

- Mark J. E.; Erman, B. and Eirich, E. M.- *Science and technology of RUBBER*, New York, Academic Press, 2th (1994).
Brydson, J.A, London, *Elsevier Applied Science*, 1th, (1988).
Morton M., New York, *Chapman & Hall*, 6 th (1966)
BERNARDI, Paulo Henrique. *Cargas e aditivos em borrachas*. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2004
GOMES, Manuel Morato. *Borracha de butadieno estireno (SBR)*. Rubberpedia, 2011
ROCHA, Edmundo Cidade; LOVISON, Viviane M. H.; PIEROZAN, Nilso José. *Tecnologia de transformação dos elastômeros*. 2. ed. São Leopoldo: Centro Tecnológico de Polímeros SENAI-RS, 2003
-

INTRODUÇÃO

O que é um POLÍMERO?

- É uma extensa classe de substâncias que incluem a borracha, os plásticos e as fibras.
- Moléculas GIGANTES com um grande número de unidades repetitivas.
- O termo polímero vem do Grego; “**poli**” (muitos) e “**meros**” (partes).
- A unidade repetitiva é chamada de monômero.
- Por exemplo; poli-isopreno é um polímero, isopreno é um monômero.

Grande quantidade de Tipos

- A grande maioria são fabricados pelo homem, através da reação CONTROLADA de monômeros, catalisadores, sabões, antioxidantes e outros produtos químicos em um meio líquido; solvente (solução) ou água (emulsão). Esta reação é chamada de POLIMERIZAÇÃO.
- A grande maioria são compostos orgânicos

FORMULAÇÃO DA BORRACHA

A formulação de borracha é a arte e a ciência de selecionar e combinar elastômeros e aditivos para obter uma mistura que proporcione as propriedades físico-mecânicas, dinâmicas e químicas necessárias ao produto final (ROCHA; LOVISON; PIEROZAN, 2003).

Os objetivos de uma formulação, conforme Rocha, Lovison e Pierozan (2003) de borracha são:

- Assegurar ao produto final as propriedades requeridas para que satisfaça as exigências de uso;
- Alcançar as características necessárias para a eficiente utilização dos equipamentos disponíveis;
- Obter as propriedades e processabilidades desejáveis no mais baixo custo possível.
- Desta forma, o requisito mais importante na elaboração de formulações de borracha é assegurar um melhor balanceamento desses três itens.

Na formulação de um composto de borracha, usualmente, utilizam-se vários ingredientes cujo numero pode ser superior a dez. Cada um dos ingredientes tem função específica e correspondente impacto nas propriedades, na processabilidade e no preço do composto.

Os ingredientes que integram uma formulação, segundo Rocha, Lovison e Pierozan (2003) podem ser classificados como:

- Elastômeros;
- Agentes de vulcanização;
- Aceleradores;
- Antidegradantes (agentes de proteção);
- Auxiliares de processo;
- Cargas;
- Plastificantes;
- Pigmentos;
- Outros ingredientes especiais de composição.

Em uma fórmula de composto de borracha, a quantidade de cada ingrediente é expressa em phr (*per hundred rubber*) ou, de forma menos comum, ppc (partes por cem de borracha). O phr está relacionado com massa (peso), ou seja, 100 phr de borracha é igual a 100g ou 100 kg de borracha.

Assim, como o exemplo mostra (Quadros 1 e 2), a borracha é o primeiro ingrediente na quantidade de 100 phr; os demais são quantificados, também em phr em relação a estes 100 phr de borracha (BERNARDI, 2004).

Ingrediente	phr
Borracha SBR	100,00
Óxido de zinco	3,00
Enxofre	1,75
Ácido esteárico	1,00
Negro-de-fumo	50,00
Acelerador (TBBS)	1,00
Total	156,75

Quadro 1 - Fórmula padrão para avaliação de SBR
Fonte: (BERNARDI, 2004)

Ingrediente	phr
Borracha SBR	70,00
Borracha Natural	30,00
Óxido de zinco	3,00
Enxofre	1,75
Ácido esteárico	1,00
Negro-de-fumo	50,00
Acelerador (TBBS)	1,00
Total	156,75

Quadro 2 - Fórmula com dois elastômeros
Fonte: (Elaborado pela autora)

Desta forma é convencionado que toda quantidade de elastômero contida em uma fórmula deverá somar 100 phr e os demais ingredientes devem ser adicionados nas quantidades desejadas sempre em relação a estes 100 phr de borracha.

Segundo Gomes (2011) existe também o SBR estendido com óleo (*oil extended SBR*), sendo os mais comuns os que contêm 25 a 50 partes em peso de plastificante sobre 100 partes de borracha, sendo este tipo de SBR o de mais fácil processamento. Os óleos usados podem ser aromático ou naftênico; os tipos mais conhecidos de SBR estendido com óleo são o SBR 1712 (escuro) e o SBR 1778 (claro).

Nestes casos devem ser observadas as partes de plastificantes contidas na borracha para que sejam consideradas na formulação.

O Quadro 3 apresenta uma fórmula com óleo estendido na borracha.

Ingrediente	phr
Borracha SBR S-1712	137,50
Óxido de zinco	5,00
Ácido esteárico	2,00
Negro-de-fumo	65,00
Óleo aromático	5,00
Auxiliar de processo	5,00
Antioxidante	2,00
Enxofre	1,5
Acelerador (MBTS)	1,50
Total	156,75

Quadro 3 - Fórmula com óleo estendido na borracha
Fonte: (Elaborado pela autora)

Como exemplo, temos a SBR S-1712, onde a mesma contém 37,5 phr de óleo aromático e na construção da formulação estas partes de óleo devem ser consideradas, como mostra o Quadro 3. Os demais ingredientes são adicionados sempre em relação à quantidade de partes de borracha que neste caso é 100 phr de SBR S-1712.

Ao elaborar uma formulação de borracha leva-se em conta, naturalmente, a especificação técnica do artigo a fabricar e o processo de produção. O primeiro passo é a escolha da família de elastômeros de acordo com as propriedades mais importantes e, dentro da família, o tipo, considerando as características de processamento.

Borrachas como a NR, SBR, Polibutadieno, entre outras são fornecidas na sua forma não reticulada em bateladas de até 100 Kg às indústrias de transformação.

A NR, obtida da seringueira é fornecida como emulsão de partículas de polímero dispersas em solução aquosa também conhecida como Látex.

Emulsões poliméricas podem ser usadas diretamente como adesivos e na produção de tintas, luvas e recobrimentos.

Produção de NR sólida a partir do Látex:

- Eliminação de água até 15 %,
- Coagulação com ácido fórmico,
- Polímero precipitado é prensado entre cilindros para remover excesso de água até a formação de uma placa de 5mm de espessura,
- Concentração - envolve a secagem do material usualmente com fumaça originada de queima da madeira.

VULCANIZAÇÃO

I. INTRODUÇÃO

A maioria de artigos úteis de borracha, tais como pneus e bens mecânicos, não podem ser feitos sem a vulcanização. A borracha não vulcanizada é normalmente fraca, não retorna a sua forma após uma grande deformação, e pode ser muito pegajosa. Simplificando, a borracha não vulcanizada tem a consistência mais ou menos da goma de mascar.

O primeiro método comercial para vulcanização foi atribuído a Charles Goodyear. Seu processo (borracha natural aquecida com enxofre) foi usado primeiramente em Springfield, Massachusetts, em 1841. Thomas Hancock usou essencialmente o mesmo processo aproximadamente um ano mais tarde na Inglaterra. Desde aquele princípio, houve um progresso continuado para a melhoria do processo e nos artigos de borracha vulcanizada resultantes. Além da borracha natural, sobre os anos, muitas borrachas sintéticas foram introduzidas. Também, além do enxofre, muitas outras substâncias foram introduzidas como componentes de cura de sistemas (de vulcanização). Este capítulo é uma visão geral da ciência e da tecnologia da vulcanização. A ênfase é colocada na vulcanização de borrachas de uso geral de “elevado dieno” (por exemplo, borracha natural [NR], borracha do estireno-butadieno [SBR], e borracha de butadieno [BR]) pelo enxofre na presença de aceleradores orgânicos.

A vulcanização acelerada por enxofre destas borrachas junto com a vulcanização de outras borrachas que são vulcanizadas por tecnologias muito próximas (por exemplo, borrachas de monômeros de etileno-propileno-dieno [EPDM], da borracha butílica [IIR], das borrachas de halobutil, e da borracha nitrilica [NBR]) compreendem mais de 90% de toda a vulcanização. Não obstante, nós damos alguma consideração a vulcanização pela ação de outros agentes de vulcanização tais como peróxidos orgânicos, fenólicos de cura, e quelóides de cura.

A vulcanização dinâmica (DV) é igualmente considerada. DV é a ligação transversal de um polímero em uma mistura de polímeros durante sua mistura, todos os polímeros da mistura estando fundidos. O processo é usado na preparação de composições elastoméricas e termoplásticas das misturas de borracha-plástico.

II. DEFINIÇÃO DE VULCANIZAÇÃO

A vulcanização é um processo aplicado aos materiais borrachosos ou elastoméricos. Estes materiais retraem a sua forma original após uma deformação mecânica um pouco grande. A vulcanização pode ser definida como um processo que aumenta a força retrátil e reduz a quantidade de deformação permanente após a remoção da força de deformação. Assim, a vulcanização aumenta a elasticidade enquanto diminui a plasticidade. É realizada geralmente pela formação de uma rede tridimensional molecular interligada (fig. 1).

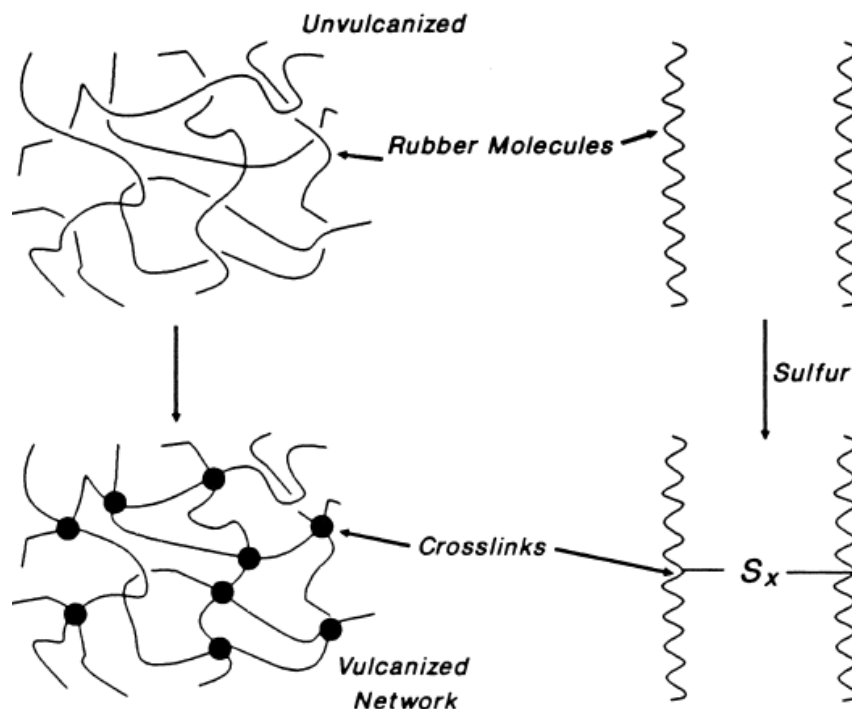


FIGURE 1 Network formation.

