento	34
4.4.2 Resistência à tração	35
4.4.3 Cromatografia gasosa.....	35
4.5 Envelhecimento	36
4.5.1 Envelhecimento termo-oxidativo em estufa.....	36
4.5.2 Envelhecimento fotoquímico	37
4.5.3 Envelhecimento em câmara de ozônio.....	37
4.5.4 Envelhecimento natural.....	37
4.5.5 Índice de resistência química	38
4.5.6 Análise térmica dinâmico-mecânica – DMA.....	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
5.1 Definição dos teores de 6PPD e de TMQ nas formulações	40
5.1.1 Retenção das propriedades da amostra com 1,0 phr de TMQ e 2,5 phr de 6PPD	42
5.1.1.1 Envelhecimento natural	42
5.1.1.2 Envelhecimento em câmara de ozônio.	44
5.1.1.3 Envelhecimento fotoquímico em câmara de UV.....	45

5.1.1.4 Envelhecimento termo-oxidativo em estufa.....	47
5.1.1.5 Análise térmica dinâmico-mecânica - DMA.....	49
5.1.1.6 Índice de resistência química.....	51
5.1.1.7 Envelhecimento termo-oxidativo em estufa, com 2,5 phr de 6PPD, sem adição do TMQ.....	53
6 CONCLUSÃO.....	55
7 PROPOSTA PARA CONTINUAÇÃO DO ESTUDO.....	57
8 REFERÊNCIAS.....	58
9 ANEXOS.....	63
9.1 Gráficos de envelhecimento acelerado termo-oxidativo em estufa.....	63
9.2 Gráficos de envelhecimento fotoquímico em câmara de UV.....	69
9.3 Gráficos de envelhecimento natural.....	75
9.4 Gráficos de envelhecimento acelerado em ozônio.....	81

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Principais componentes do pneu	4
Figura 2. Estrutura química do poli(butadieno).....	7
Figura 3. Estrutura química da borracha natural (NR).	8
Figura 4. Formação de ligações sulfídricas entre a borracha natural e o enxofre	9
Figura 5. Reação de oxigênio com macrorradicais alquila, formando radicais peroxila na extremidade ou no meio da cadeia polimérica.	18
Figura 6. Reação do macrorradicais peroxila com uma cadeia polimérica, formando um novo macrorradical alquila e um hidroperóxido. P representa aqui uma macromolécula.	18
Figura 7. Formação de radicais livres no poli(butadieno) que é um polímero insaturado e sua reação com oxigênio formando radical peroxila	19
Figura 8. Reação de oxidação das ligações de enxofre com NR.....	21
Figura 9. Mecanismo proposto por Dweik e Scott para o processo de estabilização com aminas secundárias aromáticas em polímeros insaturados. POO [•] representa um radical peróxido.....	24
Figura 10. <i>N</i> -1,3 dimetil-butil- <i>N</i> '-fenil- <i>p</i> -fenilenodiamina, amina secundária, comercializada como 6PPD.....	27
Figura 11. Mecanismo proposto para a ação estabilizante das aminas secundárias aromáticas em polímeros	28

Figura 12. Estrutura química da 2,2,4-trimetilquinolina oligomerizada, amina aromática secundária, comercializada como TMQ.....	29
Figura 13. Envelhecimento natural da formulação com 2,5 phr de 6PPD e 1,0 phr de TMQ.....	43
Figura 14. Envelhecimento em câmara de ozônio da formulação com 2,5 phr de 6PPD e 1,0 phr de TMQ.....	45
Figura 15. Envelhecimento fotoquímico em câmara de UV da formulação com 2,5 phr de 6PPD e 1,0 phr de TMQ.....	47
Figura 16. Sistema redox entre estabilizante e elastômero.....	48
Figura 17. Envelhecimento termo-oxidativo em estufa da formulação com 2,5 phr de 6PPD e 1,0 phr de TMQ.....	49
Figura 18. Efeito do envelhecimento para Tan δ em função da temperatura nas formulações com 2,5 phr de 6PPD e 1,0 phr de TMQ.....	51
Figura 19. Índice de resistência química após 72 h de inchamento das formulações com 2,5 phr de 6PPD e 1,0 phr de TMQ antes e após envelhecimentos.....	53
Figura 20. Envelhecimento termo-oxidativo estufa utilizando somente 2,5 phr de 6PPD, sem adição do TMQ.....	54
Figura 21. Alongamento na ruptura no envelhecimento termo-oxidativo em estufa utilizando 0,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores 6PPD.....	63

Figura 22. Resistência ao rasgamento no envelhecimento termo-oxidativo em estufa utilizando 0,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.	63
Figura 23. Tensão na ruptura no envelhecimento termo-oxidativo estufa utilizando 0,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.....	64
Figura 24. Retenção de 6PPD no envelhecimento termo-oxidativo em estufa utilizando 0,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.....	64
Figura 25. Alongamento na ruptura para o envelhecimento termo-oxidativo estufa utilizando 1,0 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.	65
Figura 26. Resistência ao rasgamento para o envelhecimento termo-oxidativo estufa utilizando 1,0 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.	65
Figura 27. Tensão na ruptura para o envelhecimento termo-oxidativo estufa utilizando 1,0 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.....	66
Figura 28. Retenção de 6PPD para o envelhecimento termo-oxidativo estufa utilizando 1,0 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.....	66
Figura 29. Alongamento na ruptura para o envelhecimento termo-oxidativo em estufa utilizando 1,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.	67
Figura 30. Resistência ao rasgamento para o envelhecimento termo-oxidativo em estufa utilizando 1,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.	67
Figura 31. Tensão na ruptura para o envelhecimento termo-oxidativo estufa utilizando 1,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.....	68

Figura 32. Retenção de 6PPD para o envelhecimento termo-oxidativo estufa utilizando 1,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.....	68
Figura 33. Alongamento na ruptura para o envelhecimento fotoquímico utilizando 0,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.....	69
Figura 34. Resistência ao rasgamento para o envelhecimento fotoquímico utilizando 0,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.....	69
Figura 35. Tensão na ruptura para o envelhecimento fotoquímico utilizando 0,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.	70
Figura 36. Retenção de 6PPD para o envelhecimento fotoquímico utilizando 0,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.	70
Figura 37. Alongamento na ruptura para o envelhecimento fotoquímico utilizando 1,0 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.....	71
Figura 38. Resistência ao rasgamento para o envelhecimento fotoquímico utilizando 1,0 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.....	71
Figura 39. Tensão na ruptura para o envelhecimento fotoquímico utilizando 1,0 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.	72
Figura 40. Retenção de 6PPD para o envelhecimento fotoquímico utilizando 1,0 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.	72
Figura 41. Alongamento na ruptura para o envelhecimento fotoquímico utilizando 1,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.....	73

Figura 42. Resistência ao rasgamento para o envelhecimento fotoquímico utilizando 1,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.....	73
Figura 43. Tensão na ruptura para o envelhecimento fotoquímico utilizando 1,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.	74
Figura 44. Retenção de 6PPD para o envelhecimento fotoquímico utilizando 1,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.	74
Figura 45. Alongamento na ruptura para o envelhecimento natural utilizando 0,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.	75
Figura 46. Resistência ao rasgamento para o envelhecimento natural utilizando 0,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.	75
Figura 47. Tensão na ruptura para o envelhecimento natural utilizando 0,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.	76
Figura 48. Retenção do 6PPD para o envelhecimento natural utilizando 0,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.	76
Figura 49. Alongamento na ruptura para o envelhecimento natural utilizando 1,0 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.	77
Figura 50. Resistência ao rasgamento para o envelhecimento natural utilizando 1,0 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.	77
Figura 51. Tensão na ruptura para o envelhecimento natural utilizando 1,0 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.	78

Figura 52. Retenção de 6PPD para o envelhecimento fotoquímico natural 1,0 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.	78
Figura 53. Alongamento na ruptura para o envelhecimento natural utilizando 1,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.	79
Figura 54. Resistência ao rasgamento para o envelhecimento natural utilizando 1,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.	79
Figura 55. Tensão na ruptura para o envelhecimento natural utilizando 1,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.	80
Figura 56. Retenção de 6PPD para o envelhecimento natural utilizando 1,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.	80
Figura 57. Alongamento na ruptura para o envelhecimento ozônio utilizando 0,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.	81
Figura 58. Resistência ao rasgamento para o envelhecimento ozônio utilizando 0,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.	81
Figura 59. Tensão na ruptura para o envelhecimento ozônio utilizando 0,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.	82
Figura 60. Retenção de 6PPD para o envelhecimento ozônio utilizando 0,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.	82
Figura 61. Alongamento na ruptura para o envelhecimento ozônio utilizando 1,0 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.	83

Figura 62. Resistência ao rasgamento para o envelhecimento ozônio utilizando 1,0 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.	83
Figura 63. Tensão na ruptura para o envelhecimento ozônio utilizando 1,0 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.	84
Figura 64. Retenção de 6PPD para o envelhecimento ozônio utilizando 1,0 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.	84
Figura 65. Alongamento na ruptura para o envelhecimento ozônio utilizando 1,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.	85
Figura 66. Resistência ao rasgamento para o envelhecimento ozônio utilizando 1,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.	85
Figura 67. Tensão na ruptura para o envelhecimento ozônio utilizando 1,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.	86
Figura 68. Retenção de 6PPD para o envelhecimento em ozônio utilizando 1,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.	86

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Energia de ligação ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) dos diferentes tipos de ligações presentes nos elastômeros	20
Tabela 2: Formulações desenvolvidas	33
Tabela 3: Média dos dados climáticos da estação meteorológica de Bento Gonçalves Embrapa Uva e Vinho referente aos anos 2012 e 2013, período do envelhecimento natural.....	38

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1 Esquema ilustrativo da reação de degradação em uma matriz elastomérica.....	11
---	----

SIGLAS E ABREVIATURAS

ASTM *American Society for Testing and Materials Standards*

BR Poli(butadieno) (poli(cis-buta-1,4-dieno))

CBS N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida

CR Cloropreno (poli(2-clorobuta-1,3-dieno))

DLC Densidade de ligações cruzadas

DMA Análise mecânico dinâmico

EPDM Copolímero de etileno-propileno-dieno (poli(eteno-co-propeno-co-dieno))

FID Detector por ionização de chama

Hv Energia luminosa

IIR Borracha butílica (poli(metilpropeno-co-2-metilbuta-1,3-dieno))

IPPD Isopropil amino difenil amina

$^1M^*$ Estado excitado singleto

$^3M^*$ Estado excitado tripleto

NBR Borracha nitrílica (poli(buta-1,3-dieno-co-propenonitrila))

n Orbital molecular não ligante

NR Borracha Natural (poli(cis-2-metil-buta-1,4-dieno))

OTR Pneus fora de estrada

P Polímero

$P\bullet$ Macrorradical alquila

phr Partes por cem de borracha

$ROO\bullet$ Macrorradical peroxila

ROOH Hidroperóxido

ppb Parte por bilhão

pphm Partes por cem milhões

RH Borracha

POO Macrorradical peroxila

POOH Hidroperóxido

rpm Rotação por minuto

SBR Copolímero de estireno- butadieno (poli(buta-1,3-dieno-co-estireno))

T_c Temperatura de cristalização

T_g Temperatura de transição vítrea

T_m Temperatura de fusão

TMQ (2,2,4 - trimetil-quinolina oligomerizada)

TRAE Extrato aromático tratado

UV Ultravioleta

UVA Radiação ultravioleta A (320 a 400 nm)

X● Radical livre

XH Estabilizante primário

YH Estabilizante secundário

Δ= Energia térmica

6PPD *N*-1,3 dimetil-butil-*N'*-fenil-*p*-fenilenodiamina

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar a proporção ideal de dois estabilizantes em compostos elastoméricos, utilizados em pneus que requerem desempenho em longo prazo, submetidos a diferentes tipos de envelhecimento. A resistência ao envelhecimento pode ser alcançada pelo uso de estabilizantes primários e secundários. Para este estudo, os estabilizantes primários selecionados e testados em diferentes quantidades, foram o 6PPD *N*-1,3 dimetil-butil-*N'*-fenil-*p*-fenilenodiamina e o TMQ (2,2,4 - trimetil-quinolina oligomerizada) em uma formulação elastomérica para lateral de pneu de passeio. Nove misturas foram preparadas com 0,5, 1,5 e 2,5 phr (partes por cem de elastômero) de 6PPD, combinado com 0,5; 1,0 e 1,5 phr de TMQ, totalizando 9 amostras. Os compostos foram expostos a três processos de envelhecimento acelerado: termo-oxidativo em estufa, com circulação de ar, a 70°C; fotoquímico em câmara de UV, a 60°C e ao ozônio, 40°C, concentração de 50 pphm. Além disso, as amostras foram envelhecidas naturalmente durante 440 dias. Em intervalos de tempo, pré-determinado, as amostras foram retiradas e as propriedades mecânicas (tensão e alongamento na ruptura e resistência ao rasgamento) foram avaliadas. A cromatografia a gás foi utilizada para quantificar o teor de 6PPD, antes e após os processos de envelhecimento. O envelhecimento natural não apresentou alterações significativas nas propriedades mecânicas, mesmo tendo havido consumo gradativo do 6PPD. As amostras expostas ao envelhecimento termo-oxidativo apresentaram a maior perda das propriedades mecânicas (resistência ao rasgamento e tensão na ruptura) e no teor de 6PPD. Sendo assim, foi o teste mais significativo para definir a melhor combinação dos estabilizantes: 2,5 phr de 6PPD e 1,0 de TMQ. Nos envelhecimentos acelerados em câmara de ozônio e fotoquímico em câmara de UV, teores menores de estabilizantes já garantiram a manutenção das propriedades. Não houve consumo significativo de 6PPD para esses dois envelhecimentos acelerados.

Palavras-chaves: Elastômero, estabilizante, 6PPD, TMQ e pneu.

ABSTRACT

This study aims at analysing the ideal rate of two stabilizers in elastomeric compounds, used in tires that require a long-term performance, submitted to different kinds of aging. The resistance to the aging can be achieved by using primary and secondary stabilizers. For this study, the primary stabilizers selected and tested in different quantities, have been the 6PPD *N*-1,3 dimethyl-butyl-*N'*-phenyl-*p*-phenylenediamine and the TMQ (2,2,4 - trimethyl-oligomerized quinoline) in an elastomeric formulation to the side of tire. Nine mixtures have been prepared with 0,5; 1,5 and 2,5 phr (parts by hundred of elastomer) of 6PPD, combined with 0,5; 1,0 and 1,5 phr of TMQ, totaling nine mixtures. The compounds have been submitted to three accelerated aging processes: thermal-oxidative in heater, with air flow to 70°C; photochemical in UV chamber, to 60°C and to ozone, 40°C, concentration of 50 pphm. In addition, the samples have been aged naturally for 440 days. In predetermined time intervals, the samples have been removed and the mechanical properties (stress at breaking and stretching and resistance to tearing) have been analysed. The gas chromatography has been used to quantify the percentage of 6PPD, before and after the aging processes. The natural aging has not presented significant changes to the mechanical properties, even the fact that there has been gradual consumption of the 6PPD. The samples which have been submitted to the thermal-oxidative aging have presented the highest loss of mechanical properties (resistance to tearing and stress at breaking) and in the percentage of 6PPD. Therefore, it has been the most significant test to define the best combination of the stabilizers: 2,5 phr of 6PPD and 1,0 of TMQ. In the accelerated agings in ozone chamber and photochemical in UV chamber, lower percentages of stabilizers have already ensured the conservation of the properties. There has not been significant consumption of 6PPD for both of these accelerated agings.

Keywords: Elastomer, stabilizer, 6PPD, TMQ and tire.

1 INTRODUÇÃO

No início da descoberta do processo de vulcanização, as formulações para compostos elastoméricos eram mais simples, sendo compostas normalmente de borracha natural e enxofre. Na década de 60, muitos outros componentes surgiram com a finalidade de melhorar o sistema de vulcanização, a processabilidade e a estocagem, e assim as formulações se tornaram mais complexas [1].

O uso de componentes requer uma análise prévia antes de serem inseridos em uma formulação, visto que o sinergismo desses componentes está diretamente ligado ao desempenho dos compostos elastoméricos nas condições de uso (estático ou dinâmico), na temperatura de trabalho e nas possíveis reações com o meio externo. A primeira escolha a ser feita numa formulação é o elastômero. O elastômero é escolhido principalmente pelo limite de temperatura de trabalho e pelas propriedades físico-mecânicas e dinâmicas [2].

Os elastômeros selecionados para a realização deste estudo foram a borracha natural (NR) e o poli(butadieno) (BR). Esses elastômeros foram utilizados numa formulação para lateral de pneu de passeio. A borracha natural chega a atingir alongamento de 900% em relação ao comprimento inicial, tem boa flexibilidade e é compatível com a maioria dos elastômeros. O poli(butadieno) é adicionado à NR porque viabiliza a vulcanização acima de 145°C sem que ocorra a degradação da mesma, possui boa resistência à flexão e melhor flexibilidade a baixas temperaturas [3] quando comparado a NR.

Porém, a NR e o BR possuem grande quantidade de insaturações nas cadeias tornando-as muito sensíveis à oxidação por instabilidade química e em temperaturas mais elevadas, o que resulta em baixa resistência ao envelhecimento acelerado principalmente pelo calor (termo envelhecimento). Esses elastômeros possuem uma grande quantidade de hidrogênios ligados ao carbono alílico (átomo de carbono que é adjacente a um átomo de carbono envolvido em uma ligação dupla) que são facilmente abstraídos por radicais [1]. Esses radicais facilmente reagem na presença de oxigênio.

Os principais agentes de envelhecimento são o calor, o oxigênio, o ozônio e a fadiga, que fazem parte da condição de uso dos artefatos, por isso o conhecimento da resistência a esses agentes é de suma importância no controle da qualidade e na previsão do desempenho e da durabilidade [4].

A adição de aditivo estabilizante do tipo para fenileno diaminas (6PPD) combinado com trimetil quinolinas (TMQ), e se possível, ainda com ceras microcristalinas, oferecem proteção satisfatória aos artefatos elastoméricos [5]. A cera forma uma barreira física contra os agentes de envelhecimento, já o TMQ e o 6PPD formam uma barreira química, pois reagem com o ozônio e o oxigênio, evitando a degradação prematura do artefato.

Nesse estudo, o objetivo foi utilizar diferentes quantidades de 6PPD e TMQ como aditivos estabilizantes, num composto com formulação típica para lateral de pneu de passeio, que utiliza NR e BR como matriz elastomérica. As amostras foram submetidas ao envelhecimento natural (exposição a várias condições meteorológicas) e acelerado (termo-oxidativo, fotoquímico e ozônio). As propriedades de tensão e alongamento na ruptura e resistência ao rasgamento foram avaliadas, antes e após o envelhecimento. O consumo do 6PPD foi quantificado por cromatografia gasosa. Ensaio de DMA e resistência química foram realizados para verificar o envelhecimento das amostras.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Pneu

Após a invenção de Thompson e Dunlop do pneu, esse veio a ser um sucesso. Com o sucesso dos pneus, começaram a surgir os primeiros fabricantes de pneumáticos. Inicialmente Dunlop fundou a Dunlop Rubber Corporation em 1889, depois Pirelli (1890), Michelin (1891), Continental (1891), B. F. Goodrich (1895), Goodyear (1898) e Firestone (1903) [6].

O pneu é um sistema complexo de compostos e seu desempenho depende das propriedades dos componentes, das interações entre eles, bem como das condições de serviço [7].

Na indústria do pneu é necessário avaliar a resistência ao envelhecimento dos diferentes compostos que o compõem e esta análise leva anos para ser concluída. Atualmente, existem muitos métodos de teste para envelhecimento, mas a maioria deles considera apenas um ou dois fatores de envelhecimento. Sendo assim, esses métodos são válidos na avaliação somente quando a falha é determinada apenas por um único fator de degradação. O envelhecimento é resultado de vários fatores. Assim, fica difícil prever o resultado de envelhecimento dos compostos externos do pneu baseado em métodos de ensaio normatizados [8].

Quando um projetista de pneu desenha um novo produto deve considerar principalmente a sua aplicação, a geometria, a velocidade máxima do veículo e as forças suportadas. Os pneus devem absorver os esforços oriundos de acelerações e desacelerações, forças longitudinais, laterais e de impacto, além de absorver irregularidades do solo, ter alta aderência e boa resistência ao desgaste [6].

A norma ABNT NBR 224 estabelece a nomenclatura básica para as partes que compõem o pneu, sendo as principais partes: banda de rodagem, sulcos, ombro, lona, flanco, talão, carcaça e revestimento interno [9], construídos com elastômeros distintos, específicos para cada aplicação, conforme Figura 1.

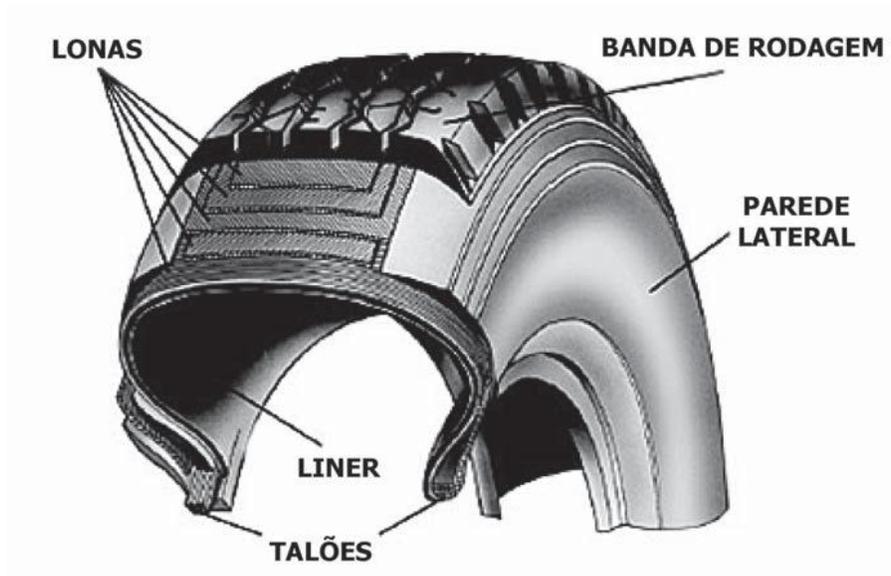


Figura 1. Principais componentes do pneu [10].

O principal composto nesse estudo é a lateral do pneu. O flanco ou lateral tem a função de proteger a carcaça do pneu, sendo esse o composto que mais se submete às flexões severas [11]. No decorrer do desenvolvimento de pneus, melhorias têm sido feitas na resistência à flexão por fadiga que foram aumentadas com a utilização de poli(butadieno) [12].

Pneumáticos são excelentes exemplos para envelhecimento de elastômeros, pois estão constantemente submetidos a grandes esforços de tração, compressão e até cisalhamento. Esse envelhecimento do material proporciona mudanças em suas propriedades, em muitos casos alterando completamente as características projetadas inicialmente [6].

Misturas de borracha natural (NR) e poli(butadieno) (BR) são favoráveis para a utilização em um composto para lateral de pneu devido à boa resistência à flexão e boas propriedades dinâmicas e mecânicas. Pneus para veículos de passeio em trabalho dinâmico atingem temperaturas altas (70°C). Portanto, estão constantemente expostos a ataques térmicos, ambientes oxidativos (presença de oxigênio e

ozônio), agentes químicos que por ventura estejam nas superfícies dos pavimentos, além dos ataques foto-oxidativos (reação da radiação UV combinada com ozônio e oxigênio) [6].

Em medições realizadas nos ombros dos pneus para veículos de cargas pesadas [13] e de passeio [14], o calor gerado resulta em temperaturas internas elevadas que podem ir de 60°C a 100°C, respectivamente. Algumas mudanças químicas ocorrem nos vulcanizados que podem deteriorar as propriedades físicas e mecânicas, que são importantes para o trabalho do pneu [15].

A temperatura de trabalho do pneu tem grande influência no envelhecimento térmico/oxidativo, principalmente na lateral, onde surgem pequenas fissuras na superfície causando envelhecimento precoce. Aditivos estabilizantes tem grande importância na redução do envelhecimento, principalmente para o composto indicado para a lateral de pneus de veículos de passeio.

2.2 Formulação

Para uma formulação elastomérica, como a lateral de pneu, vários componentes devem ser selecionados e a interação entre esses componentes é determinante para as propriedades finais do composto.

Dentre esses componentes os mais importantes são: o elastômero, as cargas, os ativadores, os aditivos estabilizantes, os agentes de vulcanização e os aceleradores. A seguir, será realizada uma breve descrição sobre a importância desses componentes:

Elastômero: pode ser natural ou sintético. Dentre as principais propriedades do elastômero estão à resistência a elasticidade, a flexibilidade, a impermeabilidade e a alta resistência à abrasão [16, 17].

Cargas: o efeito de reforço das cargas implica em um aumento na resistência à abrasão, ao rasgamento e tensão na ruptura, na rigidez e dureza de compósitos vulcanizados com a incorporação de partículas finamente divididas [18].

Lubrificantes: são utilizados para facilitar a incorporação dos outros ingredientes da formulação, para controlar a dureza do composto e diminuir o desenvolvimento de calor durante a mistura [16].

Aditivos Estabilizantes: praticamente todos os elastômeros são afetados pelo processo de envelhecimento natural ou acelerado, com a incidência de ruptura e alterações químicas nas cadeias poliméricas insaturadas. Sendo assim, são incorporados à formulação agentes de proteção com o objetivo de diminuir o efeito de envelhecimento, aumentar a vida útil e melhorar as propriedades físico-químicas dos artefatos [3, 16].

Ativador: são substâncias que potencializam a ação dos aceleradores, tornando o sistema de aceleração mais efetivo [3].

Aceleradores: são substâncias que, em combinação com o agente de vulcanização, reduzem o tempo de vulcanização. São usados para controlar a reação de modo a obter um índice satisfatório de cura, no tempo e temperatura desejada, melhorando as propriedades físico-mecânicas [3, 19].

Agente vulcanizante: é uma substância que misturada à composição da borracha promove ligações cruzadas entre as macromoléculas. Esse agente é o responsável pela transformação que ocorre na borracha mudando de plástica para elástica [3, 16, 19].

2.3 Elastômeros

2.3.1 Poli(butadieno)

A borracha de poli(butadieno) é um homopolímero do butadieno (Figura 1). No polímero predomina o isômero cis. Os tipos de polibutadieno com maior teor de isômeros cis contêm aproximadamente 98% de cis-1,4 [20].

É produzido por polimerização em solução em presença de catalisadores do tipo Ziegler-Natta. Os sistemas catalíticos utilizados determinam a estrutura química dos polímeros produzidos e, conseqüentemente, as suas propriedades [21].

Dos tipos de poli(butadienos) o de alto cis é o que apresenta maior vantagem para resistência à fadiga, devido ao menor nível do teor de vinil.

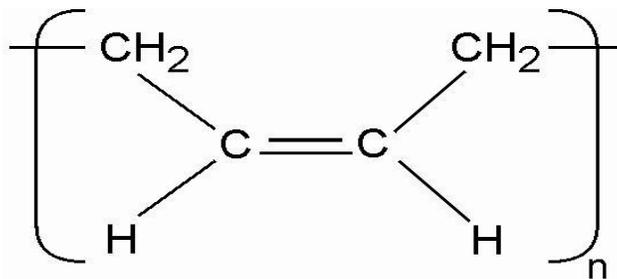


Figura 2. Estrutura química do poli(butadieno) [3].

O poli(butadieno), quando adicionado à borracha natural viabiliza a vulcanização acima de 145°C sem que ocorra sua degradação. É um elastômero que não possui boa resistência a derivados de petróleo, ozônio e radiação UV [3].

As borrachas de poli(butadieno) superam outras borrachas de aplicação universal em relação à resistência à abrasão e a flexibilidade a baixas temperaturas. O comportamento elástico do BR é considerado melhor em diferentes temperaturas quando comparado a outras borrachas diênicas. O poli(butadieno) é particularmente satisfatório para aplicações nas quais é submetido a alta tensão dinâmica [22, 23].

Compostos para fabricação de componentes para a construção de pneus, como carcaça, laterais e banda de rodagem, normalmente contém quantidades consideráveis de poli(butadieno) [19].

2.3.2 Borracha natural

Na natureza encontra-se o elastômero conhecido como borracha natural (NR) obtido a partir da extração do látex da *Hevea brasiliensis*.

É uma emulsão coloidal, com 60 a 70% de água e 40 a 30% de borracha, sendo a porção elastomérica constituída principalmente do cis-2-metil-buta-1,4-dieno com massa molar média de $5 \cdot 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ [24].

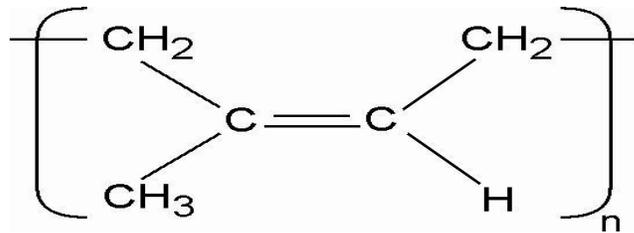


Figura 3. Estrutura química da borracha natural (NR) [20].

A borracha natural apresenta ótimo desempenho em relação às propriedades dinâmico-mecânicas no que se refere à resistência à tração, à abrasão e ao rasgamento, porém, o grande número de ligações duplas na cadeia polimérica mesmo após a vulcanização, é responsável pela baixa resistência ao envelhecimento acelerado, principalmente pela ação do calor, oxigênio, ozônio e luz solar [25].

A borracha natural é utilizada em uma ampla gama de aplicações industriais, tais como na manufatura de pneus, produtos para uso médico e paramédico, adesivos, calçados e outros. A qualidade de um produto manufaturado de borracha depende da qualidade da borracha natural crua [26].

3 ENVELHECIMENTO

A degradação está associada a qualquer reação química que altera a qualidade de interesse de um material polimérico ou de um composto polimérico. Como “qualidade de interesse” entende-se a característica inerente ao uso de um determinado artefato polimérico. A degradação é resultante de reações químicas de diversos tipos, que podem ser intra ou intermoleculares [27].

Os elastômeros BR e NR possuem insaturações na cadeia polimérica, e, a partir dessas insaturações é possível realizar a reação química da vulcanização com o enxofre, formando as ligações cruzadas. Processos de envelhecimento já foram estudados, tanto para o elastômero cru, como para o composto elastomérico vulcanizado. Alguns desses processos serão tratados a seguir.

O sistema tradicional de vulcanização para compostos de borracha consiste basicamente em utilizar enxofre e acelerador, oferecendo um bom equilíbrio entre as propriedades mecânicas e um bom custo comparado com outros sistemas de cura [1].

De acordo com Shirochi I. [28], aquecendo-se, a molécula octoatômica de enxofre, a mesma se rompe em pequenos fragmentos com 1 a 8 átomos de enxofre. Estes fragmentos são bastante ativos e atacam os pontos de cura da molécula da borracha (Figura 4) e reagem com pontos de cura de outra molécula formando uma ligação entre elas.

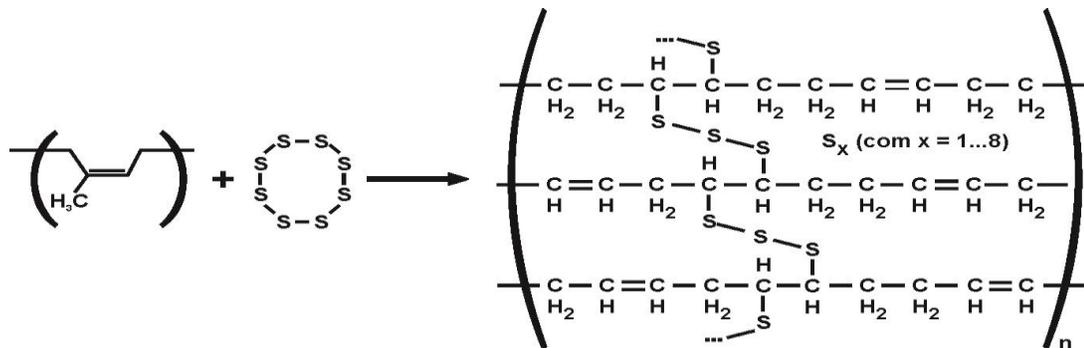


Figura 4. Formação de ligações sulfídricas entre a borracha natural e o enxofre [29].

