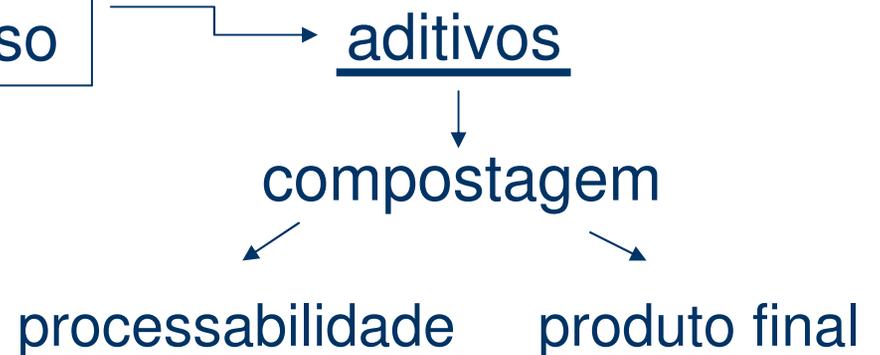


# COMPOSTAGEM E VULCANIZAÇÃO DA BORRACHA

Inúmeras possibilidades de uso



# INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO

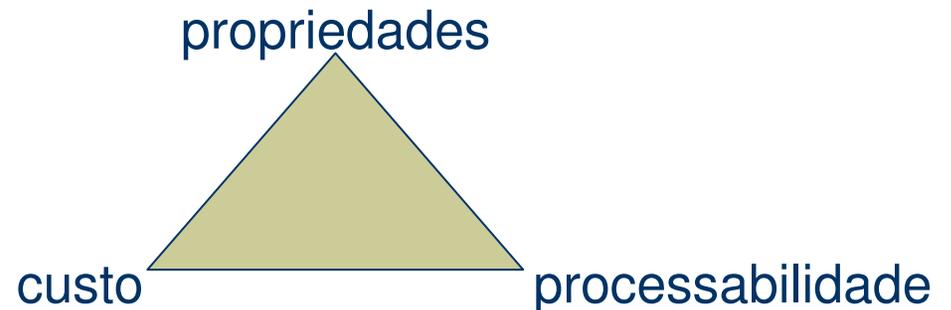
## 1) Elastômero

- dependendo da aplicação → infinidade de tipos de borrachas

Finalidade Geral (R): NR, IR, SBR, IIR, EPDM

Resistentes a solventes (S):  
polisulfetos (T), nitrilica (NBR),  
policloropreno (CR), PU a base de poliéster e poliéter

Resistentes ao calor (T):  
silicone (MQ), clorosulfonadas,  
fluorborrachas, etc.



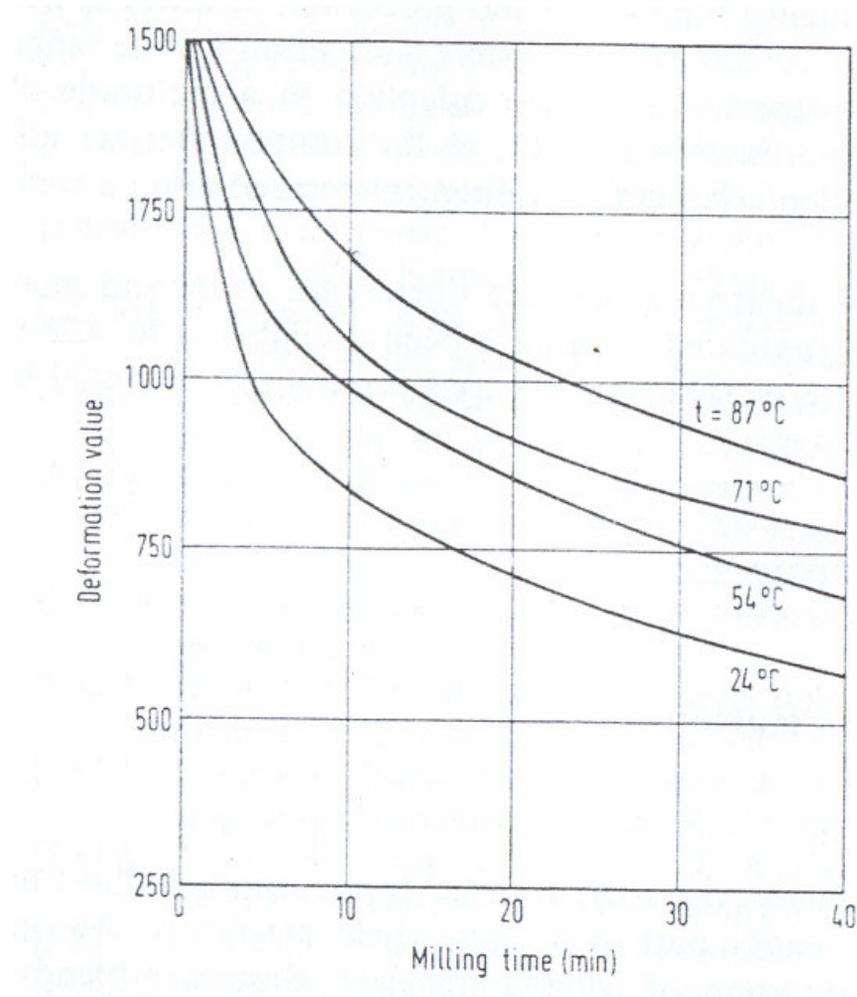
# INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO

## 2) Mastigação e peptizadores

Viscosidade X Incorporação de aditivos X Propriedades de Processo

### A) Mastigação sem peptizadores (plastificantes químicos)

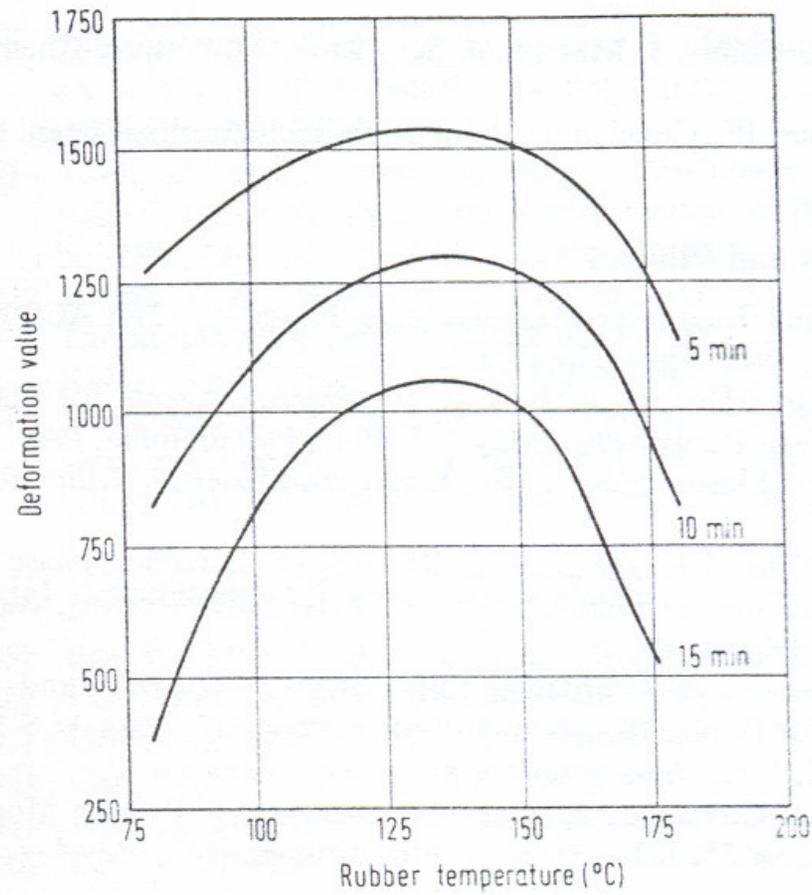
- Quebra das cadeias ocorre rapidamente:
  - bem baixas
  - bem elevadas
- Conseqüência: ???



Ocorre até uma determinada temperatura

↑ T ↑ valores de deformação ↓ degradação

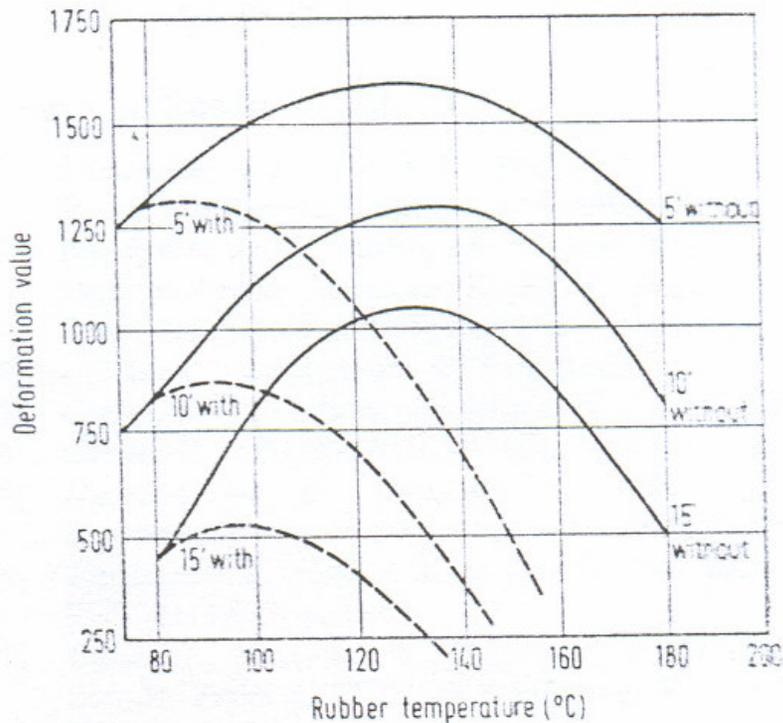
↑ tempo ↓ deformação ↑ degradação



# INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO

## B) Mastigação com peptizadores

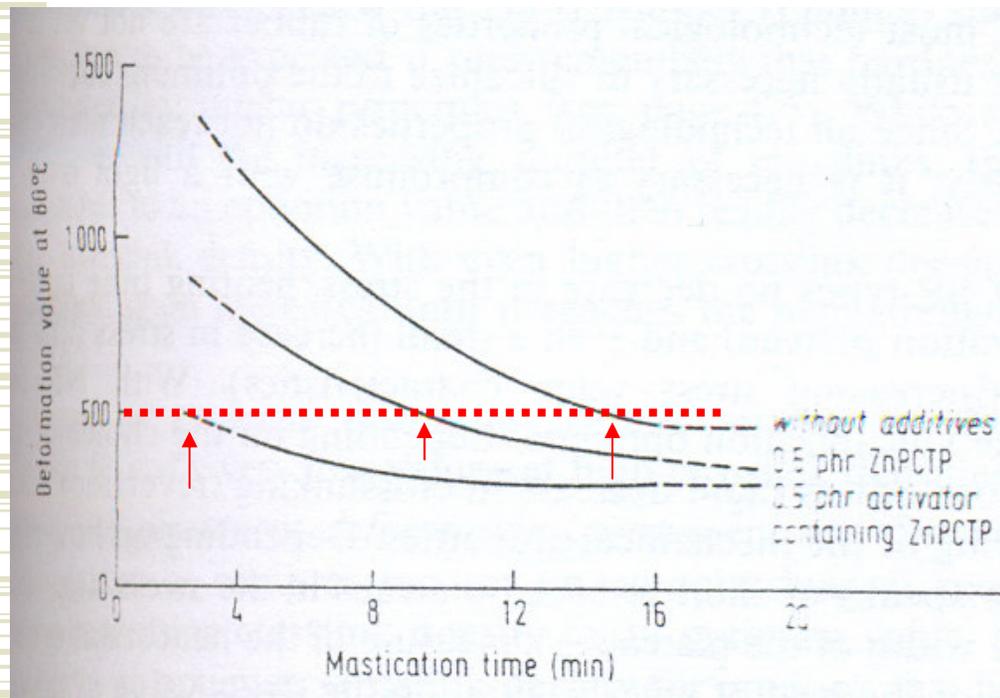
Atuam como catalisadores do processo oxidativo



Iniciam a formação de radicais primários

Mastigação é acelerada - T inferiores

## INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO



Considerações:

-O peptizador não deve reagir com outros aditivos e não deve continuar os processos degradativos após a mastigação.