De acordo com a teoria da elasticidade da borracha, a força retrátil para resistir uma deformação é proporcional ao número da rede de suporte de cadeias do polímero por unidades de elastômero em volume. Uma cadeia de suporte do polímero é um segmento molecular linear do polímero entre uniões da rede. Um aumento no número de articulações ou de ligações transversais dá um aumento no número de cadeias de suporte. Em um polímero altamente linear não vulcanizado (acima de seu ponto de fusão), somente as cadeias moleculares entrelaçadas constituem articulação.

A vulcanização é então um processo químico de produzir articulações de rede pela inserção das ligações transversais entre as cadeias do polímero. Uma ligação transversal pode ser um grupo de átomos de enxofre em uma cadeia curta, um único átomo de enxofre, uma ligação carbono a carbono, um radical orgânico polivalente, um conjunto iônico, ou um íon metálico polivalente. O processo é realizado geralmente aquecendo a borracha, misturada com os agentes vulcanizantes, em um molde sob pressão.

III. EFEITOS DA VULCANIZAÇÃO NAS PROPRIEDADES DO VULCANIZADO

A vulcanização causa mudanças profundas a nível molecular. As moléculas longas da borracha (peso molecular geralmente entre 100.000 e 500.000 daltons) tornam-se interligadas com articulações (ligações transversais) espaçadas ao longo das correntes poliméricas, com a distância média entre as articulações que correspondem ao peso molecular entre ligações transversais de aproximadamente 4.000 a 10.000 daltons. Em consequência desta formação de rede, a borracha torna-se essencialmente insolúvel em todo solvente, e não pode ser processada por nenhum meio que a exija fluir, por exemplo, em um misturador, em uma extrusora, em um moinho, em uma calandra, ou em moldagem. Assim, é essencial que a vulcanização ocorra somente depois que o artigo de borracha está em seu formato final.

Os principais efeitos da vulcanização nas propriedades relacionadas ao uso são ilustrados na fig. 2. Deve-se notar que o módulo estático aumenta com a vulcanização em maior grau do que o módulo dinâmico. (Aqui, o módulo estático é mais corretamente o módulo de equilíbrio, aproximado por uma baixa tensão, módulo de taxa lenta de tensão. O módulo dinâmico é medido geralmente com a imposição de uma tensão

senoidal pequena em uma frequência de 1-100Hz). O módulo dinâmico é um composto do comportamento viscoso e elástico, visto que o módulo estático é a maior parte uma medida somente do componente elástico do comportamento reológico.

A histerese é reduzida com formação de ligação transversal crescente. A histerese é a relação do componente dependente da taxa de viscosidade versus o componente elástico da resistência a deformação. É igualmente uma medida da energia de deformação que não é armazenada (ou carregada pela rede elástica) mas que é convertida em calor. A vulcanização causa então um ganho de elasticidade para o comportamento viscoso ou plástico.

A força de rasgo, a fadiga, e a dureza são relacionadas à energia de ruptura. Os valores destas propriedades aumentam com pequenas quantidades de ligações transversais, mas são reduzidos por uma formação de ligações transversais maiores. As propriedades relativas à energia de ruptura aumentam com aumentos no número das cadeias da rede e da histerese. Tendo em vista que a histerese diminui enquanto mais cadeias da rede são desenvolvidas, a energia de ruptura e as propriedades relacionadas são maximizadas em alguma densidade intermediária da ligação transversal.

Deve-se notar que as propriedades dadas na Fig. 2 não são funções somente da densidade da ligação transversal. São afetadas igualmente pelo tipo de ligação transversal, o tipo de polímero, e tipo e quantidade de carga, etc.

A reversão é um termo aplicado geralmente à perda de estruturas de rede pelo envelhecimento térmico não oxidativo. É associada geralmente com as borrachas de isopreno vulcanizadas por enxofre. Pode ser o resultado de demasiada estadia de vulcanização (sobre cura) ou do envelhecimento à quente de seções espessas. É mais severa em temperaturas acima de 155°C. Ocorre nos vulcanizados que contêm um grande número de ligações transversais polisulfídicas. Embora seu mecanismo seja complexo, sobre as mudanças químicas que ocorrem durante a reversão da borracha natural foi deduzido bastante.

O termo “reversão” é aplicado às vezes a outros tipos de degradação não oxidativa, especialmente no que diz respeito às borrachas não baseadas em isopreno. Por exemplo, o envelhecimento térmico do estireno-butadieno SBR (borracha), que pode causar aumento da densidade da ligação transversal e o endurecimento, é chamada reversão desde que pode ser o resultado de sobre cura.

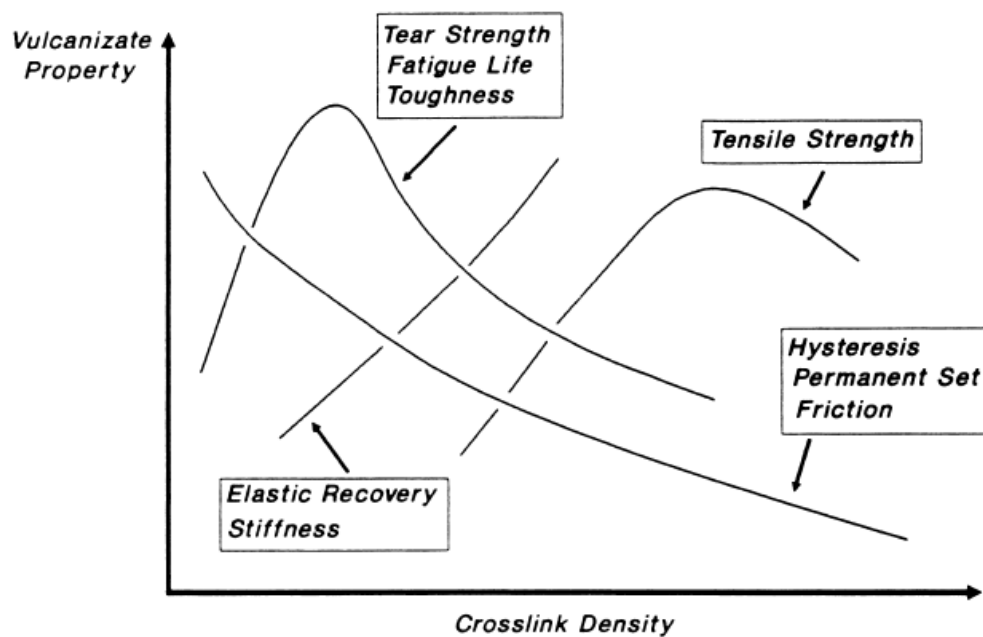


FIGURE 2 Vulcanizate properties as a function of the extent of vulcanization.

IV. CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO DE VULCANIZAÇÃO

As características importantes relacionadas ao processo de vulcanização são o tempo decorrido antes de iniciar as ligações, a taxa de formação da ligação transversal uma vez que iniciada, e a extensão da ligação transversal no final do processo. Neste ponto deve estar em suficiente atraso ou com leve resistência (resistência a vulcanização prematura) para permitir misturar, dar forma, e fluir no molde antes da vulcanização. Então, a formação de ligações transversais deve ser rápida e a extensão das ligações transversais deve ser controlada (figs. 3 e 4).

A resistência ao *scorch* (tempo de *scorch* é o momento para a viscosidade aumentar uma determinada quantidade acima do valor mínimo de viscosidade) é medida geralmente antes que em uma temperatura dada exigida para o início da formação de ligação transversal é indicada por um aumento abrupto na viscosidade. O viscometro de Mooney é usado geralmente. Durante este teste, a borracha inteiramente misturada, mas não vulcanizada, é contida em uma cavidade aquecida. É encaixado na borracha um disco rotativo. A viscosidade é medida continuamente (pelo torque exigido para manter o rotor girando em uma taxa constante) em função do tempo. A temperatura é selecionada para ser característica do processamento um pouco severo (extrusão, calandragem, etc.).

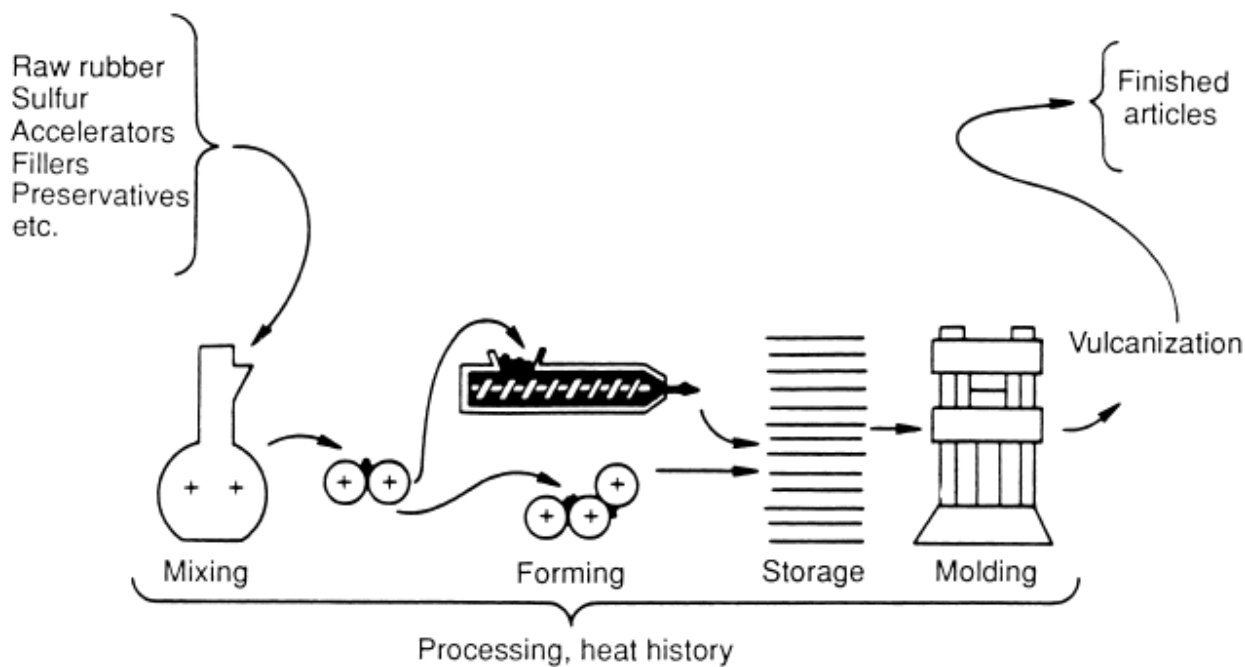


FIGURE 3 The effect of processing on heat history.