A vulcanização de elastômeros insaturados com sistemas acelerados com enxofre é um processo químico complexo e envolve reações simultâneas e consecutivas. O tipo e a quantidade de ligações formadas influenciam nas propriedades dos artefatos. Os sistemas de vulcanização utilizados em elastômeros são usualmente formados por enxofre, acelerador e óxido de zinco como ativador. O enxofre elementar é convertido em uma variedade de ligações polissulfídricas, cuja distribuição depende do tipo e da quantidade do acelerador utilizado, bem como do tempo, da temperatura, da razão molar entre acelerador e enxofre e da concentração do ativador [30].

A degradação das ligações sulfídricas, em composto vulcanizado, causa a redução da densidade de reticulação, mudança na distribuição dos tipos de ligações e modificação na estrutura da cadeia principal. Esses fatos levam ao declínio das propriedades mecânicas do composto (tensão na ruptura, módulo e alongamento), bem como nas características de desempenho. Essas mudanças nas propriedades dos compostos são traduzidas pela redução do desempenho do artefato, seja ele um pneu, um coxim, ou qualquer outro artefato submetido à fadiga [31].

Durante o envelhecimento da composição elastomérica vulcanizada, ocorrem mudanças na composição que dependem de fatores externos como calor, oxigênio, ozônio, luz solar, fadiga, umidade, diferentes tipos de radiação e solvente; e também de fatores internos como grau e tipo de vulcanização, acelerador, processamento e agente de proteção [32].

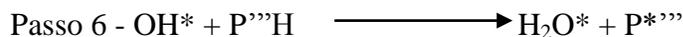
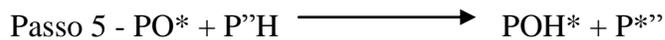
A degradação é resultante de reações químicas de diversos tipos, que podem ser intra ou intermoleculares. O início da degradação está sempre relacionado ao rompimento de uma ligação química covalente. Dependendo da forma como ocorre a degradação, o rompimento das ligações pode gerar espécies reativas, que na maioria dos casos, são radicais livres. Uma vez iniciada a reação em cadeia, esses radicais, rapidamente se combinam com oxigênio (Esquema 1 – Passo 1), formando radicais

peroxílicos (Esquema 1 - Passo 2). Este por sua vez extrai um hidrogênio da borracha, formando um hidroperóxido e regenerando o radical para continuação do ciclo (Esquema 1 - Passo 3). Além disso, o hidroperóxido formado se decompõe em dois radicais com oxigênio (Esquema 1 - Passo 4), que irão aumentar a propagação da reação (Esquema 1 - Passos 5 e 6), como indicado no Esquema 1 [33].

Iniciação:



Propagação:



Esquema 1. Esquema ilustrativo da reação de degradação em uma matriz elastomérica [5].

A degradação oxidativa é um processo de radicais livres, que pode ser iniciado de várias formas. Essas incluem processos térmicos, mecânicos, fotoquímicos, radiação química, biológica e degradação química [34].

A cisão da cadeia polimérica pode ocorrer quando a energia aplicada na molécula é superior à energia de ligação. A redução da energia de ligação na cadeia polimérica ocorre na presença de ramificações, taticidade, morfologia, tensão mecânica, presença de contaminantes, condições de uso do artefato de borracha, entre outras. Por exemplo, a presença de átomos de carbono terciário implica na existência de ligações C-H que podem ser rompidas mais facilmente que ligações C-H de carbonos primários ou secundários. A cisão também pode ocorrer em cadeias poliméricas com ligações duplas. A presença da ligação dupla C=C irá reduzir a energia da ligação C-H adjacente [27]. A degradação está

associada tanto a quebra de ligações sulfídricas, bem como à cisão da cadeia polimérica principal (seja por reação química ou esforço mecânico). Para ambos os processos pode ocorrer diminuição das propriedades mecânicas de resistência à tração e ao rasgamento.

Os testes de resistência ao ataque do ozônio em compostos curados ocupam um lugar de destaque na degradação polimérica. A perda de propriedades dos compostos em serviço, muitas vezes, tem como resultado direto a fratura por fadiga mecânica, iniciada por fissuras superficiais no ataque do ozônio [35]. O ozônio que está presente na atmosfera na concentração aproximada de 0,7 ppb (parte por bilhão) pode atacar severamente os elastômeros durante o uso. A interação com o ozônio é melhor observada quando a borracha é tracionada ou tensionada em uso, o que resulta na intensificação de falhas na direção perpendicular a da tensão aplicada [36].

Apenas borrachas com cadeias insaturadas serão degradadas pelo ozônio. Sem alongamento ou tensionamento, as camadas mais internas de ligações duplas não serão expostas ao ozônio. Portanto, as trincas não irão crescer, permanecendo apenas na camada superficial do material [37, 38].

As propriedades dos materiais poliméricos, também, são muito afetadas pela radiação UV e quando submetidos a estresse mecânico são mais afetados pela foto-oxidação devido à difusão do oxigênio. Ensaio de envelhecimento acelerado são realizados para avaliar a estabilidade do elastômero quando esse entra em contato com o oxigênio, ozônio, fadiga, temperaturas elevadas, intempéries, luz solar ou outras condições nas quais o artefato de borracha pode entrar em contato durante sua vida útil. Esses testes de envelhecimento acelerado não possuem uma relação exata com o envelhecimento natural (longo prazo) que pode levar muito tempo para apresentar resultados, porém quando feitos em composições diferentes e realizados comparativamente, podem dar uma idéia do composto que apresenta o melhor desempenho.

O envelhecimento em longo prazo ocorre quando o elastômero ficará exposto à condição climática local, e é influenciado basicamente pelas características químicas do próprio composto, pela forma como é manuseado, e pelo nível e tempo de exposição [39].

3.1 Tipos possíveis de envelhecimento

O envelhecimento de um polímero pode ocorrer de diversas formas: cisão de cadeias e reticulação, degradação sem cisão de cadeias, auto-oxidação, despolimerização e quebra de ligações com enxofre.

A cisão de cadeias ou o rompimento de uma ligação química ocorrerá quando a energia localizada nessa determinada ligação química for superior à energia da ligação. Essa energia pode ser fornecida de diferentes formas: luz (fotólise), radiação gama (radiólise), calor (termólise) ou cisalhamento (rompimento mecânico) [27].

3.1.1 Fotólise

A fotólise é o rompimento de ligação química por reação fotoquímica causada por absorção de luz de energia correspondente a uma transição eletrônica ou por transferência de energia de um sensibilizador em seu estado excitado. Esses estados excitados podem ser gerados pela absorção de luz nas faixas de comprimento de onda que vão do ultravioleta (200 a 370 nm) ao visível (370 a 700 nm) ou pela energia liberada em reações químicas [27]. Na degradação fotoquímica somente a luz que é absorvida pelo sistema pode resultar em um efeito fotoquímico [40]. Assim, a energia fornecida ao sistema que não for absorvida na forma de uma excitação eletrônica não causará um efeito fotoquímico.

O polímero possui em sua estrutura grupamentos químicos (cromóforos) que sofrem transições eletrônicas ao absorver luz nas faixas de comprimento de onda abrangidas pelo espectro solar ou pelo espectro das lâmpadas usadas em iluminação artificial. Os grupos químicos mais comuns, presentes nos

polímeros ou nas suas contaminações, que serão responsáveis pela absorção de luz na região do espectro solar são: as ligações duplas C=C conjugadas, os anéis aromáticos (C₆H₅) ou a ligação C=O [27].

Estudos de fotodegradação de vulcanizados [41] de borracha natural no intervalo de 300-500 nm demonstraram a sensibilidade da borracha natural à radiação na faixa UVA/visível. Foi registrado que compostos vulcanizados a partir de enxofre podem ser degradados por irradiação entre 400-500 nm e que são observadas reações de cisão de ligações S-S, C-H e C-C, por irradiação entre 340-400 nm [42]. Em trabalhos posteriores [43] foi observado, a partir de medidas de densidade de ligações cruzadas, a ocorrência de reações de cisão de ligação do tipo S-S de polissulfetos e cisão das ligações C-C entre 400-600 nm, concluindo que o composto vulcanizado de borracha natural com enxofre é degradado na faixa da luz visível (>430 nm).

3.1.2 Radiólise

A radiólise ocorre por rompimento de ligações químicas com radiação de alta energia. Não é específica e ocorre de forma totalmente aleatória.

As modificações químicas mais evidentes que ocorrem em polímeros pela ação da radiação de alta energia são: formação de produtos voláteis de baixa massa molar, formação de ligações duplas C=C conjugadas ou não, quebra da cadeia principal ou reticulação. Três aspectos que devem ser considerados quando se discute os efeitos da radiação de alta energia em polímeros são: a dose de radiação por unidade de tempo e de área, a temperatura e a presença ou não de oxigênio. A dose vai determinar o teor de radicais livres formados em função do tempo e isso vai influenciar na ocorrência de cisão de cadeias ou reticulação. A maior ou menor mobilidade dos macro radicais formados evitará ou favorecerá a recombinação [27].

A principal fonte dessa energia é o sol. Porém, a atmosfera filtra essas radiações [27], não sendo muito efetiva na degradação de um pneu.

3.1.3 Termólise

A termólise consiste no rompimento de ligação química por efeito térmico.

O processo de rompimento ocorre principalmente na cadeia da borracha. Geralmente ele ocorre lentamente em temperatura ambiente, mas é de maior consequência com o aumento da temperatura [44].

A energia da ligação poderá depender do tipo de substituintes ao longo da cadeia polimérica, da estereo regularidade, do enovelamento (maior enovelamento, menor dissipação de energia), da existência ou não de defeitos originados da polimerização, do número de ramificações do polímero, entre outros efeitos. O grupo metila ligado ao carbono da dupla ligação na borracha natural (NR) causa o enfraquecimento da ligação C-H e a presença das unidades 1,2- vinílicas fazem com que o poli(butadieno) seja pouco estável termicamente quando no estado cru (não vulcanizado). É dependente também da forma como essa energia se propaga ao longo da cadeia polimérica, podendo ocorrer mesmo à temperatura ambiente. A energia térmica à temperatura de 25 °C corresponde a somente 2,4 kJ mol⁻¹. Assim, as ligações não deveriam se romper à temperatura ambiente e nem mesmo a temperatura de 100 °C. Isso só ocorre quando certa fração de ligações em algumas macromoléculas poderá estar em um estado vibracional excitado correspondendo a uma energia mais alta que a média. Como a fração de ligações em um estado vibracional alto aumenta com a temperatura, pode ocorrer que um nível de energia repulsiva seja atingido, levando ao rompimento de uma ligação com um pequeno aumento de temperatura. Também, pode estar associada à probabilidade de ocorrer uma interação construtiva entre os movimentos vibracionais das ligações C-C ao longo da cadeia. Por exemplo, se os movimentos vibracionais estiverem fora de fase, a sua interação será destrutiva causando uma atenuação das

vibrações. Se, ao contrário, os movimentos vibracionais estiverem em fase, ocorrerá uma amplificação do efeito por interação construtiva [27]. Após iniciar o processo de degradação, ocorrerá a propagação das reações em cadeia, via radical livre.

As ligações que se formam através do sistema tradicional enxofre/acelerador são do tipo C-S-C (monossulfídricas), C-S-S-C (dissulfídricas) e C-S_x-C (polissulfídrica). As energias de ligação tendem a se quebrar ou rearranjar quando o polímero é submetido ao calor. À medida que o artefato de borracha envelhece, as percentagens de ligações polissulfídricas diminuem, e aumentam as ligações monossulfídricas e os grupos cíclicos, que são átomos de enxofre que se ligam somente a uma das cadeias poliméricas formando um ciclo. Essas mudanças contribuem para o ataque oxidativo e ruptura da cadeia principal da borracha, com expressiva perda de propriedades físicas, tais como tensão na ruptura e alongamento [1]

3.1.4 Cisão Mecânica

Na cisão mecânica, a fratura ocorre como resposta a um esforço mecânico. É consequência do rompimento de interações intermoleculares e quebras de ligações químicas. Quando o material responde na forma de um comportamento elástico vai se deformar até o ponto em que começam a romper as interações intermoleculares, ou seja, as forças que mantêm as macromoléculas unidas, e a provocar o desentrelaçamento (escoamento) das cadeias na fase amorfa. Em seguida ao estiramento e ao desentrelaçamento das cadeias, terá o rompimento de ligações químicas na cadeia principal. O artefato de borracha vulcanizado contém vários aditivos, tais como, agentes de cura, auxiliar de processo, cargas de enchimento, e outros. Esses aditivos provocam falta de homogeneidade em escala microscópica, que podem formar concentrações de tensões localizadas e que podem iniciar a trinca por fadiga [45].

O ensaio de laboratório para flexão mais usado é o “de Mattia”, que utiliza corpos de prova padronizados. Este ensaio determina o número de ciclos (flexões), suportado pelo corpo de prova, até sua ruptura. No início ocorre trinca, logo em seguida sua disseminação e por fim a ruptura.

Ensaio de laboratório, como o flexômetro “de Mattia”, não correspondem à realidade de uso dos artefatos, serve apenas para ensaios comparativos entre compostos diferentes. O uso do artefato de borracha, normalmente, sofre tensões muito maiores devido às condições de uso.

Outro ensaio, ainda pouco utilizado é o DMA (Dynamic mechanical analysis), mas que pode avaliar o comportamento mecânico dos elastômeros em função da temperatura, tempo de aplicação do esforço, tipo e intensidade da carga aplicada, temperatura, taxa de aquecimento e frequência de aplicação do esforço. Transformações estruturais (por exemplo, transição vítrea e relaxações secundárias) são observadas através de consideráveis variações das propriedades térmicas e mecânicas [46].

3.1.5 Degradação por auto-oxidação

Na degradação por auto-oxidação, a molécula do oxigênio é uma espécie química altamente reativa. Segundo o modelo de orbitais moleculares, ela possui dois elétrons desemparelhados em um orbital de sua camada mais externa, chamado de orbital antiligante. Tendo dois elétrons não compartilhados, pode-se esperar que o oxigênio reaja espontaneamente e muito rapidamente com qualquer radical livre que houver no meio, formando um radical peroxila. A auto-oxidação de polímeros é um processo autocatalítico. Como outros processos autocatalíticos, ele ocorre em três etapas: iniciação, propagação e terminação. A iniciação pode ocorrer a partir de defeitos na cadeia polimérica ou contaminações geradas no processo de polimerização. O processo iniciará a partir da reação de um radical alquila com o O_2 , formando o primeiro radical peroxila. O radical peroxila poderá se formar tanto

na extremidade da cadeia como no meio da macromolécula, conforme figura 5-b. Carbonos terciários levam à uma maior formação de radicais peroxila no meio da cadeia polimérica [27].

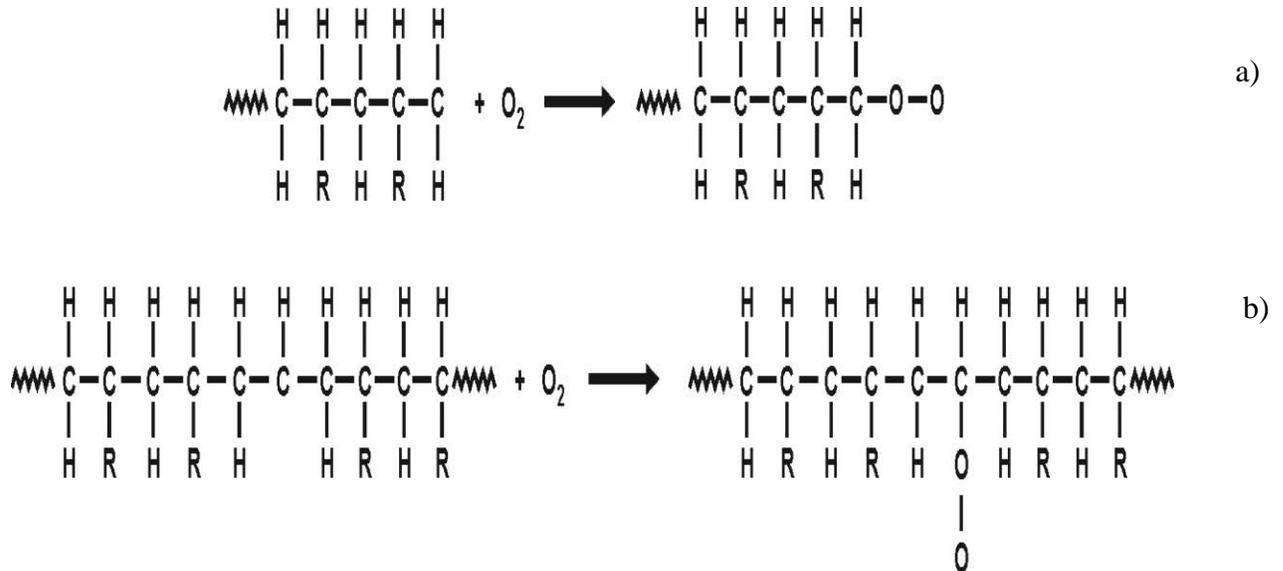


Figura 5. Reação de oxigênio com macro radicais alquila, formando radicais peroxila na extremidade ou no meio da cadeia polimérica [27].

O macro radical peroxila (representado por P'-O-O'), conforme Figura 6, reagirá com outra cadeia ou outro segmento da mesma cadeia polimérica, abstraindo um hidrogênio, formando um hidroperóxido e um novo macro radical alquila. [27].

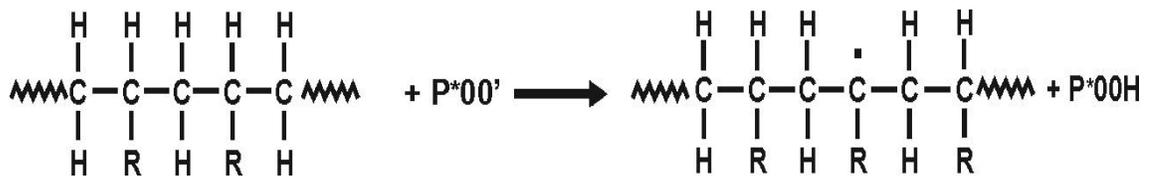


Figura 6. Reação do macro radicais peroxila com uma cadeia polimérica, formando um novo macro radical alquila e um hidroperóxido (P representa aqui uma macromolécula) [27].

Como a energia de ligação O-O do hidroperóxido é muito baixa, os hidroperóxidos podem se decompor à temperatura ambiente. O rompimento dessa ligação por termólise à temperatura ambiente forma dois radicais, um alcoxila e um hidroxila ($P'OOH \rightarrow P'O\cdot + \cdot OH$). O radical alcoxila poderá abstrair um hidrogênio de outra cadeia polimérica gerando outro macro radical alquila e um grupo álcool. O radical hidroxila poderá também reagir com outra cadeia polimérica gerando água e um outro macro radical alquila. Para a borracha natural e o poli(butadieno), a reação de formação dos radicais livres e sua reação com oxigênio são mostradas na Figura 7. Inicialmente ocorre a quebra da ligação C-H do grupo metilênico adjacente à ligação dupla C=C, com a formação de um radical alila. Este radical alila reagirá com o oxigênio formando um radical peroxila. Uma vez formado o radical peroxila inicial, a reação se propaga formando os produtos usuais da oxidação: grupos carbonila, carboxila, alcoóis, entre outras [27].

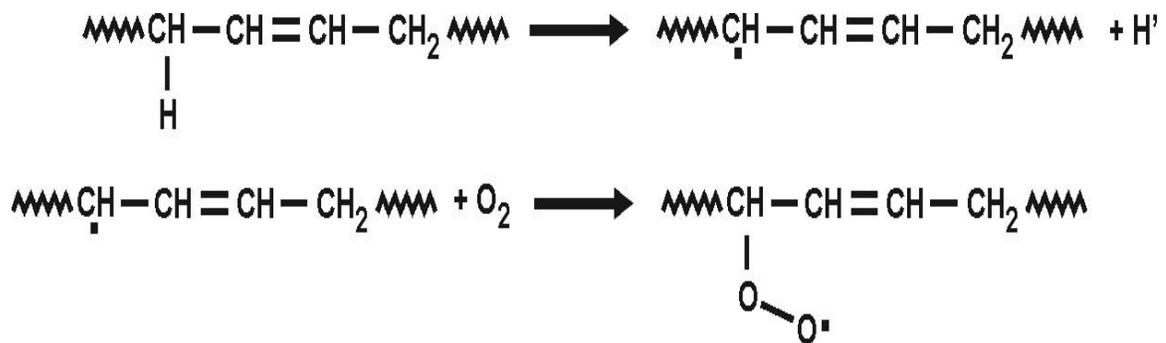


Figura 7. Formação de radicais livres no poli(butadieno) que é um polímero insaturado e sua reação com oxigênio formando radical peroxila [27].

3.1.6 Quebra de ligações com enxofre

Como comentado anteriormente, para que ocorra a vulcanização com enxofre é necessário a formação de um complexo entre o acelerador e o ativador. Subsequente, esse complexo reage com a molécula do enxofre para formar a distribuição dos tipos de sulfurantes. Esses sulfurantes reagem com os

sítios insaturados, em particular com os carbonos alílicos na cadeia da borracha para formar os precursores da ligação cruzada que são os grupos pendentes de ligações polissulfídricas presos à cadeia da borracha, Figura 4. Esses precursores das ligações cruzadas reagem, subsequentemente, com sítios adicionais e insaturados na cadeia da borracha, resultando então em ligações polissulfídricas. As ligações cruzadas polissulfídricas podem eventualmente se dessulfurar e formar ligações mais curtas, ligações cíclicas e outras ligações modificadas na cadeia principal. Ambas as situações podem causar deterioração das propriedades do vulcanizado [47].

A razão pela qual as cadeias mais longas, ou ligações polissulfídricas, são mais suscetíveis à degradação por ataque térmico é o fato da energia de ligação ser menor nessas ligações que nas ligações mais curtas (ligações monossulfídricas e dissulfídricas) [6], conforme Tabela 1.

Tabela 1. Energia de ligação ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) dos diferentes tipos de ligações presentes nos elastômeros [48].

Tipo de ligação	Energia de ligação ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
C-C	343.2
C-O	326.5
C-S-C	276.2
C-S-S-C	226.1
C-S _x -C	< 226.1

Como já mencionado na seção 2.2, o oxigênio, o ozônio, radiação UV e a temperatura são as principais causas de degradação da cadeia principal do elastômero.

Porém, não ocorre quebra somente na cadeia principal, provocada pelos principais agentes de degradação. A reação de oxidação, por exemplo, pode quebrar as ligações cruzadas de enxofre, tanto quanto as ligações da cadeia principal do elastômero [49], conforme Figura 8.

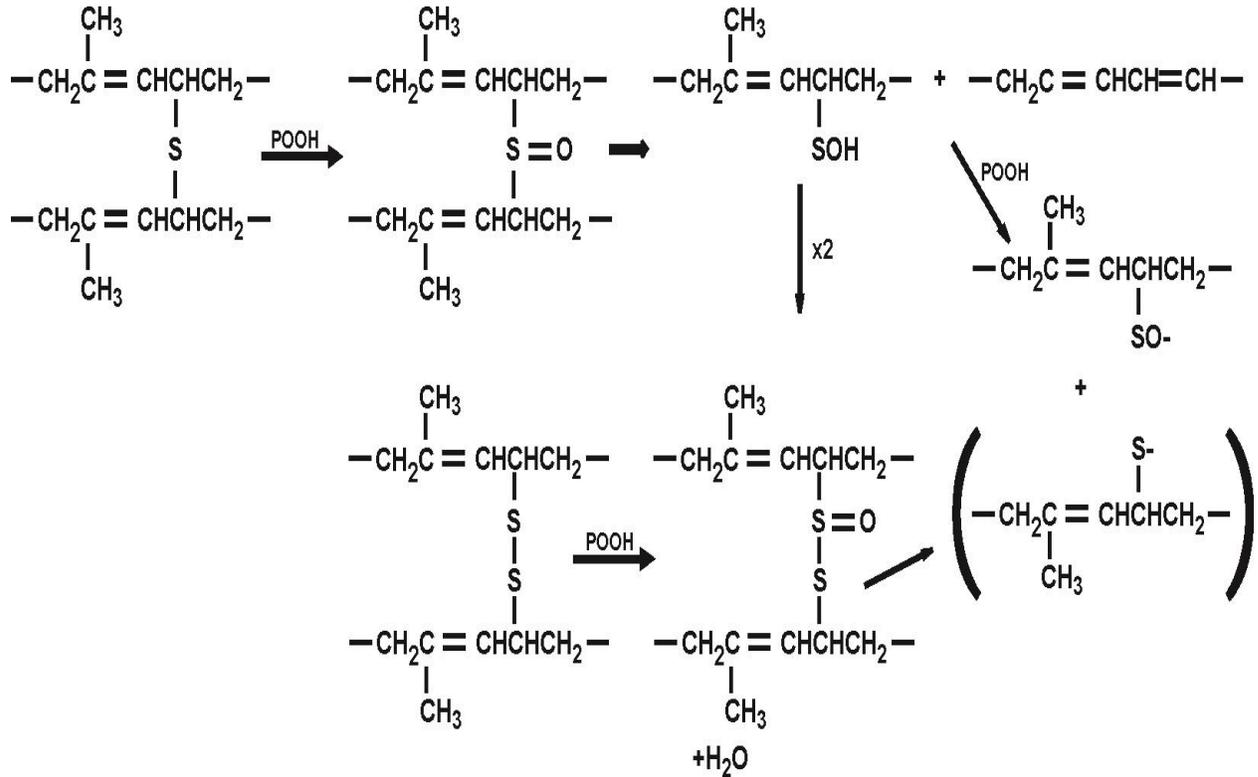


Figura 8. Reação de oxidação das ligações de enxofre com NR [50].

3.2 Estabilizantes

O envelhecimento oxidativo em elastômeros é um dos problemas mais importantes na tecnologia dos compostos de borracha porque a absorção de uma pequena quantidade de oxigênio causa consideráveis mudanças nas propriedades físicas e mecânicas [51]. Essas mudanças podem ser retardadas, mas não totalmente evitadas, através do uso de estabilizante [52].

O termo estabilizante é usado para descrever uma ampla gama de compostos químicos que inibem processos degradativos em polímeros. Dessa forma tem-se os antioxidantes, os fotoestabilizantes, os desativadores de metais e os captadores de ácido (ou antiácido) [53].

O termo antioxidante é usado para descrever os compostos químicos que inibem especificamente as reações de oxidação. O processo de estabilização, causado pela adição de estabilizantes, pode ocorrer durante a polimerização, no processamento e durante todas as fases do ciclo de vida de um artefato de borracha [54].

O mecanismo de degradação da maioria dos polímeros implica inicialmente na formação de radicais livres, que reagem com oxigênio formando hidroperóxidos. Dessa forma, os estabilizantes que atuam diretamente na desativação de radicais livres são chamados de “estabilizantes primários” e os que atuam na desativação ou decomposição de hidroperóxidos são chamados de “estabilizantes secundários”[27].

Considerando um macro radical polimérico, $P\bullet$, pode-se exemplificar a atuação de um estabilizante primário XH segundo as seguintes equações químicas:



Nessas reações, $P\bullet$ e $POO\bullet$, representam um macro radical alquila e um macro radical peroxila, respectivamente. O estabilizante possui um hidrogênio que pode ser captado por esses macro radicais livres, que são desativados, gerando um radical livre $X\bullet$, localizado na molécula do estabilizante. Este radical $X\bullet$ é pouco reativo, com um forte impedimento estérico ou com um baixo coeficiente de difusão. As reações de estabilização competem com as reações de propagação mostradas abaixo, onde $P'H$ representa uma cadeia polimérica não degradada:





Os fenóis e as aminas são as duas classes de estabilizantes mais comuns [55]. As aminas aromáticas são produzidas com diversos tipos de substituintes nas posições *para* dos anéis aromáticos. Da mesma forma como nos fenóis, esses substituintes também são usados para controlar o coeficiente de difusão do estabilizante na massa polimérica. Alguns dos substituintes também têm aminas secundárias (*p*-difenilamina) e poderão atuar adicionalmente como supressores de radicais livres pelo mesmo mecanismo das aminas aromáticas, porém com menor impedimento estéreo e sem o efeito de estabilização do radical livre causado pelo anel aromático (com exceção do NH-C₆H₅) [27]. Entretanto, são manchantes e limitam-se a aplicação em compostos escuros. Os antioxidantes fenólicos não apresentam proteção tão efetiva em comparação com os amínicos, porém como não são manchantes, podem ser empregados em compostos claros [56].

As aminas aromáticas secundárias são os estabilizantes primários mais usados em polímeros contendo ligações duplas C=C, como as borrachas sintéticas e a borracha natural. Esses materiais são processados por vulcanização na presença de compostos de enxofre e contém negro de fumo para aumentar sua resistência à abrasão. Para esse caso específico, Dweik e Scott [57] propuseram um mecanismo onde o estabilizante é regenerado em um ciclo autocatalítico que implica na formação intermediária de um radical nitroxila e na participação dos compostos de enxofre, conforme Figura 9. Para simplificar, não foi incluída a parte do ciclo onde participam os compostos de enxofre. Isso sugere que esses aditivos são muito ativos na estabilização de borrachas e que a sua atividade só é reduzida quando ocorre a sua perda por evaporação ou por lixiviação.

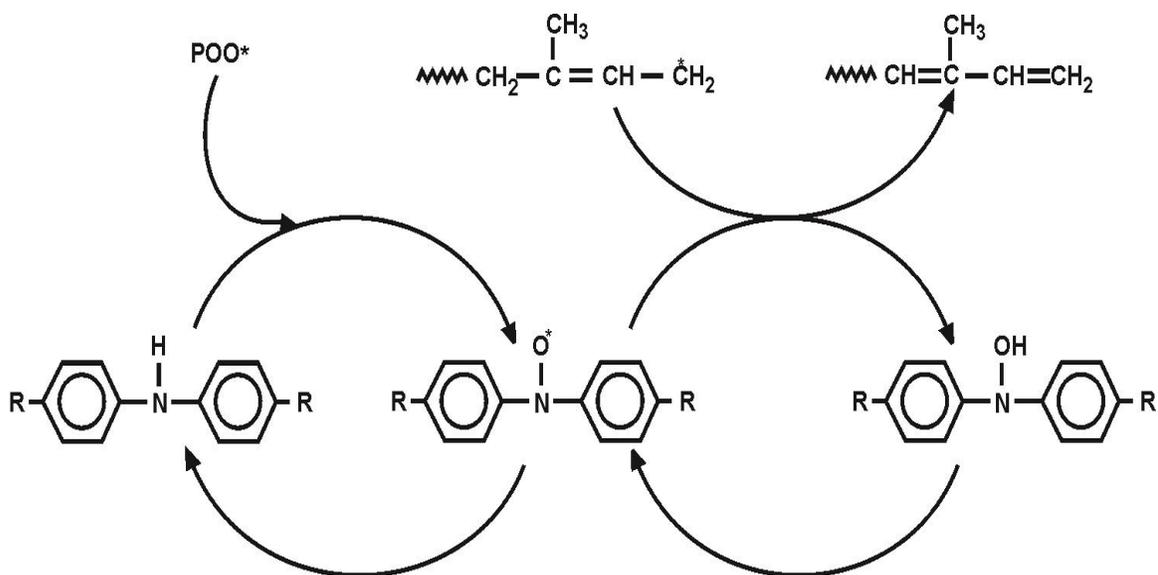


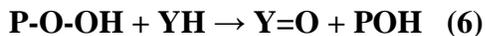
Figura 9. Mecanismo proposto por Dweik e Scott [56] para o processo de estabilização com aminas secundárias aromáticas em polímeros insaturados. POO^\bullet representa um radical peróxido.