- Exemplos:  
pentaclorotiofenol (PCTP),  
e seu sal de Zn (PCTP-Zn)



## INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO



Peptizadores com ativadores podem ( $\beta$ -Tionaftol, xililmercaptana, etc): —

- Ser utilizados em uma ampla faixa de T
- Reduzir o tempo de mastigação
- Aumentar a capacidade

Desvantagens:

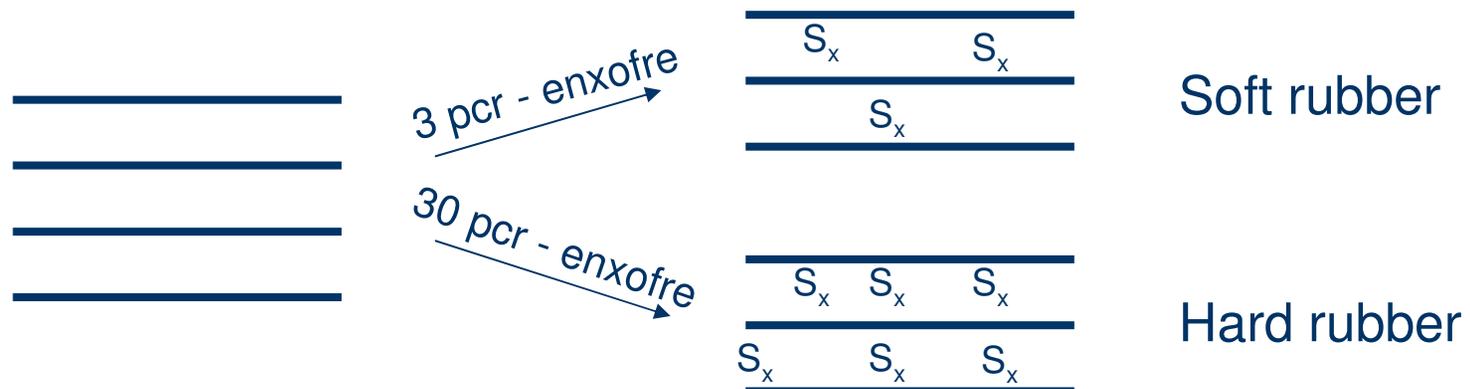
- Distribuição de pequenas quantidades
- Possibilidade de formação de substâncias tóxicas

# INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO

## 3) Vulcanização / Agentes de vulcanização

- Formação de ligações cruzadas
- Enxofre (S), peróxidos, energia radiante

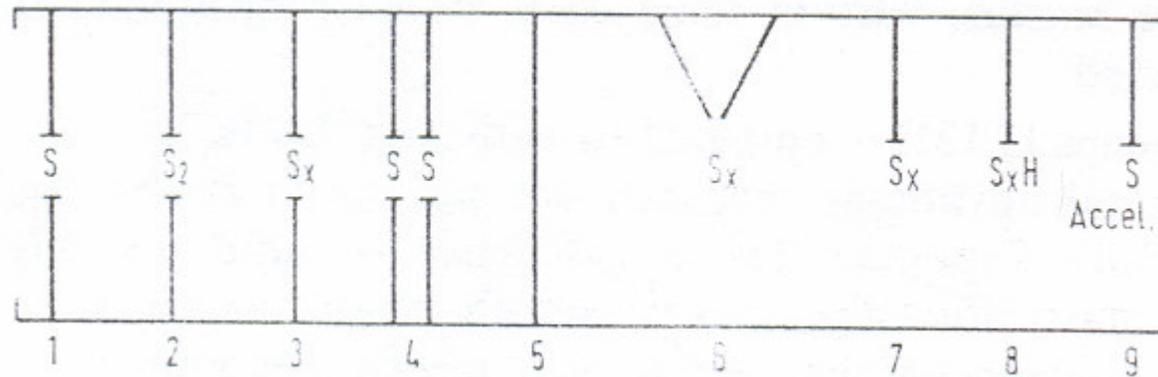
“Estado Termoplástico” → “Estado Elástico”



# INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO

## A) Grau de reticulação ou densidade de reticulação:

↳ Número de reticulação formada – apresenta dependência com a quantidade de agentes de vulcanização, sua atividade e o tempo de reação.



# INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO

## B) Estágios da Vulcanização:

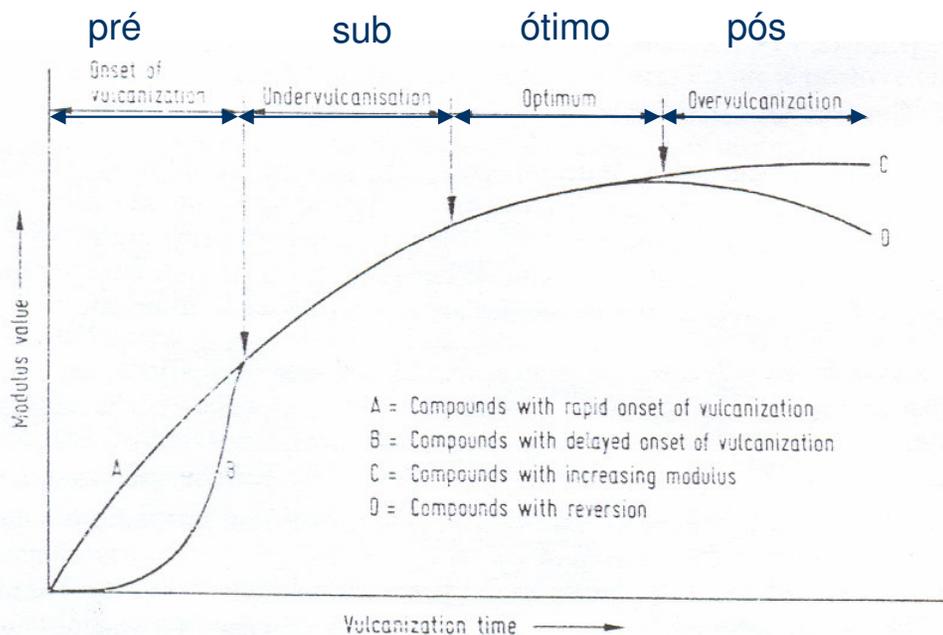


Figure 4.7 Stages of vulcanization

Pré: tempo durante o qual o material ainda flui, sendo o início rápido ou lento.