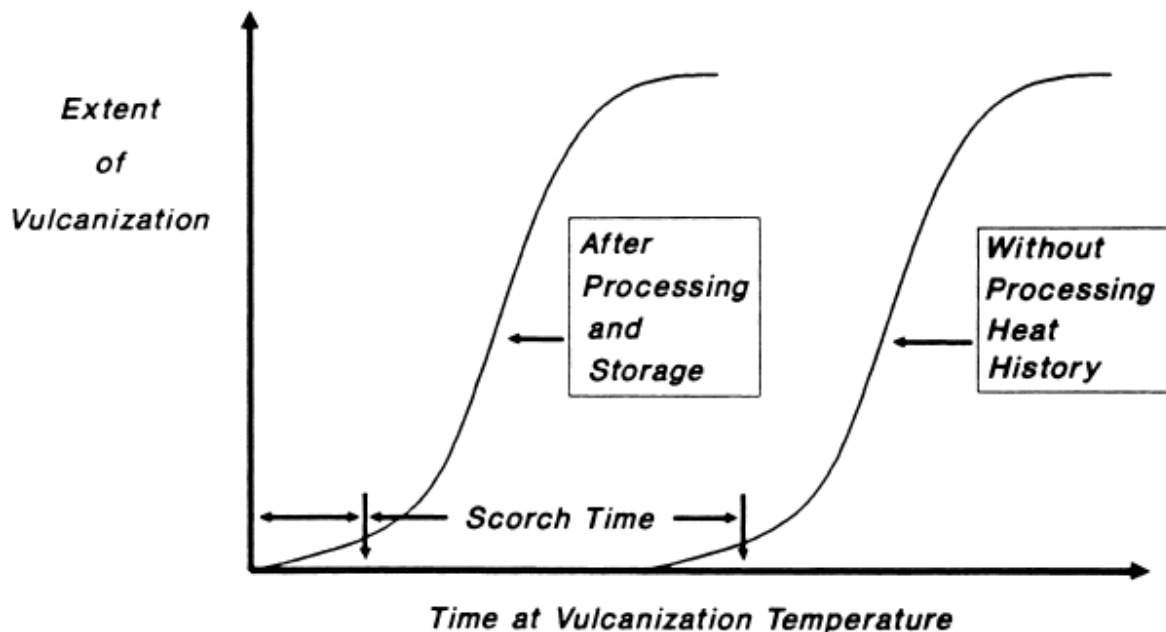


FIGURE 4 The effect of heat history (processing) on scorch safety.

Ambos, taxa de vulcanização após o período de *scorch* e a extensão final da vulcanização são medidas pelo dispositivo chamado medidor de cura. Muitos pesquisadores contribuíram para este desenvolvimento. O medidor amplamente utilizado de cura é do tipo reometro de disco oscilatório introduzido pela Monsanto Company em 1965. O desenvolvimento do reometro de disco oscilatório, a maior parte com os esforços de R.W. Wise, foi o começo da moderna vulcanometria, que é prática padrão hoje instituída na indústria. Antes do desenvolvimento do medidor de cura, era necessário, para medir propriedades mecânicas, muitos espécimes de amostragem de borracha, cada uma vulcanizada com duração diferente em uma temperatura determinada.

A fim de medir as características de vulcanização, a borracha é encerrada em uma cavidade aquecida (Fig. 5). É encaixado na borracha um disco de metal que oscile sinusamente no plano sobre sua linha central. A vulcanização é medida pelo aumento no torque exigido para manter uma determinada amplitude (por exemplo, graus de arco) da oscilação em uma temperatura definida. O torque é proporcional a um baixo módulo de tensão de elasticidade. Desde que este torque é medido em temperatura elevada de vulcanização, a parcela dela devido aos efeitos viscosos é mínima. Assim, supõe-se que o aumento no torque durante a vulcanização é proporcional ao número de ligações transversais formadas por unidade de volume de borracha. O torque é traçado automaticamente numa carta de registro do reometro, um reógrafo, ou numa curva de cura.

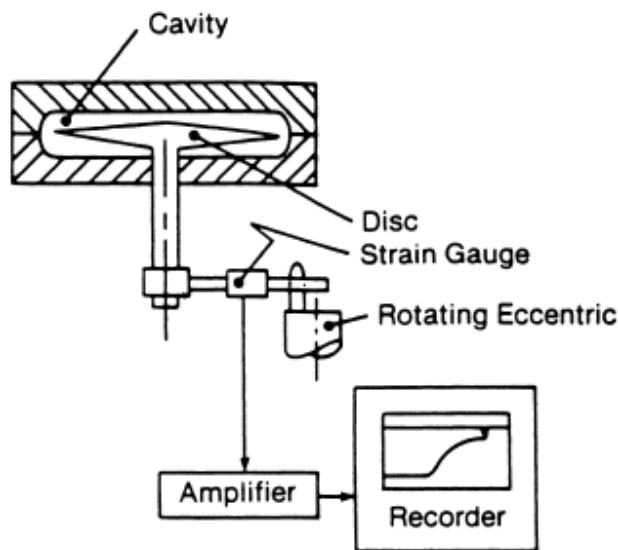


FIGURE 5 Oscillating disc rheometer.

Novas versões do medidor da cura foram introduzidas (por exemplo, Fig. 6). A cavidade é muito menor e não há nenhum rotor. Neste tipo de medidor da cura, a metade da matriz (por exemplo, a parte superior) é estacionária e a outra metade oscila. Estes instrumentos são chamados reômetros de matriz móveis. A amostra é muito menor e a transferência térmica é mais rápida. Também, porque não há nenhum rotor, a temperatura da cavidade e a amostra podem ser trocadas mais rapidamente. Num ou noutro caso (o disco ou matriz móvel), o torque é traçado automaticamente em relação ao tempo. Tal carta é mostrada na fig. 7. A curva da cura dá um retrato quase completo da cinética total da formação de ligação transversal e mesmo do desaparecimento da ligação transversal (reversão) para uma mistura de borracha determinada. Em alguns casos, em vez da reversão, um platô ou uma cura longa podem ocorrer. O medidor da cura, conseqüentemente, é usado extensivamente para controlar a qualidade e a uniformidade dos estoques de borracha (igualmente chamados compostos da borracha).

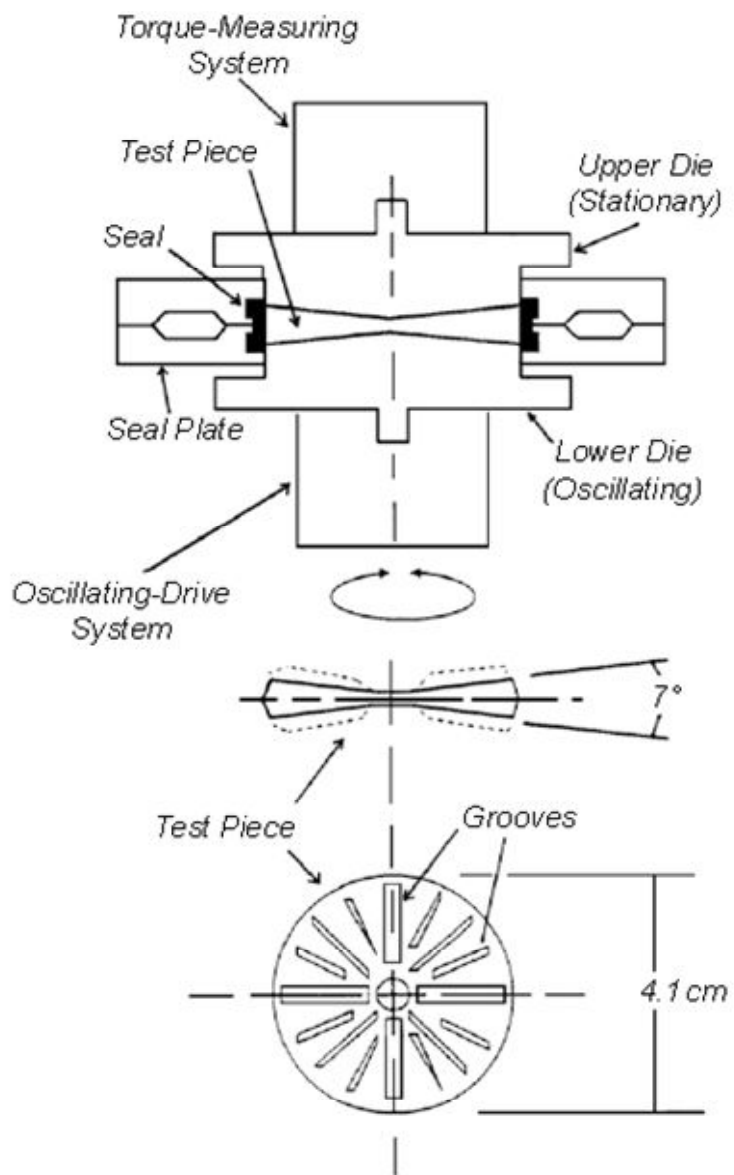


FIGURE 6 Moving-die rheometer.

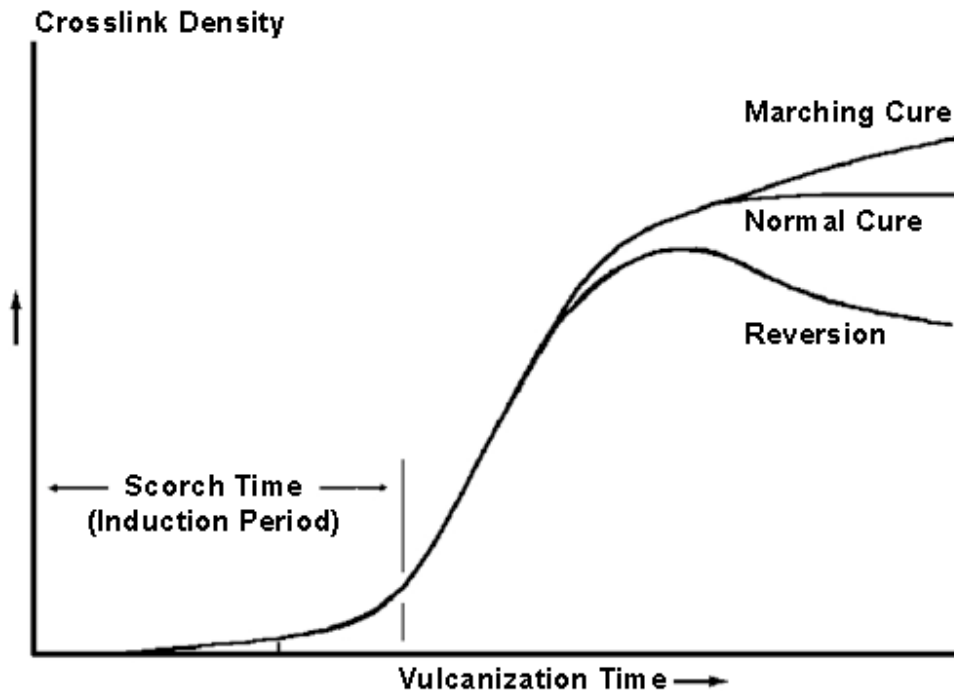


FIGURE 7 Rheometer cure curve.

