

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

TECNOLOGIA DE ELASTÔMEROS

= TRABALHO DE GRADUAÇÃO =

Katia da Silva Bernardo

Orientador: Edmundo Cidade da Rocha

90/1

Agradecimentos

Decorridos cinco meses, ao término dos quais fiquei totalmente envolvida com o estágio em "Tecnologia de Elastômeros", não poderia esquecer de agradecer o carinho e atenção de professores, colegas e amigos.

O especial agradecimento ao professor EDMUNDO CIDADE DA ROCHA, pela orientação segura, que permitiu que nosso objetivo fosse alcançado. Sua mão amiga, sua compreensão, seu conhecimento técnico, mostraram-nos o caminho para atingirmos o momento culminante em nossa carreira que ora se inicia.

Agradecemos à Empresa Borrachas Franca que nos deu oportunidade de realizarmos o estágio, tal ajuda se mostrou fundamental, pois a interação aluno e mercado de trabalho é de extrema importância para as nossas vidas profissionais.

Um sincero agradecimento à minha família por estarem sempre presentes.

Carinhosamente, agradeço a amiga e colega Clenia Saldanha pelo companheirismo insubstituível.

Aos amigos e colegas do LAFOL (Laboratório de Polímeros) a nossa gratidão pelo apoio sempre presente.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL

- 1 - Polímeros entre os materiais de construção
- 2 - Polímeros
 - 2.1 - Introdução
 - 2.2 - Classificação
 - 2.2.1 - Polímeros Inorgânicos
 - 2.2.2 - Polímeros Semi-orgânicos
 - 2.2.3 - Polímeros Orgânicos
 - 2.2.3.1 - Elastômeros ou Borrachas
 - 2.2.3.2 - Plastômeros ou Plásticos
 - 2.2.3.3 - Fibras
- 3 - Polimerização
 - 3.1 - Processos de Polimerização
 - 3.1.1 - Polimerização em massa
 - 3.1.2 - Polimerização em solução
 - 3.1.3 - Polimerização em suspensão
 - 3.1.4 - Polimerização em emulsão
 - 3.1.5 - Polimerização Interfacial
 - 3.1.6 - Polimerização em fase gasosa
 - 3.1.7 - Polimerização em fase sólida
 - 3.2 - Classificação das polimerizações
 - 3.2.1 - Polimerização por adição
 - 3.2.1.1 - Co-polimerização
 - 3.2.2 - Polimerização por condensação
 - 3.3 - Ligações Cruzadas
 - 3.4 - Mecanismos das polimerizações
 - 3.4.1 - Polimerização em cadeia
 - 3.4.1.1 - Polimerização por radical livre
 - 3.4.1.2 - Polimerização Iônica
 - 3.4.2 - Polimerização em etapas
 - 3.5 - Estereoquímica
 - 3.5.1 - Atático
 - 3.5.2 - Isotático
 - 3.5.3 - Sindiotáticos

- 4.1 - Massa molecular numérica média (\bar{M}_n)
- 4.2 - Massa molecular ponderal média (\bar{M}_w)
- 4.3 - Massa molecular viscosimétrica média (\bar{M}_v)

5 - Propriedades

5.1 - Cristalinidade

- 5.1.1 - Cristalização por resfriamento
- 5.1.2 - Cristalização por estiramento
- 5.1.3 - Fusão dos Cristais

5.2 - Comportamento mecânico

- 5.2.1 - Tensão X Deformação
- 5.2.2 - Classificação Reológica dos Materiais

5.3 - Alta-Elasticidade

- 5.3.1 - Transição vítrea

5.4 - Degradação

- 5.4.1 - Degradação Térmica
- 5.4.2 - Degradação Mecânica
- 5.4.3 - Degradação Fotolítica
- 5.4.4 - Degradação por radiação ionizante
- 5.4.5 - Degradação oxidativa

6 - Especificação e composição da borracha

6.1 - Elastômeros

6.2 - Sistema de Vulcanização

- 6.2.1 - Agentes de Vulcanização
- 6.2.2 - Aceleradores
- 6.2.3 - Ativadores
- 6.2.4 - Retardadores

6.3 - Cargas

6.4 - Plastificantes

6.5 - Agentes de Expansão

6.6 - Agentes de Proteção

6.7 - Agentes de Coloração

6.8 - Retardantes de Chama

7 - Pesagem

7.1 - Armazenagem

- 7.1.1 - Controle de qualidade da matéria-prima

7.2 - Pesagem

7.3 - Fornecimento de energia

- 7.4 - Equipamentos usados nas operações de mastigação e mistura
 - 7.4.1 - Misturadores Abertos (cilindros)
 - 7.4.2 - Misturadores Fechados (Banburys)
- 7.5 - Equipamentos usados para conformação
 - 7.5.1 - Calandra
 - 7.5.2 - Extrusora
- 7.6 - Equipamento utilizado na moldagem por compressão
 - 7.6.1 - Prensas
- 7.7 - Acabamento
- 8 - Controle do Processo
 - 8.1 - Controle de composições não vulcanizadas
 - 8.1.1 - Plasticidade
 - 8.1.2 - Vulcanização Incipiente, Tempo de Vulcanização e Índice de vulcanização
 - 8.2 - Controle de Composições Vulcanizadas
 - 8.2.1 - Dureza
 - 8.2.2 - Tração
 - 8.2.3 - Deformação Permanente à Compressão (DPC)
 - 8.2.4 - Envelhecimento
 - 8.2.5 - Densidade
 - 8.2.6 - Abrasão
 - 8.2.7 - Resiliência
 - 8.2.8 - Adesão
- 9 - Estudo Comparativo
- 10-Produção de 100 toneladas de borracha compacta
- 11- Bibliografia
- 12- Apêndice A

INTRODUÇÃO GERAL

O Velho Mundo ressentia-se da falta de um material de flexibilidade contínua que fosse genuinamente impermeável à água e ao ar.

Em 1496, Cristóvão Colombo, na segunda viagem ao Novo Mundo, relata que encontrou os nativos do Haiti praticando um jogo com uma bola que saltava melhor do que qualquer coisa conhecida na Europa, até então. A bola era feita da seiva branco-leitosa que fluía de algumas árvores do local quando se lhes cortava a casca, esta seiva ao secar coagulava numa forte goma elástica.

Durante os cem anos que se seguiram, os europeus descobriram, gradativamente, uma série de outras utilizações que os nativos davam a este extraordinário material. Eles o espalhavam em roupas para torná-las impermeáveis, moldavam botinas e vasilhames em formas de argilas. Estas aplicações eram de grande interesse para os europeus. Os químicos e bombeiros dependiam de couro para confecção de tubos e mangueiras, os quais vazavam em todas as costuras.

Os pesquisadores da época sentiam dificuldade no transporte da seiva, pois esta não se conservava, ela coagulava logo após a sangria, e tornando-se muito dura não poderia ser processada pelos métodos nativos.

Em 1763, os químicos franceses, Macquer e Herissant, descobriram que éter e terebentina eram solventes para a seiva coagulada.

Entretanto os artigos produzidos com a seiva ficavam pegajosos em tempo quente, quebradiços e duros em tempos frios. Uma resposta satisfatória para o problema, só veio em 1839, quando o inventor americano, Charles Goodyear, descobriu o processo ora conhecido como vulcanização, que originava um produto melhor, isento de pegajosidade e com propriedades elásticas. Goodyear reconheceu a importância de sua descoberta, mas não encontrava quem o auxiliasse e a patente sobre o tratamento enxofre-borracha foi concedida a Hancock, cinco anos mais tarde.

A introdução da vulcanização foi seguida de uma rápida e bem sucedida aplicação da borracha a todos os seus usos modernos - mangueiras, correias, pisos, calçados, artigos esportivos, vestimentos impermeáveis, equipamentos cirúrgicos, colchões de ar, sacos de água quente, para-choques, anéis de pistão, isolamento elétrico, arrue

las, gaxetas e juntas, entre várias outras utilizações.

O clímax veio com a patente de pneumáticos, em 1888, pelo cirurgião-veterinário de Belfast, John Boyd Dunlop, que projetou originalmente o "pneu" para a bicicleta de seu filho. Esta invenção veio de encontro com às necessidades da indústria automobilística nascente. Enquanto o automobilismo se desenvolvia, a fabricação de "pneus" crescia igualmente, a consequência inevitável foi um deficit mundial de borracha.

Em 1826, Faraday já mostrava que a borracha natural era um hidrocarboneto com cinco átomos de carbono para cada oito de hidrogênio. Em 1860, G. Williams obteve um líquido com esta fórmula química da destilação seca da borracha, e o chamou de "isopreno". O inglês W. A. Tilden, por volta 1887, pesquisou uma fonte de isopreno que não fosse borracha e conseguiu produzi-lo em pequenas quantidades, de outro produto natural, a terebentina.

Finalmente, F. Hofman, na Alemanha obteve sucesso em sintetizar isopreno de origem mineral e, em 1909, conseguiu a primeira patente mundial para borracha sintética.

Staudinger, em 1920, defende a idéia macromolecular, propondo a estrutura de longa cadeia macromolecular para a borracha natural, e o poliestireno.

POLÍMEROS ENTRE OS MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO

1 - Polímeros entre os materiais de construção

Os polímeros fazem parte de um grupo de materiais industriais, que inclui também couro, metais, madeira, do qual toda a tecnologia moderna depende.

A escolha dos materiais a serem utilizados na fabricação de um produto deve levar em conta propriedades tais como densidade, resistência mecânica, resistência à intempérie, condutividade elétrica e/ou térmica e outras. Além disso, deve considerar o comportamento do material durante o processamento e o uso, onde plasticidade, usinabilidade, estabilidade elétrica, durabilidade química, comportamento irradiante são importantes, assim como, custo e disponibilidade.

Devido a baixa densidade, alta resistência mecânica, a intempérie, abrasão e ao impacto, os polímeros estão sendo largamente utilizados na indústria automobilística e aeronáutica, pois produzem veículos mais leves e mais resistentes.

As velocidades acima de 30 Km/h seriam impossíveis, no transporte rodoviário, sem a existência de polímeros.

POLÍMEROS

2 - Polímeros

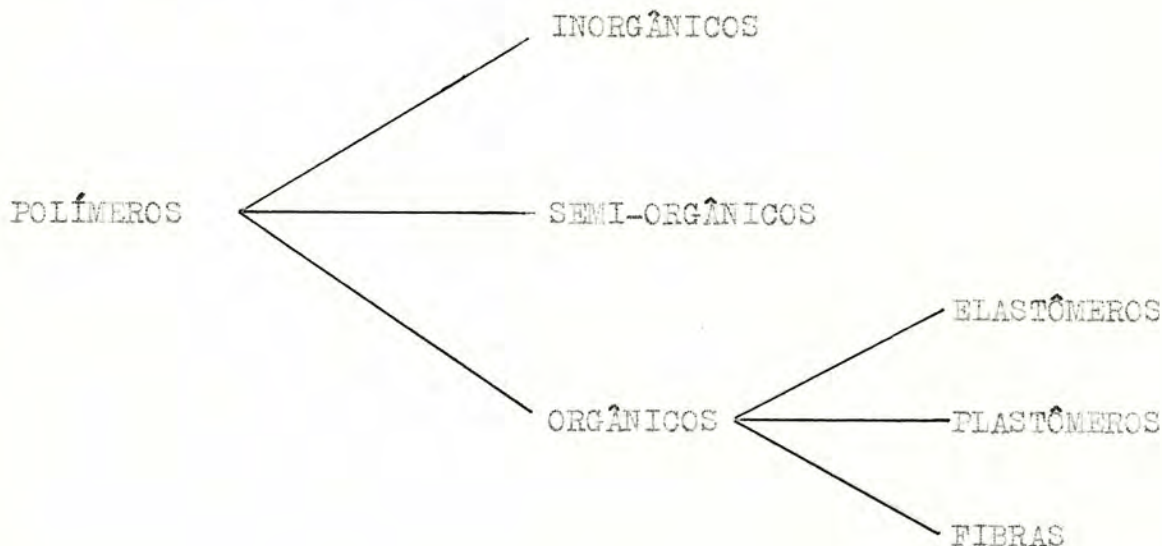
2.1 - Introdução

Polímeros são compostos formados pela repetição de unidades estruturais chamadas monômeros.

O esforço inicial dos químicos, especialmente durante a segunda Grande Guerra Mundial, era de reproduzir as propriedades dos polímeros naturais. Neste período foi descoberto o nylon como substituinte da seda e a borracha sintética. A partir daí, foram projetados polímeros com características diferentes das naturais para os mais variados fins.

O desenvolvimento destes materiais, se deu em grande parte, nos anos 50 e 60 e envolveu muitos químicos. Receberam Prêmio Nobel pelo trabalho de pesquisa de seus grupos Karl Ziegler, Giulio Natta e Paul Flory, por terem desenvolvido estudos sobre a estereoquímica de polímeros e as reações de polimerização.

2.2 - Classificação



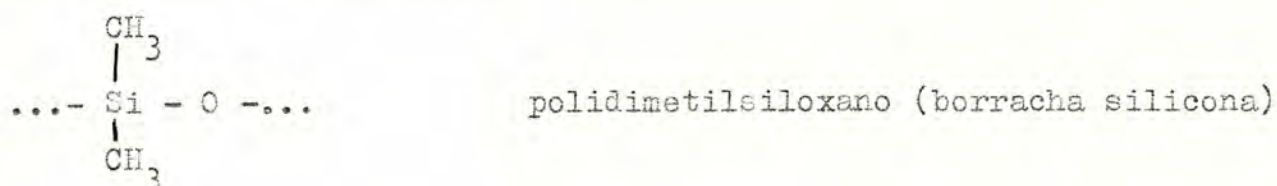
2.2.1 - POLÍMEROS INORGÂNICOS

Não apresentam átomos de C, quer na cadeia principal, quer ligados lateralmente. Ex.: ... S₈ ...

Entre os polímeros inorgânicos incluem-se também: a sílica amorfa, a sílica cristalina, os silicatos naturais, os vidros silicatados amorfos, o cimento e o concreto, com estrutura lamelar ou tridimensional.

2.2.2 - POLÍMEROS SEMI-ORGÂNICOS

Apresentam átomos diferentes do C, N, O e S na cadeia principal e átomos de C na cadeia lateral.



2.2.3 - POLÍMEROS ORGÂNICOS

Apresentam átomos de C na cadeia principal, podendo conter ainda átomos de N, O e S na mesma cadeia, ou átomos de halogênio, H, N, O e S lateralmente ligados à cadeia principal.

2.2.3.1 - Elastômeros ou borrachas

Elastômero é definido pela norma ASTM como "um material macromolecular que retorna rapidamente às dimensões e forma aproximadamente iniciais, após substancial deformação produzida por uma fraca tensão e relaxe da mesma". Esta definição é inadequada para a atualidade, pois não abrange os elastômeros termoplásticos, de estrutura bloqueada, que dispensam a vulcanização e se mantêm permanentemente solúveis, excluindo ainda polímeros comerciais com características elásticas e de escoamento nas vizinhanças dos limites especificados.

2.2.3.2 - Plastômeros

Plásticos são materiais que contém como componente principal um polímero orgânico sintético, e se caracterizam porque, embora sólidos à temperatura ambiente em seu estado final, em algum estágio

de seu processamento, tornam-se fluídos e possíveis de serem moldados, por ação isolada ou conjunta de calor e pressão.

2.2.3.3 - Fibras

Fibra é um corpo que tem uma elevada razão entre o comprimento e as dimensões laterais, e é composto principalmente de macromoléculas lineares, orientadas longitudinalmente. Apresentam estreita faixa de extensibilidade, parcialmente reversível (como os plásticos); resistem a variações de temperatura de - 50 a + 150°C, sem apreciável alteração de suas propriedades mecânicas, sendo, em muitos casos, infusíveis. Alguns plásticos podem ser usados sob a forma de fibras.

As características de fusibilidade, que impõem diferentes processos tecnológicos, são a base da classificação dos polímeros em termoplásticos e termorrígidos.

Os polímeros lineares ou ramificados, que permitem fusão por aquecimento e solidificação por resfriamento, são chamados termoplásticos. Os polímeros que, por aquecimento ou outra forma de tratamento, assumem a estrutura tridimensional, reticulada, com ligações cruzadas, tornando-se insolúveis, são chamados termorrígidos.

POLIMERIZAÇÃO

3 - POLIMERIZAÇÃO

3.1 - Processos de polimerização

3.1.1 - Polimerização em massa

Neste processo, o monômero líquido, sob pressão e temperatura determinadas, é convertido diretamente em polímero, que permanece em solução no próprio monômero, ou precipita-se à medida que se forma.