Nos mecanismos de desativação de radicais livres ocorre sempre a formação de grupos hidroperóxido ligados à cadeia polimérica, representados por POOH . A energia da ligação O-O dos hidroperóxidos é muito baixa (138 kJ mol^{-1}), e poderá ocorrer a quebra homolítica da ligação O-O, conforme a equação química 5, levando a formação de novos radicais livres que poderão causar cisão de cadeia ou reticulação [27].



Os radicais formados, $\text{PO}\bullet$ e $\bullet\text{OH}$, irão atuar novamente na etapa de propagação podendo reagir com átomos de hidrogênio, especialmente aqueles ligados a carbonos terciários, gerando novos macro radicais alquílicos. Para evitar isso, usa-se um “estabilizante secundário”, que irá atuar nesta etapa transformando o hidroperóxido em produtos não radicalares, menos reativos e termicamente mais estáveis. O estabilizante secundário deverá competir com a reação de decomposição térmica do hidroperóxido. De um modo geral, o estabilizante secundário é oxidado em uma reação estequiométrica

que reduz o hidroperóxido à álcool, que é uma espécie estável (equação química 6). Na equação química 6, P representa a macromolécula e YH o estabilizante secundário [27].



Os compostos usados como estabilizantes secundários são: os compostos de fósforo trivalente, como os fosfitos ou fosfonitos, compostos orgânicos de enxofre, como os sulfetos, e os sais metálicos de dialquilditiocarbamatos e ditiofosfatos. No entanto, o uso de estabilizantes secundários, em algumas aplicações, tende a diminuir devido à sua toxicidade [27].

Três fatores afetam a eficiência de um estabilizante. O primeiro é a atividade intrínseca do estabilizante. Essa é a capacidade que o estabilizante e seus produtos de reação possuem em retardar ou interferir no processo de oxidação da cadeia principal. Isto pode ser limitado pela massa molar do estabilizante. O segundo fator é a solubilidade ou compatibilidade do estabilizante com a matriz polimérica. A diferença de polaridade irá resultar em um estabilizante insolúvel na matriz polimérica, o que leva a exsudação do material. Esse fator resulta em um estabilizante não uniforme na matriz polimérica. O terceiro fator é a volatilidade ou perda do estabilizante. Perdas por volatilidade ou extração afetam o desempenho do produto final. Dos três fatores, o terceiro é o mais importante, pois afeta diretamente a persistência do estabilizante. Basicamente existem duas maneiras de aumentar a persistência de um estabilizante, a primeira é produzir estabilizantes de alta massa molar e de baixa volatilidade, e a outra é a compatibilidade química do estabilizante com o polímero, garantindo sua persistência no produto final [58].

Como os pneus atingem temperaturas relativamente altas durante o seu uso, um alto coeficiente de difusão levaria a uma grande perda do estabilizante por evaporação. Por outro lado, uma baixa difusão impediria que o estabilizante estivesse disponível nas regiões do pneu mais sujeitas ao intemperismo, ou seja, a superfície externa. Dessa forma, para obter o melhor efeito estabilizante tornou-se necessário

combinar aditivos com diferentes coeficientes de difusão, mesmo sabendo que um deles será perdido por volatilização durante a vida útil do pneu [27].

Nesse estudo foram utilizados o 6PPD *N*-1,3-dimetil-butil-*N'*-fenil-*p*-fenilenodiamina e o TMQ (2,2,4-trimetilquinolina oligomerizada), classificados como aditivos estabilizantes primários. Ambos são do tipo amina aromática secundária.

Segundo Narathichat M. [34], o 6PPD mostra menor estabilidade térmica do que o TMQ. Porém o TMQ apresenta menor proteção oxidativa do que o 6PPD para a NR, em temperatura elevada. Isso pode ser atribuído à sua menor mobilidade na borracha devido a sua alta massa molar. Ainda, a energia necessária para retirar o átomo de H ativo no TMQ é maior do que no 6PPD [34].

3.2.1 6PPD

O 6PPD tem massa molar de 268 g/mol. É um antiozonante e antioxidante com alta compatibilidade com elastômeros apresentando baixa volatilidade. O 6PPD pode fornecer uma excelente proteção para todos os vulcanizados de borracha contra as forças degradativas. No entanto, é geralmente usado em combinação com o TMQ, por medida de economia, bem como por vantagens tecnológicas. O TMQ confere resistência ao calor a um custo muito mais baixo (para o qual, o 6PPD teria sido consumido). É largamente utilizado nos diversos setores da indústria da borracha. O 6PPD oferece excelente resistência aos vulcanizados de borracha contra a degradação causada por ozônio (estático, bem como dinâmico), fissuras por flexão, envelhecimento termo-oxidativo, envelhecimento oxidativo catalisado por íons metálicos, aos raios ultravioletas e intempéries [59]. As para fenileno diaminas são consideradas estabilizantes que tem como função a quebra de cadeia (via doação de um átomo de hidrogênio) formando um radical aminil [54].

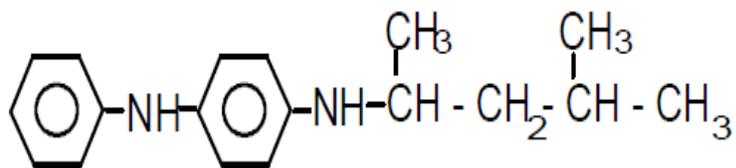


Figura 10. Estrutura química da *N*-1,3 dimetil-butil-*N'*-fenil-*p*-fenilenodiamina, amina secundária, comercializada como 6PPD .

O 6PPD e suas combinações com outros antioxidantes / antiozonantes é usado na fabricação de pneus para caminhões e ônibus, automóveis de passageiros, motos, motonetas, industrial e agrícola, pneus de bicicleta e câmaras, correias transportadoras, correias transmissoras, cabos, tubos, tubulações e outros produtos moldados e extrusados de borracha com base nas borrachas natural (NR), poli(butadieno) (BR), copolímero de estireno-butadieno (SBR), borracha nitrílica (NBR), borracha butílica (IIR), poli(cloropreno) (CR), copolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), entre outras [59].

O 6PPD é um protetivo que atua como supressor de radicais livres. Conforme a Figura 11, o grupo NH é estéreo impedido pelos grupos aromáticos e alquila em carbonos adjacentes ao NH [60]. Na etapa 11-b, o 6PPD se incorpora à cadeia polimérica no local onde havia se formado o radical livre. Havendo concentração suficiente de estabilizante, ou difusão suficiente, pode ocorrer a dimerização com a regeneração da função amina, nas etapas c e d, o produto dimérico formado na etapa e absorve luz fortemente na região do ultravioleta - figura 11. O mecanismo é auto-regenerativo [27].

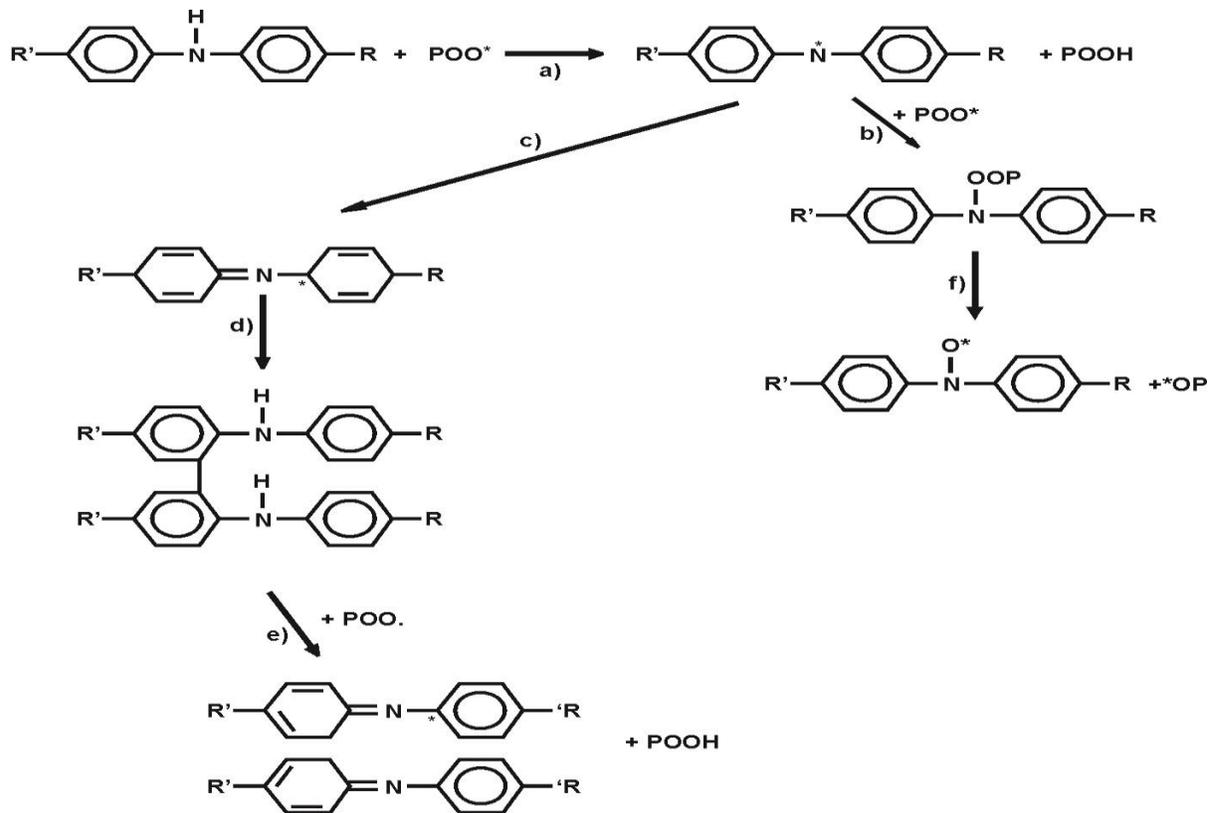


Figura 11. Mecanismo proposto para a ação estabilizante das aminas secundárias aromáticas em polímeros [61].

3.2.2 TMQ

O TMQ tem massa molar de 173,26 g/mol. É uma amina (do tipo quinolina), de alta massa molar, baixa volatilidade e de baixo custo. Também tem um efeito de desativação metálica, capaz de quelar metais de transição que favorecem a oxidação como o cobre, manganês, cromo e cobalto que podem decompor cataliticamente os hidroperóxidos em radicais que aceleram a oxidação. Estes metais são encontrados na água, em superfícies de cargas, catalisadores de polimerização e em vários aditivos incorporados a fluidos que entram em contato com os produtos elastoméricos durante seu uso [62].

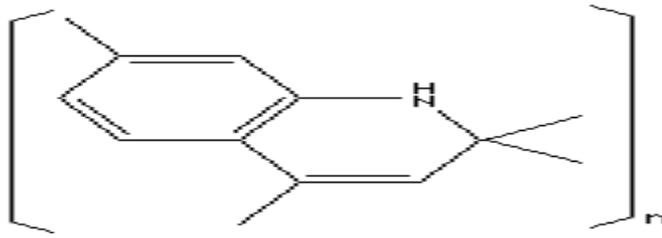


Figura 12. Estrutura química da 2,2,4-trimetilquinolina oligomerizada, amina aromática secundária, comercializada como TMQ [62].

Um estabilizador de função antioxidante, tende a funcionar por meio da interrupção da sequência de reação de degradação sendo por (a) capturando os radicais livres formados e / ou (b) assegurando que os peróxidos produzidos decompõem-se em fragmentos menos reativos, susceptíveis à reação de propagação em cadeia, conforme Figura 5 [61], [63].

O TMQ, quando utilizado sozinho em nível de 0,5-2,0 phr, oferece excelente proteção a longo prazo contra o envelhecimento oxidativo em temperatura ambiente, bem como em temperaturas elevadas. O TMQ também oferece proteção contra a degradação causada pelo ozônio em condições estáticas, porém, não oferece proteção à fadiga por flexão. Contra a fadiga por flexão o TMQ deve ser utilizado em combinação com um antidegradante da classe para-fenilenodiamina como o 6PPD. O TMQ também é eficaz contra a degradação catalisada por íons metálicos. O TMQ não exsuda mesmo em quantidades elevadas ou influencia o processamento, pré-vulcanização ou características dos compostos de borracha curados, porém quantidades muito altas de TMQ podem resultar em ligeiro atraso de cura. O grau de manchamento/descoloração causada por TMQ é comparativamente menor do que outros antioxidantes [59].

A volatilidade muito baixa do TMQ impede a perda de antioxidante durante o processo de mistura e outras operações e sua estrutura polimérica oferece a vantagem de possuir baixa taxa de migração (em comparação com outros antioxidantes amínicos), que garante a permanência do TMQ no composto de borracha no qual ele foi originalmente adicionado. O TMQ é largamente utilizado na fabricação de pneus para caminhões, ônibus e automóveis de dois e três eixos, pneus e câmaras para motocicletas, recauchutagem de pneus e materiais de reparo, correias de transporte, correias de transmissão, mangueiras, cabos, retentores, juntas, diversos produtos moldados e extrusados, espuma de látex, cilindros descascadores de arroz, entre outros [59].

3.2.3 Aditivos estabilizantes para compostos elastoméricos

No que diz respeito ao aditivo estabilizante 6PPD combinado com o TMQ para elastômeros, existem poucos estudos realizados; principalmente para avaliar o comportamento de forma sinérgica em envelhecimentos acelerados.

Estudos da redução dos agentes estabilizantes com o tempo, bem como seus efeitos na resistência ao fendilhamento do elastômero são raramente feitos. Portanto sua permanência e comparação de persistência tornam-se cada vez mais importantes [64].

No trabalho de Nam S. e colaboradores [64], a redução da concentração do 6PPD e do TMDQ em um composto elastomérico a base de NR foram investigados por cromatografia gasosa. Os resultados de cromatografia mostram um único pico para o 6PPD enquanto que para o TMDQ surgem vários picos, isso porque este estabilizante é constituído por oligômeros. Quando realizado o envelhecimento termooxidativo, em estufa, a 100°C, o 6PPD apresenta sua concentração diminuída em 99% após 7 dias. O TMDQ tem sua concentração diminuída em 88% após 7 dias de envelhecimento. O envelhecimento acelerado em câmara de ozônio, também foi realizado, com amostras alongadas em 20%, na condição

estática e dinâmica. Na condição estática, praticamente não houve diminuição dos aditivos estabilizantes, porém em condições dinâmicas houve redução de 2,3% para o TMDQ, enquanto que para o 6PPD a redução chegou a 14,9%. Condições dinâmicas aplicadas para elastômero apresentam resultados mais significativos que condições estáticas.

As ceras parafínicas formam uma barreira física na superfície do elastômero contra o ataque do ozônio. Porém em condições dinâmicas ela não é efetiva. Entretanto, quando um estabilizante do tipo *p*-fenilenodiamina está presente, ele tende a migrar continuamente para a superfície renovando a quantidade que reage com o ozônio [65]. No estudo realizado por Cataldo F. [65], em câmara de ozônio, 80 pphm, de forma dinâmica, foi possível observar que a propriedade de tensão na ruptura da amostra com TMQ, 6PPD e cera parafínica é superior a amostra que contém somente 6PPD e cera parafínica, e esta é superior a amostra que contém somente TMQ e cera parafínica. Quando o TMQ é utilizado em combinação com outro estabilizante que promove resistência ao envelhecimento pelo ozônio e pela fadiga, como o 6PPD, uma melhor proteção é alcançada [66]. O TMQ é um estabilizante que interrompe a propagação do ciclo de degradação pela doação do átomo de hidrogênio.

Huang D. e colaboradores [67] realizaram estudos com TMQ em combinação com o 6PPD ou 6QDI, nas concentrações de 1:2 phr e 1:3 phr. Os envelhecimentos selecionados para o estudo foram: termo-oxidativo, dinâmico em câmara de ozônio, cíclico (fadiga por flexão), dinâmico (alongamento) em câmara envolvendo oxigênio, ozônio, aquecimento, água e radiação UV. Em todos os casos, os teores de estabilizante 1:2 phr apresentaram resultados superiores. Os testes convencionais de envelhecimento termo-oxidativo e dinâmico em ozônio são ensaios utilizados para representar os efeitos do ataque do oxigênio e do ozônio. Porém, nesse estudo o envelhecimento cíclico foi o ensaio que melhor reproduziu o envelhecimento dinâmico externo da lateral de pneu.

4 MÉTODOS E TÉCNICAS

4.1 Matérias-primas

As matérias-primas para o desenvolvimento desse estudo foram cedidas pela empresa Borrachas Vipal S.A. As seguintes matérias-primas foram utilizadas:

- óxido de zinco da empresa Votorantim Metais, com pureza de 99,5% e área superficial entre 4 e 6 m² g⁻¹
- ácido esteárico, da empresa Sabões Fontana, obtido do ácido graxo animal;
- borracha natural do tipo SMR 5 L (NR) da empresa Lee Rubber, com viscosidade em torno de 87 ML 1+4 a 100°C;
- borracha de poli(butadieno) (BR ND 40) da empresa Lanxess, catalizada com neodímeo, com 98% de teor de cis, 2% de teor de vinil, viscosidade de 40 ML 1+4 a 100°C;
- negro de fumo (NF 330) da empresa Columbian Chemicals do Brasil, com tamanho de partícula médio entre 76 e 88 nm e área superficial entre 96 e 108 m² g⁻¹;
- estabilizante 6PPD *N*-1,3 dimetil-butil-*N'*-fenil-*p*-fenilenodiamina da empresa Lanxess, com pureza de 96%;
- estabilizante TMQ (2,2,4-trimetilquinolina oligomerizada) da empresa Chemtura;
- enxofre da empresa Intercuf Indústria e Comércio Ltda, com teor de óleo entre 0,8 e 1,2%;
- acelerador CBS (n-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida) da empresa Lanxess com 96% de pureza.

4.2 Preparação das formulações

A partir de uma formulação padrão de lateral de pneu para passeio foram desenvolvidas formulações (Tabela 2), onde foram utilizadas diferentes combinações dos estabilizantes TMQ e 6PPD.

Tabela 2: Formulações desenvolvidas

Componentes	Formulações phr									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
NR	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
BRND 40	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
NF 330	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Óleo TRAE	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Acido esteárico	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ZnO	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Enxofre	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
CBS	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
TMQ	-	0,5	0,5	0,5	1	1	1	1,5	1,5	1,5
6PPD	-	0,5	1,5	2,5	0,5	1,5	2,5	0,5	1,5	2,5

O processo de mistura foi realizado primeiramente em misturador interno (Banbury), marca Copé, numa quantidade de 1,15 kg por mistura, velocidade dos rotores de 50 rpm com descarga numa temperatura de 150°C, onde foram adicionados os polímeros mais o negro de fumo, em seguida foi adicionado o pó químico/estabilizantes e por fim foi adicionado o lubrificante. O tempo total de mistura foi de 150 segundos.

Após utilizar o misturador fechado, com a mistura parcialmente homogeneizada, foram incorporados os componentes de aceleração (enxofre e acelerador) no misturador aberto (cilindros). A incorporação foi realizada no cilindro nas seguintes condições: temperatura de aproximadamente 80°C, razão de fricção entre os cilindros de 1:1,25 e velocidade dos cilindros: dianteiro de 1100 rpm e traseiro de 1000 rpm, onde os componentes de aceleração foram incorporados por aproximadamente 2 minutos.

4.3 Confeção dos corpos de prova

Foram confeccionados corpos de prova através de moldagem por compressão em uma prensa hidráulica marca Shultz, modelo PHS 15 T, vulcanizados a temperatura de 150°C, pressão de 15 MPa e tempo ótimo de vulcanização de 15 minutos determinado por MDR.

Foram confeccionadas placas com dimensões de 150 x 150 x 2 mm. A partir das placas, os corpos de prova foram cortados com cunhos específicos para os ensaios mecânicos de resistência à tração e resistência ao rasgamento.

4.4 Caracterização das formulações

As formulações obtidas foram avaliadas em função das seguintes propriedades: resistência à tração, resistência ao rasgamento, cromatografia gasosa, teste de resistência química (inchamento) e análise térmica dinâmico-mecânica (DMA), antes e após períodos de envelhecimento (fotoquímico, termo-oxidativo e natural). Em todos os casos, os resultados de envelhecimento obtidos foram comparados com a formulação não envelhecida.

4.4.1 Resistência ao rasgamento

A determinação da resistência ao rasgamento foi realizada conforme norma ASTM D 624–12 [68]. A célula de carga e a velocidade de separação das garras utilizadas foram de 5 kN e 500 mm min⁻¹,

respectivamente. Os corpos de prova utilizados foram do tipo C, especificado na norma. O ensaio foi realizado em máquina universal de ensaios Tensometer 2000 (T2000), marca Alpha Technologies.

4.4.2 Resistência à tração

O método de ensaio especificado na norma ASTM D 412-06 [69] foi utilizado no ensaio de resistência à tração.

A tensão na ruptura e o alongamento na ruptura das amostras foram determinados com corpos de prova do tipo C especificado na norma. Foi utilizada célula de carga de 5 kN e velocidade de separação das garras de 500 mm min⁻¹. O ensaio foi realizado em máquina universal de ensaios Tensometer 2000 (T2000), marca Alpha Technologies.

4.4.3 Cromatografia gasosa

Das placas de tração e rasgamento envelhecidas e não envelhecidas, foi retirado 1 g de material que foi picado, mergulhado e deixado por 16 horas, a temperatura ambiente, na acetona para extração do 6PPD. Posteriormente, a solução de acetona com o protetivo 6PPD, foi injetada no cromatógrafo gasoso, modelo Clarus 600 Perkin Elmer, conforme norma ASTM D 3156 – 96 [70]. A temperatura inicial foi de 20°C, taxa de aquecimento 20°C min⁻¹, temperatura final 300°C, tempo de corrida 29 minutos, detector por ionização em chama e temperatura do detector 330°C. Coluna de vidro (100% polisiloxano) com comprimento de 30 m, diâmetro de 25 mm e 0,30 µm de espessura de filme. O volume de injeção foi de 1 µL e o fluxo de 1 mL min⁻¹. O gás de arraste utilizado foi o Hélio.

Ainda por cromatografia gasosa, 1 g da amostra com 1,5 phr de TMQ e 2,5 phr de 6PPD, foi picada e deixada envelhecer por 72 horas na estufa, dentro de um vial lacrado. O gás formado no vial foi extraído com uma seringa de 10 mL e diluído em 1,5 mL de acetona. Posteriormente, a acetona foi

injetada no cromatógrafo gasoso, com detector por ionização em chama. A temperatura do detector foi de 330°C para analisar a amostra.

4.5 Envelhecimento

Com as amostras foram realizados 4 tipos de envelhecimento. Após envelhecimento das amostras foi avaliado a retenção das propriedades de resistência à tração e ao rasgamento, teor de 6PPD, DMA e resistência química (inchamento).

4.5.1 Envelhecimento termo-oxidativo em estufa

As amostras para os ensaios de resistência à tração e ao rasgamento (5 amostras de cada composto vulcanizado) e ainda, amostras para os ensaios de inchamento, cromatografia gasosa e DMA foram submetidas ao envelhecimento acelerado termo-oxidativo (termólise) conduzido em estufa (Marconi, modelo MA 035), com circulação forçada de ar e ausência de luz, por 24, 48 e 72 h, a 70°C, conforme norma ASDTM D 572 – 04 [71].

As amostras foram ensaiadas (resistência à tração e ao rasgamento, teor de 6PPD e índice de resistência química) e a partir dos resultados foi determinado o percentual de retenção da propriedade para cada tempo de envelhecimento (24, 48 e 72 h), através da Equação 2.

$$\% \text{ retenção} = \left(\frac{P_{\text{final}}}{P_{\text{inicial}}} \right) \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

Sendo:

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

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

4.5.2 Envelhecimento fotoquímico

As amostras para os ensaios de resistência à tração e ao rasgamento (5 amostras de cada composto vulcanizado) e ainda, amostras para teste de inchamento, cromatografia gasosa e DMA foram submetidas ao envelhecimento acelerado fotoquímico (fotólise) conduzido em câmara de UV, de acordo com a norma ASTM G 154-06 [72], na temperatura de 50°C durante 120, 240 e 480 h, em dois ciclos de 4 horas cada: 50% submetido à condensação e 50% submetido à radiação UVB.

O cálculo da retenção das propriedades de resistência à tração e ao rasgamento, bem como o teor de 6PPD e o índice de resistência química, foram realizados de maneira similar ao envelhecimento termo-oxidativo em estufa, de acordo com a equação 2.

4.5.3 Envelhecimento em câmara de ozônio

As amostras para os ensaios de resistência à tração e ao rasgamento (5 amostras de cada composto vulcanizado) e ainda, amostras para ensaio de teste de inchamento, cromatografia gasosa e DMA, foram submetidas ao envelhecimento acelerado em câmara de ozônio, a 40°C, concentração de ozônio de 50 pphm por 90, 180 e 360 h, baseado na norma ASTM D 1149 - 2007 [73].

O cálculo da retenção das propriedades de resistência à tração e ao rasgamento, bem como o teor de 6PPD e o índice de resistência química, foram realizados de maneira similar ao envelhecimento termo-oxidativo em estufa, de acordo com a equação 2.

4.5.4 Envelhecimento natural

As amostras para os ensaios de resistência à tração e ao rasgamento (5 amostras de cada composto vulcanizado), e ainda, amostras para teste de inchamento, cromatografia gasosa e DMA, foram

submetidas ao envelhecimento natural por 20, 40, 80, 120, 160, 320 e 440 dias, nas condições climáticas apresentadas na tabela 3.

O cálculo da retenção das propriedades de resistência à tração e ao rasgamento, bem como o teor de 6PPD e o índice de resistência química, foram realizados de maneira similar ao envelhecimento termo-oxidativo em estufa, de acordo com a equação 2.

Tabela 3: Média dos dados climáticos da estação meteorológica de Bento Gonçalves - Embrapa Uva e Vinho - referente aos anos 2012 e 2013, período do envelhecimento natural.

Ano	Radiação solar (kJ.m ²)	Umidade relativa do ar (%)	Temperatura Inverno (°C)	Temperatura Verão (°C)	Precipitação pluviométrica (mm)	Velocidade média do vento (m/s)
2012	826,00	73%	7,3 a 22,8	15,5 a 29,3	116,7	2,5
2013	839,65	75%	7,3 a 19,6	14,6 a 28,2	163,84	2,2

4.5.5 Índice de resistência química

O índice de resistência química, neste trabalho, teve como finalidade verificar a modificação da densidade de reticulação nos compostos após período de envelhecimento, visto que quanto menor o inchamento, maior a densidade de ligações cruzadas ainda presentes nas amostras.

O ensaio foi realizado com base na norma ASTM D 3616-95 [74], utilizando-se corpos de prova de 1 cm² x 2 mm, medindo-se inicialmente as massas dos corpos de prova e imergindo-os em tolueno por 72 horas, em uma temperatura de 23 °C. Depois de decorrido o tempo de imersão, retirou-se rapidamente os corpos de prova e verificou-se a massa final. Através da quantidade de solvente que foi absorvido pelo corpo de prova tem-se como consequência o grau de inchamento oriundo desta absorção. O índice de inchamento foi obtido pela razão entre a massa da amostra inchada e a massa inicial da amostra.

4.5.6 Análise térmica dinâmico-mecânica – DMA

O princípio deste método é submeter uma amostra do composto vulcanizado, de 1,89 mm de espessura, 6,07 mm de largura e 13,72 mm de comprimento, a uma frequência de 10 Hz, deformação de 0,06%, faixa de temperatura (-125°C a 105°C) e taxa de aquecimento de 2°C min⁻¹. O ensaio foi realizado no DMA Q800 da TA Instruments, no modo de deformação “single cantiliver”.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Definição dos teores de 6PPD e de TMQ nas formulações

Conforme dados da Tabela 2, foram preparadas 9 formulações com diferentes quantidades de aditivos estabilizantes. Dessas misturas foram preparados corpos de prova para os ensaios de resistência à tração e ao rasgamento e submetidos a 4 diferentes tipos de envelhecimento: termo-oxidativo em estufa (anexo 9.1), fotoquímico em câmara de UV (anexo 9.2), natural (anexo 9.3) e câmara de ozônio (anexo 9.4).

Após ensaio de envelhecimento, as amostras foram submetidas a ensaios mecânicos. Nos resultados encontrados foi observado que os aditivos estabilizantes atuam como agentes de proteção mantendo as propriedades, mesmo em baixos níveis.

Na retenção da propriedade de resistência ao rasgamento observou-se que no envelhecimento natural a manutenção das propriedades independe do teor de protetivos. Para o envelhecimento em câmara de ozônio a manutenção das propriedades pode ser observada em 1,5 phr de 6PPD e 0,5 phr de TMQ. Para o envelhecimento fotoquímico em câmara de UV, a manutenção da propriedade pode ser observada em 1,5 phr de 6PPD e 1,5 phr de TMQ. Para o envelhecimento termo-oxidativo em estufa, a manutenção da propriedade pode ser observada em 2,5 phr de 6PPD e 1,0 phr de TMQ.

A retenção da propriedade de tensão na ruptura no envelhecimento natural independe do teor de protetivos. Para o envelhecimento em câmara de ozônio a manutenção da propriedade pode ser observada em 0,5 phr de 6PPD e 0,5 phr de TMQ. Para o envelhecimento fotoquímico em câmara de UV a manutenção da propriedade foi observada em 2,5 phr de 6PPD e 0,5 phr TMQ. Para o envelhecimento termo-oxidativo em estufa, a manutenção da propriedade pode ser observada em 2,5 phr de 6PPD e 1,0 phr de TMQ.

Na retenção da propriedade de alongamento na ruptura observa-se que no envelhecimento natural e em câmara de ozônio ocorre manutenção da propriedade independente do teor de protetivos. Para o envelhecimento fotoquímico ocorre manutenção da propriedade com o menor teor de protetivos. Para o envelhecimento termo-oxidativo em estufa, a manutenção da propriedade pode ser observada em 2,5 phr de 6PPD e 1,0 phr de TMQ.

Na retenção do teor de 6PPD observa-se que para os envelhecimentos natural, em câmara de ozônio e fotoquímico em câmara de UV, a melhor retenção foi observada com 0,5 phr de TMQ e 2,5 phr de 6PPD. Para o envelhecimento termo-oxidativo em estufa, a melhor retenção foi observada para 1,5 phr de TMQ e 0,5 phr de 6PPD.

A partir das análises realizadas com as várias concentrações de 6PPD e TMQ, o melhor desempenho foi encontrado em 2,5 phr de 6PPD e 1,0 phr de TMQ no envelhecimento termo-oxidativo em estufa que mostrou ser o mais agressivo na perda de propriedades de resistência ao rasgamento, tensão na ruptura e no consumo do teor de 6PPD.

A fadiga é um processo que desenvolve fendas e essas são resultado da concentração de estresse em pontos do composto elastomérico que podem ocorrer devido ao ataque do ozônio, radiação UV, entre outros. O efeito da propagação de fendas pode ser avaliado pela deformação elástica, pela resistência ao rasgamento [75] e pela tensão na ruptura, que são utilizadas como controle de qualidade na avaliação de pneus de passeio [76]. Como o flanco do pneu é o composto que mais se submete às flexões ou fadigas severas [11] os ensaios de resistência ao rasgamento e tensão na ruptura foram considerados como sendo as propriedades de maior importância para o flanco do pneu e por isso foram utilizadas para selecionar a melhor combinação dos aditivos estabilizantes. Com base nesse estudo preliminar a amostra com 2,5 phr de 6PPD e 1,0 phr de TMQ foi selecionada para dar continuidade ao estudo.