A vulcometria começou como uma ferramenta de pesquisa estudando a vulcanização. Foi usada, então, para controlar a uniformidade da borracha misturada na fábrica. O perfil de temperatura igualmente programado de vulcometria foi usado para desenvolver receitas para o uso industrial. O perfil da temperatura em função do tempo da cura de um molde industrial pode ser colocado na cavidade do medidor da cura. A amostra de teste pode então vulcanizar no medidor da cura sob as mesmas circunstâncias que aquelas encontradas na fábrica. A extensão da cura e a temperatura podem simultaneamente ser indicadas como funções do tempo.

Hoje em dia o sistema de vulcanização é composto por uma série de substâncias que acrescentadas à borracha e ao enxofre aceleram o processo de reticulação e conferem ao polímero maior resistência à oxidação e resistência mecânica:

- 1 - Agente de Vulcanização
- 2 - Acelerador
- 3 - Ativador
- 4 - Outros aditivos
- 5 - Cargas de reforço.

1 - Agente de Vulcanização

É a substância responsável pela formação de ligação cruzada. Exemplos: Enxofre, Selênio, Telúrio, Polissulfetos, óxido de zinco, peróxidos

2 - Aceleradores

Usados para aumenta a taxa de cura, melhorando as propriedades físicas e resistência à intempéries. Exemplos: di-sulfeto de benzotiazila (MBTS), di-sulfeto de tetrametil tiuram (TMTD), aldeído/amina.

3 - Ativadores

Reagem com os aceleradores formando complexos que ativam o enxofre presente na mistura.
Exemplos: óxido de zinco, ácidos graxos

4 - Outros aditivos

Antioxidantes, pigmentos, antiestáticos, retardantes de chama, lubrificantes.

5 - Cargas

Cargas reforçadoras:

Branças: Sílica precipitada, Carbonato de Magnésio, Silicatos, Fibras de vidro

Pretas: Negro de Fumo

Poliméricas: Resina amídica, fenólica, uréia, estirênica, olefínica.

Inertes:

Pretas: Asfalto, grafite, borracha reciclada

Branças: Caulim, Carbonato de cálcio

Diversas: Celulose e seus derivados, amianto.

Negro de Fumo

- Tem a capacidade de aumentar a resistência mecânica, rigidez, resistência à abrasão e resistência térmica.
- As interações interfaciais entre carbono e matriz polimérica são fundamentais para permitir o reforço. No caso do NF, interações interfaciais são viáveis através de radicais livres presentes nas superfícies.

Ação do NF	Resistência à Tração (MPa)
SBR	2.2
SBR + 50 % NF	25

TECNOLOGIA DE PROCESSAMENTO

A. Misturadores Internos

A primeira etapa do processamento da borracha é combinar os ingredientes de um composto em um dispositivo de mistura. Nos primeiros anos da indústria, isto era feito em moinho aberto de dois rolos. Da segunda década do século houve uma transição, até ainda não completada, realizando a mistura em um misturador interno de um projeto desenvolvido basicamente por Banbury e lançado pioneiramente pela Farrel Corporation. O misturador interno moderno consiste em uma câmara de mistura que contém dois rotores contra-rotantes. No centro da parte superior da câmara de mistura há um funil através do qual os ingredientes do composto têm acesso. Durante a maior parte do ciclo de mistura, um pistão pressiona os ingredientes do composto na câmara. Na parte inferior da câmara de mistura há uma porta que abre no final do ciclo e despeja o composto misturado. Esta máquina é mostrada na Fig. 17.

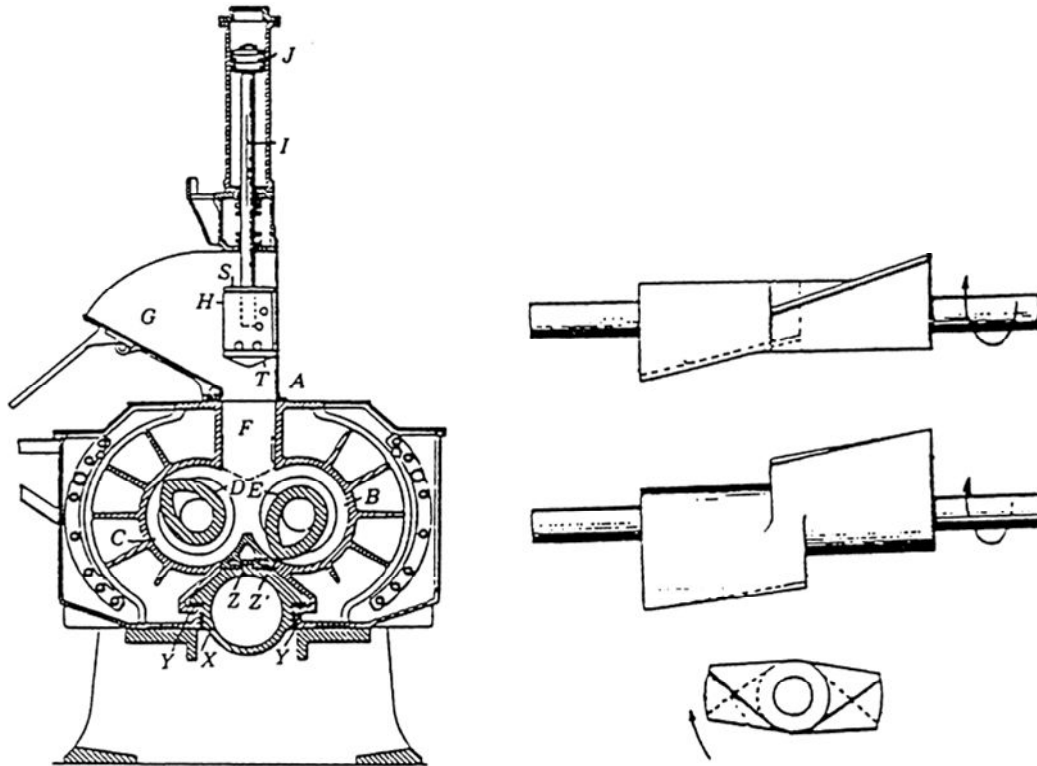


FIGURE 17 F. H. Banbury's internal mixer and rotor design. (From Banbury)

Os rotores do misturador interno no projeto original de Banbury eram separados e tinham duas asas curvas que tendiam a bombear no sentido oposto. Nos anos subseqüentes, ocorreram muitos esforços para melhorar o projeto de misturadores internos. Lasch e Frei, da Werner and Pfleiderer, Tyson e Comper da Goodyear, e Sato e outros da Bridgestone/Kobe Steel desenvolveram misturadores internos com rotores que têm quatro ao invés de duas asas. Estas dão melhor caráter de dispersão do que os rotores de duas asas. Hoje a maioria de misturadores internos com rotores separados contêm quatro asas (Fig. 18).

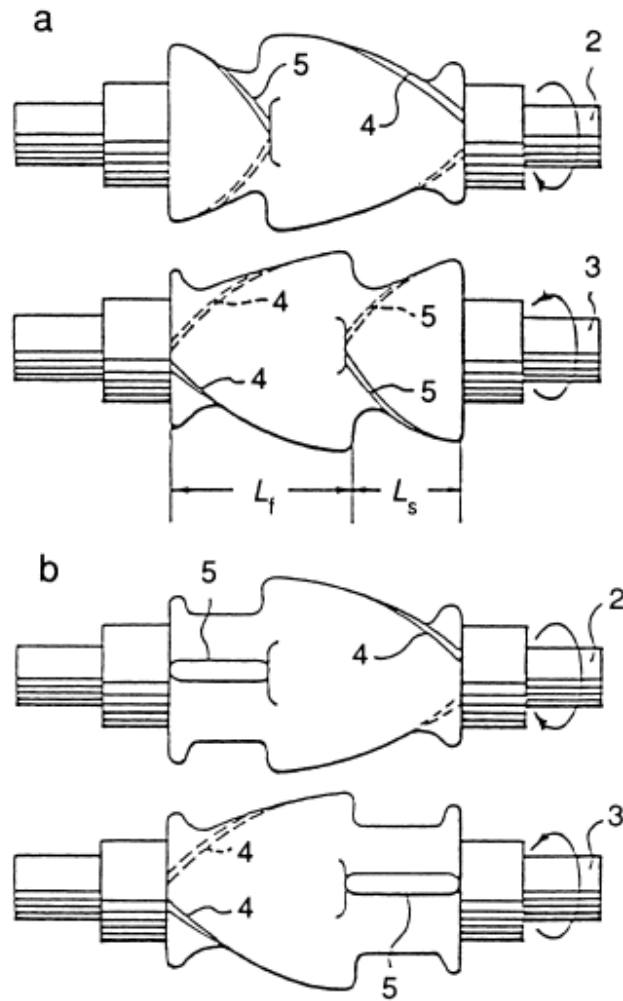


FIGURE 18 Internal mixer rotors from the designs of Sato *et al.* [S1] of Bridgestone and Kobe Steel.

Os misturadores internos com um projeto diferente da câmara de mistura foram propostos por Cooke da Francis Shaw and Company e por Lasch e por Stromer da Werner and Pfleiderer. Estes misturadores internos possuem os rotores contra-rotantes inter-cruzados (Fig. 1.9). Nestes misturadores internos, ambos os rotores devem mover-se na mesma velocidade angular. O misturador da Francis Shaw, “Intermix”, foi o primeiro a ser introduzido no mercado e recebeu considerável atenção. A tempo, os misturadores inter-cruzados dominaram as indústrias fabricantes de equipamentos para a borracha da Europa e do Japão.