Vantagem: não há necessidade de remoção de solventes e diluentes, resultando um produto isento de tais impurezas.

Desvantagem: as propriedades do polímero são afetadas pela presença do monômero livre.

3.1.2 - Polimerização em solução

Neste processo, o monômero e o iniciador são dissolvidos em um solvente adequado. O polímero resultante pode precipitar-se à medida que se forma, ou permanecer em solução no solvente.

Desvantagem: há necessidade de remoção do solvente para a obtenção do polímero isolado; o solvente pode ser reativo com o centro ativo da propagação da macromolécula o que acarreta uma transferência de cadeia, com consequente obtenção de um polímero de massa molecular inferior.

3.1.3 - Polimerização em suspensão

Neste processo, o iniciador se encontra dissolvido no monômero. Este, com o auxílio de um agente de dispersão, é disperso em água como gotículas, resultando um polímero sob a forma de pérolas.

3.1.4 - Polimerização em emulsão

Neste processo o iniciador se encontra dissolvido no monômero. Este, com o auxílio de um emulsionante, é disperso em água como partículas coloidais, resultando um polímero sob a forma de látex sintético. Utiliza-se o polímero tanto neste estado sólido, que é obtido através da coagulação.

O processo tem como característica a formação de macromoléculas de elevada massa molecular, razão porque se adiciona ao sistema também um modificador, isto é, um agente de transferência de cadeia, a fim de controlar a massa molecular, sem prejuízo da velocidade de reação. Pela mesma razão, tal processo enseja obtenção de elastômeros estendidos à óleo, com plasticidade adequada ao seu processamento, sem necessidade de intensa mastigação previamente a incorporação dos ingredientes de composição.

3.1.5 - Polimerização Interfacial

Neste processo, aplicável à polimerização por condensação, as duas substâncias monoméricas, previamente dissolvidas em separado em dois solventes imiscíveis, são postas em contato, formando-se na interface o polímero, que é constantemente removido, enquanto que o subproduto se dissolve numa das fases líquidas.

Obtem-se por este processo polímeros lineares de elevada massa molecular, de ordem de 500.000. A velocidade de reação é melhorada por meio de agitação mecânica, em virtude do aumento da área interfacial entre as gotas formadas e o meio.

3.1.6 - Polimerização em fase gasosa

Neste processo o monômero inicial, apresenta-se no estado gasoso. Logo após o início da reação de polimerização condensa-se uma névoa de partículas poliméricas com macromoléculas em crescimento, nas quais passa a ocorrer a maior parte da transformação, assim como na polimerização em emulsão, podendo assim exibir alta velocidade de polimerização e elevada massa molecular.

3.1.7 - Polimerização em fase sólida

Neste processo, o monômero polimeriza-se no estado sólido cristalino, em temperaturas abaixo de seu ponto de fusão, iniciando-se principalmente por irradiação com radiações ionizantes (raios- γ , raios-x, etc...)

3.2 - Classificação das polimerizações

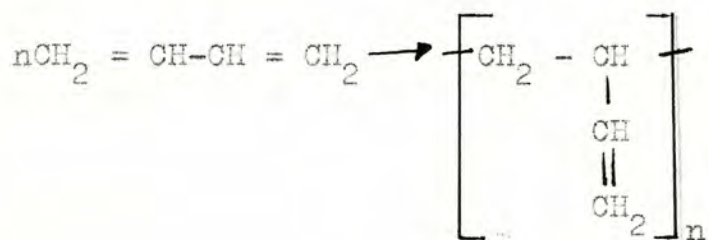
As polimerizações podem ser classificadas em dois grupos principais:

- Polimerização por adição
- Polimerização por condensação

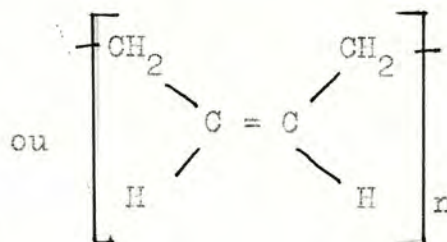
3.2.1 - Polimerização por adição

Nesse tipo de polimerização o monômero inicia seus pontos de reação pela ruptura de ligações duplas e formação de ligações simples causada pela aplicação de calor, luz, pressão ou um catalisador. Não ocorre a formação de subprodutos, resultando assim macromoléculas com massas moleculares iguais às somas das massas monoméricas que lhe deram origem.

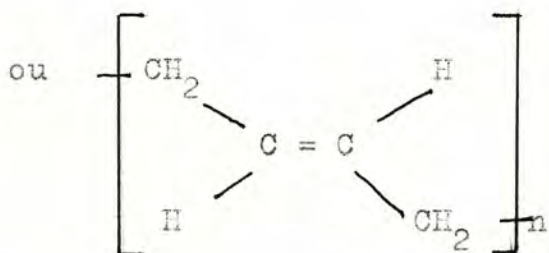
ex.: Polimerização por adição de monômero tetrafuncional (butadieno).



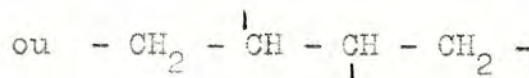
polibutadieno 1-2



polibutadieno 1-4 cis



polibutadieno 1-4 trans

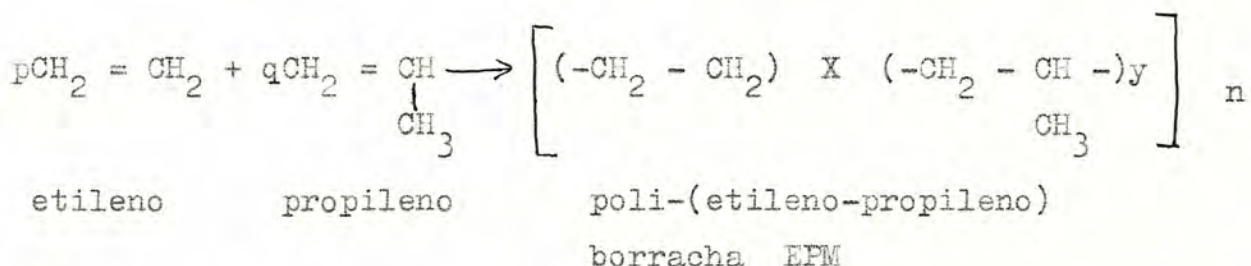


polibutadieno ramificado

3.2.1.1 - Co-polimerização

polimerização por adição de dois ou mais monômeros diferentes, tendo como objetivo melhorar as propriedades físico-mecânicas dos polímeros, como por exemplo, das propriedades elastoméricas ao poli-estireno-butadieno que é resultante da polimerização de estireno e butadieno, ambos plásticos.

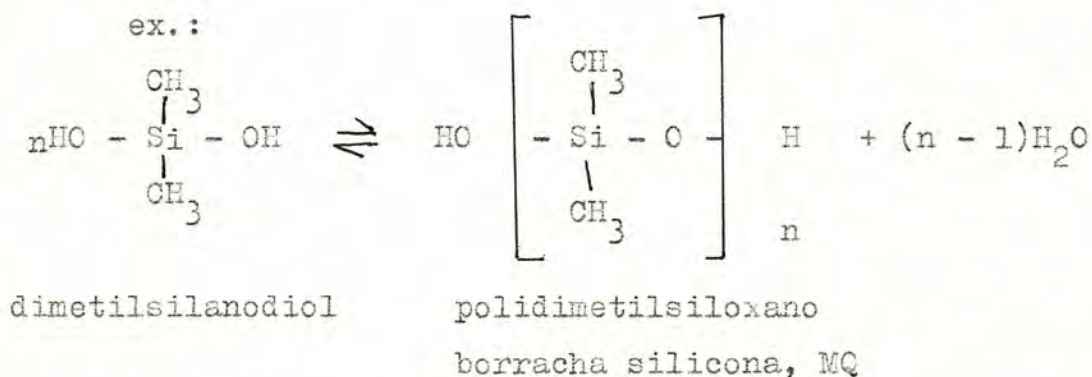
e.: co-polimerização de dois monômeros bifuncionais



3.2.2 - Polimerização por Condensação

Nesse tipo de polimerização forma-se um subproduto não-polimerizável. Usualmente, o subproduto é água ou alguma outra molécula simples.

Devido a eliminação destes subprodutos a massa molecular da macromolécula, nesse tipo de polimerização, é inferior à soma das moléculas monoméricas que lhe deram origem.



Obs.: Nas polimerizações por condensação além das condições de temperatura e pressão, a estequiometria dos reagentes é uma variável muito importante.

3.3 - Ligações Cruzadas

São ligações químicas entre diversas cadeias do polímero, criando-se, assim, uma estrutura tridimensional que aumenta o peso molecular e restringe o movimento individual das cadeias. Os polímeros assim formados são materiais rígidos e completamente insolúveis.

Cerca de 2% do isopreno são, portanto, copolimerizados com o isobutileno para permitir as ligações cruzadas.

O polímero resultante é conhecido como borracha butílica.

3.4 - Mecanismos das polimerizações

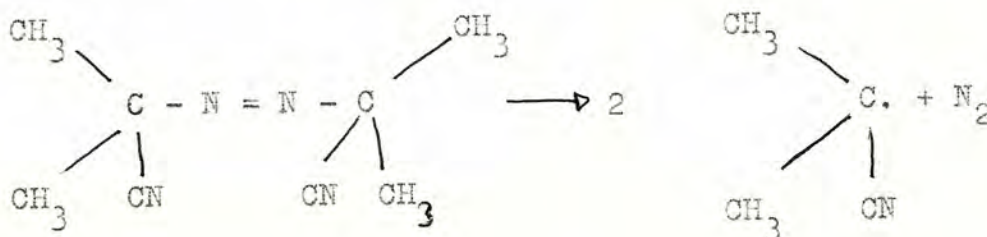
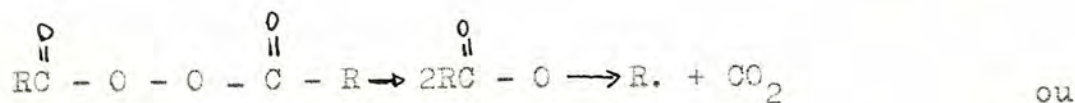
3.4.1. - Polimerização em cadeia

3.4.1.1 - Polimerização por radical livre

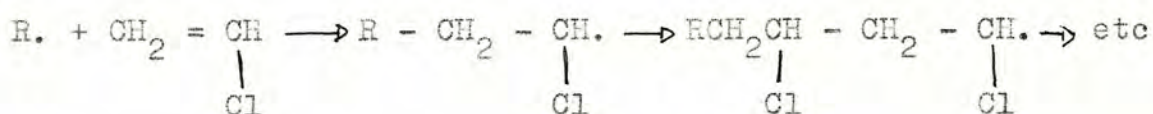
Nas polimerizações em cadeia verifica-se inicialmente a geração de um intermediário reativo, causada por um iniciador, seguida de adições rápidas e sucessivas de moléculas monoméricas simples que se incorporam a macromolécula (propagação). Finalmente, a polimerização interrompida (terminação) por adição de uma espécie reativa à porção terminal da cadeia ou por transferência do centro ativo.

A polimerização em cadeia pode ocorrer segundo dois sub-mecanismos: por radical ou por íon (catiônica ou aniônica)

Iniciação: pode ser propiciada por peróxidos orgânicos ou inorgânicos, azo-compostos ou outros materiais capazes de gerar radicais livres.

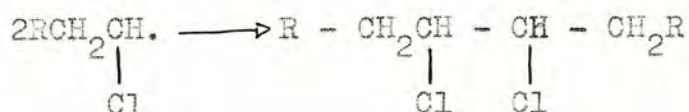


Propagação: adição sucessiva de moléculas de monômero, cada qual gerando um radical mais estável e, conseqüentemente, a adição "cabeça-cauda".

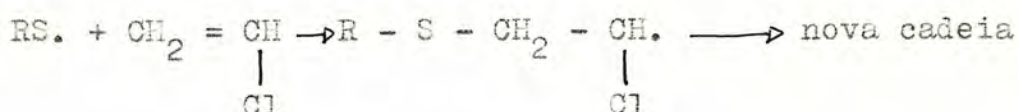
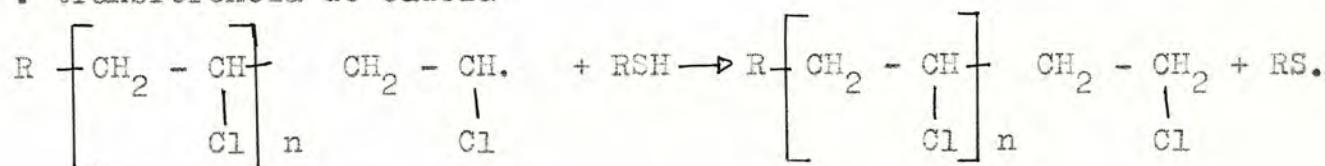


Terminação:

. acoplamento



. transferência de cadeia



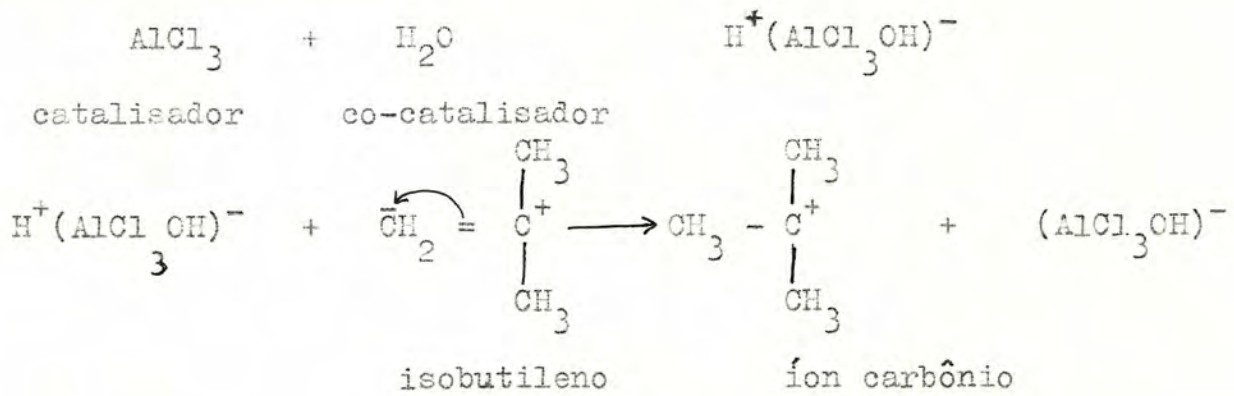
Obs.: A presença de impurezas do monômero pode funcionar como agente de transferência de cadeia, fazendo com que o peso molecular do polímero seja menor que o esperado.

3.4.1.2 - Polimerização iônica

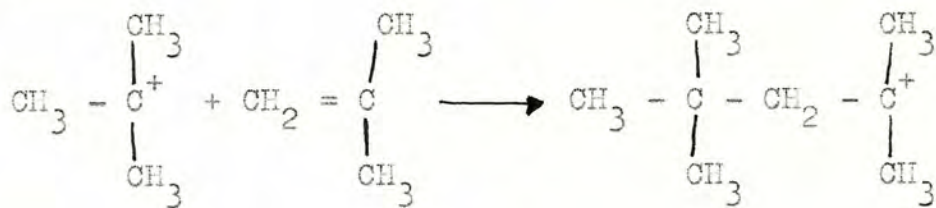
a) Catiônica

Em uma polimerização catiônica o centro ativo é um cátion C^+ (carbônio), formado pela adição de um ácido. O íon carbônio intermediário, quando na ausência de bons nucleófilos, adiciona-se a outro monômero resultando num cátion de cadeia maior, e assim sucessivamente, obtendo-se um cátion polimérico. A terminação se dá com a perda de um próton da ponta da cadeia em expansão.