5.1.1 Retenção das propriedades da amostra com 1,0 phr de TMQ e 2,5 phr de 6PPD

5.1.1.1 Envelhecimento natural

O ensaio de envelhecimento natural foi realizado nos períodos de 20, 40, 80, 120, 160, 320 e 440 dias. A cada período de envelhecimento as amostras foram submetidas a ensaios mecânicos e quantificação do teor de 6PPD (Figura 13). É possível observar que até 440 dias ocorreu pequena diminuição nas propriedades de resistência ao rasgamento, tensão na ruptura e alongamento na ruptura (menor que 10%). Houve redução gradativa no teor de 6PPD em aproximadamente 56% em 440 dias de exposição das amostras. Aparentemente o consumo do aditivo estabilizante não está diretamente relacionado à perda de propriedades de resistência ao rasgamento e tensão e alongamento na ruptura, indicando que a matriz elastomérica possivelmente ainda não iniciou o processo de degradação.

As amostras envelhecidas no ambiente natural ficaram expostas ao ozônio, a radiação UV e ao oxigênio, combinados com variações de temperaturas e umidade. A exposição estática contínua, ou cíclica, causa alterações na micro-estrutura do elastômero ao longo do tempo, que se manifestará como falha. A interação do polímero com o ambiente faz com que ocorram uma série de mecanismos: cisão de cadeia, quebra de ligações cruzadas, reações químicas, entre outras [77]. Na prática, produtos elastoméricos tem a diminuição progressiva das propriedades mecânicas e chegam a fissuras devido a uma contínua deformação por um período de tempo prolongado [78]. Nesse estudo, as amostras ficaram expostas em condição estática, sem deformações constantes que tendem a aumentar a propagações de fissuras para o interior do composto vulcanizado, podendo diminuir de forma mais significativa as propriedades mecânicas de resistência ao rasgamento, alongamento e tensão na ruptura. De acordo com Oliani e colaboradores [79], a cisão de cadeias maiores aumenta o número de cadeias menores e conseqüentemente leva a diminuição dos entrelaçamentos de cadeia, diminuindo a resistência à tração. Na análise dos resultados obtidos, as propriedades mecânicas não sofreram grandes alterações.

Provavelmente, em 440 dias ocorreram cisão de cadeia na superfície e quebra de ligações cruzadas no interior das amostras. O consumo do 6PPD foi significativo, visto que iniciou em novembro de 2011 e finalizou em fevereiro de 2013, com variação de temperatura de 7,3°C a 29,3°C, compreendendo duas temporadas de verão com variações de temperaturas entre 17°C e 29,3°C [80]. A medida que a temperatura aumenta, o calor pode contribuir para o aditivo estabilizante migrar para a superfície, reagir com o oxigênio na região externa do elastômero [64] e conseqüentemente ser consumido. Porém, a quantidade de 6PPD que ainda permanece nas amostras em combinação com o TMQ foi suficiente para a manutenção das propriedades da matriz elastomérica.

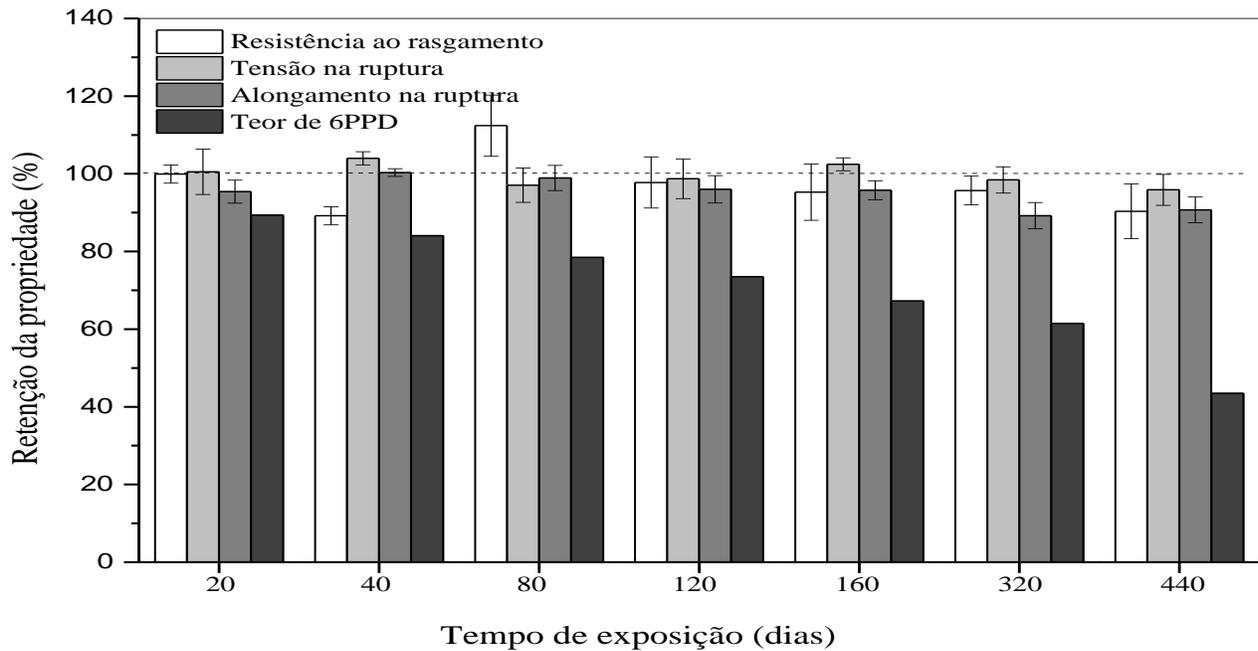


Figura 13. Envelhecimento natural da formulação com 2,5 phr de 6PPD e 1,0 phr de TMQ.

5.1.1.2 Envelhecimento em câmara de ozônio.

O ensaio de envelhecimento em câmara de ozônio foi realizado nos períodos de 80, 160 e 320 h. As amostras expostas ao envelhecimento em câmara de ozônio foram submetidas à ensaios mecânicos e quantificação do teor de 6PPD (Figura 14). É possível observar que houve uma queda na propriedade de resistência ao rasgamento após 80 h de exposição em aproximadamente 18% e posteriormente, esta propriedade manteve-se constante. Também é possível observar que o alongamento na ruptura não sofreu alterações e a tensão na ruptura teve pequena queda de aproximadamente 12% após 320 h. Para a retenção do teor de 6PPD houve consumo gradual, chegando a 10%. Este envelhecimento acelerado foi o que menos causou alterações nas propriedades mecânicas das formulações. Isso ocorreu, porque somente os elastômeros que encontram-se tensionados são atacados pelo ozônio, resultando em fendas profundas numa direção perpendicular a tensão aplicada [81]. Nesse ensaio as amostras não estavam tensionadas ou alongadas, sendo assim, a área superficial de exposição foi menor para o ataque do ozônio, resultando em pequenas mudanças nas propriedades mecânicas. Provavelmente, durante o envelhecimento, a resistência ao rasgamento foi mais afetada por cisão da cadeia elastomérica, do que por mudança de densidade de ligações cruzadas [82]. A redução do alongamento na ruptura é um indicador para a evolução da degradação do material polimérico [79], com mudança na quantidade de ligações cruzadas, que nesse ensaio manteve-se constante. Como a temperatura é um fator importante para o consumo dos aditivos estabilizantes [64], neste envelhecimento acelerado a câmara foi climatizada com temperatura mais baixa em relação aos demais envelhecimentos (40°C) num curto espaço de tempo. Isso justifica o pequeno consumo de 6PPD.

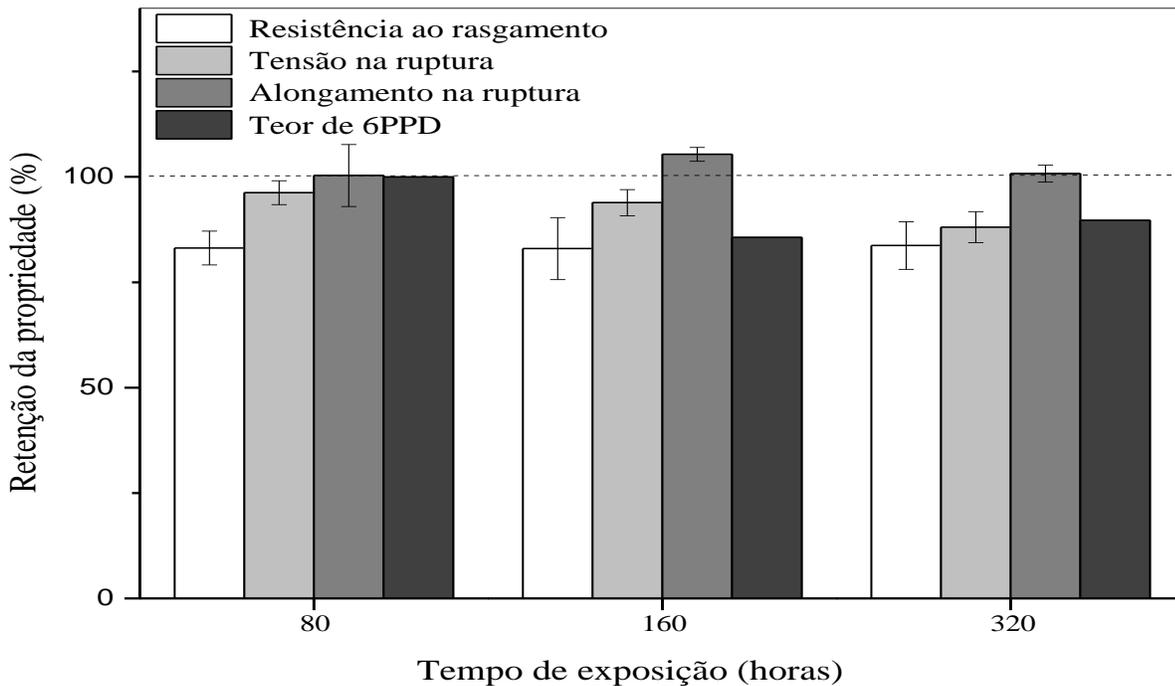


Figura 14. Envelhecimento em câmara de ozônio da formulação com 2,5 phr de 6PPD e 1,0 phr de TMQ.

5.1.1.3 Envelhecimento fotoquímico em câmara de UV

O ensaio de envelhecimento acelerado em câmara de UV foi realizado nos períodos de 120, 240 e 480 h. As amostras expostas ao envelhecimento acelerado em câmara de UV foram submetidas aos ensaios mecânicos e quantificação do teor de 6PPD (Figura 15). É possível observar que os aditivos estabilizantes possuem o efeito de proteção nas amostras. Em 120 h houve diminuição de até 20% da propriedade de resistência ao rasgamento e em torno de 15% nas propriedades de alongamento e tensão na ruptura. A manutenção das propriedades ocorreu com o aumento do tempo considerando-se o desvio padrão. O consumo no teor do 6PPD foi gradual e chegou a 25% e parece estar associado à diminuição das propriedades mecânicas. Nesse ensaio, provavelmente ocorreu mais formação de ligações cruzadas e quebra de cadeias comparado ao envelhecimento em câmara de ozônio. Segundo Douminge e

colaboradores a competição entre ligações de enxofre e quebra de cadeia durante a degradação implica em modificações físicas nas cadeias macromoleculares [83]. Essas modificações podem estar associadas à diminuição nas propriedades de resistência ao rasgamento e tensão e alongamento na ruptura para o envelhecimento fotoquímico.

Quando a radiação UV é intensa, as mudanças causadas pela foto-oxidação ocorrem próximas a superfície. Isso porque o processo de difusão do oxigênio ocorre na superfície, antes que ele se propague para o interior do elastômero [79]. A taxa de difusão do oxigênio ocorre de forma mais acentuada quando as amostras são submetidas a estresse mecânico [39]. Nesse caso, as amostras não foram submetidas a estresse mecânico, porém ainda assim, é possível observar que houve pequena diminuição na resistência ao rasgamento; isso porque a foto-oxidação possivelmente provocou rompimento das cadeias na superfície das amostras.

A redução do alongamento na ruptura é um indicador à evolução da degradação do material polimérico [39], que nesse ensaio diminuiu possivelmente por quebra de ligações cruzadas no interior do composto vulcanizado após 120 h de envelhecimento, e posteriormente, essa propriedade manteve-se constante. Como a temperatura é um fator importante para o consumo dos aditivos estabilizantes [64], o consumo foi gradual chegando a 25%, que é justificado pela temperatura na câmara de ensaio (60°C), sendo maior do que n envelhecimento em câmara de ozônio.

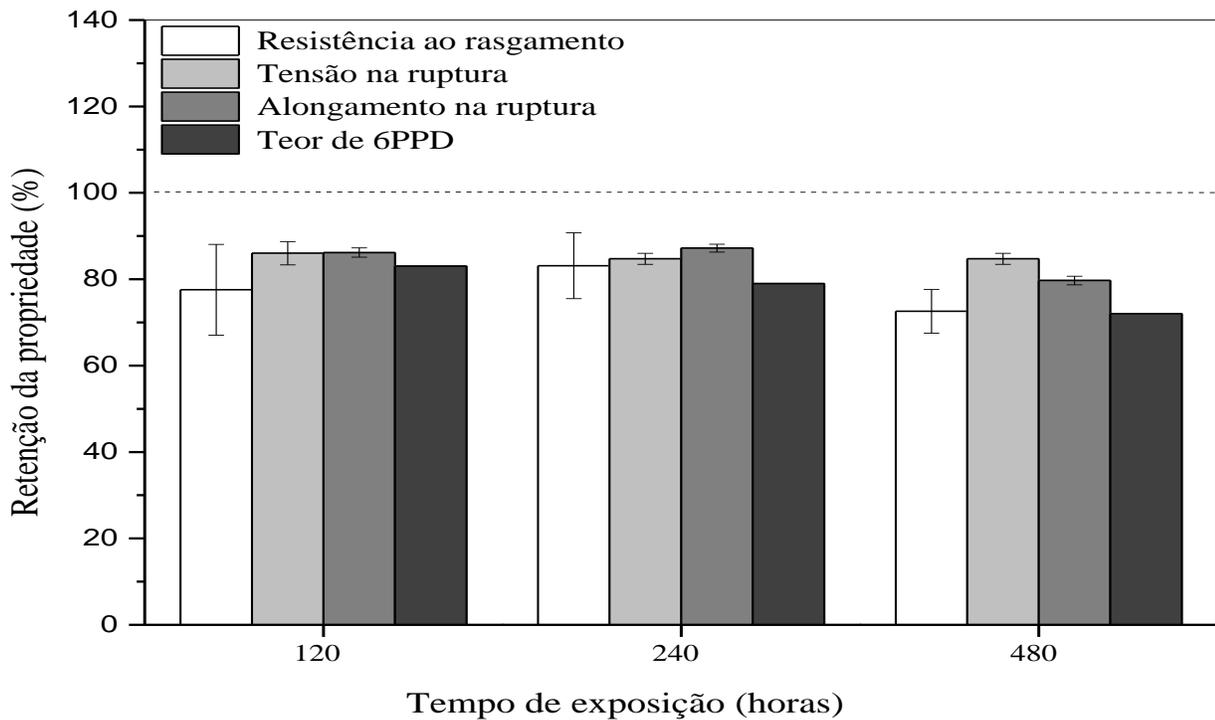


Figura 15. Envelhecimento fotoquímico em câmara de UV da formulação com 2,5 phr de 6PPD e 1,0 phr de TMQ.

5.1.1.4 Envelhecimento termo-oxidativo em estufa

O ensaio de envelhecimento termo-oxidativo, em estufa, foi realizado com circulação forçada de ar, sem luz, nos períodos de 24, 48 e 72 h. Posteriormente as amostras foram submetidas aos ensaios mecânicos e quantificação no teor de 6PPD (Figura 17). É possível observar que a retenção das propriedades diminuiu gradualmente em 24, 48 e 72 h. Para tensão e alongamento na ruptura ocorreu perda nas propriedades em 37% até 72 h. A resistência ao rasgamento diminuiu 22% até 72 h. O consumo de 6PPD foi gradual, chegando a 80% e parece estar relacionado com a perda de propriedades.

O mecanismo de envelhecimento, para esse caso, é função da temperatura [8]. A tensão e alongamento na ruptura das amostras envelhecidas são reduzidos pelo envelhecimento térmico [84]. Em baixas temperaturas, a densidade de ligações cruzadas tende a aumentar e em altas temperaturas a densidade de ligações cruzadas tende a diminuir [8]. Ligações cruzadas do tipo dissulfídricas e polissulfídricas são dissociadas pelo aquecimento [85], [86] e são altamente suscetíveis a ataques nucleofílicos, eletrofílicos e por radicais livres. Essa redução das propriedades mecânicas de tensão e alongamento na ruptura e do consumo de 6PPD pode ser atribuída à quebra das ligações cruzadas por reação com os átomos de hidrogênio dos estabilizantes. Não foi detectado 6PPD nos gases liberados durante o envelhecimento termo-oxidativo. Conclui-se, portanto, que o 6PPD adicionado nesta amostra provavelmente sofreu transformação química pela reação com o oxigênio.

A redução das pontes polissulfídricas e dissulfídricas é provocada pelos átomos de hidrogênio do estabilizante numa situação em que o elastômero vulcanizado e o estabilizante formam um sistema redox, conforme Figura 16 [87].

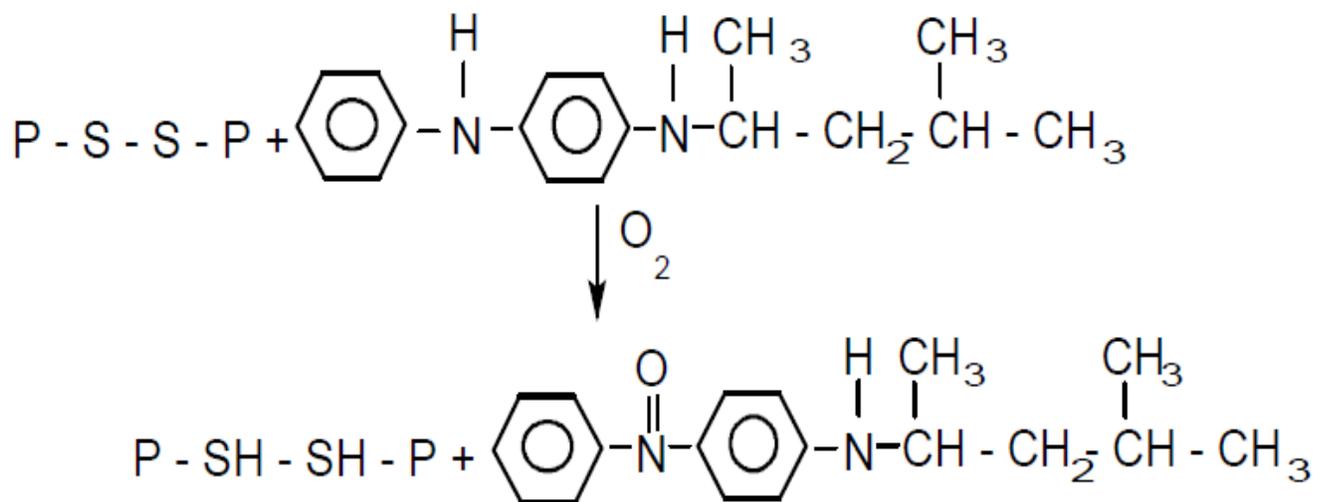


Figura 16. Sistema redox entre estabilizante e elastômero [87].

Como a reação de oxidação pode quebrar as ligações cruzadas com enxofre e as ligações da cadeia principal do elastômero [49], é possível verificar que possivelmente também ocorreram quebra de ligações na cadeia principal do elastômero, visto que a resistência ao rasgamento diminuiu em 22%.

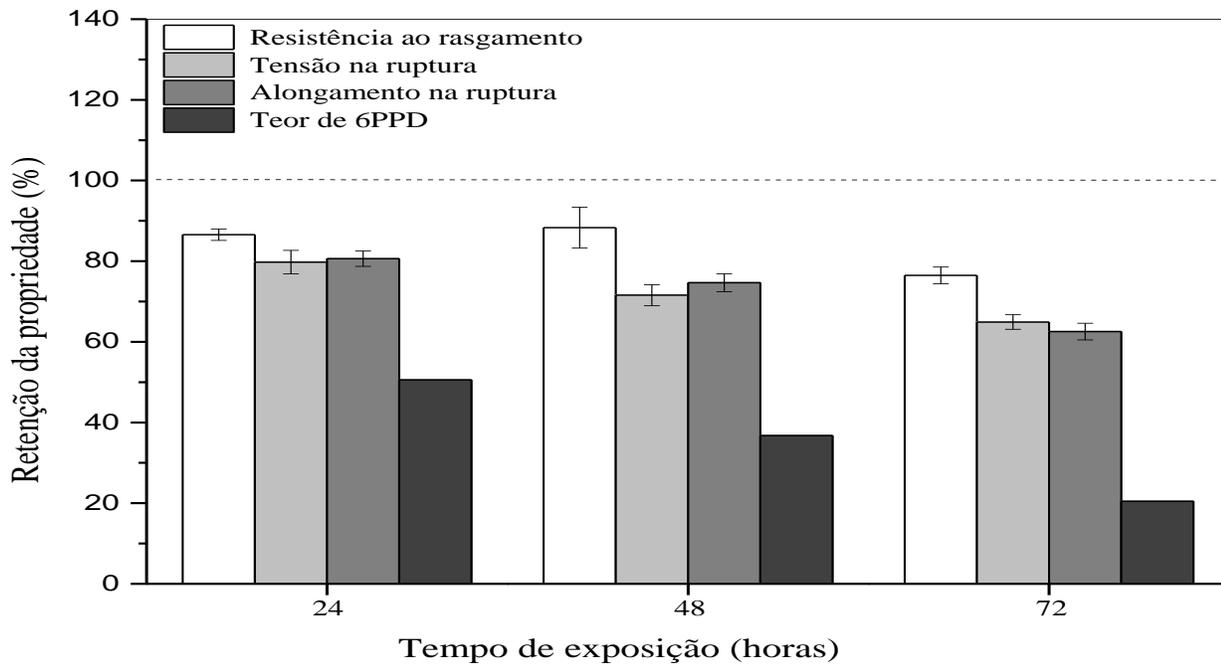


Figura 17. Envelhecimento termo-oxidativo em estufa da formulação com 2,5 phr de 6PPD e 1,0 phr de TMQ.

5.1.1.5 Análise térmica dinâmico-mecânica - DMA

O comportamento viscoelástico dos materiais poliméricos em um experimento de DMA é comumente observado em quatro regiões distintas: região vítrea, região de transição vítrea, região do *plateau* elástico e região de escoamento [88].

Nesse estudo, foi realizado ensaio de DMA utilizando apenas a região de transição vítrea. A partir da $\tan \delta$ em função da temperatura (Figura 18), foram ensaiadas as amostra dos envelhecimentos:

fotoquímico, termo-oxidativo, ozônio e natural e ainda com a amostra não envelhecida. O fator de perda ($\tan \delta$) é definido pela razão entre o módulo de perda (componente viscosa) e o módulo de armazenamento (componente elástica) do material (E''/E') [89]. É possível observar que entre -80°C e -20°C tem-se uma região de transição. A determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) foi observada nos picos máximo de $\tan \delta$. A partir dos picos de $\tan \delta$ pode-se concluir que o envelhecimento termo-oxidativo, em estufa, apresentou o maior deslocamento para temperatura superior em relação a amostra não envelhecida. Esse deslocamento está associado a maior redução na mobilidade das cadeias poliméricas como resultado do aumento de densidade de ligações cruzadas, após envelhecimento [90]. O envelhecimento fotoquímico em câmara de UV apresentou a $\tan \delta$ com valores de temperatura (T_g) próximos ao envelhecimento termo-oxidativo em estufa, indicando que houve significativa redução na mobilidade das cadeias poliméricas. Para os envelhecimentos em câmara de ozônio e natural os valores de $\tan \delta$ e temperatura (T_g) ficaram similares e indica pequena redução na mobilidade das cadeias poliméricas quando comparados à amostra não envelhecida.

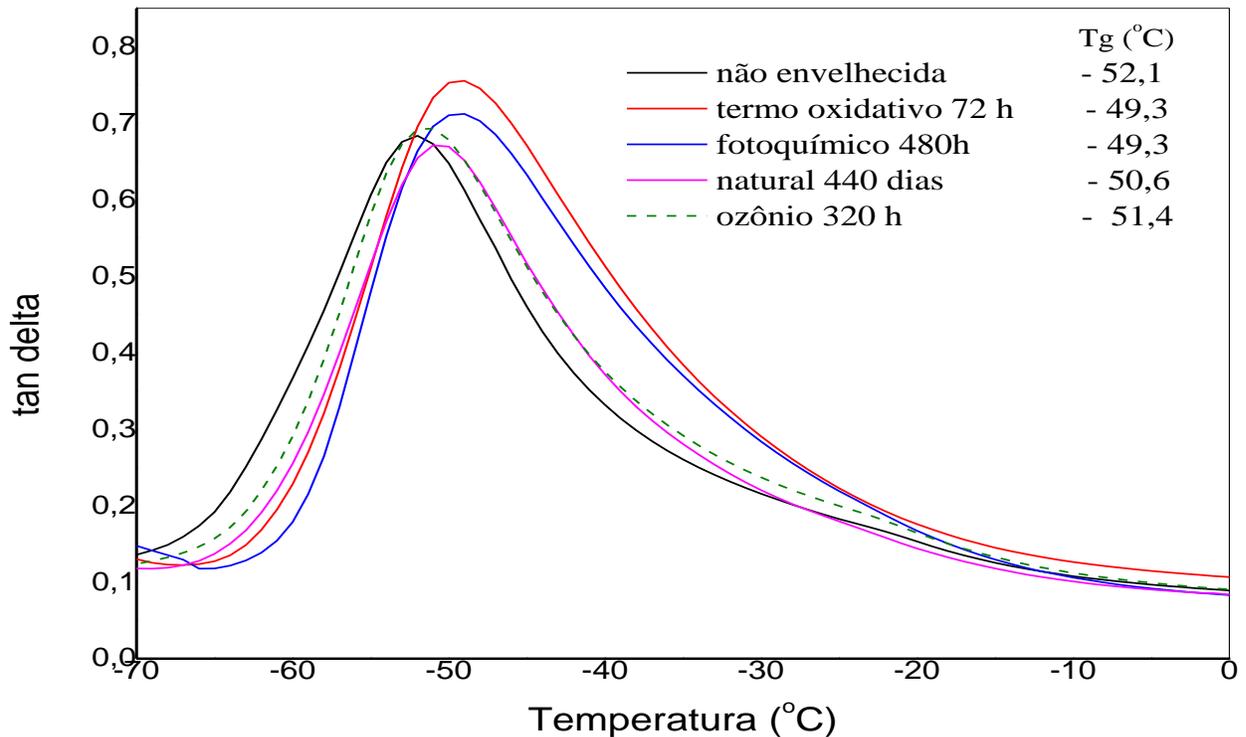


Figura 18. Efeito do envelhecimento para $\tan \delta$ em função da temperatura nas formulações com 2,5 phr de 6PPD e 1,0 phr de TMQ (incerteza na determinação da temperatura $\pm 0,5$ °C).

5.1.1.6 Índice de resistência química

A figura 19 mostra os resultados de índice de resistência química para as diversas formulações. Os resultados mostram o comportamento das amostras antes e após os envelhecimentos natural, termo-oxidativo, fotoquímico e em câmara de ozônio.

As borrachas vulcanizadas são insolúveis em solventes porque a presença de ligações cruzadas entre as cadeias impede que as suas moléculas sejam envolvidas pelo solvente. Porém, todas as borrachas vulcanizadas podem absorver líquidos em maior ou menor grau, o que causa um aumento do seu volume, conhecido como fenômeno do inchamento em solventes [18].

Para a maioria das aplicações, a densidade de ligações cruzadas deve ser suficiente para manter a integridade mecânica da borracha, de tal forma que ela apresente recuperação elástica após deformação. Porém, esta densidade não deve ser elevada, imobilizando as cadeias poliméricas, pois leva a artefatos duros e quebradiços [39].

Na Figura 19, é possível verificar que a diferença encontrada entre as amostras no grau de inchamento foi muito pequena. Entretanto, é possível observar que nos envelhecimentos termo-oxidativo e fotoquímico, o grau de inchamento foi similar, porém em menor grau quando comparado às demais amostras. O volume de inchamento foi menor devido ao aumento na rigidez elastomérica que está relacionado com a perda de propriedades mecânicas observadas [18], provavelmente porque ocorreu aumento na densidade de ligações cruzadas, como resultado do envelhecimento [91].

A influência das ligações cruzadas nas propriedades físicas da borracha depende não apenas da quantidade como também do tipo de ligação formada. Desta forma, um estudo do tipo de ligação cruzada se faz necessário para um completo entendimento da relação entre a densidade de ligações cruzadas e as propriedades do sistema [92].

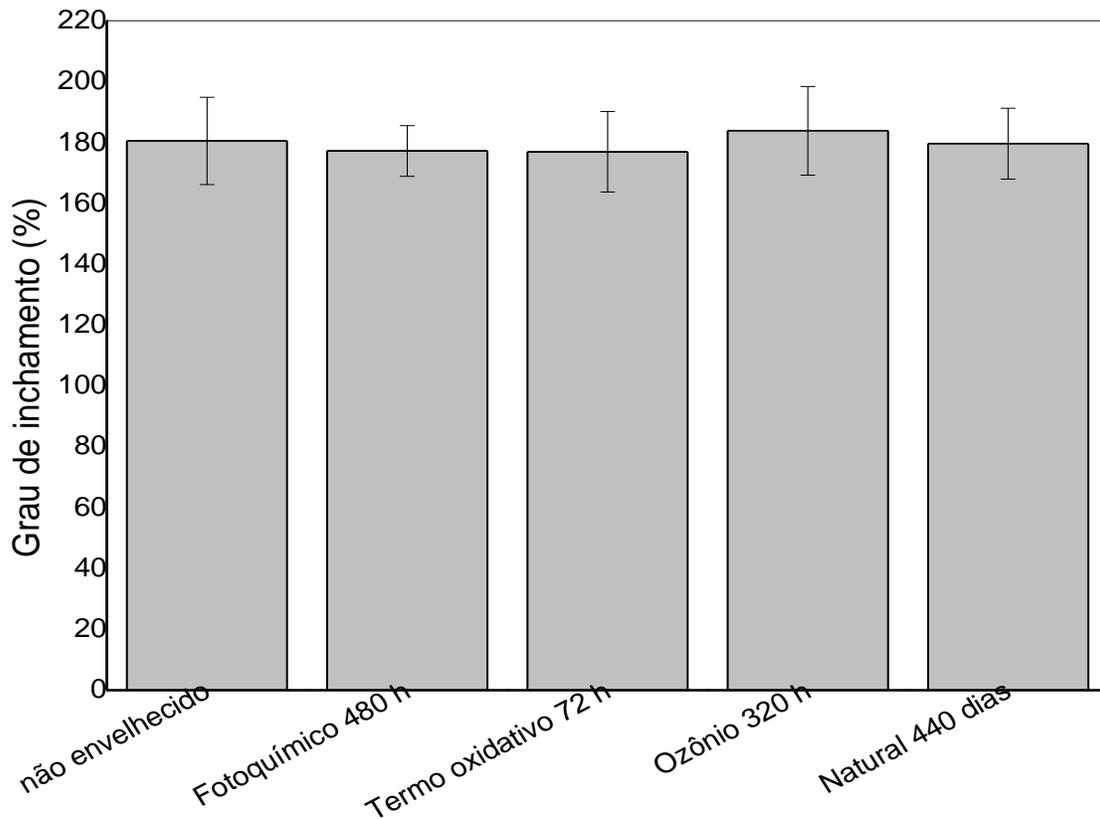


Figura 19. Índice de resistência química após 72 h de inchamento das formulações com 2,5 phr de 6PPD e 1,0 phr de TMQ antes e após envelhecimentos.