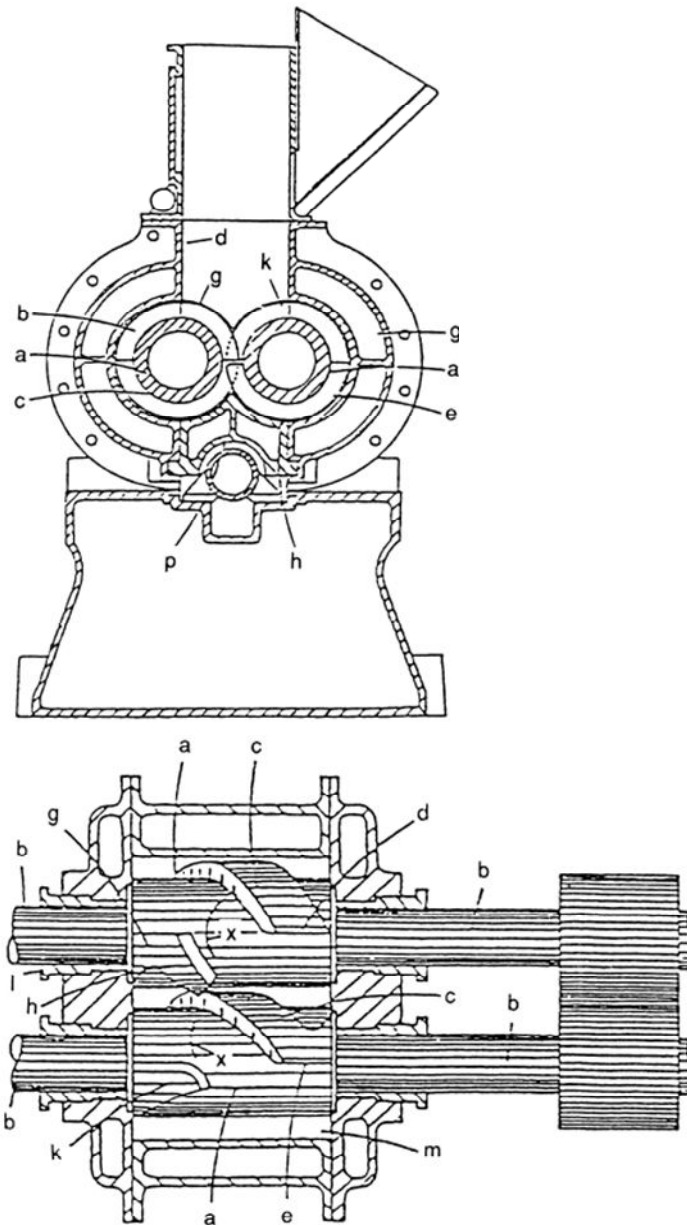


FIGURE 19 Intermeshing internal mixer design of Cooke. (From Coleman and Noll)

Passoni da Pomini desenvolveu um projeto de rotor inter-cruzado onde os rotores podem ser transversalmente movidos por seus eixos para controlar o afastamento entre os rotores.

Os misturadores internos de rotor separados são produzidos pela Farrel Corporation nos Estados Unidos e na Inglaterra. Kobe Steel e sua subsidiária Kobelco-Stewart Bolling fazem estas máquinas no Japão e nos Estados Unidos. Werner and Pfeleiderer Gummitechnik (uma empresa recentemente adquirida pela Krupp) fazem misturadores internos na Alemanha e a Techint-Pomini na Itália. Mitsubishi Heavy Industries, um licenciado da Werner and Pfeleiderer Gummitechnik, produz misturadores de rotores internos separados no Japão. Os misturadores de rotores internos inter-cruzados são produzidos por Francis Shaw and Company (agora de propriedade da Farrel) na Inglaterra. Werner and Pfeleiderer Gummitechnik (e seu licenciado Mitsubishi Heavy Industries) produzem tais misturadores internos na Alemanha e no Japão. Pomini produz um misturador interno inter-cruzado de afastamento variável na Itália.

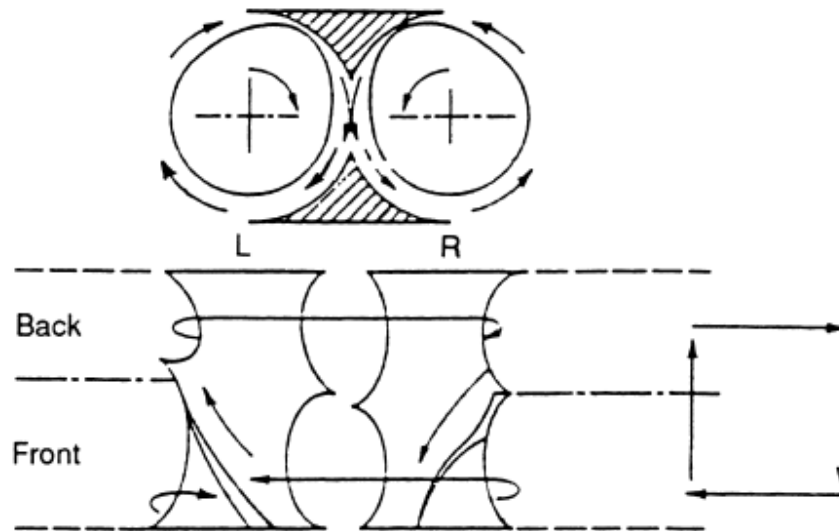


FIGURE 21 Circulation of material in internal mixer.

B. Extrusora de rosca

As extrusoras de rosca foram introduzidas na indústria da borracha no final do século dezanove por Francis Shaw, por John Royle, e por Paul Troester e transformaram-se na base do que as companhias de maquinário criaram (Fig. 22). As extrusoras de borracha originais eram extrusoras de rosca alimentadas a quente, para que as tiras do composto de borracha pré-aquecidas no moinho de dois rolos fossem adicionadas à extrusora. As rocas tinham canais profundos e relações curtas de comprimento/diâmetro.

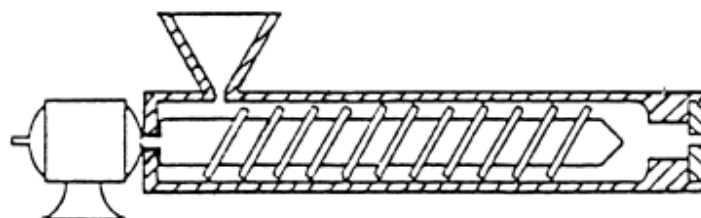


FIGURE 22 Screw extruder.

Nos anos 30, Paul Troester Maschinenfabrik introduziu a extrusora de rosca alimentada a frio na qual as tiras frias de composto de borracha eram alimentadas.

A extrusora de alimentação a frio tem as canaletas da rosca mais rasas e uma relação mais longa do comprimento/diâmetro. A extrusora alimentada a frio original produzia extrudados que tinham grandes distribuições de temperatura e tornavam-se distorcidos ao sair da matriz. A proposta da extrusão de alimentação a frio da borracha era produzir um produto termicamente homogeneizado que não ocasionasse distorção. Desde os anos 60, ocorreram diversas melhorias na extrusora de alimentação a frio. Primeiramente, Maillefer e Geyer (da Uniroyal Inc.) desenvolveram o projeto da rosca de barreira. Esta introduziu um segundo avanço que isolou o material de fluxo mais pobre impedindo que emergisse da rosca até que estivesse amaciado. Foi comercializado nos Estados Unidos por NRM (sob a licença da Uniroyal) como Plastiscrew. Projetada com a finalidade de controlar a fusão contínua do leito sólido em termoplásticos

por Maillefer e para isolar a degradação do composto de borracha por Geyer, esta rosca, quando usada com alimentação a frio nas extrusoras de borracha, rendeu extrudados mais uniformes com relativamente altas temperaturas.

Subseqüentemente muitos novos projetos de seções especiais para extrusoras de rosca alimentadas a frio, tais como a de Troester com seção de cisalhamento e os vários projetos de Lehnen e de Menges, proporcionaram melhorias adicionais.

Nos anos 70, Menges e Harms do Institut für Kunststoffverarbeitung e da Uniroyal, propuseram o uso de um cilindro com pinos para extrusoras alimentadas a frio (Fig. 23). Com isto se obteve melhoria extrema do extrudado. A máquina foi licenciada primeiramente a Paul Troester Maschinenfabrik e subseqüentemente a outras empresas de maquinários que incluem Hermann Berstorff Maschinenbau e Krupp Gummitechnik na Alemanha, Techint-Pomini SpA na Itália., Nakatazoki no Japão, e Farrel Corp. nos Estados Unidos.

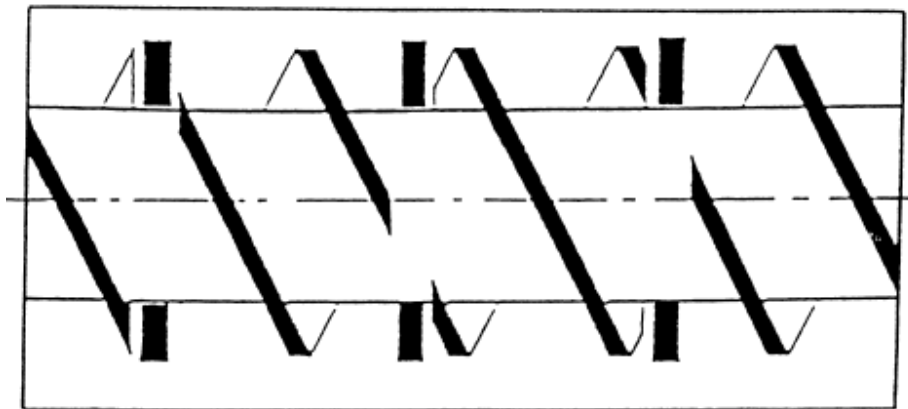


FIGURE 23 Pin barrel screw extruder.

C. Matriz de Extrusão

O projeto das matrizes foi um problema desde o começo da tecnologia da extrusão. A literatura de patentes da metade do século 19 dá atenção considerável ao desenvolvimento de matrizes cilíndricas, anulares, e de revestimento de fio para extrusoras de pistão e depois para extrusoras de rosca. No século 20, muita ênfase esteve no desenvolvimento da matriz de laminas incluindo a invenção de vários sistemas de controle para manter a uniformidade da espessura. Tais matrizes têm (1) seções de convergência/divergência, que convertem o orifício cilíndrico da extremidade final da extrusora em uma forma plana, ou (2) um distribuidor, que distribua o fundido através da matriz, fornecendo uma alimentação uniforme do polímero fundido a matriz (Fig. 25). São chamadas normalmente de matrizes “T” ou “cabide”.

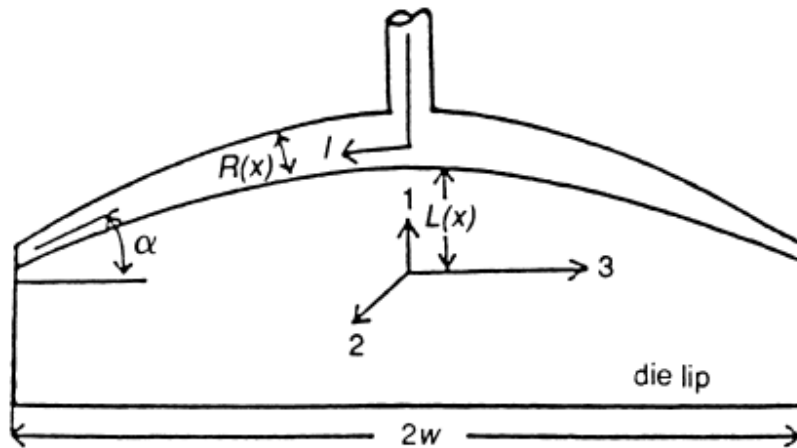


FIGURE 25 Coathanger die design to produce slit extrudate.