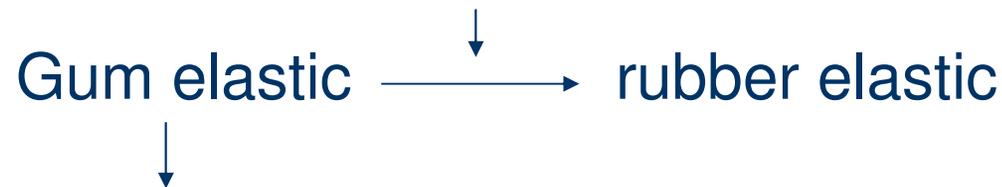
Sub: maioria das propriedades não estão ainda desenvolvidas.

# INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO

## C) Dependência entre o grau de vulcanização e as propriedades dos elastômeros

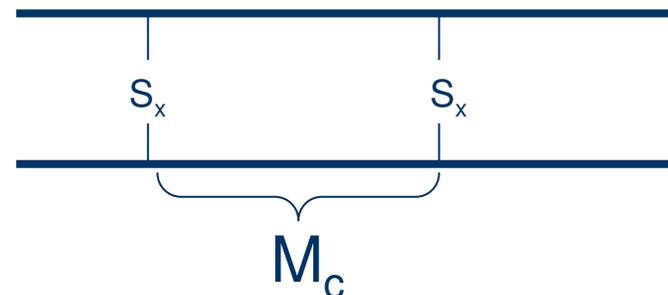
### Propriedades Mecânicas:

vulcanização



Valores de tensão próximos de zero

$$P = \frac{\delta RT}{A_0 M_c} (l - l^{-2})$$



## INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO

**Dureza** – análogo a tensão

↑ densidade de reticulação    ↑ dureza

**Deformação permanente** – até um valor ótimo

↑ densidade de reticulação    ↓ diminui a def. permanente

**Elasticidade** – até um valor ótimo

↑ densidade de reticulação    ↑ elasticidade

$$E = 1/2 \frac{\delta RT}{M_c} (l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 - 3)$$

# INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO

## Inchamento (swelling)

↑ densidade de reticulação   ↓ inchamento

## Permeabilidade a gás

↑ densidade de reticulação   ↓ permeabilidade

**COMPOSIÇÃO** X GRAU DE RETICULAÇÃO

# INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO

## D) Estrutura reticulada

**Tipo de estrutura reticulada** - dependência com a quantidade de catalisador.

- ↑↑↑ de enxofre - estrutura polisulfídica ( $C-S_x-C$ ,  $x > 2$ ).
- ↑ de enxofre – estrutura disulfídica ( $C-S-S-C$ )
- ↓↓↓ de enxofre – estruturas mono e disulfídica ( $C-S-S-C$  ou  $C-S-C$ )
- Peróxidos ( $C-C$ )

## INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO

Mobilidade dos segmentos



Movimento micro-Browniano

- Distância relativa
- Comprimento
- Lig. intermoleculares

### Resumo:

#### -Reticulações curtas de (C-C ou C-S-C)

- deformação de compressão e permanente a elevadas T
- estabilidade térmica
- resistência a degradação

# INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO

## Resumo:

### -Reticulações longas (C-C<sub>x</sub> ou C-S<sub>x</sub>-C)

- resistência a tração
- elasticidade
- deformação permanente a baixas temperaturas
- resistência a fadiga



## INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO



### 3.1) Agentes de vulcanização contendo enxofre

Vantagens no uso de enxofre:

- Fácil ajuste no controle do início da vulcanização
- Alta flexibilidade durante a compostagem
- Possibilidade de utilização de ar quente
- Melhores propriedades mecânicas
- Possibilidade de controlar o tamanho da reticulação
- Baixo custo

## INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO

Vantagens no uso de peróxidos:

- Melhor estabilidade térmica
- Melhor resistência a reversão
- Ausência de corrosão em cabos metálicos

No caso da utilização de compostos de S é necessário o uso de outros aditivos (aceleradores/ativadores ou retardantes):

- Processamento seguro
- Tempo e temperatura de cura
- Balanço entre as propriedades

# INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO

## Enxofre:

- o mais importante agente
- borrachas flexíveis (0,25 – 5,0 pcr) e rígidas (25,0 – 40,0 pcr)
- Agentes de vulcanização X aceleradores

## Exemplo:

- vulcanização convencional (1,5 – 2,5 pcr de S e 1,0-0,5 pcr de acelerador)
- ↑↑ acelerador ↓↓ de S – para obtenção da mesma densidade de reticulação.
- ↑↑↑ acelerador ↓↓↓ de S – para reticulação

# INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO

## Enxofre:

- pode-se usar ainda doadores de S (Ex: TMTD)
- deve ser livre de  $\text{SO}_2$
- deve ter pureza de 95%
- dispersão uniforme → vulcanização uniforme → propriedades
- dificuldade na dispersão – pode-se utilizar agentes dispersantes ou pastas de S.
- Eflorescência durante a estocagem do composto