5.1.1.7 Envelhecimento termo-oxidativo em estufa, com 2,5 phr de 6PPD, sem adição do TMQ

O ensaio de envelhecimento termo-oxidativo, em estufa, foi realizado com circulação forçada de ar, sem luz, nos períodos de 24, 48 e 72 h. Em cada período de envelhecimento as amostras foram submetidas aos ensaios mecânicos e quantificação no teor de 6PPD (Figura 20). É possível observar que ocorre perda em todas as propriedades após 24, 48 e 72 horas. Para resistência ao rasgamento, tensão na ruptura e alongamento na ruptura ocorreu queda gradual das propriedades, chegando a 40% após 72h. O consumo de 6PPD foi gradual, chegando a 75% e parece estar relacionado com a perda de propriedades.

Nesse ensaio, a perda de propriedades foi maior quando comparadas com o envelhecimento termo-oxidativo em estufa que utilizou a combinação do 6PPD com o TMQ, comprovando que o efeito sinérgico entre os dois aditivos estabilizantes promove uma melhor proteção contra o efeito do envelhecimento. No entanto, o consumo do 6PPD, sem a adição do TMQ, foi menor em 5%.

Isso porque o 6PPD, devido às interações secundárias, migra juntamente com o TMQ para a superfície, o que implica em um aumento do consumo desse aditivo na presença do TMQ [93].

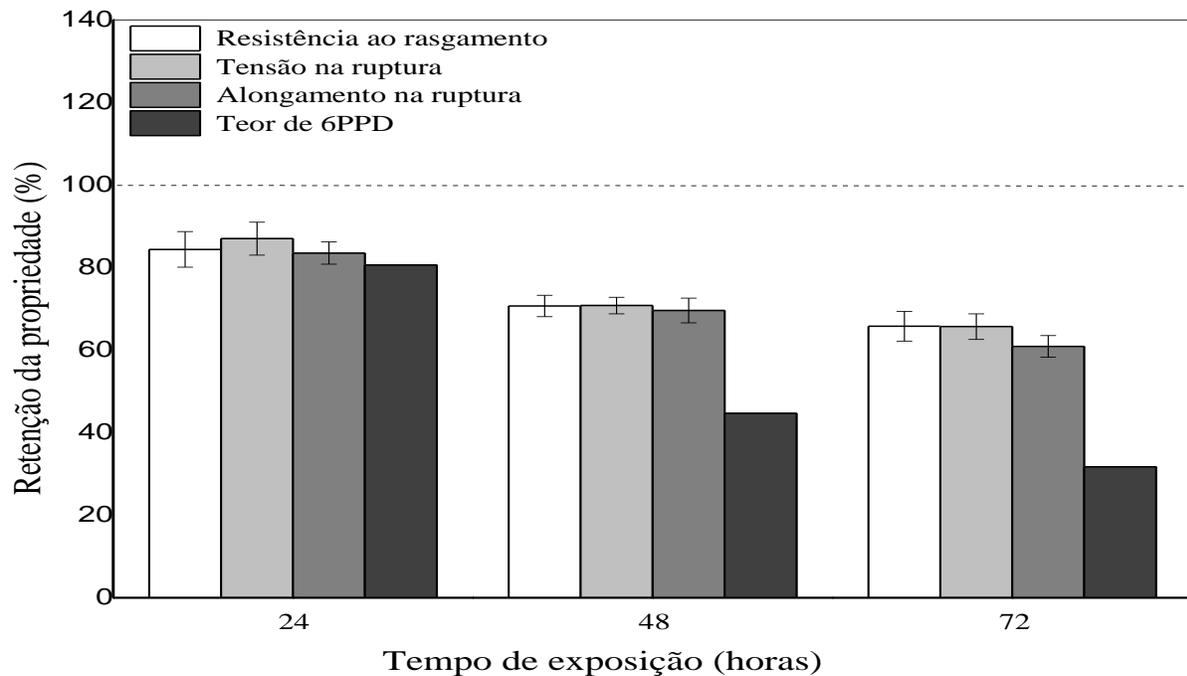


Figura 20. Envelhecimento termo-oxidativo estufa utilizando somente 2,5 phr de 6PPD, sem adição do TMQ.

6 CONCLUSÃO

A partir do estudo realizado é possível indicar que os aditivos estabilizantes ajudam na manutenção das propriedades de resistência ao rasgamento, tensão e alongamento na ruptura.

A concentração mais indicada dos aditivos estabilizantes para manter as propriedades mecânicas é 2,5 phr de 6PPD e 1,0 phr de TMQ. Teores maiores de TMQ não contribuem para melhores propriedades.

Dos envelhecimentos estudados, o mais significativo na perda de propriedades e consumo de 6PPD foi o envelhecimento termo-oxidativo em estufa, que provocou perdas nas propriedades de resistência ao rasgamento, tensão e alongamento na ruptura e consumo no teor de 6PPD, em 24, 48 e 72 h gradativamente. A temperatura mostrou ser o fator determinante que contribuiu para acelerar o envelhecimento e reduzir significativamente o teor de 6PPD por consumo, provavelmente pela reação química com o oxigênio. Portanto é o envelhecimento mais indicado para avaliar o efeito dos aditivos estabilizantes.

O envelhecimento em câmara de UV foi o segundo ensaio que melhor representou a perda de propriedades mecânicas e consumo no teor de 6PPD, visto que a radiação UVB e as condições climáticas da câmara são importantes agentes causadores de radicais livres no elastômero.

O envelhecimento natural apresentou pequenas perdas nas propriedades mecânicas, porém significativo consumo no teor de 6PPD devido ao tempo de exposição (440 dias) e variações de temperatura.

O envelhecimento em câmara de ozônio foi o que apresentou menores mudanças nas propriedades mecânicas e no consumo no teor de 6PPD. De acordo com a literatura, somente amostras tensionadas ou alongadas podem ser afetadas pelo ozônio.

O envelhecimento de forma estática não possui o efeito potencial que a forma dinâmica (cíclica por flexão) pode apresentar, porém ainda assim, indica qual é o envelhecimento que causa maior dano ao elastômero.

7 PROPOSTA PARA CONTINUAÇÃO DO ESTUDO

Dentro do tema elastômeros vários antioxidantes já foram estudados como as p-fenilenodiaminas e o TMQ (2,2,4-trimetilquinolina oligomerizada).

Como foi concluído no presente estudo, o TMQ contribui para uma proteção satisfatória em combinação com o 6PPD. Porém, uma nova proposta de estudo é eliminar o TMQ, aumentar a quantidade de 6PPD e adicionar a cera micro cristalina. Posteriormente, realizar ensaios com corpos de prova de tração e rasgamento, tensionadas em forma de “looped”, nos envelhecimentos termo-oxidativos, ozônio, fotoquímico e natural e posteriormente submetê-los ao envelhecimento cíclico em câmara com múltiplas condições: UV, ozônio, temperatura e umidade.

Outra proposta é eliminar o TMQ e adicionar diferentes quantidades de lignina em combinação ao 6PPD e realizar ensaios com corpos de prova de tração e rasgamento, tensionadas em forma de “looped”, nos envelhecimentos termo-oxidativos, ozônio, fotoquímico e natural e posteriormente submetê-los ao envelhecimento cíclico em câmara com múltiplas condições: UV, ozônio, temperatura e umidade.

8 REFERÊNCIAS

- [1] E. SILVA, Avaliação do sistema misto de cura peróxido-enzofre em compostos de borracha à base de borracha natural e polibutadieno, Universidade Feevale, São Paulo, p.1 a 62, 2011.
- [2] E. C. da ROCHA, V. M. HAMMEL, N. J. PIEROZAN, Tecnologia de Transformações dos Elastômeros. SENAI CETEPO, 2º Ed., p. 1 a 69, 2003.
- [3] E. C. GRISON, Borracha e seus aditivos, Componentes, influências e segredos, 1ª ed., 2010.
- [4] V. M. LOVISON, K. S. BRITO, Metodologia e Ensaio Básicos na Indústria da Borracha, 2008.
- [5] A. A. YEHIA, W. D. KHALIFA, N. A. GHANEM, Compounding and testing of weather resistant rubber – I. *European Polymer Journal*, v.7, p.549-557, 1971.
- [6] E. B. RODRIGUES, Estudo da estabilidade das propriedades mecânicas e químicas de compostos de borracha vulcanizados com enxofre após envelhecimento térmico e oxidativo, Dissertação de Mestrado em Engenharia, Universidade de São Paulo, 2010.
- [7] R. F. OHM, The Vanderbilt- Rubber Handbook, R.T. Vanderbilt Company, 1990.
- [8] B. J. L. DENG HUANGA, J. M. CASTRO, F. IGNATZ-HOOVERB, Development of a service-simulating, accelerated aging test method for exterior tire rubber compounds I. Cyclic aging. *Polymer Degradation and Stability*, v.74, P. 353-362, 2001.
- [9] ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. Norma Mercosul NBR 224:2000 – Conjunto pneumático – Terminologia, 2000.
- [10] Brazil Tires, acesso em 14 de junho de 2013 no site: <http://www.braziltires.com.br/tudosobrepneus/pneus.html>
- [11] G. J. HAVARIAS, Metodologia para análise de confiabilidade de pneus radiais em frotas de caminhões de longa distância, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2005.
- [12] H. BENDER, K. BERGHUS, H. FRIEMANN, Manual for the Rubber Industry. Bayer, 1993.
- [13] J. I. CUNNEEN, M. R. RUSSEL, Occurrence and Prevention of Changes in the Chemical Structure of Natural Rubber Tire Tread Vulcanizates during Service. *Rubber Chemistry and Technology*, v.43, p.1215-1224, 1970.
- [14] D. J. SCHURING, G. L. HALL, Ambient Temperature Effects on Tire Rolling Loss. *Rubber Chemistry and Technology*, v.54, P.1113-1123, 1981.
- [15] R. FAN, Y. ZHANG, C. HUANG, Y. FAN, Y. K. SUN, Effect of Crosslink Structures on Dynamic Mechanical Properties of Natural Rubber Vulcanizates under Different Aging Conditions. *Journal Applied Polymer Science*, v.81, p.710-718, 2001.
- [16] V. M. e N. PIEROZAN, Tecnologia de Transformações dos Elastômeros. SENAI CETEPO, 2ª Edição, 2003.
- [17] S. CANEVAROLO, Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros, 1 ed., P.183, 2002.
- [18] L.N. CARLI, A. ZANCHET, R. S. MAULER, M. GIOVANELA, R. BRANDALISE, J. S. CRESPO, Characterization of natural rubber nanocomposites filled with organoclay as a substitute for silica obtained by the conventional two-roll mill method. *Applied Clay Science*, v.52, p. 56-61, 2011.
- [19] V. J. GARBIM, Borracha Natural: Características, Compostos e Aplicações, Elastotec Indústria e Comércio de Artefatos de Borracha LTDA, p.25.
- [20] M. J. L. CAETANO, Ciência e Tecnologia da Borracha, <http://www.ctb.com.pt>, acesso em 09/05/14.

- [21] T. C. J. ROCHA, B. G. SOARES, F. M. COUTINHO, Efeito de Doadores de Elétrons na Polimerização de Butadieno com Catalisadores à Base de Neodímio. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, **v.15**, p.45, 2005.
- [22] D. S. S. NUNES, I. L. MELLO, Principais Aspectos da Polimerização do 1,3-Butadieno. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, **v.13**, p.296-305, 2005.
- [23] R. C. NUNES, A. F. ALCANTARA, L. L. Y. VISCONTE, Misturas BR/SBR: propriedades mecânicas em função do modo de preparo. **v.14**, p.279-282, 2004.
- [24] B. G. SIQUEIRA, L. L. Y. VISCONTI, R. C. NUNES, Propriedades mecânicas e resistência à chama de composições SBR/negro de fumo/ hidróxido de alumínio. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **v.11**, p.89-93, 2001.
- [25] D. F. C. JUNGER, Análise térmica de misturas de borracha natural e polibutadieno: efeitos da razão elastomérica e da incorporação dos aditivos, IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, 2007.
- [26] R. M. B. MORENO, L. H. C. MATTOSO, Monitoramento e avaliação da borracha natural crua utilizando a técnica de análise térmica dinâmico-mecânica. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, **v.16**, p.235-238, 2006.
- [27] M. A. DE PAOLI, Degradação e Estabilização de polímeros. Artliber Editora, 2008.
- [28] S. ITAMI. Sistemas de Vulcanização para Elastômeros por Enxofre, Cetepo Senai, p.50, 2008.
- [29] B. MOLÉCULAS. Site: http://polimerosdedicao.blogspot.com.br/2013_04_01_archive.html, acesso em 09/07/13
- [30] A. C. C. PERES, L. M. A. LOPES, L. L. Y. VISCONTI, R. C. R. NUNES, Uso de DSC na determinação de parâmetros de vulcanização de látex de borracha natural, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **v.16**, p.61-65, 2006.
- [31] R. N. DATTA, Rubber Curing Systems. Rapra Technology LTD, **v. 12**, P.150, 2001.
- [32] E. B. MANO, Serie Macromoleculas, IMA Publicações, 1987.
- [33] C. J. ALVES, Desenvolvimento de metodologia de ensaios para avaliação comparativa do envelhecimento de borrachas nitrílicas expostas à diversas condições de temperatura e ambiente. Tese de Mestre em Eng. Mecânica., USP, São Paulo, 2005.
- [34] M. NARATHICHAT, K. SAHAKARO, C. NAKASON, Assessment Degradation of Natural Rubber by Moving Die Processability Test and FTIR spectrosopy. *Journal of Applied Polymer Science*, p.1702-1709, 2009.
- [35] A. G. VEITH, R. L. EVANS, Effect of atmospheric pressure on ozone cracking of rubber. *Polymer Testing*, **v.1**, p.27-38, 1980
- [36] C. K. RADHAKRISHNAN, R. ALEX, G. UNNIKRISHNAN, Thermal, ozone and gamma ageing of styrene butadiene rubber and poly(ethylene-co-vinyl acetate) blends. *Polymer Degradation and Stability*, **v.91**, p.902-910, 2006.
- [37] P. BUDRUGEAC, Accelerated thermal ageing of nitrile-butadiene rubber under air pressure. *Polymer Degradation and Stability*, **v.47**, p.129-132, 1995.
- [38] R. W. LAYER, Introduction to Rubber Compounding. In: VANDERBILT, 13^a Ed. Norwalk: Robert F. Ohm, 1990.
- [39] V. A. ESCOCIO, A. F. MARTINS, L. L. Y. VISCONTE, R. C. NUNES, Envelhecimentos de composições de borracha com mica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **v.14**, P.13-16, 2004.
- [40] P. SUPPAN. Principles of Photochemistry, N.22, The Chemical Society, 1972.
- [41] M. J. IVIORAND, Photodegradation of rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, **v.39**, P.537, 1966.

- [42] C. ADAM, J. LACOSTE ; J. LEMAIRE, Photooxidation of polyisoprene. *Polymer Degradation and Stability*, **v.32**, P.51-69, 1991.
- [43] S. YANO, Photo-oxidation of an IR vulcanizate. *Rubber Chemistry and Technology*, **v.54**, P.1, 1981.
- [44] W. HOFMANN, Technology Handbook; Hanser/Gardner. Publications: Cincinnati, 1994.
- [45] M. D. ELLUL. Advanced Elastomer Systems, *Mechanical Fatigue Journal*, **v.1**, P.137-176, 2001.
- [46] T. MURAYAMA, Dynamic mechanical analysis of polymeric material. *Elsevier Scientific Publishing Company*, **v.1**, P.231, 1978.
- [47] P. GHOSH, S. KATARA, P. PATKAR, J. M. CARUTHERS, V. VENKATASUBRAMANIAN, K. A. WALKER, Sulfur Vulcaniation of Natural Rubber for Benzothiazole Accelerated Formulations: From Reactions Mechanisms Rational Kinetic Model. *Rubber Chemistry and Technology*, **v.76**, p. 592-693, 2003.
- [48] M. J. L. CAETANO. A Descoberta da Vulcanização, <http://www.ctb.com.pt>, acesso em 09/05/13.
- [49] K. HILMER, S. SCHELLE, The degradation of elastomers: Oxidative Degradation of Natural Rubber Vulcanizates at Different Elongations and Temperatures II. *Rubber Chemistry on Technology*, **v.32**, p.759, 1959.
- [50] M. S. COKER, G SCOTT, H. A. A. SWEIS, Mechanisms of antioxidant action: sulfur compounds as uninhibitors of mechanochemical degradation of rubber. *Polymer Degradation and Stability*, **v.4**, P.333-341, 1982.
- [51] T. C. ROCHA, J. DUNN, The chemistry and physics of rubber like substances. p. 163, 1963.
- [52] W. L. HAWKINS, Polymer degradation and stabilization. Springer Verlag, **v.8**, p. 528, 1984.
- [53] R. M. C. SANTANA, Engenharia de Materiais, UFRS, <http://www.chasqueweb.ufrgs.br>, acesso em 24.01.14.
- [54] F. GUGUMUS. Oxidation inhibition in organic materials, Journal, CRC Press, **v.1**, p.384, 1990.
- [55] E. M. BARY, T. YMALTY, Effect of some structural parameters on the efficiency of some aromatic amino compounds as antioxidants in rubber. *European Polymer Journal*, **v.9**, p.795-803, 1973.
- [56] B. OHM, H. HERZLICH, Antioxidants improve heat resistance of polymers. *Magazine Rubber & Plastic News*, p.16-20, 2004.
- [57] H. S. DWEIK, G. SCOTT, Mechanisms of Antioxidant Action: Aromatic Nitroxyl Radicals and Their Derived Hydroxylamines as Antifatigue Agents for Natural Rubber. *Rubber Chemistry Technology*, **v.57**, p.743, 1984.
- [58] M. W. SABAA, M. T. MADKOUR, A. A. YASSIN, Polymerization Products of p-Benzoquinone as Bound Antioxidants for SBR. Part II. The Antioxidizing Efficiency. *Polymer Degradation and Stability*, **v.22**, p.205-222, 1988.
- [59] L. A. TORMENTO. Químicos para indústria da borracha, 1ª edição, N.52, setembro, 2010.
- [60] K. CRISTOFOLI, R. N. BRANDALISE, M. ZENI, Photostabilized LDPE Films with UV Absorber and HALS as Protection against the Light for Rosé Sparkling Wine. *Food Processing & Technology*, **v.3**, p.1-7, 2012.
- [61] K. SCHWARZENBACH, Plastics Additives Handbook. 5a Edição, por H. Zweifel, 2001.
- [62] A. G. FERRADINO. Selección de antioxidantes para La vulcanización com peróxido. Una revisión de las aplicaciones elastoméricas, Presentado em El 159 Congreso de La Rubber Division American Chemical society, N.495, 2005.
- [63] U. K. NIYOGI. Polymer Additives and Compounding, Divison of Material Science Shri Ram Institute for Industrial Research 19, University Road, P.1-29, 2007.

- [64] M. H. HAN, S. H. NAM, Reduction of Antidegradants in Vulcanized Rubber: Quantitative Analysis by Gas Chromatography and Its Effect on Crack Resistance *Korea Polymer Journal*, **v.6**, p.281 a 286, 1998.
- [65] F. CATALDO, On the ozone protection of polymers having nonconjugated unsaturation. *Polymer Degradation and Stability*, **v.72**, p.287-296, 2001.
- [66] C. R. PARKS, R. B. SPACHT, Antioxidants in Compounding. *Elastomerics*, P.25 a 34, 1997.
- [67] B. J. L. D.HUANG, J. M. CASTRO, F. IGNATZ-HOOVER, Development of a service-simulating, accelerated aging test method for exterior tire rubber compounds I. Cyclic aging. *polymer Degradation and Stability*, **v.74**, p.353 a 632, 2001.
- [68] ASTM D 624: Standard Test Method for Tear Strength of Conventional Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers, 2012.
- [69] ASTM D 412- Standard test methods for vulcanized rubber and thermoplastic elastomers - tension, 2006.
- [70] ASTM D 3156: Standard Practice for Rubber - Chromatographic Analysis of Antidegradants (Antioxidants, Antiozonants and Stabilizers), 1996z.
- [71] ASTM D 572: Standard Test Method for Rubber - Deterioration by Heat and Oxygen, 2010.
- [72] ASTM G 154: Standard Practice for Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of nonmetallic Materials, 2006.
- [73] ASTM D 1149: Standard Test Method for Rubber Deterioration - Surface Ozone Cracking in a Chamber, 2007.
- [74] ASTM D 3616 - 95: Standard Test Method for Rubber , Raw - Determination of Gel, Swelling Index, and Dilute Solution Viscosity, 2000.
- [75] J. ROYO, Fatigue Testing of Rubber Materials and Articles. *Fatigue Testing of Rubber Materials and Articles*, *Polymer Testing*, **v.11**, p.325 a 344, 1992.
- [76] T. N. RATROUTA, I. A. MAHMOUD, Adequacy of the tensile/elongation test as a quality control criterion for vehicle tires. *Polymer Testing*, **v.25**, p.588 a 596, 2006.
- [77] A. HULME, J. COOPER. Life prediction of polymers for industry, Smithers Rapra, Shawbury Shrewsbury, UK.
- [78] S. KAANG, Y. W. JIN, Y. HUH, W. J. LEE, W. B. IM, A Test Method to Measure Fatigue Crack Growth Rate of Rubbery Materials. *Polymer Testing*, **v.25**, p.347 a 352, 2006.
- [79] W. L. OLIANI, D. F. PARRA, A. B. LUGÃO, UV Stability of HMS-PP (High melt Strength Polypropylene) obtained by Radiation Process. *Radiation Physics and Chemistry*, **v.79**, p.383 a 387, 2010.
- [80] EMBRAPA UVA E VINHO. Estação Agroclimática da Embrapa, Bento Gonçalves, <http://www.cnpuv.embrapa.br/prodserv/meteorologia/bento-mensais.html>. Acesso em 26/03/14.
- [81] S. VARGHESE, B. KURIAKOSE, S. THOMAS, Short Sisal Fibre Reinforced Natural Rubber Composites: High-Energy Radiation, Thermal and Ozone Degradation. *Polymer Degradation and Stability*, **v.44**, p.55 a 61, 1994.
- [82] N. M. MATHEW, S. K. DE, Thermo-Oxidative Ageing and its Effect on the Network Structure and Fracture Mode of Natural Rubber Vulcanizates. *Polymer*, **v.24**, p.1042 a 1054, 1983.
- [83] X. F. L.DOUMINGE, J. BERNARD, S. MALLARINO, Extrinsic Fluorescence as a Sensitive Method for Studying Photo-Degradation of High Density Polyethylene Correlated with Mechanical Stresses. *Current Applied Physics.*, **v.13**, p.1751 a 1757, 2013.

- [84] H. NABIL, H. ISMAIL, A. R. AZURA, Optimisation of accelerators and vulcanising systems on thermal stability of natural rubber/recycled ethylene-propylene-diene monomer blends. *Materials and Design*, **v.53**, p.651-661, 2014.
- [85] C. H. CHEN, J. L. KOENING, J. R. SHELTON, E. A. COLLINS, Long Chain Branching in Natural hevea Rubber: Determination By Gel Permeation Chromatography. *Rubber Chemistry and Technology*, **v.54**, p.734, 1981.
- [86] S. S. CHOI, Influence of Thermal Aging on Change of Crosslink Density and Deformation of Natural Rubber Vulcanizates. *Korean Chemical Society*, **v.21**, p.628, 2000.
- [87] M. W. SABAA, T. M. MADKOUR, A. A. YASSIN, Polymerization Products of p-Benzoquinone as Bound Antioxidants for SBR. part II - The Antioxidizing Efficiency. *Polymer Degradation and Stability*, **v.22**, p.205 a 222, 1988.
- [88] L. H. SPERLING, Introduction to physical Polymer Science. *John Wiley & Sons*, 4 ed., p. 845, 2006,
- [89] K. P. MENARD, Dynamic Mechanical Analysis - A Practical Introduction. 2 ed., p. 240, 2008.
- [90] L. N. CARLI, O. BIANCHI, R. S. MAULER, J. S. CRESPO, Accelerated Aging of Elastomeric Composites With Vulcanized Ground Scraps. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010.
- [91] A. GREGOROVÁ, B. KOSIKOVÁ, R. MORAVČÍK, Stabilization effect of Lignin in Natural Rubber. *Polymer Degradation and Stability*, **v.91**, p. 229-233, 2006.
- [92] M. R. O. ANJOS, Avaliação de Borrachas SBR utilizadas em solas de calçados de uso da Marinha do Brasil, Tese de Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de materiais, UFRJ, Rio de Janeiro, 2007.
- [93] Y. J. DAPPE, J. I. MARTNÉZ, Effect of van der Waals forces on the stacking of coronenes encapsulated in a single-wall carbon nanotube and manybody excitation spectrum. *Carbon*, **v.54**, p.113-123, 2013.

9 ANEXOS

9.1 Gráficos de envelhecimento acelerado termo-oxidativo em estufa.

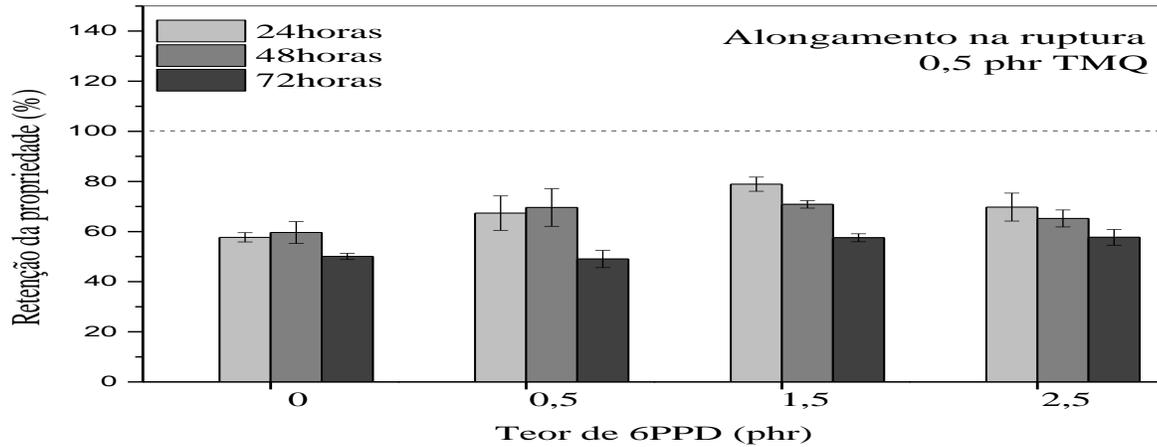


Figura 21. Alongamento na ruptura no envelhecimento termo-oxidativo em estufa utilizando 0,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores 6PPD.

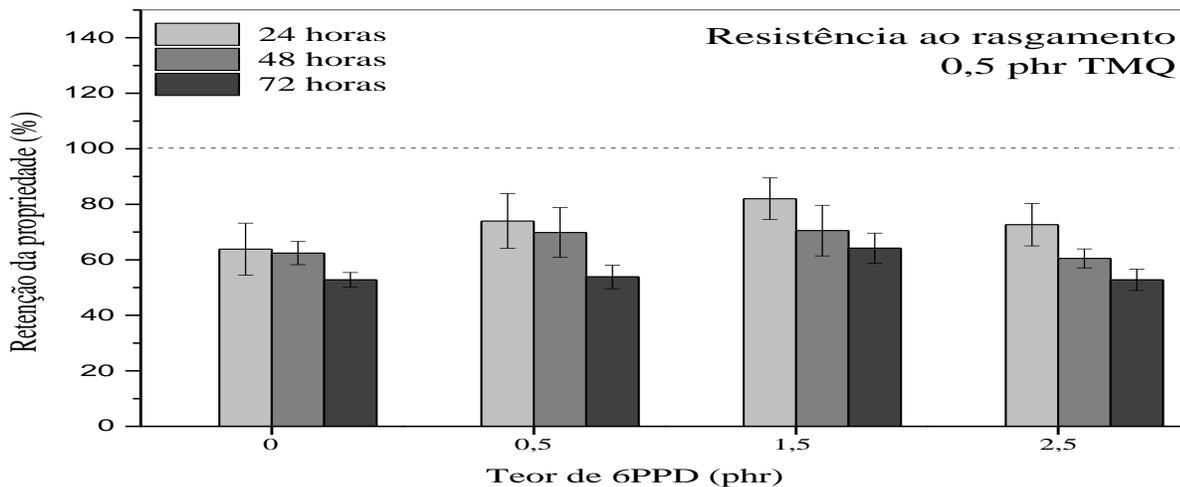


Figura 22. Resistência ao rasgamento no envelhecimento termo-oxidativo em estufa utilizando 0,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

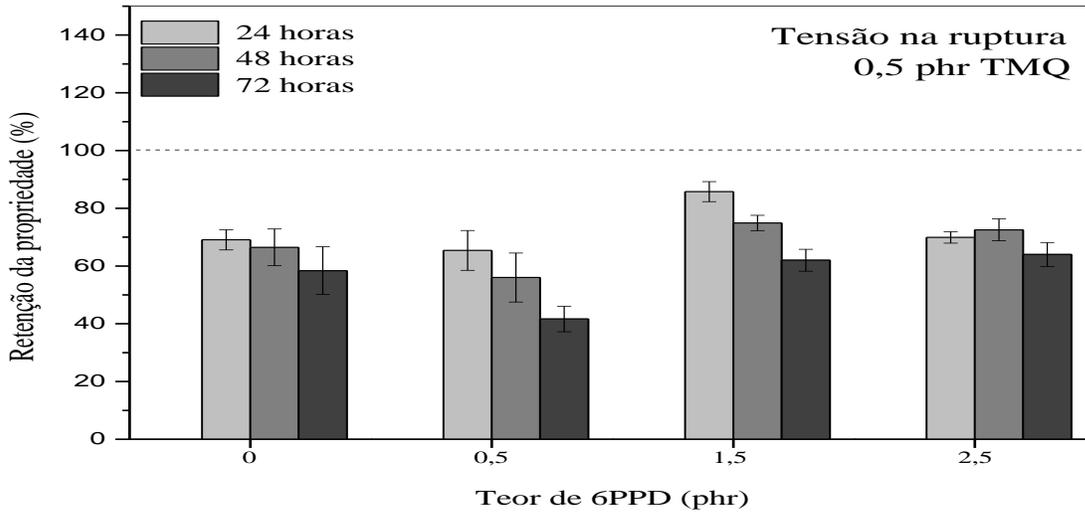


Figura 23. Tensão na ruptura no envelhecimento termo-oxidativo estufa utilizando 0,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

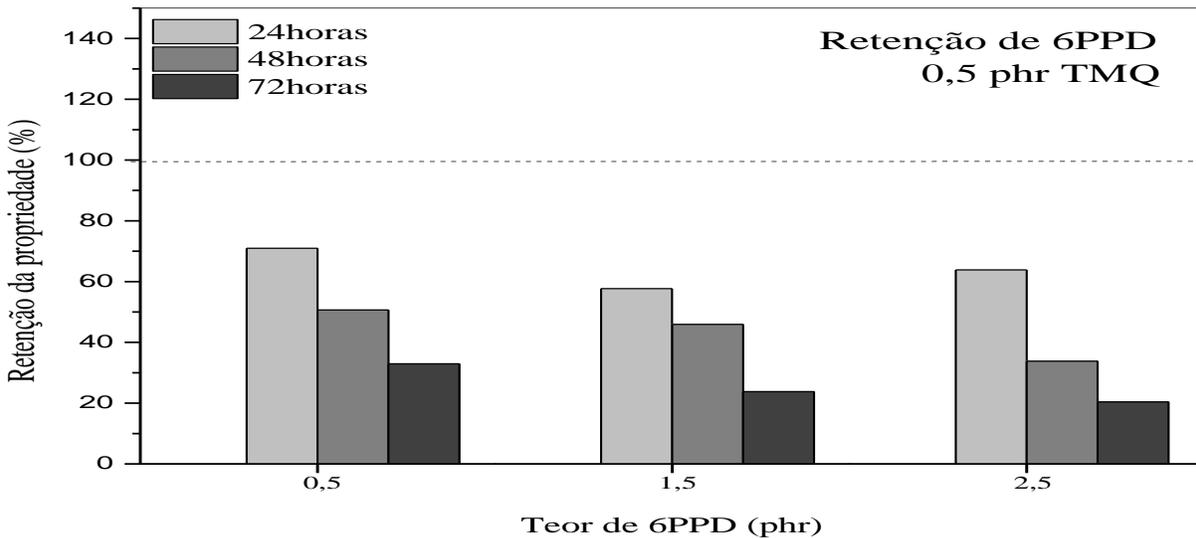


Figura 24. Retenção de 6PPD no envelhecimento termo-oxidativo em estufa utilizando 0,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