Os sistemas de matrizes que podem ser de parede simples ou de co-extrusão tem recebido atenção considerável desde os anos 30 (Fig. 26). Diversas extrusoras de rosca são hoje em dia construídas geralmente em um projeto de “sobreposição”. Estas alimentam os vários componentes individuais ao sistema da matriz.

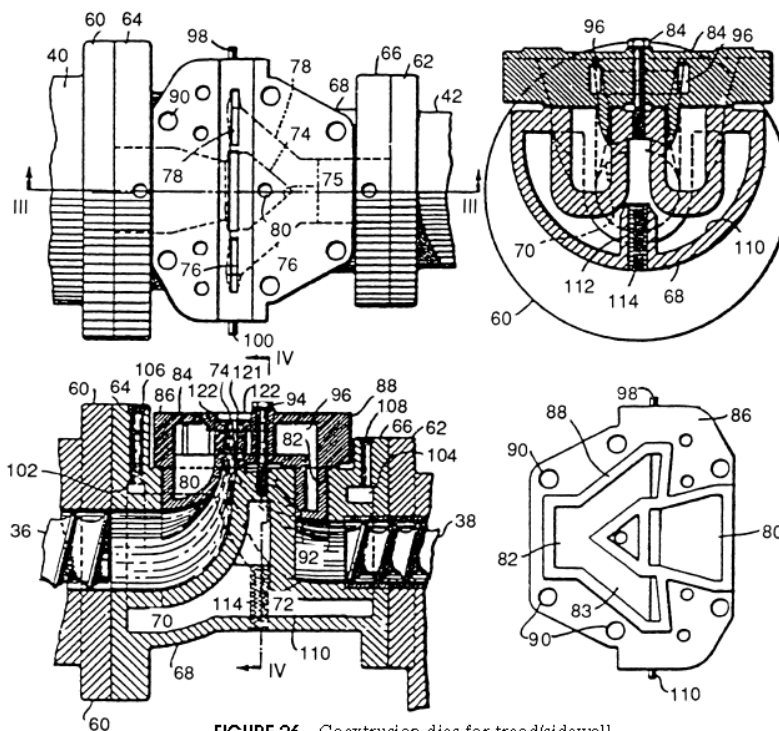


FIGURE 26 Coextrusion dies for tread/sidewall.

Houve muitos avanços no desenvolvimento de matrizes de perfis. Técnicas foram desenvolvidas que permitem a extrusão de seções curvas. O trabalho de Goettler, Miller e outros, descreve tecnologias diferentes extrudando tubos curvos e perfis.

Os compostos de borracha contêm normalmente fibras desbastadas. É importante controlar a orientação das fibras nos extrudados que emergem através das matrizes. Um exemplo está nas tubulações mangueiras de borracha onde as fibras devem ser circunferenciais, não axiais. Vários métodos foram

desenvolvidos para conseguir isto. Estes incluem várias matrizes com mandris rotativos, e uma matriz com uma seção de divergência desenvolvida por Goettler e outros da Monsanto foi planejada com a mesma finalidade.

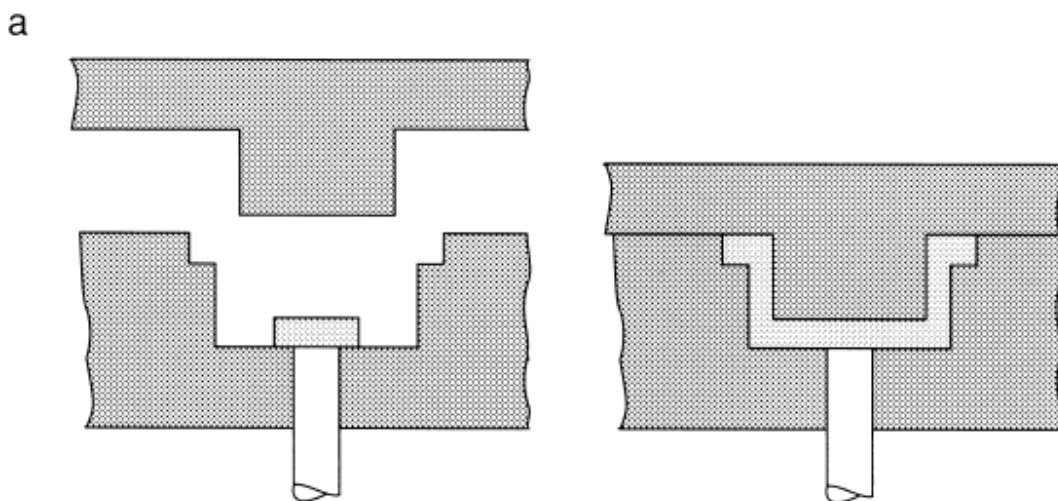
D. Moldagem

O molde representa não somente uma tecnologia, mas uma anfitriã das tecnologias (Fig. 27). Estas tecnologias variam da moldagem por compressão, onde pedaços ou laminas são colocadas em um molde aberto que é então fechado em torno delas. Depois que a peça está formada e vulcanizada, o molde é aberto e a peça é removida. Na moldagem por injeção, o material é injetado sob pressão em um molde fechado. Depois que a peça é formada e vulcanizada, o molde é aberto outra vez. A moldagem por transferência representa uma combinação da moldagem por injeção e por compressão em que a borracha é injetada de um reservatório em um molde de compressão. A moldagem por sopro envolve a preparação de uma pré-forma que é introduzida em um molde. Esta é inflada subsequente (por ar quente/vapor ou por algum outro fluido) para completar o molde.

Estas tecnologias datam da primeira metade do século 19 e foram desenvolvidas pelos irmãos Hancock (Thomas e Charles na Inglaterra) e pelos irmãos Goodyear (Charles e Henry nos Estados Unidos). Muito deste desenvolvimento pode ser lido nas autobiografias e nas patentes de Thomas Hancock e de Charles Goodyear publicadas na metade do século 19. Em patentes de 1846-1847, Hancock descreveu as tecnologias de processamento para a moldagem por injeção, moldagem por sopro (que inclui utilizar um saco flexível feito de borracha vulcanizada para conter o ar quente pressurizado), e moldagem de espuma usando gutta percha, borracha natural, e suas misturas.

O século 20 desenvolveu dois tipos distintos de tecnologia de moldagem da borracha. Uma destas envolve a moldagem de pneus; a segunda envolve bens mecânicos. A tecnologia de fabricação de pneu envolve dois processos em sua etapa de formação. O primeiro é a pré-formagem do pneu edificada em um cilindro, e o segundo, a moldagem da pré-forma em um pneu final com vulcanização associada.

Na produção de bens mecânicos de borracha há uma grande gama de operações de fabricação que incluem a moldagem por compressão, por transferência, e por injeção.



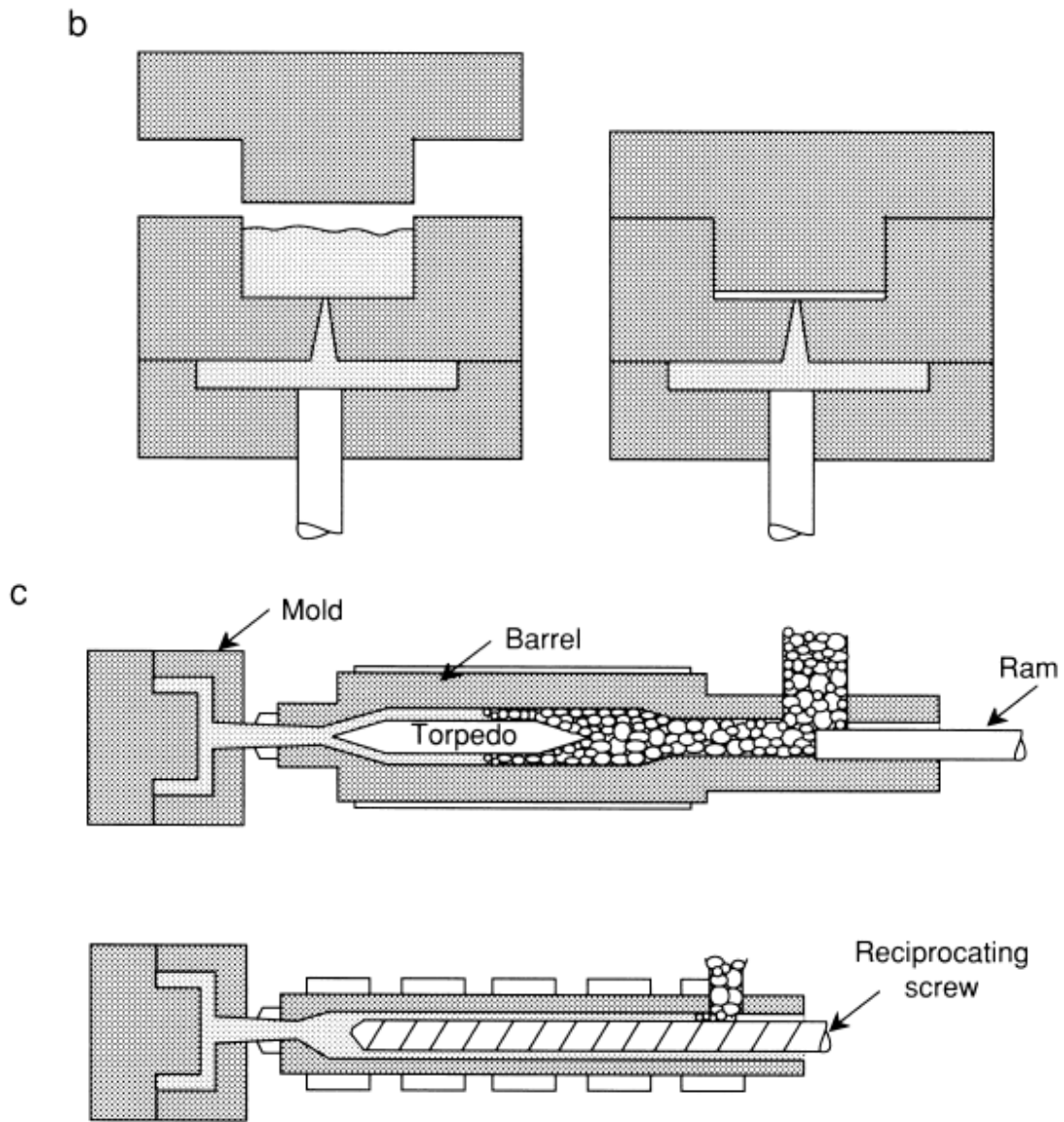


FIGURE 27 Different types of molding technologies. (a) Compression molding. (b) Transfer molding. (c) Injection molding. (d) Blow molding. [(d) is reprinted with permission from W. A. Holmes Walker, "Polymer Conversion." Halsted Press, London, 1975.]