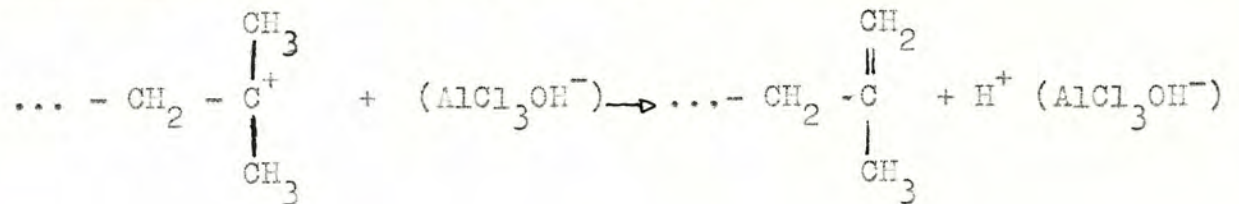
Iniciação:



Propagação:

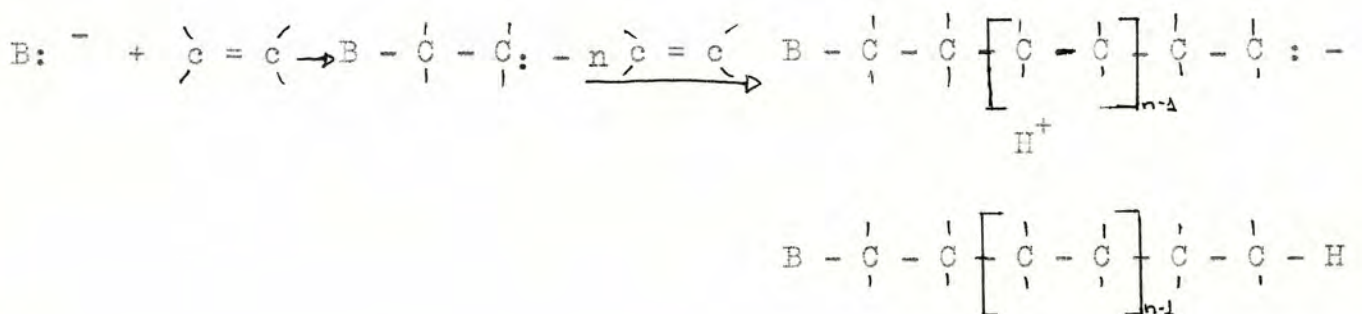


Terminação: (desativação por desproporcionamento).



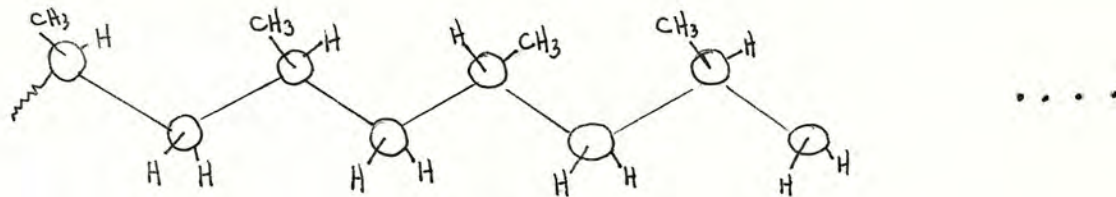
b) aniônica

Em uma polimerização aniônica o centro ativo é um ânion C^- (carbânio), formado pela adição de um nucleófilo (por exemplo, $:\text{NH}_2^-$).



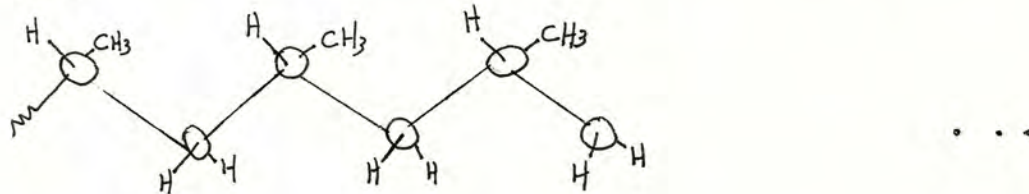
3.5.1 - Atático - são polímeros com estereoquímica caótica.

Ex.:



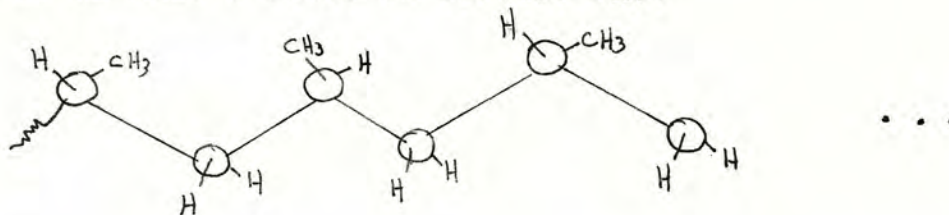
Os grupos metila se distribuem ao acaso

3.5.2 - Isotático - polímeros que têm todos os grupos de um lado da cadeia. Ex.:



Os grupos metila apresentam a mesma orientação relativa.

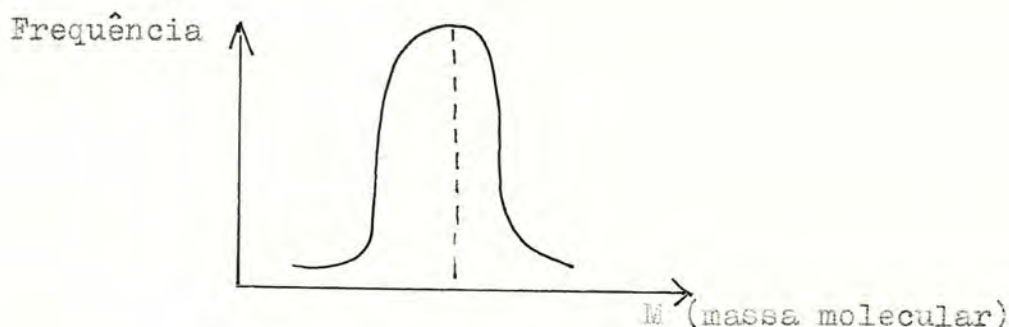
3.5.3 - Sindiotáticos - polímeros que têm grupos alternadamente dispostos de um lado e outro da cadeia. Ex.:



Os grupos metila se orientam, alternadamente, para trás e para diante do perfil da cadeia.

MASSA MOLECULAR MÈDIA

Todos os polímeros, excetuando-se as proteínas, caracterizam-se pela polimolecularidade, ou seja, pela variação da extensão da cadeia molecular (as cadeias das macromoléculas variam de dimensão), que apresenta uma distribuição de frequência segundo a curva normal de Gauss. Sendo assim, a massa molecular varia em torno de um valor médio.



Grau de polimerização médio (\bar{n}) -

Grau de polimerização é o número de monômeros contidos na molécula do polímero. Devido à sua polimolecularidade utiliza-se para cada polímero o grau de polimerização médio

Formas de representar a massa molecular:

4.1 - Massa molecular numérica média (\bar{M}_n)

Depende do número de moléculas do polímero. É dado pela seguinte expressão:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \quad \text{onde: } N_i = \text{número de moléculas com massa } M_i$$

A massa molecular numérica média é geralmente obtido através de crioscopia, destilação isotérmica, osmometria ou determinação dos grupos terminais.

4.2 - Massa molecular ponderal média (\bar{M}_w)

Dependendo do número e da massa das moléculas presentes na solução do polímero. É dado pela seguinte expressão:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}$$

O método mais usado para sua determinação é a difusão ou espalhamento de luz; a ultracentrifugação também permite obter esse valor através da determinação da velocidade ou do equilíbrio de sedimentação.

4.3 - Massa molecular viscométrica média (\bar{M}_v) - depende não apenas do número e da massa das moléculas, mas também da resistência ao escoamento das macromoléculas. Pode-se representar \bar{M}_v pela seguinte expressão:

$$\bar{M}_v = \frac{\left[\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^{1+a} \right]^{1/a}}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}$$

em que:

a = constante que depende do sistema polímero-solvente e da temperatura; quando a=1, $\bar{M}_v = \bar{M}_w$.

Na prática, os valores de \bar{M}_v são obtidos através da equação clássica de Mark-Houwink (válida somente para polímeros lineares):

$$[\eta] = K \bar{M}_v^a$$

em que:

$$[\eta] = \text{viscosidade intrínseca}$$

a, K = constantes que dependem do sistema polímero-solvente e da temperatura.

Esses valores experimentais são obtidos através de viscosímetros

PROPIEDADES

5.1 - Cristalinidade

Os polímeros cristalinos, isto é, com elevada cristalinidade à temperatura ambiente e no estado não tensionado, são altamente regulares, apresentando as macromoléculas acondicionadas de maneira compacta em retículos espaciais definidos, que formam os cristalitos.

Os polímeros que são amorfos à temperatura ambiente, podem cristalizar por resfriamento ou por estiramento, o mesmo não acontece com os copolímeros casualizados ou com polímeros atáticos, que não cristalizam em nenhuma condição de baixa temperatura ou de deformação.

5.1.1 - Cristalização por resfriamento

A temperatura de resfriamento deve ser suficientemente baixa a fim de diminuir o movimento térmico das macromoléculas, limitando-o aos rearranjos necessários à acomodação de suas unidades estruturais.

Sem destruir tais rearranjos, porém não excessivamente baixa a ponto de impedi-los.

Em condições favoráveis de temperatura, a cristalização inicia-se pela formação espontânea de núcleos, que crescem desordenadamente em todas as direções, crescendo a velocidade de cristalização com o aumento da área específica dos núcleos, até que o entrelaçamento dos cristalitos assim formados provoquem uma restrição no movimento das macromoléculas, resultando uma queda na velocidade de cristalização; com uma eventual interrupção, mesmo em presença de uma proporção elevada de material amorfo.

A cristalização por resfriamento é lenta, variando o tempo de algumas horas a vários meses, dependendo do polímero.

5.1.2 - Cristalização por estiramento

A cristalização por estiramento, a uma dada temperatura, verifica-se sob deformações suficientemente elevadas para que possa ocorrer uma orientação das macromoléculas na direção da força aplicada.

O grau de cristalização aumenta com a deformação, chegando a ser praticamente instantânea para alongamentos elevados.

5.1.3 - Fusão dos Cristais

Os cristalitos presentes num polímero cristalino não tensionado fundem-se numa faixa de temperatura mais ou menos ampla, exprimindo-se como seu ponto de fusão a temperatura final do intervalo.

Um polímero normalmente cristalino apresenta ponto de fusão fixo, invariável, ao passo que um polímero cristalizado por resfriamento possui ponto de fusão variável, função da temperatura em que se processou a cristalização.

Num polímero cristalizado e mantido sob estiramento, a fusão ' ocorre gradualmente.

5.2 - Comportamento Mecânico

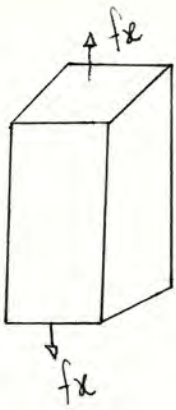
5.2.1 - Tensão X Deformação

Um corpo submetido a um sistema balanceado de forças não desloca, porém é afetado internamente pelas tensões geradas, sofrido uma deformação, ou seja, uma alteração de forma ou de volume isolada ou simultaneamente.

A deformação pode ser recuperável ou irre recuperável. A deformação recuperável ou elástica é independente do tempo, isto é, manifesta-se instantaneamente com a aplicação da força e desaparece rapidamente com a remoção da mesma. A deformação irre recuperável, viscosa ou plástica, denominada particularmente de escoamento, desenvolve-se ' continuamente sob a ação da força aplicada, cujo relaxe não determina o retorno do corpo ao estado não-deformado. O escoamento envolve um deslocamento relativo das macromoléculas.

Os dois tipos mais simples de deformação são: extensão (ou ' alongamento) simples, produzida por força de tração (forças normais à superfície do corpo e dirigidas de dentro para fora) segundo uma direção única; cisalhamento simples, produzido por forças de cisalhamento (forças tangenciais às superfícies do corpo).

O alongamento simples constitui uma deformação relativa à forma e ao volume do corpo, envolvendo uma extensão unidirecional e uma contração nas outras direções.



O módulo de elasticidade ou de young (E), a razão de Poisson, μ , e o módulo de rigidez (ou de cisalhamento) G, são assim definidos e relacionados:

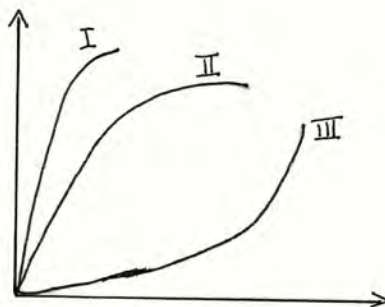
$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad , \quad \mu = \frac{E\epsilon}{E} \quad , \quad E = 2G(1 + \mu)$$

onde:

σ : tensão à tração, igual a força por unidade de área da secção transversal original ($\sigma = fx/A$);

ϵ : deformação à tração por unidade do comprimento original ($\epsilon = (l - l_0)/l_0$, sendo l_0 o comprimento original e l o comprimento sob tração)

$E\epsilon$: deformação lateral, ou contração por unidade de dimensão lateral original ($E\epsilon = (d_0 - d)/d_0$, sendo d_0 a dimensão lateral original e d a dimensão lateral sob tensão)



- I - Fibras
- II - Plastômeros
- III - Elastômeros

Gráfico Tensão X Deformação

5.2.2 - Classificação Reológica dos Materiais

Reologia é a ciência da deformação e do escoamento da matéria, dos materiais reais em geral, e, em particular, dos materiais poliméricos.

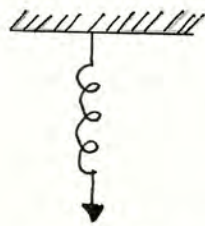
O comportamento mecânico é, via de regra, complexo, uma vez que os polímeros apresentam simultaneamente e em proporções variadas, características de fluidez, plasticidade e elasticidade.

Existem tipos reológicos diferentes que abordam, simplificada-mente, o comportamento dos materiais, segundo o critério da resistência ao cisalhamento.

Tipo de material	Comportamento
Sólido rígido (Euclides)	Indeformável
Sólido elástico (Hooke)	Plasticidez
Sólido elastoviscoso (Kelvin)	Elasticidade
Fluído viscoelástico (Maxwell)	
Fluído viscoso (Stokes)	Fluidez
Fluído invíscido (Pascal)	sem resistência

O sólido euclidiano, que não pode ser deformado de modo algum e o fluído pascalino, que não suporta qualquer tensão cisalhante, são comportamentos limites, inexistentes na prática.

O sólido elástico, submetido a um sistema de forças cisalhantes apresenta deformação essencialmente elástica, sem ocorrência simultânea de escoamento.



mola, modelo mecânico do sólido elástico

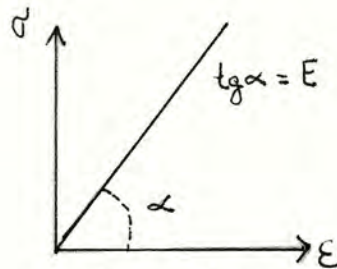


Gráfico $\sigma \times \epsilon$ do sólido elástico

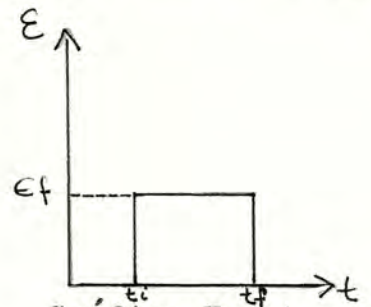
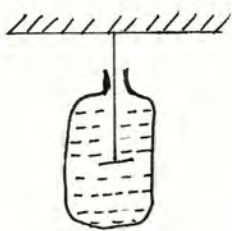


Gráfico $\epsilon \times t$

Fluído viscoso

Sob um sistema de forças cisalhantes, apresenta deformação essencialmente viscosa, ou seja, escoamento puro em essência.

O modelo mecânico para o fluído viscoso é o amortecedor.



amortecedor

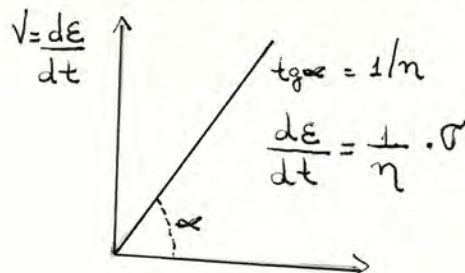


Gráfico $v \times \sigma$

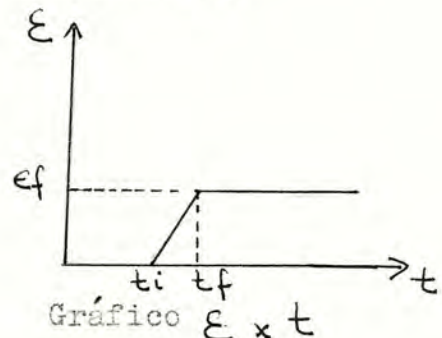


Gráfico $\epsilon \times t$

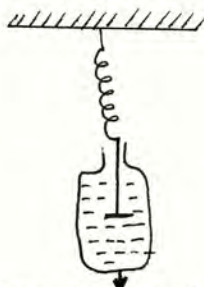
Muitos líquidos reais, embora não sejam incompressíveis e apresentem ao lado do caráter viscoso também um caráter elástico, podem ser considerados essencialmente newtonianos em largos intervalos experimentais. De uma forma geral, os fluidos de alta viscosidade, como o vidro, quando tensionados, escoam de forma mais complicada do que o fluido newtoniano.