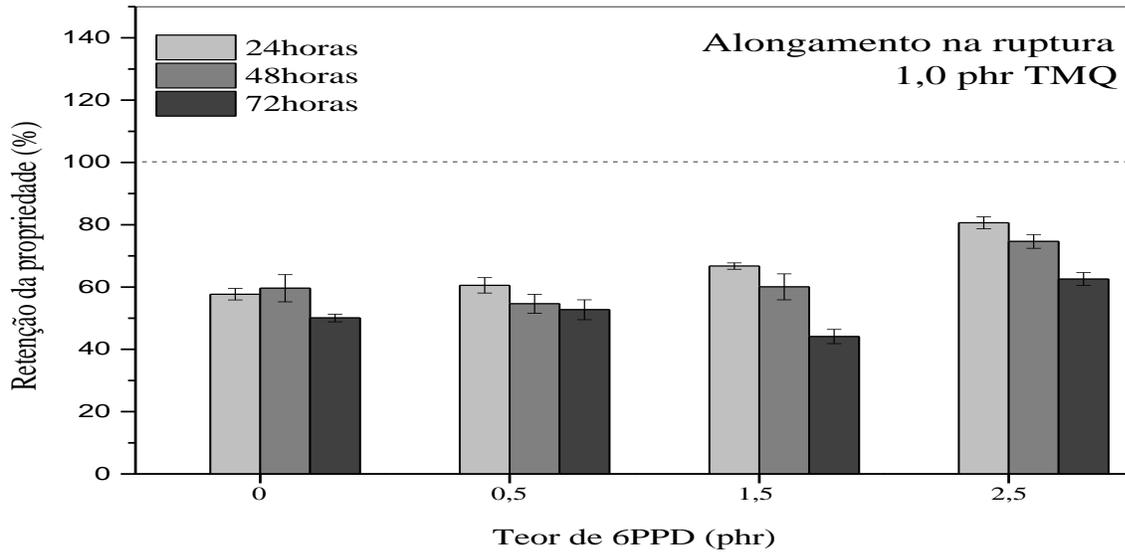


Figura 25. Alongamento na ruptura para o envelhecimento termo-oxidativo estufa utilizando 1,0 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

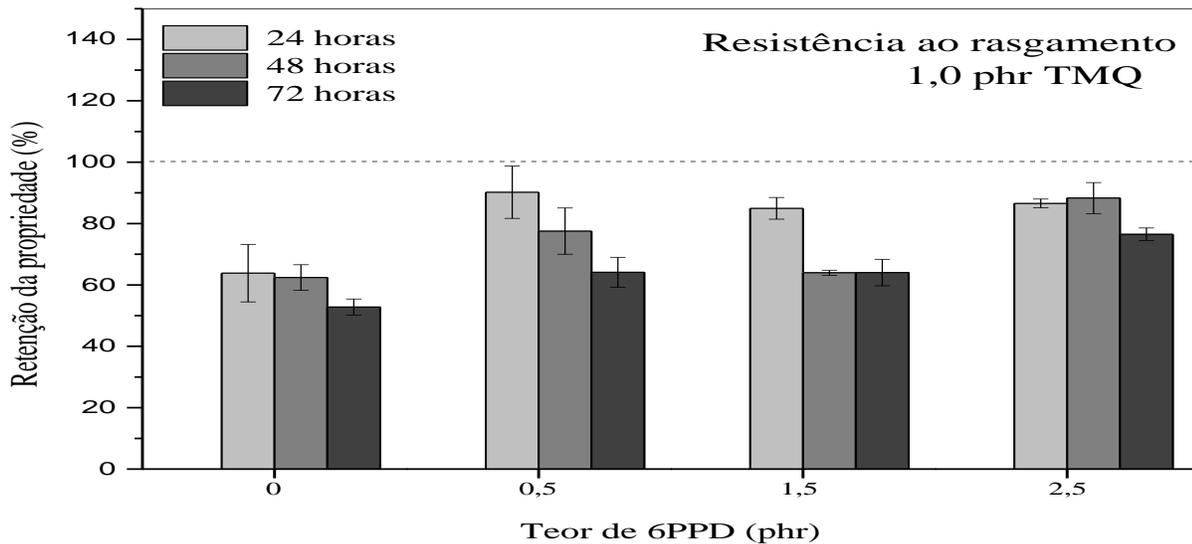


Figura 26. Resistência ao rasgamento para o envelhecimento termo-oxidativo estufa utilizando 1,0 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

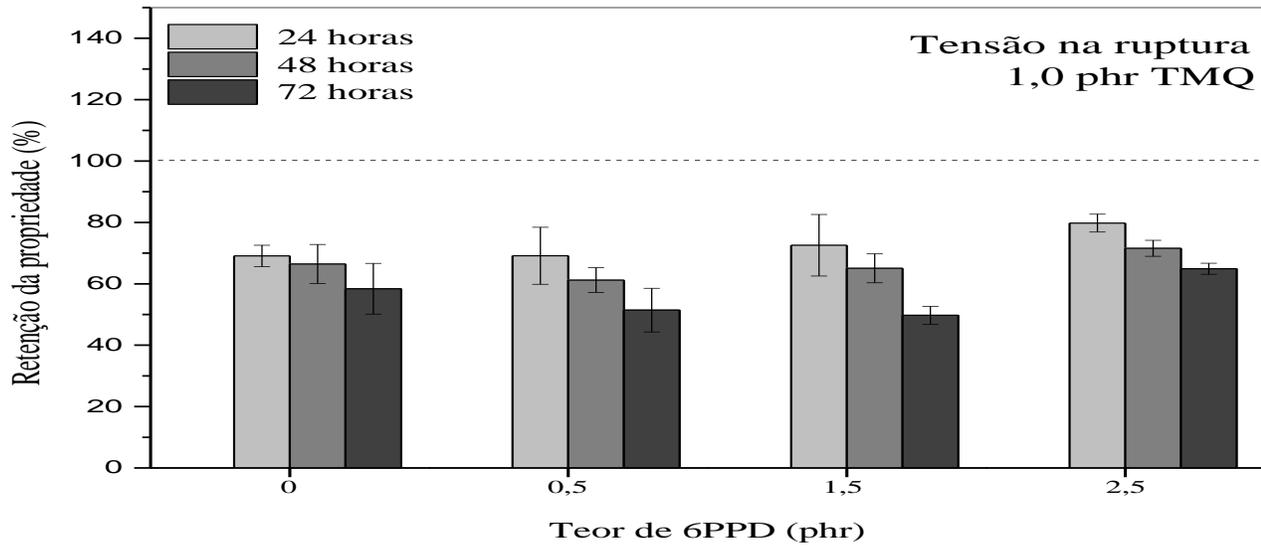


Figura 27. Tensão na ruptura para o envelhecimento termo-oxidativo estufa utilizando 1,0 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

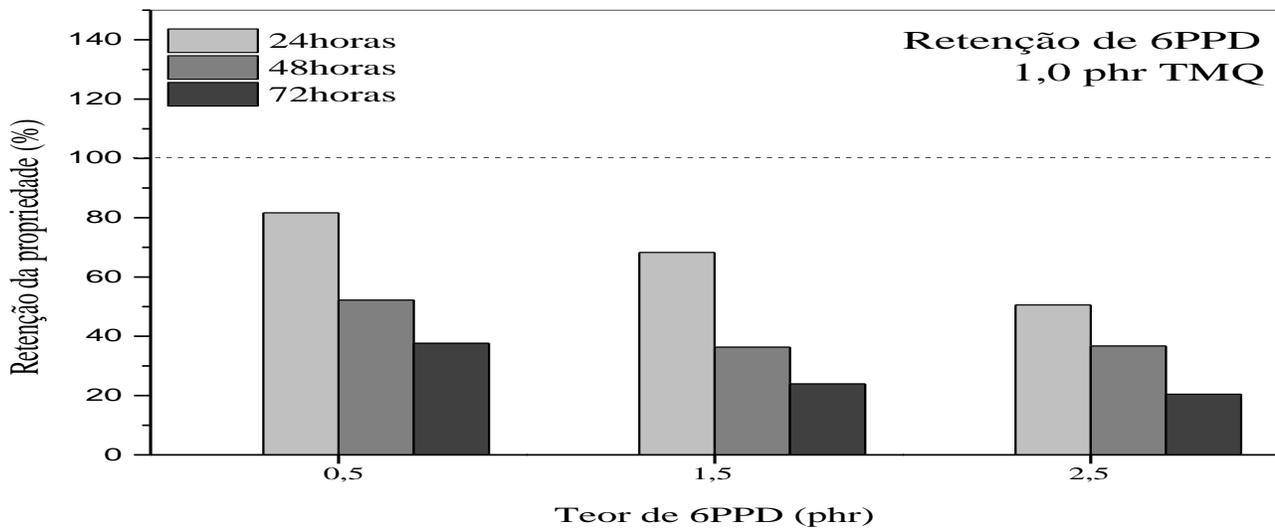


Figura 28. Retenção de 6PPD para o envelhecimento termo-oxidativo estufa utilizando 1,0 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

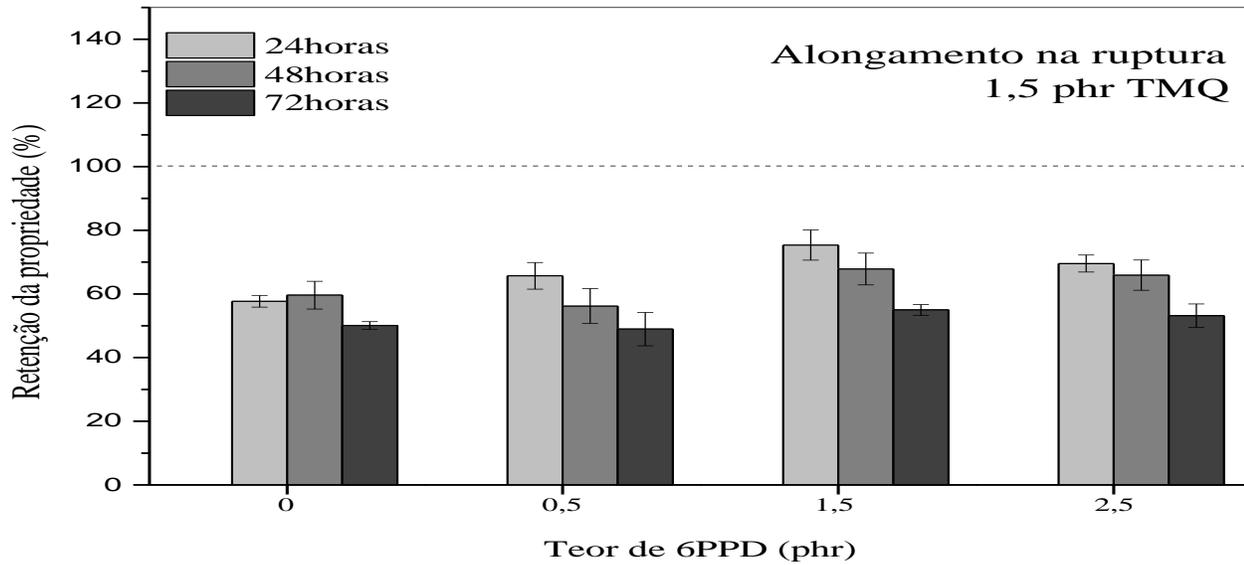


Figura 29. Alongamento na ruptura para o envelhecimento termo-oxidativo em estufa utilizando 1,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

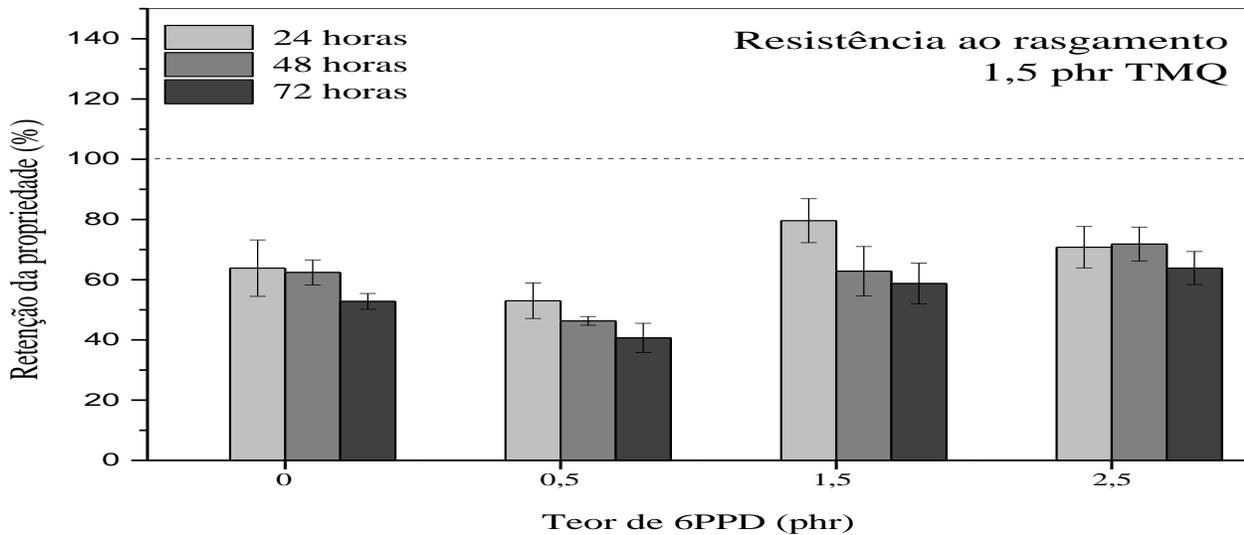


Figura 30. Resistência ao rasgamento para o envelhecimento termo-oxidativo em estufa utilizando 1,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

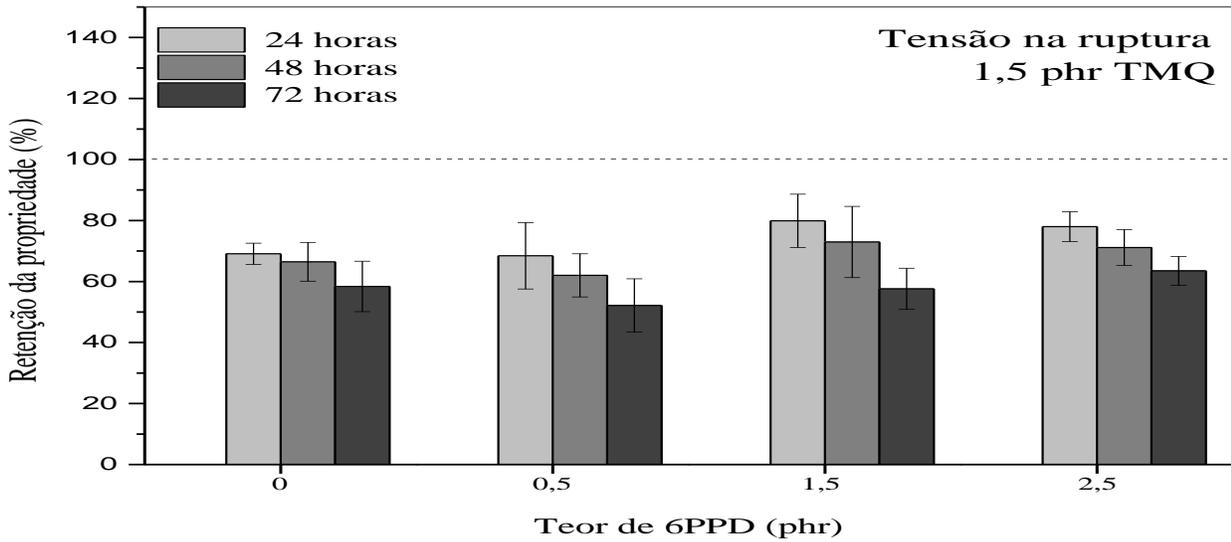


Figura 31. Tensão na ruptura para o envelhecimento termo-oxidativo estufa utilizando 1,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

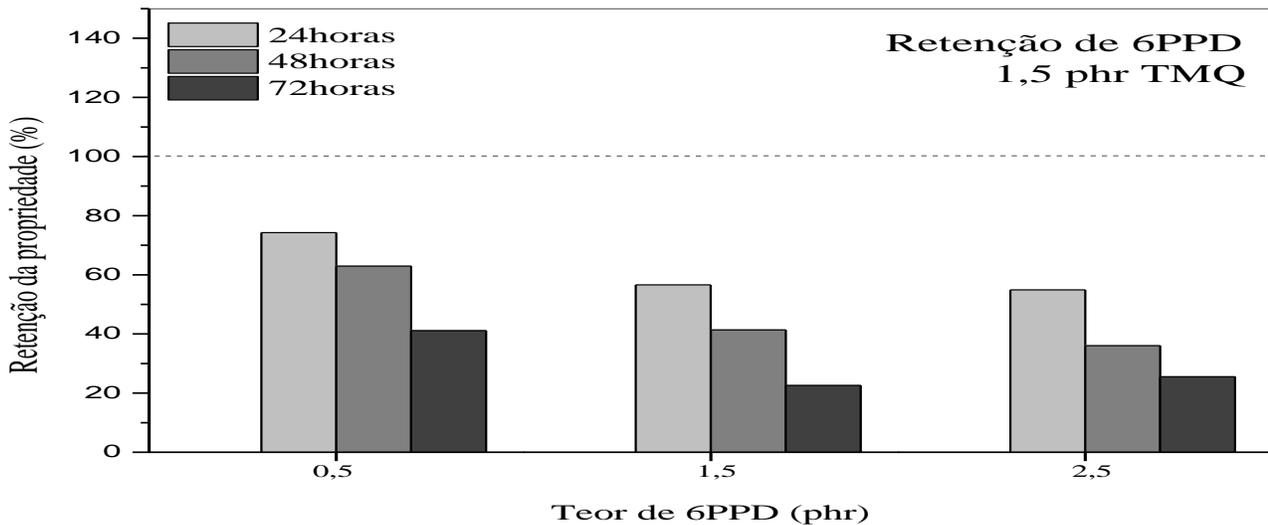


Figura 32. Retenção de 6PPD para o envelhecimento termo-oxidativo estufa utilizando 1,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

9.2 Gráficos de envelhecimento fotoquímico em câmara de UV.

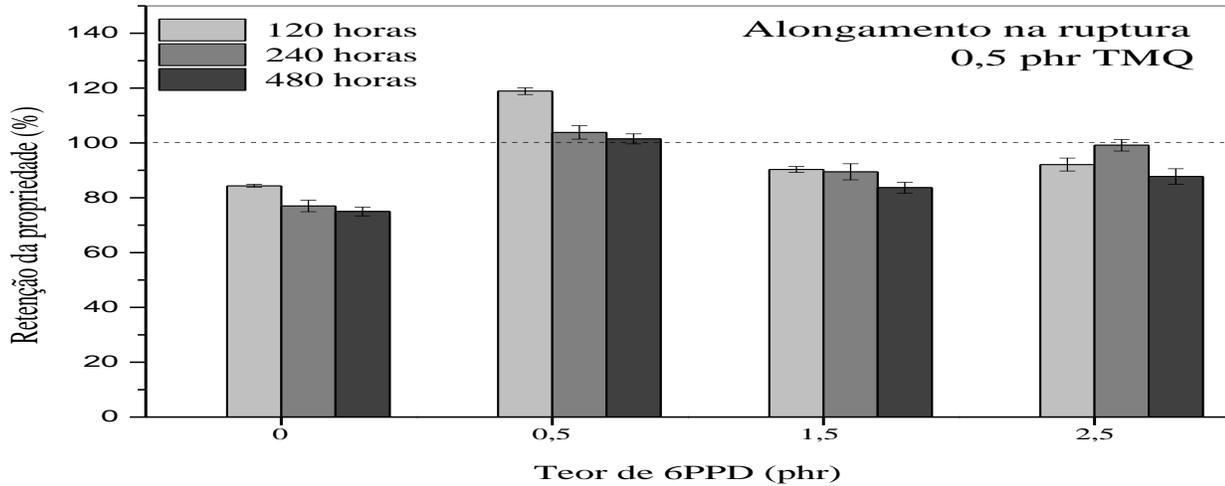


Figura 33. Alongamento na ruptura para o envelhecimento fotoquímico utilizando 0,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

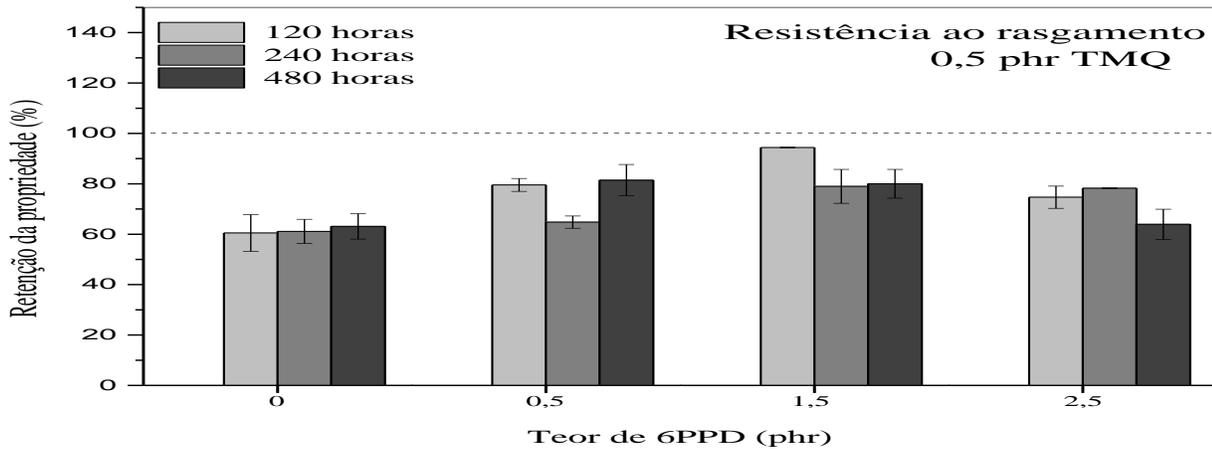


Figura 34. Resistência ao rasgamento para o envelhecimento fotoquímico utilizando 0,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

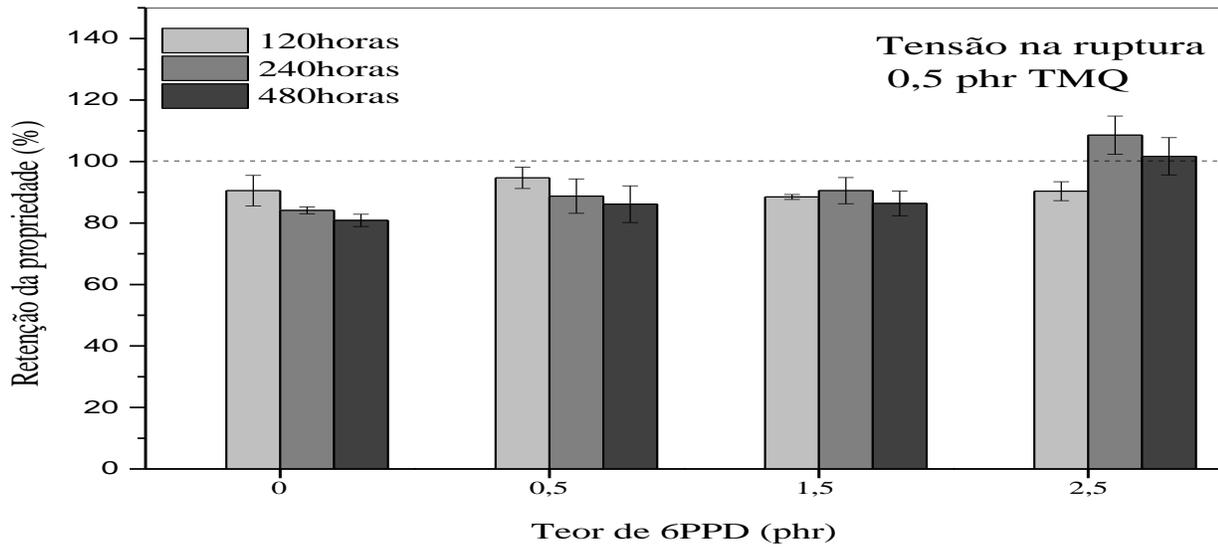


Figura 35. Tensão na ruptura para o envelhecimento fotoquímico utilizando 0,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

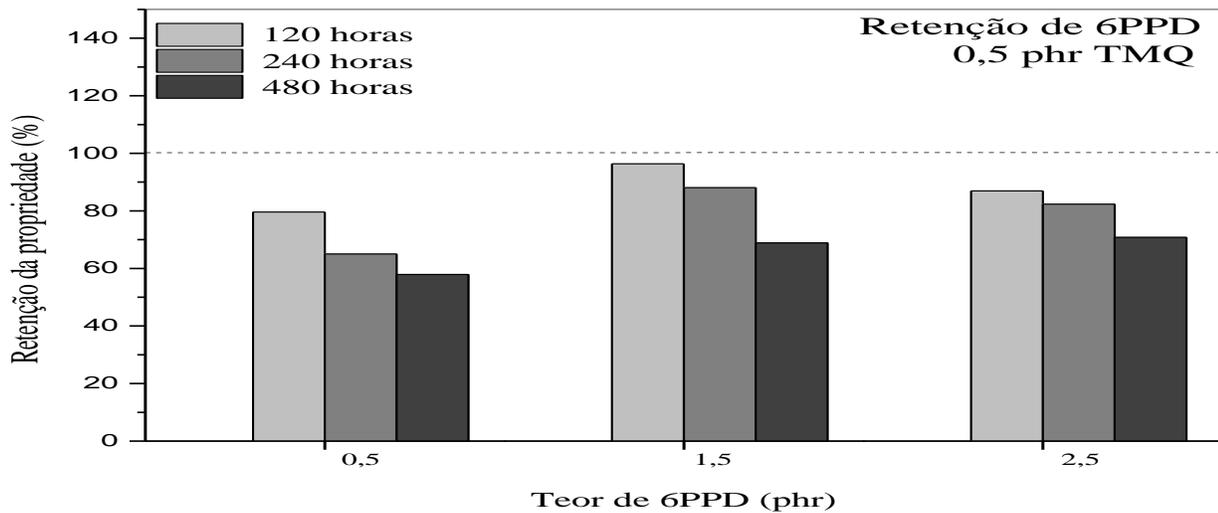


Figura 36. Retenção de 6PPD para o envelhecimento fotoquímico utilizando 0,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

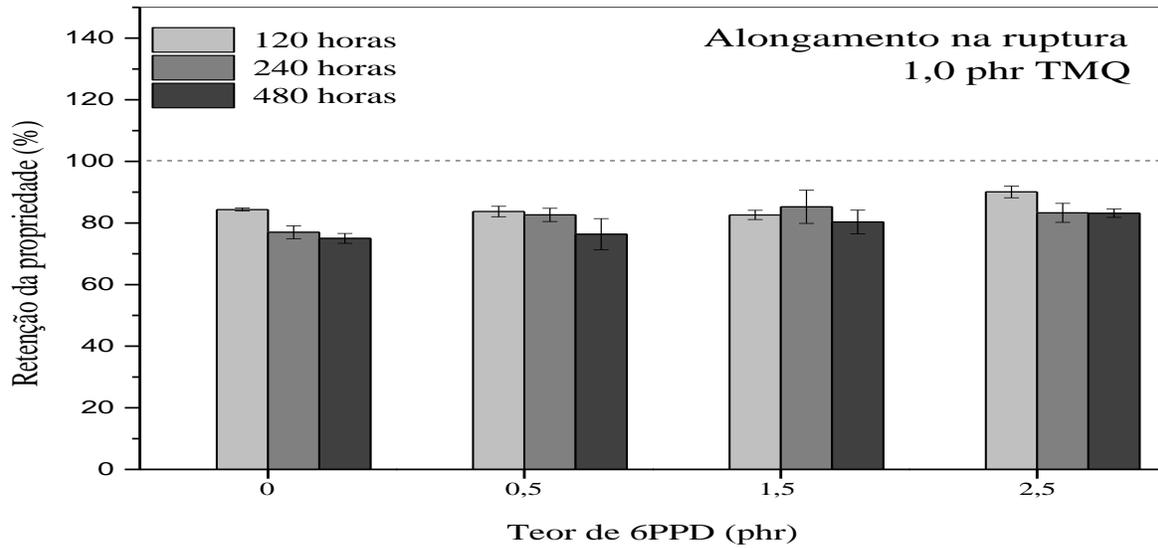


Figura 37. Alongamento na ruptura para o envelhecimento fotoquímico utilizando 1,0 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

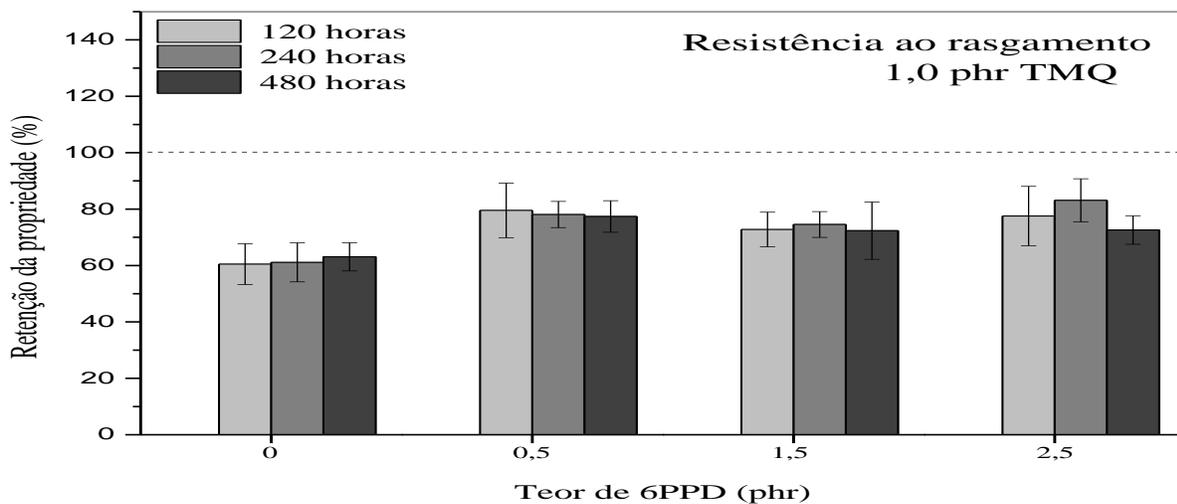


Figura 38. Resistência ao rasgamento para o envelhecimento fotoquímico utilizando 1,0 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