Utilizar enxofre insolúvel – 60 a 95% de  $\text{CS}_2$



## INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO

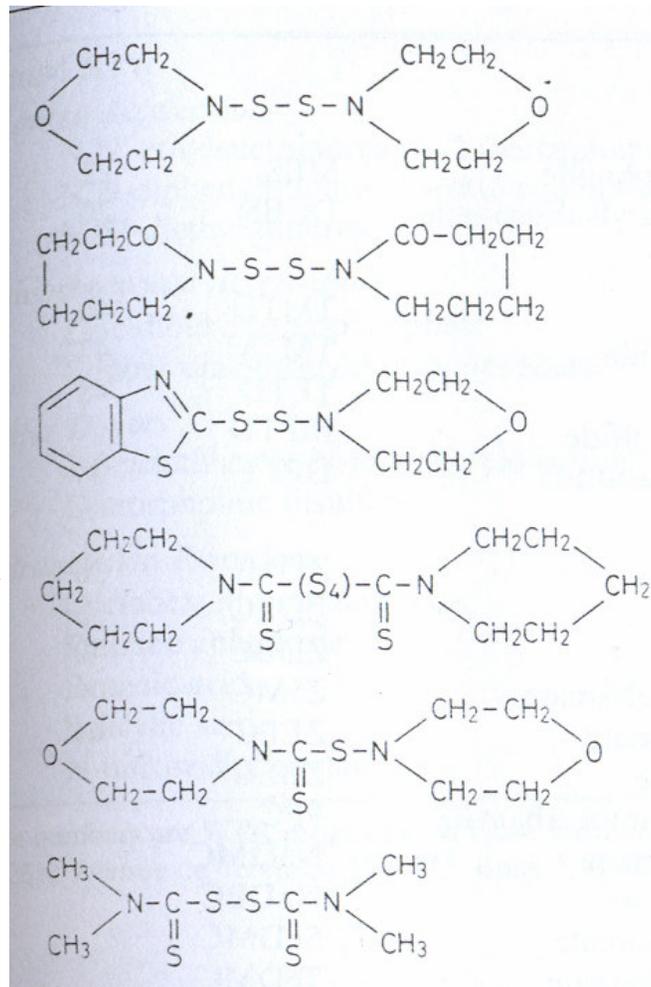


### **Doadores de Enxofre:**

- Compostos que contém enxofre – liberados em uma determinada T
- Doadores de S:
  - com atividade de acelerador (DTDM, CLD)
  - com característica simultânea (MBSS, DPTT, OTOS, TMTD)
- Apresentam alta quantidade de enxofre

# INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO

Exemplos:



DTDM, molecular weight 236,  
active sulfur 13.6 Mol. % \*

CLD, molecular weight: 288,  
active sulfur 11.1% \*

MBSS, molecular weight: 284,  
active sulfur: 11.3 Mol % \*

DPTT, molecular weight: 384,  
active sulfur: 16.6% \*\*

OTOS, molecular weight: 248,  
active sulfur: 12.9% \*

TMTD, molecular weight: 240,  
active sulfur: 13.3% \*.

Maior quantidade de S →

## INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO

-DPTT – alta quantidade de reticulação com múltiplos átomos de S – baixa estabilidade térmica.

-OTOS – reticulação com alta estabilidade térmica e estabilidade de reversão

-DTDM – maior densidade de ligações cruzadas

-Sistemas semi-eficientes e eficientes:  $\downarrow\downarrow$  S  $\uparrow\uparrow$  aceleradores

$\downarrow\downarrow$  densidade de reticulação ( $\downarrow\downarrow$  módulo)

← Senão são doadores de S

- Doadores de S + enxofre + aceleradores: sinergia



# INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO

## Aceleradores da Vulcanização

- Vulcanização com S é um processo lento: quantidade, tempo e temperatura.
- Aceleradores: melhora na qualidade da reticulação/propriedades
- Classificação de acordo com a estrutura química: orgânicos e inorgânicos
- Aumento no platô (curva tensão/tempo de cura) – redução no risco de over-vulcanização e reversão.
- Redução T de vulcanização permite o uso de corantes orgânicos

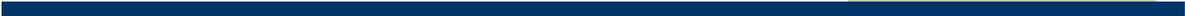
# INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO

TABLE 2.10. CHEMICAL CLASSIFICATION OF ACCELERATORS

<i>Type</i>	<i>Example</i>	<i>Price \$/lb</i>	<i>Typical Use</i>
Aldehyde-amine reaction products	Butyraldehyde-aniline condensation product	0.58	Self-curing adhesives
Amines	Hexamethyene tetramine		Delayed action for NR
Guanidines	Diphenyl guanidine	1.17	Secondary accelerator
Thioureas	Ethylenethiourea	1.42	Fast curing for CR
Thaizoles	2-Mercaptobenzothiazole	1.50	Fast curing general purpose w/broad curing range
	Benzothiazyl disulfide	1.51	Safe processing, general purpose, moderate cure rate



## INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO



### Exemplo:

NR – 140°C

90-120 min

Anilina

60 min

Difenilguanidina

30 min

Disulfeto de Benzotiazol

Alguns min

Xantatos, ditiocarbonatos

# INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO

## 3.2) Vulcanização sem o uso de enxofre

### A) Peróxidos

- Temperatura de decomposição – determina a taxa de cura

→ H-O-O-H

→ H-O-O-R – importante como iniciador de polimerização

→ R-O-O-R – uso exclusivo, estáveis, decomposição rápida na temperatura de cura

- Com C terciário são preferidos

## INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO

**Com grupo carbonila:** diacetil peróxido e dibenzoil peróxido

- baixa temperatura de decomposição
- Alta sensibilidade ao oxigênio – problemas de cura na presença de negro de fumo.