Fluido visco-elástico

Representa uma combinação de elasticidade e escoamento, respondendo a uma tensão através de dois mecanismos independentes:

um mecanismo elástico, ao qual corresponde uma deformação elástica instantânea, e um mecanismo viscoso, ao qual corresponde um escoamento.

O modelo mecânico do fluido visco-elástico é o conjunto de mola e amortecedor em série.



O gráfico a seguir mostra que a deformação total E_t , igual a soma de uma deformação reversível como uma deformação irreversível, recupera-se parcialmente no instante t_f do relaxe da tensão, restando a deformação plástica final E_f .

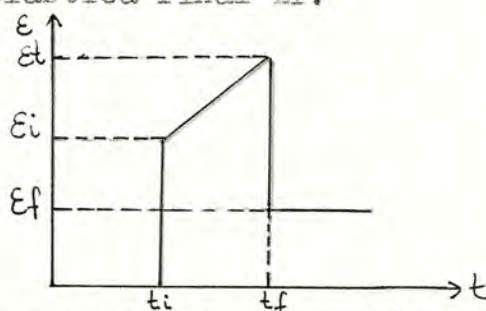
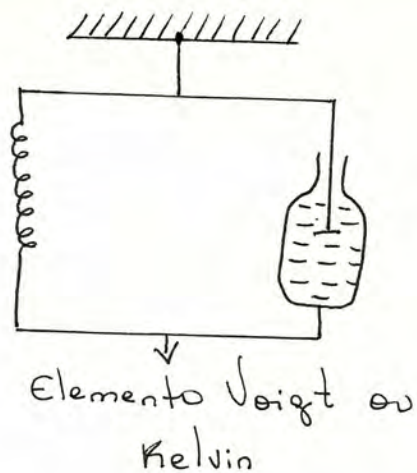


Gráfico $E \times t$ do fluido visco-elástico

Sólido elastoviscoso

Representa também uma combinação de elasticidade e escoamento, respondendo à tensão cisalhante através de um único mecanismo, elástico, porém retardado por uma resistência viscosa à deformação.

O modelo mecânico do sólido elastoviscoso é o elemento voigt, ou Kelvin, conjunto de mola e amortecedor ligados em paralelo



O gráfico seguinte mostra a variação da deformação desde o instante t_i da aplicação da força até o momento t_f de sua remoção, quando o material retorna à sua forma original, em que $E = 0$, seguindo uma curva exponencial. ϵ

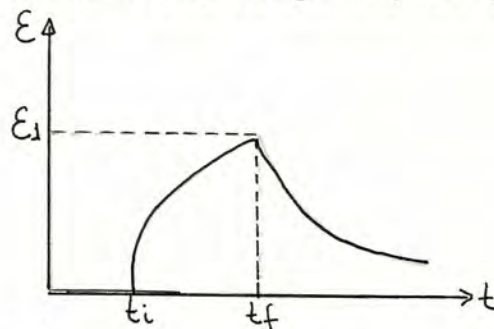


Gráfico $E \times t$ do sólido elastoviscoso

5.3 - Alta elasticidade

A chamada elasticidade elastomérica ou alta elasticidade, típica dos materiais de borracha, é a propriedade apresentada por certos polímeros de sofrer consideráveis deformações recuperáveis, sob a ação de forças relativamente pequenas.

Para que um polímero apresente tal elasticidade, deve satisfazer basicamente os seguintes requisitos:

- possuir macromoléculas lineares;
- apresentar flexibilidade cinemática das macromoléculas;
- apresentar um certo grau de interligação molecular, quer obtido através da vulcanização, quer de estrutura correspondente àquela dos elastômeros termoplásticos, a fim de evitar o escoamento viscoso.

A flexibilidade da cadeia molecular, determinada pela livre rotação em torno das ligações simples de valência depende da temperatura, que deve ser tanto mais elevada quanto maior a barreira poten-

cial de energia a ser vencida, representada pelas forças intermoleculares (tanto maiores quanto maior a saturação e a presença de grupos polares), e pelos grandes grupos laterais, da ausência de cristalinidade.

Assim para que o poli-(cloreto de vinila) e o poliestireno, ambos polímeros dos mais rígidos à temperatura ambiente, o primeiro pe la sua polaridade e o segundo pelo radical aromático lateralmente à cadeia, se tornem flexíveis, é preciso aquecê-los acima de 80°C, que é a temperatura de transição vítrea dos mesmos.

4.3.1 - Transição vítrea

Um polímero flexível a uma dada temperatura, quando submetido a esfriamento, tem o movimento torsional de suas macromoléculas dimi nuindo cada vez mais até que o material se torne rígido, vitrificado. A temperatura em que se verifica a passagem do polímero de seu estado "líquido" para o estado vítreo denomina-se temperatura de transição vítrea que pode ser denominada através da variação do volume específico com a temperatura.



A tabela a seguir mostra a temperatura de transição vítrea de alguns polímeros, segundo dados de diversos autores.

Polímero	tv (°C)
Poliestireno	80
Poli(-cloreto de vinila)	80
Nylon 6,6	47
Poli(-cloreto de vinilideno)	-17
Policloropreno	-40
Poli isopreno 1-4 trans	-67
Poli isopreno 1-4 cis	-70

Poliétileno linear	-85
Poli butadieno 1-4 cis	-94
Politetra fluoretileno	-150

Observa-se a elevada temperatura vítrea do poliestireno (80°C) devido à presença de radicais fenila de grande tamanho presos à cadeia molecular, que impede a rotação das unidades monoméricas, de maneira que praticamente inexistente flexibilidade das cadeias à temperatura ambiente.

Para que um polímero se comporte como elastômero a temperatura ambiente, é necessário que a sua temperatura de transição vítrea esteja bem abaixo de 0°C, pois a sua flexibilidade a temperaturas 15 a 30°C acima dela já é pouco satisfatória. Além disso, é preciso que a temperatura de fusão de seus cristais não esteja acima da temperatura ambiente. O polietileno linear, com $t_v = -85^\circ\text{C}$ e $t_f = 137^\circ\text{C}$, comporta-se como um plastômero à temperatura ambiente.

A temperatura de transição vítrea constitui-se num elemento mais científico para diferenciar um elastômero de um plastômero, ou seja, uma borracha de um plástico.

5.4 - Degradação

Degradação de um polímero é uma alteração profunda nas suas macromoléculas, provocada por agentes diversos, modificando-lhe as propriedades.

A natureza do agente degradativo caracteriza os seguintes tipos de degradação, que podem ocorrer isolada ou concomitantemente: térmica, mecânica, fotolítica, por radiação ionizante, oxidativa e por agentes químicos (hidrólise, acidólise, aminólise).

5.4.1 - Degradação térmica

Quando um polímero é aquecido a temperaturas elevadas, a energia de movimento térmico em alguns trechos de suas macromoléculas torna-se da mesma ordem de grandeza relativamente à energia de uma ligação química, provocando a ruptura da cadeia, ou então a eliminação de substituintes laterais, com a formação de produtos mais estáveis.

5.4.2 - Degradação mecânica

A degradação mecânica é uma alteração estrutural caracterizada pela ruptura de cadeia molecular, determinada por fatores mecânicos, aos quais é submetido o polímero durante as operações de processamento, tais como a moagem, a mastigação, a mistura, a calandragem, a extrusão, bem como durante o serviço, sobretudo nas solicitações dinâmicas, levando assim à diminuição de sua massa molecular e consequentemente à deterioração de suas propriedades físico-mecânicas.

Na maioria dos casos a degradação é determinada pela ação conjugada de oxigênio e de calor. Na ausência de O_2 , a mastigação da borracha não conduz à plasticização.

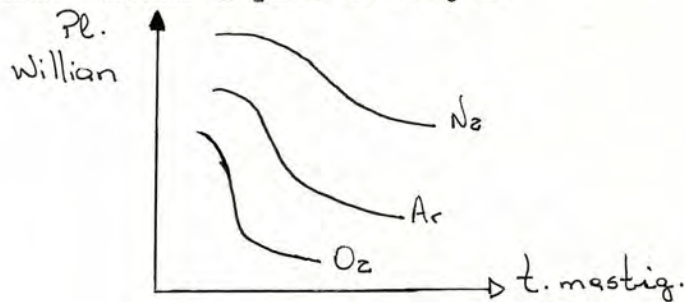


Gráfico plasticidade Willian X tempo de mastigação em diferentes atmosferas.

5.4.3 - Degradação fotolítica

A degradação fotolítica verifica-se sob a ação da luz, sendo basicamente dependente da estrutura molecular do polímero, do comprimento de onda e da intensidade da radiação ultra-violeta.

A irradiação de alguns polímeros com luz ultra-violeta, sob temperaturas elevadas, leva à despolimerização a nível monomérico (fotólise).

5.4.4 - Degradação por radiação ionizante

A degradação sob ação de radiação de alta-energia (raios-x, radiações α , β e γ) tem assumido grande importância atualmente. A absorção de radiação β ou γ pelo polímero dissocia-lhe a macromolécula principalmente em radicais livre, conduzindo à formação de produtos de degradação lineares, ramificados, ou reticulados.

5.4.5. - Degradação oxidativa

É a degradação provocada pelo oxigênio e ozônio sobre políme -

ros insaturados, como NR, BR, SBR, NBR. Polímeros com a cadeia sat
rada, como o polietileno, o poliisobutileno, o poliestireno e o po-
li-(etileno-propileno), são mais resistentes à autoxidação.

ESPECIFICAÇÃO E COMPOSIÇÃO DA BORRACHA

6 - Especificação e composição da borracha:

Um leigo, ao solicitar um artefato de borracha geralmente não utiliza as normas internacionais para fazê-lo. Ele especifica algumas propriedades que o artefato deve apresentar. Por exemplo:

- Dureza;
- Densidade;
- Abrasão;
- Deformação Permanente por compressão;
- Resiliência;
- Cor;
- Resistência a solventes;
- Resistência a intemperie;
- Adesão;
- Manchamento;
- Resistência a temperatura;
- Resistência a ozônio;
- Fadiga;
- Flexão;
- Resistência a impacto;
- Módulo;
- Tensão de Ruptura;
- Alongamento;
- Rasgamento;
- Envelhecimento;

A partir disto o formulador deve selecionar os materiais que produzam tais propriedades, devendo os mesmos serem compatíveis entre si.

Uma formulação pode conter alguns ou a maioria dos materiais abaixo relacionados:

phr (parts per hundred
parts of rubber)

Elastômeros		100,0	
Sistema de Vulcanização	{	Agentes de vulcanização	1,0 - 4,0
		Aceleradores	1,0 - 4,0
		Ativadores	1,0 - 5,0
		Retardadores	1,0 - 5,0
Cargas		0 - 300,0	
Plastificantes		0 - 150,0	
Agentes de Proteção	{	antioxidante	1,0 - 3,0
		antiozonante	1,0 - 3,0
Agentes de expansão		0 - 10,0	
Agentes de coloração		0 - 2,0	
Retardantes de Chama		0 - 5,0	

6.1 - Elastômeros

Ao se elaborar uma formulação de borracha, levando em conta a especificação do artigo a fabricar, o primeiro passo é a escolha do elastômero, de acordo com as propriedades mais importantes e as características de processamento.

Na tabela () temos a relação dos elastômeros de maior utilização na indústria de borracha, classificados de acordo com sua característica predominante.

ELASTÔMEROS

Designação ASTM (Ver apêndice A)	Uso
NR	Geral
IR	"
BR	"
SBR	"
EPDM	Resistente a ozônio
IIR	Com alta impermeabilidade
T	Resistente a solventes

NBR	Resistente a solventes
CR	"
AU, EU	"
CO	"
MQ	Resistente a calor
SCM	"
ACM	"
CFM	"

Tabela ()

Nem sempre as exigências feitas para um artefato podem ser perfeitamente atendidas por um só tipo de elastômero, advindo daí, a necessidade de se combinar dois ou mais elastômeros para obter-se os resultados esperados.

Porém, faz-se necessário um estudo sobre a compatibilidade entre os elastômeros a serem combinados. Examinando-se as fórmulas das macromoléculas elastoméricas, verifica-se que existem estruturas polares, apolares ou pouco polares. Este detalhe permite prever, com segurança, a viabilidade de se obter certo tipo de mistura com boa ou má dispersão dos elastômeros entre si.

6.2 - Sistema de Vulcanização

6.2.1 - Agentes de Vulcanização

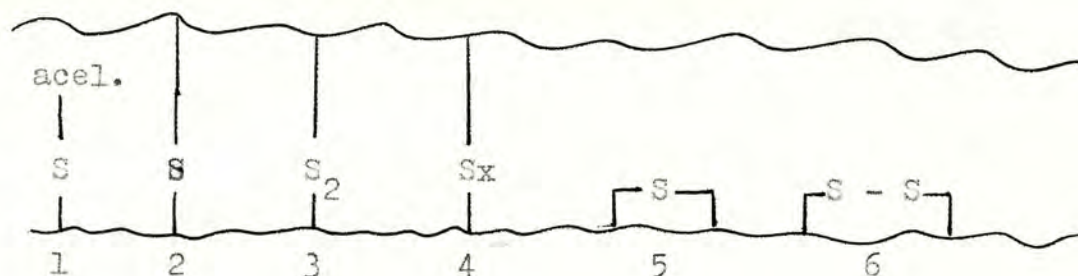
São as substâncias que promovem as ligações cruzadas entre as macromoléculas dos elastômeros, transformando o elastômero de plástico solúvel em elástico insolúvel. De acordo com o tipo químico do elastômero, emprega-se um tipo de agente de vulcanização.

Os agentes de vulcanização, de um modo geral, classificam-se em três grupos, a saber:

a) Enxofre

É o agente de vulcanização mais comum, sendo empregado na cura dos elastômeros insaturados. Nessa reação ocorre formação de reticulação e de estruturas cíclicas.

Tipos de ligações envolvendo enxofre, que podem existir num sistema convencional de cura:



1 - Enxofre e acelerador dependurados na cadeia principal entre duas moléculas de borracha vizinhas;

2 - retículos (ponte) com 1 enxofre (monossulfeto);

3 - retículos com 2 enxofres (dissulfetos);

4 - retículos com mais de 2 enxofres (polissulfetos);

5 e 6 - mono e dissulfetos cíclicos (extra-retículo).

Os retículos mono e dissulfetos são relativamente mais estáveis do que os polissulfetos dependurados ou estrareticulares. Estes últimos são termicamente mais fracos e estão sujeitos a sucessivas reações à medida do que o artefato envelhece, com a consequente alteração das propriedades físicas. À medida que o composto envelhece, a porcentagem dos retículos à base de polissulfetos diminui e aumentam os monossulfetos e os grupos dependurados ou extra-reticulares do tipo —S— , —S—S— . Estas mudanças contribuem para o ataque oxidativo e ruptura da cadeia principal do hidrocarboneto borracha, com a lógica perda das propriedades físicas, tais como tensão e alongamento.

b) Doadores de enxofre

São agentes de vulcanização, que contendo enxofre, sofrem decomposição a determinadas temperaturas, liberando quantidades apreciáveis de enxofre. Ao usar-se estes agentes, pode-se reduzir sensivelmente o enxofre ou até mesmo eliminá-lo, pois o enxofre liberado é, na maioria dos casos, suficiente para promover a reticulação do elastômero.

Embora o custo seja maior, há vantagens em se utilizar este sistema quando se quer melhorar a resistência ao envelhecimento. Pode ser usado somente na vulcanização de elastômeros insaturados.

c) Agentes não-sulfurosos

Este grupo de agentes de vulcanização é constituído de óxidos metálicos (empregados em policloropreno, nitrílicas carboxiladas,...) e peróxidos (empregado em elastômeros que não possuem insaturações nem grupos funcionais reativos, como siliconas e EPDM).

6.2.2 - Aceleradores

São as substâncias que controlam o tempo de vulcanização e proporcionam determinadas propriedades aos vulcanizados.

Os aceleradores podem ser utilizados isoladamente ou combinados. A escolha do acelerador ou aceleradores, deve levar em conta, entre outros fatores, as dimensões da peça, o processo de moldagem e vulcanização. Atualmente são disponíveis dezenas de tipos de aceleradores que proporcionam tempos de vulcanização de 2 a 120 minutos, em peças de pequena espessura.