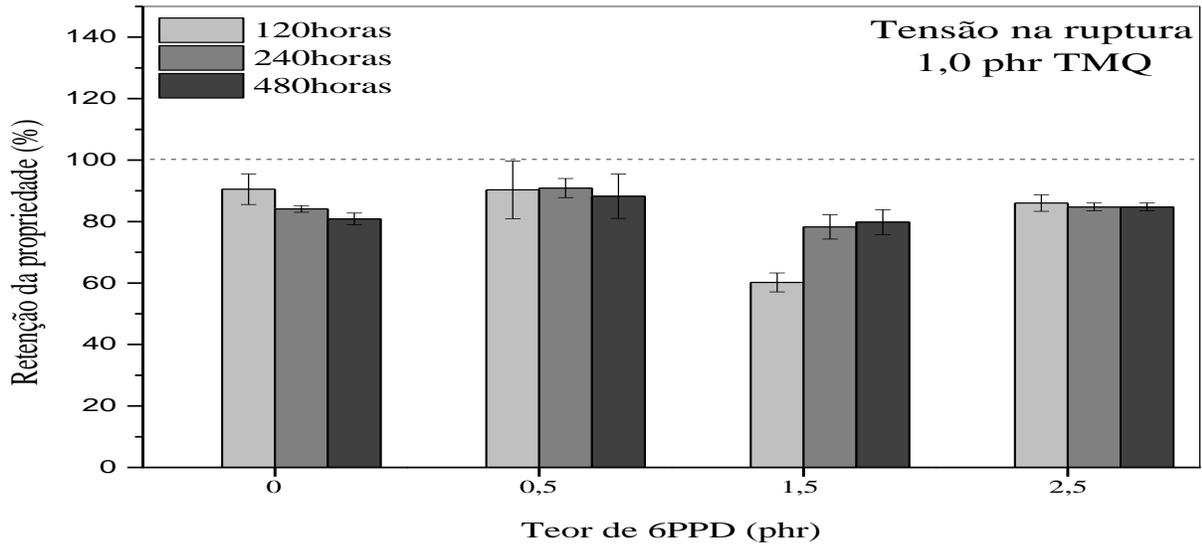


Figura 39. Tensão na ruptura para o envelhecimento fotoquímico utilizando 1,0 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

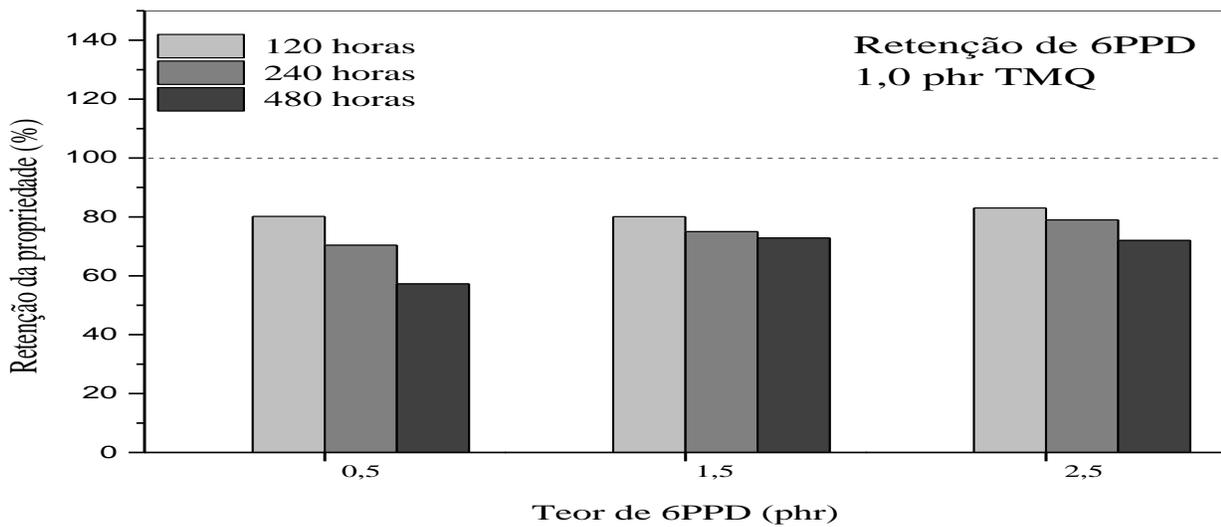


Figura 40. Retenção de 6PPD para o envelhecimento fotoquímico utilizando 1,0 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

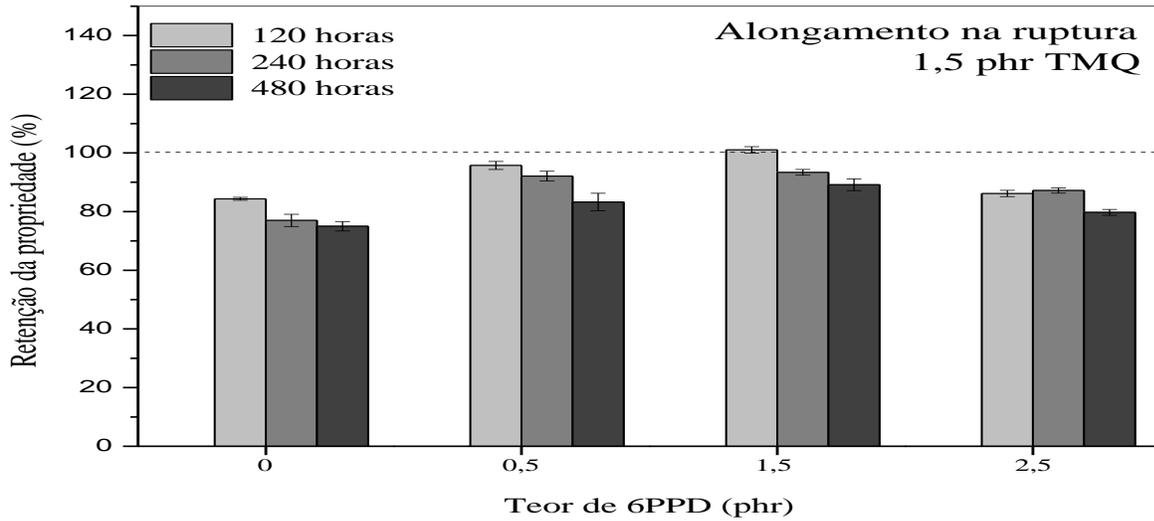


Figura 41. Alongamento na ruptura para o envelhecimento fotoquímico utilizando 1,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

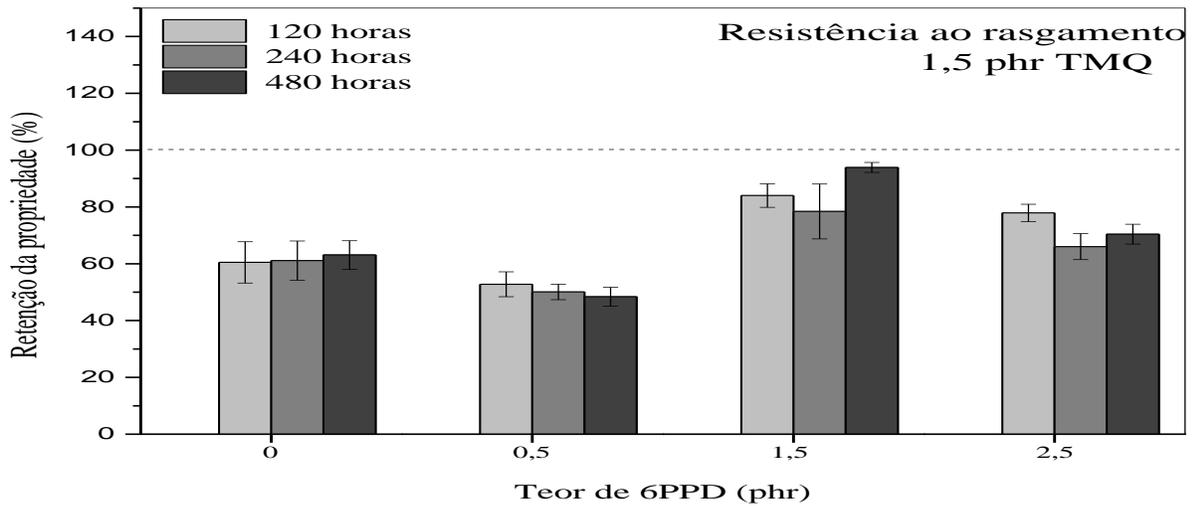


Figura 42. Resistência ao rasgamento para o envelhecimento fotoquímico utilizando 1,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

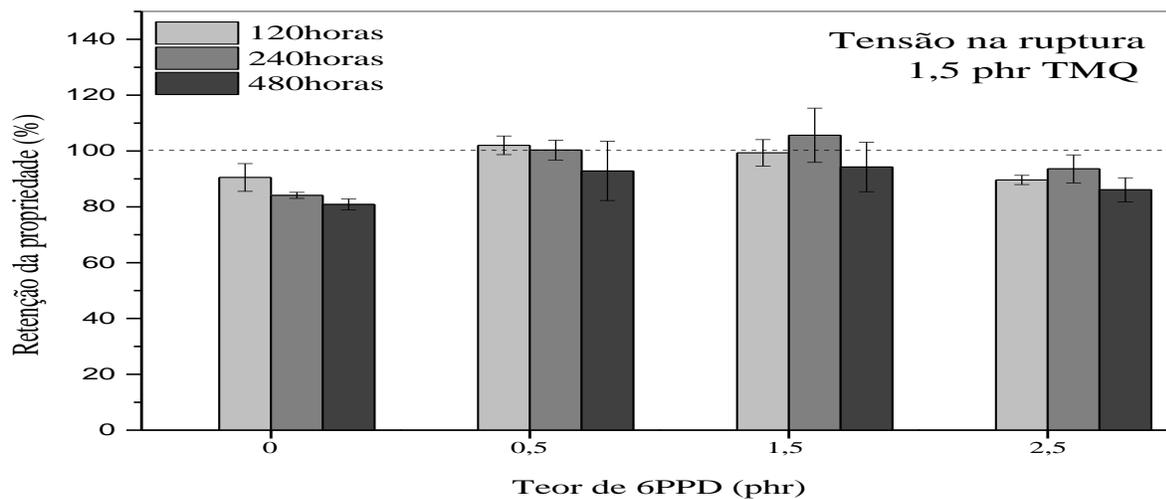


Figura 43. Tensão na ruptura para o envelhecimento fotoquímico utilizando 1,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

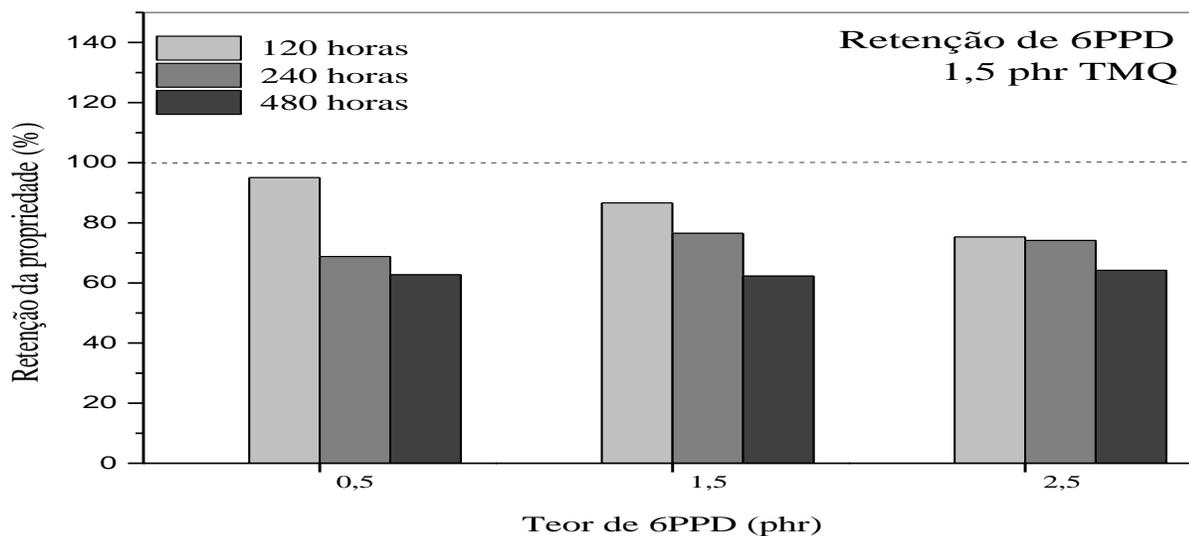


Figura 44. Retenção de 6PPD para o envelhecimento fotoquímico utilizando 1,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

9.3 Gráficos de envelhecimento natural.

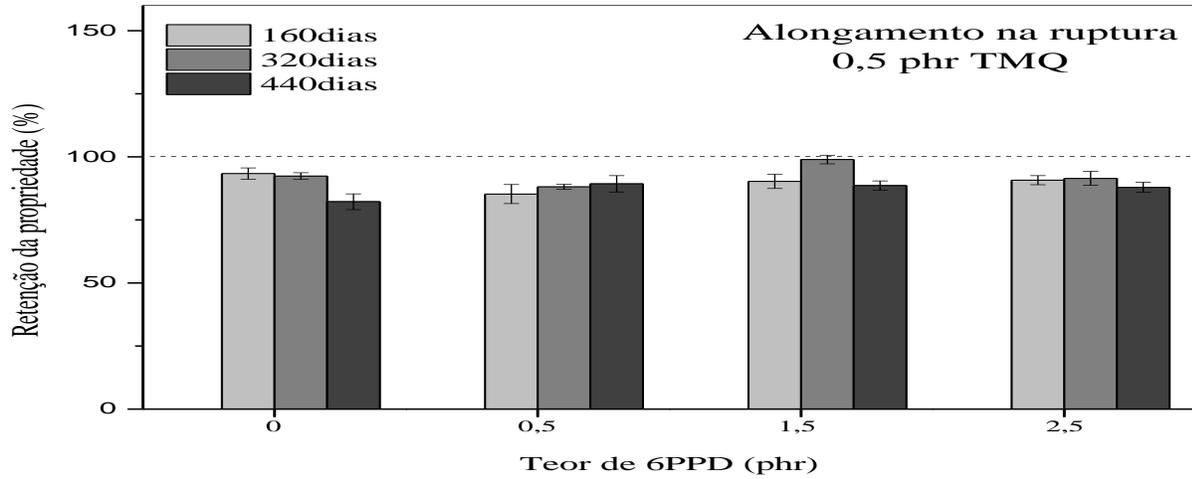


Figura 45. Alongamento na ruptura para o envelhecimento natural utilizando 0,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

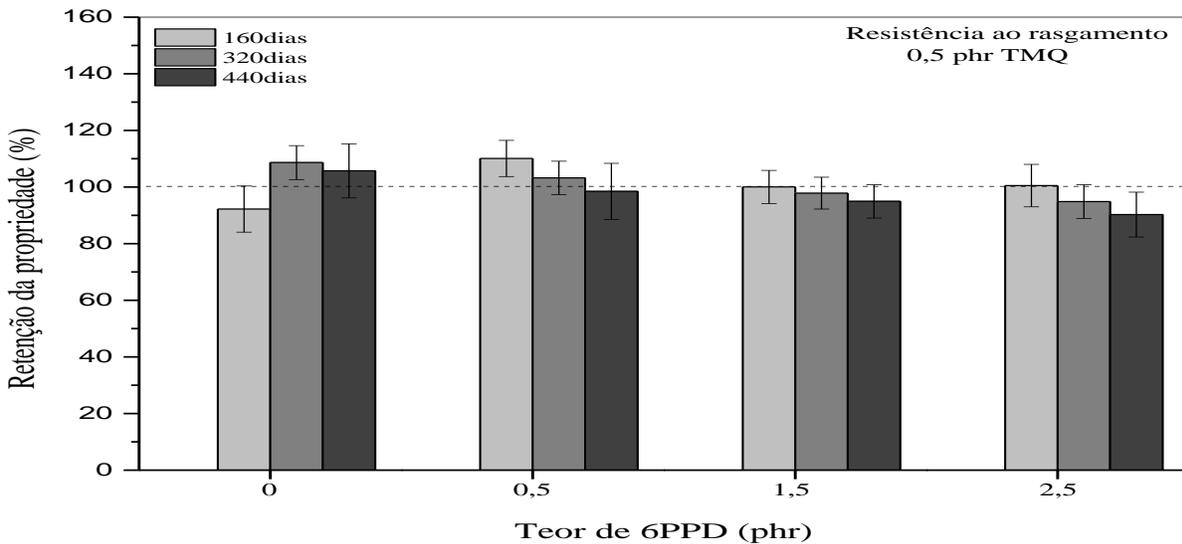


Figura 46. Resistência ao rasgamento para o envelhecimento natural utilizando 0,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

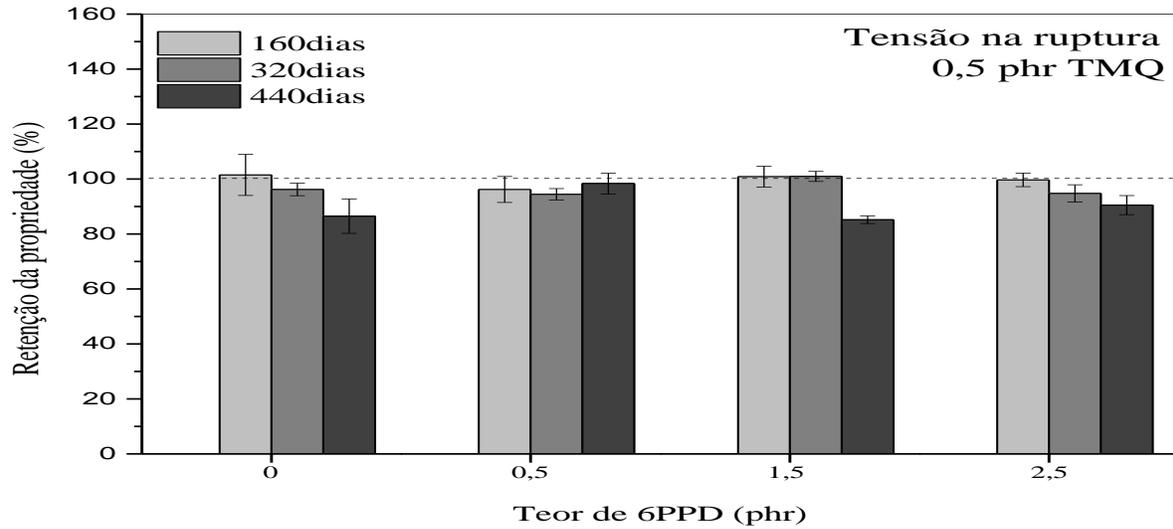


Figura 47. Tensão na ruptura para o envelhecimento natural utilizando 0,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

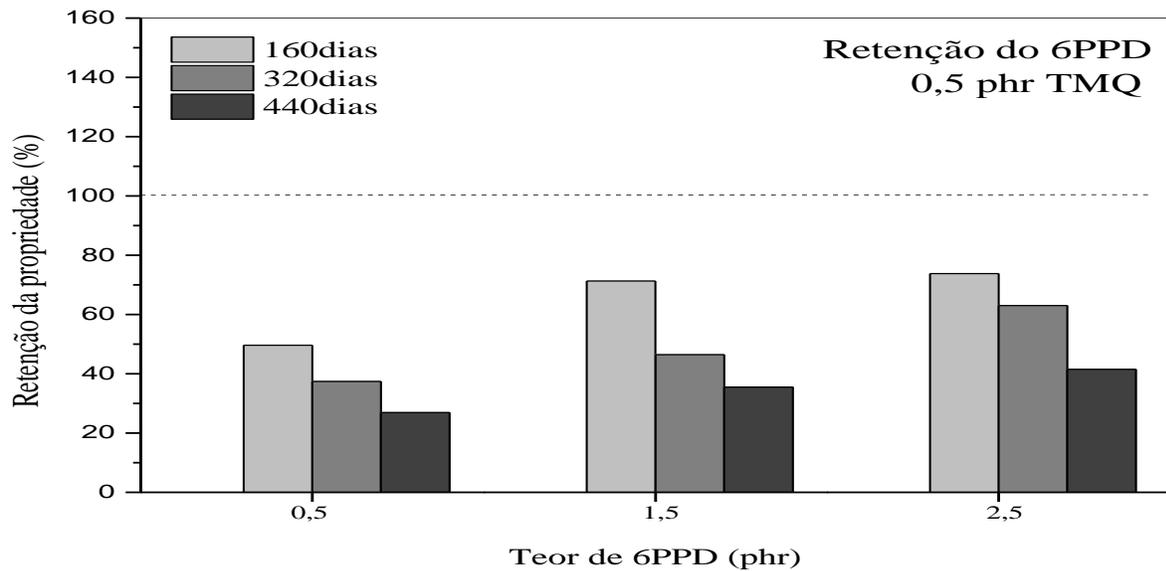


Figura 48. Retenção do 6PPD para o envelhecimento natural utilizando 0,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

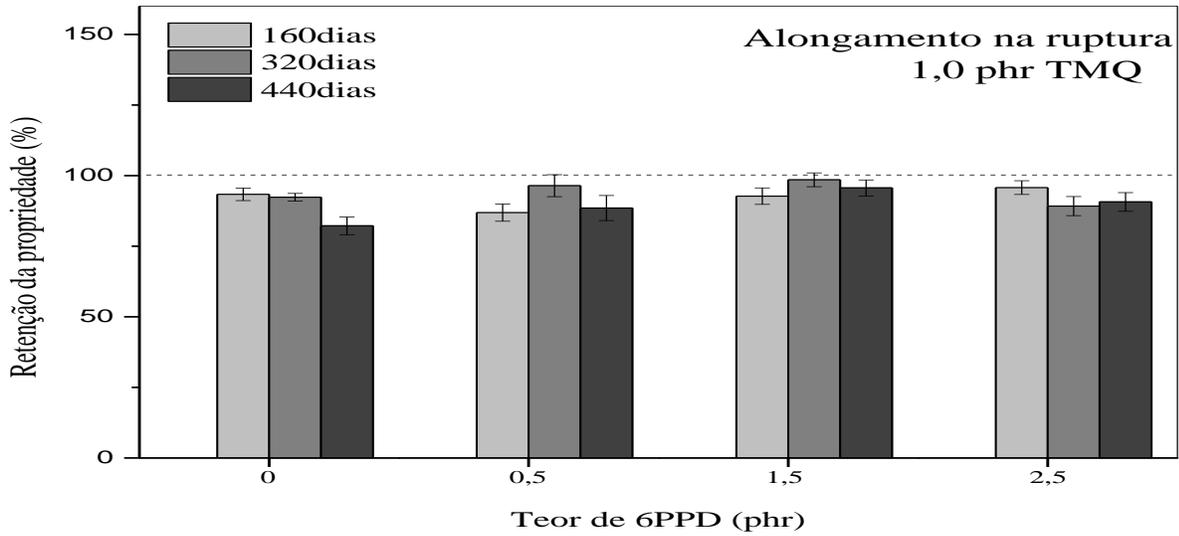


Figura 49. Alongamento na ruptura para o envelhecimento natural utilizando 1,0 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

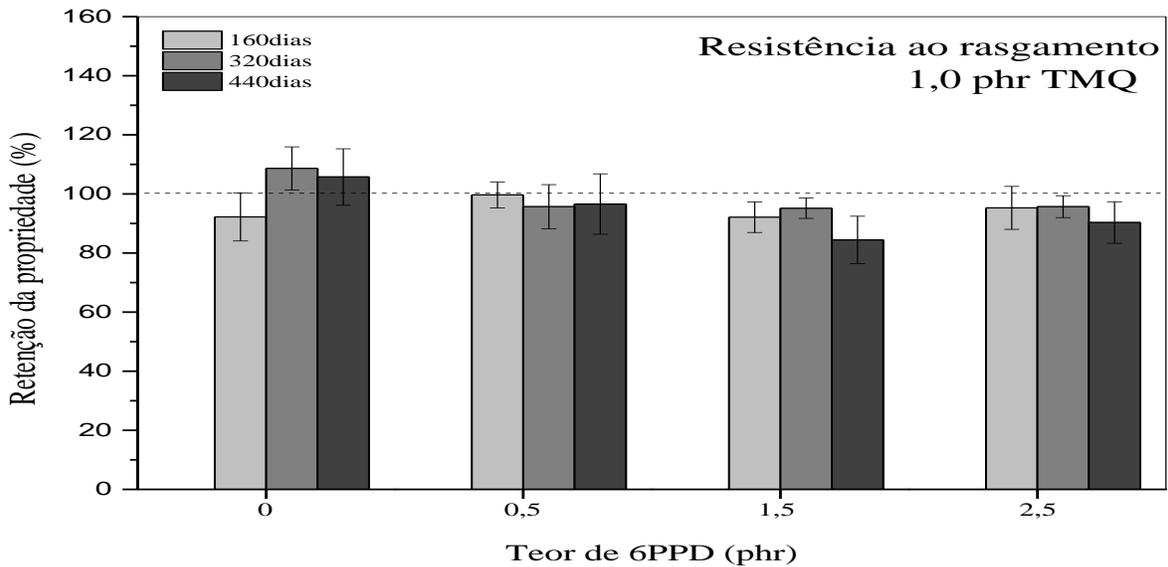


Figura 50. Resistência ao rasgamento para o envelhecimento natural utilizando 1,0 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

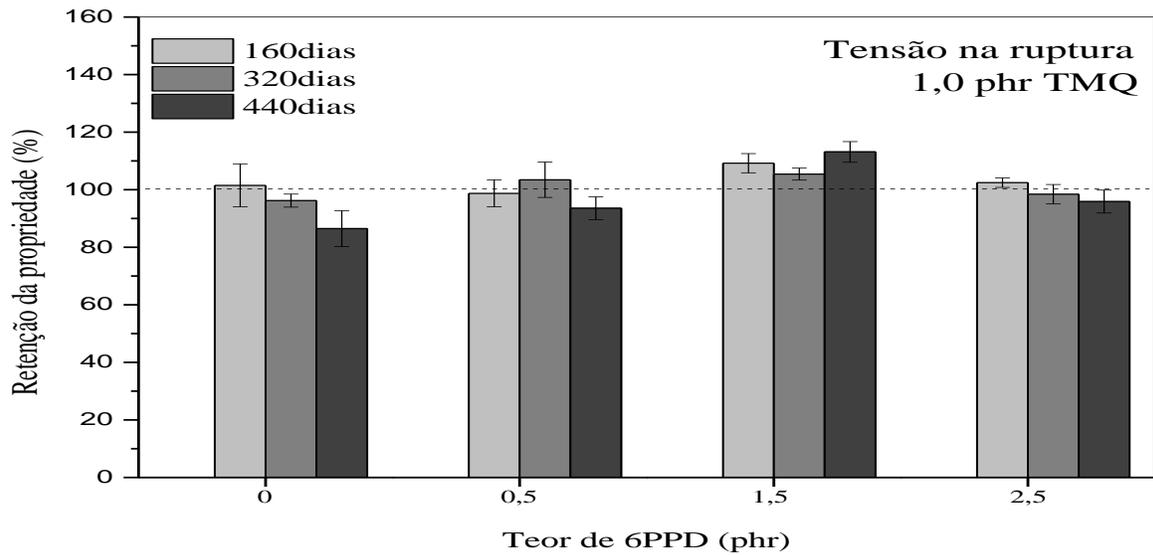


Figura 51. Tensão na ruptura para o envelhecimento natural utilizando 1,0 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

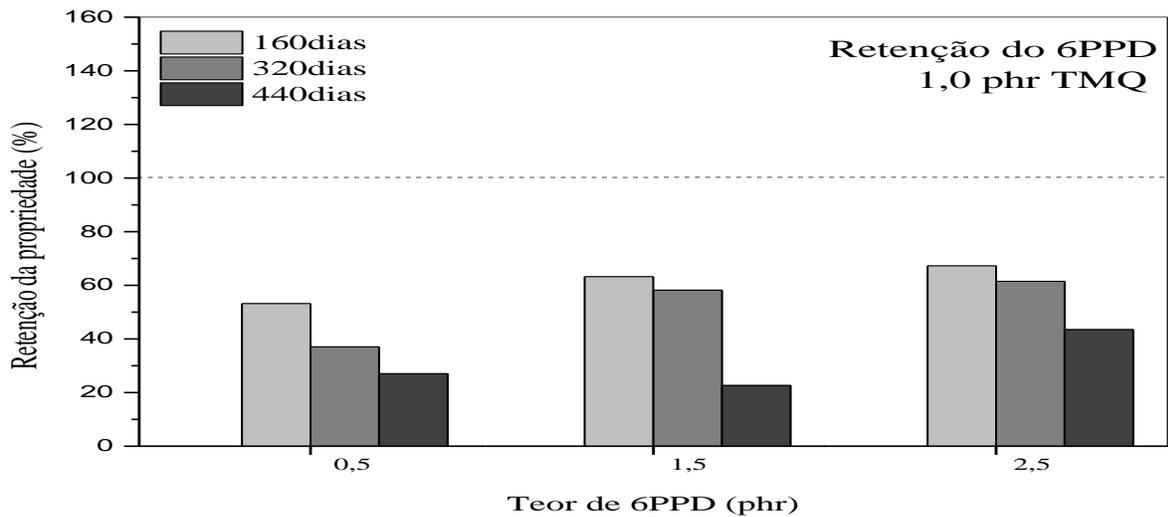


Figura 52. Retenção de 6PPD para o envelhecimento natural 1,0 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

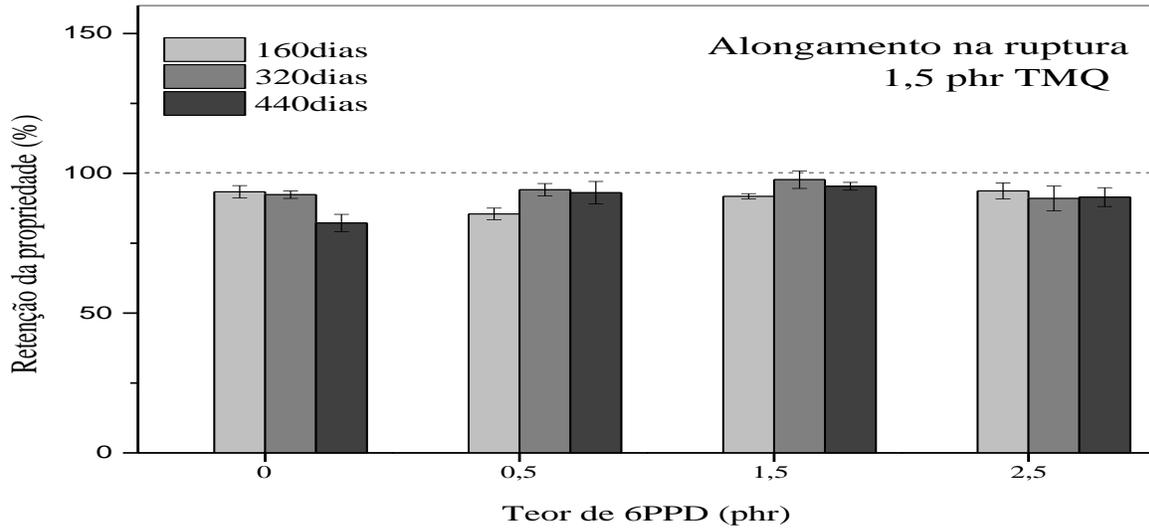


Figura 53. Alongamento na ruptura para o envelhecimento natural utilizando 1,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

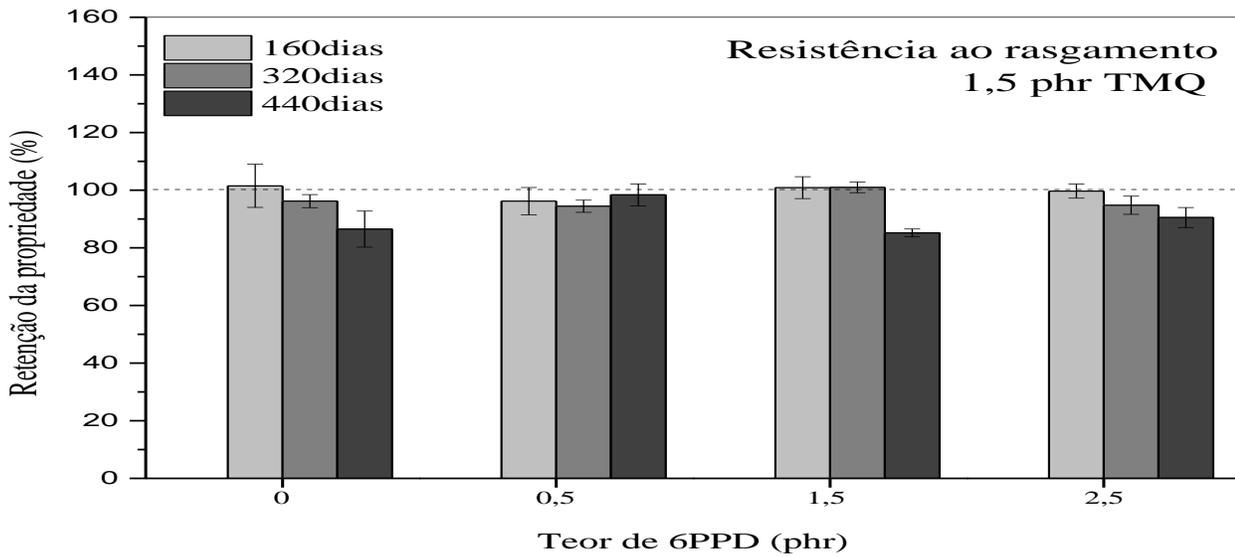


Figura 54. Resistência ao rasgamento para o envelhecimento natural utilizando 1,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