**Sem grupo carbonila:** diterc-butil peróxido e dicumil peróxido

- Altas temperaturas de decomposição
- Baixa sensibilidade ao oxigênio

**Poliméricos ou polivalentes:** 2,5-bis (terc-butil peróxido)  
2,5 dimetil hexano



## INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO

### **Eficiência:**

- Decomposição homolítica ou heterolítica (calor, luz ou energia radiante ou reações) : íons, radicais, outras substâncias.
- Reticulação da borracha: clivagem homolítica
- Peróxidos simétricos
- Mistura de peróxidos
- Peróxidos com baixas T de decomposição

## INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO

Estabilidade do peróxido X Início e Fim da vulcanização

Benzoil peróxidos – 45<sup>o</sup>C a 130<sup>o</sup>C

Dicumil peróxidos – 110<sup>o</sup>C a 170<sup>o</sup>C

Eficiência da reticulação com peróxido depende da borracha

Exemplo:

-Ótima: NR e NBR

-Boa: Q, EVM, EPM, CM e AU

-Péssima: SBR, BR e IIR



## INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO

Vantagens no uso de peróxidos:

- rápida vulcanização a altas T – possibilidade de não reversão
- bom balanço entre propriedades de processo e densidade de reticulação
- formulação simples
- boas propriedades elétrica (não coroe cobre)
- boa estabilidade a altas temperaturas
- não descolore, não efloresce



## INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO

Desvantagens no uso de peróxidos:

- compostagem limitada
- sensibilidade ao oxigênio
- dificuldade no ajuste tempo de início/platô da vulcanização
- a baixas temperaturas longo tempo de vulcanização
- os compostos normalmente apresentam menor RT
- menor resistência a abrasão e maior inchamento
- maior custo

## INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO

### **Aceleradores:**

- Não é necessário

### **Ativadores:**

O grau de reticulação depende :

- Uso de co-ativadores → compostos polivalentes recomendados para diferentes borrachas. (Ex: trialilfosfato, trimetacrilato, trialilcianureto, etc).
- Tipo e quantidade de peróxidos
- Reatividade da borracha
- Quantidade de outros materiais



## INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO

### **Propriedades do vulcanizado:**

- Normalmente o vulcanizado apresenta baixa resistência
- Baixa elasticidade
- Resistência ao inchamento menor
- Boa estabilidade térmica
- Alguns peróxidos podem causar odor, outros produtos de decomposição (podem despolimerizar o polímero) que devem ser removidos



## INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO

### **Principais Aplicações:**

- Preferencialmente usada em borrachas saturadas – AU, CM, EPM, EVM, Q e X-LPE.
- Produtos com alta estabilidade térmica – próximo a motor
- Recobrimentos de cabos
- Gaskets

## INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO

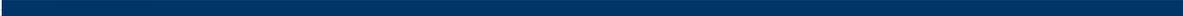
### 3.3) Quinonedioximes (Benzoquinonedioxime – CDO e derivados de dibenzoil)

-Inúmeras borrachas – livres de radicais

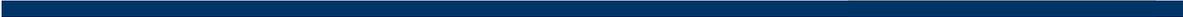
-IIR – excelente estabilidade ao calor

- Combinação entre CDO com MBTS, óxido de chumbo, ZnO e S → ↑ taxas de vulcanização.

- O uso de ativadores (ZnO) diminui o início da vulcanização, aumenta a estabilidade térmica e os valores de resistência.



## INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO



### **Propriedades do Vulcanizado:**

- Elevada resistência a tração
- Elevada elongação na ruptura
- Alta resistência ao intemperismo

## INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO

### **3.4) Resinas polimetilolfenólicas → similar item (B)**

Ativadores:  $\text{SnCl}_2$  – difícil mistura e tóxico (halogenado)

### **3.5) Di e triisocianato – reticulador para PU**

Ativadores: sais orgânicos de Pb

Uso: adesivos (resistentes a óleo e calor)

**3.6) Outros: Bisfenol A, azo-compostos, organo silicones, radiação de alta energia.**

# INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO

## 4) Ativadores dos Aceleradores

- Aceleradores orgânicos é necessário o uso de “ativadores” orgânicos ou inorgânicos.

- Exemplos:

ZnO – mais usado

MgO e  $\text{Ca(OH)}_2$

$\text{PbO/Pb}_3\text{O}_4$  – ACM, CSM, CO, CR, ECO, etc

- Sistema: borracha/S/acelerador/ZnO – uso de ácido esteárico ou estearato de Zn.

# INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO

## 5) Retardadores da Vulcanização

→ vulcanização – utilização de aceleradores – não é possível controlar o início do tempo de vulcanização.



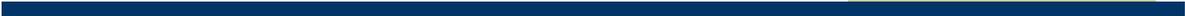
Necessidade de retardar o tempo de vulcanização – processo seguro

→ Permite iniciar a vulcanização em tempos >>>.

→ Exemplo: compostos nitrosos de aminas aromáticas secundária (nitrosodiofenilamina), ácido benzóico, anidrido ftálico, ácido salicílico, ácidos sulfênicos e sulfônicos.



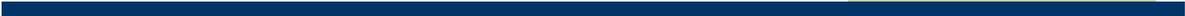
## INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO



- o efeito retardante pode ser obtido: acelerador rápido com um lento (sem efeito sinérgico).
- doadores de enxofre – liberação lenta.
- ácido esteárico, estearato de zinco – podem apresentar efeito retardante do início da vulcanização, sendo que ao mesmo tempo podem atuar como ativadores.