Alguns exemplos de aceleradores constam na tabela ()

Classe	Exemplo	Tempo relativo de vulcanização
ultra-rápido	Dissulfeto de tetrametiltiurã (TMTD)	2 - 5 minutos
Rápido	Mercaptobenzoato (MBT)	30 minutos
Moderado	Difenilguanidina (DEG)	60 minutos
Lento	Anilina	120 minutos

6.2.3 - Ativadores

Os ativadores de vulcanização são empregados em composições de elastômeros comuns, geralmente constituindo-se de um óxido metálico e um ácido graxo.

Quando são utilizadas cargas minerais, que tem a tendência de retardar a vulcanização, recomenda-se o uso de um glicol, como o dietilenoglicol (DEG), ou de preferência o polietilenoglicol (PEG), em proporções de 4 a 6% sobre o teor de carga.

6.2.4 - Retardadores

Empregados quando se deseja obter máxima segurança no processamento. Em geral, são substâncias ácidas que baixam o ph da mistura, retardando a vulcanização.

6.3 - Cargas

As cargas devem ser escolhidas segundo a finalidade que se destinam. Dividem-se nas seguintes categorias:

- As cargas reforçantes que tem por função reforçar os elastômeros fracos por natureza ou conservar as características dos elastômeros auto-reforçantes.

Exs.: Negro-de-fumo

Sílicas

Silicatos

As cargas inertes ou de enchimento que tem como função baratear o produto.

6.4 - Plastificantes

São utilizados com a finalidade de controlar a dureza e outras características, além de facilitarem a incorporação de cargas e o processamento em geral.

Os plastificantes mais comuns são:

a) óleos minerais

Na escolha do óleo mineral a ser usado deve-se levar em conta três fatores importantes:

- a cor do artefato;
- a compatibilidade do óleo com o elastômero;
- a fração volátil do óleo;

Os óleos minerais classificam-se em:

- Parafínicos manchantes
- Naftênicos não manchantes
- Aromáticos manchante

b) Ésteres

O custo dos ésteres é mais elevado que dos óleos minerais. Utilizado quando o artefato deva conservar elasticidade a baixas temperaturas, pois os ésteres tem a propriedade de baixar a temperatura de vitrificação dos polímeros.

c) Plastificantes Poliméricos

Além de serem auxiliares de processo, conservam as propriedades mecânicas dos vulcanizados, sendo representados, principalmente, pelas resinas fenólicas em combinação com hexametileno-tetramina, que funcionam como plastificantes durante o processamento, ajudam na cura durante a vulcanização, proporcionando durezas elevadas.

6.5 - Agentes de Proteção

Em geral, os elastômeros são afetados pelo processo de envelhecimento natural ou acelerado, com a ocorrência da ruptura e outras alterações químicas nas cadeias poliméricas, sobretudo nos pontos de insaturação. Portanto deve-se usar agentes de proteção que eliminam ou diminuem os efeitos dos agentes catalizadores do envelhecimento (O_2 , O_3 , calor, luz), prolongando a durabilidade do artefato.

Os agentes de proteção classificam-se em:

- Físicos - são aqueles que tem a propriedade de migrar para a superfície, formando uma película que protege o polímero da ação do oxigênio e do ozônio.

Neste grupo estão as ceras microcristalinas, muito efetivas na proteção de artigos estáticos, isto é, não sujeitos a deformações. Nos artigos sujeitos a deformações esta proteção é falha, pois a película se rompe, devido a falta de elasticidade da mesma.

- Químicos - São os agentes de proteção que reagem com o agente agressor (O_2 , O_3), impedindo a ação destes sobre o polímero.

De um modo geral, os antioxidantes manchantes, isto é, os dos grupos das aminas secundárias, são bem mais eficientes do que os não manchantes, isto é, os do grupo dos derivados fenólicos.

6.6 - Agentes de Expansão

is comuns são as substâncias que, a determinadas temperaturas, liberam nitrogênio, como a ozodicarbonamida (AZD).

6.7 - Agentes de Coloração

Empregados para obter-se a cor desejada, sendo usado tanto os orgânicos como os inorgânicos.

6.8 - Retardantes de Chama

Utilizam-se substâncias halogenadas e também óxido de antimônio para reduzir a flamabilidade.

Após selecionados os materiais a serem utilizados na composição efetua-se o corte dos elastômeros que serão posteriormente pesados, juntamente com as demais matérias-primas.

P R O C E S S A M E N T O

7 - Processamento

7.1 - Armazenagem

O almoxarifado onde serão estocadas as matérias-primas deve preencher certos requisitos, tais como:

- aproveitamento do espaço, com utilização de armários e prateleiras, permitindo a ordem e facilitando o acesso;
- ventilação suficiente para que não haja acúmulo de materiais tóxicos volatilizados, principalmente os aceleradores;
- boa iluminação;
- bom estado de conservação, dando especial atenção a vazamentos, infiltração de umidades e vidros quebrados;
- evitar movimentação de pessoal facilitando o controle e reduzindo os danos às embalagens.
- escolha de lugares frescos para a estocagem de ingredientes orgânicos, pois estes se decompõem com grande facilidade;
- estocar esponjantes e peróxidos em local isolado, devido à alta inflamabilidade.

7.1.1 - Controle de Qualidade da Matéria-Prima

O controle de qualidade das matérias-primas é indispensável para a produção de artefatos que devam manter uma certa regularidade nas especificações requeridas.

As matérias-primas e os produtos auxiliares empregados na indústria de transformação da borracha abrangem inúmeros materiais, classificados em:

- físicos: cor, densidade, distribuição granulométrica, ponto de fusão, resíduos em peneiras, viscosidade.
- químicos: alcalinidade, cinza, solubilidade, umidade
- funcionais: atividade química

O primeiro passo no controle de qualidade das matérias-primas está no recebimento das mesmas. Como princípio básico, deve-se exigir de cada fornecedor os certificados de qualidade expedidos para cada lote recebido. Em segundo lugar, a matéria-prima recém chegada

deve ser perfeitamente identificada e inspecionada pelo órgão de recebimento de materiais, o qual deve efetuar separação imediata das embalagens diferentes ou danificadas e/ou materiais que apresentem aspectos estranhos ao normalmente recebido. A seguir, colocar o material à disposição do órgão de controle de qualidade, com todas as informações adicionais, deixando-o separado e devidamente identificado como "não-liberado", até laudo final do laboratório de controle de qualidade.

A função do laboratório de controle de matérias-primas é verificar se as matérias-primas recebidas apresentam características químicas e/ou físicas dentro dos padrões aceitos pela empresa e caracterizados como especificações. Desta forma, para a execução dos testes é necessário se escolher uma quantidade dos materiais que seja representativa de íntegra do lote recebido. Para tanto deve-se lançar mão dos planos de amostragens. No Brasil, os procedimentos de amostragens são normalizados pela norma NB 309/1 ABNT.

No controle de matéria-prima, recomenda-se o uso de controle por variáveis, utilizando-se planos de amostragens simples evitando-se a complexidade das normas e estabelecendo procedimentos simplificados e específicos a determinados produtos e condições.

De forma geral, adotar:

- 1 - No recebimento, verificar quantos lotes diferentes foram recebidos.
- 2 - Separar cada unidade do recebimento que apresentar aparência anormal, embalagem diferente ou danificada.
- 3 - Armazenar cada lote separadamente com a identificação "não-liberado".
- 4 - Amostrar cada lote utilizando a expressão:

$$N = \sqrt{n} + 1$$

onde:

N = nº de embalagens a ser amostrada.

n = nº de embalagens do lote.

As embalagens amostradas devem se situar o mais dispersamente

5 - Efetuar amostras médias homogeneizando, em laboratório, as amostras das N embalagens coletadas.

6 - Analisar todos os itens de especificação e emitir a liberação ou reprovação do material.

De forma geral, descreve-se quais os principais e mais importantes itens a serem controlados no recebimento de materiais de composição na indústria de artefatos de borrachas.

7.2 - Pesagem

O espaço físico do setor de pesagem deve ser o mais compacto possível, com disposição em U, visando colocar os materiais o mais próximo possível dos operadores.

A ordem de armazenagem dos materiais pesados deve ser a mesma da formulação.

Na indústria de pneumáticos, e indústrias onde não há muita alternância de fórmulas, se fazem pesagens repetitivas dos ingredientes, os quais são agrupados e identificados. Estas pesagens são feitas em sacos de polietileno de baixo peso molecular e baixo ponto de fusão, que podem ser incorporados na mistura.

As pesagens de produtos perecíveis devem ser realizadas o mais próximo do momento da mistura, para se evitar a degradação.

Em qualquer caso a exatidão da pesagem deve girar em torno de 1%, o que exige balanças apropriadas e verificação constante do seu bom funcionamento, uma vez que a maioria dos materiais são pós que podem prejudicar, principalmente, a lubrificação das balanças, ocasionando erros.

A mistura é preparada em misturadores abertos (cilindros) ou em misturadores fechados (Banburys). A massa homogeneizada é submetida à moldagem, sob calor e pressão, durante a qual ocorre a reação de vulcanização, passando o polímero ao estado termorrígido, insolúvel e infusível.

Conforme a finalidade a que se destina o artefato ou às propriedades solicitadas, passa-se a preparação dos corpos de prova, que são submetidos aos ensaios anteriormente citados. A partir desses resultados, o especialista indicará as modificações que eventualmente deverão ser feitas para atingir os fins determinados.

7.3 - Fornecimento de Energia

7.3.1 - Caldeiras

São trocadores de calor destinados a produzir vapor a partir de energia térmica.

Existem diversos tipos de caldeiras e classificam-se sob vários aspectos, os principais são:

1) quanto à localização água-gases:

a) flamotubulares -

Neste tipo de caldeira a água fica fora dos tubos, ficando no interior destes os gases quentes provenientes da "queima" dos combustíveis;

b) aquotubulares -

São o inverso das caldeiras flamotubulares, isto é, foram trocados os tubos de fogo por tubos de água, aumentando-se, assim, a superfície de aquecimento e, por conseguinte, o rendimento, com menor consumo.

c) mistas -

2) Quanto à energia empregada para o aquecimento:

a) combustíveis - sólidos, líquidos ou gases;

b) elétricas - jatos de água, eletrodos submersos ou resistores;

c) caldeiras de recuperação - gases de outros processos;

d) nuclear;

Água de Alimentação das Caldeiras

A água que é utilizada em caldeiras, para a produção de vapor, deve apresentar características especiais, evitando gastos desnecessários na remoção de impurezas.

Não recebendo tratamento adequado, a água que entra na caldeira causará incrustação, corrosão nos tubos, sedimentação e formação de espumas, que serão arrastadas para as linhas de vapor, prejudicando a qualidade do mesmo, diminuindo a eficiência da caldeira e sua segurança.

Existem diversos métodos de tratamento de água para caldeiras, sendo comum, dividi-los em dois: tratamento externo e tratamento interno. O método externo é usado para tratar a água antes que ela entre na caldeira, removendo impurezas e partículas sólidas visíveis. O método interno é empregado para eliminar a dureza da água e o excesso de alcalinidade caústica, o que vai manter o ph correto com a adição de solventes químicos.

7.4 - Equipamentos usados nas operações de Mastigação e Mistura

7.4.1 - Misturadores Abertos (Cilindros)

O cilindro consiste, basicamente, de dois-rolos metálicos, de alta dureza, dispostos horizontalmente, que giram em sentidos opostos, com velocidades periféricas diferentes. Esta capacidade de fricção permite aplicar ao elastômero um razoável cisalhamento e compressão suficientes para transferir trabalho mecânico que é utilizado para fazer misturas. Tanto podem ser preparadas misturas, como também se pode plastificar elastômeros, homogeneizar, preaquecer, laminar ou acelerar misturas ou reprocessar retalhos e rebarbas.

A capacidade de carga, dos cilindros depende do comprimento e diâmetro dos rolos.

A velocidade de rotação e a capacidade de refrigeração respondem pela elevação de temperatura durante a mistura. Cilindro com maior velocidade, aquece mais rapidamente a máquina.

A ação de cisalhamento sobre a mistura é determinada pela relação de velocidade e abertura entre os rolos.

7.4.2 - Misturadores Fechados (Banburys)

Os banburys são constituídos, basicamente, de uma câmara dentro da qual giram dois rotores helicoidais, em sentido contrário. Os materiais são introduzidos pela parte superior, onde um pistão acionado pneumaticamente os comprime contra os rotores que os cortam, cisalham e comprimem contra as paredes da câmara comunicando ao composto grande quantidade de trabalho mecânico em pouco tempo.

Na moagem temos a quebra dos grânulos dos componentes sólidos a incorporação mecânica da carga ao polímero, a clivagem da cadeia

carbônica e conseqüentemente redução da viscosidade e o desenvolvimento da energia térmica necessária à ligação de cargas reforçantes à cadeia do polímero. Completado o ciclo da mistura, a câmara se abre na parte inferior e o composto é expulso pela própria ação dos rotores.

O rendimento de um bambury é influenciado por vários fatores, entre eles:

a) Peso da carga - o bambury deve conter a quantidade correta de material a ser processado, isso pode ser evidenciado quando no bambury, já em funcionamento e contendo o material na câmara, o pilão ficar solto, isto é, ficar oscilando de cima para baixo apenas com a pressão do próprio peso (sem a pressão da massa). Quando o pilão ficar parado na posição mais profunda é sinal que falta material para encher a câmara, se ficar acima da posição de descanso normal é porque está com excesso de material.

A carga ótima, na qual se faz uma mistura no mínimo de tempo possível, é expressa teoricamente por:

$$C = V.d.Fc \quad , \text{ onde:}$$

V = volume útil da Câmara

d = densidade da mistura

Fc = fator de carga, que varia de 0,6 a 0,75 e é obtido experimentalmente.

Pressão na mistura - é expressa pela seguinte fórmula:

$$P_2 = \frac{A_1 P_1}{A_2} \quad , \text{ onde}$$

A_1 = área do embolo;
 A_2 = área de contato com a mistura (pilão);
 P_1 = 3,5 a 4,2 Kgf/cm²

A mistura será melhor quanto maior for a pressão, pois tem-se um trabalho mais intenso realizado dentro da câmara, mas existem limitações para o aumento da pressão tais como aumento da temperatura do composto, excedendo a capacidade de refrigeração do bambury, a saída de material pelas juntas de vedação e o aumento da potência consumida.

c) c) A velocidade dos rotores - este fator só influencia em banburys que possuam regulagens de velocidade.

Aumentando-se em 10 r.p.m. a velocidade dos rotores, tem-se uma economia de cerca de 20% em relação ao tempo de mistura, contudo existem, limitações para um aumento excessivo de velocidade, como o aumento da potência consumida, maior desgaste na câmara de mistura, aumento do torque dos rotores, com conseqüente aumento na solicitação de resistência mecânica.

Existem vários métodos para o controle do ciclo de mistura, dentre os quais destacam-se:

a) Pelo tempo de mistura - para determinar o tempo de duração, de um tipo de mistura deve-se levar em consideração o tempo necessário para carga e descarga, bem como o mínimo de permanência do material na câmara de mistura para que ocorra uma boa dispersão. O método de controle do ciclo pelo tempo é bastante utilizado, porém apresenta vários inconvenientes, como por exemplo, se houver variação no sistema de refrigeração ou no compressor (queda de pressão), a mistura seria descarregada antes de estar pronta, o que resulta problemas de dispersão; enfim, não é um método garantido.

b) Pela temperatura - bastante utilizado e um pouco melhor do que o anterior, mas também apresenta desvantagens, uma delas é o fato de acentuar as diferenças de viscosidade e na indústria é interessante que se faça um composto que tenha no fim da mistura a mesma viscosidade, visando as demais etapas do processo.

c) Pela energia consumida - método semelhante ao da temperatura, pois a energia elétrica consumida é proporcional a temperatura; quanto mais duro o composto maior é o consumo de energia.