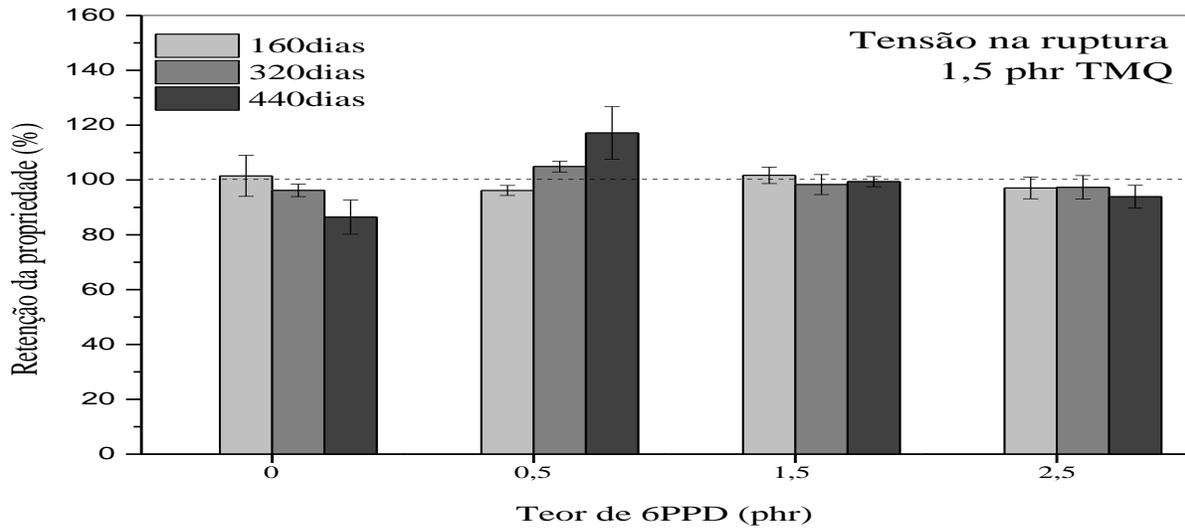


Figura 55. Tensão na ruptura para o envelhecimento natural utilizando 1,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

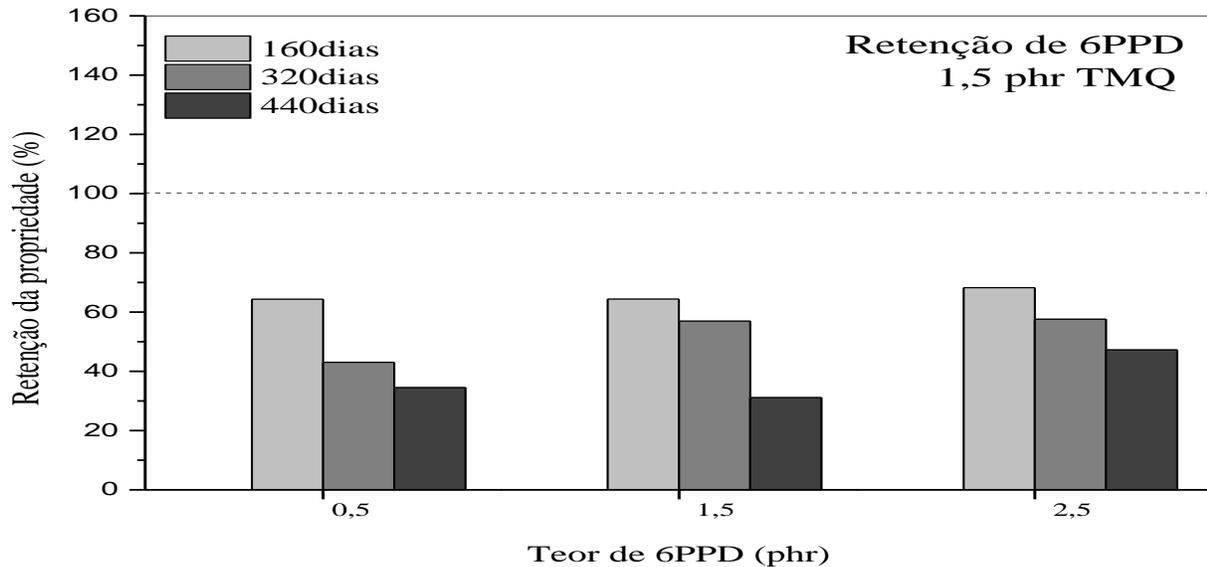


Figura 56. Retenção de 6PPD para o envelhecimento natural utilizando 1,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

9.4 Gráficos de envelhecimento acelerado em ozônio.

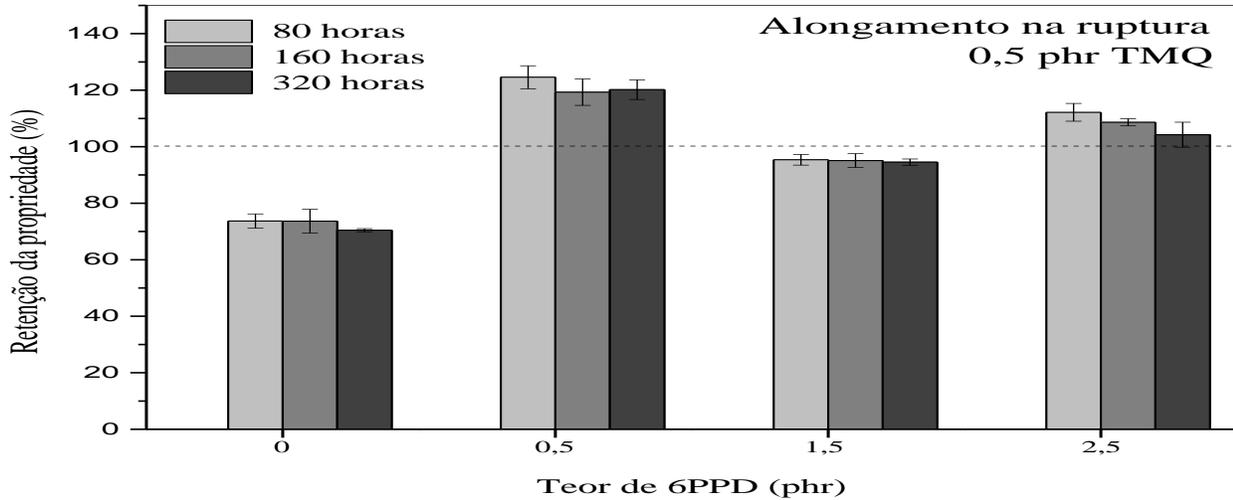


Figura 57. Alongamento na ruptura para o envelhecimento ozônio utilizando 0,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

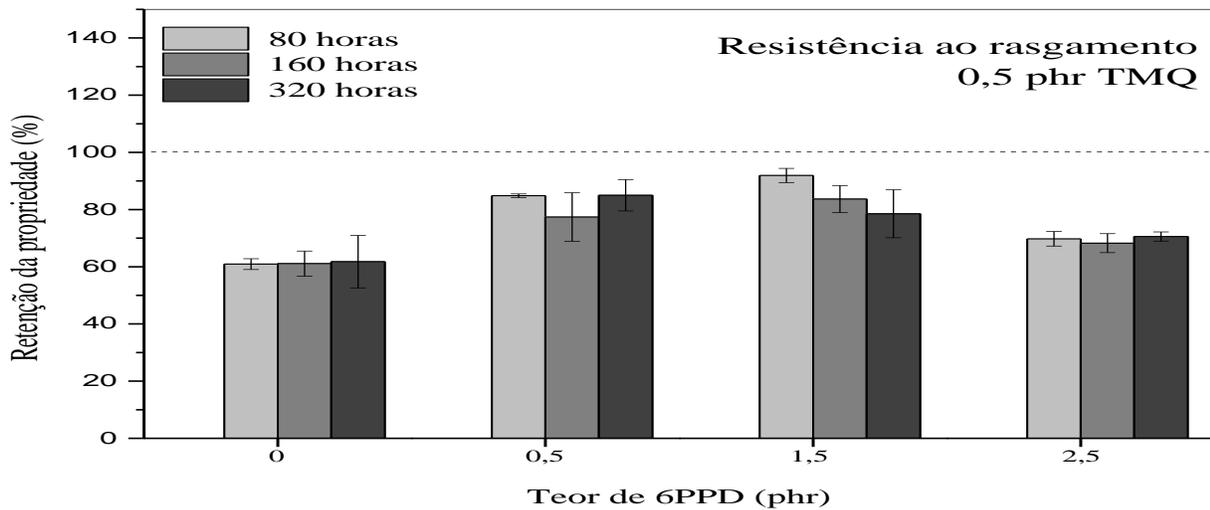


Figura 58. Resistência ao rasgamento para o envelhecimento ozônio utilizando 0,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

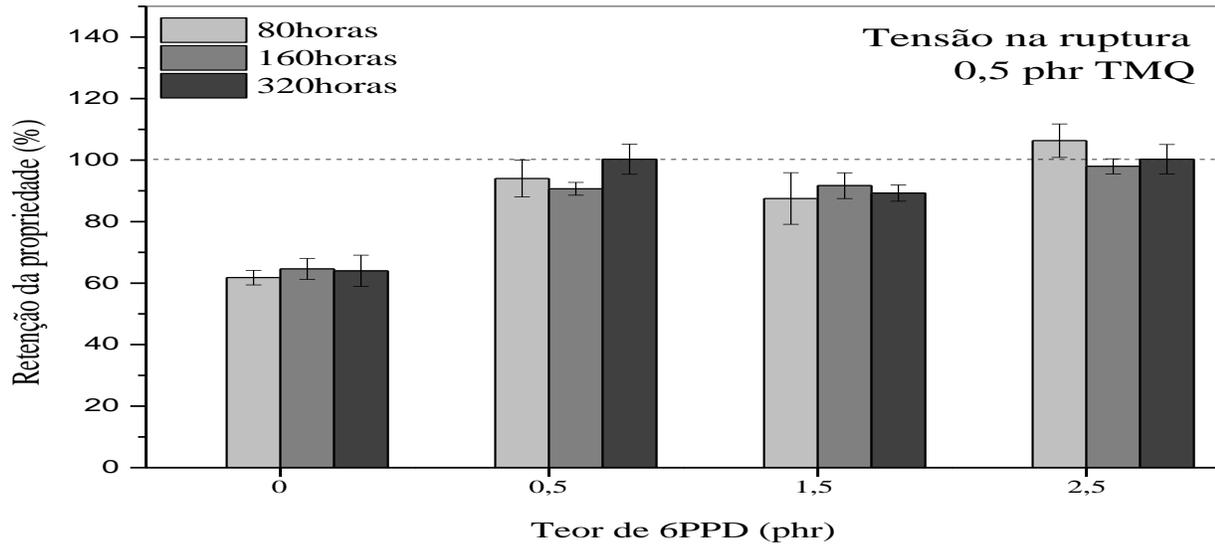


Figura 59. Tensão na ruptura para o envelhecimento ozônio utilizando 0,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

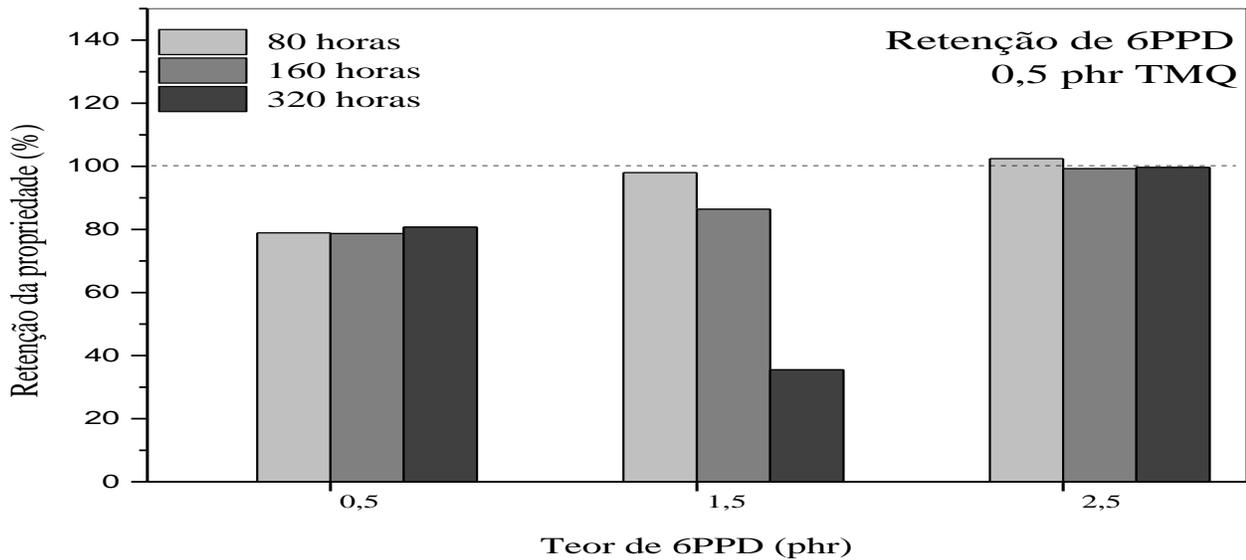


Figura 60. Retenção de 6PPD para o envelhecimento ozônio utilizando 0,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

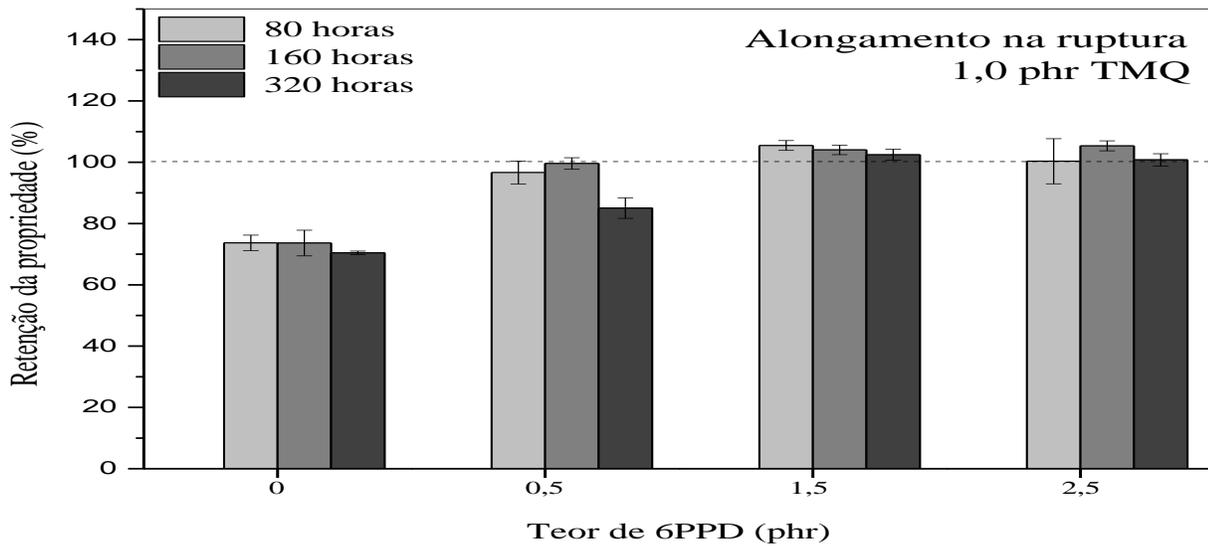


Figura 61. Alongamento na ruptura para o envelhecimento ozônio utilizando 1,0 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

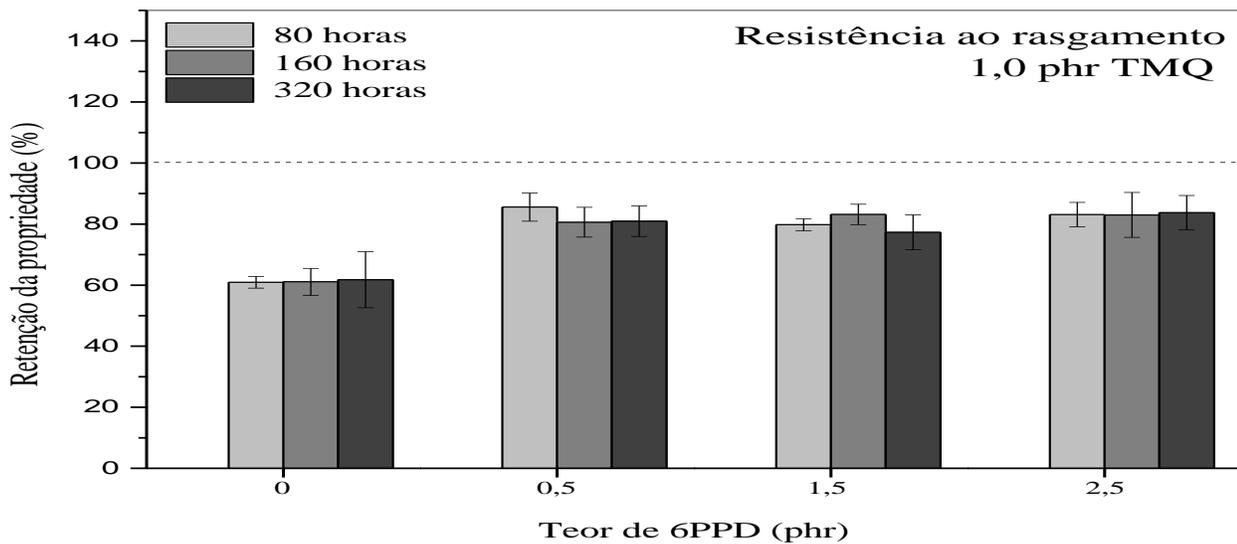


Figura 62. Resistência ao rasgamento para o envelhecimento ozônio utilizando 1,0 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

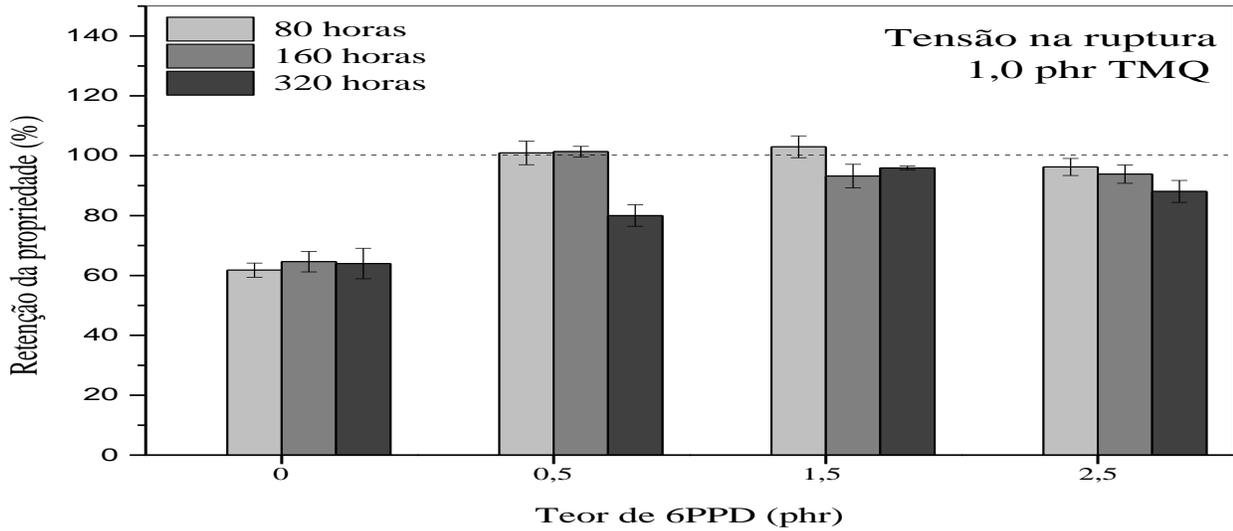


Figura 63. Tensão na ruptura para o envelhecimento ozônio utilizando 1,0 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

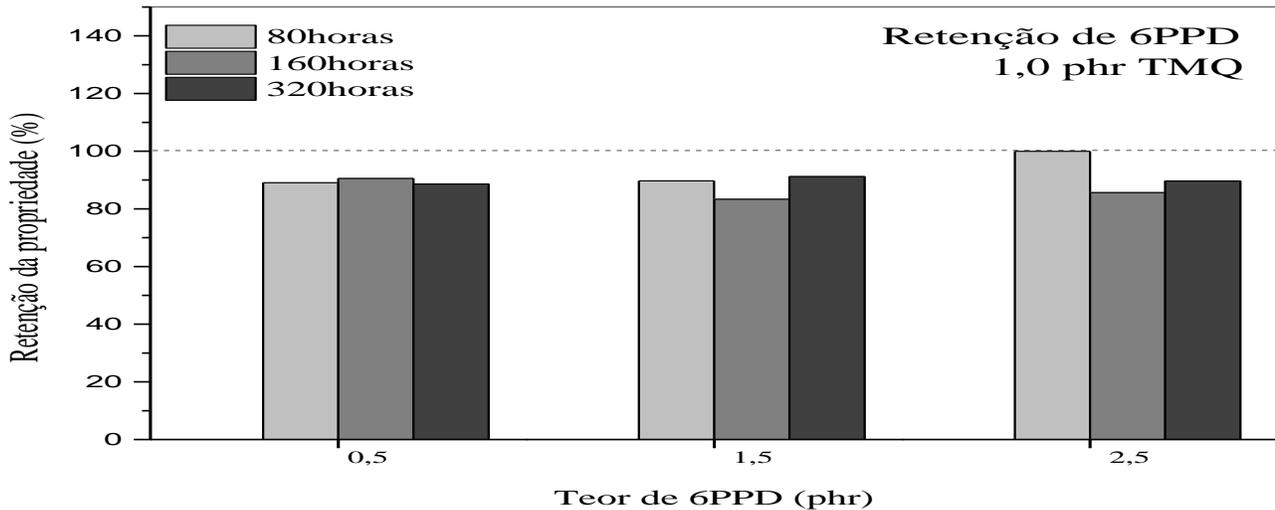


Figura 64. Retenção de 6PPD para o envelhecimento ozônio utilizando 1,0 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

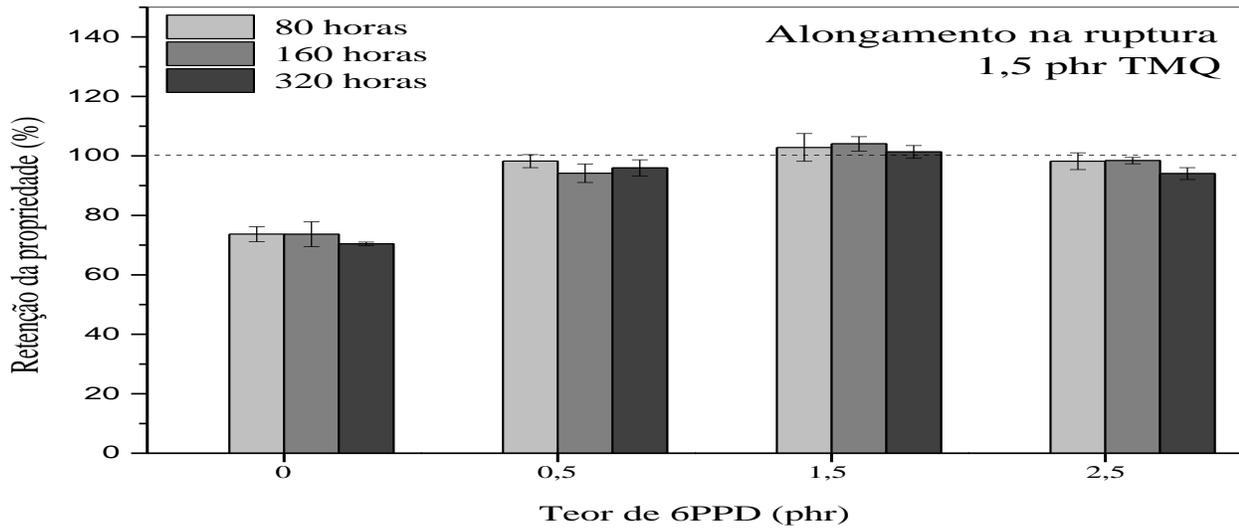


Figura 65. Alongamento na ruptura para o envelhecimento ozônio utilizando 1,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

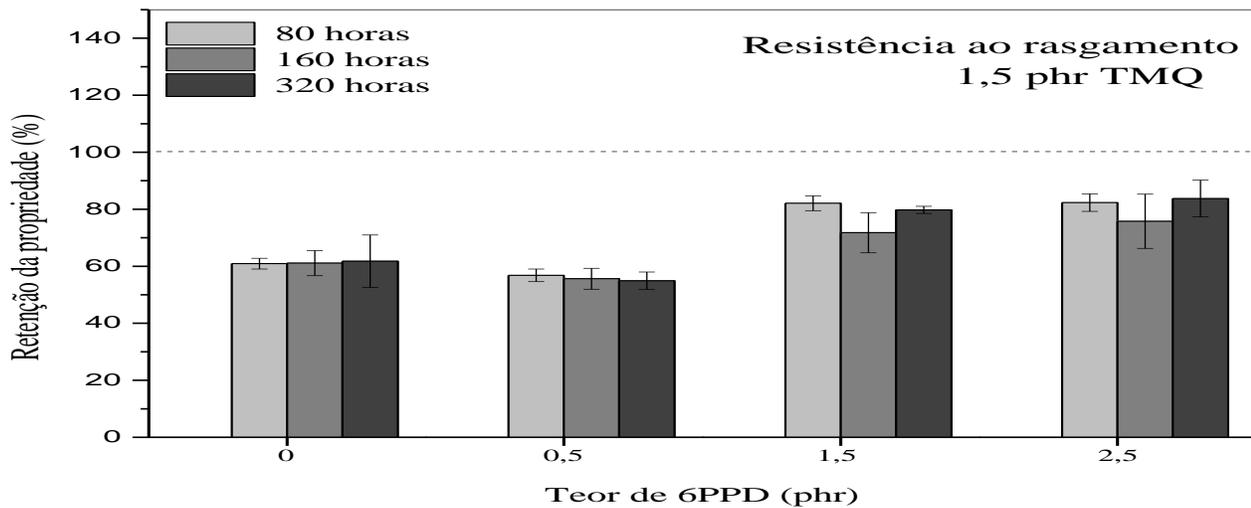


Figura 66. Resistência ao rasgamento para o envelhecimento ozônio utilizando 1,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

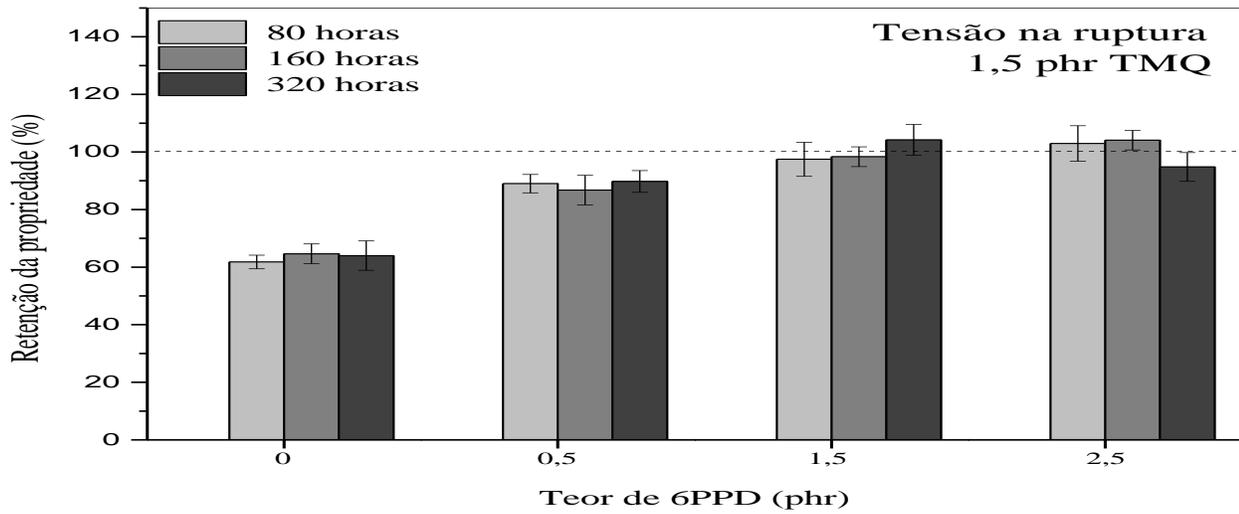


Figura 67. Tensão na ruptura para o envelhecimento ozônio utilizando 1,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.

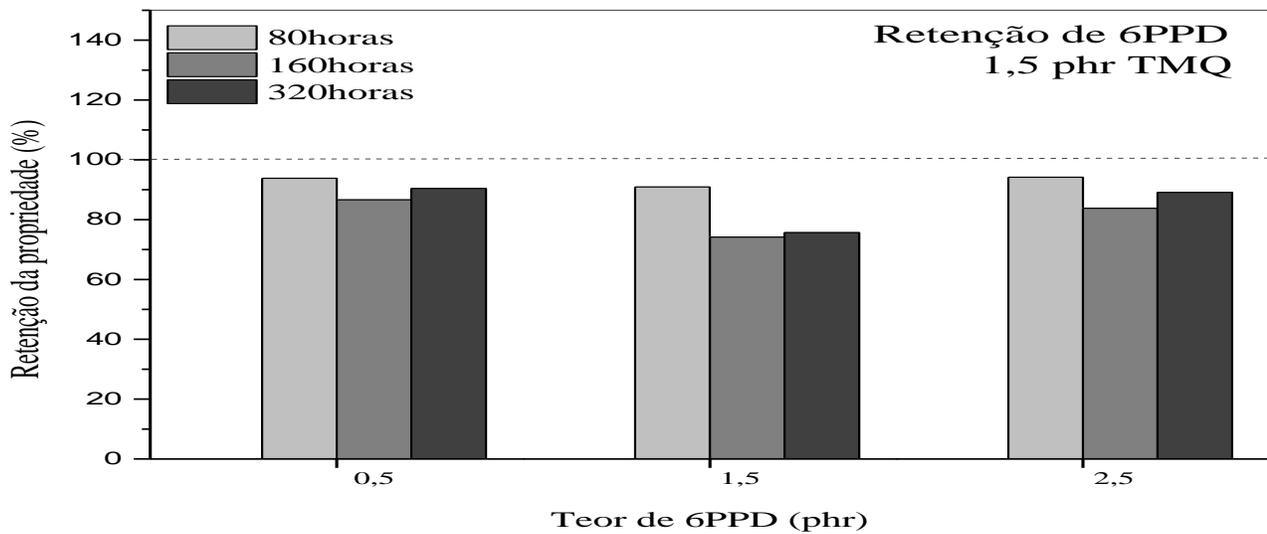


Figura 68. Retenção de 6PPD para o envelhecimento em ozônio utilizando 1,5 phr de TMQ em combinação com diferentes teores de 6PPD.