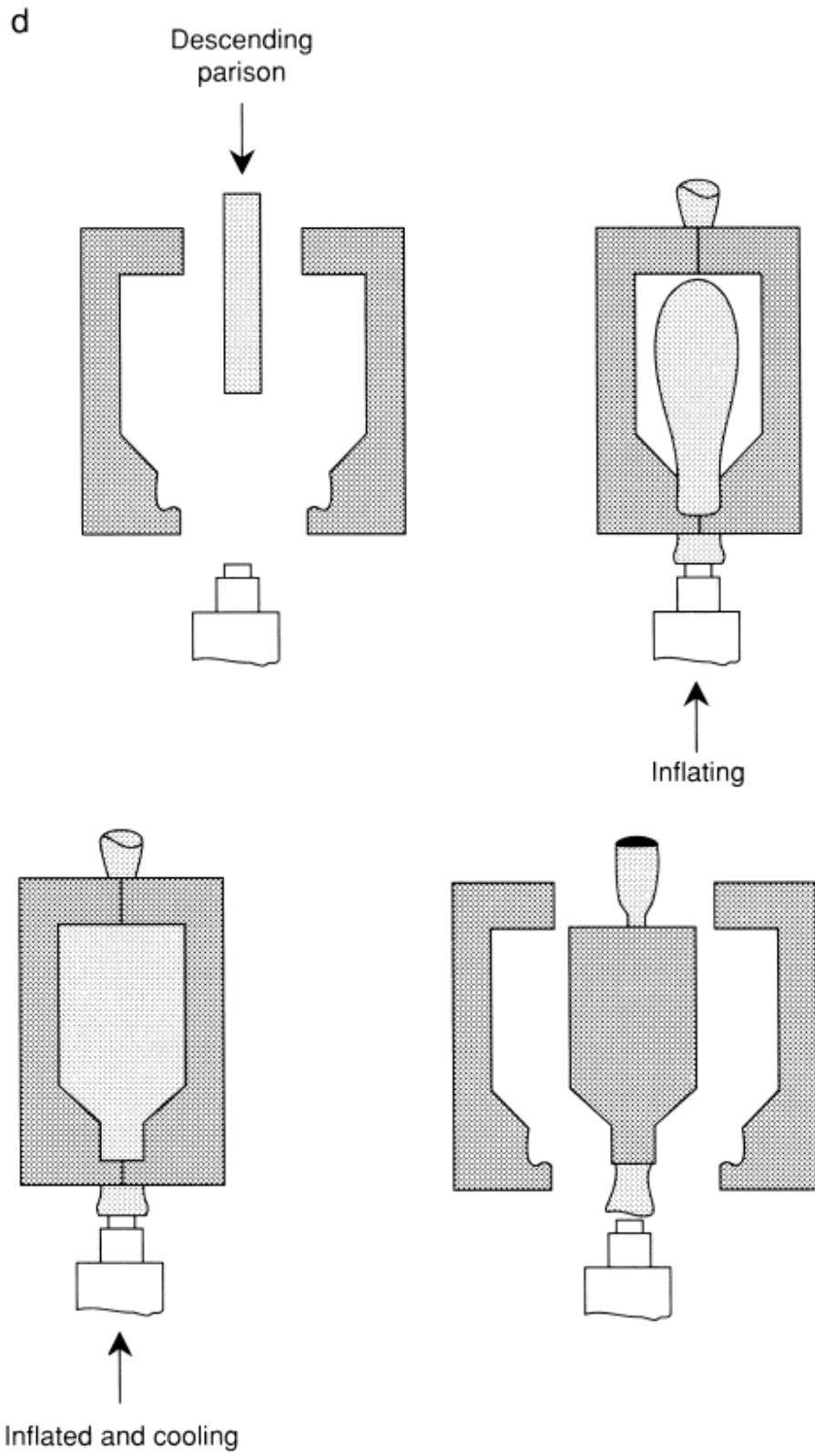


FIGURE 27 (Continued).

BORRACHA NATURAL

- Denominação ASTM: NR
 - Poli-isopreno Natural
- Obtido do látex de uma árvore chamada *hevea brasiliensis*
- Comercializada por tipos baseados na localização geográfica, método de secagem, viscosidade Mooney e nível de componentes de origem natural
- Densidade do Polímero, g/cm^3 : 0,92

HISTÓRIA

- **1839** : Charles Goodyear
 - Descobre a vulcanização
 - Observa que aquecendo a borracha e enxofre se produzia produtos mais duráveis
- **1890** : Henry N. Ridley
 - Desenvolve plantações de hevea em Singapura
 - Desenvolve métodos de “sangria” da casca sem danificar a árvore

HISTÓRIA

- **1493** : Cristóvão Colombo
 - Haiti – Jogo com bolas fabricadas da substância de uma árvore chamada ‘*cau-uchu*’ (madeira que chora)
- **1700 (meados)** : Charles de la Condamine
 - Explorando Peru
 - Envia amostras para a França
 - Trabalhos de pesquisas e publicações

TIPOS

- Graus Convencionais
 - Ribbed Smoke Sheet - Material Folhado
 - O látex é diluído em água à um teor de 15% de conteúdo de hidrocarbonetos e coagulado com ácido fórmico. O material sólido e gelatinoso formado é comprimido em varias calandras (6) para remover a água, produzindo mantas de 5mm de espessura. A ultima calandra é ranhurada de forma cruzada, razão do desenho que se observa neste tipo de borracha. Isto ajuda na secagem posterior a 60 °C com fumaça de madeiras.
 - Crepe Claro
 - Apresenta uma cor amarelada devido a presença de β -carotenos

HISTÓRIA

- **1700 (final)** :
 - John Priestly utiliza o termo “**rubber**” quando observou que esfregando o material sobre o papel, este removia as marcas do grafite.
 - Europa e América usavam poucas toneladas por ano
 - Era difícil trabalhar com a forma sólida
 - Quebradiço no inverno e pegajoso no verão
- **1820** : Thomas Hancock inventa a mastigação
 - Permite a borracha sólida ser amaciada e conformada

TIPOS

- Materiais enfardelados ou TSR (Technically Specified Rubber) - SMR / SIR
 - Grânulos são enfardados
 - Temperaturas de secagens elevadas (>100 °C)
 - Reduziu o tempo de secagem de 7 dias para 2 dias
 - Especificações Estabelecidas
 - Impurezas
 - Cinzas
 - Nitrogênio
 - Voláteis
 - Plasticidade Wallace
 - Viscosidade Mooney

APLICAÇÕES

- Pneus
- Produtos industriais (correias de transmissão, guarnições, revestimento de tecidos)
- Produtos de engenharia (apoio de pontes, molas, suspensões para auto)
- Solados
- Látex (luvas, revestimento de carpetes, balões)
- Adesivos
- Elásticos

Educação para a vida. Profissionais para o mundo.

APLICAÇÕES

- Pneus
- Suspensões para motores
- Buchas
- Solados
- Produtos farmacêuticos
- Anéis para tubulações
- Elásticos

Educação para a vida. Profissionais para o mundo.

ISOPRENO SINTÉTICO

- Denominação ASTM: IR
 - Poli-isopreno (“Borracha natural Sintética”)
- Frequentemente reconhecida como Nipol IR® e Natsyn®
- Obtida pela polimerização por solução do monômero de isopreno em solvente com um catalisador de alumínio
- A estrutura da unidade polimérica é a mesma da borracha natural
- Densidade do polímero, g/cm^3 : 0,92

Educação para a vida. Profissionais para o mundo.

POLIBUTADIENO

- Denominação ASTM: BR
 - Polibutadieno
 - Também chamado de “PBR”
- Polimerizado em solução em um solvente com catalisador metálico
- Densidade do polímero, g/cm^3 : 0,90 – 1,12

Educação para a vida. Profissionais para o mundo.

HISTÓRIA

- **1960** : Shell Chemical
 - Shell Isoprene®
- **1962** : Goodyear Chemical
 - Natsyn®
- **1965** : Goodrich Gulf
 - Ameripol SN®
- **1971** : Nippon Zeon
 - Nipol IR®

Educação para a vida. Profissionais para o mundo.

HISTÓRIA

- **1910** : Lebedev (Russo)
 - Primeira polimerização (solução) do 1,3-Butadieno
 - Primeira produção industrial, mas era cara e difícil de preparar.
- **1930**: Alemanha produz BR em emulsão
- Tecnologia usada globalmente
 - Era inferior à NR e SBR
 - Propriedades de processamento ruins, requerendo polimerização com baixa viscosidade (ML)
 - Conseqüentemente, propriedades ruins de fluidez à baixa temperatura, requerendo incorporação em um masterbatch de negro de fumo

Educação para a vida. Profissionais para o mundo.

HISTÓRIA

- **1950 : Interesse reavivado em sua melhora**
- Ziegler descobre a polimerização diênica com solvente e catalisador metálico a temperaturas médias
 - Phillips Petroleum-desenvolve cis-1,4-polibutadieno altamente estereoregular
- **1960 : Produção comercial**
 - Viável cis-1,4-polibutadieno
 - Permanece difícil para processar
 - Altamente relacionado as propriedades físicas

Educação para a vida. Profissionais para o mundo.

APLICAÇÕES

- Mistura com outros elastômeros para melhorar propriedades de flexibilidade à baixa temperatura, resistência à abrasão, etc.
- Pneus
- Correias de transmissão
- Coxins
- Centro de bolas de golfe

Educação para a vida. Profissionais para o mundo.

SBR POLIMERIZADO EM SOLUÇÃO

- Denominação ASTM: SBR
 - Estireno-Butadieno Rubber
- Algumas vezes referido como S-SBR
- Produzido pela polimerização do monômero de estireno e do butadieno em um solvente com catalisador
- Densidade do polímero, g/cm^3 : 0,93

Educação para a vida. Profissionais para o mundo.

SBR POLIMERIZADO EM EMULSÃO

- Denominação ASTM: SBR
 - Estireno-Butadieno Rubber
- Algumas vezes referido como E-SBR
- Produzido pela polimerização do monômero de estireno e do butadieno em um sistema a base de água
- Densidade do polímero, g/cm^3 : 0,93

Educação para a vida. Profissionais para o mundo.

HISTÓRIA

- **1930's : Cientistas Alemães**
 - SBR (Buna S)
 - Parte do programa para fazer a Alemanha independente de fontes externas de borracha
- **1940 : II Guerra Mundial– Estados Unidos**
 - Desenvolve SBR para substituir a NR
 - GR-S (Government Rubber-Styrene)
- **1955 : GR-S planta foi privatizada**
- **1950: Sistema de catalisador Ziegler-Natta é descoberto**
 - Possibilita a produção de SBR em solução
 - Maior controle da estrutura e tipos

Educação para a vida. Profissionais para o mundo.

APLICAÇÕES

- Pneus
- Solados
- Autopartes
- Mangueiras (uso geral, ar, água)
- Correias (transportadora)
- Adesivos
- Selos para bombas
- Sapatas para tanques
- Misturas com NBR, CR, NR, BR para modificar propriedades e custos

Educação para a vida. Profissionais para o mundo.