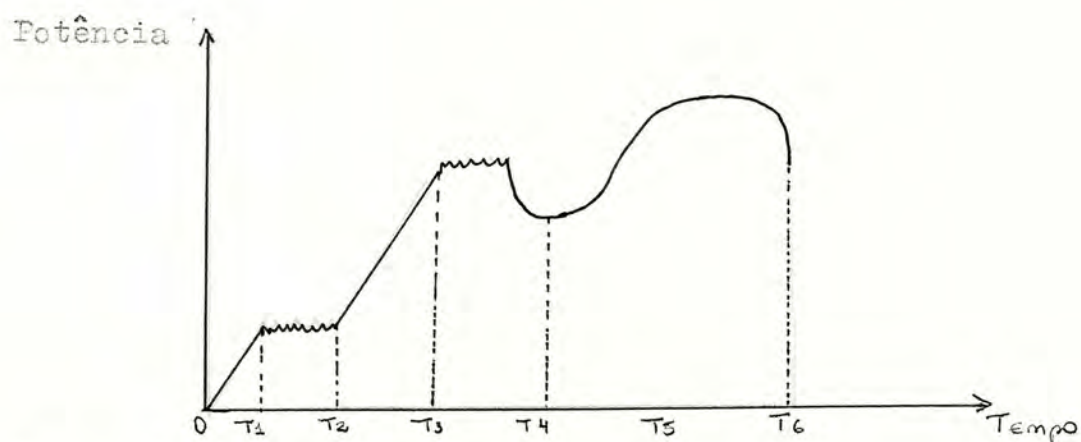
d) Pela potência consumida para girar os rotores - a potência para um dado instante é função da plasticidade adquirida pelo composto duro exige uma potência alta para girar os rotores; à medida que o composto esquenta, a potência vai caindo, até ficar estável, indicando que o composto já está bem misturada.

Uma boa plastificação indica uma mistura bem feita, sem problemas nos processos sub-sequentes, em plastificação deficiente tem-se na homogeneização e problemas na extrusão, no caso de plastificações exageradas há desperdício de trabalho e prejuízo nas propriedades

finais.

Curva de consumo de potência de um banbury.

Mistura de borracha + negro de fumo (masterbath)



0: Banbury desligado

0 - T_1 : acionamento do banbury

T_1 - T_2 : adição de borracha e negro-de-fumo

T_3 - T_4 : mistura do negro-de-fumo com a borracha, aquecimento devido ao atrito, fazendo com que a viscosidade caia e, com isto, a potência.

T_4 - T_5 : corresponde a ligação do negro-de-fumo com a borracha

T_5 : mistura pronta, incorporação completa.

T_5 - T_6 : tempo para atingir a plasticidade desejada.

7.5 - Equipamentos usados para conformação

7.5.1 - Calandra

Calandra é um tipo de equipamento semelhante aos misturadores abertos, que consiste de dois cilindros ou mais, com seus eixos longitudinais situados no mesmo plano vertical.

Os cilindros são ociosos, de modo a permitir circulação de água ou vapor para controle de temperatura.

A mistura destinada à calandra deverá ser pré-aquecida uniformemente, e a alimentação deverá ser feita de modo igual e constante. A oscilação na alimentação, provocará variações na temperatura, o que acarretará mudanças na viscosidade, conduzindo a irregularidade na espessura dos laminados ou na penetração do material no tecido

friccionado.

As operações básicas efetuadas em uma calandra são fricção, cobertura e laminação.

7.5.2 - Extrusora

As extrusoras consistem essencialmente de um cilindro oco, no interior do qual gira um parafuso sem fim, e de uma cabeça onde é adaptada a matriz com o perfil que se deseja obter.

A extrusão tem como finalidades melhorar a homogeneização da mistura e dar uma forma preliminar ou definitiva à uma composição de borracha.

A alimentação das extrusoras podem ser descontínua e contínuas.

Descontínua:

Vantagens: mais barata, só cortar as tiras.

Desvantagens: problema de manutenção de perfil.

Contínua:

Vantagens: Fluxo uniforme de massas, perfil se mantém.

Desvantagens: operação cara, necessita de um cilindro alimentador e transporte por esteira ou então, outra extrusora.

7.6 - Equipamentos utilizados na moldagem por compressão

7.6.1 - Prensas

Existem vários tipos de prensas, como pistões e tamanho de pratos diferentes, contudo, quanto maior o diâmetro do pistão, melhores condições tem a prensa pois possui maior pressão de fechamento, melhor distribuição da pressão e maior resistência a inclinações (enlcurvações).

Dependendo do artigo a ser prensado, tem-se diferentes números de vãos. Para peças espessas usa-se um vão, podendo se ter cinco ou mais vãos no caso de peças finas, como lâminas.

O aquecimento da prensa pode ser elétrico ou com fluído circulante (vapor). A velocidade de abertura e fechamento do molde deve ser a maior possível, visando minimizar ao máximo, o ciclo completo das prensagens. A desaquecimento é feita por abertura e fechamento

rápido do molde, visando a expulsão do ar retido em alguma cavidade. A temperatura é controlada por meio de termopar ou termômetro e o tempo por meio de relógio.

A relação prato/pistão é denominada pressão específica e é sempre maior que, porém, quanto menor a relação, melhor será a prensa (relação boa 1,5 a 2). Recomenda-se uma pressão de moldagem em torno de 36 Kgf/cm² para artefatos em geral, sendo que para artefatos microcelulares recomenda-se uma pressão próxima a 100 Kgf/cm². A pressão específica pode ser assim calculada:

$$\text{Força} = \text{pressão hidráulica} \times \text{área de seção do Pistão do Prato}$$

(P manométrica) (A pistão)

$$\text{Pressão de Moldagem} = \frac{\text{Força}}{\text{Área do molde}}$$

7.7 - Acabamento

O acabamento é a fase final do processo de produção de uma composição, apresenta grande importância pois influi decisivamente no aspecto do produto final.

O acabamento pode ser feito por diferentes meios, dependendo do tipo de artefato fabricado.

O acabamento pode ser dividido em vários tipos:

- Rebarbeamento - utiliza tesouras, navalhas ou método criogênico.
- Corte - utiliza rachadeiras, ...
- Lixamento - utiliza-se esmeris, lixas, ...
- Pinturas - a imersão num banho, que pode ser de resina de poliéster, confere excelente aspecto ao produto acabado.
- Remoção de impurezas superficiais - para tal pode-se empregar uma mistura glicerina mais álcool (50/50).

CONTROLE DO PROCESSO

8 - Controle do Processo

8.1 - Controle de composições não vulcanizadas

Os ensaios em polímeros crus ou em composições não vulcanizadas estão relacionadas com suas propriedades reológicas, isto é, à reação destes materiais à forças impostas durante as operações de mistura, extrusão, calandragem e vulcanização.

Ensaio no material não vulcanizado:

- Plasticidade
- Vulcanização incipiente, tempo de vulcanização e índice de vulcanização (SCORCH).

8.1.1 - Plasticidade

Indica com razoável segurança, o processamento de uma borracha, medindo a sua deformação quando sob a ação de uma força externa. Pode ser determinada por Viscosímetro Mooney.

O Viscosímetro Mooney determina a viscosidade do polímero puro e da composição não vulcanizada, em função da resistência oferecida ao cisalhamento.

Quanto maior a viscosidade, maior a plasticidade do elastômero ou da composição. À medida que se aumenta a massa molecular média aumenta-se a viscosidade.

O Viscosímetro Mooney consiste essencialmente de um rotor acioado por um motor girando a uma velocidade de 2 r.p.m. Existem dois tipos de rotores:

. Rotor grande (L) com diâmetro $1,500 \pm 0,001$ " usado para polímeros e composições de menor viscosidade.

. Rotor pequeno (S) com diâmetro $1,200 \pm 0,001$ " usado para polímeros e composições de maior viscosidade.

A amostra consiste de dois pedaços do material a ser testado, com diâmetro de aproximadamente, $1 \frac{3}{4}$ " e espessura suficiente para preencher totalmente as cavidades do aparelho.

As duas porções do material são colocadas uma sobre e a outra sob o rotor e devem estar isentas de bolhas de ar.

O resultado da determinação da viscosidade Mooney, é apresentado sob a seguinte forma:

50 ML (1 + 4) a 100°C

50 M - indica a viscosidade Mooney

L - indica o tipo de rotor usado

1 - indica o tempo de pré-aquecimento em minutos

4 - indica o tempo em minutos, contado após a partida do rotor.

100°C - indica a temperatura do ensaio.

8.1.2 - Vulcanização incipiente, Tempo de vulcanização e Índice de Vulcanização

Estas três propriedades são também obtidas no viscosímetro Mooney, aplicando-se apenas a composições não vulcanizadas, e segundo o mesmo procedimento, já descrito, da determinação da viscosidade.

A vulcanização incipiente é o tempo em minutos, contados após o pré-aquecimento da amostra, necessários para que haja uma elevação de viscosidade de 5 unidades, contadas a partir da viscosidade mínima, quando usado o rotor grande.

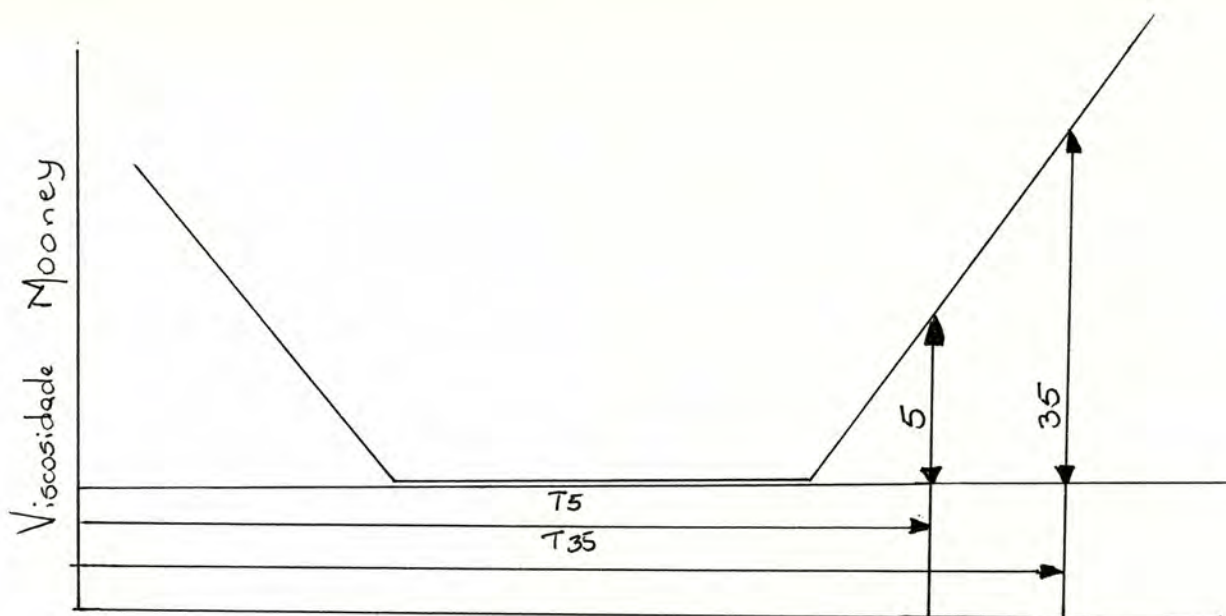
Esta propriedade é de grande importância especialmente nos casos de misturas destinadas à extrusão e calandragem, pois indica o grau de segurança do processamento. Quando o rotor pequeno é empregado, a vulcanização incipiente será o tempo necessário para elevar a viscosidade de 3 unidades a partir da viscosidade mínima, obtendo-se valores aproximadamente iguais aos encontrados com o rotor grande.

O tempo de vulcanização é definido como o tempo necessário para elevar a viscosidade de 35 unidades, a partir da viscosidade mínima, quando o rotor usado é o grande e em 18 unidades quando se utiliza o pequeno.

Índice de Vulcanização é a diferença entre o tempo de vulcanização e a vulcanização incipiente.

$$T_{30} = T_{35} - T_5 \quad - \text{Rotor grande}$$

$$T_{15} = T_{18} - T_3 \quad - \text{Rotor pequeno}$$



Características de cura - reômetro

Este método é usado para determinar as características de processamento e de vulcanização de uma composição de borracha. O reômetro assemelha-se ao viscosímetro Mooney.

Consiste essencialmente de 2 pratos, que são aquecidos a temperatura de até 200°C, e um registrador de torque X tempo.

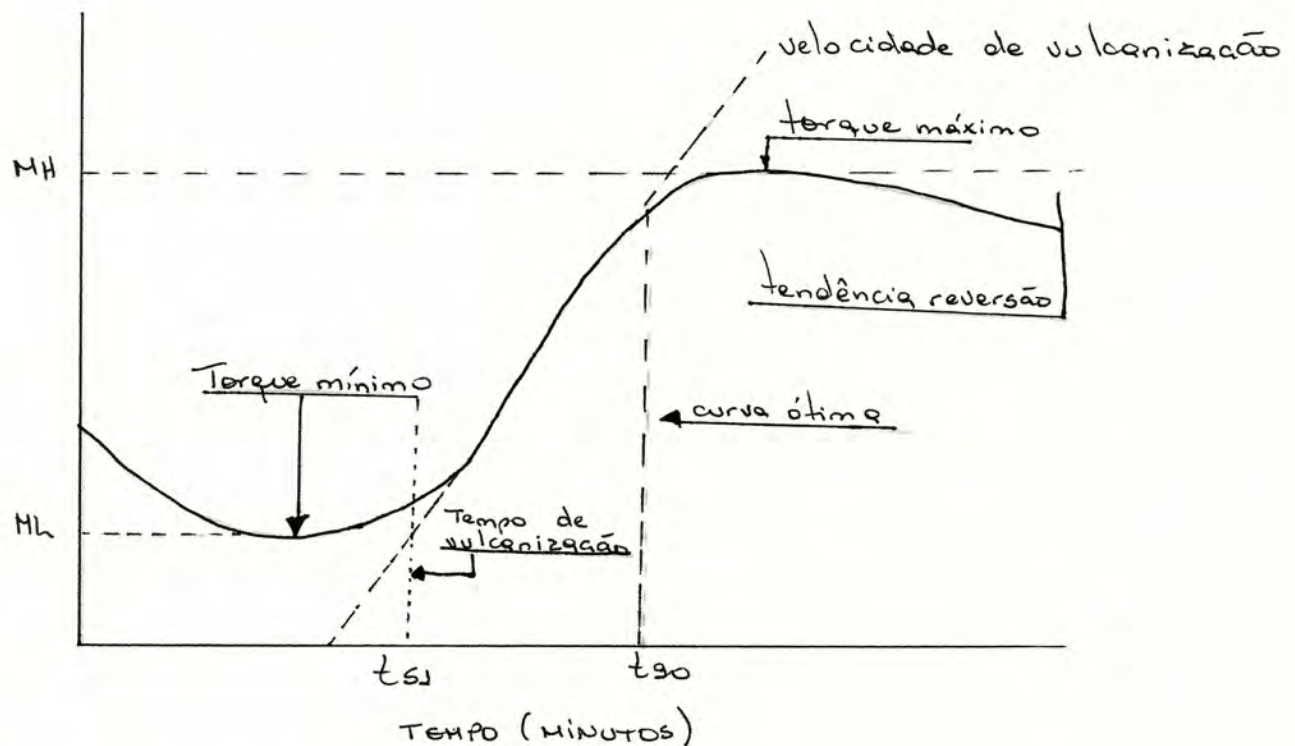
Em lugar de haver um rotor como no viscosímetro Mooney, há um disco bicônico que executa um movimento de oscilação senoidal, com uma frequência de 10 ou 100 r.p.m.

A amplitude de oscilação do disco é de $\pm 1^\circ$, $\pm 3^\circ$ ou $\pm 5^\circ$.

Como este disco não gira, o que provocaria o cisalhamento da composição, ele dá valores um pouco diferentes daqueles obtidos com o viscosímetro Mooney, pois mede a resistência da composição à deformação.

A amostra consiste de uma porção da composição com diâmetro de 30 mm e espessura de 12,5 mm ou um volume equivalente, necessário para preencher as cavidades do aparelho, sendo colocada sobre o disco. É muito importante que a amostra esteja isenta de bolhas de ar, o que levaria a resultados falsos.

Este trabalho é representado graficamente como se segue:



ML = Torque mínimo

MH = Torque máximo

T_{s1} = Tempo de pré-vulcanização

T_{90} = Tempo ótimo de vulcanização

T_r = Tempo de reversão

Tempo de pré-vulcanização é o tempo necessário para se aumentar o torque mínimo de 2 lb.in, quando se usa o arco $\pm 3^\circ$ ou lb.in, quando se usa o arco $\pm 1^\circ$.

Tempo ótimo de vulcanização é o tempo necessário para se atingir 90% do torque máximo e é obtido da seguinte fórmula:

$$T_{90} = (MH - ML) \times 0,9 + ML$$

Tempo de reversão é o tempo necessário para se atingir 98% do torque máximo depois de passar por ele.