## **INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO**

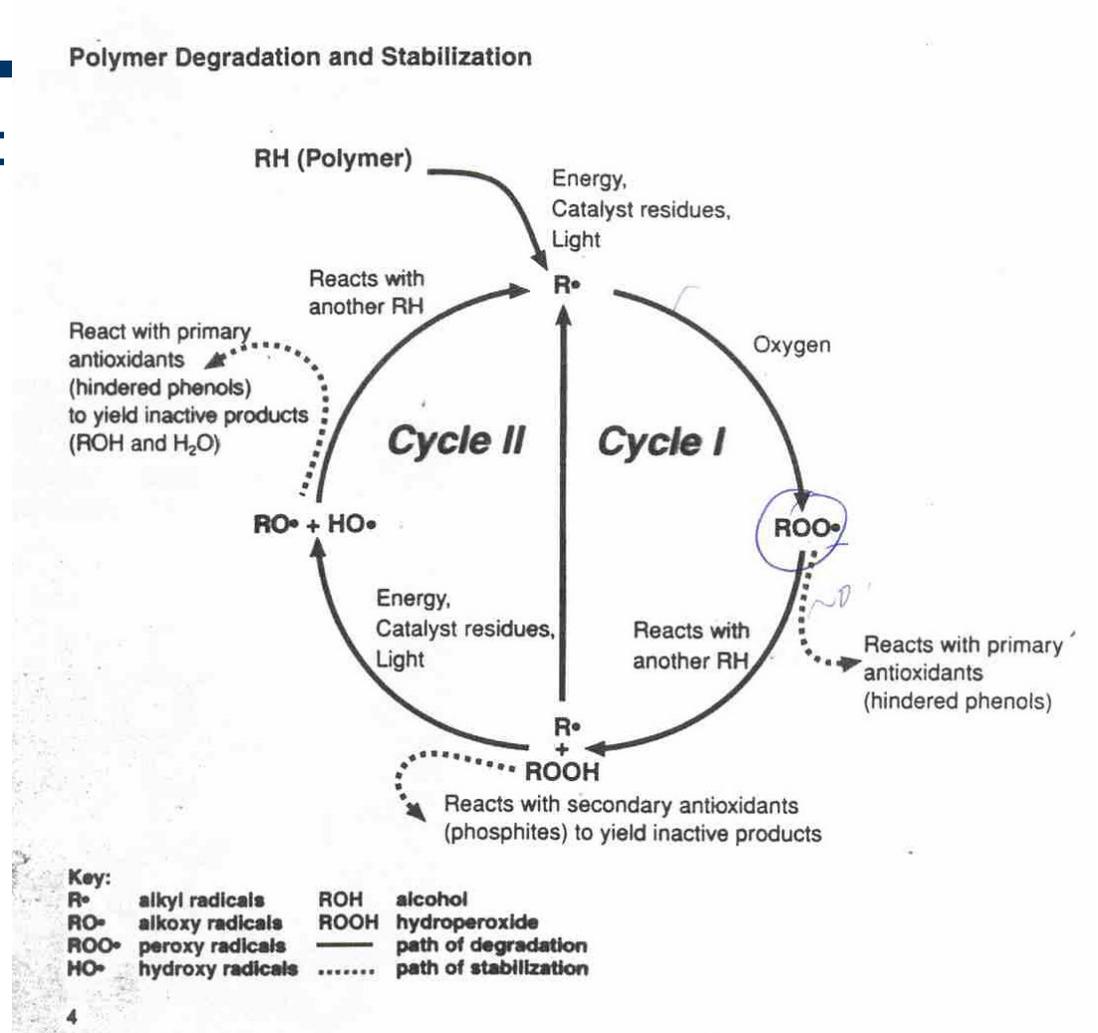


### **6) Envelhecimento e Protetores (Antioxidantes)**

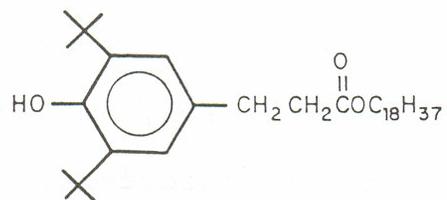
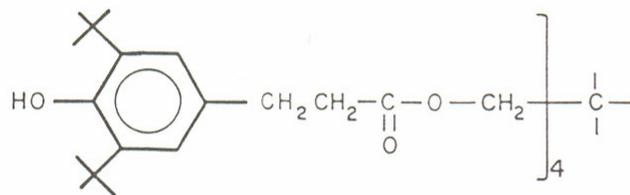
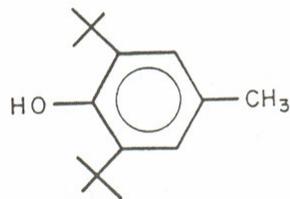
# INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO

Reações de Oxidação:

Conseqüências:??



Estrutura química



Nomenclatura-Marca registrada

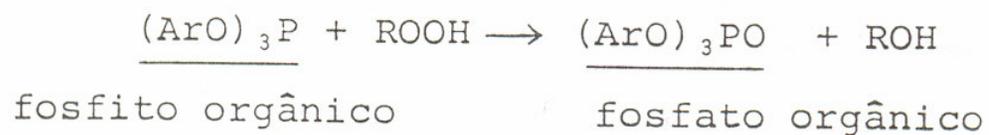
BHT = 2,6-di-terc.butil-p-cresol-  
BHT (Uniroyal) e Ionol (Shell)

pentaeritritol-tetrakis |3-( 3,5-  
di-terc.butil-4-hidroxifenil)-pro-  
pionato|- Irganox 1010 (Ciba Gei-  
gy).

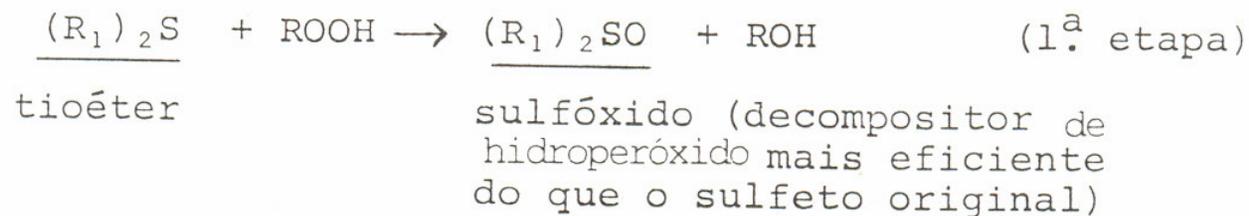
octadecil-3-(3,5-di-terc.butil-4-  
hidroxifenil)-propionato- Irganox  
1076 (Ciba Geigy).

# INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO

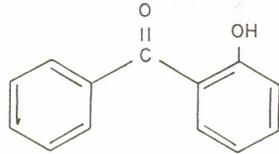
1. fosfito orgânico\*,  $(\text{ArO})_3\text{P}$ :



2. tioéter\*\*,  $(\text{R}_1)_2\text{S}$ :

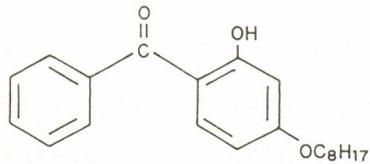


# Absorvedores de Luz Ultravioleta (UV):



2 - hidroxi - benzofenona

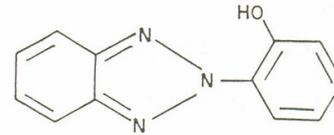
derivado.



2 - hidroxi - 4 octoxibenzofenona

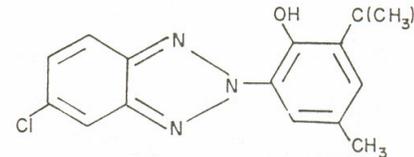
Cyasorb UV 531 (Cytac Industries Inc.)

Chimassorb 81 (Ciba-Geigy)



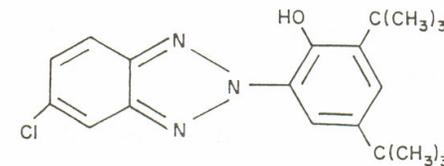
2 ( 2' - hidroxi - fenil ) benzotriazol

derivados



2 ( 2' - hidroxi - 3' - tercbutil - 5' - metilfenil ) - 5 - clorobenzotriazi

Tinuvin 326 (Ciba - Geigy)



2 ( 2' - hidroxi - 3', 5' - ditercbutilfenil ) - 5 - clorobenzotriazol

Tinuvin 327 (Ciba - Geigy)

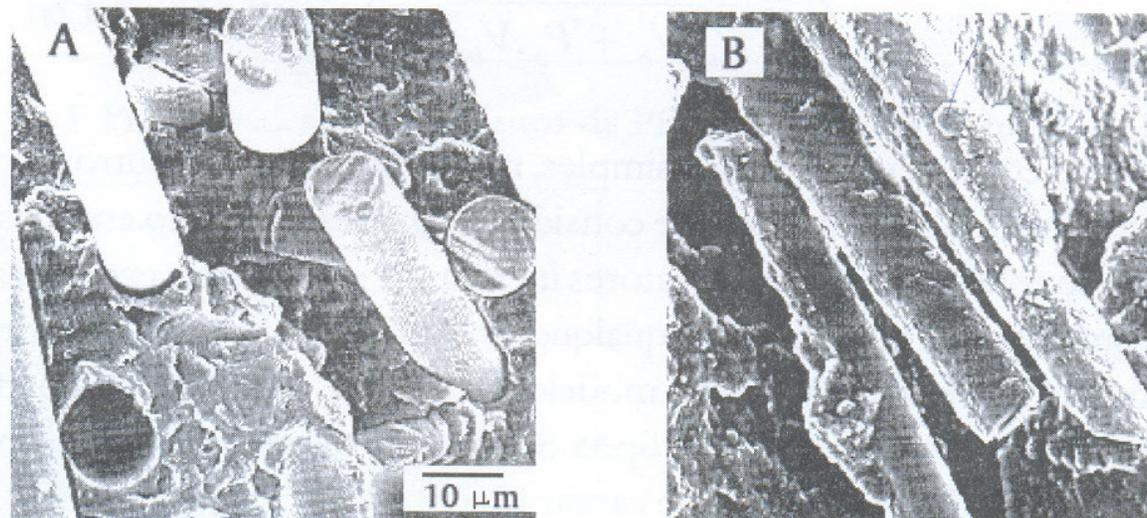


# INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO



## 7) Cargas de Reforço

## INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO



Adesão

# INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO

CaCO<sub>3</sub>

Kaolin

Argila-  
agulha



TABLE 3.4. PROCESSING PROPERTIES AND MODULUS OF RUBBER COMPOUNDS CONTAINING INORGANIC FILLERS OF DIFFERENT PARTICLE ANISOMETRY

<i>Shape</i>	<i>Round</i>	<i>Platelets</i>	<i>Acicular</i>
Viscosity in SBR	40	43	66
Viscosity in NR	42	46	too high
Extrusion			
Shrinkage %	58	56	46
Modulus 300% (NR)	505	704	1040

# INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO

<i>Mechanical Properties</i>	1.5	2	2.5	3	4	8	16
Tensile strength (kg/cm <sup>2</sup> )	173	220	245	265	260	265	255
Modulus (psi)							
100%	34	31	27	20	17	15	12
200%	86	87	86	69	63	57	56
300%	130	146	142	127	128	122	119
Elongation (%)	380	460	490	540	530	540	530
Hardness (Shore A2)	65	65	64	62	61	59	59
Tear strength (kg/cm)	40	40	40	43	41	41	39
Abrasion (Akron, volume loss, cc/10 <sup>6</sup> rev)	289	194	142	133	136	—	—
Cut growth (DeMattia, kc to 1 in.)	5	6.5	9	8.5	11	—	—
Torsional hysteresis "K," 212°F	0.273	0.278	0.266	0.233	0.226	0.228	0.213
Goodrich Flexometer:							
Static comp. (%)	24.4	24.8	26.6	28.6	28.5	28.5	28.6
Perm. set (%)	4.6	4.2	4.2	3.8	3.4	2.9	2.8
Heat build-up (°F)	92	89	87	83	80	74	69
Mooney viscosity ML 4 min 212°F	133	122	114	97	83	68	63
Extrusion shrinkage (%)	29.1	39.7	44.2	46.8	45.7	41.7	36.1
DC resistivity (ohm cm)	124	88	108	175	300	440	760
Specific gravity	1.148	1.152	1.152	1.152	1.153	1.153	1.152
Dispersion rating (%) <sup>b</sup>	23.6	71.4	86.4	96.9	99.3	100	100

<sup>a</sup>Stock prepared by two-stage "high viscosity" mix with 69 phr black in first stage

<sup>b</sup>Rating calculated by revised procedure assuming that A = s and v = 0.40 (see ref. 68).

# INGREDIENTES DA COMPOSIÇÃO

## Mecanismo de reforço