NEOPRENE®

- ASTM denominação: CR
 - Policloropreno
- Produzido pela reação direta do 2-cloro-1,3-Butadieno com catalisadores e modificadores
- Densidade do polímero, g/cm^3 : 1,23 – 1,26

HISTÓRIA

- **1925** : Fr. Nieuwland de Notre Dame
 - ACS Simpósio de Química Orgânica Rochester, NY
 - Reporta pesquisa com gás acetileno
 - Dr. Bolton da DuPont – Forma aliança para continuar o trabalho
- **1931** : Akron Rubber Group Meeting
 - Químicos da DuPont introduz Duprene®
 - Nome mudado mais tarde para Neoprene®

APLICAÇÕES

- Mangueira de combustível para Automóveis
- Correias em “V”
- Mangueiras hidráulicas
- Selo de tubulações
- Revestimento de tecidos
- Adesivos
- Coberturas de fios e cabos
- O-rings

SILICONE

- Denominação ASTM: MQ
 - Silicone
- Produzido pela redução de areia ou quartzo com calor à silício e reagindo posteriormente com cobre, calor, gás metilcloro e mais calor
- Densidade do polímero, g/cm^3 : 0,98 – 1,70

HISTÓRIA

- **1863-1949** : Frederick S. Kipping
 - Descobre a química do Silicone
 - Muito do que ele descobriu e que tem valor hoje, ele considerava inútil
- **1937** : J.F. Hyde – Corning Glass
 - Trabalhou com silicone como isolantes para circuitos elétricos
- **1938** : Eugene G. Rochow - G.E. Research Labs
 - Trabalhou com metil-silicone
 - Descobre método de produção a custos efetivo (conforme utilizado hoje)

HISTÓRIA

- **1944** : Caprino & Prochaska
 - Primeira aplicação patenteada
 - Grupos finais insaturados das cadeias de silicone

APLICAÇÕES

- Anéis e retentores
- Cobertura de fios e cabos
- Cabo de velas
- Tubos
- Revestimento de tecidos/calandrados
- Aeroespacial
- Eletrodomésticos
- Aditivos para calafetagem

TIPOS

- Teor de acrilonitrilo varia de 16% à 50%
- Nuancias do processo de polimerização podem levar a mudanças na:
 - Estrutura
 - Taxa de cura
 - Processamento e características das propriedades
- XNBR (Carboxilado)
 - maior resistência à abrasão, tração e rasgamento
- NBIR (NBR + Isopreno)
- Polimisturas (NBR/PVC)
- Extendida em óleo (Pre-mastigada)
- Masterbatches Negros

NITRÍLICA

- Denominação ASTM: NBR
 - Copolímero de Acrilonitrilo Butadieno
- Obtido pela polimerização por emulsão dos monômeros de acrilonitrilo e butadieno
- Densidade do polímero, g/cm^3 : 0,98 – 1,00

APLICAÇÕES

- Indústria do Petróleo (vedações, juntas, selos de válvulas)
- Indústria Automotiva (vedações, mangueiras, diafragmas)
- Mangueiras
- Produtos Industriais (gaxetas, o-rings, etc)
- Adesivos
- Juntas para tanques de combustível

HISTÓRIA

- **1931** : Primeiros dados
 - Patente francesa
- **1935** : Primeira produção comercial na Alemanha
- **1939** : Produção comercial pela B.F.Goodrich (USA)
- **1945** : USA captura dados alemães sobre polimerização à frio (5-15°C) e começa a produção em 1948.

HNBR

- Denominação ASTM: HNBR
 - Hydrogenated Acrylonitrile Butadiene Rubber
 - Borracha Nitrílica Hidrogenada
- Produzida pela hidrogenação seletiva da NBR polimerizada
- Densidade do polímero, g/cm^3 : 0,95 – 1,08

HISTÓRIA

- **1976** : Nippon Zeon Co. Ltd.
 - Iniciou a pesquisa sobre a NBR hidrogenada
- **1984** : Nippon Zeon Co. Ltd.
 - Iniciou a comercialização do HNBR
 - ZETPOL®

APLICAÇÕES

- Componentes de freios (selos, gaxetas, diafragmas)
- Limpador de parabrisa
- Mangueira de radiador
- Vedações para vidros
- Válvulas de câmaras de ar/pneus
- Isoladores de vibração
- Impermeabilizantes de tetos

APLICAÇÕES

- Petróleo
 - Vedadores de poços
 - Selos de mananciais
 - Selos de ruptura
- Automotivo
 - Juntas de motores
 - Correias de transmissão
 - Mangueira de combustível, gaxetas, diafragmas

HISTÓRIA

- **1951** : Karl Ziegler
 - Nova classe de catalisador de polimerização
 - Possibilitou pela primeira vez:
 - Densidade mais elevada
 - Maior peso molecular
 - Polímeros lineares
 - Fabricação à baixas temperaturas e pressões
- **1963** : Início da produção comercial

EPDM

- Denominação ASTM: EPDM
 - Etileno Propileno Dieno Monômero
- Produzido pela copolimerização em solução dos monômeros etileno e propileno com um a dieno em solvente com um catalisador metálico
- Terpolímero Diênico permite vulcanização com enxofre e peróxido
- Densidade do polímero, g/cm^3 : 0,85 – 0,88

APLICAÇÕES

- Componentes de freios (selos, gaxetas, diafragmas)
- Limpador de parabrisa
- Mangueira de radiador
- Vedações para vidros
- Válvulas de câmaras de ar/pneus
- Isoladores de vibração
- Impermeabilizantes de tetos

BORRACHA BUTÍLICA

- Denominação ASTM: IIR
 - Isobuteno-Isopreno
- Produzido pela polimerização em solução dos monômeros de isobutileno e isopreno em solvente com catalisador
- Densidade do polímero, g/cm³ : 0,92

HISTÓRIA

- **1870-1927** : Gorianov, Butlerov & Otto
 - Descobrem o homopolímero oleoso de isobutileno
- **1930** : I.G.Farben Co.
 - Alto peso molecular polisobutilenos com propriedades similares à borracha
 - Não podia ser vulcanizado devido a elevada insaturação
 - **1937** : Sparks & Thomas – Exxon
 - Incorporaram uma diolefina (principalmente isopreno) no polímero
- **1940** : inicia a comercialização

APLICAÇÕES

- Membrana para vedação de água
- Amortecedores automotivos/absorção de impacto
- Amortecedores de suspensão
- Câmaras de ar
- Tampões farmacêuticos

HALOBUTIL

- Denominação ASTM: CIIR — BIIR
 - Butil Clorado
 - Butil Bromado
- Produzido pela reação da borracha butílica em solução com cloreto ou brometo em hexano.

HISTÓRIA

- **1955** : B.F.Goodrich
 - Conceito de halogenização da molécula do butil
 - Concentrou-se no derivado bromado
 - Trabalhou no Hycar® 2202
- **1961** : Exxon Chemical
 - Comercializa o Clorobutil
- **1971** : Polysar LTD. do Canada
 - Comercializa o Bromobutil

APLICAÇÕES

- Pneu sem câmara
- Câmaras de ar
- Mangueiras de vapor
- Absorvedores de impacto
- Revestimento de tanques

BORRACHA POLIACRÍLICA

- Denominação ASTM: ACM
 - Poliacrilato
- Acrilatos são ésteres ácido acrílico
- Produzido pela copolimerização em emulsão do monômero polimérico com grupos seletivos de cura.
- Densidade do polímero, g/cm^3 : 1,10

APLICAÇÕES

- Gaxetas
 - Painela de óleo
 - Cobertura de Válvula
 - Filtro de óleo
- Mangueiras
 - Duto de ar para autos
 - Refrig. de óleo de transmissão
 - Controle de emissões
- Scelos
 - Selos de poços
 - Válvula de vapor
 - Transmissão: junções
- Outros
 - Adesivos
 - Colas
 - Propelentes

HISTÓRIA

- **1940 (início)** : B.F.Goodrich
 - Elastômeros acrílicos não modificados
 - Universidade de Akron desenvolve acrílicos modificados
 - Lactoprene EV (Etil acrilato)
 - Lactoprene BN (Butil acrilato)

VAMAC®

- Denominação ASTM: AEM
 - terpolímero
- Produzido pela polimerização em solução dos monômeros de etileno e metil acrilato com uma pequena quantidade de um terceiro monômero contendo ácido carboxílico
- Densidade do polímero, g/cm^3 : 1,03 – 1,12

HISTÓRIA

- **1948** : Ambos tipos de produtos são fabricados e comercializados por B.F.Goodrich como
 - Hycar PA (monômero etil acrilato)
 - Hycar PA-21 (monômero butil acrilato)
 - Hycar PA-21 desenvolvimento focado em obter-se maiores vantagens (Hycar 4021)

HISTÓRIA

- **1975** : DuPont
 - Introduziu
 - Nome comercial Vamac®

APLICAÇÕES

- Automotivo
 - vedações de porta-malas
 - Selos / Gaxetas
 - selos anti-fogo
 - Controle de vibração
- Adesivo borracha-metal
- Mangueira hidráulica para alta temperatura

EPICLORIDRINA

- Denominação ASTM: CO, ECO, GECO
 - Poli-epicloridrina
- Produzido pela polimerização em solução dos monômeros em solvente com catalisador de alumínio
 - ECO-Epicloridrina
 - EO-Etileno Óxido
 - AGE- Eter Glicidila Alila
- Densidade do polímero, g/cm^3 : 1,28 – 1,37

HISTÓRIA

- **1957** : E.J.Vandenberg
 - Catalisador orno-metálico
 - Polímeros de alto peso molecular
 - A partir de epóxidos
- **1965** : B.F.Goodrich
 - Primeira comercialização
 - Acordo de licenciamento com Hercules
 - Nome comercial HYDRIN®

APLICAÇÕES

- Dutos de ar automotivo e comercial
- Tubulações de emissões
- Diafragmas / Revestimento de tecidos / Correias
- Gaxetas / O-Rings / anéis
- Absorvedores de vibração
- Roletes dissipadores de energia estática
- Mangueiras de combustíveis

FLUORELASTÔMERO

- Denominação ASTM: FKM /FVMQ
 - Viton®
- Obtido a partir do fluoreto de tetrafluoretileno (C_2F_4) e do perfluorometilvinil éter ($C_2F_4OCF_3$)
- Fluorcarbonos - FKM
 - Viton (Du Pont)/Fluorel (3M)
- Fluorsilicones - FVMQ
 - Silastic (Dow Corning)
- Densidade do Polímero, g/cm^3 : 1,40 - 1,95

APLICAÇÕES

- Gaxetas / O-Rings / anéis
- Vedações
- Diafragmas
- Correias transportadoras
- Recobrimentos de cabos
- Revestimento de tecidos
- Tecnologia espacial e de mísseis
- Mangueiras de combustíveis