8.2 - Controle de composições vulcanizadas

A seguir, estão descritos alguns ensaios de grande utilidades no controle de qualidade do produto acabado, ou seja, ensaios que

nos permitem conferir se as especificações foram atingidas.

8.2.1 - Dureza

O ensaio consiste em submeter um corpo de prova à ação de um penetrador de aço endurecido, registrando-se a dureza em função da penetração.

Os aparelhos mais comuns para esta determinação são os durômetros SHORE A, utilizados na faixa de 10 a 90 SHORE A e o SHORE D, utilizados em amostras mais duras.

Execução do ensaio:

Os corpos de prova devem ter uma espessura mínima de 6 mm. Corpos de prova menos espessos podem ser superpostos.

O ensaio de dureza deve ser efetuado normalmente, com o aparelho e o corpo de prova condicionados à temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$.

O corpo de prova deve ser apoiado sobre uma superfície dura e horizontal. O durômetro é mantido em posição vertical e apoiado sobre o corpo de prova, tendo-se a base de pressão paralela à superfície deste. Baixar o aparelho, o mais rapidamente possível, sem choque. Aplicar uma pressão adequada que assegure um contato firme entre a base de pressão paralela e o corpo de prova, lendo-se imediatamente a dureza.

Deverão ser feitas, no mínimo, cinco determinações em cada amostra, em posições equidistantes de 6 mm e distanciadas das bordas da amostra de no mínimo 12 mm. A cada determinação deve ser mudada a posição do aparelho em relação ao corpo de prova, a fim de evitar erros devidos aos efeitos de fadiga.

A medida de dureza não é muito precisa, devendo haver sempre uma tolerância de ± 5 unidades.

8.2.2 - Tração

O método para o ensaio de tração acha-se descrito na mesma ASTM D412-68.

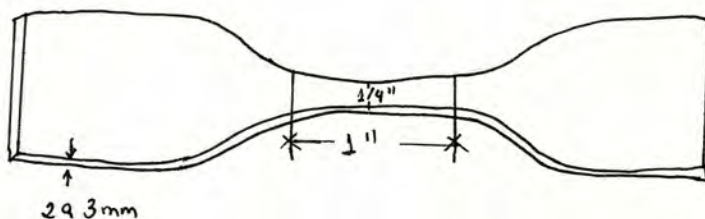
1 - Módulo - é a força de tração por unidade de área da seção transversal original do corpo de prova, necessária para distendê-lo a um determinado alongamento, devendo ser especificado a qual alongamento.

gamento o resultado corresponde.

- 2 - Tensão de Ruptura - é a força de tração por unidade de área da seção transversal original do corpo de prova, necessária para rompê-lo.
- 3 - Alongamento - é deformação percentual do corpo de prova no instante de ruptura.
- 4 - Deformação permanente após ruptura - é a deformação permanente residual do corpo de prova rompido, medida após um dado período de repouso.

Os corpos de prova devem ser cortados, no sentido do grã, de lâminas de espessura uniforme de $2,0 \pm 1,0$ mm. Podem ter a forma de halteres ou anéis, se não houver especificação em contrário, deverá ser usado o tipo C da mesma norma ASTM,

Dimensões do corpo de prova:



Devem ser ensaiados 5 corpos de prova, sendo tomadas, como resultados para módulo, tensão e alongamento de ruptura, as medianas dos valores obtidos.

Ambas as extremidades do corpo de prova são presas às garras do dinamômetro. Uma das garras é fixa e a outra é móvel, tendo uma velocidade de 50 cm/minuto. O corpo de prova é esticado até a ruptura. À medida que aumenta o afastamento dos traços de referência, mede-se a distância entre os centros, a fim de determinar o alongamento.

O ensaio de tração é utilizado, não só para determinar as características de uma composição, como para um efetivo controle de qualidade de fabricação.

8.2.3 - Deformação Permanente à Compressão (D.P.C.)

Há dois procedimentos para a obtenção da D.P.C., o procedimento A e o procedimento B.

A escolha de um deles é opcional, porém deverá ser feita de tal modo que mais se aproxime das condições em que o artefato será usado. Tem por finalidade verificar a capacidade das composições de borracha de reterem suas propriedades elásticas, após ações prolongadas de esforços de compressão. A D.P.C. é uma das formas de representar o estado de vulcanização de uma composição. A uma dada temperatura, variando-se o tempo, temos que quanto menor a D.P.C., maior o estado de vulcanização.

Procedimento A:

Ensaio de deformação permanente à compressão, sob carga constante. Consiste em submeter um corpo de prova padronizado a uma carga constante de compressão, durante tempo e temperatura determinados, obtendo-se a deformação residual relativamente à altura original do corpo de prova. Os C.P. devem ser cilindros retos de $28,5 \pm 1,0$ mm de altura. Devem ser ensaiados 2 C.P., que podem ser obtidos por preparação a partir de vulcanizados, por empilhamento de discos de espessura uniforme ou por moldagem direta. Coloca-se o C.P. centrada mente no aparelho de ensaio e aplica-se axialmente uma carga de compressão correspondente a pressão inicial de $28 \pm 0,5$ Kgf/cm², que deve ser mantida durante todo o ensaio. O aparelho é submetido à temperatura e ao tempo fixado pela especificação do material. Passado o tempo, retira-se o c.p. do aparelho e deixa-se em repouso à temperatura ambiente de 23 ± 2 °C, durante 30 minutos; em seguida medir sua altura.

O resultado para cada c.p. é expresso em %. com aproximação de 0,1%. A deformação (D) é dada pela expressão:

$$D = \frac{h_i - h_f}{h_i} \times 100 \quad ; \quad \text{onde } h_i = \text{altura inicial do c.p. em mm} \\ h_f = \text{altura final do c.p. em mm}$$

O resultado do ensaio é a média das duas determinações efetuadas e não devem se afastar da média além de 2,5%.

Procedimento B:

Ensaio de deformação permanente à compressão sob deformação constante. Consiste em submeter um c.p. padronizado a uma deformação constante de compressão, determinando-se a deformação residual relativamente à deformação imposta ao corpo de prova.

O c.p. é comprimido entre duas placas de aço, planas e paralelas, cujas superfícies são cromadas e polidas.

A deformação imposta é mantida constante por meio de espaçadores (de espessura de $9,75 \pm 0,02$ mm) convenientemente localizados. Os c.p. são preparados da mesma maneira de que no procedimento A.

O cálculo da deformação (D) é dado por:

$$D = \frac{h_i - h_f}{h_i - h_e} \times 100, \quad h_e = \text{espessura do espassador}$$

8.2.4 - Envelhecimento

Determina a estabilidade dos compostos de borracha aos efeitos de oxidação quando submetidos a processos de envelhecimento tais como:

Envelhecimento por

- ação de oxigênio
- ação do ar
- ação do ozônio
- ação do calor
- pela intempérie e luz solar

Não existe uma correlação exata entre a taxa de deterioração obtida com os diferentes ensaios de envelhecimento e a vida útil do artefato quando em serviço, pois esta vida varia largamente, dependendo das condições de exposição ao calor, luz, ar. Os resultados devem ser considerados como elementos de comparação entre as diferentes composições ensaiadas e são geralmente expressos como variações percentuais sobre os valores das propriedades em análise, exceto no caso da dureza, em que a variação é dada em unidades da escala na qual é medida.

O método de envelhecimento em oxigênio consiste em submeter as amostras cujas propriedades físicas (módulo, tensão de ruptura, along

gamento de ruptura, dureza) foram previamente determinadas, ao efeito de uma pressão elevada de oxigênio, temperatura também elevada, por períodos especificados, medindo-se após o ensaio estas propriedades e verificando-se a sua variação, além do exame visual.

Da mesma maneira que o ensaio de envelhecimento em oxigênio, o envelhecimento em estufa consiste em submeter os corpos de prova à exposição por períodos especificados a temperatura elevada em presença de ar, sob pressão atmosférica, medindo-se após o ensaio estas mesmas propriedades e verificando-se a sua variação.

Em ambos os casos, utiliza-se no mínimo três corpos de prova para cada amostra.

O início desses ensaios após a vulcanização dos antes de 24 horas após a vulcanização dos corpos de prova. A determinação das propriedades físicas originais deverá ser feita num intervalo de tempo não superior a 96 horas do início do período do envelhecimento e das propriedades após o envelhecimento entre 16 e 96 horas assim que são reativados os corpos de prova da estufa ou da câmara de oxigênio.

3.2.5 - Densidade

Densidade, ou massa específica, é a massa por unidade de volume do material, expressa em g/cm^3 .

A densidade do material elastomérico é uma característica importante, pois dá uma idéia de sua constituição, permitindo ainda o cálculo do custo por unidade de volume.

Descreve-se a seguir, dois métodos de determinar a densidade (ASTM D-297/77):

a) Método Hidrostático

Pesar a amostra suspensa em ar e então imergir rapidamente a amostra em álcool, somente para eliminar a aderência de bolhas em sua superfície. Pesar novamente a amostra, agora imersa em água (recomenda-se, como suporte, um arame muito fino).

Calcula-se a densidade como segue:

$$\rho_{25^{\circ}C} = \frac{0,9971 \times A}{A - (B - C)} \quad (mg/mm^3)$$

onde:

A = massa da amostra

B = massa da amostra e suporte imerso em água, e

C = massa do suporte em água.

b) Método Pícnômetro

Determina a densidade usando o pícnômetro com álcool. Utilizar álcool como líquido de imersão apresenta a vantagem de eliminar bolhas de ar.

Calcula-se a densidade como segue:

$$\rho = \frac{A}{A - (B - C)D}$$

onde:

A = massa da amostra

B = massa do pícnômetro com amostra e álcool

C = massa do pícnômetro com álcool, e

D = densidade do álcool (25°C).

8.2.6 - Abrasão

Existem vários métodos para a determinação da abrasão, entre eles: Abrasão Akron - B.S. 903, pt.A.9 (Método C), abrasão a seco, Abrasão DIN 53516, Abrasão Pico (ASTM D1630-61/(1984). Detalhar-se-á o método DIN 53516.

Este método tem por finalidade determinar a resistência de um material ao desgaste por atrito. A determinação é feita em termos de volume perdido durante o ensaio, sendo ideal para o controle da regularidade dos produtos.

A perda de volume é determinada mediante atrito de um corpo de prova sobre um papel abrasivo (lixa), cuja intensidade de desgaste corresponde à perda de peso do c.p. de uma borracha padrão.

O aparelho utilizado é constituído por um cilindro giratório, sobre o qual está fixado a lixa e de um porta c.p., com peso regulável. Este cilindro, de 150 mm de diâmetro, gira de trás para frente para quem está colocado de face para o aparelho, a uma velocidade de 40 r.p.m. A lixa mede, aproximadamente, 48 cm; o percurso total percorrido pelo corpo é de 40m. O porta corpo de prova está fixado so -

bre uma barra de modo que possa oscilar e girar num dispositivo que guia; é constituído por uma abertura onde é introduzido o corpo de prova, cujo diâmetro pode ser alternado de 51,5 mm a 16,3 mm, além de um dispositivo que permite regular em 2,0 mm a altura da parte do c.p. que fica exposta à ação da lixa.

A lixa possui grão 60 e espessura média de 1 mm, cuja intensidade de desgaste deve ser de 170 a 220 mg, para a borracha padrão.

Os c.p. tem a forma cilíndrica, com um diâmetro de $16 \pm 0,2$ mm e uma altura de 6 mm. Podem ser obtidos com o auxílio de uma navalha rotativa adequada com velocidade de 1000 r.p.m., ou através de vulcanização ou injeção direta em molde de diâmetro interno de $16,2 \pm 0,05$ mm, em número de 6 por teste. Deixa-se os c.p. a uma temperatura de $\pm 23^\circ\text{C}$ durante 24 horas. Os c.p. são pesados em balança de precisão, anotando-se o peso inicial correspondente, devem ser bem presos ao aparelho, cuidando-se para que não haja vibrações. O ensaio normal, deve ser um trajeto de 40m, com pressão de 10N para compactos ou 5 N para porosos. Para o caso de um desgaste excessivo (mais de 400 mg no trajeto normal), pode-se interromper o teste na metade do trajeto ou seja, aos 20m, reajustando mais 2 mm expostos à ação da lixa. Se a perda de massa for superior a 600mg no trajeto normal, o teste pode ser interrompido na metade, sendo o seu resultado multiplicado por 2. Após passado o corpo de prova no aparelho, cortar as rebarbas se houver, e pesar novamente, diminuindo-se do peso inicial. Repete-se esta operação para os 6 corpos de prova. Para se ter uma probabilidade de 95% de acertos, a diferença entre os seis valores de abrasão não podem ser maiores de 19% do valor médio da totalidade dos valores.

A perda de volume (V), em mm^3 , é dada por:

$$V = \frac{P \cdot 200}{d \cdot i}, \text{ onde:}$$

P - diferença do peso final do inicial (em mg)

200 - índice padrão de desgaste (em mg)

d - densidade do material (mg/mm^3)

i - índice real de desgaste da borracha padrão (mg).

8.2.7 - Resiliência

É definida como a relação entre a energia consumida na recuperação de uma deformação e a energia necessária para produzir esta de formação, sendo expressa em percentagem.

Histerese - é a percentagem de energia perdida por ciclo de de formação ou 100% menos a percentagem de resiliência.

A histerese é consequência da fricção interna, e manifesta-se pela conversão da energia mecânica em calor.

Dentre os métodos existentes, para determinação da resiliência podemos citar:

- Método por Impacto (Resiliômetro Goodyear)Healey), cujo prin cípio de funcionamento é o do pêndulo.

O cálculo é feito pelo emprego da seguinte fórmula:

$$R = \frac{1 - \cos \text{ ângulo de retorno}}{1 - \cos \text{ ângulo original}} \times 100$$

ângulo original 15° = 0,96592

- Método por I_mpacto (Bashore), baseado na queda de um peso so bre o corpo de prova onde se determina a % de "volta" do peso; numa escala graduada de 0 a 100.

Outro método para determinação da resiliência é o Oscilógrafo de Yerzley, em que a deformação a que é submetido o corpo de prova, é consideravelmente mais lenta que no método de impacto.

8.2.8 - Adesão

É a resistência da ligação entre a composição de borracha e ou tro material como metal, tecido, ...

A adesividade é função da composição de borracha, método de ma nufatura, espécie de material, grau de limpeza das superfícies em contato, e sistema de adesão.

Para se obter uma boa adesão é necessário tratar a superfície do material antes da vulcanização.

O tratamento da superfície do material tem os seguintes obje- tivos:

- Remoção das impurezas;
- Aumento da área superficial;
- preparar a superfície para obter uma cobertura de adesivo uniforme e na espessura ideal.

São os métodos usuais de medida dessa propriedade, entre eles:

a) Pela aplicação de força necessária para provocar o descolamento ou ruptura do elastômero.

Existem dois métodos, o da aplicação de força por adição de pesos e o que utiliza o dinamômetro, ambos descritos na norma ASTM D 413.

b) Pela aplicação de força perpendicular a ligação (arrancamento a 90°)

Os três métodos existentes estão descritos na norma ASTM D429.

c) Pela aplicação de força sob a forma de cisalhamento.

A ASTM ainda não fixou padrão para a sua execução.

Codificação das falhas

- E - indica falha do elastômeros
- EA - indica falha na interface elastômero-adesivo de acabamento
- AF - indica falha na interface entre as camadas de adesivo de acabamento e adesivo de fundo;
- M - indica falha entre o material e o adesivo a ele justaposto (adesivo de fundo).

Variações nas falhas de adesão

* O adesivo solta-se do material

- base engordurada;
- adesivo seco ao atingir a superfície do metal;
- excesso de solvente no adesivo;

* A borracha solta-se do adesivo

- pré-cura do composto de borracha;
- velocidade de cura muito rápida;
- baixa pressão no interior da cavidade do molde;

- camada muito fina de adesivo;
- afloramento de algum ingrediente contido no composto de borracha;
- incompatibilidade entre o adesivo e o elastômero.
- aprisionamento de ar entre o adesivo e a borracha.

Nosso trabalho foi realizado na Empresa Borrachas Franca, situada em São Leopoldo, produtora de laminados para solados.

Com o objetivo de fazer-se um estudo comparativo fixou-se duas especificações, visando a obtenção de solados. As matérias-primas utilizadas para atingir tais especificações foram selecionadas dando prioridade ao menor custo e maior disponibilidade na empresa.

A primeira especificação surgiu da necessidade de se obter um 'taco, para saltos de sapatos femininos. Os parâmetros exigidos foram:

- Dureza: 90 ± 5 (Shore A);
- densidade: $1,18 \pm 0,02$ (g/cm³);
- abrasão: máx. - 120 (mm³);
- baixa deformação permanente e
- cores claras.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Elastômero	85,0	85,0	85,0	85,0	45,0/ 49,0	85,0	85,0	150,0	150,0	62,0/ 45,0	41,3/ 60,0	41,3/ 60,0
Resina 56 H	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	-	-	20,0	20,0	20,0
Estearina	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Óxido de Zinco	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Antioxidante	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Sílica	55,0	50,0	45,0	45,0	45,0	45,0	35,0	130,0	120,0	70,0	60,0	70,0
PEG	3,5	3,0	3,0	2,5	3,0	3,0	2,0	8,0	8,0	4,0	3,5	4,0
S	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,3	1,5	1,5	2,5	2,5	2,5
MBTS	1,3	1,3	1,3	1,5	1,3	1,3	1,3	0,3	0,75	1,3	1,3	1,3
TWTD	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,75	0,3	0,3	0,3	0,3

(+Celulose)
2:1

	ELASTÔMERO	RESINA 56H (p.h.r.)	SÍLICA (p.h.r.)	DUREZA (Shore A)	DENSIDADE (g/cm ³)	ABRASÃO (mm ³)	TEMPO VULC. (min.)	ALONG. (%)	T.R. (Hpa)
1	SBR 1502	30,0	55,0	89	1,18	164	14	620	13,8
2	SBR 1502	30,0	50,0	87	1,17	157	14	640	13,5
3	SBR 1502	30,0	45,0	85	1,16	158	14	640	13,2
4	SBR 1502	30,0	45,0	91	1,15	224	10	360	11,4
5	NBR/SBR 1502	30,0	45,0	89	1,17	158	20	460	14,1
6	NBR	30,0	45,0	90	1,18	160	20	420	16,4
7	NBR	30,0	35,0	89	1,17	134	20	360	15,0
8	EPDM 96	-	130,0	92	1,19	100	10	720	10,2
9	EPDM 96	-	120,0	87	1,17	95	10	760	10,0
10	SBR 1778/ BR	20,0	70,0	91	1,19	173	10	620	12,3
11	SBR 1778/ BR	20,0	60,0	86	1,17	72	10	340	12,9
12	SBR 1778/ BR	20,0	70,0	91	1,19	95	10	360	13,5

Como pode-se observar:

- Utilizando-se SBR 1502 e/ou NBR não se conseguiu obter a abrasão especificada;

- Utilizando-se EPDM 96 obteve-se a abrasão, porém a deformação permanente muito alta.

- Utilizando-se SBR 1778 e BR conseguiu-se atingir a especificação.

Para a segunda especificação, temos os seguintes parâmetros:

- Densidade: $1,25 \pm 0,04$ (g/cm³);

- Abrasão: máx. 200 (mm³);

- Resiliência: mín. 45 (%);

- Cores claras.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Elastômero	100,0	80,0/20,0	80,0/20,0	75,0/25,0	50,0/50,0	100,0	100,0	100,0
Estearina	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Zno	5,0	5,0	3,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Antioxidante	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Carga	70,0	40,0/40,0	90,0	70,0	70,0	80,0	80,0	70,0
PEG	-	2,5	5,5	3,0	-	5,0	5,0	3,0
DOP	2,0	-	-	-	-	-	-	-
S	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
MBT	0,95	1,0	1,0	1,0	0,84	0,65	0,75	0,84
TMTD	0,25	0,1	0,1	0,1	0,36	0,15	0,25	0,36

	Elastômero	SAS (p.h.r.)	Sílica(phr)	CaCo3 (phr)	Densidade(g/cm ³)	Abrasão(mm ³)	Resiliência (%)
1	BR	-	-	70,0	1,27	300	52
2	BR/NR	-	40,0	40,0	1,29	180	32
3	BR/NR	90,0	-	-	1,24	140	32
4	BR/SBR 1502	70,0	-	-	1,29	200	35
5	BR/SBR 1502	70,0	-	-	1,25	172	32
6	BR	80,0	-	-	1,27	120	34
7	BR	80,0	-	-	1,25	160	36
8	BR	70,0	-	-	1,22	140	50

Através da formulação 8 atingiu-se a especificação requerida.

Realizou-se um breve estudo sobre a influência de cargas e elastômeros nas borrachas expandidas.

FORMULAÇÃO BASE

Polímero	100,0
Estearina	2,0
Zno	5,0
Carga	20,0
Vulcup 40Fw	2,5
CS - 4M	4,0
Syntechram	1,5

	Polímero (p.h.r)	Carga	Dureza (shore A)	Densidade Aparente (g/cm ³)	Abrasão (m m ³)	Tempo Vulcaniza- ção (min)	T.R. (M.Pa)	A.R. (%)	D.P.R. (%)
1	100,0 EVA	CaCO ₃	41	0,18	290	14	3,0	200	100
2	100,0 EVA	SAS	28	0,12	414	14	2,6	120	60
3	95,0 EVA 5,0BR1502	SAS	30	0,14	550	14	2,6	120	40
4	95,0 EVA 5,0 BR	SAS	30	0,16	417	14	2,8	120	40

O composto 1 apresentou maior densidade aparente que os demais, devido a maior densidade da carga utilizada.

10 - Produção de 100 Toneladas de Borracha Compacta

Com o intuito de desenvolver o perfil de uma empresa, que possa produzir 100 toneladas de borracha compacta, solicitou-se ao gerente de produção amostras colhidas do mercado que fossem consideradas as de melhor e de pior qualidade.

Tendo-se as amostras, seguiu-se o seguinte roteiro para identificação das mesmas:

- Dureza;
- Densidade;
- Tração;
- abrasão;
- teor de extrato total;
- teor de cinzas;
- identificação da carga;
- identificação do elastômero;
- cor.

a) Dureza

A dureza auxilia na estimativa da quantidade e do poder reforçante da carga utilizada.

b) Densidade

A densidade do material elastomérico é uma característica importante, pois dá uma idéia de sua constituição.

c) Tração

O ensaio de tração é o ensaio básico para os elastômeros, não só para determinar as características de uma composição, como para um efetivo controle de qualidade de fabricação.

d) Abrasão (DIN 53516)

Os resultados obtidos devem ser encarados muito mais como valores informativos que absolutos, podendo dar uma idéia da qualidade de da carga.

e) Teor de extrato total (ASTM D 297-77, seção 20)

A extração com solventes destina-se ao fracionamento de diversos constituintes, entre eles resinas de borracha, enxofre elementar, plastificantes, auxiliares de processo, óleos minerais, ceras, antioxidantes, aceleradores solúveis em acetona, ácidos graxos, substâncias betuminosas e sabões.

f) Teor de cinzas (ASTM D 297-77, seções 34 e 35)

O teor de cinzas, cuja determinação consiste na avaliação da perda de massa da composição de borracha por combustão dos ingredientes orgânicos nela presentes, representa de modo aproximado o conteúdo total de cargas minerais usadas, entre as quais podem estar incluídos óxidos metálicos, enchimentos, reforçadores, pigmentos, etc.

g) Identificação da carga

A partir das cinzas pode-se realizar testes de identificação da carga, tais como:

- verificação da presença de carbonatos, pela adição de HCl. O teste será positivo se houver efervescência (evolução CO_2).

- teste comparativo das velocidades de sedimentação das cargas minerais, que são dependentes do tamanho do grão e da densidade.

h) Identificação do elastômero

Os testes realizados foram:

- teste de solubilidade
- teste de aquecimento

Coloca-se uma pequena quantidade de material sob uma espátula e leva-se ao aquecimento. Caso houver um amolecimento do material, será um termoplástico e, se não houver um termorrígido ou borracha.

Continuando o aquecimento, haverá a evolução de fumaça. Retirar o aquecimento e identificar a fumaça em ácida, básica ou neutra com um papel indicador, verificando também o odor da fumaça e a coloração.

Continuar o aquecimento até a ignição do material. Após a ignição remover o aquecimento. Temos assim, dois casos a serem considerados, quanto a flamaabilidade: incendeia ou é auto-extinguível.

Os comportamentos dos principais polímeros submetidos ao aquecimento estão descritos em tabelas.

Estes métodos de identificação fornecem apenas uma idéia do material analisado, mas não é uma análise perfeita.

- Resultados obtidos:

COMPACTO 1

Dureza: 95 Shore A = 47 Shore D

Densidade: 1,38 g/cm³

T.R.: 10,5 MPa

A.R.: 240%

D.P.R.: 60%

Abrasão: 334 mm³

Teor de extrato total: 4,4%

Teor de cinzas: 37,0%

Carga: Sílica, caulim

Elastômero: incha em clorofórmio

: chama laranja, muito fuliginosa

: odor de estireno

Características do SBR

Cor: bege

% elastômero = 100 - (% ext. total + % cinzas) = 58,6

COMPACTO 2

Dureza: 98 Shore A = 57 Shore D

Densidade: 1,23 g/cm³

T.R.: 10,3 MPa

A.R.: 160%

D.P.R.: 60%

Abrasão: 247 mm³

Teor de extrato total: 9,3%

Teor de cinzas: 25,2%

Carga: caulin

Elastômero: incha em clorofórmio e em tolueno

: odor estireno e acre

: fumaça ácida

Características de SBR E BORRACHA NATURAL

Detectou-se a presença de resina fenólica, pelo odor.

Cor: preta

% elastômero = 100 - (% ext. total + + cinzas) = 65,5

COMPACTO 3

Dureza: 87 Shore A

Densidade: 1,47 g/cm³

T.R.: 7,5 MPa

A.R.: 280%

D.P.R.: 60%

Abrasão 403 mm³

Teor de extrato total: 5,4%

Teor de cinzas: 49,5%

Carga: caulin

Elastômero: incha em clorofórmio

: chama laranja, muito fuliginosa

: odor estireno

Características de SBR

Cor: bege

% elastômero = 100 - (% ext. total + % cinzas) = 45,1

Devido a crescente exigência de qualidade vinculada a baixos custos, optou-se pela elaboração de uma formulação para um composto com qualidade intermediária a das amostras consideradas umas das melhores, do mercado.

FORMULAÇÃO

	p.h.r.
SBR 1502	85,0
S6H	30,0
Estearina	2,0
Zno	10,0
Banox S	1,0
Caulin	30,0
Sílica	50,0
PEG	2,0
S	2,0
MTBS	1,5
TMTD	0,2
Feo amarelo	0,63
Feo branco	0,79
Feo vermelho	0,06
Feo preto	0,02
	<hr/>
	215,2

Dureza: 92 Shore A = 40 Shore D

Densidade: 1,32 g/cm³

T.R.: 14,5 MPa

A.R.: 560%

D.P.R.: 80%

Abrasão: 224 mm³

Teor de extrato total: 3,7%

Teor de cinzas: 42,5%

% elastômero: 53,9%

Tempo de vulcanização: 15 min.

Pressão de vapor: 6 Kgf/cm²

INSTALAÇÃO DE UMA UNIDADE DE PRODUÇÃO DE BORRACHA COMPACTA

Equipamentos necessários:

1 caldeira

2 banburys - 25 l

2 cilindros - 1 m

1 calandra

5 prensas (80cm X 80cm) com 5 platôs/cada

1 lixadeira

12 - BIBLIOGRAFIA

- 1 - Allinger, Norman I.
Química Orgânica
2ª edição, 1978
Editora Guanabara Dois S.A.
- 2 - Babbit, Robert C.
The Vanderbilt Rubber Handbook
R.T. Vanderbilt Company, Inc. - 1978
- 3 - Eirich, Frederick R.
Science and Technology of Rubber
London 1978
- 4 - Geissman, T.A.
Fundamentos de Química Orgânica
Editorial Reverté S/A
Barcelona, 1966
- 5 - Guedes, Benedito; Filkaukas, Mário E.
O Plástico
Editora Erico
São Paulo, 1986
- 6 - INTERNATIONAL INSTITUTE OF SYNTHETIC
RUBBER PRODUCERS, INC.
BORRACHA SINTÉTICA
A história de uma Indústria
- 7 - Van Vlack, Lawrence H.
Princípios de Ciência dos Materiais
7ª Reimpressão, 1985
Editora Edgard Blücher Ltda.
- 8 - Mano, Eloisa Biasotto
Introdução a Polímeros
Editora edgard Blü cher ltda, 1985
- 9 - Morrison, Robert T.; Boyd, Robert N.
Fundação Calouste Gulbenkian
Lisboa, 1976
7ª edição

- 10 - Miles, Derek Cyril
Tecnologia dos Polímeros
Editora da Universidade de São Paulo, 1975
- 11 - Normas
ABNT (Brasil)
ASTM (Estados Unidos)
DIN (Alemanha Ocidental)
- 12- Polígrafos
Curso Básico em Tecnologia de Elastômeros
SUDHEVEA - Superintendência da Borracha
- 13- Revista da ABTB - Associação Brasileira de Tecnologia
da Borracha
Ano 5 - nº 15
Nov.-Mar./83

13 - APÊNDICE A

CLASSIFICAÇÃO E CODIFICAÇÃO DAS BORRACHAS

As borrachas deverão ser classificadas da seguinte forma:

- M - cadeia saturada do tipo polimetileno
- N - nitrogênio da cadeia carbônica
- O oxigênio na cadeia carbônica
- R - cadeia em carbonos insaturados como a borracha natural e sintética, derivada pelo menos
- T - enxofre na cadeia polimérica
- U - carbono, oxigênio e nitrogênio na cadeia polimérica.

A classe M é usada da seguinte forma:

- ACM - copolímeros de etil ou outros acrilatos com pequena ' adição de monômero que facilita a vulcanização
- ANM - copolímero de etil e outros acrilatos ou acrilonitrilas
- CM - cloropolietileno
- CFM - policloro - trifluor - etileno
- CSM - cloro-sulfanil-polietileno
- EPDM - terpolímero de etileno, propileno e um dieno com a porção residual insaturada na cadeia lateral.
- EPM - copolímero de etileno e propileno
- FKM - borracha fluorada do tipo polimetileno com grupos substitutivos de fluor ou perfluor-alquil, na cadeia late-ral.

A classe O é usada da seguinte forma:

- CO - policlorometil oxirana (polímero de epicloridrina)
- ECC - óxido de etileno (oxirana) e clorometril oxirana
- PO - óxido de polipropileno

A classe R é definida, inserindo o nome do monômero antes da palavra "borracha" da qual ela foi preparada, exceto para a borracha natural. A letra que precede o R deverá significar a diolefina que originou a borracha, exceto para a borracha natural. Qualquer letra ou letras que precedem a letra da diolefina significa o como número ou comonômeros. A classe é usada portanto da seguinte forma:

ABR - acrilato-butadieno
BIIR - bromo-isobutileno-isopreno
BR - butadieno
CIIR - cloro-isobutileno-isopreno
CR - cloropreno
IIR - isobutileno-isopreno
IR - isopreno sintético
NBR - acrilonitrila-butadieno
NCR - acrilonitrila-cloropreno
NIR - acrilonitrila-isopreno
NR - borracha natural
PBR - piridina butadieno
PSBR - piridina-estireno-butadieno
SBR - estireno-butadieno
SCR - estireno-cloropreno
SIR - estireno-borrachas de isopreno

Borrachas da Classe R com grupos substitutivos de ácidos carboxílicos (COOH) na cadeia polimérica, deverão ser identificados pelo prefixo X:

XCBR - estireno-butadieno-carboxilado
XNBR - acrilonitrila-butadieno-carboxilado

Na designação de látex ou látices, a terminologia deverá ser por exemplo, SBR látex ou SBR látice.

A classe Q deverá ser definida inserido o nome do grupo substitutivo na cadeia polimérica antes da designação silicone. A classe Q é usada portanto, na forma abaixo, sendo que o M que precede o Q indica que o metil é um dos grupos substituintes na cadeia polimérica:

- FVMQ - borrachas silicona com fluoreto, vinil e metil, como grupos substituintes na cadeia polimérica.
- FMQ - borrachas de silicone com metil e fenil, como grupos substituintes na cadeia polimérica.
- FVMQ - borrachas de silicone com metil, fenil e vinil, como grupos substituintes na cadeia polimérica.
- MQ - borrachas de silicone somente com grupo substituinte metil, na cadeia polimérica, como o dimetil polisiloxano.
- VMQ - borrachas de silicone com metil e vinil como grupos substituintes na cadeia carbônica.

A classe U é usada da seguinte forma:

- AFMU - terpolímero de tetrafluoretileno, trifluoro etileno, trifluornitrosometano e ácido nitrosoperfluorobutílico.
- AU - poliéster de uretana.
- EU - poliéster de uretana.